UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie des matériaux

Par

Alia JOUHARA

De la conception de matériaux d'électrode organiques innovants à leur intégration en batteries « tout organique »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 23 Novembre 2018
Unité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)
Thèse N° :

Composition du Jury :

Président :	
Rapporteur :	Lionel DUBOIS, Chargé de Recherche, CEA-INAC, Grenoble
Rapporteur :	Michaël DESCHAMPS, Professeur, Université d'Orléans, CNRS-CEMHTI, Orléans
Examinateurs :	Michel ARMAND, Chercheur, CIC Energigune, Álava, Espagne
	Muriel HISSLER, Professeure, Université de Rennes 1, CNRS-ISCR, Rennes
	Alexandru VLAD, Professeur, Université Catholique de Louvain, IMCN/MOTS, Louvain-la-Neuve, Belgique
	Florent BOUCHER, Directeur de Recherche, CNRS-IMN, Nantes
Dir. de thèse :	Philippe POIZOT, Professeur, Université de Nantes, CNRS-IMN, Nantes
Co-enc. de thèse :	Nicolas DUPRÉ, Chargé de Recherche, CNRS-IMN, Nantes

Invités :

Dominique GUYOMARD, Directeur de Recherche, CNRS-IMN, Nantes
Franck DOLHEM, Maître de Conférences, Université de Picardie Jules Verne, CNRS-LG2A, Amiens

Á mes chers parents : Hassan et Khadija
sources de mes joies et de ma force,
à mon mari : Mostafa,
à tous mes proches.

En préambule de ce mémoire, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Michel Armand ; de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de mon travail de thèse. Je remercie également Messieurs Lionel Dubois ingénieur de recherche au CEA et Michaël Deschamps professeur de l'université d'Orléans de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail, et d'en être les rapporteurs. Je vous exprime, à tous les trois, ma profonde reconnaissance et tout mon respect.

Je remercie Monsieur Florent Boucher, directeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), d'avoir accepté d'examiner cette thèse et d'être Président du jury lors de la soutenance.

Je remercie Monsieur Dominique Guyomard, directeur de recherche à l'IMN, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe Stockage et Transformation Électrochimique de l'Énergie (St2E) et pour ses conseils.

J'adresse également mes sincères remerciements aux autres membres du jury de thèse : Madame Muriel Hissler, Professeure à l'Université de Rennes et Monsieur Alexandru Vlad, Professeur à l'Université de Louvain la Neuve, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Franck Dolhem, Maitre de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, pour son implication dans mon travail, ses conseils et aussi pour avoir accepté de répondre présent pour ma soutenance de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Philippe Poizot, Professeur à l'Université de Nantes, et Monsieur Nicolas Dupré, chargé de recherche, pour avoir dirigé ces travaux. Je leur suis également reconnaissante pour leur disponibilité et leurs qualités humaines et scientifiques. J'ai beaucoup appris à leurs côtés et je leur adresse tous mes remerciements pour ces trois années.

Je remercie toutes les personnes qui ont collaboré aux différents projets : Éric Quarez, Anne-Claire Gaillot, Thomas Devic, Camille Latouche, Louis Sieuw…

Je tiens à remercier très sincèrement Elise Deunf pour son aide précieuse et son soutien. Merci aussi à tous mes collègues et amis pour leur aide et les bons moments : Vincent, Sofia, Rabeb, Jianhan, Stéven, Driss, Patricia, Elodie, Coline, Jean-Marie, Jérémie, Patrick, Mauricette …

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire pour leur accueil, leur sympathie et leur disponibilité.

Pour terminer, merci à toute ma famille et tout spécialement à mes parents, mes sœurs Sanae, Aïcha, Hiba, Aya et mon petit frère Nizar pour leur soutien ; Papa Maman, merci de m'avoir permis de faire ces études et merci pour tout le reste. Enfin, merci à Mostafa. Merci pour tes sacrifices, ta présence, ton soutien quotidien et ton amour. Merci d'avoir tout fait pour que je puisse travailler dans de bonnes conditions.

Grand merci à tous !

Abréviations et symboles

ACN	acétonitrile
Ar	aromatique
BAG	boîte à gants
CSP	carbone conducteur Super P (Timcal)
CKB600	carbone conducteur Ketjenblack EC-600JD (AkzoNobel)
DMC	carbonate de diméthyle (anglais : dimethyl carbonate)
DME	diméthoxyéthane
d	doublet
DMF	*N,N*-diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
EC	carbonate d'éthylène (anglais : ethylene carbonate)
EDX	spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
EP	éther de pétrole
éq.	équivalent
Et	éthyle
HRMS	spectrométrie de masse haute résolution
ICP-OES	couplage plasma induit par haute fréquence –spectrométrie optique
IR	infrarouge
MA	matière active
Me	Méthyle
NMP	N-méthylpyrrolidinone
PC	carbonate de propylène (anglais : propylene carbonate)
PEG	Poly éthylène glycol
Ph	phényle
PMA	Polyméthacrylate
ppm	partie par million
PVdF	polyfluorure de vinylidène (liant)
Rdt	rendement
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	singulet
SEI	solid electrolyte interphase (couche de passivation sur l'électrode négative)
SM	Spectrométrie de masse
t	triplet
TA	température ambiante
TGA-DSC-MS	Analyses thermogravimétriques couplées en analyse thermique calorimétrique différentielle et suivi par spectrométrie de masse
δ	déplacement chimique

Sommaire

Introduction Générale *1*

Chapitre I : Positionnement du sujet vis-à-vis de l'état de l'art *7*

I. Les accumulateurs lithium-ion : historique et bibliographie **9**
I.1. Généralités 9
I.2. Historique et principe de fonctionnement des batteries Li-ion 9
I.3. Les principaux matériaux d'électrode positive 12
I.4. Les principaux matériaux d'électrode négative : 14

II. La technologie lithium-ion actuelle : une solution éphémère pour le stockage de l'énergie **16**

III. Les batteries organiques : une voie alternative pour le stockage de l'énergie **18**
III.1. Choix des nouveaux matériaux organiques électroactifs 19
III.2. Les matériaux organiques de type *n* en tant qu'électrodes 26
III.3. Les matériaux organiques de type *p* en tant qu'électrodes 35

IV. Les batteries « tout organique » **38**
IV.1. Batterie « tout organique » de type « rocking-chair » cationique 39
IV.2. Batterie « tout organique » de type « rocking-chair » anionique 41
IV.3. Batterie « tout organique » de type « dual-ion » 42

Chapitre II : Influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle *47*

I. Introduction **49**

II. Le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT comme matériau d'électrode lithié haut potentiel **53**
II.1. Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire Mg(H_2)-*p*-DHT (hydrate) 53
II.2. Synthèse et caractérisations de Mg(Li_2)-*p*-DHT 58

III. Comportement électrochimique de Mg(Li_2)-*p*-DHT anhydre **63**
III.1. Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode positive 63
III.2. Étude électrochimique additionnelle : cas d'électrode formulées à base de Mg(Li_2)-*p*-DHT 67
III.3. Diffraction des rayons X *in situ* sur une batterie faite avec le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode positive 70
III.4. Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode négative 71

IV. Influence de la substitution cationique sur les propriétés électroniques du ligand *p*-DHT et conséquences électrochimiques **75**
IV.1. Préambule 75
IV.2. Synthèse et caractérisations des composés à cations mixtes $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ (M=Ba, Ca, Li et Na) 78

V. Corrélation entre nature chimique du cation spectateur choisi (M^{n+}) et le potentiel de fonctionnement du système π–conjugué Li-phénolate **93**

V.1. Mise en évidence de la perturbation électronique subie par le ligand en fonction de la nature du cation M^{n+} par étude Infrarouge 93
V.2. Mise en évidence de la perturbation électronique subie par le ligand en fonction de la nature du cation M^{n+} par étude RMN solide 94
V.3. Corrélations entre le potentiel ionique / l'électronégativité du cation M^{n+} et le potentiel redox 96

VI. Mise en évidence d'un mécanisme limité à un électron 97
VI.1. Caractérisations *ex situ* par RMN solide 98
VI.2. Caractérisations *ex situ* par FTIR 100

VII. Vers une batterie Li-ion « tout organique » de 2,5 V en configuration symétrique 102

VIII. Conclusion 104

Chapitre III : Synthèse d'une nouvelle famille d'électrode négative organique de type p dérivée du viologène de type zwitterionique 105

I. Introduction 107

II. Élaboration du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ 109
II.1. Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ 110
II.2. Synthèse et caractérisations de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ 117

III. Synthèse et caractérisations de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ 127
III.1. Synthèse 128
III.2. Caractérisations du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ 128
III.3. Préparation de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ anhydre 135

IV. Comportement électrochimique des composés $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ (phases anhydres) en demi-cellule *vs*. Li 136
IV.1. 1. Comportement électrochimique du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ 136
IV.2. 2. Comportement électrochimique du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ 138
IV.3. Caractérisations *ex situ* par FTIR 140

V. Vers des batteries anion-ion « tout organique » d'au moins 0,9 V 142

VI. Conclusion 145

Chapitre IV : Études préliminaires de matériaux potentiellement bipolaires 147

I. Introduction 149

II. Synthèse et caractérisations du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone 154
II.1. Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire 154
II.2. Synthèse et caractérisations du sel 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone 155

III. Comportement électrochimique des dérivés du DADCBQ 158
III.1. Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé DADCBQ-COOLi *vs.* Li 159
III.2. Caractérisations électrochimiques de matériaux dérivés de DADCBQ *vs*. Li 162

IV. Conclusion 165

Chapitre V : Partie expérimentale 167

I. Matériel et méthode 169

I.1. Produits chimiques et solvants 169
I.2. Techniques expérimentales 170

II. Protocoles expérimentaux 177
II.1. Influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle 177
II.2. Synthèse d'une nouvelle famille d'électrode négative organique de type *p* dérivée du viologène de type zwitterionique 187
II.3. Études préliminaires de matériaux potentiellement bipolaires 190

Conclusion Générale 193

Bibliographie 201

Annexes 215

Introduction Générale

Face à l'épuisement des ressources énergétiques d'origine fossile et à l'augmentation de la production des gaz à effet de serre et de leur impact sur le réchauffement climatique, la transition vers les énergies renouvelables apparaît comme la seule alternative viable à long terme. En conséquence, il est crucial de mettre en œuvre de nouvelles stratégies pour la gestion et le stockage de ces énergies. En effet, le stockage de ces énergies inépuisables mais intermittentes de type éolien ou photovoltaïque est devenu un enjeu important pour notre société.

Au cours des dernières années, d'importants efforts en recherche et développement ont été réalisés pour améliorer ou concevoir de nouvelles technologies de stockage de l'énergie produite de manière intermittente, mais également pour substituer progressivement les moteurs thermiques des véhicules par des moteurs électriques ou hybrides. Parmi les différentes technologies de stockage existantes, le stockage de l'énergie par voie électrochimique est l'une des pistes les plus étudiées. En effet, les accumulateurs présentent des performances de stockage très intéressantes que ce soit pour les applications stationnaires ou pour l'alimentation de l'électronique nomade. La Figure 1 montre une étude prévisionnelle de ventes de véhicules électriques et hybrides à l'échelle mondiale d'ici 2030[1]. Cette étude prévoit une diminution considérable de vente de véhicules possédant un moteur thermique (Internal Combustion Engine, ICE), cette diminution repose sur l'effort croissant des constructeurs automobiles, qui de plus en plus développent des modèles hybrides (Hybrid Electric Vehicle, HEV) et électriques (Battery Electric Vehicle, BEV). Cette étude estime également que 25% de tous les véhicules vendus en 2030 seront entièrement électriques ou hybrides, ce qui nécessitera l'usage d'une énorme quantité de batteries[1].

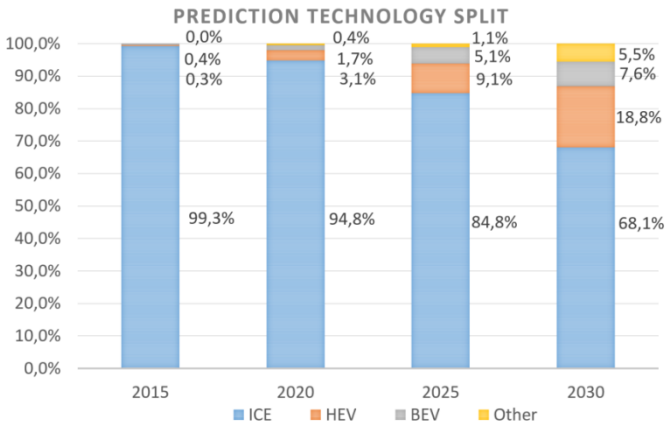


Figure 1 : Étude prévisionnelle de ventes de véhicules électriques et hybrides à l'échelle mondiale d'ici 2030[1]

Actuellement, la technologie lithium-ion (Li-ion) est la technologie qui offre le meilleur compromis en termes de densités d'énergie massique et volumique. Cette supériorité repose sur l'électropositivité et la légèreté de l'élément[2]. En effet, le lithium est un métal léger (une masse molaire de 6,941 g/mol et masse volumique de 0,543 g/cm^3) et très électropositif, ces caractéristiques lui confèrent un potentiel de -3.045 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ENH) et une capacité spécifique de 3860 Ah/kg. Ainsi les accumulateurs lithium-ion offrent des performances bien meilleures que les autres technologies de stockage (Pb, Ni-Cd, Ni-MH) Figure 2.

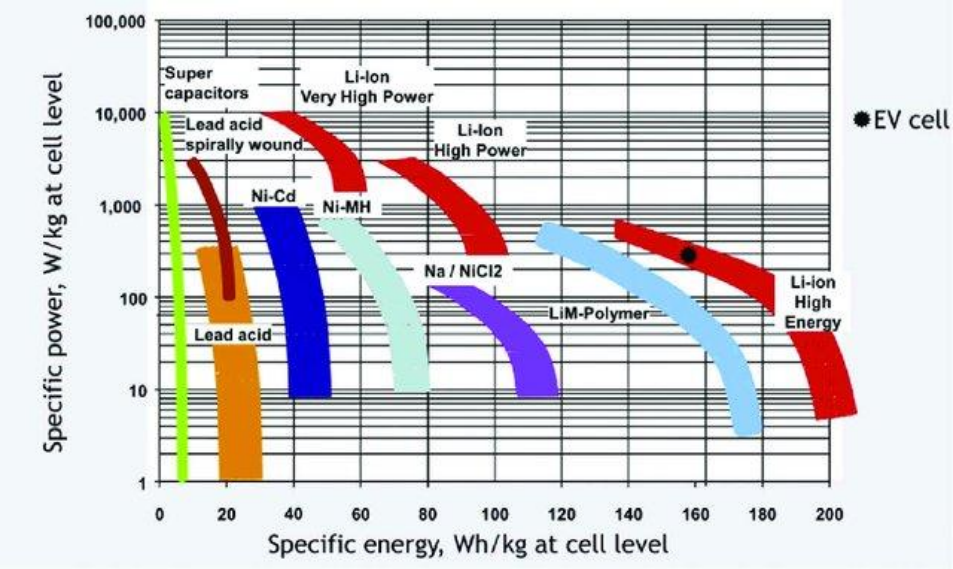


Figure 2 : Classification des différentes technologies d'accumulateurs en fonction de leur densité d'énergie massique et volumique[3]

Cependant, quelle que soit la technologie, les techniques de stockage électrochimique actuelles sont constituées d'éléments inorganiques, non-renouvelables, parfois toxiques, issus de l'extraction minière. De plus, leur fabrication repose sur des procédés de synthèse par voie céramique à haute température et par conséquent coûteux en énergie. Dans ce contexte, la conception des accumulateurs à faible empreinte environnementale est une nécessité pour assurer les besoins essentiels de notre société et des générations futures. Dans ce contexte de développement durable, la piste la plus pertinente consiste à utiliser les composés organiques en tant que matériaux actifs d'électrode. D'une part, ces matériaux sont constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N et S) et peuvent être également issus de ressources renouvelables comme la biomasse. D'autre part, la richesse de la chimie organique en termes de méthodes et techniques de synthèse offre de grandes possibilités pour concevoir des matériaux organiques électroactifs[4–7].

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail de cette thèse, réalisée au sein de l'équipe ST2E (Stockage et Transformation Électrochimiques de l'Énergie) de l'IMN, qui consiste à développer des nouveaux matériaux organiques performants pour une application comme électrode positive et négative.

Cette étude sera développée en cinq chapitres. Après une présentation de quelques généralités sur les batteries lithium-ion, le chapitre I rassemble les données bibliographiques sur les matériaux organiques d'électrodes positives et négatives et se termine par une partie dédiée aux batteries « tout organique ».

Le chapitre II s'articule autour de la synthèse de matériaux organiques lithiés électroactifs capables de s'oxyder à haut potentiel vis-à-vis du couple Li^+/Li. En repartant de la structure (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate, nous avons choisi d'étudier l'influence de la nature chimique du cation spectateur qui compense les charges négatives des fonctions carboxylates sur les propriétés électrochimiques du système π-conjugué Li-phénolate (C–OLi). Ce chapitre se focalise tout d'abord sur le composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT qui apparaît comme le plus prometteur en tant que matériau d'électrode positive lithié à haut potentiel ; suivi d'une comparaison des propriétés électrochimiques des composés $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ avec M^{n+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^+, Na^+ et s'achève par l'assemblage d'une cellule symétrique « tout

organique » de type « *rocking-chair »* cationique capable de fournir une tension de sortie supérieure à 2,5 V.

Le chapitre III sera dédié à la synthèse d'une nouvelle famille d'électrodes négatives organiques de type *p* dérivée du viologène de type zwitterionique. Ce chapitre commence par la synthèse de deux dérivés viologéniques suivie d'une étude des performances électrochimiques de ces deux matériaux en demi-cellule et s'achève par l'assemblage de deux cellules « toutes organiques » de type « *rocking-chair »* anionique capables de fournir une tension de sortie d'au moins 0,9 V.

Le chapitre IV rapporte des études préliminaires de composés potentiellement bipolaires. Ce chapitre commence par une description détaillée de la synthèse d'un composé possédant deux centres redox de type *n* et de type *p* et se termine par une étude électrochimique de ce matériau

Finalement, le chapitre V, présente les techniques expérimentales et les protocoles expérimentaux développés au cours de ce travail de thèse.

.

Chapitre I : Positionnement du sujet vis-à-vis de l'état de l'art

I. Les accumulateurs lithium-ion : historique et bibliographie

I.1.Généralités

Par définition, un accumulateur est un générateur électrochimique comprenant aux moins deux électrodes séparées par un électrolyte à la fois conducteur ionique et isolant électronique. L'ensemble du système est connecté à un circuit électrique externe assurant le transfert des électrons entre les deux électrodes et donc le passage d'un courant. Ce dispositif permet la conversion de l'énergie chimique générée par des réactions aux électrodes positives et négatives. Il existe deux grands systèmes électrochimiques caractérisés par la réversibilité ou non des réactions électrochimiques aux électrodes :

- Le premier système est le générateur électrochimique primaire (pile) où les réactions impliquées sont irréversibles, c'est donc un système chargé permettant de délivrer l'énergie électrochimique emmagasinée une seule fois.

- En revanche, un générateur électrochimique secondaire (accumulateur), peut quant à lui se charger et se décharger grâce aux réactions électrochimiques réversibles mises en jeu aux électrodes.

I.2.Historique et principe de fonctionnement des batteries Li-ion

Le premier générateur électrochimique primaire est la pile à colonne, créée en 1800 par Alexandre Volta en assemblant des disques de zinc et de cuivre séparés par un tissu imbibé d'une solution saline jouant le rôle d'électrolyte. Lors de la décharge, une dissolution des disques de zinc accompagnée d'un dégagement de dihydrogène sont observés. Plus tard en 1836, John Frederic Daniell conçoit une pile en incorporant une solution de sulfate de cuivre dans un pot en cuivre rempli d'acide sulfurique où une électrode de zinc a été plongée. Puis en 1866, Leclanché remplaça l'électrode de cuivre par du dioxyde de manganèse (MnO_2). Il faut ensuite attendre 1859 pour que le premier accumulateur (ou plus communément batterie) soit découvert par le français Gaston Planté, l'accumulateur « Plomb-acide ». Historiquement, celui-ci était constitué de deux électrodes de plomb séparées par une toile

de lin et immergées dans une solution d'acide sulfurique. Cet accumulateur, ayant une faible énergie massique, mais délivrant une forte intensité est encore largement utilisé de nos jours en raison de son faible coût (véhicules thermiques, solutions de stockage temporaire du réseau électrique). Puis, en 1899, Waldemar Jungner invente la première batterie alcaline rechargeable de type Nickel-Cadmium (Ni-Cd). Enfin, en 1967, le cadmium a été remplacé par des hydrures métalliques (Ni-MH) pour des raisons de toxicité du cadmium.

Depuis les années 1970, une attention particulière a été portée sur le développement d'accumulateurs à base de lithium. Tout d'abord, l'élément lithium a été utilisé dans des piles au lithium métal (Li/MnO_2), puis dans les batteries au lithium métal (Li-métal) et enfin, dans un assemblage lithium-ion (Li-ion). Cependant, malgré l'attractivité du fort caractère réducteur et de la légèreté du lithium, le système lithium-métal développé dans les années 1980 en utilisant un électrolyte liquide n'était pas sécuritaire car des dendrites de lithium se forment lors des cycles de charge/décharge. Cette croissance dendritique (comme l'illustre la Figure I.1) peut percer le séparateur puis, toucher l'électrode positive ce qui donne lieu à des courts-circuits pouvant entraîner une augmentation de la température au sein de la batterie, ce qui peut ensuite conduire à une explosion[8]. Pour résoudre ce problème, deux solutions ont été envisagées : la première consiste à substituer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide polymère de type polyoxyde d'éthylène (POE) qui permet de limiter la croissance des dendrites comme proposé par Michel Armand *et coll.*[9].

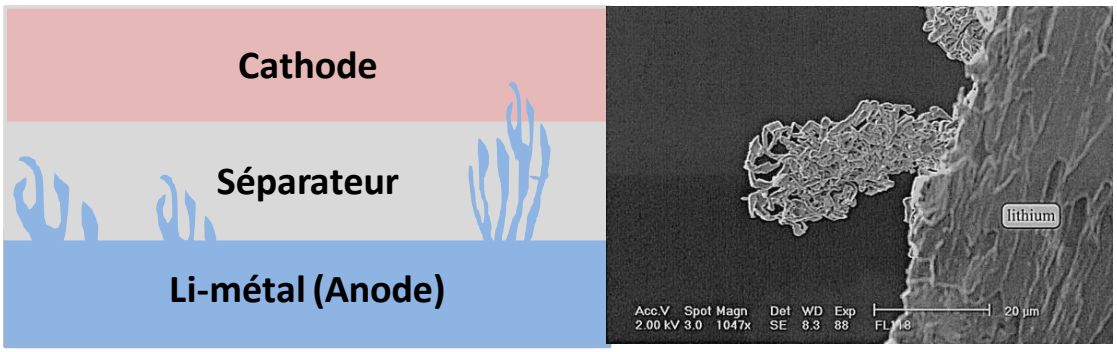


Figure I.1 : Représentation schématique de la croissance dendritique, qui peut survenir lors de l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal en cyclage. Une image de microscopie électronique à balayage met en évidence la croissance colonnaire de la couche métallique du lithium[8]

La deuxième solution consiste à remplacer le lithium métal par un matériau d'intercalation des cations Li^+, donnant naissance à la batterie Lithium-ion dans les années 1980 quand Bell Labs propose de substituer le lithium métal par le graphite. Puis en 1991, quand Sony Energitech® commercialise le premier accumulateur Li-ion avec un potentiel de fonctionnement supérieur à 3,6 V[10].

Dans cette technologie, les matériaux d'électrode sont tous les deux des matériaux d'intercalation : oxyde mixte de cobalt et de lithium ($LiCoO_2$) comme électrode positive et graphite comme électrode négative. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur imbibé d'électrolyte aprotique de type hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), un molaire dans un mélange 50/50 volumique d'éthylène carbonate et diméthyle carbonate. Lors de la charge le lithium présent dans l'électrode positive migre et diffuse sous forme ionique à travers l'électrolyte et va s'insérer dans l'électrode négative. De manière concomittante au transfert des ions Li^+, il y a transfert d'électrons dans le circuit électronique externe, générant ainsi le courant électrique utile. Lors de la décharge le processus inverse a lieu et les ions lithium se désinsèrent de l'électrode négative et vont s'intercaler dans les sites vacants dans la structure du matériau de l'électrode positive. Ci-dessous, les réactions électrochimiques mises en jeux au sein d'un accumulateur $LiCoO_2$/Graphite (C_6) :

À l'électrode positive :

$$LiCoO_2 \underset{\text{Décharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \qquad x = [0—1/2]$$

À l'électrode négative :

$$C_6 + yLi^+ + ye^- \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Décharge}}{\rightleftharpoons}} Li_yC_6 \qquad y = [0—1]$$

L'équation globale de fonctionnement de la batterie :

$$2LiCoO_2 + C_6 \underset{\text{Décharge}}{\overset{\text{Charge}}{\rightleftharpoons}} 2Li_{1-z/2}CoO_2 + Li_zC_6$$

La représentation schématique de cette batterie est présentée sur la Figure I.2, qui récapitule son principe de fonctionnement, en décharge et en charge[11].

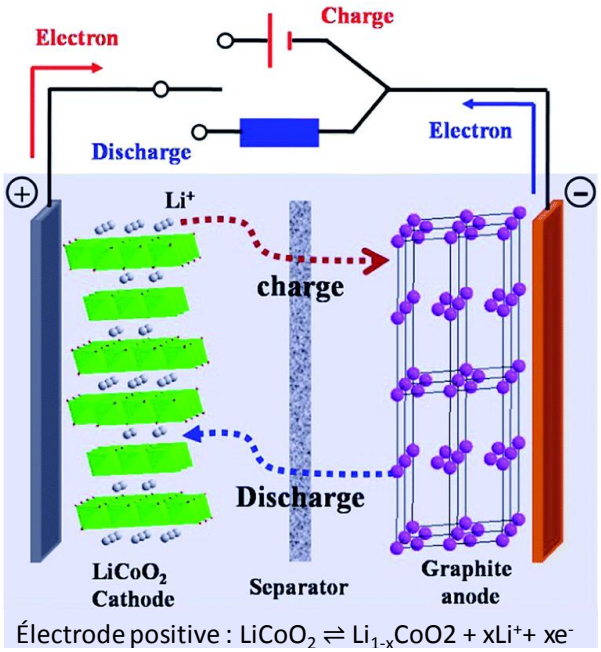


Figure I.2 : Mécanisme de charge et de décharge d'une batterie Li-ion composée d'une électrode positive à base de ($LiCoO_2$) et une électrode négative à base de graphite (C_6)[11]

I.3.Les principaux matériaux d'électrode positive

Les matériaux d'électrode positive possèdent en général une structure cristallographique qui permet l'intercalation des ions lithium. Les matériaux d'électrode sont, pour nombre d'entre-eux, constitués d'oxydes de métaux de transition[12]. Le premier matériau de cathode est l'oxyde de cobalt ($LiCoO_2$) commercialisé par Sony®, ce matériau de structure lamellaire offre d'excellentes performances électrochimiques. Il fonctionne à un potentiel élevé (~4 V *vs.* Li^+/Li) et peut fournir une capacité spécifique expérimentale de 148 mAh/g[13]. Toutefois, cette technologie n'est pas applicable dans le stockage stationnaire ni dans l'électrisation des véhicules, pour des raisons de sécurité, de ressources et de coût élevé de l'élément cobalt. D'où la nécessité impérieuse de substituer le cobalt par d'autres métaux de transitions plus abondants et plus sécuritaires.

Un autre matériau, de structure spinelle, ($LiMn_2O_4$) a ainsi été proposé pour des raisons de moindre coût et d'abondance naturelle du manganèse. Ce matériau de structure spinelle possède une capacité spécifique théorique de 148 mAh/g et il a été considéré comme un

candidat potentiel pour remplacer $LiCoO_2$[14]. Cependant, ce matériau a été rapidement écarté pour des raisons de mauvaise cyclabilité liée à la dismutation des ions Mn^{3+} en Mn^{2+} et Mn^{4+} et la dissolution des ions manganèse Mn^{2+} dans l'électrolyte[11].

Le composé $LiNiO_2$ de structure lamellaire offre une capacité de l'ordre de 150 mAh/g et a aussi été proposé pour remplacer $LiCoO_2$[16]. Cependant, pour des raisons de faible stabilité thermique et de difficultés de synthèse de la phase pure, celui-ci a été abandonné, même si plusieurs solutions de substitutions au niveau cationique et anionique sont possibles[16,17].

Un autre matériau très utilisé est le $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)[15] également de structure lamellaire, capable de fournir une capacité spécifique de 140 mAh/g avec une excellente tenue en cyclage sur un grand nombre de cycles. Aujourd'hui, de multiples variations de composition sont développées pour augmenter la densité d'énergie de cette classe de matériaux (notamment, les « nickel-rich »[18])

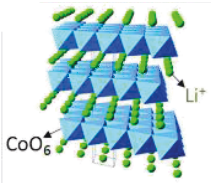
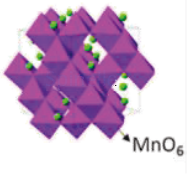
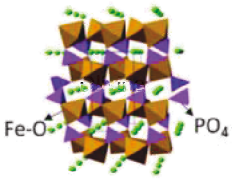
	$LiCoO_2$	**$LiMn_2O_4$**	**$LiFePO_4$**
Capacité spécifique théorique (mAh/g)	274	148	170
Capacité spécifique expérimentale (mAh/g)	148	120	165
Potentiel moyen (*<E>*) (V *vs.* Li^+/Li)	3,9	4,1	3,4
Structure cristallographique			

Tableau I.1 : Quelques caractéristiques électrochimiques et structurales des trois principaux matériaux d'électrode positive : $LiCoO_2$ de structure lamellaire, $LiMn_2O_4$ de type spinelle et $LiFePO_4$ de structure olivine[12]

Enfin, citons le $LiFePO_4$ (LFP) proposé pour la première fois par l'équipe de Goodenough en 1997[17]. Ce matériau de structure olivine possède une capacité spécifique de 170 mAh/g et un potentiel de fonctionnement de 3,4 V *vs.* Li^+/Li. La disponibilité naturelle des éléments qui le constituent, la faible toxicité et la stabilité chimique de ce composé le rendent plus fiable. Toutefois, ce matériau souffre de problèmes de conductivités ionique et électronique

qui peuvent être améliorés grâce à la diminution de la taille des particules et en le mélangeant avec du carbone conducteur pour faire des nanocomposites ($LiFePO_4$ /C)[20–23]. Les caractéristiques chimiques et cristallographiques de ces composés sont résumées dans le Tableau I.1.

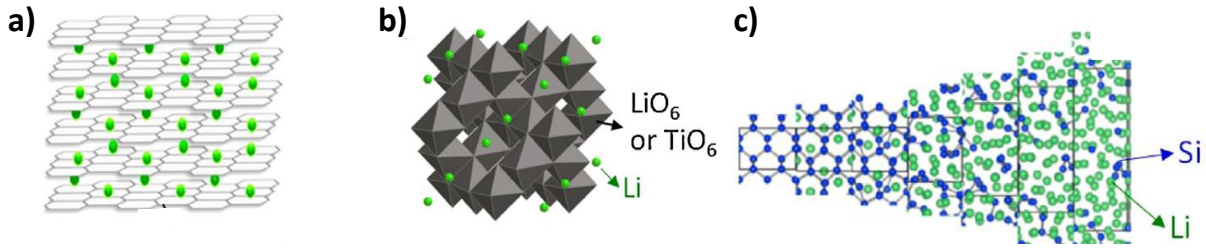
I.4.Les principaux matériaux d'électrode négative :

Les matériaux d'insertion à base de carbone sont actuellement les plus utilisés en tant qu'électrode négative en raison de leur faible coût dû à la disponibilité abondante de l'élément carbone et à leur excellente stabilité chimique et électrochimique. Cependant, les matériaux d'électrode négatives actuelles ne satisfont pas à l'ensemble des exigences attendues en termes de stabilité thermique et de capacité spécifique massique. C'est pourquoi, la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'anodes est toujours d'actualité.

Les propriétés du graphite vis-à-vis de l'intercalation réversible de lithium ont été découvertes dans les années 1970[18]. Ce matériau possède une capacité spécifique théorique de 372 mAh/g pour un potentiel moyen de fonctionnement proche du couple Li^+/Li, ce qui permet d'avoir des batteries avec une différence de potentiel élevée entre les électrodes positive et négative. Cependant, la faible stabilité thermique du graphite lithié reste un frein à son utilisation dans les véhicules électriques et motive une recherche pour trouver une alternative.

D'autres matériaux d'électrode négative sont commercialisés, on peut citer le titanate de lithium, de formule $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) il possède une structure spinelle dans laquelle les sites octaédriques sont occupés par des ions lithium et titane. Le $Li_4Ti_5O_{12}$ possède un potentiel de fonctionnement de 1,6 V *vs.* Li^+/Li et une capacité spécifique théorique de 175 mAh/g. Malheureusement, ce matériau induit une densité d'énergie très faible en raison de son potentiel redox un peu trop haut par rapport à celui du Li-métal. Il permet cependant l'usage de collecteur de courant en aluminium (comme pour l'électrode positive) au lieu du cuivre. De plus, dans ce domaine de potentiel, les processus de dégradation des électrolytes sont plus limités.

Enfin, parmi l'ensemble des matériaux d'alliage pour une utilisation comme électrode négative, le silicium a reçu une attention très particulière en raison de son faible potentiel de fonctionnement et d'une capacité spécifique théorique extrêmement élevée (3579 mAh/g)[19]. Toutefois, ce type de matériau souffre d'une dégradation drastique des performances électrochimique à cause de la forte variation volumique (la Figure I.3-c) illustre l'expansion volumique de l'électrode, pouvant aller jusqu'à 280%), conduisant à de très fortes contraintes mécaniques internes. Celles-ci peuvent entrainer d'une part le détachement du collecteur de courant et d'autre part la fissuration des particules de silicium. Ce dernier phénomène entraine une formation de la SEI (couche de passivation sur l'électrode négative) provenant de la réduction de l'électrolyte en continu, conduisant à une perte de capacité et une faible efficacité coulombique[12].



Graphite lithié (LiC_6) | **Titanate de lithium ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO)** | **Lithiation du silicium**

Figure I.3 : Structure cristalline des trois principaux matériaux d'électrode négative : a) graphite lithié, b) titanate de lithium et c) silicium lithié. Les ions lithium sont indiqués en vert[12]

II.La technologie lithium-ion actuelle : une solution éphémère pour le stockage de l'énergie

Jusqu'à présent, la satisfaction de la demande énergétique mondiale a conduit à la surconsommation des énergies fossiles non-renouvelables. Leur raréfaction et les problèmes environnementaux liés à leur utilisation nous incitent à imaginer un nouveau modèle énergétique qui repose sur les énergies renouvelables. Ces énergies de nature intermittente nécessitent des systèmes de stockage performants pour pallier leur discontinuité.

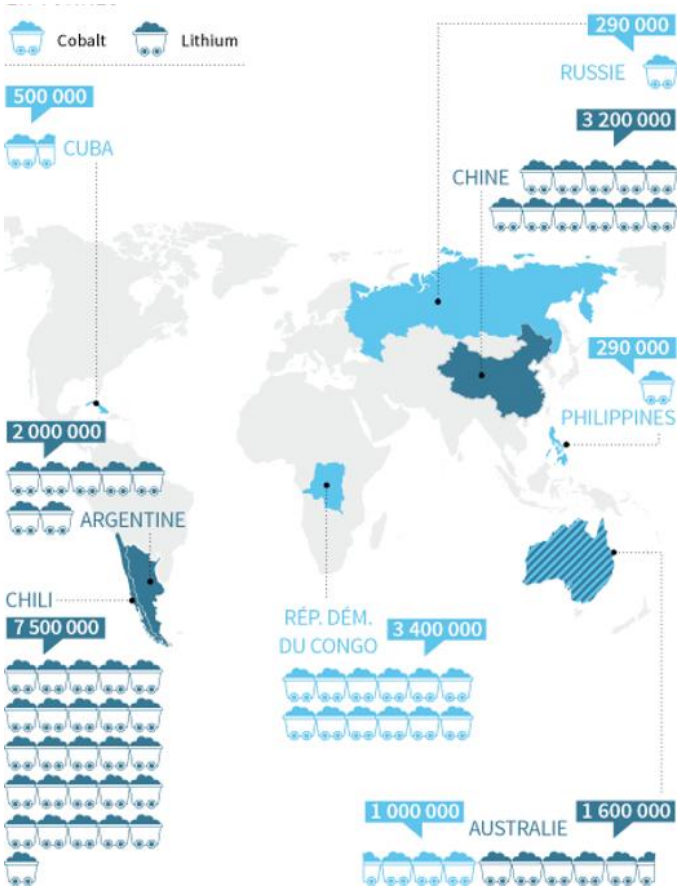


Figure I.4 : Répartition actuelle des réserves mondiales de cobalt et de lithium en tonnes[20]

La technologie lithium-ion étant l'une des solutions envisagées pour faire face à cette crise, a connu au cours des dernières décennies d'importants efforts en recherche et développement de matériaux d'électrode inorganiques très performants. Cependant, ces matériaux sont élaborés à partir de métaux rares, toxiques et chers. En effet, le coût des batteries lithium-ion est fortement corrélé à la quantité de lithium et de métaux de

transition utilisés dans l'électrode. Ce prix ne cesse d'augmenter, conjointement à la raréfaction et l'inégale répartition autour de la planète de ces éléments. La Figure I.4 montre la répartition du lithium et du cobalt dans le monde : 67 % des ressources globales en lithium sont localisées en Amérique du Sud, plus précisément en Argentine, Chili et Bolivie et 63 % des ressources globales en cobalt sont localisés en République démocratique du Congo.

Les ressources mondiales en métaux rares ne suffiront pas pour assurer une transition globale vers un univers électrique. De plus, la plupart des métaux de transition utilisés comme le nickel ou le cobalt sont toxiques et nocifs pour l'environnement ce qui va nécessiter la mise en place et la généralisation de procédés de traitement de déchets probablement très énergivores et donc très coûteux.

Face à cette impasse, d'autres systèmes de stockage plus respectueux de l'environnement doivent être envisagés.

III.Les batteries organiques : une voie alternative pour le stockage de l'énergie

Dans ce type d'accumulateurs, les matériaux d'électrode sont élaborés à partir d'éléments naturellement abondants (y compris au niveau de la pédosphère) comme le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le soufre et peuvent être potentiellement élaborés à partir de la biomasse[21–23]. L'utilisation de matériaux organiques dans le domaine du stockage de l'énergie fait son apparition à la fin des années 1960 avec la découverte de l'activité électrochimique de l'acide dichloroisocyanurique (DCA) par Williams *et coll.*[24]. Ce matériau présenté comme un système primaire (pile) possède un potentiel moyen de fonctionnement de 3 V *vs.* Li^+/Li, avec une capacité spécifique théorique de 136 mAh/g pour un électron échangé par molécule[24]. Il faut ensuite attendre la découverte des polymères conducteurs par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid[30] dans les années 70. Après avoir constitué pendant plusieurs décennies un domaine de recherche délaissé en raison de leurs faibles performances électrochimiques en comparaison des matériaux d'insertion classiques, les matériaux organiques connaissent depuis le début du 21ème siècle un formidable regain d'intérêt.

Les matériaux organiques offrent trois avantages majeurs par rapport à leurs alter egos inorganiques. D'une part, la flexibilité de la chimie organique offre la possibilité de concevoir un large éventail de composés électroactifs. D'autre part, dans le cas par exemple de matériaux d'électrode organique lithiés, le lithium contenu dans ces électrodes peut être recyclé sous forme de carbonate de lithium (Li_2CO_3) par simple combustion à basse température[25]. Enfin, les coûts de fabrication des électrodes organiques sont plus faibles que ceux des électrodes inorganiques. Même si les performances électrochimiques d'une batterie lithium-ion organique n'égalent pas celles d'une batterie lithium-ion traditionnelle, le rapport coût/performance rend néanmoins la technologie organique très intéressante, expliquant ainsi les recherches soutenues de nouveaux matériaux organiques à propriétés électrochimiques remarquables.

Sur la base de la description faite par Hünig fin des années 1970, les structures organiques électroactives sont classées en trois grands systèmes, présentés dans la figure ci-dessous : le système A (ou de type *p*), le système B (ou de type *n*) et enfin le système C qui se

caractérise par la présence simultanée des systèmes A et B[26]. Pour les composés de type *p*, la forme neutre peut s'oxyder pour donner un radical cation compensé par anion alors que dans le cas des composés de type *n*, c'est la forme anionique qui peut s'oxyder pour donner la forme neutre.

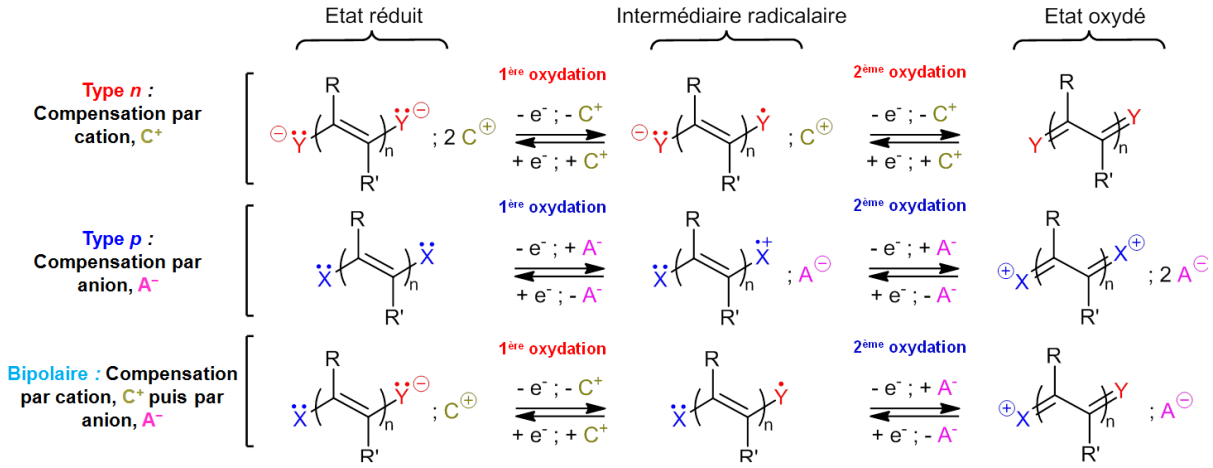


Figure I.5 : Écriture générale des principaux systèmes redox réversibles en chimie organique d'après la classification de Hünig. X/Y : groupements fonctionnels à base de N, O, S, P ou d'autres groupements π-conjugués ; R et R' étant potentiellement fusionnés dans un système cyclique unique ; n = 0, 1, 2... ; A^- : BF_4^-, ClO_4^-... ; C^+ : H^+, Li^+, Na^+...

III.1.Choix des nouveaux matériaux organiques électroactifs

La sélection des structures organiques potentielles pour une utilisation en tant qu'électrode est basée sur cinq critères clefs : la présence d'une fonction électroactive, le potentiel de fonctionnement visé, la capacité spécifique du matériau, la stabilité du matériau pendant le cyclage et enfin le coût.

III.1.1.La présence de centre redox

Le composé doit posséder une ou plusieurs fonctions capables de s'oxyder ou de se réduire en se rapprochant le plus possible d'un système réversible. Pour cela, suivant la fonction redox (carbonyle, amine…) la classification de Hünig, nous permet de prédire le mécanisme redox qui va être mis en jeu lors de la charge et de la décharge du matériau[26].

III.1.2.Le potentiel de fonctionnement

Le potentiel redox va dépendre de la nature de la fonction électroactive et de son environnement électronique. En effet, un centre redox riche en électrons va être plus facile à oxyder ce qui va conduire à un potentiel redox faible (typiquement d'intérêt pour un fonctionnement en tant qu'électrode négative). Tandis qu'un centre pauvre en électrons va nécessiter plus d'énergie pour être oxydé ce qui va conduire à un potentiel élevé (typiquement d'intérêt pour application comme électrode positive).

III.1.3.La capacité spécifique théorique

La capacité spécifique d'un matériau d'électrode organique est la quantité de charge électrique que peut stocker un composé électrochimiquement par unité de masse. Dans le domaine des accumulateurs on l'exprime couramment en mAh/g :

$$Q_{théo}\ (\mathrm{mAh.\,g^{-1}}) = \frac{\mathrm{n \times F}}{\mathrm{M}} = \frac{\mathrm{n \times 96\,485}}{\mathrm{M}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{n \times 96\,485}}{\mathrm{M}} \times \frac{1000}{3600}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{n \times 26\,801}}{\mathrm{M}}$$

Dans cette formule, $Q_{théo}$ désigne la capacité spécifique théorique, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et M la masse molaire. D'après cette formule, la capacité spécifique est inversement proportionnelle à la masse molaire. Ainsi, plus la masse molaire du composé est élevée plus la capacité spécifique du matériau diminue. Par conséquent, le nombre d'atomes ne participant pas à la réactivité du centre redox doit être minimisé pour augmenter la capacité spécifique. L'exemple de la *p*-benzoquinone (BQ) comparée à l'anthraquinone (AQ) illustre parfaitement ce propos. L'AQ possède formellement le même centre redox que BQ, mais possède en plus deux noyaux benzène « inactifs » (avec une masse molaire de 208,2 g/mol et une capacité spécifique de 220 mAh/g soit deux fois moins que la BQ). Un deuxième exemple qui représente une masse molaire plus élevée est la purpurine, un colorant naturel dérivé de l'anthraquinone par substitution de trois atomes d'hydrogène par des groupements hydroxyles. Ce composé

lithié présente une capacité de stockage de 150 mAh/g[27]. À ce titre, les travaux de Kang *et coll.* sur les dérivés de la ptéridine, un composé bicyclique, présentent une approche particulièrement interessante[28] visant à réduire la partie inactive de la molécule afin de gagner en capacité spécifique[28]. La Figure I.6 montre les différents matériaux cités.

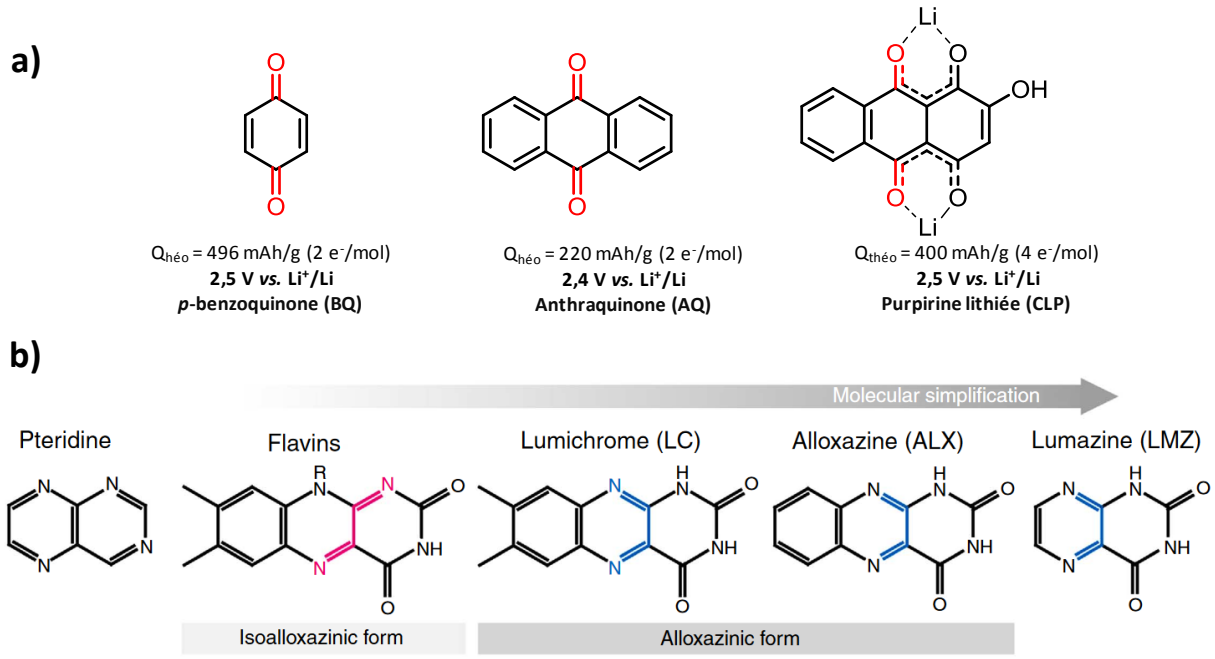


Figure I.6 : a) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de la *p*-benzoquinone (BQ), l'anthraquinone (AQ) et de la purpurine lithiée (CLP) ; b) structures des différents dérivés de ptéridine étudiées par Kang et *coll.*[28]

Un autre moyen pour augmenter la capacité spécifique est d'adopter des réactions multiélectroniques. C'est le cas du travail initié par Michel Armand et ses collaborateurs sur le rhodizonate de dilithium ($Li_2C_6O_6$). Ce composé possède une capacité spécifique théorique de 589 mAh/g[29]. Cette importante capacité spécifique, qui dépasse de loin les matériaux d'électrode conventionnels, peut être attribuée à l'activité réversible des quatre centres redox carbonyles[29]. Ce matériau souffre cependant d'un changement de structure irréversible entrainant l'exfoliation des particules et le détachement de la matière active[30] entrainant une perte de capacité au cours du cyclage. Ce problème n'est toutefois observé que dans la fenêtre de potentiel 3,5-2,2 V *vs.* Li^+/Li. Il montre en revanche une tenue en cyclage relativement stable à bas potentiel entre 2,5 et 1,5 V *vs.* Li^+/Li[31]. Ces phénomènes ont été également observés lors d'une utilisation comme électrode de batterie au sodium[32].

Plus récemment, Park *et coll.* ont également proposé une approche utilisant des réactions multiélectroniques afin d'augmenter la capacité spécifique. Ces études ont été basées sur la structure du triptycène, constituée de quatre cycles aromatiques positionnés en forme de « Y ». Ils ont pu synthétiser une version tri-benzoquinonique (TT) capable de fournir une capacité théorique de 467 mAh/g pour six fonctions carbonyles, soit trois fois plus que la version mono-benzoquinone (TM)[33]. La structure de ces molécules ainsi que leur électrochimie sont représentés dans la (Figure I.7).

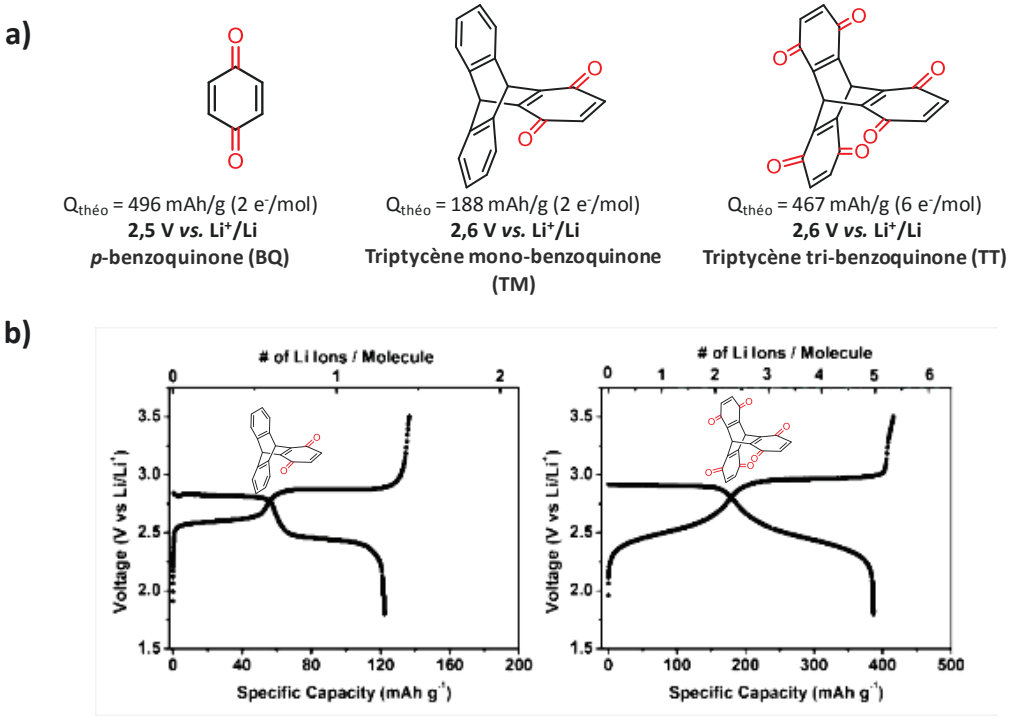
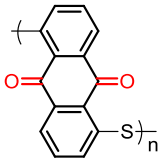


Figure I.7 : a) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de la *p*-benzoquinone (BQ), du triptycène mono-benzoquinone (TM) et du triptycène tri-benzoquinone (TT), b) Courbes potentiel-capacité spécifique au premier cycle du TT (à gauche) et TM (à droite)[33]

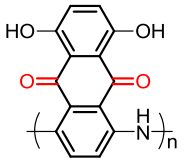
III.1.4.La durée de vie

Au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge de la batterie les performances de la plupart des matériaux organiques diminuent à cause de réactions parasites avec l'électrolyte et principalement en raison de la dissolution du matériau dans l'électrolyte organique traditionnel à base de carbonates[34].

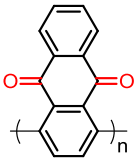
Pour pallier ces problèmes de solubilité plusieurs approches ont été étudiées. La première, basée sur la polymérisation de petites molécules organiques, est la solution la plus ancienne et consiste à augmenter la masse moléculaire du matériau pour limiter la solubilité. En effet, de nombreux polymères ont été proposés par la suite[35–38] en tant que matériaux d'électrode organiques. Song *et coll.* ont ainsi synthétisé un poly-sulfure d'anthraquinone (PAQS) qui délivre une capacité spécifique de 198 mAh/g au premier cycle pour une perte de seulement 7 % après 40 cycles[39]. Le poly 5-amino-1,4-dihydroxy-anthraquinone (PADAQ), proposé par Zhao *et coll.* montre une capacité spécifique initiale de 143 mAh/g et une rétention de capacité de 88 % après 50 cycles[40]. Un dernier exemple plus probant de polymère est le poly-1,4-anthraquinone (PAQ) : obtenu sous forme d'un film mince, il permet d'atteindre une capacité spécifique théorique de 260 mAh/g avec une rétention de capacité de 69 % après 1000 cycles[38].



$Q_{théo}$ = 200 mAh/g (2 e^-/mol)
2,4 - 1.8 V *vs.* Li^+/Li
poly(sulfure d'anthraquinone (PAQS)



$Q_{théo}$ = 189 mAh/g (2 e^-/mol)
3,7 - 1,5 V *vs.* Li^+/Li
poly 5-amino-1,4-dihydroxy-anthraquinone (PADAQ)



$Q_{théo}$ = 260 mAh/g (2 e^-/mol)
2,2 V *vs.* Li^+/Li
poly-1,4-anthraquinone (PAQ)

Figure I.8 : Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de différents polymères organiques avec leurs paramètres électrochimiques cités

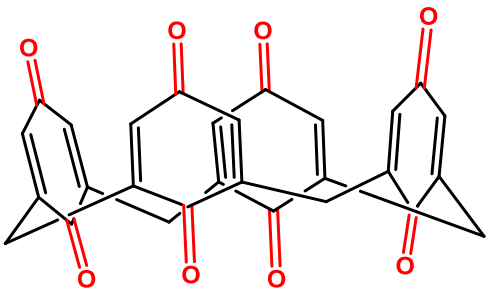
A chaque fois, ces matériaux utilisés dans leur état oxydé (chargé) ont été systématiquement évalués électrochimiquement en utilisant une électrode négative de lithium métal.

En outre, dans le but de rester sur des petites molécules et éviter l'utilisation de polymères qui nécessitent généralement des techniques de synthèse complexes, des fonctions anioniques permanentes telles que les carboxylates, les énolates et les sulfonates ou encore cationiques comme l'ammonium quaternaire ont été testées et ont montré un effet inhibant la dissolution[7,29,6,41–48]. Zeng *et coll.* ont proposé un nouveau dérivé d'anthraquinone possédant deux fonctions –OLi permettant d'améliorer les performances électrochimiques de l'anthraquinone en délivrant une capacité spécifique de 126 mAh/g dès

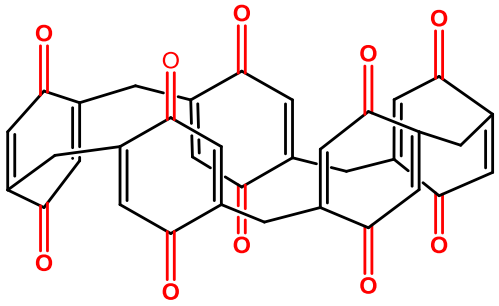
le premier cycle pour une perte de capacité de 5 % après 50 cycles[48]. Très récemment, Luo *et coll.* ont rapporté un nouveau composé possédant une fonction azo (−N=N−) et deux fonctions carboxylate. Celui-ci montre une solubilité limité grâce aux fonctions carboxylates et fourni une capacité spécifique de 179 mAh/g sur 200 cycles[46].

La troisième approche possible pour supprimer la dissolution est de trouver une combinaison appropriée de matériau organique et d'électrolyte. Pour cette approche, on peut citer les travaux de Chen *et coll.*, qui consistent à augmenter la concentration du sel d'électrolyte dans des solvants à base d'éthers (typiquement LiTFSI avec une concentration entre 2 et 4 M dans un mélange DOL/DME et 1 % massique de $LiNO_3$). L'utilisation d'un tel électrolyte limite significativement la solubilité[49]. En effet, l'AQ montre une capacité spécifique de 174 mAh/g après 100 cycles, au lieu de 79 mAh/g après 20 cycles dans un électrolyte conventionnel.

En outre, l'utilisation d'électrolyte sous forme de gel voire de solide permet également d'améliorer la tenue en cyclage, c'est le cas du calix[4]quinone (C4Q) (Figure I.9) avec une capacité de 380 mAh/g (soit 90 % de la capacité intitiale) maintenue après 100 cycles en utilisant (PMA/PEG-$LiClO_4$) comme électrolyte. Le composé pillar[5]quinone (Figure I.9) quant à lui, présente une capacité spécifique initiale de 418 mAh/g et une rétention de capacité de 94,7 % après 50 cycles grâce à l'utilisation de PMA/PEG-$LiClO_4$- SiO_2 (3 % massique) en tant qu'électrolyte solide[50,51]. Ensuite, il a été montré une amélioration des performances électrochimiques de la tétraméthoxy-*p*-benzoquinone (TMQ) en remplaçant le LP30 par un électrolyte solide commercial (PEO/LiTFSI). Cet électrolyte nécessite en contrepartie un cyclage à haute température (100 °C) pour atteindre une haute conductivité ionique et ainsi maintenir la stabilité de la tenue en cyclage du matériau à haut régime, montrant ainsi les limites de l'approche « électrolyte solide »[52].



$Q_{théo}$ = 446 mAh/g (8 e^-/mol)
2,62 V *vs.* Li^+/Li
Calix[4]quinone (C4Q)



$Q_{théo}$ = 446 mAh/g (10 e^-/mol)
2,60 V *vs.* Li^+/Li
Pillar[5]quinone (P5Q)

Figure I.9 : Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement des composés supramoléculaires cités[50,51]

Une dernière stratégie consiste à confiner le matériau actif dans un carbone mésoporeux comme par exemple CMK-3. Cette approche a été d'abord utilisée dans les batteries lithium-soufre pour éviter les problèmes de dissolution des dérivés de polysulfure[53] et a été récemment appliquée avec succès sur certains matériaux d'électrode organiques pour améliorer leur performance en termes de tenue et de stabilité en cyclage[33,54–56]. De plus, le greffage sur les atomes de carbone nanostructurés insolubles, permet également l'augmentation de la conductivité électronique de l'électrode[57–60].

III.1.5.Le coût

Le coût est un facteur important à considérer. Pour le baisser significativement il est préférable d'étudier des composés organiques avec des structures simples, faciles à synthétiser et qui nécessitent une matière première abondante et bon marché. De plus, les coûts des matériaux et des procédés de synthèse, peuvent être réduits grâce au recyclage facile des matériaux organiques[25].

Plusieurs composés organiques issus de la biomasse ont été utilisés comme précurseurs pour le développement de nouveaux matériaux d'électrode organiques[61]. Par exemple le rhodizonate de dilithium est synthétisé à partir de la molécule *myo*-inositol présente naturellement dans le jus de macération du maïs[29]. Le Li_4-*p*-DHT et Li_4-*o*-DHT est synthétisé *via* le glucose[6,7]. La purpurine lithiée est, quant à elle, synthétisée à partir de la purpurine,

extraite d'une plante vivace de la famille des rubiacées, communément appelée la garance des teinturiers[27]. La Lawsone est pour sa part, une molécule dérivée de la naphtoquinone, constituant majoritaire des feuilles de henné[62]. Ce dernier matériau est capable de fournir une capacité spécifique de 280 mAh/g soit 99 % de la capacité théorique attendue et une densité d'énergie de 664 Wh/kg sur plus de 1000 cycles[62].

III.2.Les matériaux organiques de type *n* en tant qu'électrodes

III.2.1.Les matériaux d'électrode possédant une fonction quinonique (état oxydé)

Le premier dérivé quinonique étudié en tant qu'électrode positive est la *p*-benzoquinone par Alt *et coll*. en 1972[63] puis par Tobishima *et coll.* en 1984[64]. Cette molécule possède une capacité spécifique de 496 mAh/g pour deux électrons échangés (Figure I.10) et un potentiel de fonctionnement d'environ 2,50 V *vs.* Li^+/Li[63,64]. Cependant, elle présente une faible conductivité électronique et une perte de capacité due à sa forte solubilité dans les électrolytes organiques utilisés[63,64]. Suite à ces observations, de nombreuses recherches ont été menées afin de modifier la structure de base de la quinone en ajoutant des fonctions permettant de limiter la solubilité tout en gardant des performances électrochimiques intéressantes.

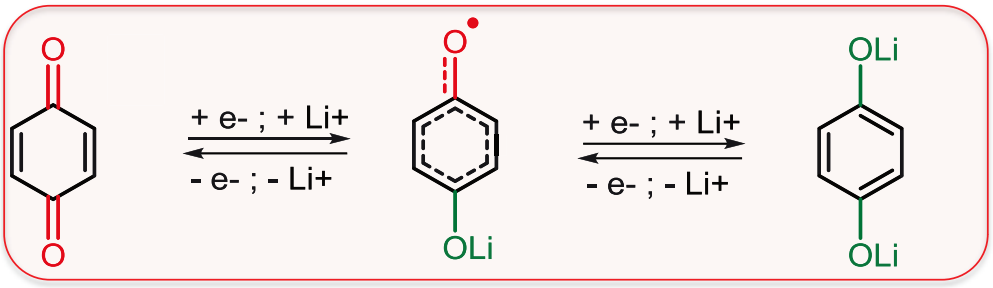


Figure I.10 : Réactivité électrochimique attendue pour les composés quinoniques

Les travaux de recherche effectués sur la disubstitution de la position ortho de la *p*-benzoquinone par différents groupements (Figure I.11) illustre bien l'influence des groupes substituants sur les performances électrochimiques en termes de potentiel de fonctionnement et de capacité spécifique au premier cycle électrochimique [65–69].

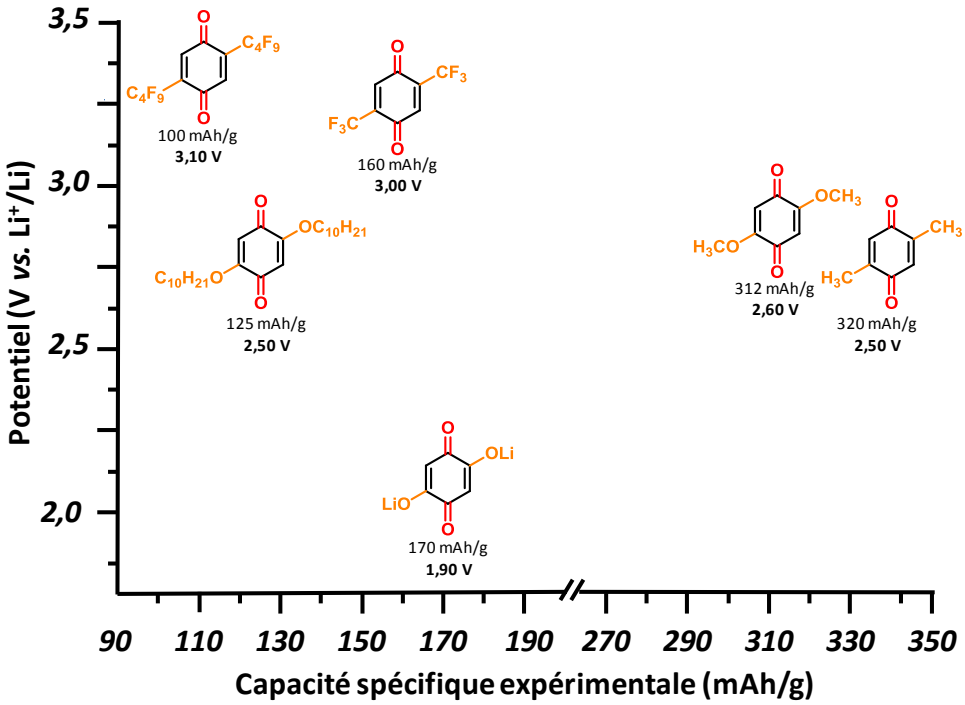


Figure I.11 : Potentiels de fonctionnement et capacités spécifiques expérimentales au premier cycle de quelques quinones disubstitués

Ces différents matériaux ont montré une capacité spécifique initiale proche de la capacité théorique attendue. De plus, il apparait évident que la nature du substituant a un effet non négligeable sur l'augmentation ou la diminution du potentiel redox d'une part et sur la rétention de la capacité d'autre part[65–68].

Les études effectuées sur le sel tétralithié de la tétrahydroxybenzoquinone (Li_4-THQ) en 2009 par Poizot *et coll.* ont mis en évidence l'influence de la nature du substituant sur le potentiel redox[31]. En effet, il a été montré que la présence de groupement à effet inductif donneur (+I), typiquement –Oli, conduit à une baisse de potentiel redox (Figure I.12, flèche verte) tandis qu'une augmentation de potentiel a été observée en présence de groupement à effet inductif attracteur (-I) avec les groupements $–OCH_3$[70]. Cette étude a montré également que la présence de charges négatives permanentes permet de limiter la solubilité du matériau dans l'électrolyte et ainsi fournir une capacité spécifique plus importante dès le premier cycle (flèches violettes, Figure I.12)[70]. De plus, la substitution des positions ortho et

méta par des groupements électroattracteurs tels que le chlore, fluor ou les cyanures permet une augmentation notable du potentiel. On peut citer la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone) qui possède un potentiel de fonctionnement de 3,3 V *vs*. Li^+/Li[65,67], et le 2,5-bis(perfluorohexyl)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (Rf6-Cl-Q) avec un potentiel de fonctionnement de 3,1 V *vs*. Li^+/Li et une capacité spécifique de 170 mAh/g au premier cycle[65].

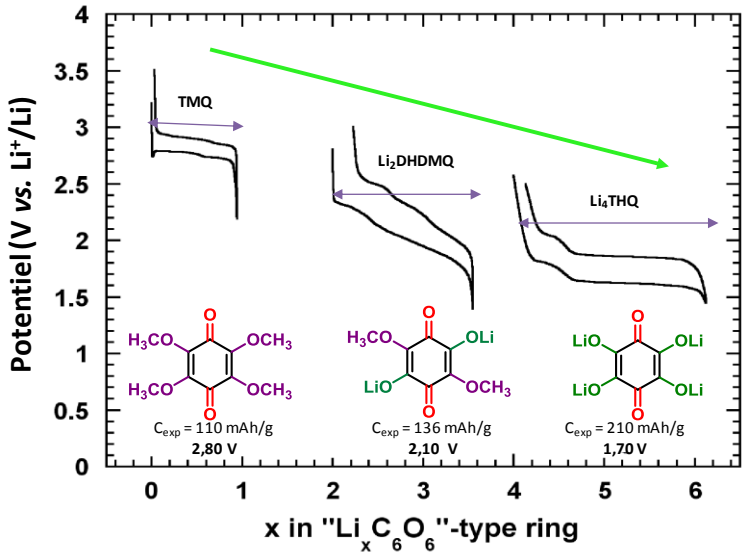


Figure I.12 : Courbe potentiel-composition caractéristiques de la TMQ, Li_2DHDMQ et Li_4THQ[70].

La première structure quinonique multi-cyclique étudiée est l'anthraquinone, (Figure I.13). Ce composé dérivé de l'anthracène présente une capacité spécifique théorique de 257 mAh/g et un potentiel de fonctionnement de 2,30 V *vs.* Li^+/Li. Ce matériau a fait l'objet de tests en batterie au lithium notamment pour étudier l'effet de l'extension de la délocalisation sur la stabilité de l'espèce radicalaire formée au cours de la décharge (réduction).

Il a été montré également (Figure I.13) une augmentation de potentiel pour cette famille de molécules lorsque les deux noyaux de benzène sont remplacés par deux cycles hétéroatomiques[71].

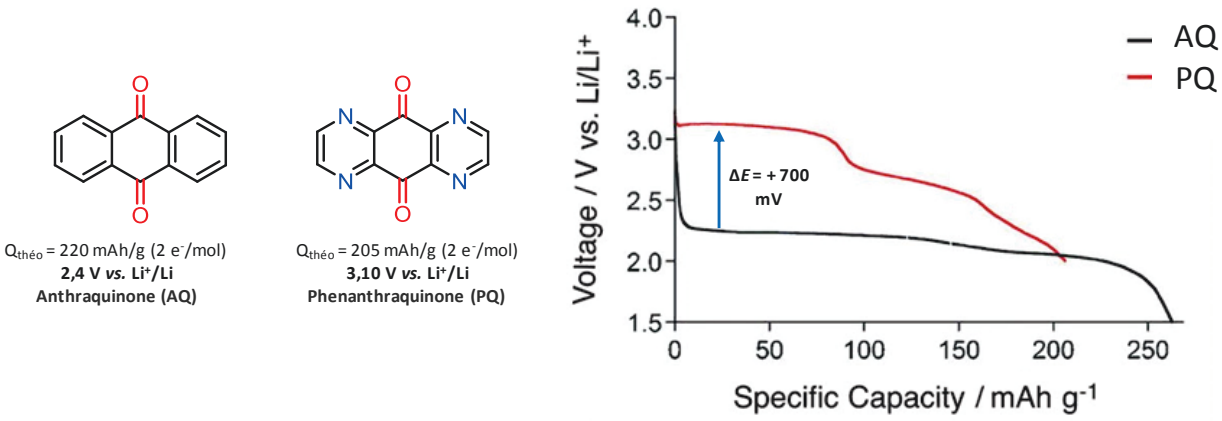


Figure I.13 : a) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de AQ et PQ b) capacité spécifique en fonction du potentiel pour AQ et PQ illustrant l'augmentation de potentiel lorsque la quinone est emprisonnée entre deux cycles hétéroatomiques [71]

Il est important de rappeler que les dérivés quinoniques présentés ci-dessus, se trouvent par définition à l'état oxydé. Pour les utiliser en tant qu'électrode de batterie, il faut les lithier chimiquement au préalable ou bien les associer à une anode de lithium métal. Cependant, la configuration quinone/Li-métal n'est pas sécuritaire, à cause, de la croissance dendritique du lithium au cours du cyclage lorsqu'un électrolyte liquide est utilisé. Pour développer une technologie lithium-ion utilisant ces matériaux ou certains de leur dérivés, la mise au point de matériaux organiques électroactifs lithiés est nécessaire.

III.2.2.Les matériaux d'électrode organiques lithiées

Il faut noter qu'aujourd'hui, il existe très peu de structures organiques lithiées directement utilisables comme matériau d'électrode. Le premier matériau organique lithié capable de fonctionner comme un matériau d'électrode inorganique est le Li_4-THQ. Proposé par notre équipe en 2009, ce matériau à caractère amphotère possède six centres redox (quatre fonctions –OLi et deux fonctions C=O) et est capable à la fois de se réduire et de s'oxyder de façon réversible à un potentiel moyen relativement bas (1,7 V *vs.* Li^+/Li)[31]. La version Li_2-DHDMQ a été étudiée dans le but d'augmenter le potentiel redox en réduisant de moitié le nombre de groupements –OLi, en les substituant par des groupements $–OCH_3$ moins électrodonneurs. La diminution du nombre de fonctions –OLi au profit de groupements $–OCH_3$ entraine une augmentation du potentiel moyen à 2,1 V *vs.* Li^+/Li soit

400 mV de plus par rapport à celui du Li_4-THQ[70]. Ce matériau voit en revanche sa capacité spécifique diminuer, car le processus d'oxydation mis en jeu est maintenant limité à un seul électron. De plus, la tenue en cyclage est également affectée par la présence de groupements $–OCH_3$ favorisant la lipophilie de ce sel et donc sa dissolution dans l'électrolyte organique (Figure I.14-a). D'autre part, l'équipe de J. Dahn a rapporté 1,4,5,8–naphthalènetetraol formaldéhyde, un polymère lithié capable de fournir une capacité spécifique de 60 mAh/g sur une dizaine de cycles[72].

En suivant cette approche de substitution pour contrôler le potentiel redox, notre équipe a proposé le dilithium (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate (Li_4-*p*-DHT) une hydroquinone tétralithiée insoluble dans les électrolytes organiques et capable de s'oxyder à haut potentiel (~ 2,55 V *vs.* Li^+/Li). Ce matériau a une capacité théorique de 241 mAh/g pour deux électrons échangés par mole de Li_4-*p*-DHT (Figure I.14)[7]. Cependant, seule 50 % de la capacité théorique (correspondant à 1 électron échangé par mole de composé) a été obtenue et est maintenue après 80 cycles[7]. Chen *et coll.* ont montré par la suite que le composé est capable de délivrer sa capacité théorique pour deux électrons échangés à condition d'utiliser des particules sous formes de nano-feuilles[73]. Cet effet bénéfique de diminution de la taille des particules a été confirmé sur d'autres composés organiques comme le rhodizonate de sodium et le croconate de sodium[79,80].

Toujours dans le but de développer des matériaux organiques possédant des meilleures performances électrochimiques, notre groupe a proposé le 2,3-dihydroxytéréphtalate de tétralithium, l'isomère ortho-dihydroxytéréphtalate (Li_4-*o*-DHT)[6] (Figure I.14-a). Comme attendu, en changeant de régioisomère (para→ortho), le Li_4-*o*-DHT possède un potentiel moyen plus élevé, soit 300 mV de plus que son homologue para, montrant l'influence de la position des groupements électrodonneurs et électroattracteurs autour du cycle aromatique. Li_4-*o*-DHT possède expérimentalement une capacité réversible d'environ 105 mAh/g qui correspond encore une fois à un processus redox limité à un électron[6] sur les deux attendus.

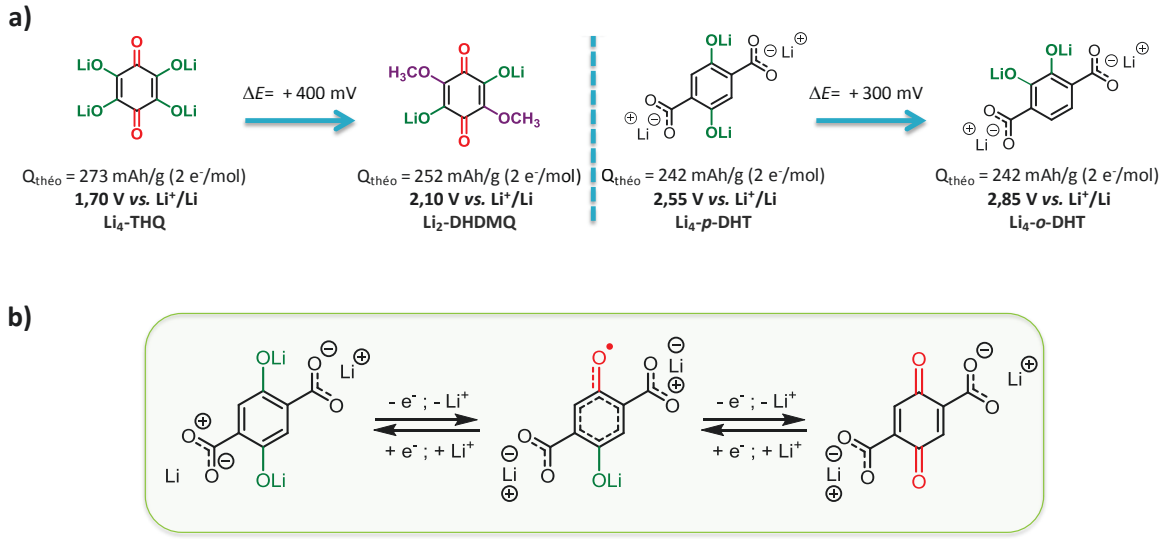
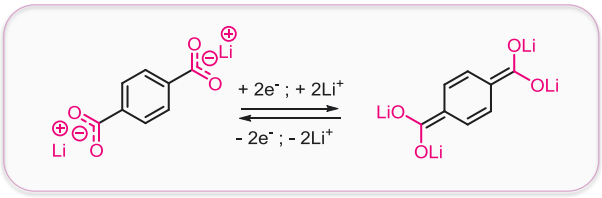


Figure I.14 : a) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de Li_4-THQ, Li_2-DHDMQ, Li_4-*p*-DHT et Li_4-*o*-DHT, b) Réactivité électrochimique attendue pour Li_4-*p*-DHT

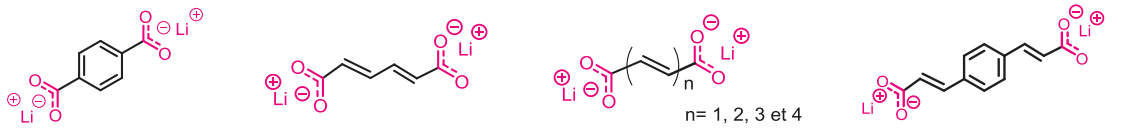
III.2.3.Les matériaux d'électrode organiques possédant des fonctions carboxylates électroactives greffées sur des structures carbonées conjuguées

Les dérivés carboxylates sont considérés comme des candidats prometteurs en tant que matériaux d'électrode négatives pour les batteries lithium-ion organiques, en raison de leur bas potentiel de travail généralement entre 1,5 et 0,5 V *vs.* Li^+/Li. En 2009, Michel Armand et ses collaborateurs, ont été les premiers à étudier cette fonction. Ils ont pu comparer deux dérivés carboxylates : le *trans-trans*-muconate de dilithium et le benzène-1,4-dicarboxylate de dilithium (Li_2-BDC)[74]. Ces deux composés possèdent des capacités spécifiques théoriques de 350 mAh/g et 301 mAh/g et des potentiels de fonctionnement respectivement de 0,9 et 1,4 V *vs.* Li^+/Li [74](Figure I.15). Ce travail a mis en lumière l'activité électrochimique de la fonction carboxylate à bas potentiel et également l'importance de la conjugaison entre les deux fonctions carboxylates sur le potentiel redox et sur la réversibilité électrochimique du système.

a)



b)



$Q_{théo}$ = 301 mAh/g (2 e⁻/mol)
0, 90 V *vs.* Li^+/Li
Li_2-BDC

$Q_{théo}$ = 350 mAh/g (2 e⁻/mol)
1, 40 V *vs.* Li^+/Li
Li_2-trans-trans-muconate

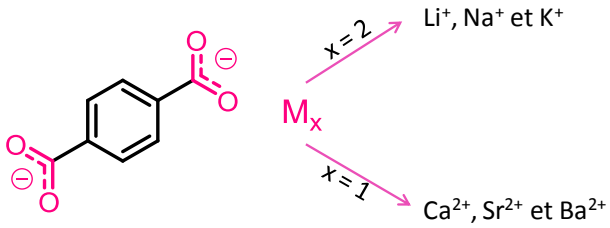
Li_2-trans/cis- aliphatique

$Q_{théo}$ = 233 mAh/g (2 e⁻/mol)
1, 20 V *vs.* Li^+/Li
Li_2-trans-trans-benzenediacrylate

Figure I.15 : a) Réactivité électrochimique attendue pour la réduction du Li_2-BDC ; b) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de Li_2-BDC, Li_2-*trans-trans*-muconate et Li_2-*trans-trans*-benzenediacrylate

Suite à ce travail, Walker *et coll*.[75] ont étudié une série de carboxylates aliphatiques avec différentes stéréochimies (cis/trans) et un nombre d'insaturations allant de une à quatre, en configuration cis et/ou trans[75]. Ils ont pu démontrer que la réversibilité de la réaction électrochimique dépend de la stéréochimie de l'oléfine. Seule la configuration trans permet d'avoir une réponse électrochimique satisfaisante. Par contre, le potentiel redox ne semble pas être influencé par la position des groupements insaturés. De plus, ils ont également prouvé que la réaction redox de ce type d'oléfines n'implique réversiblement qu'un seul lithium par molécule[75]. Il a pu ainsi être déduit de ces observations que la présence d'un noyau aromatique est nécessaire pour stabiliser le radical intermédiaire et assurer la réduction des deux centres carboxylates. Deux ans plus tard, Renault *et coll.* [76] on rapporté le Li_2-trans-trans-benzenediacrylate capable de fonctionner à un potentiel de 1,2 V *vs.* Li^+/Li et fournir une capacité spécifique de 180 mAh/g sur 20 cycles[76].

L'attractivité du téréphtalate de dilithium (Li_2-BDC) en termes de capacité spécifique et de potentiel moyen est toutefois à relativiser vis-à-vis d'une possible application car celui-ci nécessite 30 % en masse de carbone conducteur et souffre d'une perte de capacité au cours du cyclage, et ce, quel que soit le régime[74]. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces matériaux, plusieurs approches ont été étudiées. Notamment, le remplacement du contre-ion (Li^+) par d'autres cations métalliques tels que Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} [77–80]. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau I.2.



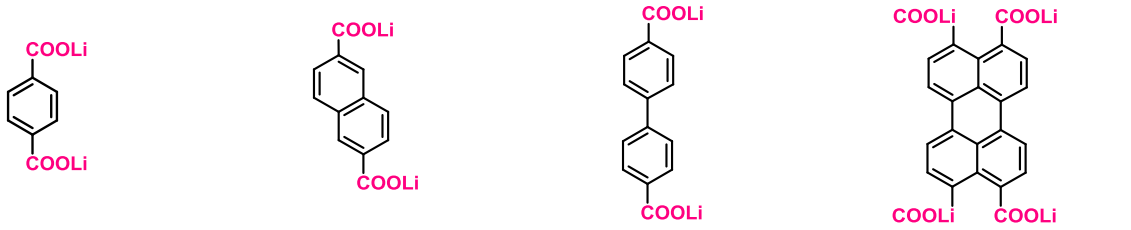
Matériau organique	$Q_{théo}$ (mAh/g)	Q_{exp} (mAh/g)	<*E*> V *vs.* Li^+/Li	Rétention sur 50 cycles	Références
Li_2-BDC	301	300	0,8	78 %	[74]
Na_2-BDC	255	200	0,8	99 %	75,76
K_2-BDC	221	150	0,85	86 %	[79]
Ca-BDC	263	170	0,8	91 %	[80]
Sr-BDC	213	125	0,85	72 %	[80]
Ba-BDC	178	150	0,8	86 %	[80]

Tableau I.2 : Données électrochimiques pour M_x-BDC (M = Li, Na, K, Ca, Sr, Ba avec x = 1,2)

D'après ce tableau, on constate que les interactions électrostatiques engendrées par les différents cations métalliques n'influent pas sur le potentiel de fonctionnement (<*E*>) du téréphtalate. Cependant, la tenue en cyclage est impactée suivant la nature du cation. Les dérivés téréphtalates de lithium (Li_2-BDC), de potassium (K_2-BDC), de strontium (Sr-BDC) et de baryum (Ba-BDC) présentent des rétentions de capacités similaires, alors que les dérivés téréphtalates de sodium (Na_2-BDC) et de calcium (Ca-BDC) présentent des meilleures rétentions de capacité.

On peut citer également les études menées sur l'extension de l'aromaticité dans le but d'améliorer les performances électrochimiques (Figure I.16). Fédèle *et coll*. ont ainsi remplacé le benzène dans Li_2-BDC par un naphtalène (Li_2-NDC). Celui-ci présente une activité électrochimique réversible à un potentiel moyen de 0,8 V *vs.* Li^+/Li et une capacité de 176 mAh/g avec un régime de 2 lithium échangés en 1 heure. Cette extension d'aromaticité a permis d'améliorer la cinétique de la réaction électrochimique[81]. Une amélioration de régime de cyclage a également été démontrée lorsque le benzène est remplacé par une structure biphényle[81]. D'une manière générale, pour cette série de composés, l'amélioration

de la cinétique électrochimique est due à l'agrandissement de la distance entre les deux centres redox ce qui conduit à une meilleure stabilisation du radical. Ces résultats ont été confirmés encore une fois avec le remplacement du benzène par un pérylène donnant le sel de pérylènetétracarboxylate tétralithium (Li_4-PTC)[82–84]. Ce dernier matériau mélangé avec 40 % de carbone SP peut soutenir de hauts régimes de cyclage grâce à son système conjugué mais il n'est capable d'accepter que deux lithium, délivrant ainsi une capacité spécifique théorique de 118 mAh/g seulement à un potentiel de réduction de 1,1 V *vs.* Li^+/Li[84].



$Q_{théo}$ = 301 mAh/g (2 e^-/mol) **0, 90 V *vs.* Li^+/Li** **Li_2-BDC**

$Q_{théo}$ = 235 mAh/g (2 e^-/mol) **0, 80 V *vs.* Li^+/Li** **Li_2-NDC**

$Q_{théo}$ = 211 mAh/g (2 e^-/mol) **0, 70 V *vs.* Li^+/Li** **Li_2-BPDC**

$Q_{théo}$ = 237 mAh/g (4 e^-/mol) **1,10 V *vs.* Li^+/Li** **Li_4-PTC**

Figure I.16 : Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement des différents dérivés aromatiques cités.

Pour résumer, l'extension aromatique améliore la délocalisation de l'électron et donc la conductivité intrinsèque des carboxylates conjugués, ce qui se traduit par une amélioration de la cinétique d'insertion/désinsertion de lithium et la possibilité d'atteindre des régimes de cyclage électrochimique plus élevés. Néanmoins, cette amélioration conduit à une baisse de capacité spécifique théorique et à l'augmentation du potentiel de fonctionnement. D'autres structures de carboxylates conjugués avec un cycle hétéroatomique à la place d'un benzène ont été également étudiées et conduisent à une augmentation de potentiel comme le 2,5-pyrazinedicarboxylate de disodium (Na_2-PyzDC) qui présente deux atomes d'azote en position alpha par rapport au carboxylate. Celui-ci, est capable de fournir une capacité spécifique théorique de 253 mAh/g, mais présente un potentiel de réduction un peu élevé pour une négative, à 1.6 V *vs.* Li^+/Li, soit 700 mV de plus par rapport à celui de Li_2-BDC[74,85]. Dans le but de diminuer le potentiel redox, Lakraychi *et coll.*[86] ont rapporté un dérivé téréphtalate disubstitué en ortho : le sel dilithium 2,5-diméthyltéréphtalate (Li_2-DMT). Celui-ci, délivre une capacité spécifique de 160 mAh/g maintenue sur 50 cycles en utilisant

uniquement 20 % de carbone conducteur (SFG-44) et fonctionne à un potentiel moyen de 0,72 V *vs.* Li^+/Li soit 110 mV de moins que Li_2-BDC (Figure I.17) [86].

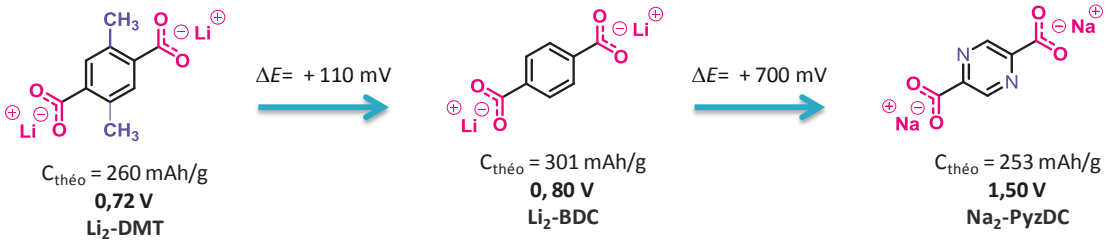
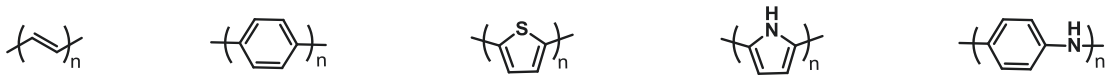


Figure I.17 : Mise en évidence de l'effet du substituant (à gauche) et de la nature du cycle aromatique (à droite) sur le potentiel redox.

III.3.Les matériaux organiques de type *p* en tant qu'électrodes

III.3.1.Les polymères conducteurs

La découverte du premier polymère semi-conducteur, le polyacétylène (PAc)[30,94,95] en 1977 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa a déclenché à l'époque un véritable engouement pour ce type de matériau. Leur activité électrochimique pour une potentielle utilisation comme électrode de batterie à été découverte dans un deuxième temps[87]. Suite à cette découverte, de nombreux polymères conjugués aromatiques ont été étudiés tels le poly(*para*-phénylène) (PPP)[88,89], le polythiophène (PT)[90], le polypyrrole (PPy)[91,92] et la polyaniline (PAni)[93,94] (Figure I.18). Leur structure est constituée de systèmes π conjugués avec une alternance de simples et doubles liaisons permettant ainsi la délocalisation des électrons le long du squelette et un transport efficace des charges au sein de ces matériaux.



$Q_{théo}$ = 144 mAh/g	$Q_{théo}$ = 141 mAh/g	$Q_{théo}$ = 82 mAh/g	$Q_{théo}$ = 136 mAh/g	$Q_{théo}$ = 295 mAh/g
3,5-4,0 V *vs.* Li^+/Li	**4,0-4,5 V *vs.* Li^+/Li**	**3,0-4,2 V *vs.* Li^+/Li**	**3,0-4,0 V *vs.* Li^+/Li**	**4,0-4,5 V *vs.* Li^+/Li**
PAc	**PPP**	**PT**	**PPy**	**Pani**

Figure I.18 : Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement des polymères cités

La plupart de ces polymères sont de type *p*, sauf pour le polyacétylène (PAc)[87,88] et le poly(para-phénylène) (PPP)[88,89] qui sont de type bipolaire. Ils ont cependant été utilisés

comme matériau d'électrode positive de type *p* en raison de leur potentiel redox relativement élevé (généralement situé entre 3,0 à 4,5 V *vs.* Li^+ /Li). Malgré l'attractivité de ces polymères, un processus de pré-dopage est néanmoins nécessaire pour les utiliser comme matériau d'électrode, seuls les polymères conducteurs pré-dopés pouvant présenter une conductivité électronique suffisamment élevée[95]. De plus, leurs capacités spécifiques théoriques restent limitées (< 150 mAh/g) sauf pour la polyaniline (PAni)[93,94] qui possède une capacité théorique de 295 mAh/g.

III.3.2.Les radicaux nitroxydes

Il y a une quinzaine d'années, l'apparition d'une nouvelle famille de polymères possédant un radical terminal stable a donné naissance aux batteries radicalaires organiques (ORB) sous l'impulsion de la société NEC et de l'équipe du professeur Nishide au Japon. Cette famille, possède les bonnes propriétés électrochimiques pour permettre la construction d'une batterie « dual-ion » « tout organique » ou de type Li-ion[96–99].

Le nitroxyde radicalaire est un composé naturellement stable qui n'a pas besoin de cycle aromatique pour stabiliser son radical libre. Ce système, généralement utilisé pour sa réactivité redox de type *p,* est capable de s'oxyder réversiblement en formant un oxoamonium à haut potentiel, mais il peut également, fonctionner en type *n* en formant un anion aminoxyle à bas potentiel (Figure I.19).

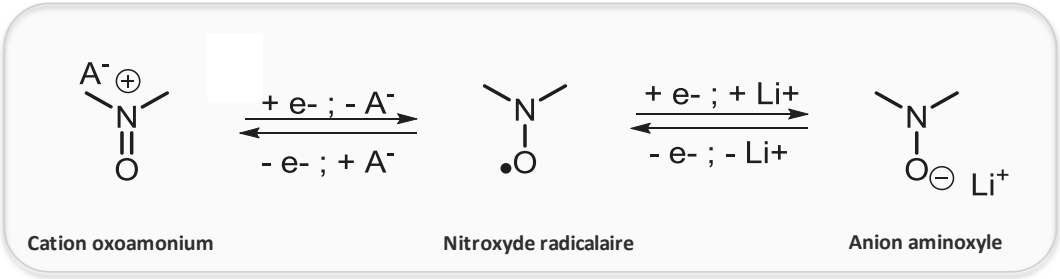


Figure I.19 : Réactivité chimique attendue de la fonction nitroxyde radicalaire qui présente une activité bipolaire

En raison de la stabilité du radical, les performances électrochimiques sont spectaculaires en termes de tenue en cyclage (généralement dépassant les 1000 cycles) et en cinétique électrochimique (extrêmement rapide grâce à son mécanisme à transfert

d'électrons, permettant de cycler à très haut régime). Différents polymères radicalaires ont été proposés par les groupes de Nakahara et Nishide. Le poly (2,2,6,6-tétraméthylpiperdinyloxy-4-yl méthacrylate) (PTMA) est le polymère le plus utilisé, car il possède un potentiel moyen de 3,5 V *vs.* Li^+/Li et une capacité spécifique théorique de 111 mAh/g avec une rétention de capacité (d'environ 63 %) pouvant dépasser les 1000 cycles[98]. Mais, en raison de leur très faible conductivité, ils nécessitent de grandes quantités d'additifs conducteurs (> 60 % en masse)[100].

III.3.3.Autres dérivés azotés

Les amines conjuguées ont démontré un grand intérêt comme matériaux d'électrode positive de batterie, en offrant la possibilité de fonctionner dans différentes technologies de batteries (Li, Na, K et Mg). Le mécanisme redox repose sur l'oxydation de l'amine vers un iminium avec la formation d'un cation compensé par un anion de l'électrolyte.

Le polytriphénylamine (PTPAn), permet de délivrer une capacité de 103 mAh/g à un des potentiels les plus élevés rencontrés jusqu'ici pour ce type de composé (3,8 V *vs.* Li^+/Li) avec une rétention de capacité de 87 % maintenue jusqu'à 1000 cycles à un régime de 20 C[101]. Une autre macromolécule (BPPF) constituée de motifs triazine a montré une réactivité de type bipolaire en acceptation d'anion et de cation[102,103]. Ce composé présente une cyclabilité remarquable pouvant aller jusqu'à 7000 cycles grâce à sa structure rigide et poreuse en forme de nid d'abeilles qui facilite le transport ionique[103] (Figure I.20-a).

Récemment, notre groupe a conceptualisé une structure amine conjuguée lamellaire, le 2,5-(dianilino) téréphtalate de dilithium (Li_2DAnT), fonctionnalisée en para par deux fonctions carboxylates pour renforcer l'insolubilité. Ce matériau est caractérisé par un potentiel moyen d'environ 3,20 V *vs*. Li^+/Li et possède une capacité spécifique théorique de 149 mAh/g. Malheureusement, la réaction est limitée à un seul électron, l'extraction du deuxième électron se traduit par une réaction d'exfoliation conduisant à la dissolution du dication au cours du cyclage (la Figure I.20-b illustre le mécanisme redox de ce type de composé). En étendant la partie aromatique d'amines conjuguées afin de limiter le phénomène de dissolution, notre équipe a également mis en lumière la réactivité électrochimique des amines primaires en proposant le 5,12 diaminorubicène (DARb). Cette

structure délivre une capacité de 115 mAh/g à un potentiel de fonctionnement d'environ 3,40 V *vs.* Li^+/Li.

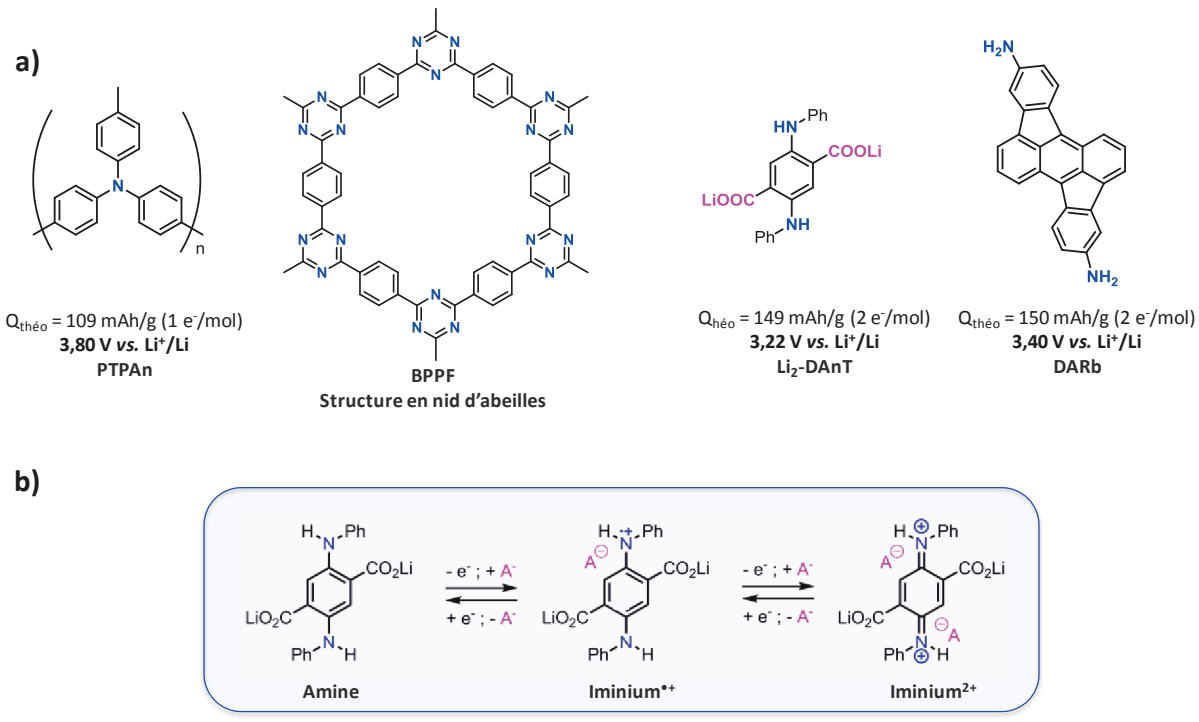
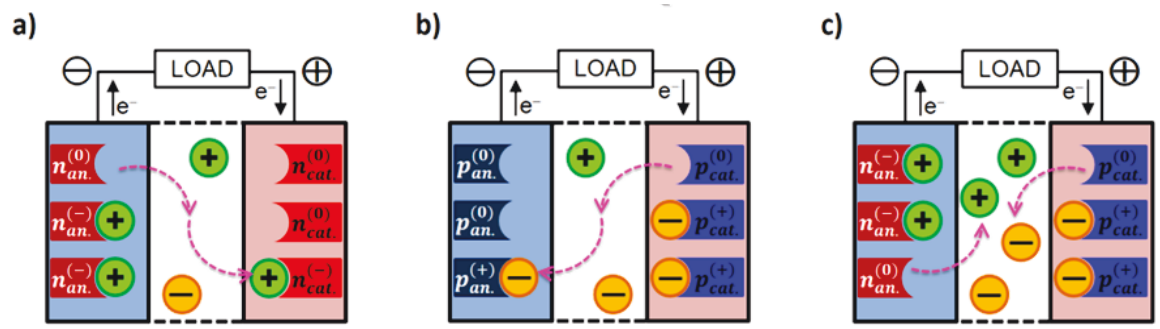


Figure I.20 : a) Structure, capacité théorique et potentiel moyen de fonctionnement de quelques dérivés azotés ; b) Réactivité chimique attendue d'une structure amine : le Li_2DAnT

Pour terminer ce survol de matériaux organiques d'électrodes rapportés dans la littérature, nous présentons dans la partie suivante, différentes combinaisons de matériaux organiques permettant de constituer une batterie « tout organique ».

IV.Les batteries « tout organique »

Les batteries « tout organique » pourraient s'imposer comme la technologie clé du stockage de l'énergie à faible coût. L'intérêt pour cette technologie est en grande partie due à la richesse de la littérature qui offre un large panel de matériaux organiques électroactifs capables de fonctionner en tant qu'électrode positives et/ou négatives et par conséquent des possibilités de combinaisons non moins riches. Ces batteries sont caractérisées par trois différents types d'assemblages en fonction de la nature du matériau actif choisi type *p* ou *n* (Figure I.5). Les différents assemblages sont représentés dans la figure ci-dessous.



« Rocking-chair » cationique
(Electrolyte : concentration constante)

« Rocking-chair » anionique
(Electrolyte : concentration constante)

« Dual-ion »
(Electrolyte : réservoir d'ions)

Figure I.21 : Principe de fonctionnement des différents assemblages. a) cellule « tout organique » mettant en jeu des matériaux d'électrodes organiques de type *n* (« rocking-chair » cationique) ; b) configuration symétrique mettant en jeu des matériaux d'électrodes organiques de type *p* (« rocking-chair » cationique) ; c) Configuration mixte qui implique à la fois des matériaux d'électrode de type *n* et *p* (« dual-ion »)[104]

IV.1.Batterie « tout organique » de type « rocking-chair » cationique

La première cellule « tout organique » de ce type a été rapportée par notre groupe en 2009[31]. Son fonctionnement est basé sur la propriété redox amphotère du Li_4-THQ qui est capable de fonctionner en tant qu'électrode positive à un potentiel moyen de 2,7 V *vs.* Li^+/Li et comme électrode négative à un bas potentiel de 1,8 V *vs.* Li^+/Li. L'assemblage d'une telle cellule de type « rocking-chair » cationique a conduit à une tension de sortie d'environ 1 V[31]. En 2013, notre équipe a rapporté un autre matériau amphotère, le dilithium (2,5-dilithium-oxy) -téréphtalate (Li_4-*p*-DHT)[7]. Ce matériau d'électrode possédant une double réactivité redox est capable de fonctionner comme électrode positive à un potentiel moyen de 2,55 V *vs.* Li^+/Li mais également comme électrode négative grâce à la fonction carboxylate se réduisant à bas potentiel (0,8 V *vs.* Li^+/Li)[7]. Chen et ses collaborateurs ont proposé par la suite une batterie symétrique (Li_4-p-DHT//Li_6-p-DHT) avec une tension de sortie d'environ 1,8 V, une densité d'énergie de 130 Wh/kg ainsi qu'une excellente rétention de capacité (jusqu'à 1000 cycles). Ces performances ne sont toutefois atteintes que lorsque les composés sont greffés sur du graphène[73,59]. Ce même groupe, a également publié son homologue sodé (Na_4-*p*-DHT). Ce premier prototype Na-ion fourni une tension de sortie

moyenne équivalente à celle de la version lithiée (~1,8 V) pour une énergie spécifique d'environ 65 Wh/kg[105].

Par ailleurs, une batterie lithium-ion à base de biomolécules renouvelables a été proposée par Hu et al[106] en utilisant l'émodine (une quinone naturelle) comme cathode et l'acide humique lithié comme anode. Cependant, lors du cyclage la capacité spécifique chute drastiquement en raison de la solubilité des matériaux d'électrodes dans l'électrolyte. A ce stade, Il est important de noter qu'une étape de pré-lithiation électrochimique de l'émodine est nécessaire avant l'assemblage final de la batterie[106]. De même, Gutel et ses collaborateurs[107] ont assemblé une cellule lithium-ion capable de fournir une tension moyenne de ~1,2 V avec une tenue en cyclage stable sur 200 cycles, en utilisant une version pré-réduite du pérylène tétracarboxylate de lithium avec une polyimide (PTCl) comme cathode[107]. Shaijumon et ses collaborateurs[108] ont proposé de coupler la polyimide *N, N'*-diamino-3,4,9,10-perylène tétracarboxylique comme électrode positive avec le disodium téréphtalate (Na_2TP) comme électrode négative. De nouveau, une étape de pré-sodiation électrochimique du Na_2TP est nécessaire avant l'assemblage de la batterie. Cette cellule a fourni une capacité initiale de 73 mAh/g pour une tension moyenne de cellule de ~1,35 V[108]. Très récemment, Li *et coll.* sont allés plus loin en associant le Na_2TP avec le matériau composite le poly (2,5-dihydroxy-p-benzoquinoyl sulfide) sodé (Na_2-PDHBQS)/rGO [109]. Le groupe de Chen s'inspire des travaux de notre équipe sur le Li_4-THQ[31] et construit le premier exemple de batterie potassium-ion organique basé sur le système $K_4C_6O_6$ / $K_2C_6O_6$[110]. Cette dernière affiche une tension de fonctionnement d'environ 1,1 V et une densité d'énergie de 35 Wh/kg[110].

En outre, Nishide, Oyaizu et coll[111] ont construit la première batterie de type *n* à base de polymère organique. Dans cette configuration, le cation alcalin a été remplacé par l'ion tétrabutylammonium. Ce prototype présente une tension de sortie très faible (0,6 V) mais fournit néanmoins des performances électrochimiques remarquables. 90 % de la capacité de départ est maintenue à un régime de 150C. Récemment, Sjödin et ses collaborateurs[112] ont assemblé la première batterie H-ion « tout organique » utilisant du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) fonctionnalisé soit avec de la p-benzoquinone pour la cathode ou de la dihydroxyanthraquinone pour l'anode. Ce système fonctionne grâce à un électrolyte original à base de triflate de pyridinium protoné.

Cathode	Anode	Assemblage	<*E*> (V)	Densité d'énergie (Wh/kg) ; capacité spécifique (mAh/g)	Electrolyte	Réfs
Li_2-THQ	Li_6-THQ	Li-ion	1,0	- ; -	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC 1:1 (v/v)	31
Li_2-*p*-DHT	Li_6-p-DHT	Li-ion	1,8	130 ; 225 *(a)	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC 1:1 (v/v)	73
Na_2-*p*-DHT	Na_6-*p*-DHT	Na-ion	1,8	65 ; 198 *(a)	1 M $NaClO_4$ dans EC : MC 1:1 (v/v)	105
Emodin	acide humique lithié	Li-ion	1,5	- ; 127 *(b)	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC 1:1 (v/v)	106
PTCI	Li_4-PTC	Li-ion	1,2	32 ; 78 *(b)	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC : EMC 1 : 1 : 1 (v/v/v)	107
PTCI	Na_2-BDC	Na-ion	1,35	-; 73	1 M $NaPF_6$ dans PC	108
$K_2C_6O_6$	$K_4C_6O_6$	K-ion	1,1	35 ; 70 *(b)	1,25 M KPF_6 dans DME	110
Na_2-PDHBQS) / rGO	Na_2-BDC	Na-ion	1,1	- ; 210	1 M $NaClO_4$ dans tetraglyme	109
poly(galvinoxyls tyrene) pré-réduit	poly[4(nitronyl nitroxyl)styren e)]	R_4N-ion	0,6	- ; 29	0,1 M n-Bu_4NClO_4 +0,01 M n-Bu_4NOH dans CH_3CN	111
PEDOT-*p*-benzoquinoe	PEDOT-dihydroxyanth raquinone	H-ion	0,5	- ; 103 *(a)	2-fluoropyridinium triflate : 2-fluroropyridine 1 : 1	112

Tableau I.3 : Présentation de quelques grandeurs caractéristiques de différentes batteries « tout organique » de type « rocking-chair » cationique rapportées dans la littérature. (*capacité spécifique calculée par rapport à la masse active de l'anode a), de la cathode b))

IV.2.Batterie « tout organique » de type « rocking-chair » anionique

La configuration « rocking-chair » anionique (Figure I.21-b) consiste à assembler un matériau d'électrode positive de type *p* capable d'accepter un anion ou plus à haut potentiel, et d'un autre matériau pour l'électrode négative, également de type *p* capable de libérer un anion ou plus à bas potentiel, cette configuration permet de maintenir une concentration d'électrolyte constante durant la charge et la décharge de la batterie.

À ce jour, de telles cellules sont plus rares puisque les composés de type *p* sont naturellement caractérisés par un potentiel redox très élevé (généralement entre 3,0 et

4,5 V *vs.* Li^+/Li, à l'exception des dérivés viologéniques) et se heurtent donc aux problèmes de stabilités des électrolytes existants. Lee *et coll*. ont étudié dans les années 1990 la cellule polypyrrole / polyaniline (PAni) puis la cellule complète symétrique PAni / PAni, mais les résultats rapportés étaient insatisfaisants[113]. En 2013, Palmore et ses collaborateurs[114] ont assemblé une cellule avec une électrode négative à base de viologène (4,4'-bipyridine) greffé sur un polypyrole et une polypyrrole dopé avec l'acide 2,2'-azino-bis- (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) du côté de l'électrode positive. Cependant, cette batterie présente une très faible capacité (16 mAh/g) et une faible tension de cellule (1,0 V). Le groupe de Yao a quant à lui proposé la combinaison du poly (*N*-vinylcarbazole) comme électrode positive face à un polymère de viologène (poly (1,1'-pentyl-4,4')-bipyridinium dihexafluorophosphate) comme électrode négative[115]. Les performances électrochimiques de cette dernière apparaissent bien meilleures que celles de la version de Palmore *et coll.*[114] soit une capacité spécifique de 100 mAh/g et une tension de cellule d'environ 1,8 V[115].

Cathode	Anode	Assemblage	<*E*> (V)	Densité d'énergie (Wh/kg) ; capacité spécifique (mAh/g)	Electrolyte	Réfs
polypyrrole dopé	Polypyrole-viologène	ClO_4-ion	1,0	15 ; 16	0,2 M $LiClO_4$ dans CH_3CN	114
poly (N-vinylcarbazole)	$(PF_6^-)_2$-poly (viologène)	PF_6-ion	1,8	- ; 100 *(b)	1 M n-Bu_4NPF_6 dans PC	115

Tableau I.4 : Présentation de grandeurs caractéristiques de différentes batteries « tout organique » de type « rocking-chair » anionique rapportées dans la littérature. (*capacité spécifique calculée par rapport à la masse active de la cathode b)

IV.3.Batterie « tout organique » de type « dual-ion »

Par définition, la configuration « dual-ion » est celle qui implique à la fois l'acceptation/libération des deux ions constituant le sel d'électrolyte (cation et anion) lors du fonctionnement de la cellule électrochimique, c'est-à-dire lors de la décharge de l'accumulateur par exemple : l'acceptation de l'anion de l'électrolyte par le matériau d'électrode positive de type *p* à l'état réduit simultanément à l'acceptation d'un cation par le matériau d'électrode négative de type *n* à l'état oxydé (Figure I.21-c). Dans ce système, l'électrode positive est toujours un matériau de type *p* (en raison de leur potentiel élevé)

associé à une électrode négative de type *n*. De plus, dans cette configuration, l'électrolyte joue à la fois le rôle de conducteur ionique et de réservoir des ions pour la compensation de charge dans les matériaux d'électrode.

Le premier exemple rapporté dans la littérature pour ce type d'assemblage, remonte aux années 1980 et fait suite à la découverte des polymères conducteurs. MacDiarmid, Heeger et ses collaborateurs ont ainsi décrit la première batterie « tout organique » de ce type en 1981 en considérant le dopage électrochimique réversible du polyacétylène (PAc) de type bipolaire [116]. Cependant, ce travail démontrant la faisabilité d'un tel concept, ne mentionne pas les performances électrochimiques. Plus tard, des cellules complètes à base de polythiophène (PT) ont été fabriquées par Inuishi et ses collaborateurs, présentant une densité d'énergie d'environ 90 Wh/kg[117].

Suite à la découverte de l'activité électrochimique des nitroxydes radicalaires, Nishide *et coll.*[118] ont proposé le poly (galvinoxylstyrène) comme polymère redox de type *n* et ont utilisé le poly (norbornène TEMPO-substitué) comme type *p*. Cette configuration a donné une activité électrochimique intéressante puisque 60 % de la capacité initiale est conservée après 250 cycles à un régime de 10C. Plus tard, ce même groupe[111] a utilisé le poly [4 (nitronylnitroxyl) styrène] pour assembler une cellule symétrique. Cette dernière présente une cyclabilité intéressante jusqu'à 250 cycles à un régime de 60C. Deng *et coll.*[119] ont assemblé une « dual-ion » « tout organique » à faible coût (PF_6^-/Na^+) avec du poly (triphénylamine) comme matériau de type *p* et du poly (sulfure d'anthraquinonyle) (PAQS) comme type *n*. La même électrode négative a également été utilisée par Cao et ses collaborateurs[120] face à une poly (aniline /*o*-nitroaniline). Par la suite, le groupe de Yang a proposé d'assembler la poly (triphénylamine) avec le poly (3,4-dihexylthiophène)[121]. Dans une autre étude, ce groupe a exploité la différence de potentiel entre le dopage p et de n dans le poly (paraphénylène) pour assembler une cellule symétrique[89]. Cependant, ce type de cellule présente des courbes de cyclage qui ressemblent au profil électrochimique d'un supercondensateur. Une autre batterie « dual-ion » constituée de poly (2-vinylthianthrène) comme matériau de positive et de poly (2-méthacrylamide-tétracyanoanthraquinodiméthane) comme matériau de négative a également été étudiée par le groupe de Schubert [122]. Bien que la tension de sortie ne soit que de 1,35 V, cette cellule a pu maintenir 70 % de sa capacité initiale après 250 cycles. Très récemment, Dong *et*

coll.[54] ont pu faire fonctionner à très basse température une batterie « dual-ion » à base de poly (triphénylamine) et de polyimide dérivé du dianhydride 1,4,5,8-naphtalènetétracarboxylique (NTCDA) en utilisant un électrolyte à base d'acétate d'éthyle (LiTFSI 2 M) qui présente une conductivité ionique suffisamment élevée jusqu'à -70 °C.

Cathode	Anode	Assemblage	<*E*> (V)	Densité d'énergie (Wh/kg) ; capacité spécifique (mAh/g)	Electrolyte	Réfs
PAc	PAc	(ClO_4^-/*n*-Bu_4N^+; BF_4^-/*n*-Bu_4N^+)	3,7 2,5	- ; -	0,5 M *n*-Bu_4NClO_4 dans PC; 0,3 M *n*-Bu_4NBF_4 in THF	116
PT	PT	(BF_4^-/*n*-Bu_4N^+)	3,1	- ; 93	0,2 M *n*-Bu_4NBF_4 dans CH_3CN	117
poly (norbornène TEMPO-substitué)	poly (galvinoxylstyrène)	(ClO_4^-/*n*-Bu_4N^+)	0,66	22 ; 32	0,5 M *n*-Bu_4NClO_4 +0,01 M *n*-Bu_4NOH dans CH_3CN	118
poly [4 (nitronylnitroxyl) styrène]]	poly [4 (nitronylnitroxyl) styrène]]	(ClO_4^-/*n*-Bu_4N^+)	1,3	- ; 44	0,5 M *n*-Bu_4NClO_4 +0,01 M *n*-Bu_4NOH dans CH_3CN	111
poly (triphénylamine)	PAQS	(PF_6^-/Na^+)	1,8	92 ; 200 *(a)	$NaPF_6$ saturé DME : DOL 1 : 1 (v/v))	119
poly (aniline / *o*-nitroaniline)	PAQS	(ClO_4^-/Na^+)	1,7	-; 200 *(a)	5 $\%_{mol}$ $NaClO_4$ dans un électrolyte de cristaux plastiques	116 104
poly (triphénylamine)	poly (3,4-dihexylthiophène	(PF_6^-/Li^+)	2,35	- ; 250 *(a)	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC : EMC 1 : 1 : 1 (v/v/v)	121
poly (paraphénylène)	poly (paraphénylène)	(PF_6^-/Li^+)	3,0	- ; 153 *(a)	1 M $LiPF_6$ dans EC : DMC : EMC 1 : 1 : 1 (v/v/v)	89
poly (2-vinylthianthrène)	poly (2-méthacrylamide-tétracyanoanthraquinodiméthane)	(ClO_4^-/Li^+)	1,35	- ; 105 *(b)	1 M $LiClO_4$ dans EC : DMC 3 : 7 (v/v)	122
triphénylamine	NTCDA	($TFSI^-$/Li^+)	1,2	33 ; 90 *(a)	2 M LiTFSI dans ethyl Acetate (- 70 °C)	54

Tableau I.5 : Grandeurs caractéristiques de différentes batteries « tout organique » de type « dual-ion » rapportées dans la littérature. (*capacité spécifique calculée par rapport à la masse active de l'anode a), de la cathode b)).

En résumé, le recours à des matériaux d'électrode organiques est une des solutions qui permettrait de stocker l'énergie à plus faible coût et a priori avec un faible impact environnemental. Certains des matériaux évoqués plus haut présentent d'ailleurs des rétentions de capacité remarquable et ce, à des régimes élevés.

Cependant, jusqu'à présent il n'existe toujours pas de batteries lithium-ion avec une architecture « tout organique » commerciale. Deux principaux verrous y font obstacle et sont la cause de la dégradation des performances de ce type de technologie : D'une part, la dissolution des matériaux organiques dans les électrolytes aprotiques, d'autre part, la faible conductivité électronique des matériaux organiques. De plus, les configurations existante offrent des tensions de sortie trop faibles, ce qui entrave la commercialisation de batteries organiques compétitives face à la technologie disponible.

Dans ce projet de recherche doctoral, nous avons donc entrepris d'identifier et de développer de nouveaux matériaux d'électrode organiques, suivant les axes qui paraissent les plus prometteurs :

- Concevoir une batterie Li-ion « tout organique » de type « rocking-chair » cationique (Li-ion) capable d'offrir une tension de sortie d'au moins 2,5 V pour se rapprocher de l'état de l'art des batteries Li-ion inorganiques.

- Concevoir une batterie de type « rocking-chair » anionique (Anion-ion) mettant en jeu un dérivé de viologène en tant qu'électrode négative et une amine conjuguée en tant qu'électrode positive.

- Développer des matériaux de type bipolaire possédant à la fois une fonction de type *p* et une fonction de type *n*.

Le chapitre suivant va traiter l'influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle.

Chapitre II : Influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle

I.Introduction

À l'instar des batteries Li-ion conventionnelles, développer des accumulateurs organiques Li-ion à forte densité d'énergie nécessite (notamment) l'usage de matériaux d'électrode positive lithiés capables de désintercaler réversiblement des ions lithium à un potentiel suffisamment anodique. On peut se donner comme valeur $E \geq 3{,}4$ V *vs.* Li^+/Li à minima pour rivaliser potentiellement avec le matériau d'insertion $LiFePO_4$. Or, malgré l'intensification des recherches dédiées aux batteries organiques, peu d'études se sont attachées à cette prérogative. La quasi-totalité des matériaux d'électrode positive rapportés dans la littérature le sont dans leur état chargé (état complètement oxydé dépourvu de lithium) ce qui nécessite d'utiliser en cellule complète une électrode négative déjà lithiée ce qui n'est jamais réalisée à l'échelle commerciale. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, notre groupe a proposé dès 2009 un premier matériau d'insertion organique issu de ressources renouvelables qui est préparé directement dans son état lithié : le sel tétralithié de la tétrahydroxybenzoquinone (Li_4-THQ)[123]. Ce matériau amphotère redox a même permis la réalisation à l'échelle du laboratoire de la première batterie Li-ion « tout organique » « renouvelable » mais qui présentait cependant une tension de sortie limitée de l'ordre de 1,0 V (Figure II.1).

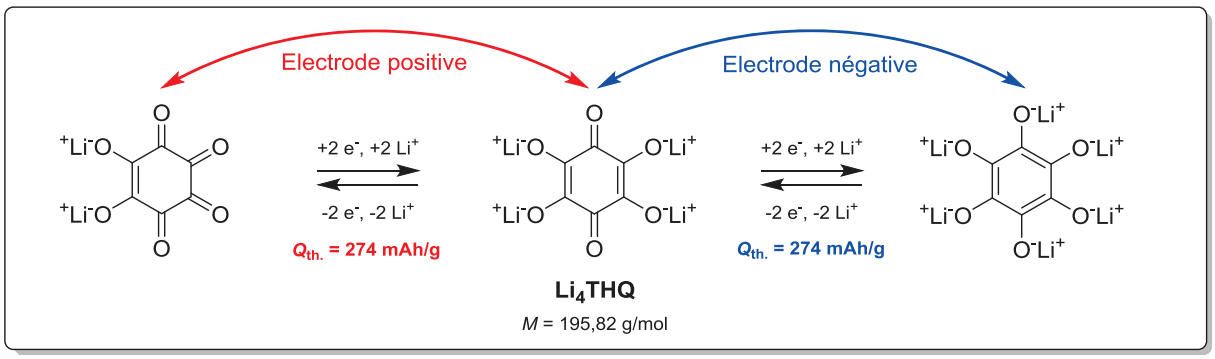


Figure II.1 : Réactivité électrochimique de la tétrahydroxybenzoquinone (Li_4-THQ)

L'observation de cette activité électrochimique réversible à l'état solide des groupements π-conjugués Li-phénolate (C–OLi) couplée à la découverte durant cette même période de celle des fonctions carboxylates à bas potentiel (~0,8 V *vs.* Li^+/Li)[124] dans le sel de

dilithium téréphtalate (noté classiquement Li_2-BDC pour dilithium benzenedicarboxylate, ont incité notre groupe à étudier par la suite le (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de dilithium (noté Li_4-*p*-DHT) comme matériau d'électrode capable, en principe, d'afficher aussi une double réactivité électrochimique (à haut et bas potentiel) propice à l'élaboration d'une batterie « tout organique » en configuration symétrique[7] (Figure II.2).

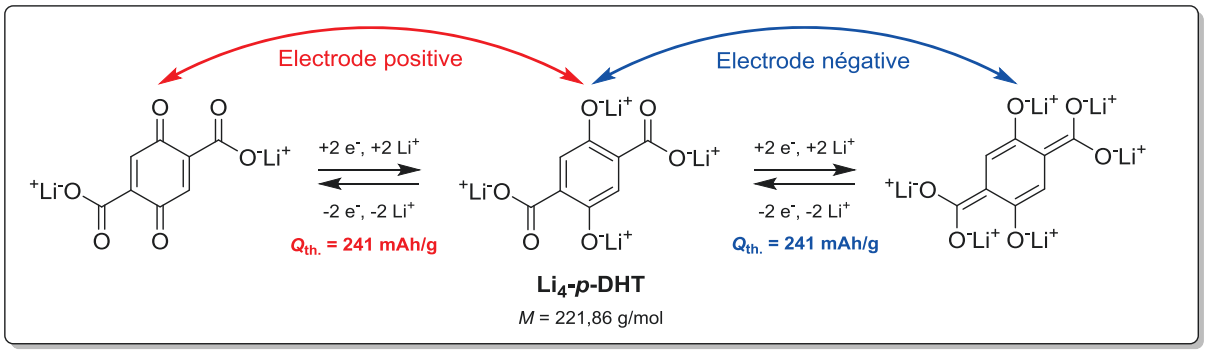


Figure II.2 : Réactivité électrochimique du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de dilithium (Li_4-*p*-DHT)

En particulier, l'unité hydroquinone dilithiée de cette structure est capable de remplir les fonctionnalités attendues pour le rôle d'électrode positive à l'instar du composé Li_4-THQ en s'oxydant réversiblement avec désinsertion de lithium concomitant mais pour un potentiel moyen observé de 2,55 V *vs.* Li^+/Li[7]. Expérimentalement, cette valeur de potentiel s'est avérée trop faible au vu de notre but ($E \geq 3,4$ V *vs*. Li^+/Li) tout en n'assurant pas, *de facto*, une stabilité à l'air suffisante du matériau. En effet, le composé Li_4-*p*-DHT s'oxyde spontanément et très rapidement à l'air ambiant[7] ce qui est d'ailleurs souvent le cas lorsque le potentiel de fonctionnement d'un matériau d'électrode est inférieur à 3,0 V *vs*. Li^+/Li. Toutefois, compte tenu des potentialités offertes par cette structure organique singulière, notre équipe a cherché à augmenter cette valeur de potentiel en jouant naturellement sur les effets électroniques. L'approche première proposée en 2014 a consisté à tirer profit de résultats connus de longue date en électrochimie moléculaire (en solution) pour lesquels une augmentation du potentiel se produit lors du passage de l'isomère *para* à l'isomère *ortho*[125] pour le système benzoquinone/hydroquinone. À cette fin, une adaptation de la voie de synthèse du composé Li_4-*p*-DHT a été réalisée pour préparer le dilithium (2,3-dilithium-oxy)-téréphtalate, noté Li_4-*o*-DHT[6]. Comme attendu sur le plan électrochimique, ce régioisomère a également affiché une excellente stabilité en cyclage en demi-cellule avec un

gain de +300 mV par rapport à l'isomère *para*[7], soit un potentiel de fonctionnement moyen de 2,85 V *vs*. Li^+/Li restant cependant toujours insuffisant.

Dans le but d'augmenter encore cette valeur de potentiel en charge (délithiation électrochimique), nous avons choisi dans le cadre de ce travail de thèse d'étudier l'influence de la nature chimique du cation spectateur qui compense les charges négatives des fonctions carboxylates sur les propriétés électrochimiques du système π-conjugué Li-phénolate (C–OLi) en repartant plutôt de la structure de type *p*-DHT que de l'isomère *ortho* pour deux raisons. Tout d'abord, la chimie du *p*-DHT avec différents cations métalliques est bien connue dans la littérature (typiquement dans le cas des MOFs[126–128]) ce qui n'est pas le cas de son homologue *o*-DHT, ensuite l'acide 2,5-dihydroxytérépthalique (H_4-*p*-DHT) est commercial. En bref, cela revient à étudier l'effet d'une substitution cationique dans ce type de structure organique menant à l'écriture formellement suivante :

$$\mathbf{M_{2/n}^{n+}(Li_2) - \boldsymbol{p} - DHT}$$

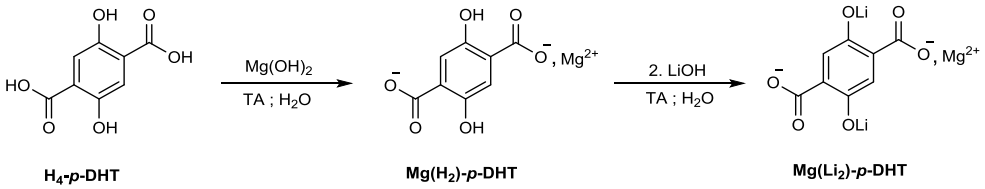
Pour éviter des complications électrochimiques, nous avons choisi des cations métalliques M^{n+} électrochimiquement inactifs. Les cations alcalins et alcalino-terreux se sont donc naturellement imposés pour cette étude en éliminant cependant le béryllium pour des raisons de toxicité alors que son usage aurait certainement permis d'atteindre un potentiel de fonctionnement d'environ 4,2 V *vs*. Li^+/Li comme nous l'expliquerons en fin de chapitre.

De manière plus explicite, nous rapportons dans ce deuxième chapitre la synthèse, les caractérisations ainsi que les performances électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium ($Mg(Li_2)$-*p*-DHT), de calcium ($Ca(Li_2)$-*p*-DHT), de baryum ($Ba(Li_2)$-*p*-DHT) et de disodium ($Na_2(Li_2)$-*p*-DHT) en comparaison du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de dilithium précédemment étudié. Ce dernier, noté jusqu'ici Li_4-*p*-DHT sera dans la suite de ce travail noté $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT pour des raisons d'homogénéité. L'articulation de ce chapitre se focalisera en premier sur le composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT qui apparaît comme le plus prometteur en tant que matériau d'électrode positive lithié haut potentiel ; la justification théorique suivra ensuite en comparant les propriétés électrochimique en charge des composés $M_{2/n}^{n+}(Li_2) - p - DHT$ avec M^{n+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^+, Na^+. Suivra ensuite une étude dédiée à la mise en évidence du fonctionnement de cette famille de matériaux $M_{2/n}^{n+}(Li_2) - p - DHT$ à

haut potentiel à seulement 50% de la capacité théorique attendue ; en d'autres termes seul un ion lithium peut être extrait de manière réversible à l'état solide par unité formulaire sur les deux attendus comme montré sur la Figure II.2. Enfin, ce chapitre s'achèvera par l'assemblage d'une cellule symétrique « tout organique » capable de fournir une tension de sortie supérieur à 2,5 V.

II.Le composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT comme matériau d'électrode lithié haut potentiel

Pour l'obtention du sel mixte $Mg(Li_2)$-*p*-DHT, nous avons cherché à mettre en œuvre une nouvelle réaction de synthèse organique respectueuse de l'environnement. Cette réaction à lieu à température ambiante, dans l'eau en présence d'un équivalent de $Mg(OH)_2$ dans un premier temps puis, en présence de deux équivalents de LiOH.



H_4-*p*-DHT — $Mg(H_2)$-*p*-DHT — $Mg(Li_2)$-*p*-DHT

Schéma II.1 : Stratégie de synthèse de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT

II.1.Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire $Mg(H_2)$-*p*-DHT (hydrate)

II.1.1.Synthèse

La neutralisation des deux fonctions carboxyliques de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (H_4-*p*-DHT) a été conduite pendant 48 h à température ambiante dans l'eau ultra pure en présence d'une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), sous atmosphère ambiante. Après évaporation de l'eau sous pression réduite on obtient un solide soit sous forme de poudre soit sous forme de monocristaux (dans le cas d'un vide contrôlé) de couleur vert pâle avec un rendement quantitatif.

II.1.2.Caractérisations structurales des monocristaux

Les monocristaux de l'intermédiaire ont été obtenus par une évaporation lente sous pression réduite (2 h à 200 mbar puis 2 h à 100 mbar et en fin à 50 mbar jusqu'au séchage) à 50 °C du milieu réactionnel contenant 400,7 mg de l'acide H_4-*p*-DHT et 118,3 mg de la base $Mg(OH)_2$ dans 50 mL d'eau ultra pure.

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées par Éric Quarez sur un diffractomètre de type Bruker-Nonius Kappa CCD. Le tube de rayons X équipé d'une anticathode de Mo génère un faisceau de RX monochromaté au moyen d'une lame de graphite (λ Mo K_α = 0,71073 Å). La collecte des données et la résolution de la structure ont été obtenues *via* les logiciels SHELX[129] et JANA2006[130].

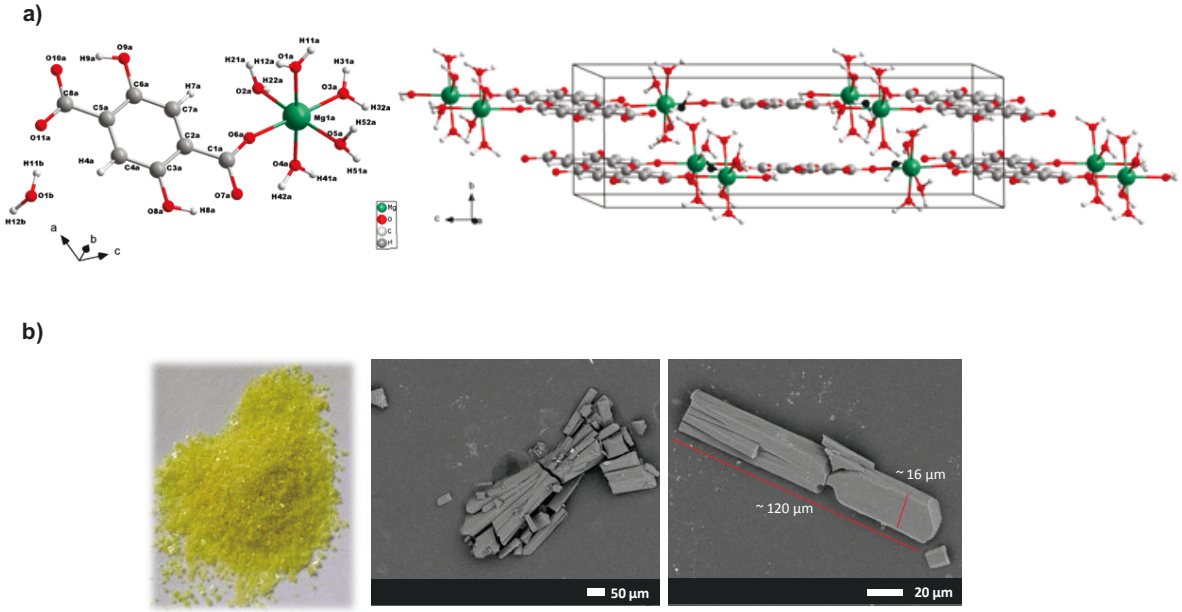


Figure II.3 : a) Structure cristalline de la phase Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$·H_2O ; b) Photo optique et clichés obtenus par MEB des monocristaux de Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$·H_2O

La structure comprend cinq molécules d'eau coordinnées au cation Mg^{2+} liant les unités *p*-DHT entre elles, plus une molécule d'eau supplémentaire située en dehors de l'espace inter-feuillet (Figure II.3-a). La même phase issue d'une voie de synthèse différente a été récemment publiée par Henkelis *et coll.*[131]. Les clichés obtenus par MEB de cette phase hexahydratée montrent une morphologie sous forme de blocs rectangulaires qui font environ 120 µm de long et 16 µm de largeur (Figure II.3-b).

II.1.3.Caractérisation de la poudre

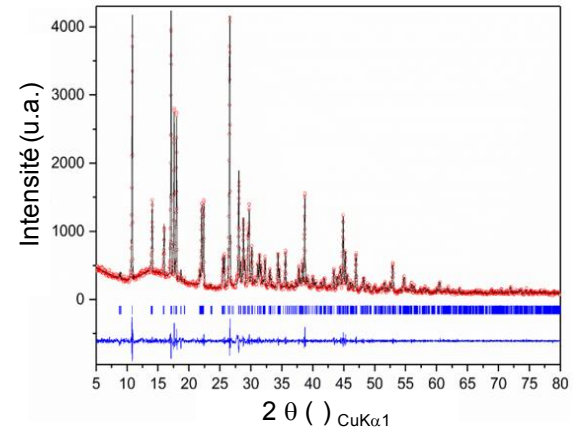
Dans le but de synthétiser cet intermédiaire en grande quantité, nous avons réduit le temps de séchage sous pression réduite (de 50 à 25 mbar pendant 4 h) à 50 °C. Expérimentalement, nous avons 5,20 g de l'acide H_4-*p*-DHT et 1,53 g de la base $Mg(OH)_2$

dans 500 mL d'eau ultra pure. Cette méthode permet d'obtenir la phase $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ sous forme de poudre comme nous l'avons vérifié au moyen des différentes techniques ci-après.

II.1.3.1.Affinement le Bail des paramètres de maille de la poudre

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées sur un diffractomètre poudre de type Bruker D8 Advance opérant en géométrie Bragg Brentano. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire (2θ) allant de 5 ° à 80 ° avec un pas de 0.016 ° et un temps de comptage de 1,2 seconde par pas. Ainsi, nous avons pu effectuer l'affinement le Bail des paramètres de maille à l'aide du logiciel Fullprof[132]. La Figure II.4 représente le diffractogramme de la poudre et l'affinement Le Bail des paramètres de maille en partant des paramètres de maille obtenus sur monocristal de $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$. L'affinement montre que toutes les raies de diffraction sont indexées dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (Figure II.4-a). Les valeurs des paramètres de maille, de $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ monocristal et sous forme de poudre, sont répertoriées dans le tableau (Figure II.4-b).

a)



b)

	Monocristal	Poudre
Temperature (K)	295	295
M ($g.mol^{-1}$)	328,52	328,52
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	10,1941(7)	10,1898(4)
b (Å)	6,6984(7)	6,7003(2)
c (Å)	20,7621(19)	20,7524(7)
β (°)	103,624(8)	103,6159(18)
V ($Å^3$)	1377,8(2)	1377,05(8)
Z ; Z'	4 ; 1	4 ; 1

Figure II.4 : a) Diffractogramme poudre et affinement le Bail de la phase $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ mesuré à 295 K ; b) Comparaison des paramètres de maille obtenus après affinement sur monocristal et sur poudre

Les valeurs des paramètres de maille de $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ sous forme de monocristaux et sous forme de poudre sont tout à fait comparables et en bon accord avec

les données publiées par Henkelis *et coll* [131]. Il a donc été possible de repréparer en grandes quantités sous forme de poudre la phase obtenue sous forme de monocristal.

II.1.3.2.Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC)

Nous avons également réalisé une analyse thermogravimétrique sur la poudre, de la température ambiante (25 °C) à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min sous flux d'argon. L'analyse est présentée sur la Figure II.5. On observe une perte de masse de 58 % de la masse initiale qui est échelonnée sur trois zones correspondant à trois phénomènes thermiques :

- Une perte de masse de 24 % entre 80 et 110 °C associée à un phénomène endothermique correspondant au départ de 4,2 molécules d'eau ;
- Une perte de masse de 10 % entre 130 et 180 °C associée à un phénomène endothermique correspondant au départ de 1,8 molécule d'eau ;
- Une dernière perte de masse de 24 % entre 300 et 500 °C associée à un phénomène exothermique relatif à la décomposition de la molécule.

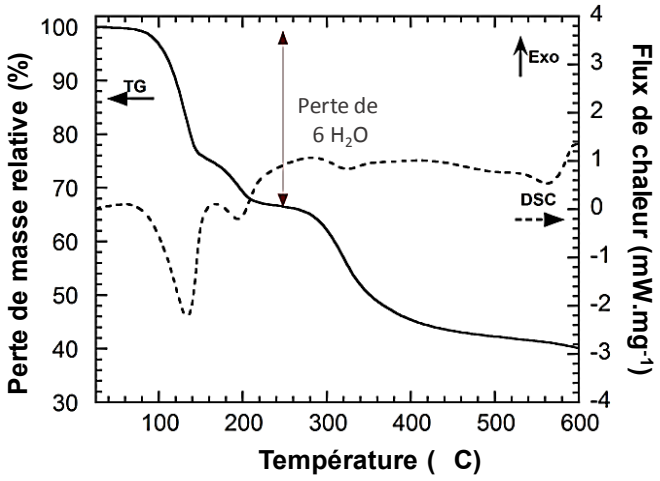


Figure II.5 : Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$) enregistrées sous flux d'argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}

II.1.3.3.Analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{13}C CP-MAS

L'étude par RMN du solide ^{13}C CP-MAS (Cross-Polarization–Magic Angle Spinning) permet de comparer directement le sel de magnésium avec l'acide correspondant H_4-*p*-DHT et donc de confirmer la déprotonation. Elle permet également d'observer la dissymétrie de la molécule $Mg(H_2)$-p-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$. Le spectre obtenu en utilisant la technique CP-MAS avec une vitesse de rotation fixée à 11 kHz est présenté dans la Figure II.6.

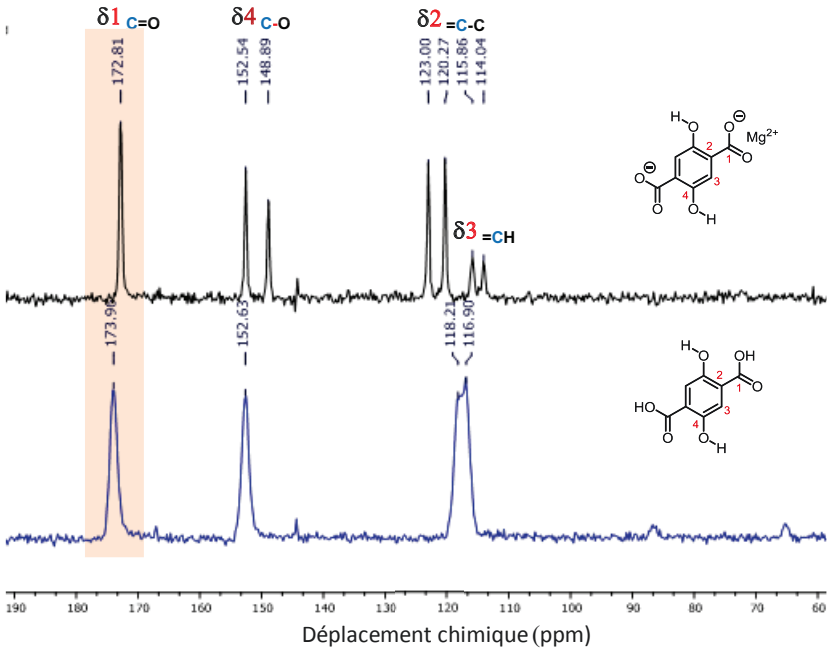


Figure II.6 : Spectre RMN ^{13}C en phase solide mesuré en mode CP-MAS de la phase $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ à une vitesse de rotation de 11 kHz

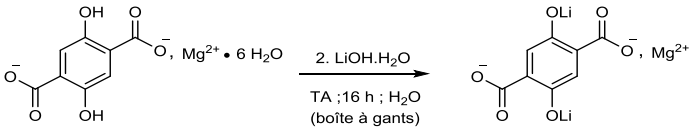
Les spectres RMN ^{13}C présentés sur la Figure II.6 montrent un léger blindage des signaux des atomes de carbone relatifs à la fonction carbonyle passant de 174 ppm pour l'acide carboxylique (spectre bleu) à 173 ppm pour le sel de magnésium (spectre noir) suite à la déprotonation de l'acide carboxylique qui induit un changement de la densité électronique du centre carbonyle). Il est aussi possible d'identifier un dédoublement de signaux pour les pics des atomes de carbone aromatiques qui suggère une dissymétrie moléculaire à l'état solide ce qui est conforme avec la résolution de structure. L'absence des résonances caractéristiques de l'acide dans le spectre du sel de magnésium confirme que la réaction est complète ou fournie au moins 95 % du produit souhaité.

Ce sel organique hexahydraté sous forme de poudre a également été caractérisé par analyses élémentaires, mesure par FTIR et spectroscopie RMN liquide (Annexe II. Figure 1 à 6). Celui-ci est engagé directement dans l'étape suivante sans passer par une étape de désolvatation (consistant en la déprotonation des OH phénoliques).

II.2.Synthèse et caractérisations de Mg(Li_2)-*p*-DHT

II.2.1.Synthèse

Le sel magnésium (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate (noté Mg(Li_2)-*p*-DHT) peut être obtenu par une simple lithiation de l'intermédiaire magnésium dicarboxylate correspondant. Toutefois, malgré plusieurs tentatives sous atmosphère ambiante ou inerte (Ar), la déprotonation des groupements –OH phénoliques conduit à un sel lithié impur caractérisé par la présence de sous-produits issus de l'auto-oxydation du *p*-DHT. Pour pallier à ce problème, nous avons procédé à la synthèse de Mg(Li_2)-*p*-DHT en boite à gants avec une teneur en dioxygène inférieur à 0,1 ppm. La réaction a été conduite pendant 16 h à température ambiante dans de l'eau ultra-pure préalablement dégazé sous atmosphère d'argon en présence d'une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de lithium monohydrate ($LiOH·H_2O$). Le séchage sous vide (~30 mbar, 48 h) en boite à gants de la solution hétérogène de couleur jaune conduit à terme à une poudre orange du composé recherché mais sous forme d'un hydrate comme justifié ci-après.



Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$▪H_2O **Mg(Li_2)-*p*-DHT▪xH_2O**

Schéma II.2 : Synthèse du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT·xH_2O

II.2.2.Caractérisations de la poudre

II.2.2.1.Analyse gravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage couplée à un spectromètre de masse (TG-DSC-MS)

La réaction de déprotonation des –OH phénoliques en présence de deux équivalents de d'hydroxyde de lithium monohydrate ($LiOH{\cdot}H_2O$) conduit à un hydrate de Mg(Li_2)-*p*-DHT. La quantité d'eau a été confirmée par analyse gravimétrique (TG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplée à un spectromètre de masse (MS) sous air et sous atmosphère inerte (Figure II.7).

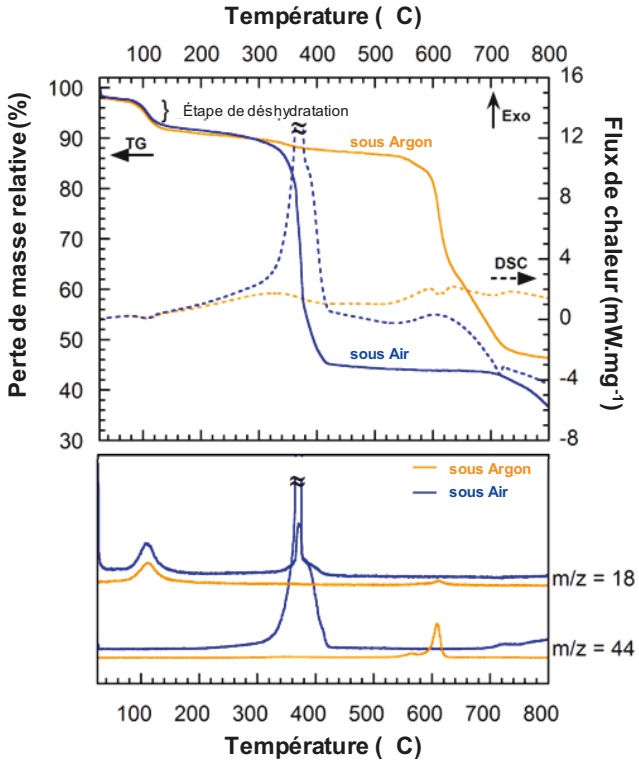


Figure II.7 : Courbes de TG-DSC-MS couplées caractéristiques du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O obtenues sous flux d'argon (courbes oranges) et sous flux d'air (courbes bleues) avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}

Les courbes de thermogravimétrie TG et de DSC, mesurées sous argon ou sous air, montrent une première perte de masse de ~8,2 % à 100 °C, associée à un phénomène endothermique, correspondant au départ par unité formulaire de 1,2 molécules d'eau détectées par la spectroscopie de masse couplée à l'analyse thermogravimétrique donnant lieu à la formule chimique suivante : Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2 H_2O. Les pertes de masse associées

aux phénomènes exothermiques localisées à 350 °C (sous air) et à 600 °C (sous argon) sont attribuées à la décomposition thermique du composé. Il faut noter que le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT (anhydre) présente une stabilité thermique jusqu'à environ 250 °C sous air, ce qui est un facteur important au niveau sécuritaire de la batterie.

II.2.2.2.Etude par DRX en température du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O

L'analyse des mesures de diffraction des rayons X en température sur une plage allant de la température ambiante (TA) à 200 °C sous N_2 (Figure II.8) montre que la phase Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O reste stable jusqu'à 50 °C, ensuite, à partir de 80 °C le matériau subit une transformation de phase progressive vers la forme anhydre de Mg(Li_2)-*p*-DHT. Les diffractogrammes enregistrés au-delà de 100 °C montrent que cette phase reste stable jusqu'à 200 °C y compris après une isotherme à 200 °C pendant 16 heures et un refroidissement à température ambiante. Ce même échantillon a été exposé sous flux d'air pendant 15 h puis sous flux d'O_2 pur pendant 15 h. Nous pouvons observer que les diffractogrammes enregistrés ne montrent aucun changement de phase contrairement aux deux régioisomères *ortho* et *para* du composé Li_4-DHT[6, 7] qui subissent une oxydation rapide en présence d'oxygène. Cette stabilité à l'oxygène suggère que ce nouveau composé mixte Li/Mg possède un potentiel redox supérieur à 3 V *vs.* Li^+/Li.

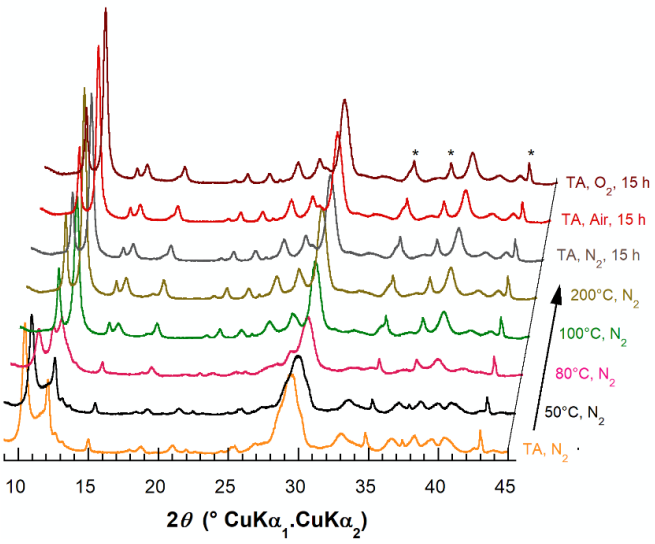


Figure II.8 : Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O, enregistrés en chambre chauffante sous un flux azote en fonction de la température mettant en évidence l'apparition d'une nouvelle phase stable sous air et O_2.

Comme pour le composé intermédiaire Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$·H_2O, la phase Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O a été caractérisé par mesure FTIR et spectroscopie RMN liquide (Annexe II. Figure 5 et 6).

II.2.3.Désolvatation et caractérisations de Mg(Li$_2$)-p-DHT

II.2.3.1.Désolvatation de Mg(Li_2)-*p*-DHT

La désolvatation de Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O, a été effectuée par un traitement thermique qui s'appuie sur l'analyse thermique, sur l'analyse des mesures de diffraction des rayons X en température effectuées précédemment (Figure II.7 et Figure II.8) ainsi que sur une étude de l'effet du traitement thermique sur les performances électrochimiques du matériau. Ce traitement thermique, a consisté à placer le Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O fraîchement obtenu dans une étuve sous air, puis chauffer à 235 °C pendant 48 h. À la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur accompagné d'une perte de masse d'environ 8,1 % correspondant au pourcentage massique d'eau initialement présent dans le matériau.

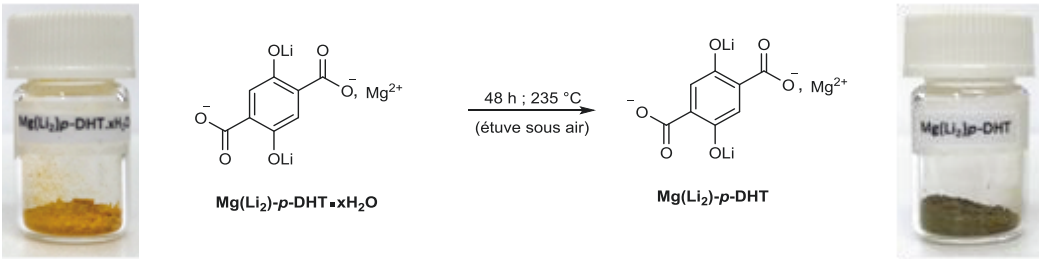


Figure II.9 : Procédure de désolvatation du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,2H_2O aboutissant à la forme anhydre Mg(Li_2)-*p*-DHT (les piluliers en photographie attestent du changement de couleur de la poudre après traitement thermique)

II.2.3.2.Caractérisations du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT anhydre

Caractérisations chimiques de Mg(Li$_2$)-p-DHT anhydre

Le composé anhydre Mg(Li_2)-*p*-DHT a été caractérisé par différentes techniques pour confirmer sa structure ainsi que l'efficacité de la désolvatation. Le spectre de RMN ^{1}H (liquide) montre la présence d'un seul pic à 7,34 ppm relatif aux protons aromatiques équivalents de la molécule. De même pour les mesures par FTIR (spectre bleu, Figure II.10-a), nous notons l'absence de la bande d'absorption relative au mode de vibration (νO—H) de

l'eau à 3300 cm^{-1}. L'analyse thermogravimétrique (Figure II.10-b) montre la présence d'une perte de masse importante à 600 °C liée à la décomposition de la molécule. En résumé, ces analyses ainsi que l'analyse élémentaire (Annexe II. Figure 7) confirment toutes l'efficacité du traitement thermique.

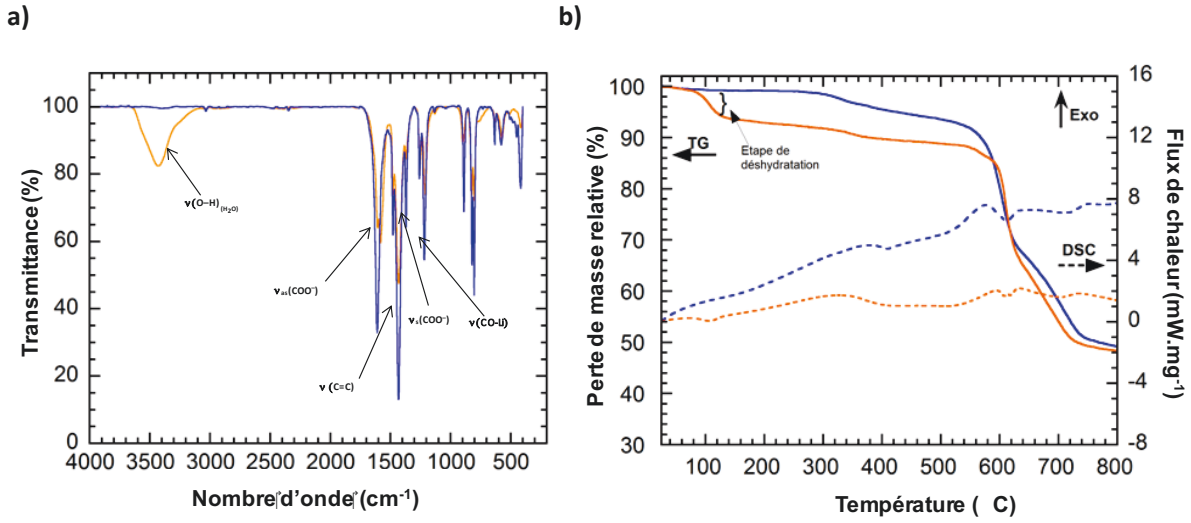


Figure II.10 : a) Comparaison des spectres infrarouge de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (spectre bleu) et $Mg(Li_2)$-*p*-DHT·1,2H_2O (spectre orange) ; b) Courbes TG-DSC couplées de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (spectre bleu) et $Mg(Li_2)$-*p*-DHT·1,2H_2O (courbe orange), enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}

Caractérisations morphologiques du composé Mg(Li$_2$)-p-DHT anhydre

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre obtenue montre un aspect homogène, formé d'agglomérats de plaquettes micrométriques d'une épaisseur de quelques dixièmes de nanomètre (Figure II.11-a). L'imagerie par microscopie électronique en transmission confirme la forme rectangulaire des particules dont la plus grande mesure 2×3 µm. Les clichés révèlent également la présence de deux autres morphologies de particule, certaines sous forme de plaquettes et d'autres ayant une morphologie de ruban avec un diamètre d'environ 20 nm. La structure lamellaire de ce matériau est également clairement mise en évidence ici puisque ces particules ont tendance à exfolier, se plisser et s'enrouler (Figure II.11-b, c). Le diagramme de diffraction d'électrons à aire sélectionnée (SAED) sur une mono-plaquette indique une symétrie orthogonale des couches (~3,3×7,8 Å).

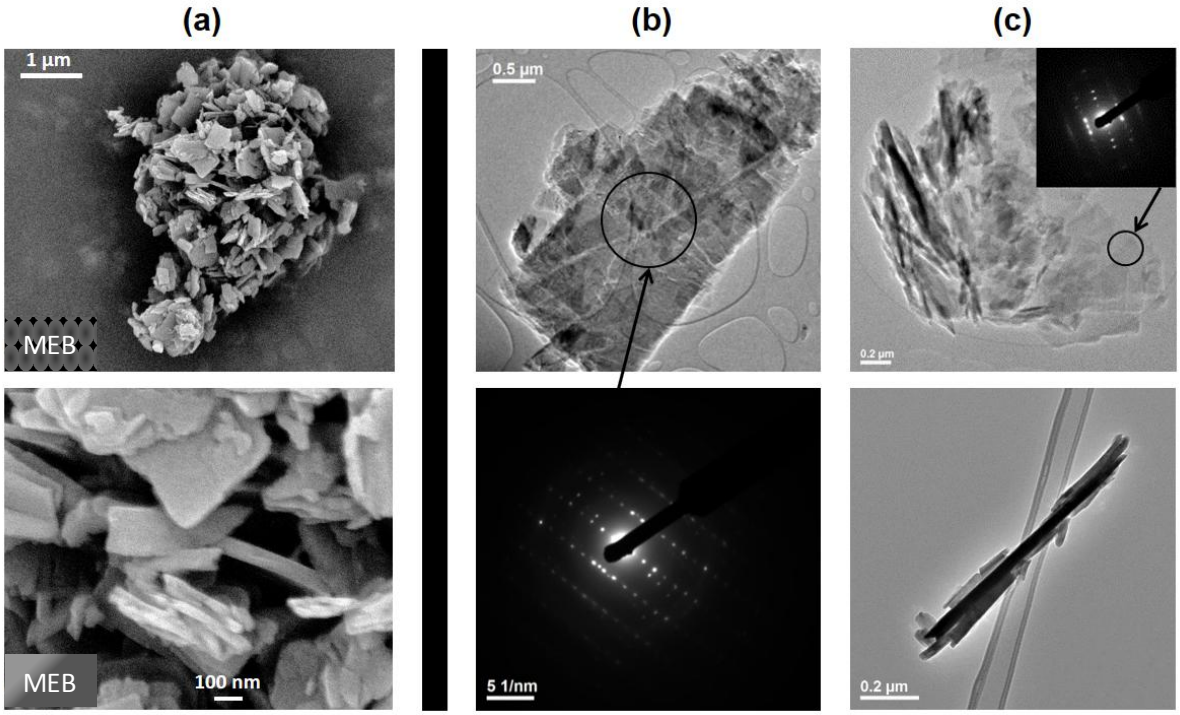


Figure II.11 : a) Clichés caractéristiques du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT obtenus par MEB au moyen d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés montrant des agglomérats de micro-plaquettes ; b) Image obtenue par TEM d'une grande plaquette avec le cliché de diffraction SAED correspondant à la zone entourée et révélant une cellule orthogonale 2-D de ~ 3,3×7,8 Å. Un signal supplémentaire provient de couches exfoliées légèrement désorientées ; c) Vue supplémentaire des micro-plaquettes, partiellement exfoliées, plissées ou laminées montrant le même cliché de diffraction SAED enregistré sur des particules plates. En bas : des particules laminées de longueur micrométrique formant un ruban de 20 nm.

III. Comportement électrochimique de Mg(Li_2)-*p*-DHT anhydre

III.1.Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode positive

À des fins de comparaison, nous avons réalisé les caractérisations électrochimiques dans des conditions identiques à celles utilisées pour $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT (ou Li_4-*p*-DHT). Ainsi, les mesures électrochimiques ont été réalisées dans des cellules expérimentales de type *Swagelok®*, assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. L'électrode de travail (électrode positive) est constituée d'un mélange du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT (66 % en masse) constituant la matière active, de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD ou KB600,

33 % en masse) broyés manuellement dans un mortier. L'ajout du noir de carbone à la matière active permet d'optimiser la conductivité électronique au sein de l'électrode et d'établir un transfert électronique efficace entre le matériau actif et le collecteur de courant. L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique. Les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs de type Whatman® imbibés d'électrolyte commercial $LiPF_6$ 1 M dans un mélange (50/50 en *vol.*) de carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle (LP30, Novolyte). Les cellules électrochimiques ont été ensuite cyclées en mode galvanostatique (courant constant) entre 2,4 et 4,0 V *vs.* Li^+/Li avec un régime d'un lithium (électron) échangé en 5 h par mole de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT.

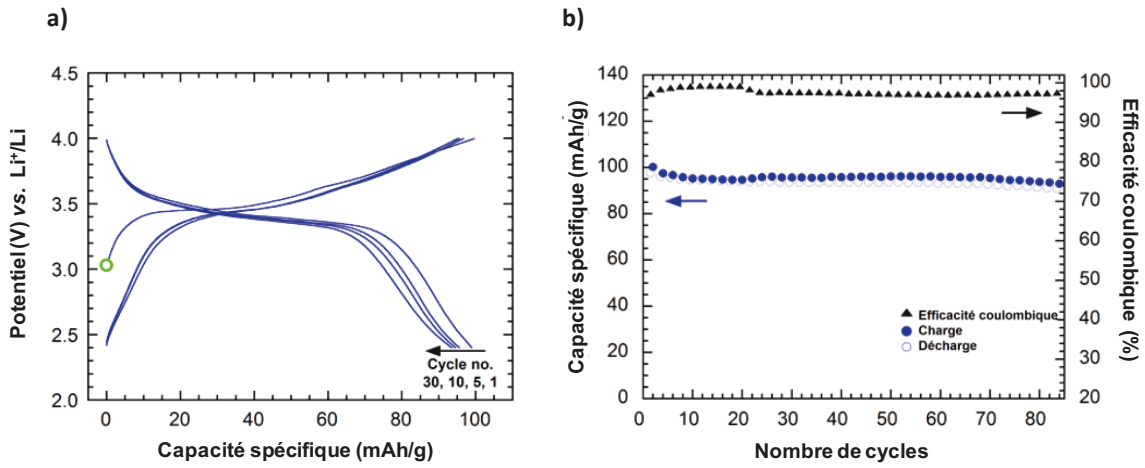


Figure II.12 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage et durant les 80 premiers cycles correspondant à a)

La Figure II.12-a montre les courbes de cyclage obtenues pour quelques cycles choisis. Comme pour $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT (ou Li_4-*p*-DHT), ce matériau analogue substitué au magnésium fournit une capacité spécifique de ~100 mAh/g correspondant à l'extraction d'un seul ion Li^+, sur les deux attendus théoriquement (Figure II.2). Nous reviendrons spécifiquement sur ce point plus loin dans ce chapitre. L'allure des courbes obtenues ne montre pas de plateaux de potentiel bien nets si bien que le processus électrochimique ne semble pas se limiter à une simple extraction/insertion d'ions Li^+ par mécanisme de type biphasique ce qui demandera de réaliser une étude mécanistique plus poussée. Notons, que le potentiel de départ en circuit ouvert (cercle vert) est supérieur à 3 V *vs.* Li^+/Li, en accord avec les données relatives

à la stabilité du matériau au contact de l'atmosphère ambiante ou de l'oxygène (Figure II.8). Ce composé mixte à base de magnésium et de lithium présente surtout un potentiel moyen de fonctionnement de 3,4 V *vs.* Li^+/Li soit un gain de potentiel d'environ +800 mV comparé à son homologue tétralithié ($Li_2(Li_2)$-*p*-DHT), $\langle E \rangle$ = 2,55 V *vs.* Li^+/Li). Ce résultat met en lumière une influence majeure de la substitution du lithium par le magnésium, comme contre-ion des fonctions carboxylates, sur le potentiel d'extraction/insertion des ions Li^+ du système π-conjugué Li-phénolate (C–OLi). La courbe présentée sur la Figure II.12-b montre une tenue en cyclage stable sur plus de 80 cycles avec une efficacité coulombique de 98 %. Cette rétention de capacité indique que le matériau d'électrode est stable vis-à-vis des variations de potentiel et ne souffre pas de la solubilité dans l'électrolyte. Cette stabilité est assurée, comme attendu[4], par la présence des deux charges négatives délocalisées et permanentes apportées par les groupements carboxylates de magnésium.

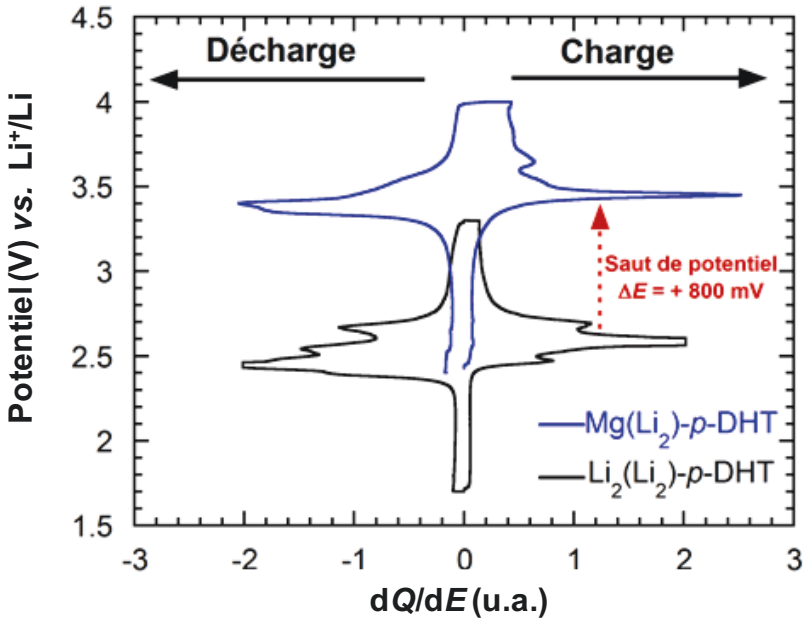
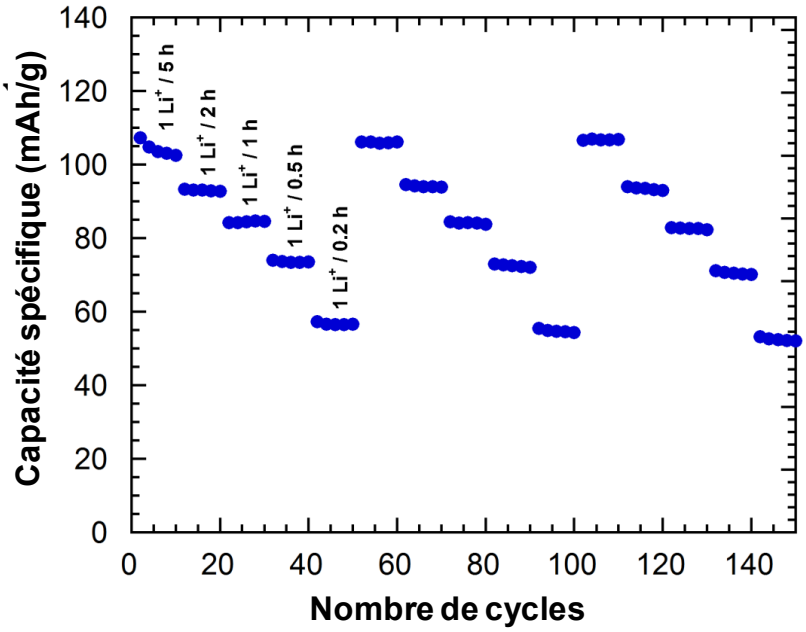


Figure II.13 : Courbes dérivées (d*Q*/d*E*) pour le deuxième cycle comparant la réponse électrochimique du composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT avec celle obtenue avec $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT

Pour mieux visualiser l'important gain en potentiel, la Figure II.13 montre une superposition des courbes dérivées d*Q*/d*E* (2ème cycle) pour $Mg(Li_2)$-*p*-DHT et $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT. Ces courbes montrent également la disparition des trois pics caractéristiques observés en charge et en décharge avec le composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT (lesquels étaient associés à une

succession de 3 transformations de phase) ; l'effet de substitution semble donc affecter le mécanisme électrochimique à l'état solide. Cet effet de la substitution cationique sur l'augmentation de potentiel sera étudié et discuté plus en détail dans la partie II de ce chapitre.



u.a.)

Figure II.14 : Courbe de capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour différents régimes de cyclage allant de 1 Li^+/5 h à 1 Li^+/0,2 h

Un test à différents régimes de 1 Li^+/5 h à 1 Li^+/0,2 h a été effectué pour $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (Figure II.14). Cinq cycles ont été programmés pour chacun des régimes suivi d'un retour au régime initial de 1 Li^+/5 h. Ce programme a été répété trois fois pour permettre l'évaluation de la stabilité des performances électrochimiques du matériau. Ce test indique notamment que le composé est capable de soutenir de forts régimes de cyclage et de répondre aux changements de régime en fournissant une capacité spécifique de plus de la moitié de la capacité initiale même à un régime extrêmement rapide de 1 Li^+/0,2 h (soit 1 Li^+ échangé par mole de matériau en 12 min). De plus, le retour à un régime plus lent (1 Li^+/5 h) voit le matériau fournir sa capacité spécifique initiale et montre que le matériau n'est pas dégradé par l'application de forts courants et qu'il supporte très bien les changements de régimes. De telles performances méritaient que l'on tente de formuler ce matériau

d'électrode sous forme d'encre enduite sur un collecteur de courant en aluminium comme ce qui est fait dans les cas des électrodes commerciales ; pour rappel, les mesures électrochimiques présentées jusqu'ici concernaient des électrodes composites formées par simple mélange de poudre (matière active et noir de carbone). Quelques tests de formulation d'électrode ont donc été réalisés sur ce matériau prometteur.

III.2.Étude électrochimique additionnelle : cas d'électrode formulées à base de Mg(Li_2)-*p*-DHT

Une électrode formulée est une électrode composite constituée de sa matière active, d'un additif conducteur électronique (carbone) et d'un liant pour assurer la tenue de l'électrode. En pratique, on utilise un solvant du liant choisi pour permettre de réaliser l'encre (suspension des particules de matière active et de carbone dans une solution de liant) que l'on mélange/disperse au moyen d'un broyage mécanique. L'Annexe II. Figure 8 montre le processus classique de fabrication. Plusieurs formulations ont été effectuées dans les conditions standards de préparation d'encres à savoir le broyage mécanique (broyeur planétaire). Les tests ont été effectués en utilisant comme additif carboné soit du Ketjenblack EC-600JD (KB600) soit du carbone SP (C_{SP}) et différents taux de polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant. Cependant, les différentes enductions intégrant du KB600 comme additif carboné ont toutes présenté des craquelures après séchage ainsi qu'une très mauvaise adhésion au collecteur d'aluminium. À l'opposé, les formulations utilisant du carbone SP ont présenté une meilleure adhésion au collecteur d'aluminium mais de mauvaises performances en cyclage (faible capacité restituée en cyclage). Suite à ces résultats, nous avons modifié la méthode de préparation en remplaçant le broyage mécanique par un mélange sous ultrasons.

III.2.1.Préparation de l'électrode

La préparation de l'électrode par enduction se réalise dans les conditions suivantes : une masse de 130 mg de Mg(Li_2)-*p*-DHT (65 % en masse) est pesée et transvasée dans un tube à essai, ensuite 1 mL de NMP est ajouté. Le tube à essai est ensuite soigneusement fermé et placé dans un réacteur à ultra-son type cup-horn (Bioblock Scientific, Vibra-cell 75115) associé à un bain de refroidissement réglé à 5 °C. La sonication est effectuée avec une

intensité de 40 % pendant 3x30 min. Ensuite, une masse de 40 mg de KB600 (25 % en masse) est ajoutée dans le tube puis soumis aux ultra-sons pendant 30 min dans les mêmes conditions que précédemment. Après dispersion de la matière active et de l'additif, on ajoute 0,5 mL d'une solution de *N*-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) contenant 30 mg de PVDF. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à ce que l'encre soit fluide et homogène (3 h). L'encre est ensuite déposée sur une feuille d'aluminium placée sur la table à enduction (docteur Blade) avec une hauteur de racle de 70 µm. Le film est séché pendant la nuit à température ambiante puis découpé en disques d'électrodes de 11 mm de diamètre. Les électrodes sont finalement séchées à 90 °C sous vide pendant 3 h puis stockées en boîte à gants. L'électrode issue de cette méthode de préparation présente à première vue une meilleure adhésion et une meilleure tenue mécanique comparée à celle réalisée avec la méthode standard.

III.2.2.Résultats électrochimiques

Les mesures électrochimiques de ces électrodes formulées à base de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT ont été réalisées dans les mêmes conditions de cyclage qu'au paragraphe II.1. pour une électrode composite à base du mélange des poudres de carbone et de matière active (en résumé, une cellule électrochimique de type *Swagelok®* comprenant un disque de lithium comme électrode négative et deux séparateurs imbibés d'électrolyte LP30). La cellule a ensuite été cyclée en mode galvanostatique sur une fenêtre de potentiel comprise entre 2,4 et 4,0 V *vs.* Li^+/Li à un régime correspondant à un électron échangé en 5 heures par mole de matière active.

Les résultats électrochimiques en mode galvanostatique de cette formulation sont présentés sur la Figure II.15 en ne montrant que quelques cycles choisis. En bref, on retrouve comme attendu le même profil électrochimique comparativement à la Figure II.12. La capacité mesurée durant la première charge de cette électrode formulée n'est cependant que de 79 mAh/g comparativement aux 104 mAh/g mesurés pour une électrode non formulée (Figure II.12). Cette faible capacité peut être due à une mauvaise cohésion entre le collecteur de courant et certains grains de matériau se retrouvant isolés du réseau percolant et restant inactifs. La courbe de capacité spécifique en fonction du nombre de cycles montre une rétention de capacité de charge stable, soit 9 % de perte de capacité par rapport à la

capacité initial au bout de 300 cycles. Malgré la stabilité de la tenue en cyclage, cette cellule commence à présenter une variation entre la capacité de charge et de la capacité de décharge à partir du 50ème cycle environ comme en témoigne la diminution de l'efficacité coulombique (92 % au bout de 300 cycles).

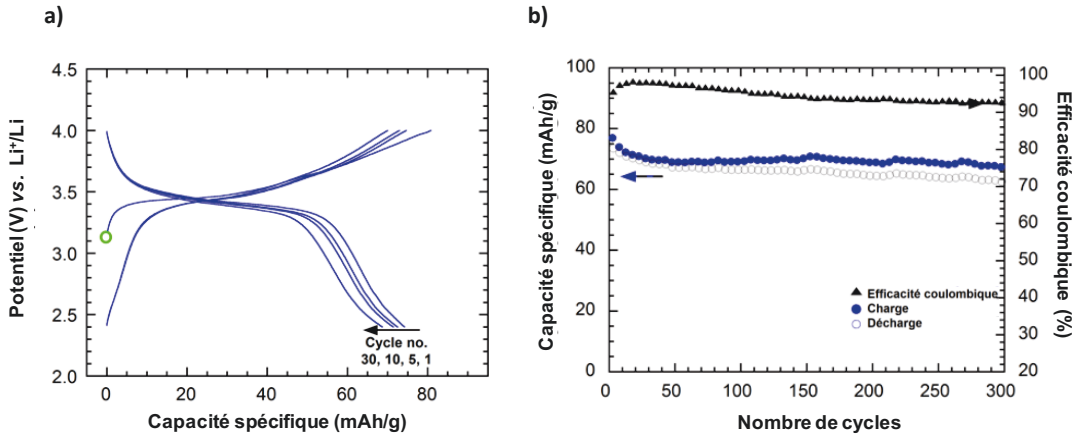


Figure II.15 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique caractéristiques d'une électrode enduite à base de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée sur les 300 premiers cycles

Par la suite, des tests de calandrage[1] des électrodes ont été effectués dans le but d'améliorer le réseau percolant. En effet, on peut s'attendre à ce que la compression de l'électrode permette à l'ensemble des grains de matériau d'être connecté plus efficacement au collecteur de courant. Cependant, un phénomène de délaminage de l'électrode est observé conduisant à la séparation intégrale de l'électrode composite du collecteur. Ce phénomène indique qu'il y a suffisamment de liant PVDF dans la couche active, mais que l'adhésion entre l'électrode composite et le collecteur de courant en aluminium n'est pas assurée.

En comparant les différents tests préliminaires de formulations effectués, nous avons montré que l'utilisation de la sonication au lieu du broyage mécanique était la plus appropriée pour faire fonctionner l'électrode, probablement en permettant un mélange

[1] Le calandrage d'électrode est une opération qui consiste à compresser une électrode enduite pour en réduire sa porosité et assurer une amélioration du réseau percolant électronique (multiplication des points de contact entre les particules de carbone et les particules de matière active).

matériau actif/carbone plus homogène et un réseau percolant au sein de l'électrode optimisé. Cependant, le contact électrode/collecteur reste déficient car au cours du calandrage, une délamination de la couche active est observée du fait d'une mauvaise adhésion au collecteur de courant. Une étude plus poussée sera nécessaire pour améliorer les propriétés des électrodes obtenues par enduction à base de ce matériau.

III.3.Diffraction des rayons X *in situ* sur une batterie faite avec le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode positive

Les mesures de diffractions de rayons X *in situ* ont été réalisées en utilisant une cellule électrochimique de type *Swagelok*®[133] La cellule électrochimique a été modifiée en remplaçant la fenêtre de béryllium par une fenêtre de Kapton® afin d'éviter l'oxydation du béryllium dans la fenêtre de potentiel choisie. Puis, la cellule est assemblée sous argon dans une boite à gants (procédure de préparation détaillée dans la partie expérimentale). La cellule est ensuite installée dans le diffractomètre et cyclée en mode GITT (Figure II.16-a) dans une fenêtre de potentiel entre 2,4 et 4,0 V *vs.* Li^+/Li et à un régime de courant correspondant à 1 électron échangé en 10 heures.

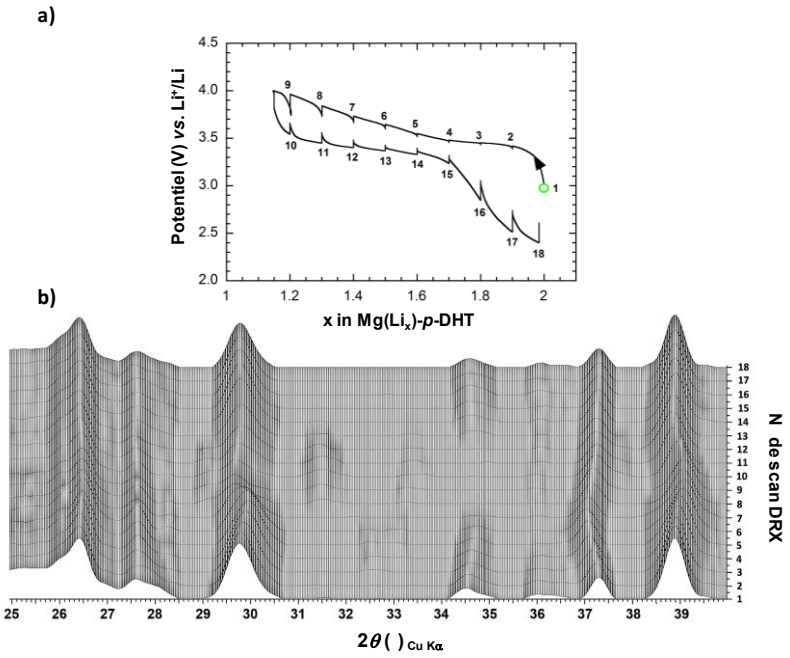


Figure II.16 : a) Cyclage en mode GITT de Mg(Li_2)-*p*-DHT/Li cyclé entre 2,4-4,0 V à un régime de 1 Li^+/10 pendant 2 h suivi de b) Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X collectés *in situ* pour le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT/Li pendant le 1er cycle correspondant à chaque temps de pose montré en a)

Les mesures de DRX *in situ* (Figure II.16) montrent clairement que la libération/acceptation des ions Li^+ est réversible à l'échelle structurale. En effet, pendant la charge, les pics de Bragg vers 29,5 ° et 39,3 ° s'élargissent et se déplacent progressivement vers des angles plus élevés. En fin d'oxydation, les pics de la phase réduite initiale ont complètement disparus, confirmant son absence. Puis en réduction ces mêmes pics de Bragg se déplacent et reprennent leurs positions initiales. Les diffractogrammes collectés lors de l'oxydation, montrent également la disparition des pics vers 35,5 ° et l'apparition de nouveaux pics vers 22,5 °, le processus inverse se produit pendant la décharge, les pics vers 35,5 ° apparaissent et les pics vers 22,5 ° disparaissent.

III.4.Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode négative

Comme précisé plus haut, cette famille de matériau de type $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ est, en principe, capable d'afficher une double réactivité électrochimique par désinsertion anodique d'ions Li^+ comme cela vient d'être montrée mais aussi par insertion cathodique d'ions Li^+ *via* la réduction possible du carbonyle de la fonction carboxylate (Figure II.17–a) ; cette fonctionnalité duale permettant d'envisager *in fine* l'assemblage d'une batterie Li-ion « tout organique » en configuration symétrique. Une étude des propriétés électrochimiques offerte par le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT à bas potentiel a donc aussi été menée ; dans ce cas le matériau actif est soumis à une réduction électrochimique et non plus à une oxydation.

Les propriétés électrochimiques de Mg(Li_2)-*p*-DHT en tant qu'électrode négative ont été évaluées en demi-cellule en utilisant une cellule électrochimique de type *Swagelok®* comprenant un disque de lithium comme contre-électrode et comme référence, deux séparateurs imbibés d'électrolyte (LP30, Novolyte). L'électrode de travail est constituée d'un mélange du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT (66 % en masse) constituant la matière active, de noir de carbone (C_{SP} ou carbone graphite de type GM5 ou GM15 à 33 % en masse) broyés manuellement dans un mortier ; le KB600 du fait de sa grande surface spécifique (> 700 m^2/g) favorise la dégradation de l'électrolyte à bas potentiel (formation d'une importante couche passivante) et est donc à proscrire. La cellule a ensuite été caractérisée électrochimiquement en mode galvanostatique sur une fenêtre de potentiel comprise entre

2,0 et 0,4 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à un électron échangé par mole de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT en 5 heures.

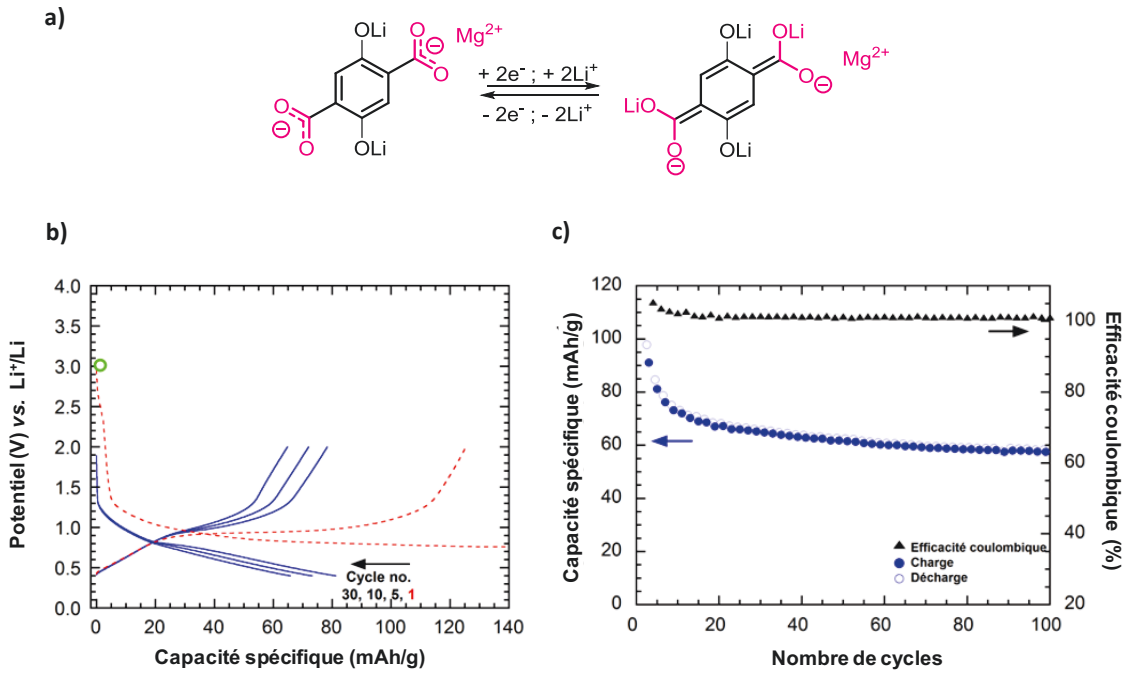


Figure II.17 : a) Réactivité électrochimique attendue à bas potentiel *via* la réduction réversible des fonctions ; b) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT à bas potentiel obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h en utilisant 33 % en masse de C_{SP} et un broyage manuel (la courbe rouge pointillée correspond au premier cycle, le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; c) Évolution de la tenue en cyclage associée durant les 100 premiers cycles

Ce premier test électrochimique révèle une activité électrochimique en réduction à bas potentiel (<*E*> ~0,8 V *vs.* Li^+/Li), cependant, ce matériau ne délivre que 55 % de sa capacité théorique (correspondant à deux électron échangés). De plus, la tenue en cyclage diminue drastiquement pour atteindre 65 mAh/g au 100ème cycle. Cette faible réversibilité électrochimique de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (Figure II.17-c), peut être attribuée à des mauvaises connections électriques jouant sur la cinétique de la réaction électrochimique ou à la déconnection progressive entre certains grains de la matière active et le carbone conducteur. Une étude visant à optimiser ces performances électrochimiques a donc été menée.

À ce stade, il est utile de rappeler que faire réagir électrochimiquement les centres redox carboxylate à l'état solide nécessite une étape de broyage mécanique de la matière active[11]

et ainsi améliorer le contact entre les particules de matière active et l'additif carboné[86]. Dans ce contexte, nous avons effectué une série de broyages mécaniques en faisant varier le temps de broyage et/ou la nature du carbone utilisé (C_{SP} ou carbone graphite de type GM5 ou GM15). Expérimentalement, les électrodes composites ont été préparées sous atmosphère ambiante en introduisant une masse de 100 mg d'un mélange contenant 66 % de matière active et 33 % d'additif carboné (C_{SP}, GM15 ou GM5) dans une jarre de broyage en nitrure de silicium de 12 mL contenant trois billes en nitrure de silicium de 1,7 g chacune avec un diamètre de 10 mm. Le broyage a été effectué à une vitesse de rotation de 400 tr/min pendant 15, 60 ou 180 minutes. Les résultats électrochimiques obtenus sont résumés dans le Tableau II.1.

% et type de carbone	Temps de broyage mécanique (min)	Capacité en 1ère décharge (mAh/g)	Capacité en 1ère charge (mAh/g)	Capacité en 2ème décharge (mAh/g)/% $Q_{théo.}$	Rétention de capacité après 10 cycles par rapport au 2ème cycle
33 % deC_{SP}	**0**	**282**	**125**	**113 / 49 %**	**65 %**
33 % deC_{SP}	15	302	46	40 / 17 %	55 %
33 % deC_{SP}	60	383	49	34 / 15 %	41 %
33 % deC_{SP}	180	263	8,5	5,7/2 %	67 %
33 % deGM5	0	186	35	36 / 16 %	53 %
33 % deGM5	**60**	**341**	**127**	**134 / 58 %**	**83 %**
33 % deGM5	180	306	109	128 / 55 %	76 %
33 % de GM15	0	196	28	32 / 4 %	64 %
33 % de GM15	**60**	**384**	**133**	**159 / 69 %**	**94 %**
33 % de GM15	180	378	107	123 / 53 %	68 %
15 % de C_{SP} et 15 % de GM15	0	376	144	137 / 59 %	43 %

Tableau II.1 : Données électrochimiques de différentes électrodes composites préparées par un broyage planétaire ou par broyage manuel de 66 % de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT et 33 % de carbone (C_{SP} ou carbone graphite de type GM5 ou GM15) et cyclés à un régime d'un Li^+/10 h.

D'après ces résultats, on observe que le composite contenant le carbone C_{SP} comme additif est sensible au broyage. En effet, l'augmentation du temps de broyage entraine une diminution de la capacité spécifique initiale de la première charge passant de 125 mAh/g pour un broyage manuel à 45 mAh/g pour 15 min de broyage. Cependant, les composites

avec du graphite GM5 ou GM15 montrent de meilleurs résultats pour un temps de broyage de 60 min, cette amélioration peut être expliquée par la morphologie des GM5 et GM15 (voir clichés réalisés au MEB, (Annexe II. Figure 9) qui ressemble à la morphologie des particules du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT (plaquettes nanométriques) et qui pourrait conduire à une optimisation du contact électrique. Les courbes électrochimiques obtenues avec ces deux types de carbone (GM5 et GM15) sont présentées dans la Figure II.18 :

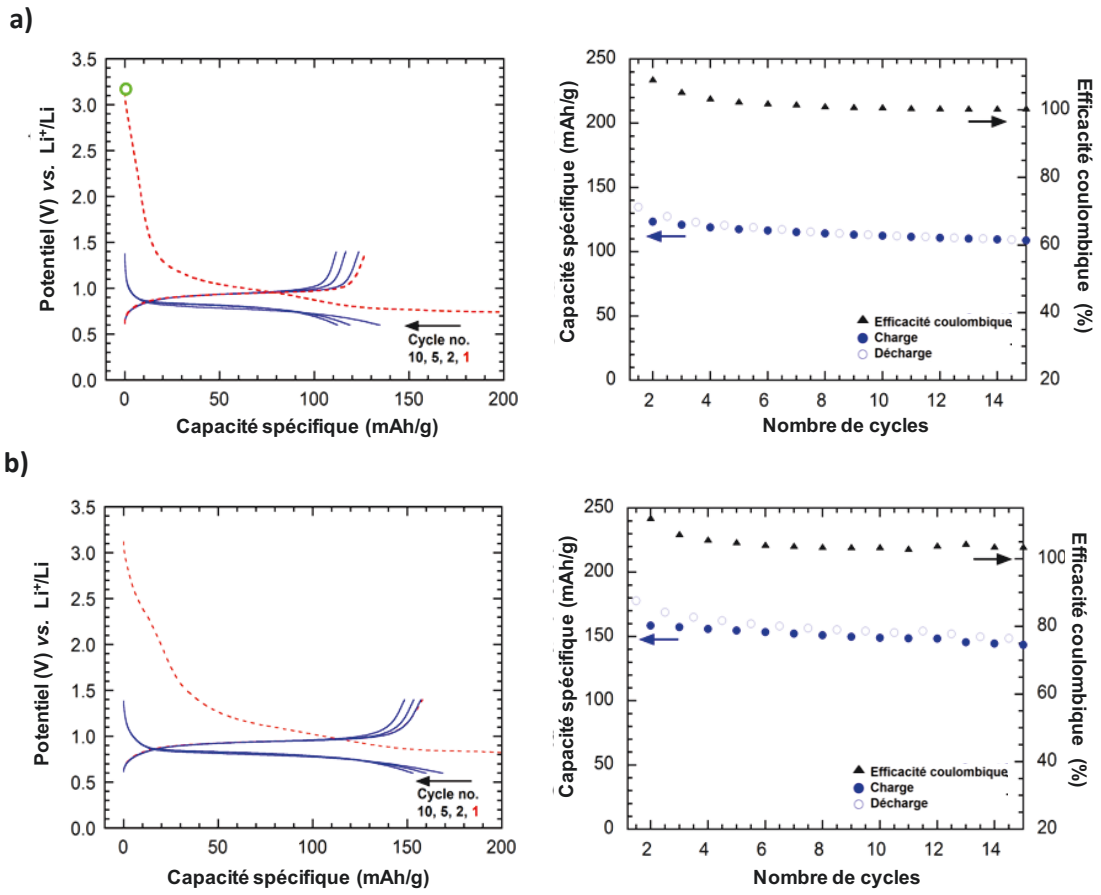


Figure II.18 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique et évolution de la tenue en cyclage associée durant les 15 premiers cycles du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT à bas potentiel obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 10 h par carboxylate en utilisant 33 % en masse de GM5 et un broyage mécanique de 60 min) ; b) Courbes potentiel-capacité spécifique et évolution de la tenue en cyclage associée durant les 15 premiers cycles du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT à bas potentiel avec d'additif carboné GM15 (mêmes conditions de cyclage que pour le test avec le GM5)

Ce travail d'optimisation montre également la présence d'un taux d'irréversibilité important lors de la première réduction (en rouge). L'origine de cette irréversibilité peut être

attribuée à la quantité de carbone utilisée et à la dégradation de l'électrolyte à bas potentiel qui entraîne inévitablement la dégradation de l'électrolyte. Il est également important de noter que le potentiel de réduction de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT est équivalent à celui de son homologue tétralithié le $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT[73] à savoir ~0,8 V *vs.* Li^+/Li, ce qui suppose que la substitution cationique entre Mg et Li n'a pas d'influence sur le centre redox formel carboxylate à l'inverse de ce qui a été relevé concernant la réactivité électrochimique du système π-conjugué Li-phénolate.

IV.Influence de la substitution cationique sur les propriétés électroniques du ligand *p*-DHT et conséquences électrochimiques

IV.1.Préambule

À la vue des résultats qui viennent d'être présentés et en particulier ceux relatant l'augmentation phénoménale du potentiel de fonctionnement du système π-conjugué (Li-phénolate) dans le ligand *p*-DHT *via* la simple substitution du lithium compensant électriquement les fonctions carboxylates par du magnésium, nous allons tenter dans cette seconde partie de rationaliser ce comportement. Comme la modulation du potentiel redox d'une structure donnée est corrélée aux effets électroniques, nous commencerons ici par faire un bilan de ces effets dans le cas du ligand *p*-DHT dans sa version tétraanionique. La Figure II.19 montre une représentation de l'hybride de résonance. Cette représentation permet de faire apparaître la délocalisation de la charge négative des fonctions carboxylates sur les deux atomes d'oxygène mais aussi celles des fonctions phénolates sur le noyau central benzénique. De plus, les effets électroniques inductifs donneur (+I) des substituants phénolates et carboxylates sont également représentés sur cette structure hybride. On remarque en particulier que la densité électronique des atomes de carbone C (3) et C (6) est enrichie grâce aux effets mésomères et que la présence de substituants phénolates et carboxylates qui sont donneurs par effet inductif (+I) permettent l'enrichissement du cycle aromatique. Ces effets inductifs rendent le système π-conjugué Li-phénolate (impliqué dans le ligand *p*-DHT) plus réducteur ce qui abaisse naturellement le potentiel redox associé à ce

système ; ce qui est, rappelons-le, l'inverse de ce qui est recherché pour un matériau d'électrode « haut potentiel ».

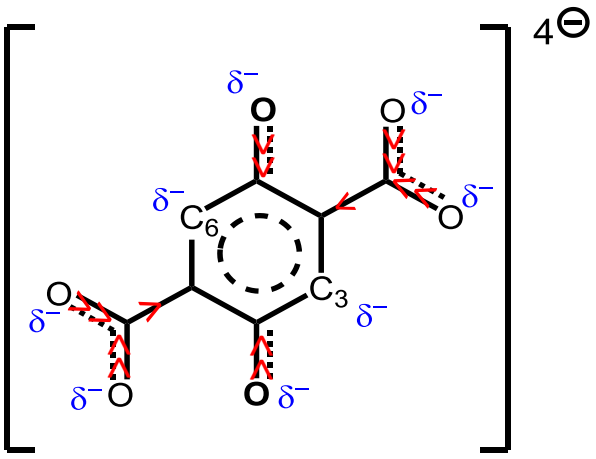


Figure II.19 : Représentation de l'hybride de résonance du ligand *p*-DHT étudié dans sa version tétraanionique, les effets inductifs donneurs des groupements carboxylates et phénolates sont également représentés (flèches conventionnelles en rouges)

Malgré ces effets inductifs donneurs défavorables au plan électronique, on ne peut évidemment pas se passer des groupements $–O^-$ et $–COO^-$: ils sont à la base de l'activité électrochimique observée, respectivement, à haut et bas potentiel et assurent l'insolubilité du matériau organique dans l'électrolyte[6,7,25,134–138] *via* la délocalisation de ces multiples charges négatives sur la structure qui complique (favorablement cette fois-ci) le processus de solvatation par les molécules de solvant de l'électrolyte. Il apparait donc nécessaire d'identifier une stratégie permettant de combiner les avantages liés à la présence des groupements $–O^-$ et $–COO^-$ tout en cherchant à atténuer leurs effets électronique (+I).

À cette fin, nous nous sommes inspirés des travaux de Lewandowski *et coll.*[139] qui révèlent l'existence d'une corrélation quasi-linéaire entre la perturbation du système électronique des ligands aromatiques (en particulier le salicylate, une structure parente de notre ligand) et la nature chimique du contre-cation (métallique) que l'on peut quantifier par sa valeur d'électronégativité relative et/ou de son potentiel ionique[139]. Ainsi, les cations présentant une faible valeur de potentiel ionique ou une faible électronégativité stabilisent la distribution de la densité électronique du noyau benzénique par coordination du cation avec les atomes d'oxygène d'où l'idée de moduler la nature chimique des cations

« spectateur » (M) contrebalançant la charge négative des fonctions carboxylates tout en maintenant évidemment les ions lithium associés au système π-conjugué phénolate. Par conséquent, la nature du cation M devrait également influer sur le potentiel redox même si les travaux de Lewandowski *et coll.*[139] n'en font pas état. La Figure II.20 montre une représentation topologique de cette famille de composés de type $M_{2/n}^{n+}(Li_2) - p - DHT$ en intégrant le mode de chélation attendu entre le ligand *p*-DHT dans sa version tétraanionique et les contre-cations métalliques sur la base des données cristallographiques rapportées dans la littérature sur des polymères de coordinations poreux utilisant également le ligand *p*-DHT tétraanionique[140,141].

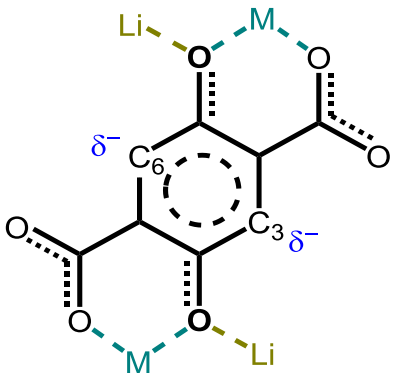


Figure II.20 : Représentation du mode de chélation entre le ligand *p*-DHT étudié dans sa version tétraanionique et les contre cations (i.e., Li^+ et un cation spectateur noté M), la nature de la liaison M—O peut affecter la distribution électronique au sein du noyau aromatique

Sur la base des valeurs d'électronégativité/potentiel ionique et en ne retenant pour M que les cations alcalins et alcalino-terreux hors Be (Tableau II.2), nous avons naturellement sélectionné en premier le magnésium (potentiel ionique = 3,076) qui présente par ailleurs une abondance naturelle élevée, un faible coût et une faible masse molaire. Pour justifier l'approche choisie et finalement aller au-delà des corrélations établies par les travaux de Lewandowski *et coll.*[139] établies en ajoutant la dimension potentiel redox, nous avons également décidé de préparer les composés $Ca(Li_2)$-*p*-DHT et $Ba(Li_2)$-*p*-DHT à des fins de comparaison puisque Ba^{2+} et Ca^{2+} sont également des métaux alcalino-terreux mais leur valeur de potentiel ionique (ou d'électronégativité) sont différents du magnésium mais relativement proche de celle de l'alcalin Li, surtout dans le cas du baryum comme montré

sur le Tableau II.2. De plus, nous avons également synthétisé pour la première fois un sel de *p*-DHT avec deux types d'alcalins ($Na_2(Li_2)$-*p*-DHT).

$M^{n+}\cdots O$ (Liaison de coordination)	$\chi_{AR}(M^{n+})$	$\Delta\chi_{AR}$ avec ($\chi_{AR}(O) = 3,5$)	r_{ion} (Å) [AOCN]	Potentiel ionique* $(n / r)_{ion}$
$Li^{+}\cdots O$	0,97	2,53	0,6 [5,30]	1,666
$Na^{+}\cdots O$	1,01	2,49	0,95 [6,70]	1,052
$Mg^{2+}\cdots O$	1,29	2,21	0,65 [5,98]	3,076
$Ca^{2+}\cdots O$	1,04	2,46	0,99 [7,31]	2,020
$Ba^{2+}\cdots O$	0,89	2,61	1,35 [10,24]	1,481
*Le potentiel ionique est le rapport de la charge n du cation (M^{n+}) par son rayon ionique (r_{ion})				

Tableau II.2 : Caractéristiques des différents cations étudiés (χ_{AR} (M) représente la valeur d'électronégativité de M selon l'échelle d'Allred-Rochow ; $\Delta\chi_{AR}$ représente la différence d'électronégativité de la liaison M–O en utilisant χ_{AR} (O) = 3,5; r_{ion} est le rayon ionique de M (en Å/pm) et [AOCN] correspond au nombre moyen de coordination observé[142]

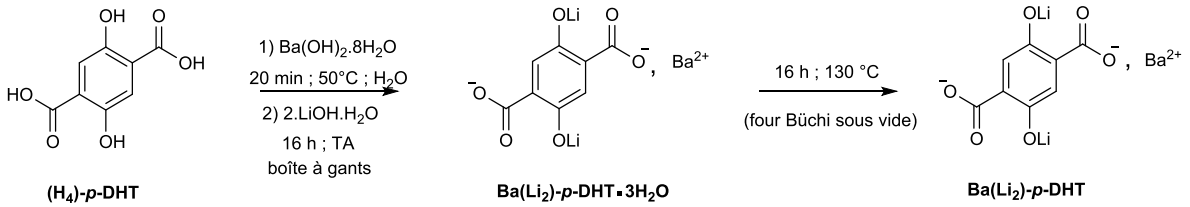
IV.2. Synthèse et caractérisations des composés à cations mixtes $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ (M=Ba, Ca, Li et Na)

IV.2.1.Synthèse et caractérisations du composé Ba(Li₂)-p-DHT

IV.2.1.1.Synthèse du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT

Bien que la stratégie de synthèse générale repose sur les travaux présentés dans la première partie de ce chapitre, la séquence choisie pour la préparation du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de baryum (Ba(Li_2)-*p*-DHT) est quelque peu différente. En effet, ce matériau est synthétisé en deux étapes successives en boite à gants avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm. La première étape de la synthèse consiste en la déprotonation des deux fonctions carboxyliques du H_4-*p*-DHT en présence d'une quantité stœchiométriques d'hydroxyde de baryum octahydrate ($Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$) pendant 20 min à 50 °C, dans de l'eau ultra pure dégazée au préalable. À cette solution hétérogène de couleur beige sont ensuite ajoutés deux équivalents d'hydroxyde de lithium monohydrate ($LiOH{\cdot}H_2O$). Cette solution est alors laissée sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le séchage sous vide en boite à gants de la solution hétérogène de couleur jaune conduit à une poudre verte claire qui est une forme hydratée du composé recherché. Le composé Ba(Li_2)-*p*-DHT·xH_2O est ensuite traité thermiquement pendant 16 h à 130 °C sous vide dans un four de séchage

type Büchi B-585 Kugelrohr. À la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur et est devenue orange. Ce changement s'accompagne d'une perte de masse d'environ 14 % (soit 3 molécules d'H_2O par mole de Ba(Li_2)-*p*-DHT ce qui sera vérifié par analyse thermique, voir ci-après). Le Schéma II.3 résume ces étapes de synthèse.



(H_4)-*p*-DHT **Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O** **Ba(Li_2)-*p*-DHT**

Schéma II.3 : Synthèse du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT

IV.2.1.2. Caractérisations chimiques du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT

Afin de confirmer l'obtention de composé Ba(Li_2)-*p*-DHT, nous avons effectué plusieurs caractérisations que nous présenterons ci-après. Le spectre infrarouge (Figure II.21-a) du composé montre les bandes de vibration à 1561 et 1348 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques du carbonyle de la fonction carboxylate. Les courbes de thermogravimétrie TG et de DSC (Figure II.21-b), mesurées sous argon, montrent une première perte de masse de ~14 % entre 90 et 200 °C, associée à un phénomène endothermique, correspondant à la libération de 3 molécules d'eau et conduisant à la proposition de la formule chimique suivante pour l'hydrate de départ : Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O. La seconde grande perte de masse, associée à un phénomène exothermique, se produit à 550 °C. Cette perte est attribuée à la décomposition thermique du composé. L'analyse thermogravimétrique d'un composé déshydraté à 130 °C (courbes bleues) indique que seule une perte de masse associée à un phénomène exothermique, correspondant à la décomposition du matériau anhydre se produit à 550 °C.

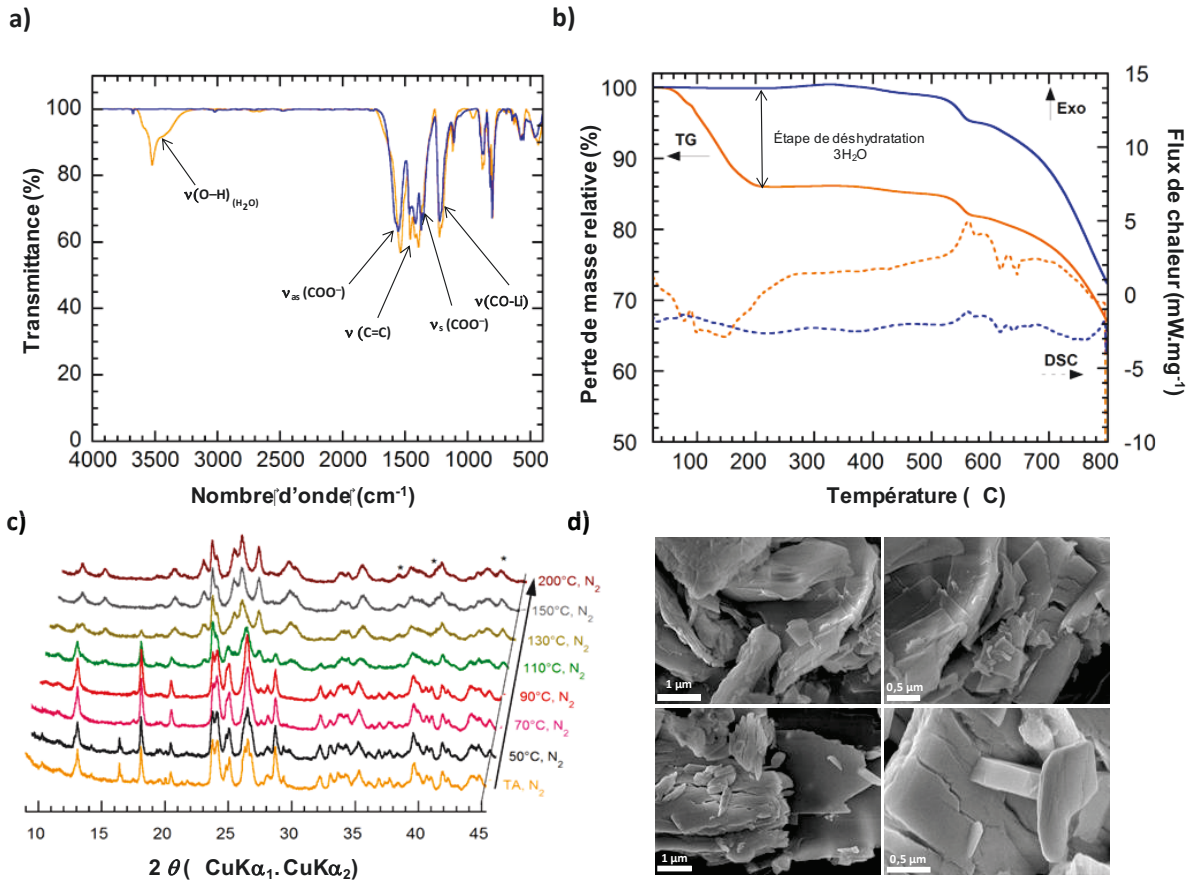


Figure II.21 : a) Comparaison des spectres FTIR du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O (spectre orange) et Ba(Li_2)-*p*-DHT (spectre bleu) ; b) Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O (en orange) et Ba(Li_2)-*p*-DHT (en bleu) et enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1} ; c) Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés en chambre chauffante sous un flux de diazote en fonction de la température du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O et d) clichés obtenus par MEB montrant des agglomérations de micro-plaquettes

Le diagramme RX de poudre (Figure II.21-c) mesuré à température ambiante (diffractogramme orange) atteste l'obtention d'une phase cristallisée avec la présence de quelques pics intenses à 2θ = 18 ; 24 ; 24,9 ; 26,5 et 28 °. Les autres diagrammes RX collectés à l'échauffement montrent que la phase Ba(Li_2)-*p*-DHT·3H_2O reste stable jusqu'à 90 °C, cependant, à 130 °C le matériau subit une transformation de phase correspondant à la déshydratation conduisant à la phase Ba(Li_2)-*p*-DHT anhydre. Les diagrammes RX enregistrés au-delà de 130 °C montrent que cette phase reste stable jusqu'à 200 °C et même après refroidissement à 30 °C, ce qui montre que le composé est stable thermiquement sous un flux d'azote. L'analyse du composé par microscopie électronique à balayage (Figure II.21-d)

révèle une morphologie sous forme de plaquettes de taille micrométrique plus ou moins grosses (plusieurs dizaines de micromètres).

c) Caractérisations électrochimiques du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT *vs*. Li

À des fins de comparaison, Ba(Li_2)-*p*-DHT a été étudié électrochimiquement dans les mêmes conditions que Mg(Li_2)-*p*-DHT. L'électrode à base du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT est constituée 66 % en masse de matière active, de 33 % en masse de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD ou C_{SP}) broyés manuellement dans un mortier en agate, puis cyclée en mode galvanostatique dans le LP30, face au lithium à un régime de un lithium échangé en 10 h par mole de composé.

Durant le premier cycle, Ba(Li_2)-*p*-DHT (Figure II.22-a) montre une réaction réversible correspondant approximativement à l'extraction d'un ion Li^+ ($\Delta x = 0,85$) ce qui conduit à une capacité spécifique de 66 mAh/g pour un potentiel de fonctionnement moyen de 2,45 V *vs*. Li^+/Li inférieur à celui caractéristique du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT comme attendu au vu de la différence de valeur de potentiel ionique. La Figure II.22-b représente l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Celle-ci montre une tenue en cyclage stable avec une efficacité coulombique supérieure à 98 %.

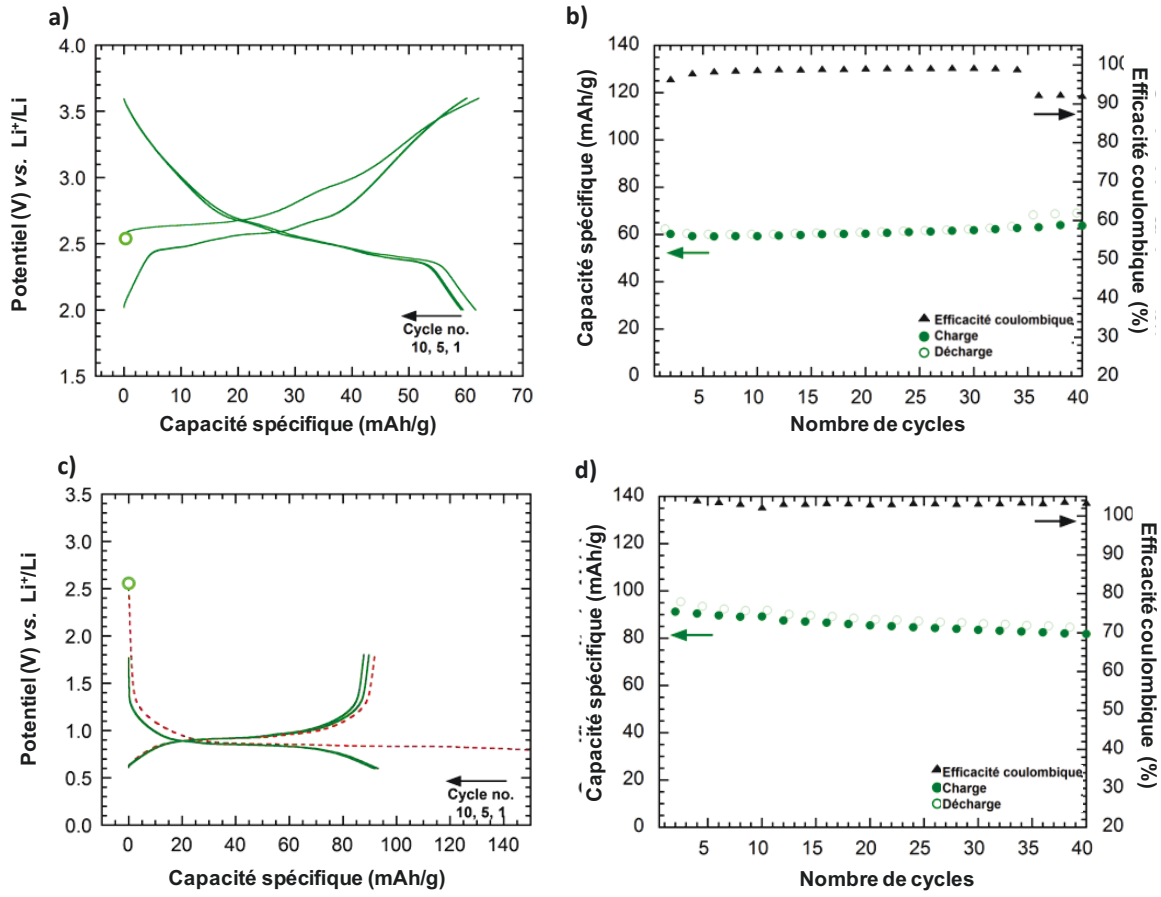


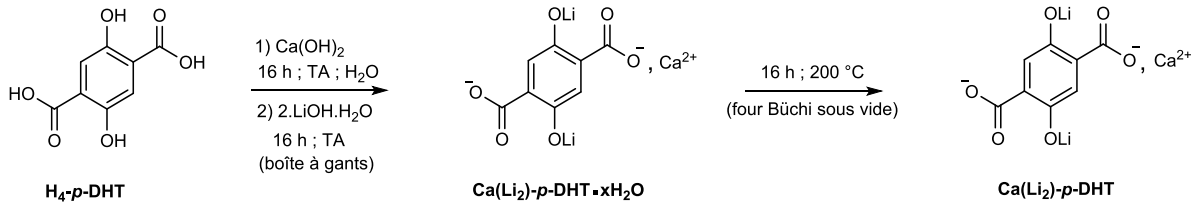
Figure II.22 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 10 h pour la fenêtre de potentiel 2,0 -3,6 V *vs*. Li^+/Li ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée ; c) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 10 h pour la fenêtre de potentiel 0,6 -1,8 V *vs*. Li^+/Li ; d) Évolution de la tenue en cyclage associée

En ce qui concerne l'activité électrochimique des fonctions carboxylates au sein du composé Ba(Li_2)-*p*-DHT à bas potentiel (Figure II.22-c), celle-ci est caractérisée par un plateau à environ 0,8 V *vs.* Li^+/Li comme son homologues à base de Mg et de Li et une capacité spécifique de 90 mAh/g soit 58 % de la capacité spécifique théorique attendue. La tenue en cyclage présentée sur Figure II.22-d montre un léger abaissement de la capacité durant 40 cycles qui peut être due à la solubilité partielle du matériau dans l'électrolyte ou à la décomposition partielle du matériau à bas potentiel.

IV.2.2.Synthèse et caractérisations du composé Ca(Li$_2$)-p-DHT

IV.2.2.1.Synthèse du composé Ca(Li$_2$)-*p*-DHT

La neutralisation des fonctions carboxyliques et phénoliques du H_4-*p*-DHT, pour fournir le calcium (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate (Ca(Li$_2$)-*p*-DHT), a été effectuée suivant des conditions expérimentales proches de celles suivies précédemment pour la synthèse du composé Mg(Li$_2$)-*p*-DHT. La première étape repose sur une réaction acido-basique entre les groupements carboxyliques et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) pendant 16 h à température ambiante, dans de l'eau ultra pure dégazée au préalable. À cette solution hétérogène de couleur verte claire sont ajoutés deux équivalents d'hydroxyde de lithium monohydrate ($LiOH{\cdot}H_2O$), l'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant 16 h. La lyophilisation de la solution hétérogène de couleur jaune conduit à une poudre correspondant à la forme hydratée du composé recherché. L'hydrate Ca(Li$_2$)-*p*-DHT·xH_2O est ensuite traité thermiquement pendant 16 h à 200 °C sous vide dans un four de séchage type Büchi B-585 Kugelrohr. À la fin du traitement thermique la poudre a également subi un léger changement de couleur (orange), accompagné d'une perte de masse d'environ 10,5 % (soit 1,6 molécules d'H_2O par mole de Ca(Li$_2$)-*p*-DHT ce qui sera vérifié par analyse thermique, voir ci-après). Le Schéma II.4 résume ces étapes de synthèse.



H_4-*p*-DHT **Ca(Li$_2$)-*p*-DHT·xH_2O** **Ca(Li$_2$)-*p*-DHT**

Schéma II.4 : Synthèse du composé Ca(Li$_2$)-*p*-DHT

IV.2.2.2.Caractérisations chimiques du composé Ca(Li$_2$)-*p*-DHT

Afin de confirmer l'obtention de composé Ca(Li$_2$)-*p*-DHT, nous avons effectué plusieurs caractérisations que nous présenterons ci-après. Le spectre FTIR (Figure II.23) du composé Ca(Li$_2$)-*p*-DHT·1,6H_2O présente des bandes d'absorption à 1585 et 1367 cm^{-1} attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques (COO^-) du groupement carboxylate. L'absence d'une

large bande entre 3400 et 3100 cm^{-1} (bande caractéristique du groupement hydroxyle νO—H) et la présence de la bande à 1229 cm^{-1} du groupement C—OLi indique une complète déprotonation des groupements phénoliques. D'autre part, sur l'analyse thermogravimétrique représentée sur la Figure II.23-b, nous observons un phénomène endothermique se produisant à partir de 100 °C et correspondant à une perte de masse de 10,5 % par rapport à la masse totale. Vers 380 °C, on observe ensuite un phénomène exothermique avec une perte de masse attribuable à la décomposition du composé. Le taux de lithium a été également vérifié par un dosage du lithium par analyse par ICP-OES. Une valeur moyenne de 5,13 % a été calculée à partir des valeurs mesurées expérimentalement indiquant une teneur massique de lithium proche de la valeur théorique, à savoir 5,60 % de Li^+ par molécule.

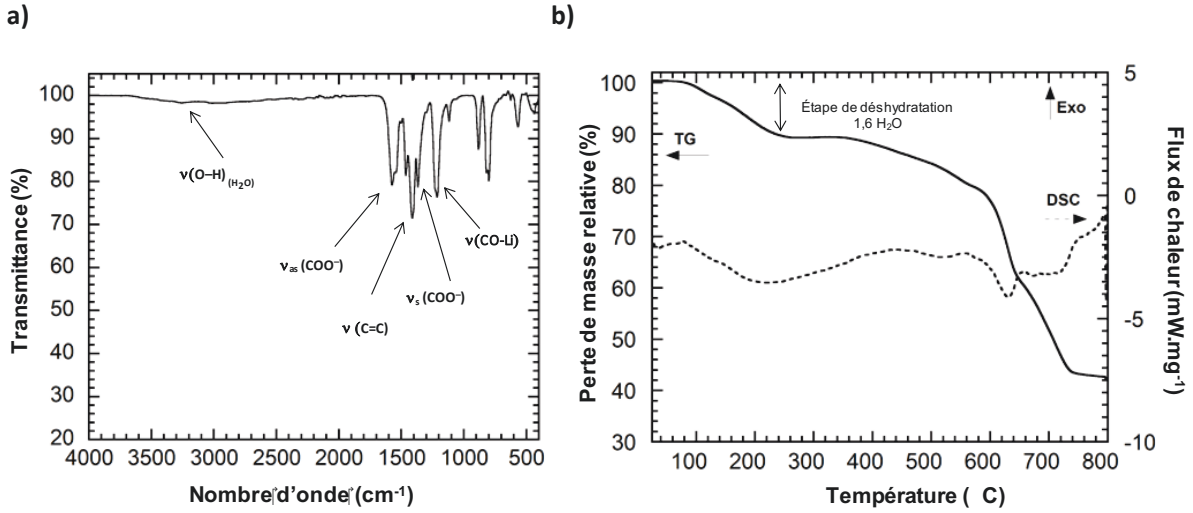


Figure II.23 : a) Spectre FTIR caractéristique du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT·1,6H_2O ; b) Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT·1,6H_2O enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}

IV.2.2.3.Caractérisations électrochimiques du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT *vs.* Li

Nous avons réalisé un traitement thermique afin d'obtenir la phase $Ca(Li_2)$-*p*-DHT anhydre puis nous l'avons testé électrochimiquement dans les mêmes conditions que le composé $Ba(Li_2)$-*p*-DHT. Durant le premier cycle, le composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT (Figure II.24-a) montre une réaction réversible correspondant approximativement à l'extraction d'un ion Li^+ (Δx = 0,80) ce qui conduit à une capacité spécifique de 85 mAh/g pour un potentiel de fonctionnement moyen de 2,85 V *vs.* Li^+/Li inférieur à celui caractéristique du composé

$Mg(Li_2)$-*p*-DHT mais supérieur au composé $Ba(Li_2)$-*p*-DHT comme attendu au vu de la différence de valeur de potentiel ionique. La Figure II.24-b représente l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Celle-ci montre une tenue en cyclage stable sur les 40 premiers cycles.

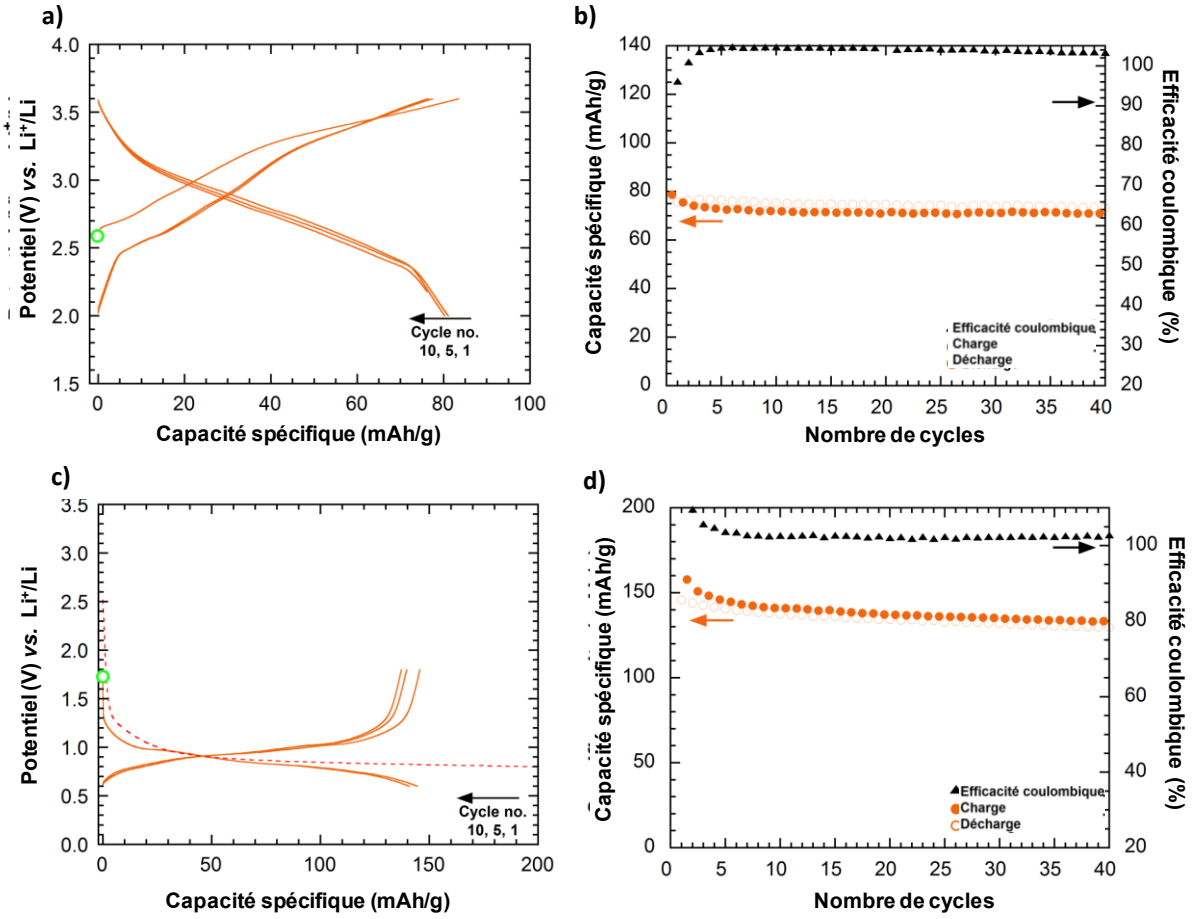


Figure II.24 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h pour la fenêtre de potentiel 2,0 -3,6 V *vs.* Li^+/Li ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée ; c) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h pour la fenêtre de potentiel 0,6 -1,8 V *vs.* Li^+/Li ; d) Évolution de la tenue en cyclage associée

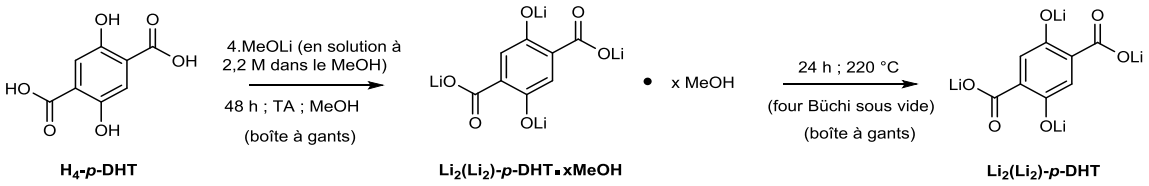
En ce qui concerne l'activité électrochimique des fonctions carboxylates au sein du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT à bas potentiel (Figure II.24-c), celle-ci est caractérisée par un plateau à environ 0,82 V *vs.* Li^+/Li légèrement plus élevé que son homologues à base de Mg, Ca et de Li et une capacité spécifique de 160 mAh/g soit 74 % de la capacité spécifique

théorique attendue. La tenue en cyclage présentée sur Figure II.24-d montre une tenue en cyclage stable sur plus de 40 cycles.

IV.2.3.Synthèse et caractérisations de $Li_2(Li_2)$-p-DHT

IV.2.3.1.Synthèse du composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT

Notre groupe a été le premier à publier la synthèse (et les propriétés électrochimiques *vs*. Li) du composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT en 2013[7]. Cette étude avait aussi été l'occasion de développer une synthèse éco-compatible du composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT en proposant un schéma de synthèse reposant sur une agro-ressource (le *D*-glucose) et séquestration chimique de CO_2. Cependant, pour des raisons de simplicité, nous avons adopté la procédure de synthèse rapportée par Chen et ses collaborateurs[73] qui repose simplement sur la neutralisation des groupements carboxyliques et phénoliques du H_4-*p*-DHT commercial en présence de 4,4 équivalents de méthanolate de lithium (MeOLi). Cette réaction est conduite en boîte à gants pendant 40 h dans le méthanol anhydre et conduit à $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT·xMeOH. Le composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT·xMeOH est ensuite traité thermiquement pendant 24 h à 200 °C sous vide dans un four de séchage type Büchi B-585 Kugelrohr en boîte à gants. À la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur et est devenue orange. Ce changement s'accompagne d'une perte de masse correspondant à 1,2 molécule de MeOH par mole de $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT. Le Schéma II.5 résume ces étapes de synthèse.



H_4-*p*-DHT **$Li_2(Li_2)$-*p*-DHT▪xMeOH** **$Li_2(Li_2)$-*p*-DHT**

Schéma II.5 : Synthèse du $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT d'après la méthode proposée par Chen *et coll.*[73]

IV.2.3.2.Caractérisations chimiques et réactivité électrochimiques du composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT *vs*. Li

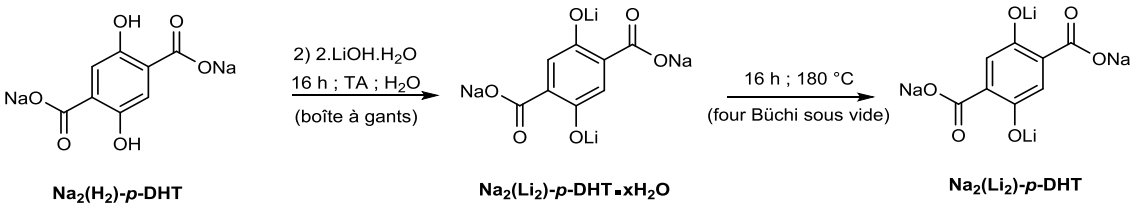
Ce sel organique tétralithié a été caractérisé par analyses élémentaires, mesure FTIR et spectroscopie RMN liquide ainsi que par une étude électrochimique en mode

galvanostatique. Les résultats d'analyse sont en adéquation avec les données rapportées dans la littérature[7, 73].

IV.2.4.Synthèse et caractérisations du composé $Na_2(Li_2)$-p-DHT

IV.2.4.1.Synthèse du composé $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT

Le sel de (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de disodium ($Na_2(Li_2)$-*p*-DHT) peut être obtenu par une simple lithiation de l'intermédiaire disodium (2,5-dihydroxy)-téréphtalate (noté $Na_2(H_2)$-*p*-DHT et dont la procédure de synthèse est décrite dans la partie expérimentale). La réaction est conduite pendant 16 h, à température ambiante dans de l'eau ultra-pure préalablement dégazée sous atmosphère d'argon en boîte à gants et en présence d'une quantité stœchiométrique de soude monohydrate ($NaOH \cdot H_2O$). Le séchage sous atmosphère inerte en boite à gants de la solution homogène de couleur jaune, conduit à la formation directe de monocristaux verts (Figure II.25-a) avec un rendement quantitatif.



$Na_2(H_2)$-*p*-DHT **$Na_2(Li_2)$-*p*-DHT▪xH_2O** **$Na_2(Li_2)$-*p*-DHT**

Schéma II.6 : Synthèse du composé $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT

IV.2.4.2.Caractérisations structurale et chimiques des monocristaux

Caractérisation structurale

Les monocristaux de couleur verte, apparaissant sous forme de blocs (Figure II.25-a) après une évaporation sous atmosphère inerte à température ambiante, ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. La détermination de la structure montre que les ions sodium sont liés uniquement aux groupements carboxylates alors que les ions lithium sont liés à la fois aux atomes d'oxygène des fonctions phénolates ainsi qu'à l'un des deux atomes d'oxygène des groupements carboxylates. De plus, les ions sodium sont liés, *via* les groupements carboxylates, à deux unités *p*-DHT et jouent probablement un rôle structurant

important. Les ions lithium quant à eux sont chélatés par des groupements appartenant à la même unité *p*-DHT. Cette analyse a également montré la présence de huit molécules d'eau : deux molécules d'eau étant partagées par deux ions Na^+ et une molécule d'eau étant partagée entre les ions Na^+ et Li^+. Enfin, les ions Na^+ et Li^+ sont coordinnés chacun par une molécule d'eau terminale (en plus de la fonction phénolate et/ou carboxylate). La Figure II.25-b montre l'enchaînement des couches organique/inorganique (*p*-DHT/Li-Na-H_2O/ *p*-DHT/Li-Na-H_2O). Les paramètres de maille sont donnés dans la partie expérimentale (Chapitre V : II.1). Après cette confirmation de la stœchiométrie en H_2O, le composé obtenu sera donc désigné par la formule $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$.

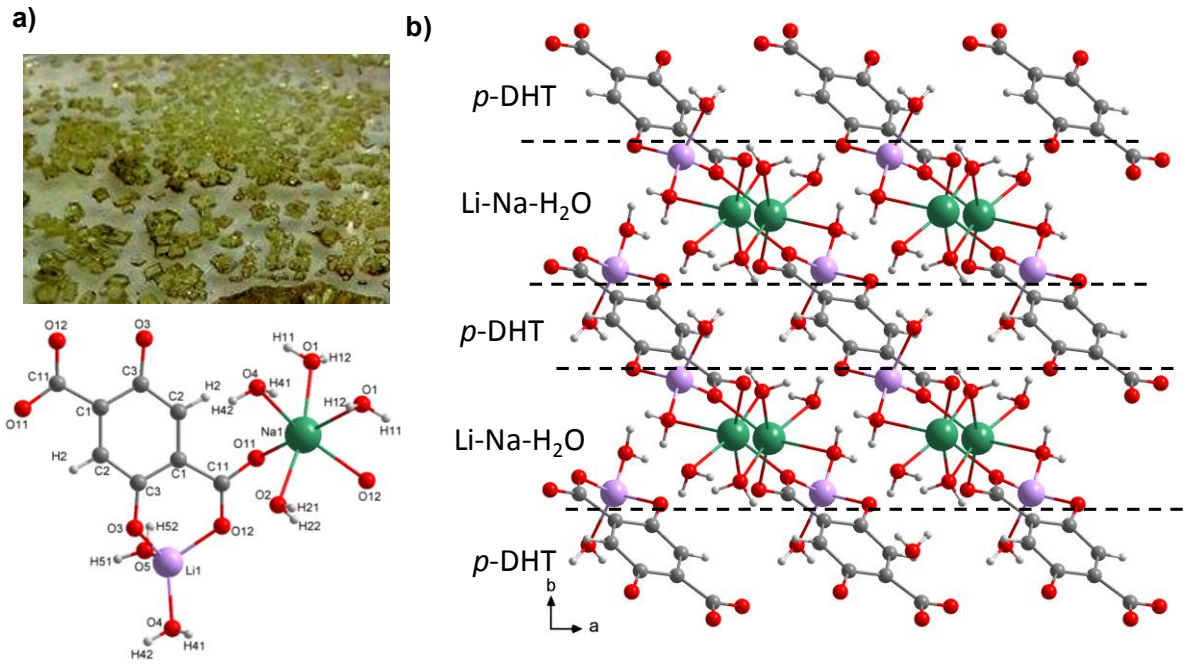


Figure II.25: a) Photo des monocristaux et représentation de la structure cristalline de la phase $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$; b) Représentation de la structure cristallographique de plusieurs unités *p*-DHT qui illustre l'enchaînement organique/inorganique au sein du cristal

Caractérisations chimiques de $Na_2(Li_2)$-p-DHT$(H_2O)_8$

Après avoir étudié la structure chimique de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$, il apparait judicieux d'étudier celle de la version désolvatée, phase qui nous intéresse ici pour ses propriétés électrochimiques, afin de vérifier si les positions des ions sodium et lithium sont conservées une fois le matériau déshydraté. À cette fin, nous avons réalisé une analyse thermique ainsi

que des mesures de diffraction des rayons X en température dans le but de déterminer la température à laquelle la phase anhydre est obtenue.

La Figure II.26 montre deux phénomènes endothermiques successifs entre 100 et 120 °C correspondant à une perte de masse de 35 % par rapport à la masse totale. Cette perte de masse correspond à la présence d'environ huit molécules d'eau par molécule de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT. Puis, à 320 °C et 500 °C on observe des phénomènes exothermiques caractéristiques de la décomposition du matériau.

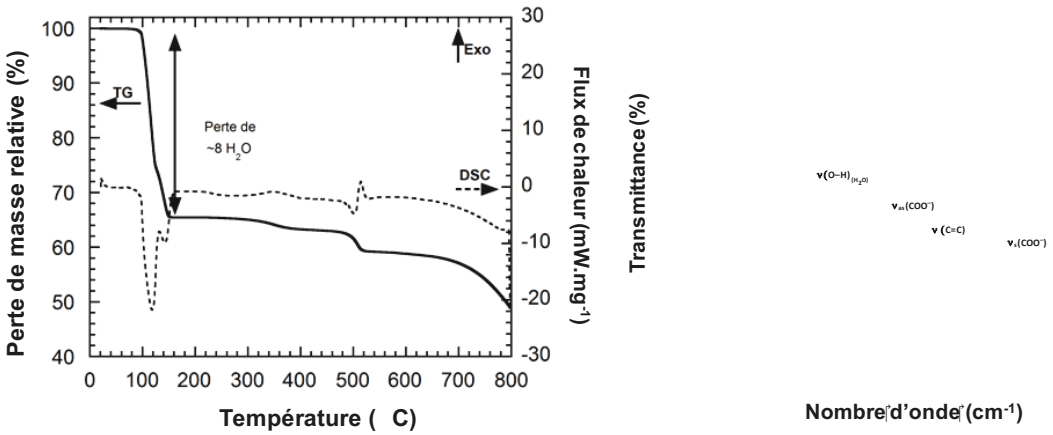


Figure II.26 : Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$ mesurées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min

La Figure II.27 présente les diffractogrammes collectés entre 30 et 220 °C sous flux de diazote avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Au cours du chauffage, les pics de diffraction caractéristiques de la phase initiale $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$ disparaissent au profit d'une nouvelle phase intermédiaire caractérisée par l'apparition de nouvelles raies de diffraction (11,8 °, 26,6 ° et 38,6 °) pour des valeurs de température comprise entre 80 et 90 °C (Figure II.27-a). Compte tenu de l'allure des courbes d'analyse thermique (Figure II.26), cette phase intermédiaire doit donc correspondre à un sous-hydrate obtenu suite à la perte de 5 molécules d'eau. Celle-ci se transforme à son tour en une autre phase peu cristallisée caractérisée par l'apparition de nouveaux pics plus larges à partir de 100°C que l'on peut attribuer à la formation de la phase anhydre.

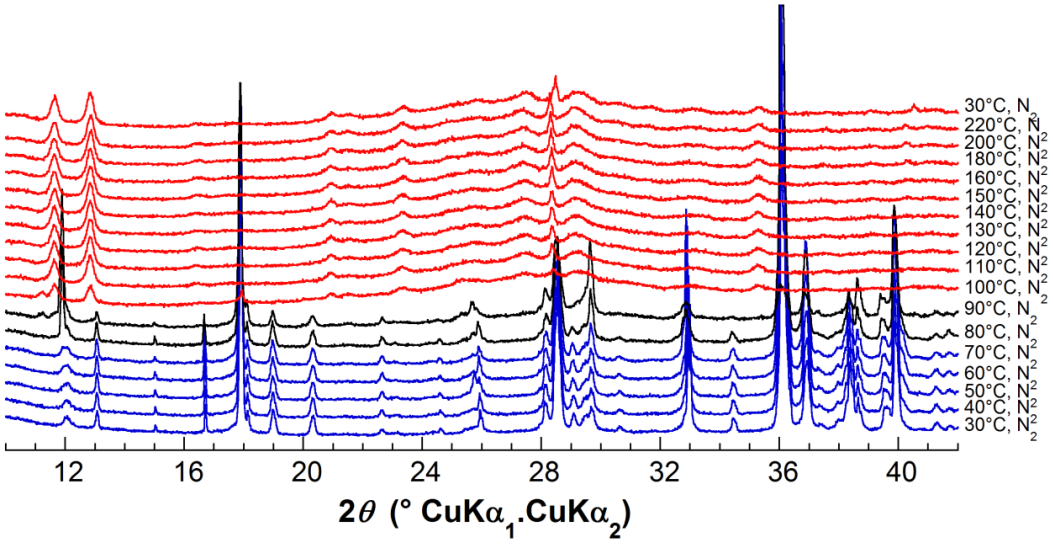


Figure II.27 : Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés en chambre chauffante sous un flux de diazote en fonction de la température du composé $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$ avec apparition d'une nouvelles phases entre 80 et 90 °C (diffractogrammes noirs).

Suite à ces résultats nous avons effectué un traitement thermique à 180 °C pour obtenir la phase anhydre citée plus haut et nous l'avons testée électrochimiquement face au lithium en mode galvanostatique.

IV.2.4.3.Traitement thermique et caractérisations électrochimiques de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT

Le traitement thermique a été effectué sur une quantité de 100 mg de poudre préalablement broyée et placée dans une nacelle céramique, puis chauffée à 180 °C sous vide pendant 16 heures dans un four de séchage type Büchi B-585 Kugelrohr. A la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur accompagné d'une perte de masse d'environ 35 %. Cette perte de masse correspond au pourcentage massique d'eau initialement présent dans le matériau. La Figure II.28-a montre bien l'efficacité de ce traitement thermique.

Ce composé ainsi traité a été testé électrochimiquement dans les mêmes conditions que $Mg(Li_2)$-*p*-DHT. Il présente une forte polarisation dès le premier cycle. Une transformation apparait au cours du cyclage (visible sur la Figure II.28-b au 30ème cycle). En effet, le plateau électrochimique vers 2,55 V *vs.* Li^+/Li augmente progressivement entre le 5ème et le 30ème cycle, ce plateau est caractéristique de la forme $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT. Il y a donc un échange, au

cours du cyclage électrochimique, entre le sodium et le lithium de l'électrolyte au profit de la formation de l'homologue purement lithié $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT.

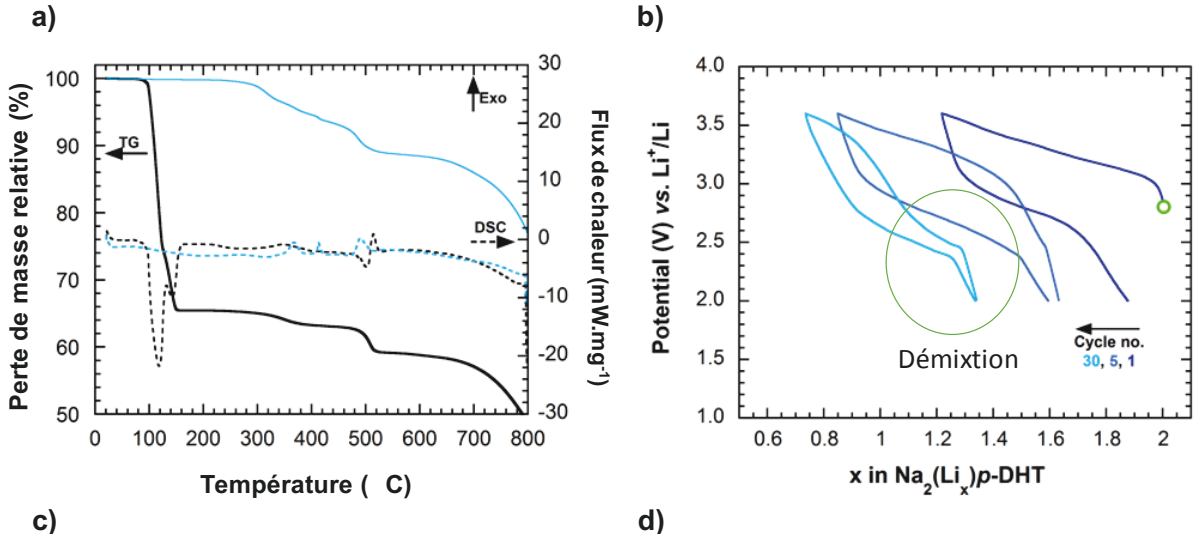


Figure II.28 : a) Courbes TG-DSC couplées de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$ (noir) et $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT anhydre (bleu claire) mesurés sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min ; b) profil potentiel-composition de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT cyclé en mode galvanostatique avec un régime 1 Li/5 h et qui montre une démixtion au cours du cyclage

À la lumière de ces résultats, nous avons effectué un nouveau traitement thermique plus modéré qui consiste à chauffer directement les monocristaux sous vide à 40 °C, puis 60 °C et 80 °C pendant 10, 10 et 20 h respectivement. Le but étant d'obtenir la phase située entre 80 et 90 °C (Figure II.27) À l'issue de ce traitement, une analyse thermogravimétrique a été réalisée et a montré la présence de 0,5 H_2O. Malgré la présence d'eau cette poudre a été testée électrochimiquement dans les mêmes conditions que précédemment et a montré une activité électrochimique plus intéressante avec un potentiel redox d'environ 2,8 V *vs.* Li^+/Li mais présente seulement 70 % de sa capacité théorique attendue. De plus, ce sous hydrate ne présente pas de plateau à plus bas potentiel comme pour la version anhydre (Figure II.29).

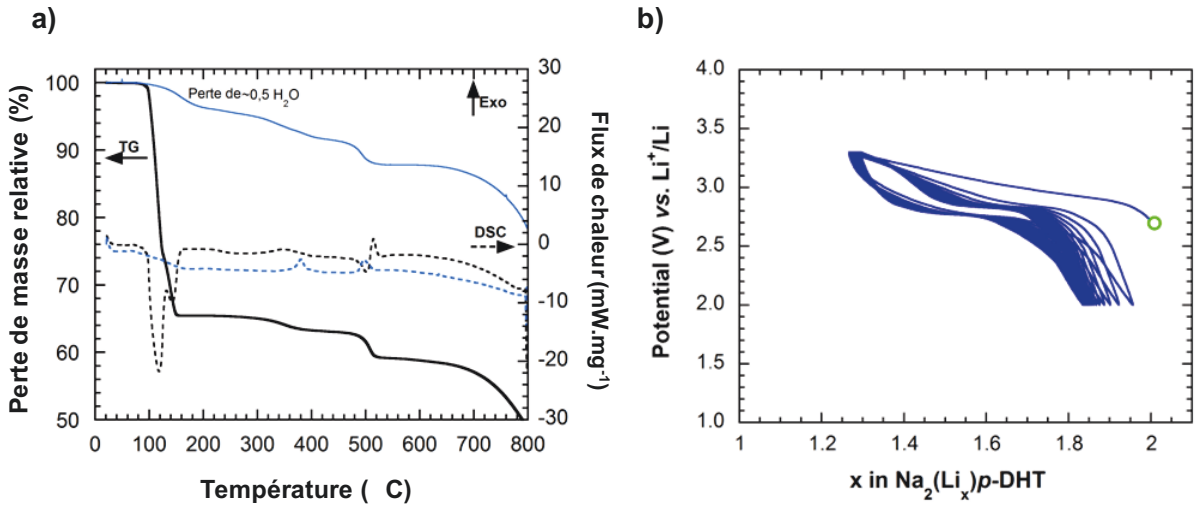


Figure II.29 : a) Courbes TG-DSC couplées de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_8$ (noir) et $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT$(H_2O)_{0,5}$ (bleu claire) mesurés dans les mêmes conditions que Figure II.28-a) ; b) Profil potentiel-composition de $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT $(H_2O)_{0,5}$ cyclé en mode galvanostatique avec un régime 1 Li/5 h en utilisant $LiClO_4$ 1 M dans le PC comme électrolyte

Toutefois, ces résultats électrochimiques préliminaires ne nous permettent pas encore de tirer des conclusions définitives à propos de la tendance à la démixtion (l'échange des cations Na^+ par des cations Li^+) du matériau. Ainsi, une structure semblable comprenant au moins un autre type d'alcalin, pour un matériau mixte potassium/lithium, permettrait peut-être de vérifier la tendance à la démixtion, mise en évidence ici pour le matériau mixte sodium/lithium, est générale.

L'utilisation d'électrolytes mixtes à base de sels de sodium et de lithium serait également utile pour évaluer la vitesse de démixtion et les conditions précises dans lesquelles elle se produit. Pour la suite de notre étude, nous avons décidé d'écarter ce matériau afin de centrer notre étude sur les matériaux mixte alcalino-terreux/alcalin, présentant un comportement stable au cours du cyclage.

V.Corrélation entre nature chimique du cation spectateur choisi (M^{n+}) et le potentiel de fonctionnement du système π–conjugué Li-phénolate

V.1.Mise en évidence de la perturbation électronique subie par le ligand en fonction de la nature du cation M^{n+} par étude Infrarouge

Parmi les divers outils analytiques utilisés par Lewandowski *et coll*.[139] pour mettre en évidence la perturbation des électrons π du système benzénique au travers des liaisons M−O au sein du ligand *p*-DHT, la spectroscopie infrarouge s'est révélée être la technique la plus appropriée pour étudier les matériaux d'électrode à l'état solide. La Figure II.30 montre la comparaison des spectres infrarouge des quatre matériaux actifs et le spectre IR de la forme acide pour comparaison. L'attribution typique des modes de vibration IR est indiquée dans l'Annexe II. Tableau 1. Pour les quatre sels, l'étape de déprotonation est confirmée par la disparition des deux bandes caractéristiques des groupes acides carboxyliques, situées respectivement à 1648 cm^{-1} (νC=O) et 1180 cm^{-1} (νC−OH/δCO−H), et par l'apparition de deux nouvelles bandes caractéristiques de la fonction carboxylate : la première est bande est la vibration asymétrique (ν_{as}) située dans la région 1550-1650 cm^{-1}, et une vibration symétrique (ν_s) observée entre 1300 et 1420 cm^{-1}. Parmi ces deux modes des fonctions carboxylates, la position de la bande ($\nu_{as}(COO^-)$) est connue pour être sensible à la densité électronique sur le carbone du carboxylate[143], son passage à des nombres d'onde plus élevés est corrélé avec une diminution de la densité électronique au niveau du carbone portant les deux atomes d'oxygène. Il est également intéressant de noter que la superposition des différents spectres IR montre une augmentation plus prononcée du nombre d'onde de la bande $\nu_{as}(COO^-)$ en présence de Mg^{2+} comparativement aux cations Li^+, Ca^{2+} et Ba^{2+} (Figure II.30, bandes rouge pastel), indiquant que la liaison est plus covalente avec ce cation. On peut par conséquent attendre une atténuation de l'effet inductif donneur (+I) des anions carboxylates exercé sur le cycle aromatique grâce à la stabilisation du système par Mg^{2+}. Cette même tendance, bien que moins visible pour la série Ba→Li→Ca, apparait clairement dans le cas du Mg pour les bandes aromatiques (νC=C) (Figure II.30, bandes violettes).

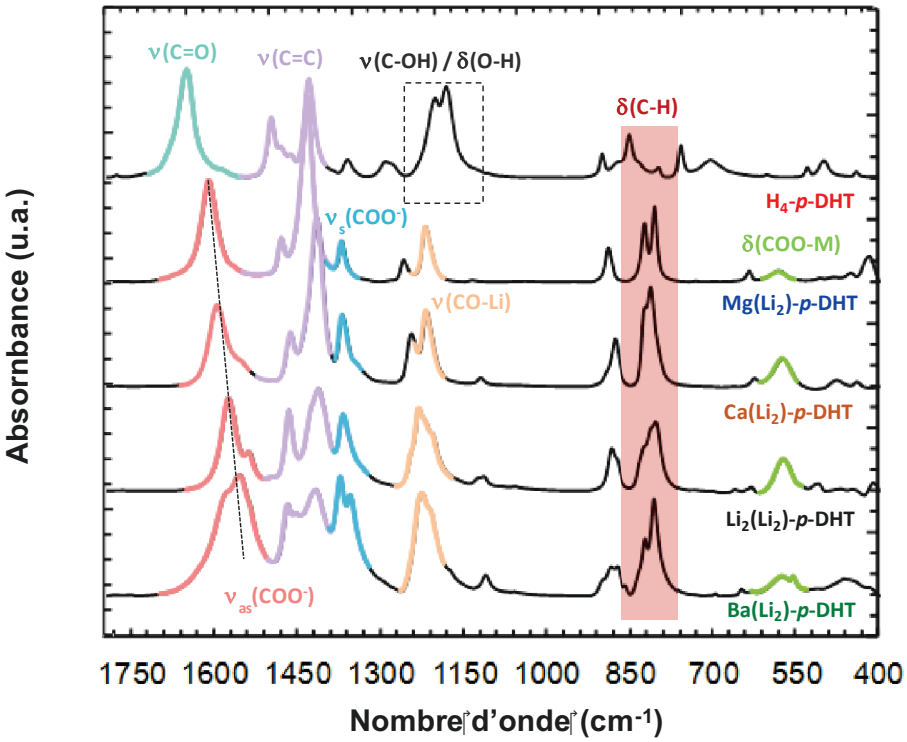


Figure II.30 : Superposition de spectres FTIR des composés $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ avec M = Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} et de la forme acide H_4-*p*-DHT pour comparaison, le trait en pointillé met en évidence le décalage de la bande asymétrique de la fonction carboxylate, $\nu_{as}(COO^-)$ vers les plus grands nombres d'onde

V.2.Mise en évidence de la perturbation électronique subie par le ligand en fonction de la nature du cation M^{n+} par étude RMN solide

Ces quatre matériaux ont été également analysés par RMN du solide ^{13}C CP MAS (Figure II.31). Ces spectres RMN peuvent être divisés en trois grandes zones correspondant aux déplacements chimiques des (COO) de 178 à 184 ppm, (CO) de 147 à 162 ppm et de (CAr) de 121 à 132 ppm. Comme déjà observé sur les spectres FTIR des composés $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT et $Ba(Li_2)$-*p*-DHT (Figure II.31), les spectres RMN MAS de ces matériaux présentent également une similarité importante, affichant trois résonances dans les régions correspondant aux atomes de carbone (C=O) des fonctions carboxylates et (C—O) des fonctions phénolates, ainsi qu'un ensemble de cinq résonances se recouvrant partiellement et présentant des déplacements chimiques très proches dans la région des atomes de carbone aromatiques. Ces spectres RMN complexes (de $Ba(Li_2)$-*p*-DHT et $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT) révèlent des molécules

asymétriques avec différents environnements autour des atomes de carbone. Il est également possible que ces environnements différents soient dus à l'empilement des grains ou agrégats de poudre des matériaux. En revanche, les spectres RMN ^{13}C CP MAS de Mg(Li_2)-*p*-DHT et Ca(Li_2)-*p*-DHT sont beaucoup plus simples avec en particulier une seule résonance dans les régions correspondant aux groupements (COO) et (CO). Deux résonances sont pourtant visibles dans la région des atomes de carbone aromatiques pour le composé au calcium contre une seule pour le composé au Magnésium. Ce résultat indique quoi qu'il en soit une symétrie plus élevée pour ces deux molécules -et pour celle contenant du magnésium en particulier- suggérant de fortes similitudes. Ces similitudes sont en accord avec celles observées sur les spectres FTIR correspondants, au contraire des spectres obtenus pour les formes au lithium ou baryum. Ces similitudes, observées par deux techniques sondant des environnements très locaux, suggèrent que les différences d'environnement des atomes de carbone sont dues à des différences de symétrie plutôt que d'empilement de grains ou de particules.

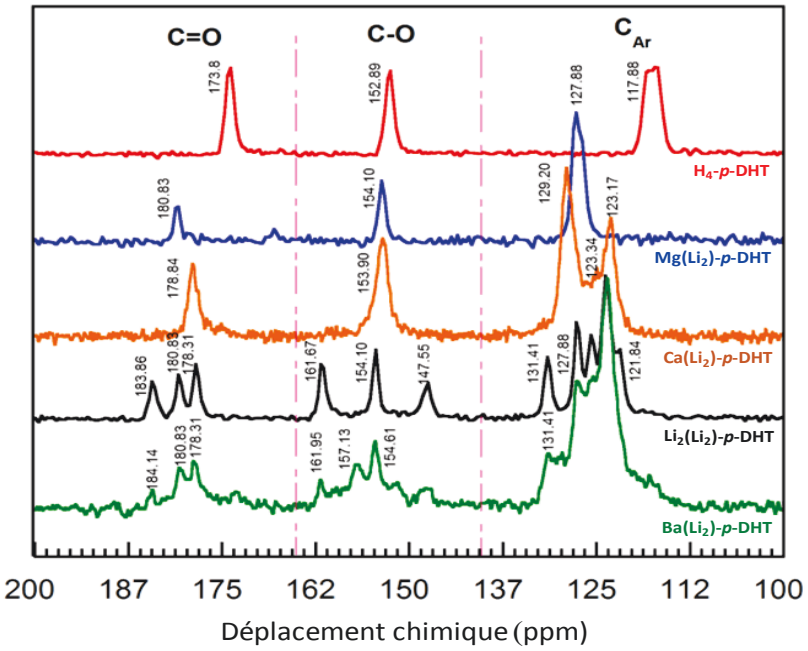


Figure II.31 : Superposition de spectres RMN CP-MAS des composés $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ avec M = Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} et de la forme acide H_4-*p*-DHT pour comparaison

Si on s'intéresse aux électrons du système π-conjugué Li-phénolate (c'est-à-dire le centre formellement électroactif à haut potentiel), on peut s'attendre à ce que l'effet de l'électronégativité du cation spectateur sur le déplacement chimique en RMN du ^{13}C soit plus visible sur les atomes de carbone les plus blindés (c'est-à-dire ceux ayant les plus faibles déplacements chimiques). À ce stade, il convient de rappeler que l'hybride représenté sur la Figure II.19 présente une densité électronique supérieure pour les atomes de carbone aromatiques C(3) et C(6). Puisque le Mg est moins électronégatif, son effet attractif devrait être clairement observé là où il est plus facile d'extraire des électrons. De façon intéressante, on peut observer en effet que les atomes de carbone aromatiques (C_{Ar}) les plus riches en électrons apparaissent entre 121,8 et 123 ppm pour Ba(Li_2)-*p*-DHT, Ca(Li_2)-*p*-DHT et Li_2(Li_2)-*p*-DHT par rapport à un déplacement à 117 ppm pour la forme protonée. Ceci est en accord avec les valeurs proches d'électronégativité χ_{AR} du baryum (0,89), calcium (1,04) et lithium (0,97). Le déplacement chimique de la résonance augmente lorsque Li, Ca ou Ba est remplacé par Mg pour atteindre une valeur beaucoup plus élevée, à 127,9 ppm, ce qui est cohérent avec la valeur d'électronégativité également nettement plus élevée du Mg (1,29).

V.3.Corrélations entre le potentiel ionique / l'électronégativité du cation M^{n+} et le potentiel redox

Comme montré par Lewandowski *et coll.*[139] notamment sur divers phénolates de métaux, on peut observer une corrélation quasi-linéaire en traçant $\nu_{as}(COO^-)$ en fonction de l'électronégativité ainsi qu'en fonction du potentiel ionique de M (Figure II.32). En effet, le nombre d'onde de la bande $\nu_{as}(COO^-)$ augmente quand le potentiel ionique du cation et/ou l'électronégativité augmentent (Tableau II.2). Ceci, confirme l'effet de l'affaiblissement de la perturbation de charge électronique au sein du ligand tétraanionique en fonction de la nature du cation M et finalement de la nature de la liaison de coordination M–O. Notre étude permet ici d'aller plus loin en étendant l'effet sur le potentiel redox du système π-conjugué Li-phénolate. Pour la première fois, nous pouvons montrer une corrélation quasi-linéaire en traçant le potentiel de fonctionnement moyen <*E*> en fonction de l'électronégativité ainsi qu'en fonction du potentiel ionique de M (Figure II.32). Pour mieux comprendre ces résultats, des calculs DFT sont en cours.

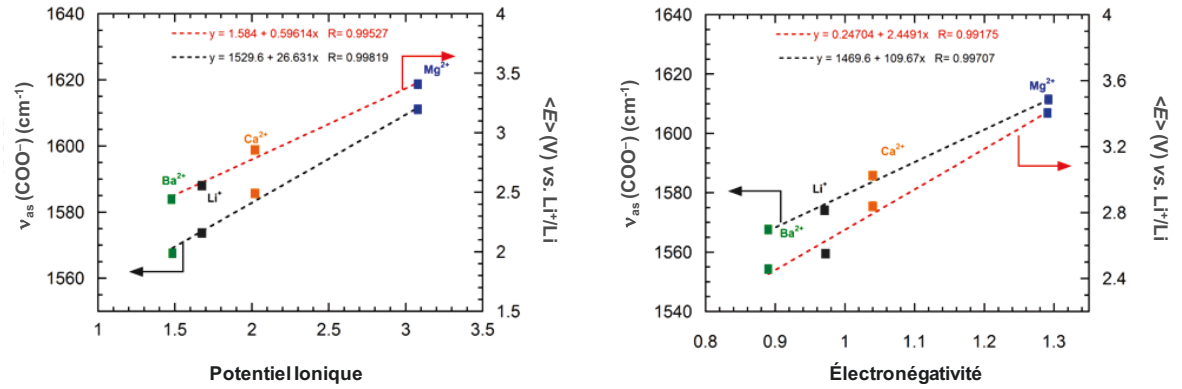


Figure II.32 : Corrélation entre le mode de vibration asymétrique de la fonction carboxylate ($\nu_{as}(COO^-)$) ou le potentiel moyen de fonctionnement <*E*> lié à l'extraction/insertion électrochimique de Li^+ pour les composés $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ avec M = Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} en fonction du potentiel ionique de M^{n+} (à gauche) et de son électronégativité (à droite)

VI.Mise en évidence d'un mécanisme limité à un électron

Nous avons fait le constat sur la base de tous nos résultats électrochimiques (coulométries) antérieurs[6,7] ou non à ce travail de thèse que les matériaux de la famille $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ (M = Li, Mg, Ca ou Ba) tout comme l'isomère *ortho* tétralithié (Li_4-*o*-DHT) montre une extraction électrochimique réversible limité à un lithium par unité formulaire, c'est-à-dire la moitié de la capacité théorique attendue comme montré sur la Figure II.2. Pour confirmer cela au moyen d'une autre technique que la coulométrie, nous avons entrepris de suivre les changements de phase et l'évolution de la composition en lithium d'une électrode composite à base de $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (matériau le plus prometteur) par RMN solide, FTIR et diffraction des rayons X *ex* ou *in situ* sur le premier cycle électrochimique. La méthode de préparation des différentes électrodes analysées est décrite dans la section ci-après.

VI.1.Caractérisations *ex situ* par RMN solide

Tout d'abord, la RMN ^{7}Li MAS a été choisie comme méthode semi-quantitative pour déterminer la quantité d'ions lithium impliqués dans la réaction électrochimique, puisque l'intensité intégrée du signal acquis est directement proportionnelle à la quantité de noyaux Li présents dans l'échantillon[144]. Dans notre cas, nous avons normalisé l'intensité intégrée pour l'électrode non cyclée (état initial) à 2 en considérant la présence de deux ions lithium par unité formulaire. Cette approche permet de comparer directement les intensités intégrées pour les autres échantillons avec la stœchiométrie moyenne en lithium attendue. Les intensités intégrées pour l'électrode Mg(Li_2)-*p*-DHT après la première charge (oxydation), et après un cycle (oxydation et réduction), étaient respectivement de 1,2 et 2,2. Ce résultat confirme en moyenne, dans une première approche, que seul un ion Li^+ est impliqué dans le processus redox comme mesuré par coulométrie. La gamme de déplacements chimiques du lithium pour les composés diamagnétiques est très faible (entre -3 et 3 ppm approximativement). La distinction entre une unité *p*-DHT oxydée et ne possédant donc plus que 3 ions Li^+ et une unité possédant encore ses 4 ions Li^+ est probablement difficile à établir. Il n'est donc pas possible de trancher entre l'hypothèse d'une réaction impliquant 1 seul ion Li^+ par unité *p*-DHT et l'hypothèse d'une réaction impliquant 2 Li^+ pour la moitié des unités *p*-DHT de l'électrode (cas atypique mais pour autant concevable en considérant un mauvais réseau percolant avec des unités *p*-DHT qui seraient isolées électriquement et donc inactives). La RMN du ^{13}C offrant une gamme de déplacements beaucoup plus étendue semble être une méthode plus appropriée. Malheureusement, la RMN ^{13}C CP-MAS réalisée sur des électrodes classiques de Mg(Li_2)-*p*-DHT, conduit à un rapport signal sur bruit ne permettant pas d'exploiter les données, en raison de la présence de carbone conducteur dans l'électrode. Afin de contourner ce problème, nous avons développé une méthode originale en remplaçant l'additif carboné dans la fabrication de l'électrode composite par des particules de Pt de taille micrométrique (Alfa Aesar (APS < 3 µm, 99,9 %, masse volumique 0,6-2,0 g cm^{-3}) pour assurer la conductivité électronique (la procédure de préparation de l'électrode composite est détaillée dans la partie expérimentale). À notre connaissance, une telle formulation d'électrode n'a jamais été utilisée en RMN et dans notre cas, cette alternative s'est avérée indispensable pour améliorer la qualité de notre spectre RMN ^{13}C CP MAS.

Les spectres correspondant à Mg(Li_2)-*p*-DHT après une oxydation et après un cycle (Figure II.33) indiquent que le matériau récupéré après un cycle électrochimique correspond au matériau de départ. L'absence du signal RMN du matériau oxydé pourrait être attribuée à la formation de la semi-quinone radicalaire (Mg(Li_2)-*p*-DHT$^{\bullet}$). La présence d'un électron libre, de manière stable et localisé sur l'un des groupements phénolates correspondrait à la formation d'un composé paramagnétique et entrainerait un temps de relaxation du signal RMN trop rapide pour être enregistré, même à bas champ (200 MHz). L'interaction dipolaire électron/noyau varie avec la distance en $1/r^3$, ce qui suppose que cet effet s'atténue rapidement avec la distance. N'ayant pu résoudre la structure dans le cas du composé oxydé, il impossible d'estimer la distance entre le centre paramagnétique du radical d'une molécule et les atomes de carbone d'une molécule voisine afin de déterminer si l'effet paramagnétique d'une unité p-DHT affecte sa voisine. En revanche, dans l'hypothèse d'unités p-DHT isolées électriquement et ne réagissant pas lors du processus d'oxydation électrochimique, on peut également considérer qu'elles sont suffisamment éloignées spatialement pour ne pas ressentir la présence du radical.

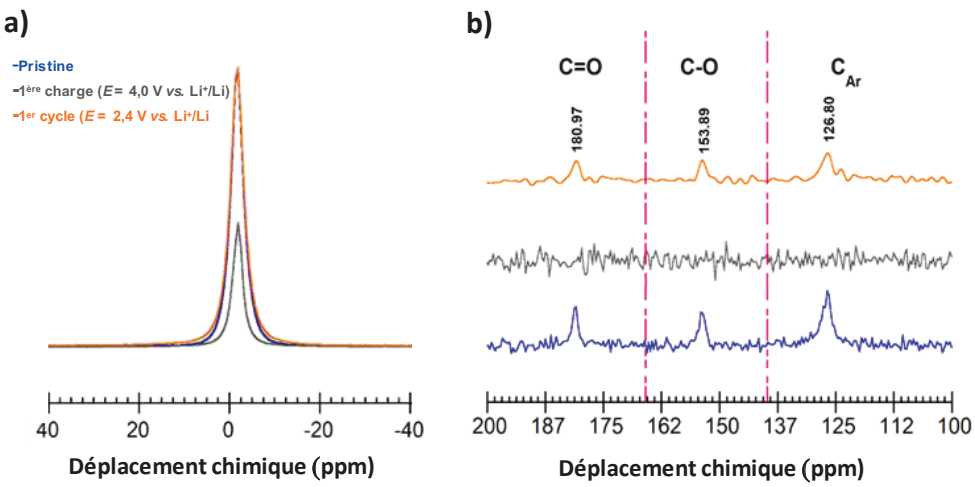


Figure II.33 : Spectres RMN ^{7}Li MAS mesurés *ex situ* des électrodes à base du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT contenant 33 % en masse de Ketjenblack EC-600JD avant cyclage (bleu), après une première charge jusqu'à 4 V *vs*. Li^+/Li (gris) et après un cycle (orange), cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 2,4-4,0 V (régime : 1 Li^+/5 h) ; b) spectres RMN ^{13}C CP MAS mesurés *ex situ* en utilisant des particules de Pt de taille micrométrique (85 % en masse) comme additif conducteur à la place de noir de carbone (vitesse : 1Li^+/50 h)

Ainsi, l'absence des résonances attribuées au matériau de départ dans le spectre obtenu en fin d'oxydation indique que la totalité du matériau a réagi et qu'un seul Li^+ est impliqué de manière réversible dans la réaction électrochimique globale pour ces dérivés *p*-DHT. On peut noter aussi que la légère variation en termes d'intensité intégrée observée pour les échantillons cyclés, peut être attribuée à des impuretés due aux réactions parasites avec l'électrolyte à la surface de l'électrode.

Cette même étude RMN a été réalisée sur le composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT (Annexe II. Figure 12 à 14), est a montré des résultats similaires à savoir (i) seul un ion Li^+ est impliqué dans la réaction électrochimique (ii) tout le matériau a réagi et (iii) formation de la semi-quinone lors de l'oxydation (apparition d'une bande C=O en IR du composé oxydé).

VI.2.Caractérisations *ex situ* par FTIR

Le processus réversible de la réaction électrochimique a été mis en évidence au moyen de l'analyse IR enregistrée en *ex situ*. En effet, le spectre FTIR enregistré après le premier cycle correspond au spectre de l'électrode à l'état initial (non cyclée), ce qui indique que ce mécanisme d'électrode est réversible. De plus, l'analyse des spectres FTIR du matériau à l'état oxydé nous a permis également de mettre en évidence l'apparition d'une nouvelle bande de vibration vers ~1700 cm^{-1}. Cette dernière est attribuée au mode de vibration C=O. Un léger changement au niveau de la bande de vibration ν ($C{-}O^-$) vers ~1250 cm^{-1} est également observé, ce résultat vient confirmer l'hypothèse de la formation d'une espèce radicalaire semi-quinonique (mécanisme d'électrode à un électron). En effet, si on accède à la forme 100 % quinonique, la bande $\nu(C{-}O^-)$ devrait disparaitre complètement comme c'est le cas dans l'étude par FTIR réalisée par Chen *et coll*. sur le composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT préparé sous forme particulière de nano-feuillets[73].

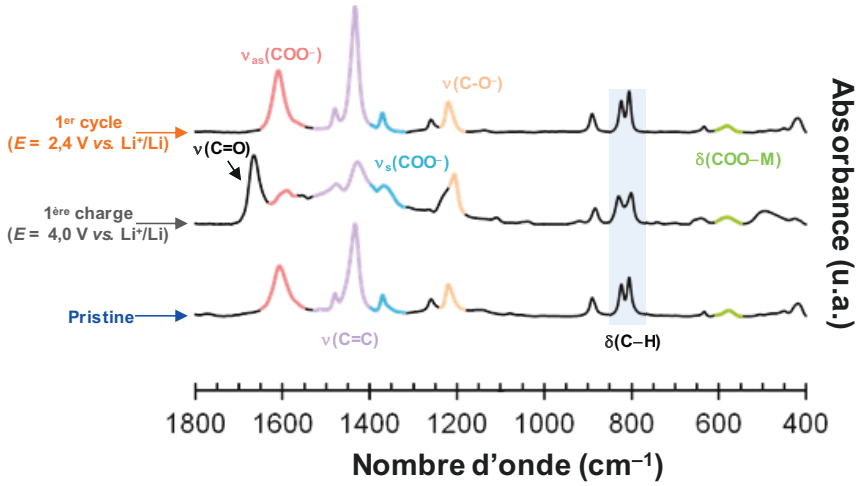


Figure II.34 : Spectres FTIR mesurés *ex situ* des électrodes à base du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT contenant 33 % en masse de Ketjenblack EC-600JD avant cyclage, après une première charge et après un cycle, cyclées en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 2,4-4,0 V vs. Li^+/Li (régime : 1Li^+/5 h)

En résumé, l'ensemble de nos mesures électrochimiques ainsi que les données combinées de RMN ^{7}Li et ^{13}C CP MAS ainsi que l'analyse des spectres de FTIR confirment que la réaction d'électrode à haut potentiel est limitée l'échange réversible d'un électron et d'un seul ion Li^+ par unité *p*-DHT (sur les deux théoriques). Ainsi, la réaction électrochimique semble se produire de manière réversible entre la forme anionique $M_x(Li_2)$-*p*-DHT et la forme radicalaire anionique M_x(Li)-*p*-DHT$^\bullet$ sans atteindre la forme quinone neutre. À ce stade, il est intéressant de rappeler un résultat récemment rapporté dans la littérature par le groupe d'Esser concernant un matériau d'électrode organique de type *p*, le poly (vinylphénothiazine)[145]. Ce matériau ne fournit également que 50 % de sa capacité spécifique attendue en cyclage car la réaction électrochimique réversible se produit entre le cation radicalaire et l'état cationique, sans revenir à l'état neutre d'origine. Cette situation semble donc symétrique à notre cas comme montré sur le Schéma II.7. Les auteurs de cette étude ont expliqué que cette réaction incomplète était le résultat d'un effet stabilisant particulier du aux interactions intermoléculaires de type π–π entre deux unités de phénothiazine après transfert d'un électron.

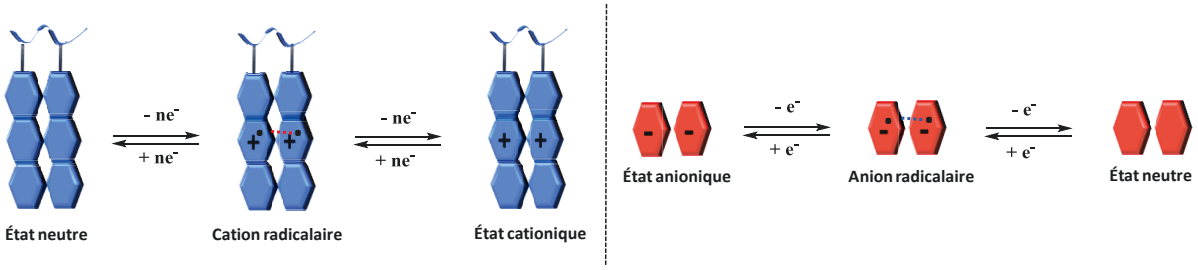


Schéma II.7 : Illustration du mécanisme électrochimique du matériau rapporté dans la littérature par le groupe d'Esser le poly(vinylphénothiazine)[145] de type *p* (à gauche) et les composés de formule $M^{n+}_{2/n}(Li_2) - p - DHT$ avec M = Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+} et Mg^{2+} de type *n* (à droite)

VII.Vers une batterie Li-ion « tout organique » de 2,5 V en configuration symétrique

Sur la base de cette étude, et comme Mg(Li_2)-*p*-DHT possède une double réactivité électrochimique à haut potentiel ainsi qu'à bas potentiel, nous avons assemblé une cellule Li-ion « tout organique » symétrique de type « rocking-chair cationique ». La Figure II.36-a représente le profil électrochimique obtenu à partir du second cycle d'une électrode cyclée à bas potentiel en demi-cellule. Cette étape de pré-lithiation électrochimique est nécessaire pour stabiliser et évaluer la capacité spécifique du matériau, celle-ci fournit une capacité spécifique d'environ 157 mAh/g. Après 20 cycles (nécessaires, afin d'atteindre une efficacité coulombique de ~100 %) comme montré sur la Figure II.36-b, cette électrode composite a été prélevée de sa demi-cellule en boîte à gants et transférée à une cellule 3 électrodes de type *Swagelok®* en utilisant le Lithium métal comme électrode de référence et une électrode de Mg(Li_2)-*p*-DHT/KB 600/PTFE (63/3/5 en masse) en tant qu'électrode positive.

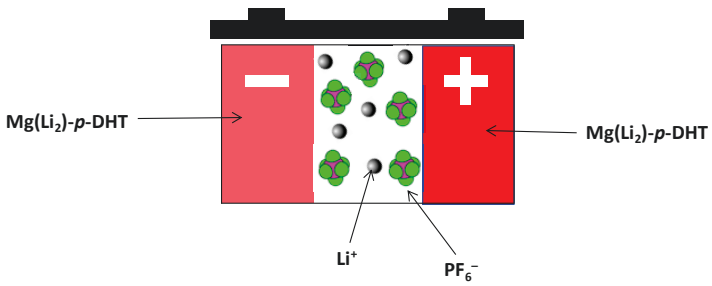


Figure II.35 : Représentation schématique d'une cellule lithium-ion « tout organique » symétrique à base de Mg(Li_2)-*p*-DHT

Comme attendu, ce premier test a révélé une tension de sortie d'environ 2,5 V ce qui en fait la première cellule symétrique « tout organique » capable d'offrir une telle tension de travail. La Figure II.36-d présente la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Ici, la capacité est calculée par rapport à la masse de la matière active contenue dans l'électrode positive. Cette cellule, montre une tenue en cyclage relativement stable avec une rétention de capacité de 82 % de la capacité initiale. Malgré ces résultats intéressants, d'autres tests doivent être effectués pour améliorer la cyclabilité.

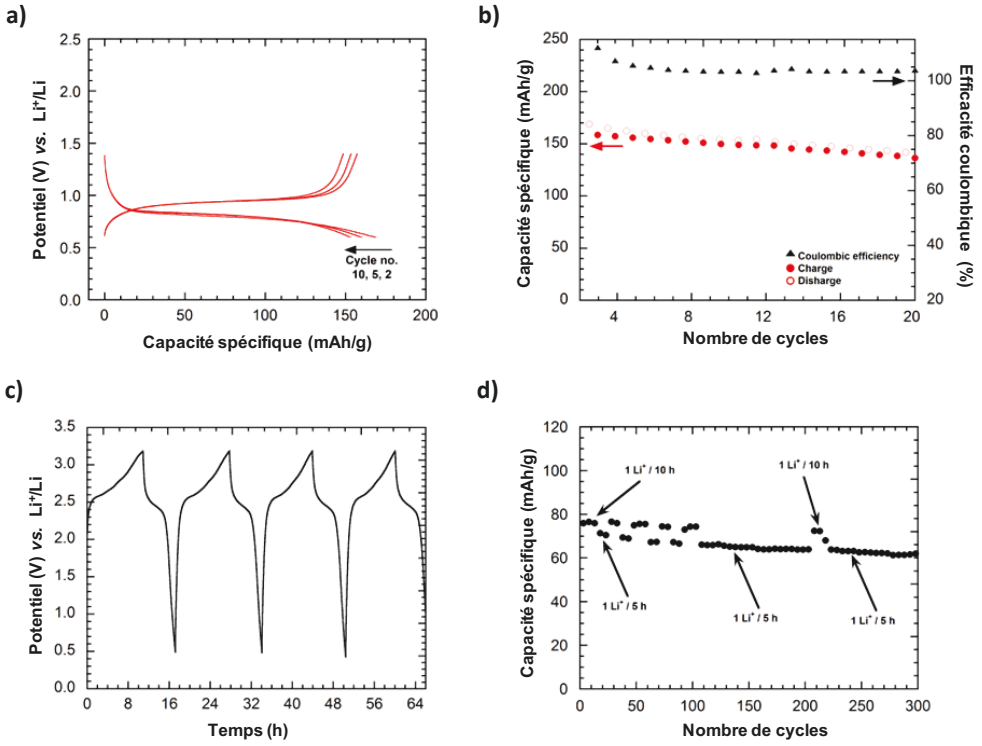


Figure II.36 : a) Courbe de capacité-potentiel (cycle n ° 2, 5, 10) d'une demi-cellule Li en utilisant Mg(Li_2)-*p*-DHT comme matériau d'électrode actif, mélangé avec 30% en poids de GM15 ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée à a) ; c) Profil de charge-décharge de la cellule Li-ion symétrique « tout organique » à base de Mg(Li_2)-*p*-DHT comme matériau d'électrode montrant une tension de sortie de 2,5 V ; d) Évolution de la tenue en cyclage associée à c) avec différentes vitesses de 1 Li^+/10 h à 1 Li^+/5 h

VIII.Conclusion

Dans cette étude, nous avons pu mettre en lumière qu'une augmentation du potentiel redox à l'état solide des sels de type carboxyphénolates pouvait être obtenue grâce à l'atténuation des effets inductifs donneur (+I) ressentis par le centre redox du cycle aromatique en présence de cations permanents/spectateurs moins électropositifs. Ainsi, en substituant le 2,5-dilithium-oxy-téréphtalate de magnésium au lithium (2,5-dilithium-oxy) -téréphtalate, on obtient un gain de potentiel de près de 800 mV lors du processus de delithiation / lithiation réversible. Cette découverte peut être comparable à l'effet inductif décrit par JB Goodenough et ses collaborateurs[146,147] concernant le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} dans les structures de type NASICON de formule générale $A_xFe_2(XO_4)_3$. Ils ont montré que l'effet inductif du polyanion, spectateur lui aussi, dépend de l'électronégativité de X, ce qui affaiblit ou renforce la covalence des liaisons Fe-O et ainsi modifie le potentiel de fonctionnement[148]. Dans notre cas, la situation est tout simplement inversée, puisque le centre redox est l'anion et non le cation.

En se basant sur plusieurs techniques de caractérisation, cette étude a également permis de mettre en évidence (i) les performances électrochimiques du $Mg(Li_2)$-*p*-DHT en tant que matériau d'électrode lithié positif, donnant lieu à une capacité de ~ 100 mAh/g avec une rétention sur plusieurs dizaines de cycles et (ii) un processus électrochimique limité à un électron, probablement du à une grande stabilité de la forme radicalaire anionique par des interactions de type π–π .

Pour finir notre étude sur le $Mg(Li_2)$-*p*-DHT, nous avons assemblé la toute première cellule symétrique « tout organique » capable de délivrer une tension de cellule supérieure à 2,5 V. Cette approche a pu être vérifiée par les résultats préliminaires sur le $Mg(Na_2)$-*p*-DHT, celui-ci présente en effet une augmentation de potentiel de plus de 800 mV par rapport à son homologue $Na_2(Na_2)$-*p*-DHT rapporté par le groupe de Chen[105] (Annexe II. Figure 15 à 17).

Chapitre III : Synthèse d'une nouvelle famille d'électrode négative organique de type *p* dérivée du viologène de type zwitterionique

I.Introduction

La diquaternisation symétrique du 4,4'-bipyridyl conduit à des sels 1,1'-disubstitués du 4,4'-bipyridylium[2] appartenant à la famille des viologènes[149]. Ils sont apparus dans les années 30 avec la découverte des premiers dérivés viologéniques (méthyl-, éthyl- et benzylviologènes) par Michaelis et Hill[150]. Depuis, ils ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés électrochimiques[149,151,152], électrochromiques, thermochromiques, photochimiques et photomécaniques[152–154]. Ces propriétés les rendent particulièrement intéressants pour un large éventail d'applications comme par exemple en biologie (synthèse d'inhibiteurs de protéines kinase), dans le bâtiment (fenêtres électrochromes), dans le domaine des machines moléculaires mais également comme matériaux d'électrode pour le stockage électrochimique tout particulièrement en tant qu'anolyte dans les batteries à circulation (ou « redox flow » en langage anglo-saxon) en raison de leur grande solubilité dans différents milieux électrolytiques comme LiTFSI 1 M dans CH_3CN (acétonitrile) ou dans un mélange EC/DMC[155–158]. La plupart de ces applications reposent sur la possibilité de ce dication viologène (notée classiquement V^{2+}) d'être réduit de façon réversible pour former le radical cation stable $V^{+\bullet}$ suite à l'acceptation du premier électron puis la forme neutre V^0 (forme quinonoïde) suite à la seconde réduction[149]. Les demi-réactions sont rappelées sur la Figure III.1.

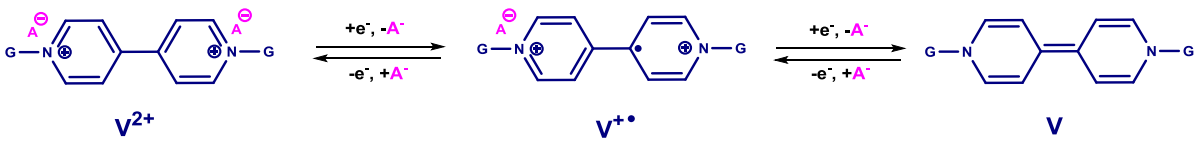


Figure III.1 : Structures et demi-réactions caractéristiques des viologènes (sels 1,1'-disubstitués du 4,4'-bipyridylium)

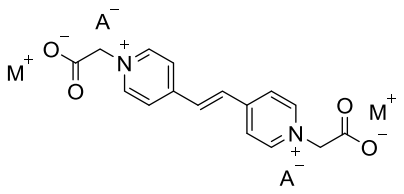
Aujourd'hui, la recherche de nouveaux matériaux viologéniques (structures polymériques) pour une application en tant que matériaux d'électrode organiques a pour but de développer des molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la

[2] On trouve dans la littérature la terminologie *bipyridylium* ou *bipyridinium* indifféremment.

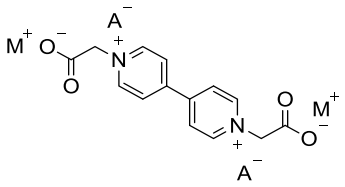
conductivité électronique et la stabilité thermique, mais aussi d'améliorer leur stabilité vis-à-vis du phénomène d'autodécharge du fait d'une solubilité parfois importante dans les électrolytes liquides. On peut citer, par exemple, les travaux rapportés par Palmore *et coll.* en 2013[114] sur le composé 4,4'-bipyridine greffé sur un polypyrole. Ce composé a été utilisé comme électrode négative d'une cellule « tout organique » de type « rocking-chair » anionique ou « anion-ion » (Figure I.23-b). Deux ans plus tard, Yao *et coll*.[115] ont rapporté également une autre cellule « tout organique » de type « rocking-chair » anionique en utilisant le composé poly(1,1'-pentyl-4,4'-bipyridinium) dihexafluorophosphate en tant qu'électrode négative et poly (*N*-vinylcarbazole) comme matériau d'électrode positive. Ce polyviologène[115] a montré des meilleures performances électrochimiques que celles de la version de Palmore *et coll.*[114] avec une capacité de 100 mAh/g et une de cellule de 1,8 V. En fait, il est important de souligner que la configuration « *rocking-chair* » anionique ou « anion-ion » est plus rare dans la littérature puisque les composés de type *p* sont naturellement caractérisés par un potentiel de fonctionnement très élevé généralement, entre 3,0 et 4,5 V *vs.* Li^+/Li[104]. À ce jour, seuls les dérivés du viologène sont capables de fonctionner à plus bas potentiel ce qui a fait d'eux les seuls candidats potentiels d'électrode négative de type *p*.

Dans le cadre de ces travaux de thèse—et pour faire suite à la découverte par notre groupe d'un matériau prometteur d'électrode positive de type *p* (le 2,5-(dianilino)téréphtalate de dilithium, noté Li_2DAnT[41]—nous avions pour objectif d'élaborer un matériau d'électrode négative de type *p* original et non polymérique, capable d'être opposé au composé Li_2DAnT en batterie. Notre objectif était donc de fabriquer une cellule « tout organique » de type « rocking-chair » anionique basée exclusivement sur le recours à des sels organiques de type *p* comme matériaux actifs. Sous l'impulsion du Dr. Michel Armand, l'idée d'introduire des fonctions carboxylates à ces structures viologéniques (ou apparentées) à l'instar de ce qui a été réalisé sur des matériaux de type *n* (Chapitre II : II) a émergé pour évaluer leur stabilité vis-à-vis des électrolytes de batteries. Formellement, les structures chimiques obtenues sont des doubles zwitterions (pyridylium-acétate).

En premier lieu, nous nous sommes intéressés à une famille apparentée aux viologènes caractérisée par une fonction alcène reliant les deux noyaux pyridylium substituées par deux groupements acétates :



À notre connaissance, il s'agit du premier dérivé de ce type à être synthétisé et évalué en tant que matériau d'électrode pour batterie organique. Ensuite, cette substitution a également été appliquée au système simple 4,4'-bipyridylium :



La structure obtenu a déjà été rapportée dans la littérature[159,160] mais, jamais étudiée en tant qu'électrode de batterie. La synthèse de ces dérivés et l'étude de leurs propriétés électrochimiques à l'état solide seront discutées dans la deuxième partie de ce chapitre. Pour finir, l'intégration de ces deux matériaux de structure zwitterionique en batteries « tout organiques » de type « *rocking-chair* » anionique utilisant le 2,5-(dianilino) téréphtalate de dilithium (Li_2DAnT) comme matériau d'électrode positive sera présentée.

II.Élaboration du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

La stratégie de synthèse mise en place lors de ce travail en collaboration avec Michel Armand est présentée sur le Schéma III.1. La première partie consiste en la *N*,*N*'-quaternisation de la (E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethylène (noté communément « bpe » en chimie de coordination). Il s'agit de fonctionnaliser les atomes d'azote par un groupement acétate suivi d'une réaction de métathèse anionique qui consiste à échanger les ions iodure par des anions perchlorate (ClO_4^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-)... Dans notre cas, nous avons choisi d'effectuer l'échange ionique par des anions perchlorate car les propriétés électrochimiques d'insertion de cet anion dans la structure lamellaire du Li_2DAnT se sont révélées être les meilleures[41]. Compte tenu de la complexité chimique d'une telle structure ionique, nous avons opté pour l'écriture simplifiée donnée sur le Schéma III.1.

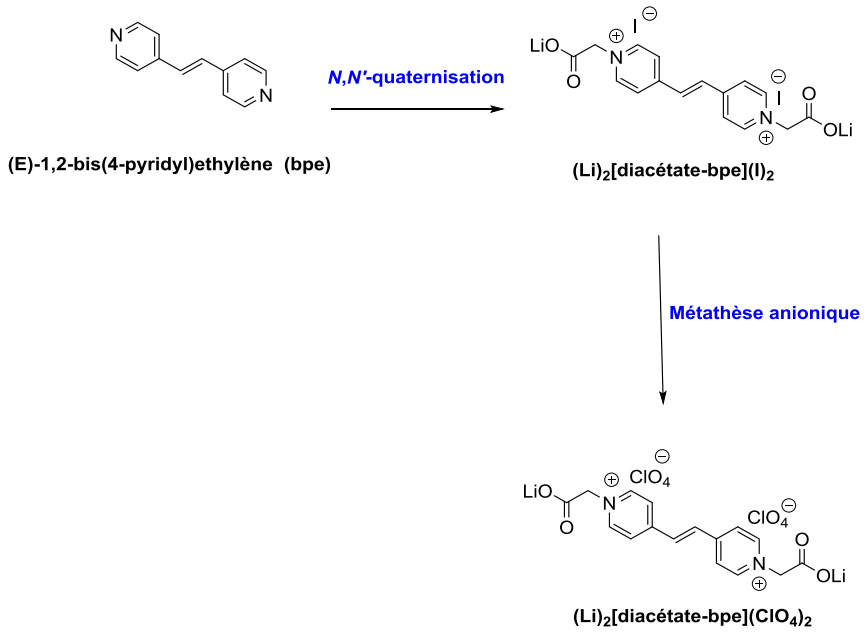


Schéma III.1 : Stratégie de synthèse choisie pour la préparation du composé double zwitterion noté pour simplifier, $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

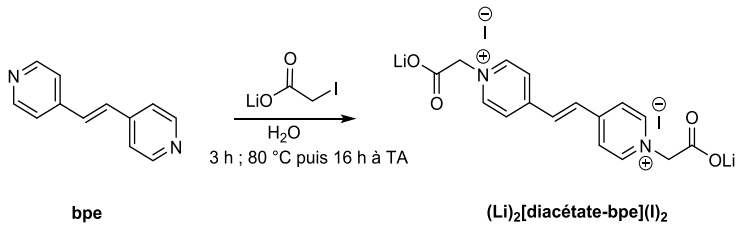
Nous commencerons cette partie par décrire la synthèse et les caractérisations chimiques et structurales de l'intermédiaire $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$.

II.1.Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$

II.1.1.Synthèse à partir de la bpe

La première étape pour la synthèse du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ est une *N,N'*-quaternisation de la (E)-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène qui réagit en présence de deux équivalents d'iodo-acétate de lithium ($I–CH_2–COOLi$). Cette étape fait réagir la (E)-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène avec l'iodo-acétate de lithium solubilisés dans l'eau ultra pure à 80 °C pendant 3 h, puis 16 h. La procédure de préparation est détaillée dans la partie expérimentale.

Après évaporation de l'eau sous pression réduite, une poudre de couleur rouille est obtenue et le rendement de la réaction sera donné dans le paragraphe II.1.2.2.



bpe **$(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$**

Schéma III.2 : Synthèse du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$

II.1.2.Caractérisations

II.1.2.1.Analyses par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (^1H et ^{13}C en phase liquide et ^{13}C CP-MAS)

La structure de l'intermédiaire iodé a été en premier lieu analysée par spectroscopie RMN liquide ^1H (Figure III.2) et ^{13}C (Figure III.3) mesurée dans le D_2O. Comme attendu, le spectre RMN ^1H montre la présence d'un singulet à 5,22 ppm caractéristique des protons —CH_2— (4 H) et le déblindage du signal montre la quaternisation de l'azote avec l'acétate de lithium (flèches roses : Figure III.2). Le spectre RMN ^1H montre également un déblindage important au niveau des protons en position ortho par rapport aux atomes d'azote, en passant d'un déplacement chimique de 8,59 ppm pour le composé de départ à 8,83 ppm (flèches vertes, Figure III.2) pour l'adduit quaternisé.

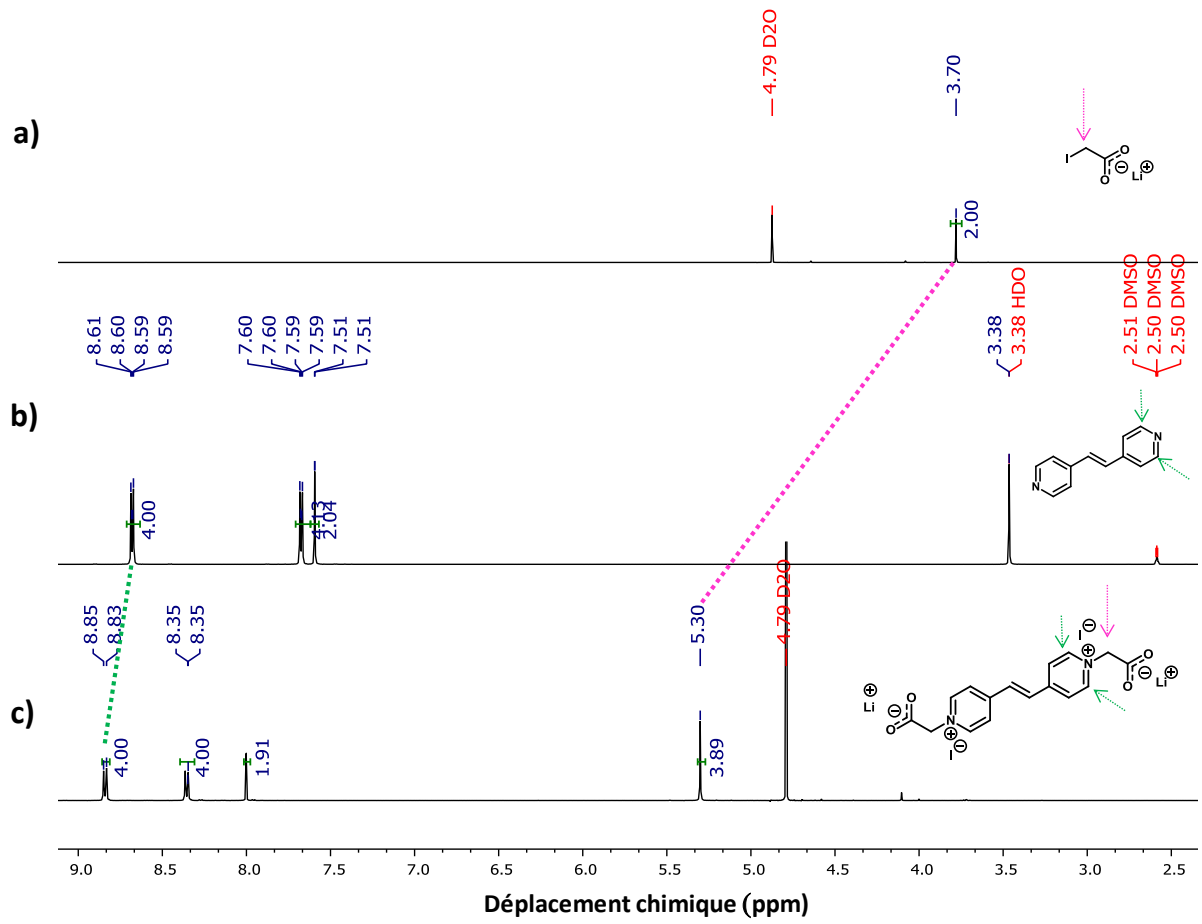


Figure III.2 : Spectres RMN ^{1}H caractéristiques de a) l'iodo-acétate de lithium, b) la bpe et c) $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$

La RMN du carbone ^{13}C (Figure III.3) permet de confirmer la symétrie du composé et la pureté du produit (pas de sous-produit relatif à une mono-substitution). En effet, six signaux sont observés pour seize atomes de carbone présents ce qui nous donne une équivalence entre les atomes de carbone aromatiques en position ortho par rapport à l'azote (4 C), en méta (4 C) et en para (2 C). On peut aussi remarquer un blindage au niveau du groupement C=O de la fonction carbonyle de l'acétate porté par l'atome d'azote vers 170,76 ppm au lieu de 175,41 ppm pour l'iodo-acétate de lithium. En ce qui concerne la partie bpe, on observe un léger déplacement des signaux aromatiques et de la fonction alcène vers la gauche. Mais ce léger déplacement peut être expliqué par le fait que les deux analyses RMN n'ont pas été effectuées avec le même solvant deutéré (pour des raisons d'insolubilité, la bpe a été analysée en milieu DMSO-d_6 et l'intermédiaire iodé dans le D_2O).

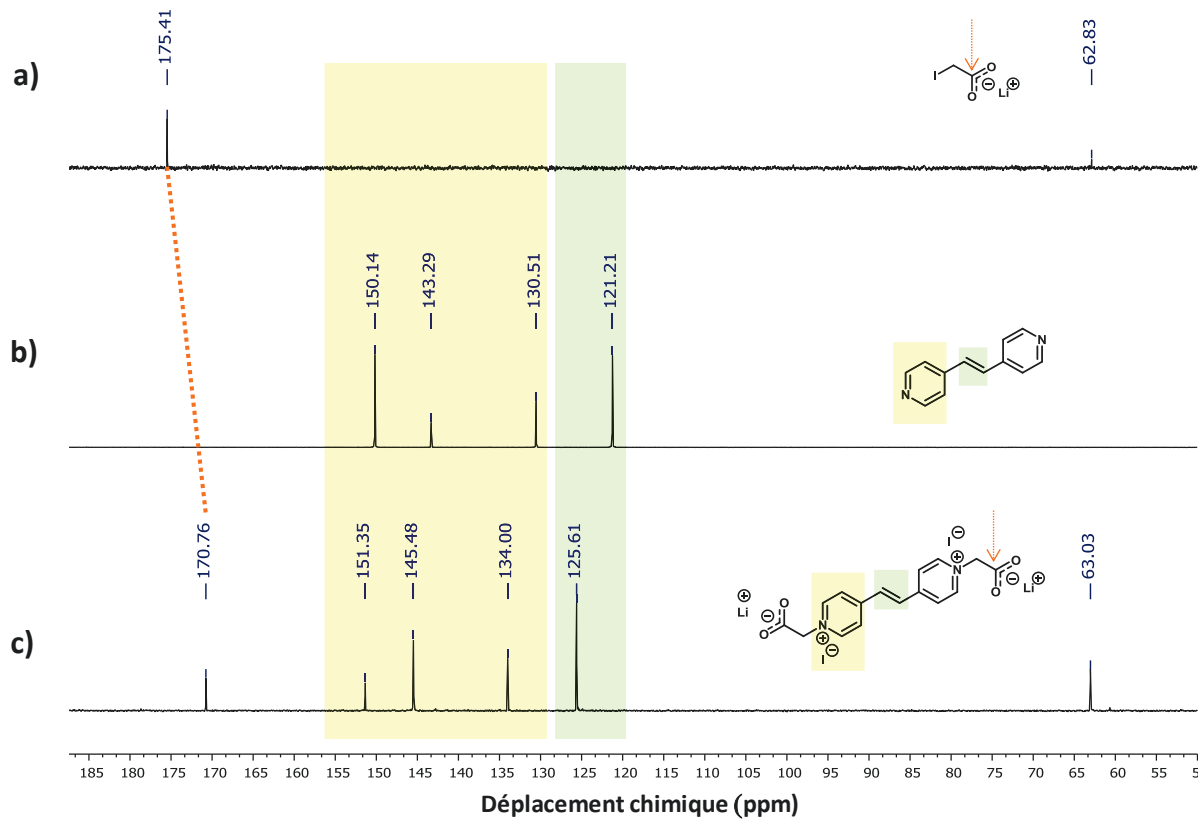


Figure III.3 : Spectres RMN ^{13}C caractéristiques de a) l'iodo-acétate de lithium ; b) la bpe ; c) $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$

Le spectre RMN ^{13}C en mode CP-MAS montre l'obtention d'une structure symétrique caractérisée par la présence d'un seul signal caractéristique du groupement C=O de la fonction carboxylate et d'un seul signal du carbone du groupement méthylène (CH_2).

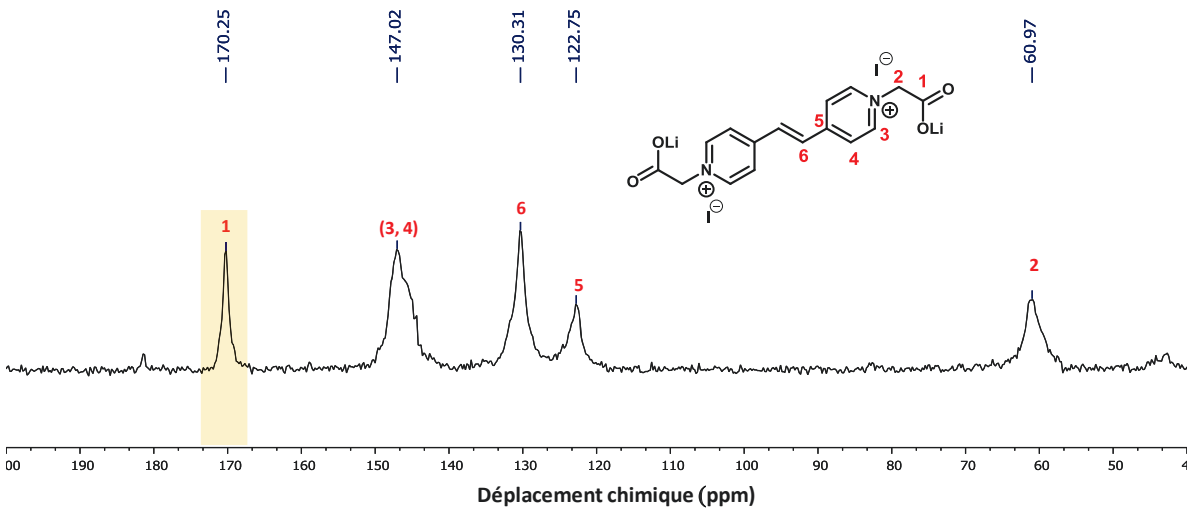


Figure III.4 : Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique de l'intermédiaire iodé montrant la symétrie du composé

II.1.2.2.Analyses thermiques par TGA-DSC-MS couplées

Nous avons également réalisé une analyse thermique (TGA-DSC-MS couplées) de la température ambiante (25 °C) à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min sous flux d'argon (Figure III.5). On observe une perte de masse de 50 % qui est échelonnée sur trois zones correspondant à trois phénomènes thermiques :

- une perte de masse de 8,3 % entre 60 et 140 °C associée à un phénomène endothermique que l'on peut attribuer à une étape de déshydratation compte tenu des données fournies par la spectrométrie de masse (soit environ 3 molécules d'eau par $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$,

- des pertes de masse successives entre 220 et 650 °C associées à des phénomènes exothermiques que l'on peut attribuer à la décomposition de la structure par décarboxylation compte tenu des données fournies par la spectrométrie de masse (Figure III.5).

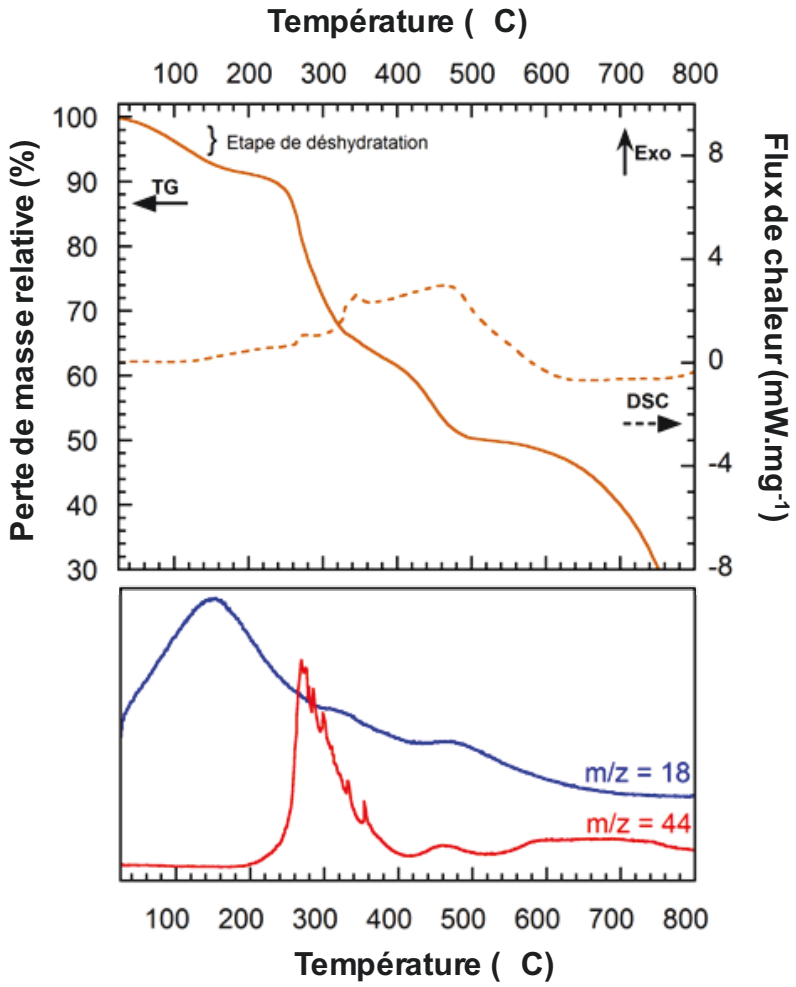


Figure III.5 : Courbes de TG-DSC-MS couplées caractéristiques du composé synthétisé confirmant notamment la présence d'eau dans le matériau (soit $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2 \cdot \sim 3H_2O$)

Connaissant à présent la formule complète du composé obtenu, le rendement de la réaction a pu donc être calculé à 90 %. Ce sel organique sous forme de poudre a de plus été caractérisé par analyses élémentaires et spectroscopie infrarouge (Annexe III. Figure 1 et 2). Le spectre IR confirme la présence d'eau par la présence d'une bande à 3500 cm^{-1}.

II.1.3.Tentatives de croissance de monocristaux et caractérisations structurales

Pour tenter d'aller plus loin dans la caractérisation de la structure du matériau à l'état solide, nous avons tenté de faire croître des monocristaux. Expérimentalement, 50 mg de poudre de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ hydraté sont dissous dans 2 mL d'eau ultra pure puis

laissés à sécher à température ambiante. Au bout de 16 h de séchage, un mélange de poudre et de monocristaux de couleur rouille a été obtenu (Figure III.6-a).

La collecte des données et la résolution de la structure ont été réalisées par Éric Quarez. Les logiciels SHELX[129] et JANA2006[130] ont été utilisés pour l'affinement. Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ avec les paramètres de maille indiqués dans l'Annexe III. Tableau 1. L'affinement final du modèle structural conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R_1 = 4,0 % et pondéré Rw = 7,6 %.

La structure comprend trois molécules d'eau coordinnées au cation Li de l'acétate (Figure III.6-b) et deux molécules d'eau libres. Cependant, cette structure montre que l'unité moléculaire est asymétrique du fait d'une auto-compensation de charge directe entre le centre N^+ et la fonction $-COO^-$ pour moitié. Par contre, le second centre N^+ est bien compensé par un ion iodure (I^-) et la fonction $-COO^-$par un ion Li^+. L'arrangement structural peut être décrit comme une alternance de couches A/B/C/C/B/A (avec A = Li^+, B = I^- et C = [diacétate-bpe]. Le squelette [diacétate-bpe] est positionné selon l'axe c alors que les cations lithium et les molécules d'eau se déploient en chaîne le long de l'axe b donnant lieu à des couches parallèles aux anions iodure (Figure III.6-c). La formule structurale est la suivante : $[ILi(C_{16}H_{14}N_2O_4)(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$.

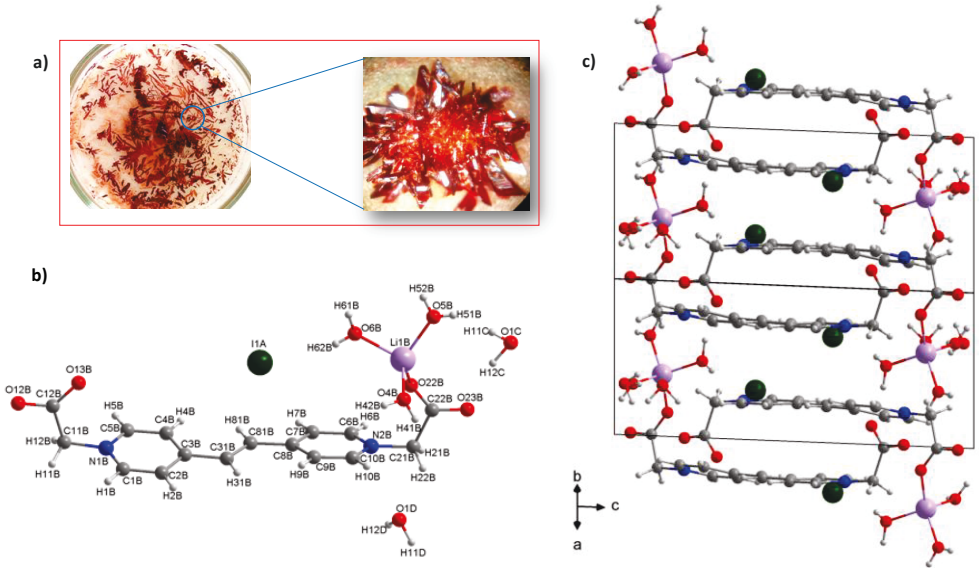


Figure III.6 : a) Photos optiques des monocristaux obtenus ; b-c) représentations de la structure cristalline de la phase $[ILi(C_{16}H_{14}N_2O_4)(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$

Cette étude structurale a permis de montrer qu'une cristallisation lente du composé mène à une forme auto-compensée pour moitié du squelette [diacétate-bpe] alors qu'un séchage rapide de la solution mère à l'évaporateur rotatif mène au composé intermédiaire recherché (unité moléculaire double zwitterion intégrant deux moles de LiI dans la structure). Ce résultat est en accord avec l'étude par RMN ^{13}C du solide en mode CP-MAS, montrant l'obtention d'une unité moléculaire symétrique (la superposition des deux spectres RMN ^{13}C du solide en mode CP-MAS caractéristique des monocristaux et de la poudre est présentée en Annexe III. Figure 3).

II.2.Synthèse et caractérisations de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

II.2.1.Synthèse

Comme précédemment indiqué (Schéma III.1), la synthèse du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ s'effectue en deux étapes : tout d'abord, *via* une réaction de quaternisation en présence de deux équivalents de iodoacétate de lithium comme décrit dans le paragraphe précédent suivi directement de la réaction de métathèse qui consiste à échanger les ions iodure par des ions perchlorate. Cette étape de métathèse est effectuée après avoir placé le milieu réactionnel contenant l'intermédiaire iodé à l'abri de la lumière (chambre noire). Cette réaction est instantanée en présence de deux équivalents de perchlorate d'argent monohydraté ($AgClO_4 \cdot H_2O$). En effet, elle conduit à la formation d'un précipité d'iodure d'argent ($AgI_{(s)}$) insoluble dans l'eau. Après quelques minutes d'agitation à température ambiante, le précipité est éliminé par filtration sur un fritté puis le filtrat est évaporé sous pression réduite ; une poudre de couleur rose pâle est obtenue. La procédure de préparation est détaillée dans la partie expérimentale.

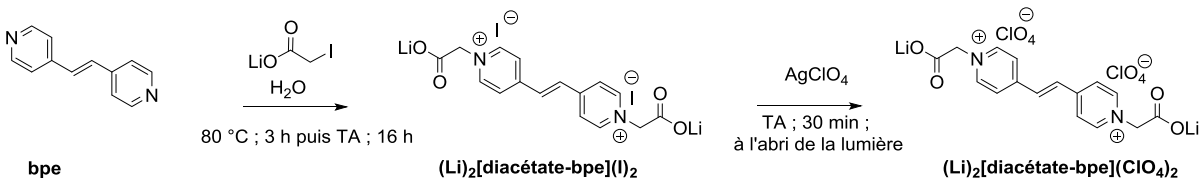


Schéma III.3 : Synthèse du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

II.2.2.Caractérisations du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

II.2.2.1. Analyses par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (1H et 13C en phase liquide et 13C CP-MAS)

La structure du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ a été confirmée par spectroscopie RMN liquide ^1H (Figure III.7-a) et ^{13}C (Figure III.7-b) mesurée dans le D_2O. Comme attendu, le spectre RMN ^1H montre la présence d'un singulet à 5,30 ppm caractéristique des protons —CH_2— (4 H), d'un singulet à 7,99 ppm caractéristique des protons de la fonction alcène et enfin deux doublets caractéristiques des protons en position ortho et méta.

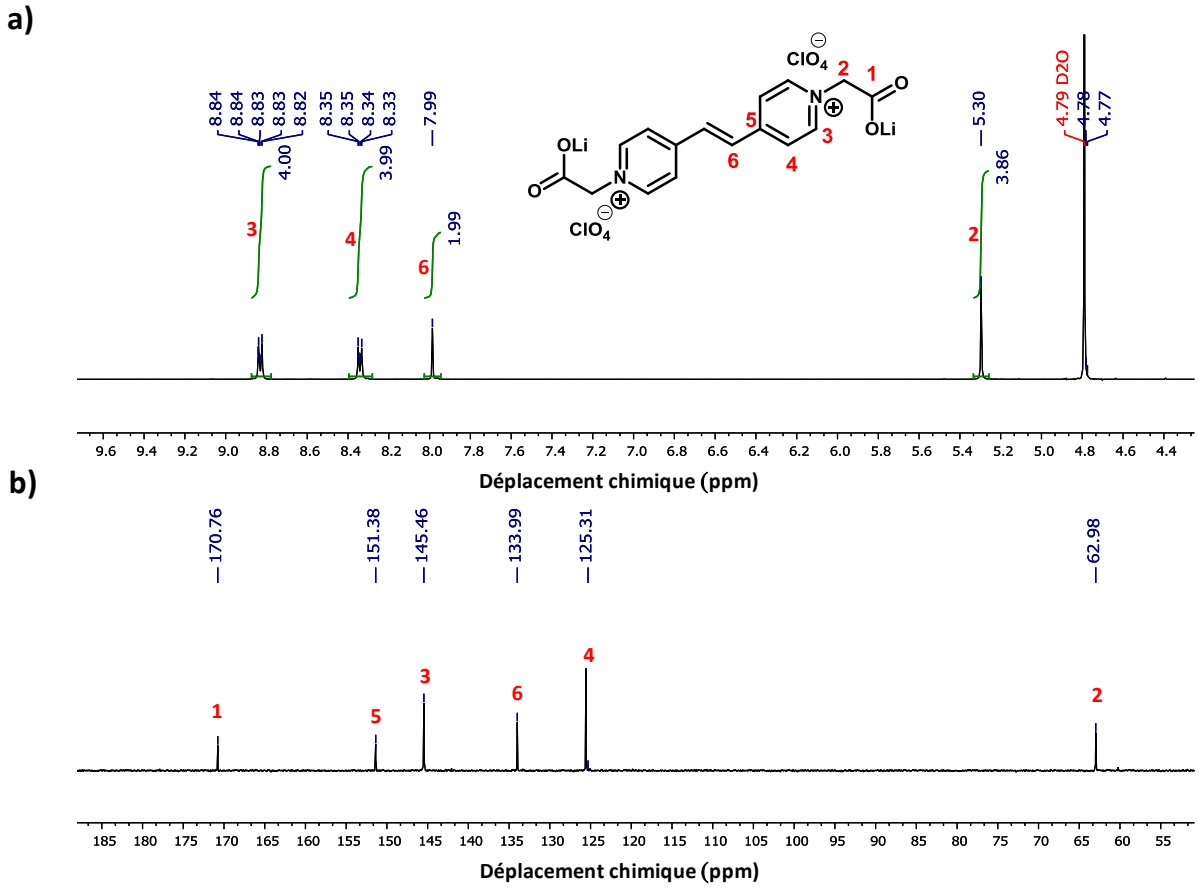


Figure III.7 : Spectre RMN liquide ^{13}C et ^1H caractéristiques du composé obtenu après métathèse montrant la symétrie et la pureté du composé

La RMN du carbone ^{13}C permet de confirmer la symétrie du composé. En effet, six signaux sont observés pour seize atomes de carbone présents ce qui nous donne une équivalence entre les atomes de carbone aromatiques en position ortho par rapport à

l'azote (4 C), en méta (4 C) et en para (2 C). En fin, les analyses RMN ont confirmé la pureté du produit (pas de sous-produit relatif à une mono-substitution).

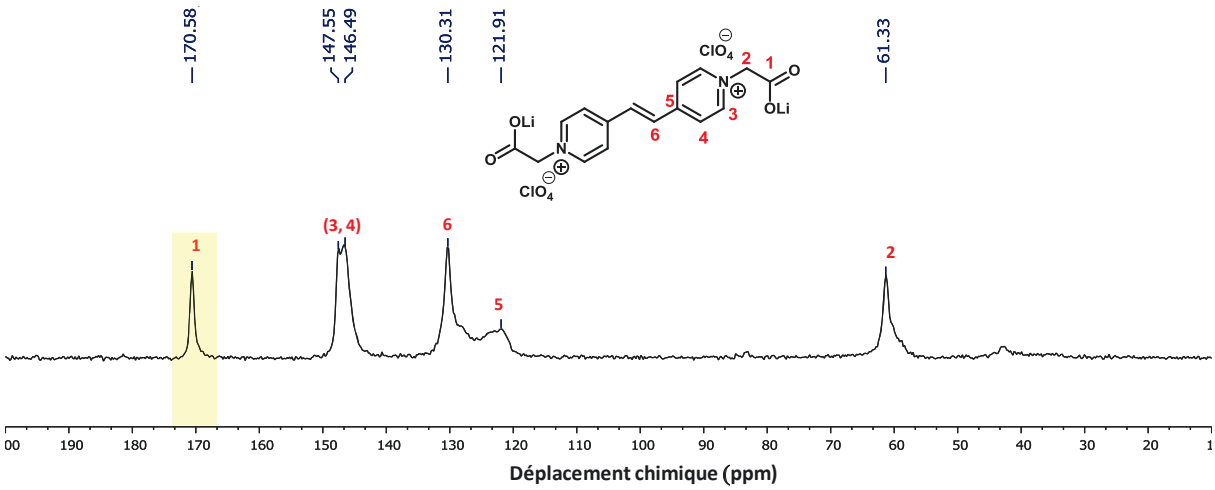


Figure III.8 : Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique du composé obtenu après métathèse montrant la symétrie du composé

Le spectre RMN ^{13}C en mode CP-MAS montre l'obtention d'une structure symétrique caractérisée par la présence d'un seul signal à 170,58 ppm caractéristique de la fonction C=O de la fonction carboxylate et d'un seul signal à 61,33 ppm du carbone du groupement méthylène (CH_2).

II.2.2.2.Mise en évidence de l'efficacité de l'échange ionique

Étude par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) au microscope électronique à balayage (MEB)

La comparaison des spectres EDX des échantillons avant métathèse (Figure III.9-a)) et après échange des ions iodure par des anions perchlorate (Figure III.9-b) a permis de conclure rapidement en l'efficacité de la réaction de métathèse. En effet, les pics de fluorescence X caractéristiques de l'élément iode bien présents pour le composé intermédiaire, sont complètement absents après échange d'ion pour laisser place aux pics de fluorescence X caractéristiques de l'élément chlore. De plus, le spectre ne montre aucune trace d'argent.

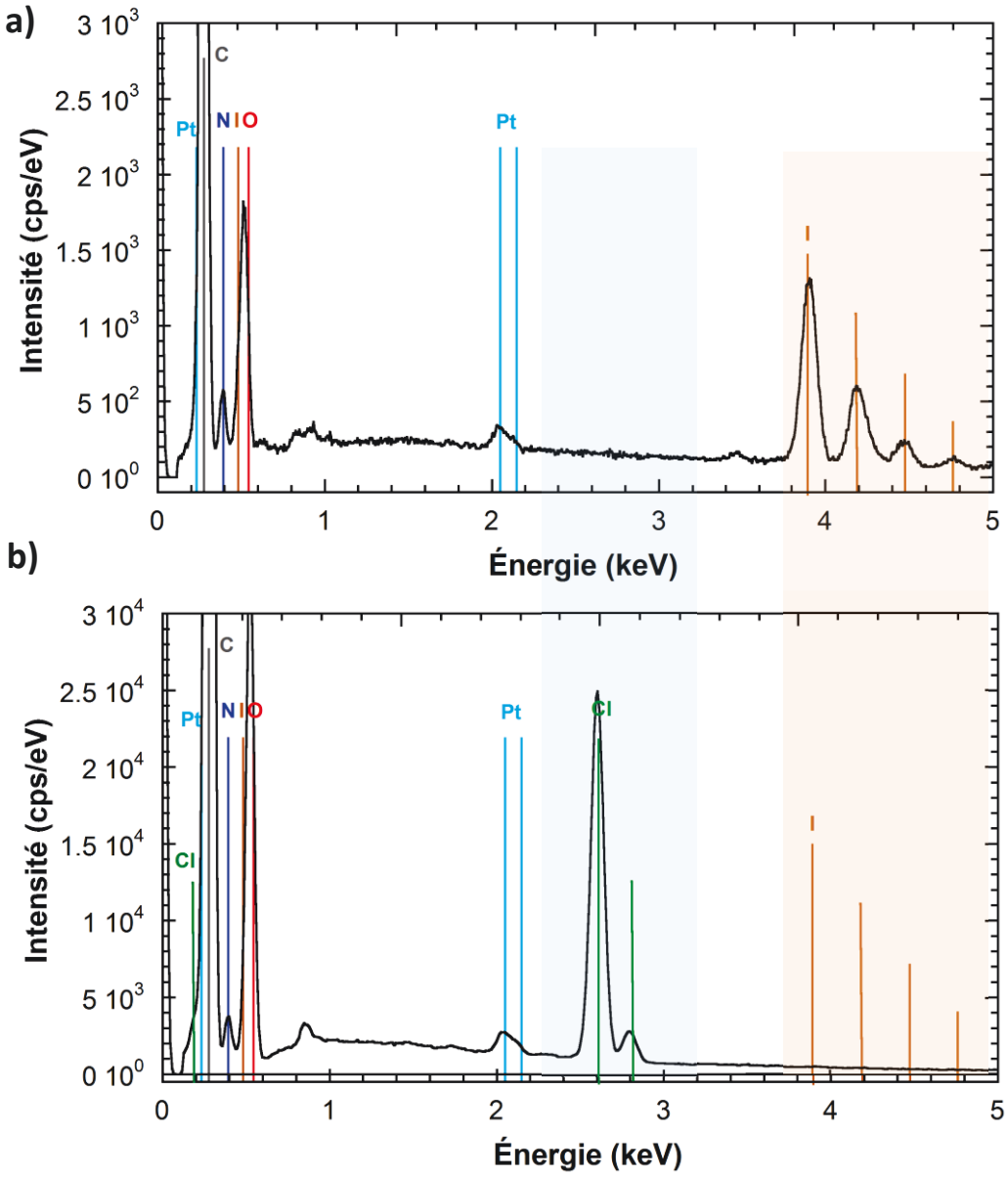


Figure III.9 : a) Spectre EDX caractéristique du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ avant métathèse. b) Spectre EDX caractéristique du composé obtenu après échange des ions iodure par des perchlorate pour former le composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$. Ces spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre EDX équipant un MEB. Le temps d'acquisition était de 15 min sur un échantillon agrandi 1800 fois

Étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure III.10 montre la comparaison des spectres infrarouge du composé après métathèse (spectre bleu clair) et de l'intermédiaire iodé (spectre marron) réalisés en mode transmission (pastille de KBr). La comparaison des deux spectres révèle des similitudes importantes. En effet, on retrouve toutes les bandes de vibrations caractéristiques du

squelette [diacétate-bpe]. En revanche, l'apparition de deux bandes caractéristiques des modes de vibration des ions perchlorate[161,162] après la réaction de métathèse indiquent clairement que la réaction d'échange a eu lieu. Ces observations par FTIR confirment également l'efficacité de l'échange anionique. Par ailleurs, on observe à 3500 cm^{-1} la présence d'une bande large caractéristique du mode de vibration de la liaison O–H indiquant que le composé est vraisemblablement hydraté.

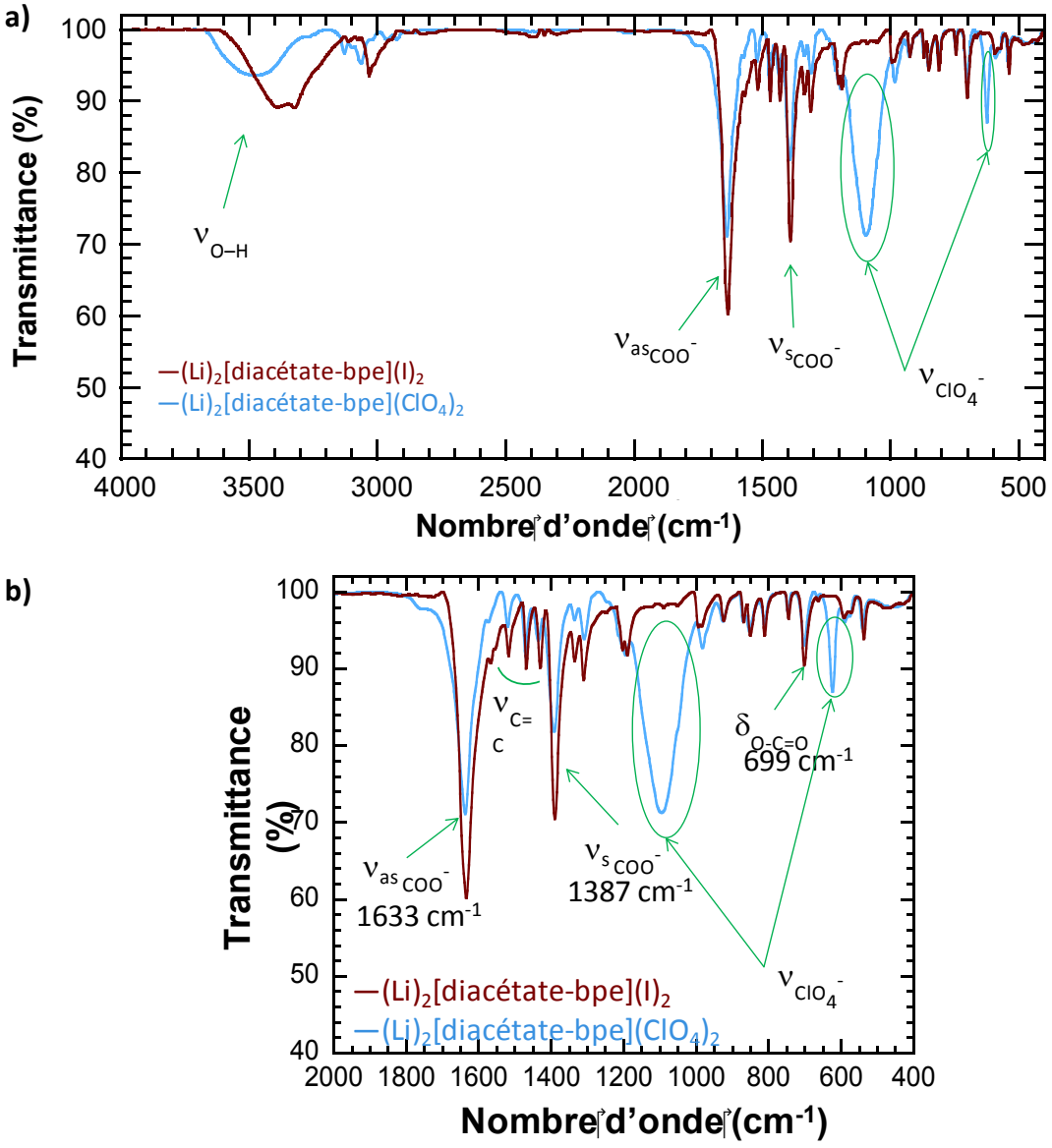


Figure III.10 : a) Spectres FTIR tracés entre 4000 et 400 cm^{-1} et b) entre 2000 et 400 cm^{-1} caractéristiques du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ (marron) et du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO4)_2$ (bleu clair) après échange des ions iodure par des ions perchlorate ; les deux ovales verts montrent l'apparition de deux bandes caractéristiques des ions perchlorate[161,162]

II.2.2.3.Analyses thermiques par DRX en chambre chauffante et par TGA-DSC-MS couplées

Comme le spectre FTIR a montré la présence vraisemblable d'eau dans le composé échangé, une étude thermique du composé a été réalisée par DRX sur poudre en chambre chauffante et par TGA-DSC-Ms couplées. Les diagrammes de poudre obtenus à l'échauffement (mesurés entre TA et 200 °C sous flux de diazote) du composé échangé sont donnés sur la Figure III.11. Les diffractogrammes permettent de mettre en évidence deux transformations de phase. La première apparaît vers 80 °C et est caractérisée par la disparition des premiers pics de diffractions situés entre 10 et 20 ° et l'apparition de nouveaux pics entre 16 et 19 °. De plus, l'intensité du pic le plus intense vers 21,24 ° diminue et se déplace vers des valeurs en 2θ plus élevées (21,95 °). En ce qui concerne la deuxième transformation de phase, celle-ci conduit à l'obtention d'une phase peu cristallisée (après disparition des pics entre 16 et 19 °) qui se caractérise par l'élargissement des pics situés à environ 22 et 22,6 °. On observe également pour chacune des phases formées au cours de l'échauffement que leurs pics caractéristiques se déplacent légèrement ce qui indique que les structures cristallographiques associées sont sensibles au phénomène de dilatation thermique.

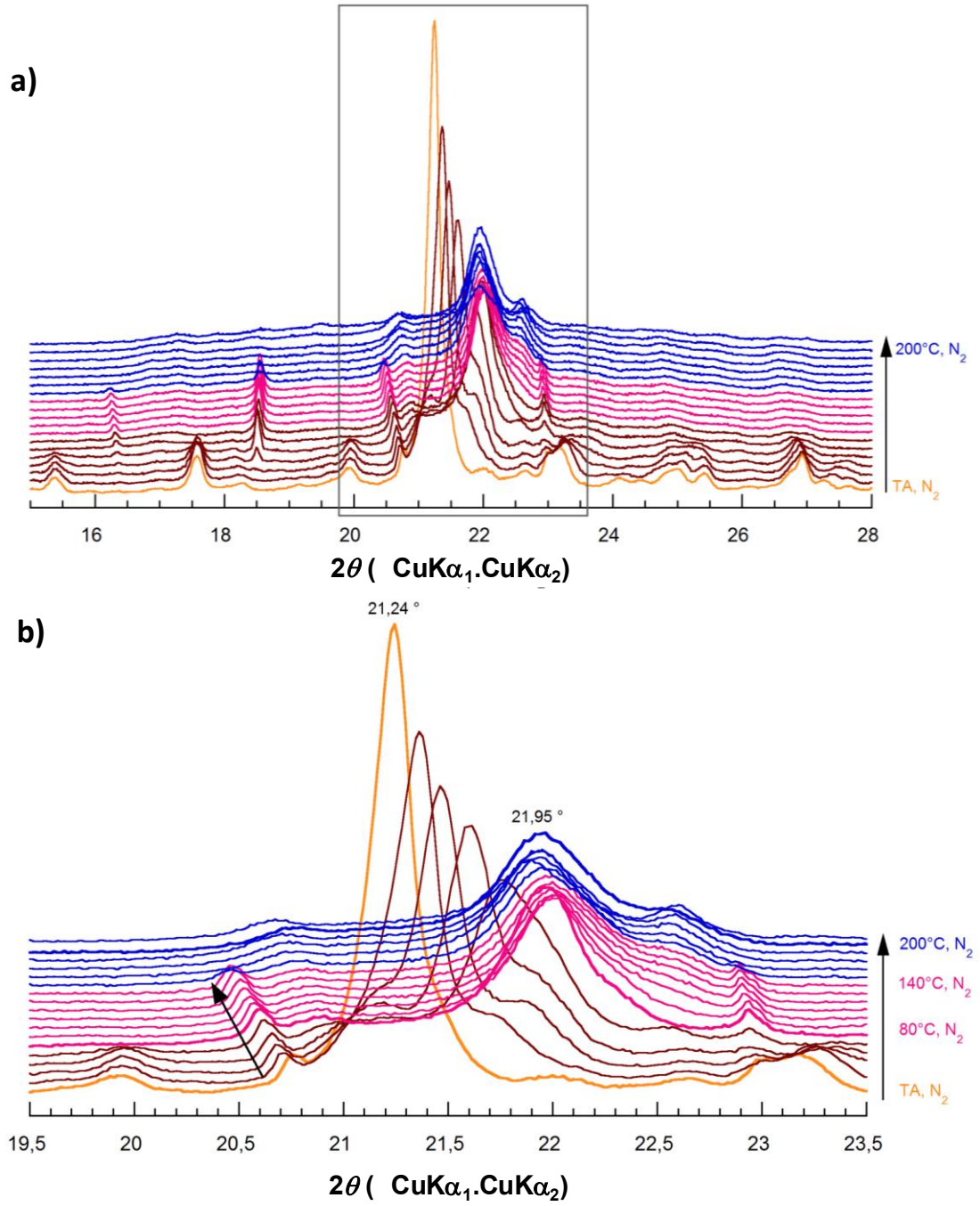


Figure III.11 : a) Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X du composé échangé enregistrés en chambre chauffante sous un flux de diazote entre TA et 200 °C avec une vitesse de chauffe de 6 °C.min^{-1} ; b) Agrandissement entre 19,5 et 23,5 ° 2θ

D'autre part, nous avons réalisé une analyse par TGA-DSC-MS (Figure III.12). Les courbes TG-DSC couplées de ce composé présentent une perte de masse de 7,3 % entre 60 et 110 °C associée à des phénomènes endothermiques que l'on a pu attribuer au départ d'environ

deux molécules d'eau par unité formulaire du composé compte tenu des données de spectrométrie de masse associée. Ensuite, le matériau se décompose au-delà de 200°C comme en attestent les données de TGA-DSC-MS couplées. Connaissant à présent la formule complète du composé obtenu ($(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$), le rendement de la réaction a pu donc être calculé à 85 %.

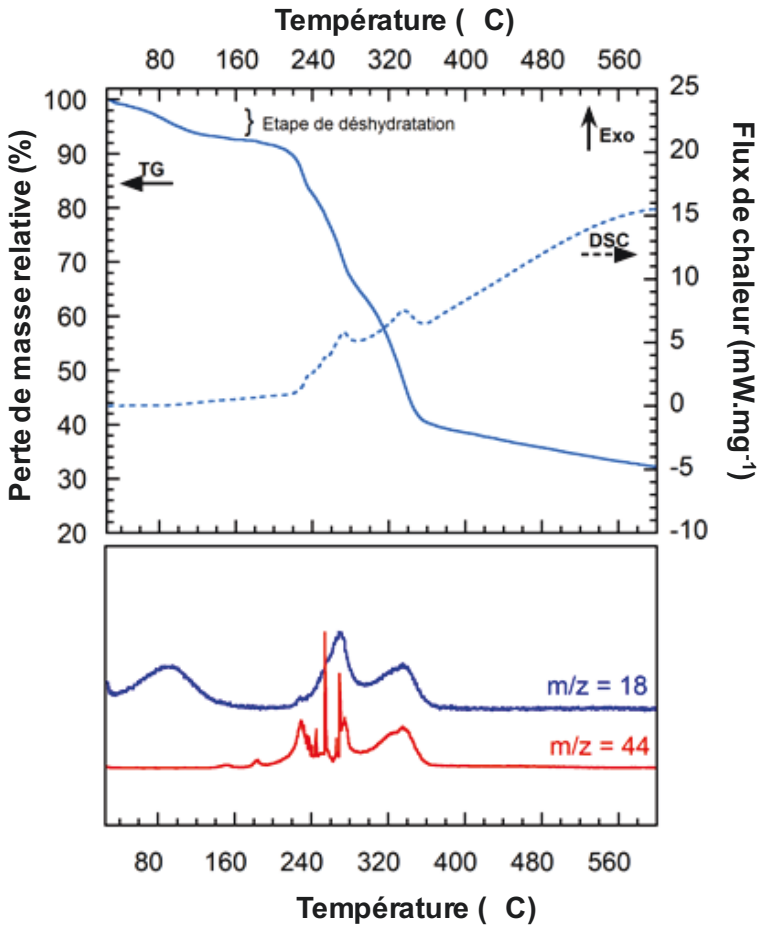


Figure III.12 : Courbes TG-DSC-MS couplées caractéristiques du composé échangé mesurées sous flux d'argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C min^{-1}

II.2.2.4.Préparation de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ anhydre

La déshydratation du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ a été réalisée sous vide dans un four de type Büchi B-585 Kugelrohr (en boîte à gants) à 110 °C pendant 6 . À la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur accompagné d'une perte de masse d'environ 7,3 %. L'efficacité de cette étape de déshydratation a été tout d'abord vérifiée par FTIR grâce à la disparition de la bande caractéristique du mode de

vibration de la liaison O–H (Figure III.13-a) puis par TGA-DSC couplées (Figure III.13-b) où la première perte en masse localisée entre 80 et 140 °C a disparu. La Figure III.13-c représente les clichés obtenus par MEB de la phase anhydre $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$. La morphologie se présente sous forme d'empilement de couches, présentant des fissures à la surface. Ces fissures sont sans doute dues au départ de l'eau présente initialement dans le matériau.

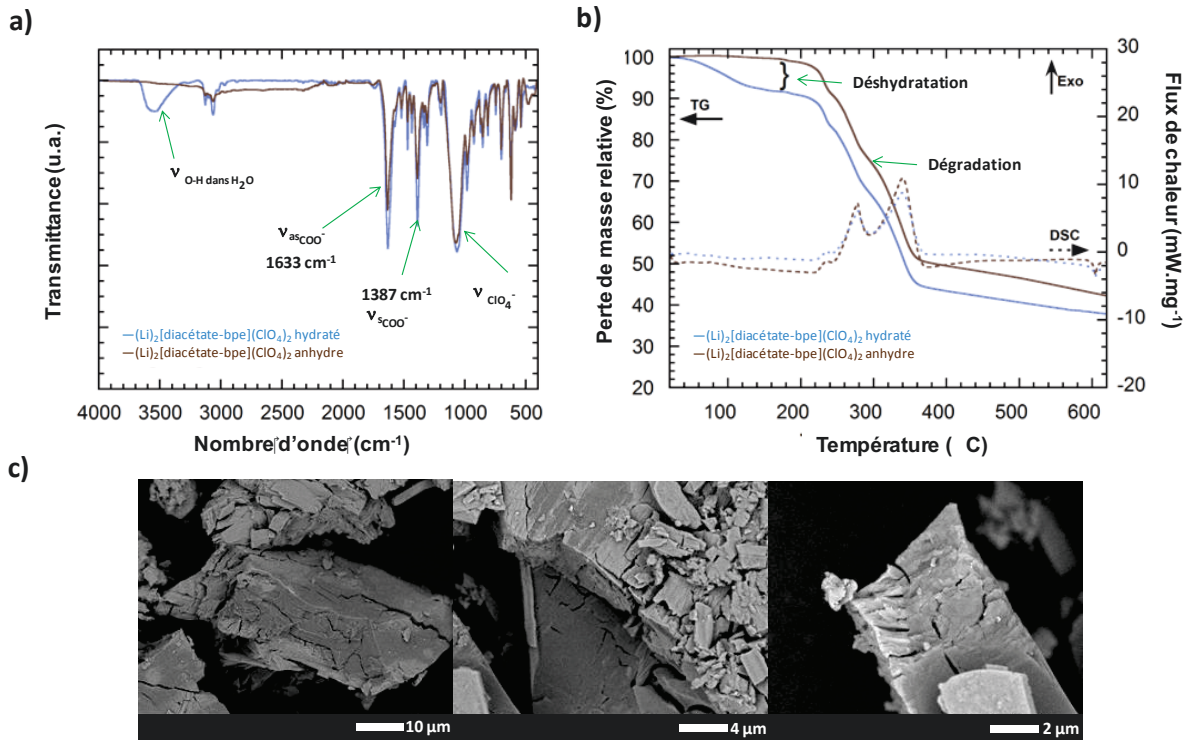


Figure III.13 : a) Comparaison des spectres infrarouge du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (spectre bleu clair) et du composé anhydre $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ (marron) confirmant la disparition des bandes de vibration de la liaison O–H ; b) Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et de la phase anhydre enregistrés sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et qui montre l'efficacité du traitement thermique effectué ; c) Sélection de clichés obtenus par MEB de la poudre de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ anhydre qui montrent une organisation lamellaire du matériau. Les craquelures visibles sont consécutives au traitement thermique qu'a subi la poudre provoquant le départ des molécules d'eau

II.2.2.5.Tentatives de croissance de monocristaux et caractérisations structurales

À l'instar de ce qui a été fait sur le composé intermédiaire iodé, nous avons également cherché à préparer des monocristaux du composé. Malgré plusieurs tentatives de préparation, là encore, aucune n'a permis d'obtenir des monocristaux caractéristiques du composé recherché. Seule la phase mono-protonée (formule structurale [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, ClO_4])

a été obtenue sous forme de monocristaux mélangés avec de la poudre. Le tableau ci-dessous présente les différentes tentatives réalisées.

Tests	Conditions	Présence de Cristaux	Structure
T 1	50 mg, 2 mL eau, TA, nuit, boite de Petri	Non	/
T 2	50 mg, 2 mL eau, TA, 15 jours, boite de Petri	Oui (de mauvaise qualité) + poudre	$[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$
T 3	50 mg, 2 mL eau, TA, nuit, boite en plastique (PET)	Oui (de bonne qualité) + poudre	$[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$
T 4	50 mg, 2 mL eau,4 °C , 5 jours, boite en plastique (PET)	Oui (de bonne qualité) + poudre	$[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$
T 5	50 mg, 2 mL eau, 10 éq de $LiClO_4$, TA, nuit, boite en plastique (PET)	Oui	$LiClO_4$
T 6	50 mg, 2 mL eau, 3 éq de $LiClO_4$, TA, nuit, boite en plastique (PET)	Non	/
T 7	50 mg, 2 mL eau, 3 éq de $LiClO_4$, 4 °C, 5 jours, boite en plastique (PET)	Non	/

Tableau III.1 : Récapitulatif des différents tests pour la croissance de monocristaux du composé recherché

La phase $[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *C*2/*c* avec les paramètres de maille indiqués dans l'Annexe III. Tableau 2. L'affinement final du modèle structural conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R_1 = 6,5 % et pondéré Rw = 18,3 %. La collecte des données et la résolution de la structure ont été réalisées par Éric Quarez à l'IMN. Les logiciels SHELXT[129] et JANA2006[130] ont été utilisés pour l'affinement.

La représentation de la structure (Figure III.14) montre :

- la présence d'un seul ion perchlorate au lieu de deux attendus ;
- l'absence d'ions lithium ;
- que l'un des groupements carboxylates s'est reprotoné (transformé en acide carboxylique). En effet, le taux d'occupation de l'atome d'hydrogène H13B est de 50%. Formellement, on peut voir la structure comme étant auto-compensée pour moitié entre le centre N^+ et la fonction $-COO^-$.

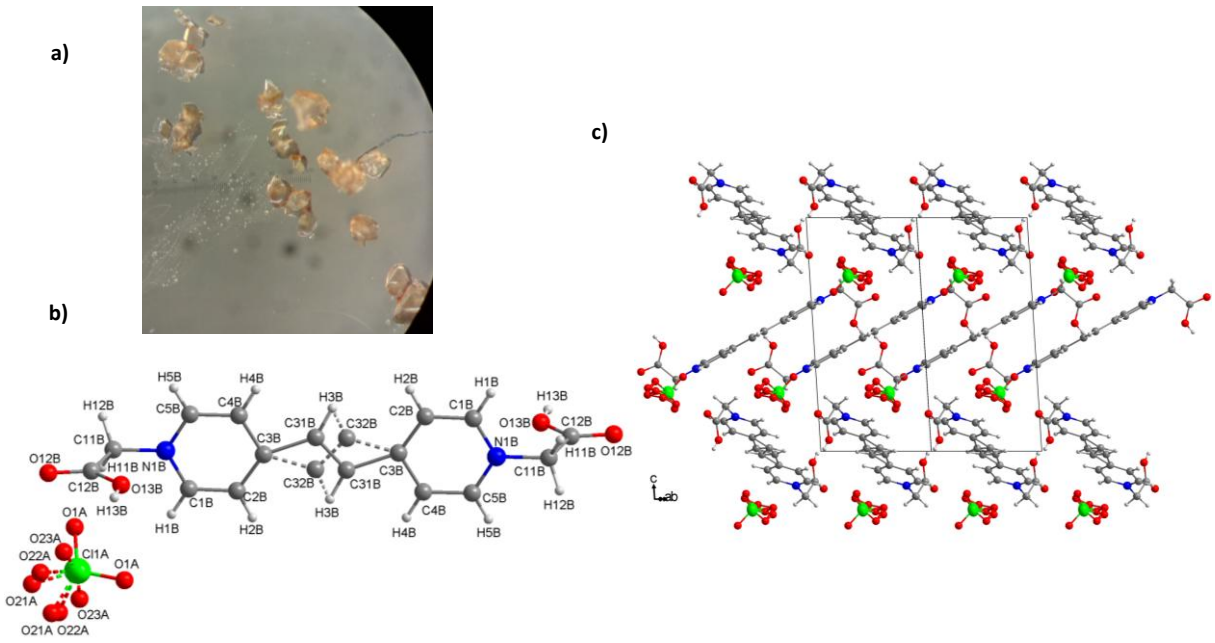


Figure III.14 : a) Photos optiques des monocristaux obtenus ; (b-c) représentations de la structure cristalline de la phase $[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$

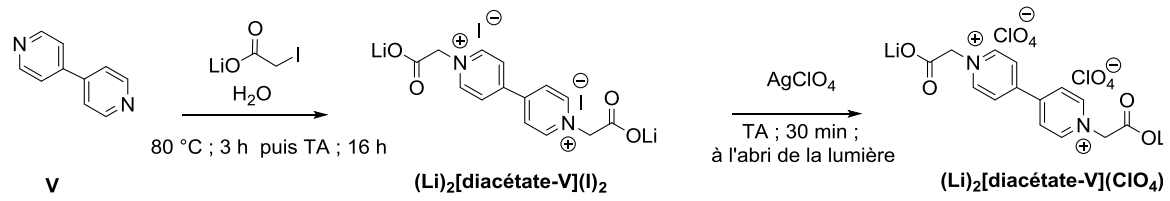
Comme observé précédemment avec le composé intermédiaire iodé, la composition des monocristaux obtenus à partir d'un séchage lent de solutions mères associées ne conduisent pas aux composés recherchés mais à des variantes auto-compensées en partie voire avec reprotonation partielle des fonctions carboxylates. Cependant, la poudre obtenue directement par séchage à l'évaporateur rotatif correspond bien à la formule chimique $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, symétrique et ne s'apparente pas au spectre mesuré par RMN ^{13}C CP-MAS comme le montre l'Annexe III. Figure 5.

III. Synthèse et caractérisations de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$

La stratégie de synthèse précédente a été appliquée pour obtenir le composé quaternisé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$. Ce dernier a été préparé en deux étapes successives : tout d'abord, *via* une réaction de quaternisation en présence de deux équivalents de iodo-acétate de lithium suivi d'une métathèse anionique en présence de deux équivalents de perchlorate d'argent.

III.1.Synthèse

La quaternisation des deux atomes d'azote du composé 4,4'-bipyridine (V) a été conduite pendant 3 h à 80 °C puis 16 h à température ambiante dans l'eau ultra pure en présence de deux équivalents de iodoacétate de lithium. Le milieu réactionnel est engagé directement dans la réaction de métathèse. Cette étape est effectuée après avoir placé le milieu réactionnel à l'abri de la lumière (chambre noire) puis, en ajoutant deux équivalents de perchlorate d'argent monohydraté. Cette réaction, conduit à la formation d'un précipité d'iodure d'argent ($AgI_{(s)}$) insoluble dans l'eau. Après quelques minutes d'agitation à température ambiante, le précipité est éliminé par filtration sur un fritté puis le filtrat est condensé sous pression réduite ; une poudre de couleur rose pâle est obtenue. La procédure de préparation est détaillée dans la partie expérimentale.



V $(Li)_2$[diacétate-V]$(I)_2$ $(Li)_2$[diacétate-V](ClO_4)

Schéma III.4 : Synthèse du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ à partir de la 4,4'-bipyridine

III.2.Caractérisations du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$

III.2.1.1.Analyses par spectroscopie résonance magnétique nucléaire

La structure du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ a été confirmée par spectroscopie RMN liquide ^1H (Figure III.15-a) et ^{13}C (Figure III.15-b) mesurée dans le D_2O. Comme attendue, le spectre RMN ^1H montre la présence d'un singulet à 5,42 ppm caractéristique des protons du groupement méthylène —CH_2— (4 H) et de deux doublets caractéristiques des protons en position ortho et méta. La RMN du carbone ^{13}C permet de confirmer la symétrie du composé. En effet, cinq signaux sont observés pour quatorze atomes de carbone présents ce qui nous donne une équivalence entre les atomes de carbone aromatiques en position ortho par rapport à l'azote (4 C), en méta (4 C) et en para (2 C). Enfin, les analyses RMN confirme la pureté du produit quaternisé.

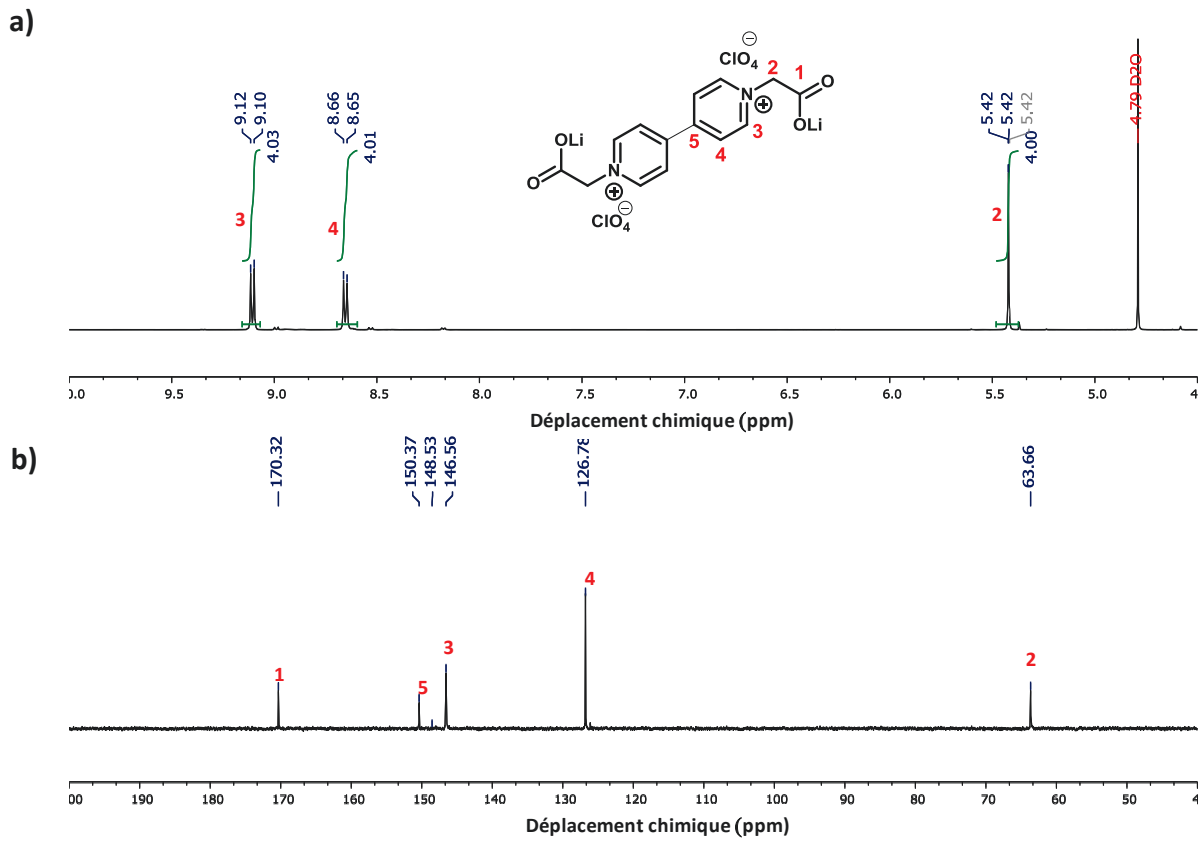


Figure III.15 : Spectre RMN liquide ^{13}C et ^{1}H caractéristiques du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ montrant la symétrie et la pureté du composé

Le spectre RMN ^{13}C en mode CP-MAS montre l'obtention d'une structure symétrique caractérisée par la présence d'un seul signal à 170,38 ppm caractéristique du groupement C=O de la fonction carboxylate et d'un seul signal à 61,51 ppm du carbone du groupement méthylène (—CH_2—).

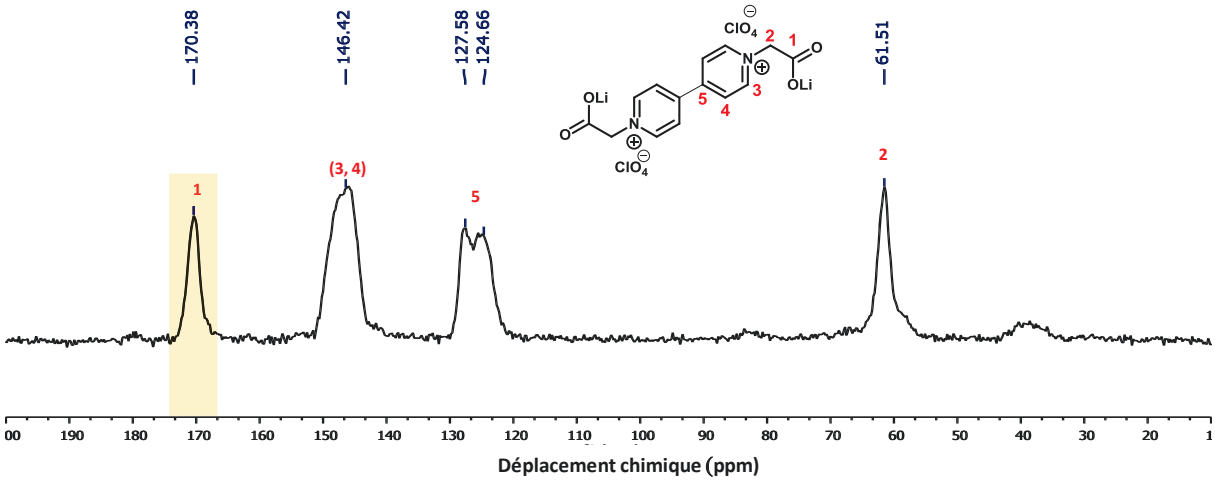


Figure III.16 : Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ montrant la symétrie du composé

III.2.2.Mise en évidence de l'efficacité de l'échange ionique

Étude par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) au microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse par EDX du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ après la réaction de métathèse anionique montrent la présence de chlore avec le pic obtenu à environ 2,6 keV (Figure III.17). Le spectre ne montre pas de pics caractéristiques de l'argent ni les pics caractéristiques des ions iodure (zone entre 3,5 et 4,2 keV), ce qui confirme que la réaction d'échange anionique est totale.

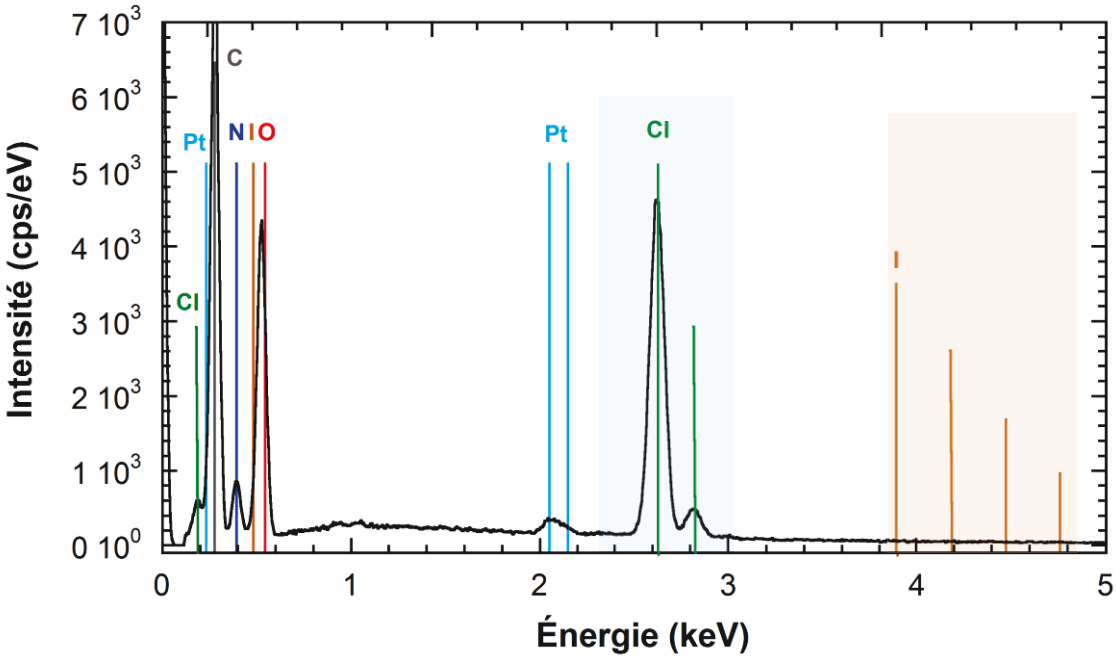


Figure III.17 : Spectre EDX du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ après échange des ions iodure par des perchlorate . Ce spectre a été enregistré au moyen d'un spectromètre EDX équipant un MEB. Le temps d'acquisition était de 15 min sur un échantillon agrandi 1800 fois

Étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure III.18 représente le spectre infrarouge de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ réalisé en mode transmission. D'après cette analyse, on retrouve toutes les bandes de vibrations caractéristiques du squelette [diacétate-bpe, à savoir, les deux bandes asymétrique et symétrique vers 1633 et 1387 cm^{-1} caractéristiques des fonctions carboxylates, les modes de vibration ν(C=C) et également l'apparition de deux bandes caractéristiques des modes de vibration des ions. Ces observations par FTIR confirment l'efficacité de l'échange anionique. Par ailleurs, on observe à 3500 cm^{-1} la présence d'une bande large caractéristique du mode de vibration de la liaison O–H indiquant que le composé est hydraté.

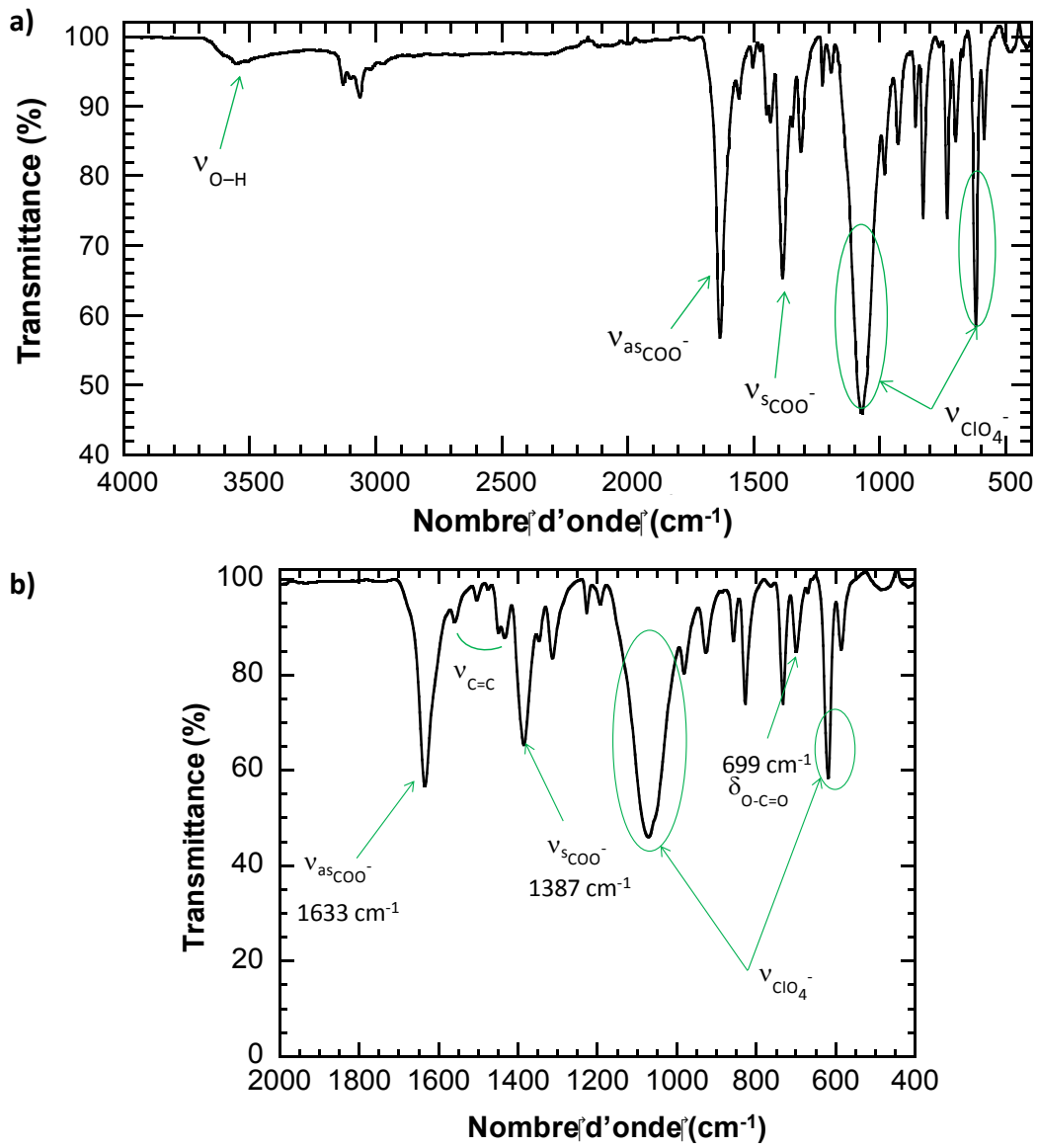


Figure III.18 : a) Spectre FTIR tracé entre 4000 et 400 cm^{-1} et b) entre 2000 et 400 cm^{-1} caractéristiques du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$; les deux ovales verts montrent l'apparition de deux bandes caractéristiques des ions perchlorate[161,162]

III.2.3.Analyses thermiques par DRX en chambre chauffante et par TGA-DSC-MS couplées

Afin de suivre en détail les changements structuraux qui se produisent au cours de la désolvatation, des acquisitions de diffractogrammes RX ont été réalisées dans une chambre en température. Les acquisitions ont été faites tous les 10 °C de la température ambiante à 200°C, sous flux de diazote. L'évolution générale du diffractogramme lors de la montée en température est représentée sur la Figure III.19

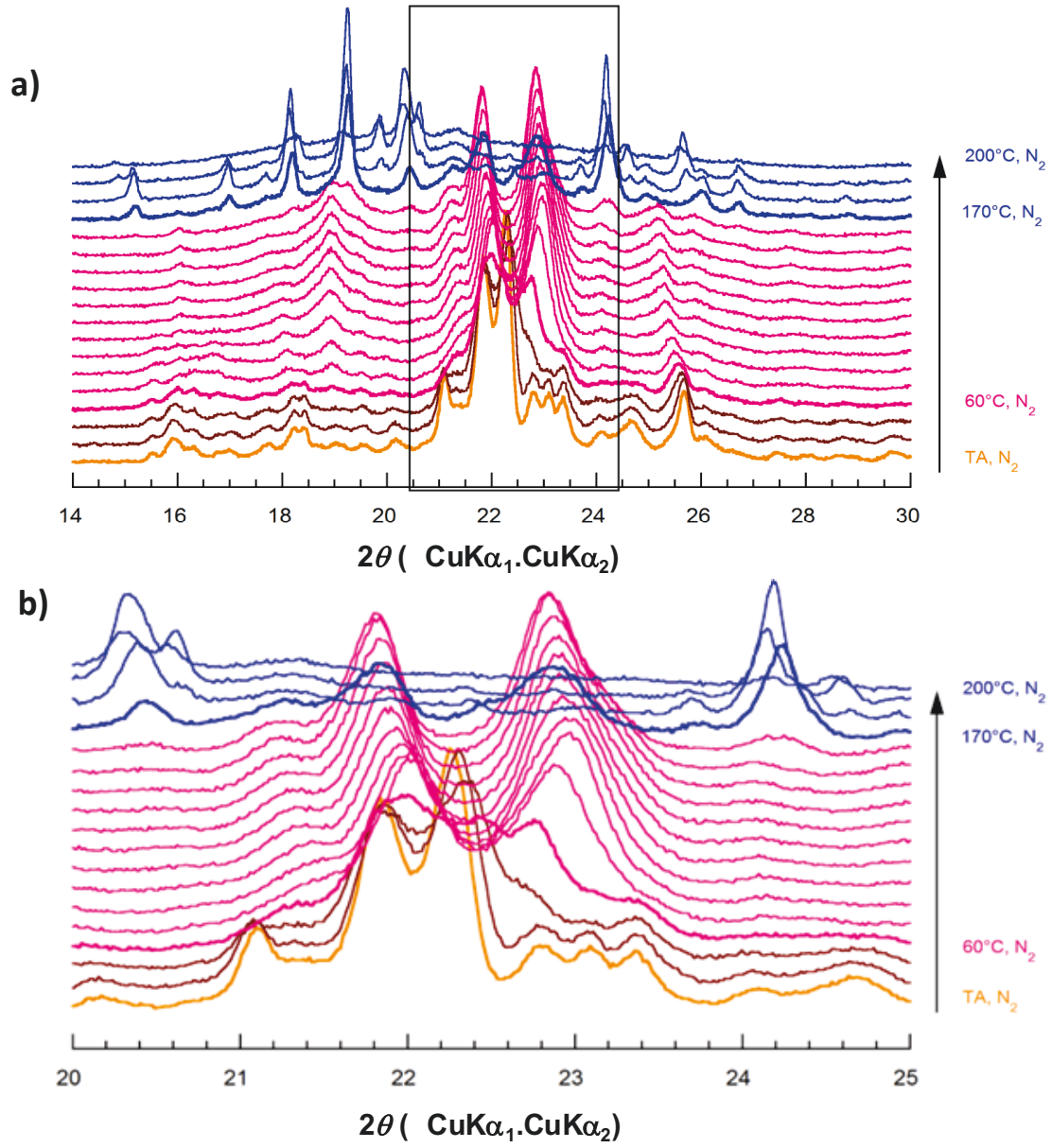


Figure III.19 : Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ enregistrés en chambre chauffante sous un flux de diazote entre TA et 200 °C avec une vitesse de chauffe de 6 °C.min^{1} ; b) Agrandissement entre 20,0 et 25,0 ° 2θ

Les diffractogrammes RX collectés durant le chauffage permettent de mettre en évidence deux transformations de phase. La première apparaît vers 60 °C et est caractérisée par la disparition des premiers pics de diffractions situés entre 14 et 21,5 °. De plus, l'intensité des pics les plus intenses entre 21,6 ° et 22,6 ° diminuent et se déplacent vers des valeurs en 2θ plus élevées. En ce qui concerne la deuxième transformation de phase, celle-ci

conduit à l'obtention d'une phase bien cristallisée qui se caractérise par l'apparition de nouveaux pics fins entre 14 et 28 °.

D'autre part, nous avons réalisé une analyse par TGA-DSC-MS (Figure III.20). Les courbes TG-DSC couplées de ce composé présentent une perte de masse de 4,6 % entre 50 et 140 °C associée à des phénomènes endothermiques que l'on peut attribuer au départ d'environ 1,2 molécules d'eau par mole de composé compte tenu des données de spectrométrie de masse associée. Ensuite, le matériau se décompose au-delà de 180°C comme en atteste les données de TGA-DSC-MS couplées. Connaissant à présent la formule complète du composé obtenu ($(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2 \cdot 1{,}2H_2O$), le rendement de la réaction a pu donc être calculé à 83 %.

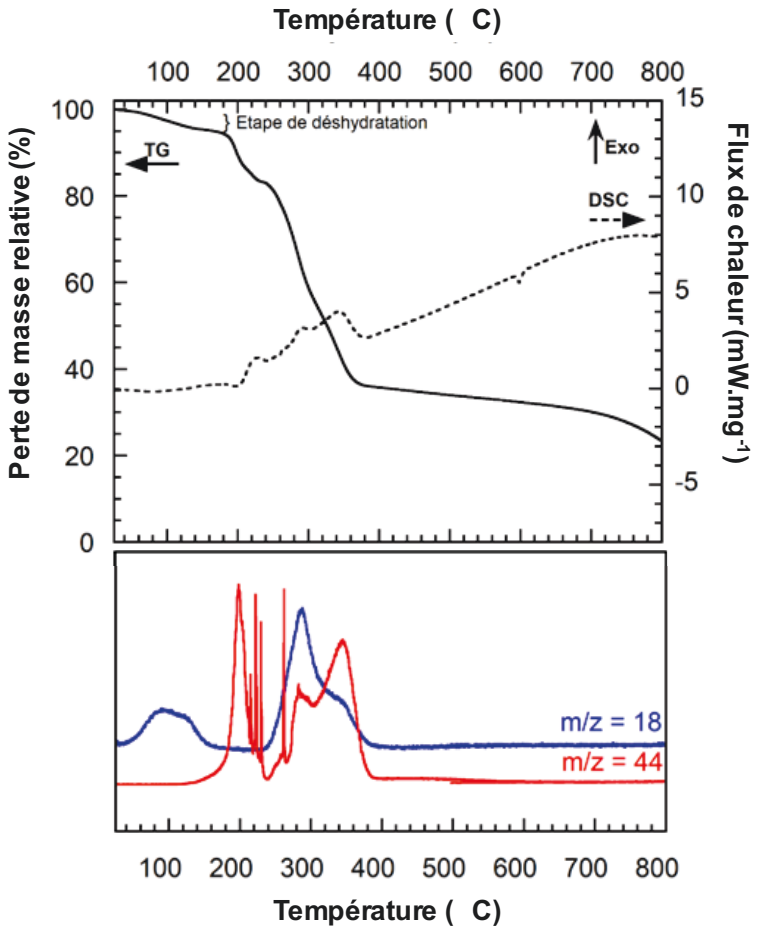


Figure III.20 : Courbes TG-DSC-MS couplées caractéristiques du composé échangé mesurées sous flux d'argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C min^{-1}

III.3.Préparation de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ anhydre

La déshydratation du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2 \cdot 1,2H_2O$ a été réalisée sous vide dans un four de type Büchi B-585 Kugelrohr (en boîte à gants) à 70 °C pendant 16 heures. À la fin du traitement thermique la poudre a subi un changement de couleur accompagné d'une perte de masse d'environ 4,4 %. L'efficacité de cette étape de déshydratation a été tout d'abord vérifiée par FTIR grâce à la disparition de la bande caractéristique du mode de vibration de la liaison O–H (Figure III.21-a) puis par TG-DSC couplées (Figure III.21-b) où la première perte en masse localisée entre 80 et 140° C a disparu. La Figure III.21-c représente les clichés obtenus par MEB de la phase anhydre $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$. La morphologie se présente sous forme de blocs de taille micrométrique et qui se composent d'empilement de couches

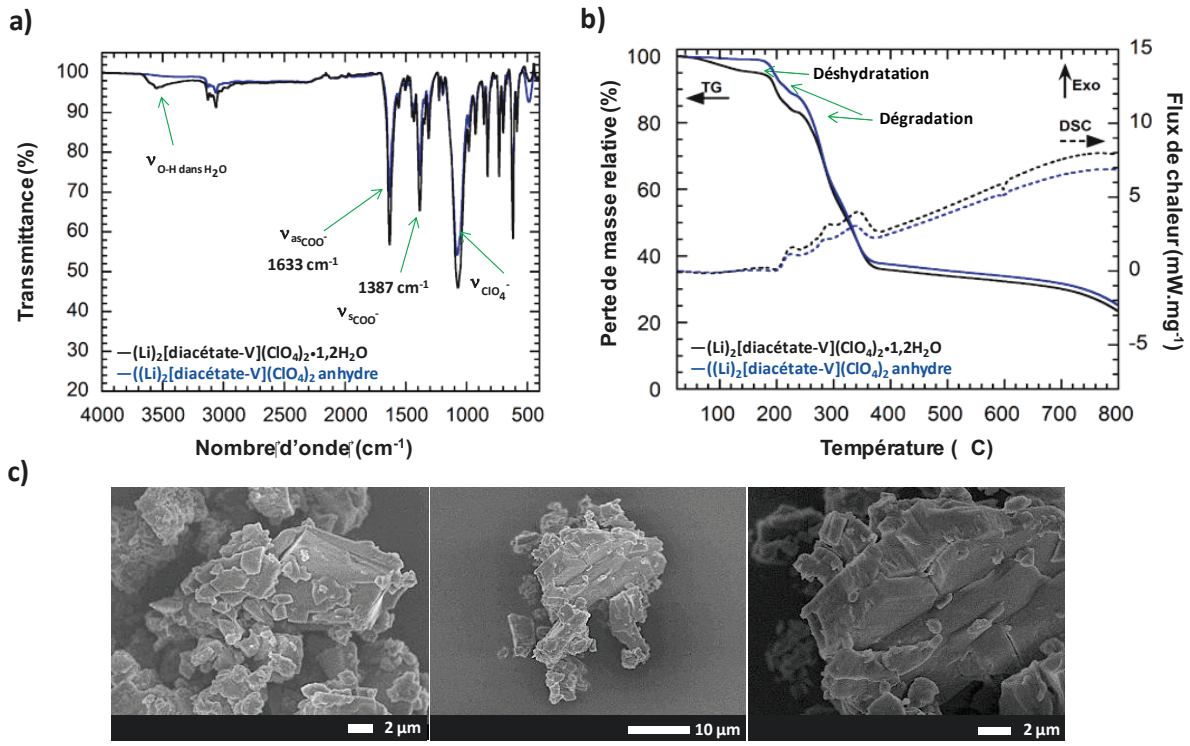


Figure III.21 : a) Comparaison des spectres infrarouge du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2 \cdot 1,2H_2O$ (spectre noir) et du composé anhydre $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ (bleu) confirmant la disparition des bandes de vibration de la liaison O–H ; b) Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2 \cdot 1,2H_2O$ et de la phase anhydre enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et qui montre l'efficacité du traitement thermique effectué ; c) Sélection de clichés obtenus par MEB de la poudre de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ anhydre qui montrent une organisation lamellaire du matériau

IV.Comportement électrochimique des composés $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ (phases anhydres) en demi-cellule *vs.* Li

L'étude électrochimique des deux composés $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ a été également réalisée en cellules de type *Swagelok®*, assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. L'électrode de travail est constituée d'un mélange des matériaux en question (66 % en masse), de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD, 33 % en masse) broyés manuellement dans un mortier. L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique. Les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs de type Whatman® imbibés d'électrolyte $LiClO_4$ 1 M dans le carbonate de propylène (PC). Les cellules électrochimiques ont été ensuite caractérisées en mode galvanostatique (courant constant) entre 2,8 et 1,4 V *vs.* Li^+/Li à un régime typique d'un électron échangé en 2 h par molécule de composé (noté 1 e^-/2 h).

IV.1.1. Comportement électrochimique du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$

La courbe galvanostatique obtenue et représentée pour quelques cycles choisis est montrée sur la Figure III.22-a. L'allure de la courbe en première décharge (réduction) est caractérisée par la présence de deux pseudo-plateaux centrés respectivement à 2,4 et 1,9 V *vs.* Li^+/Li accompagné d'une capacité spécifique de ~105 mAh/g correspondant à l'extraction de deux ions perchlorate (ClO_4^-) comme attendu (Figure III.1). À la recharge, l'allure de la courbe se complexifie avec l'apparition d'une succession d'étapes électrochimiques que l'on retrouve lors de la deuxième décharge et au cours des cycles suivants. Ce comportement est plus visible en traçant la capacité incrémentale associée (voir (Annexe III. Figure 7).

La courbe présentée sur la Figure III.22-b montre la tenue en cyclage associée mesurée sur plus de 80 cycles pendant lesquels l'efficacité coulombique reste à 99 %. Toutefois, on note une diminution progressive de la valeur de la capacité restituée sur les 30 premiers cycles (perte de 29 % de la capacité initiale) pour se stabiliser ensuite à environ 74 mAh/g (soit 71 % de la capacité théorique). Comme de telles structures (non polymériques) n'ont à ce jour jamais été évaluées en tant que matériau d'électrode, il est intéressant de noter que ce

double zwitterion ne souffre pas d'une solubilité importante dans l'électrolyte comme nous l'espérions en apportant le couplage pyridylium-acétate.

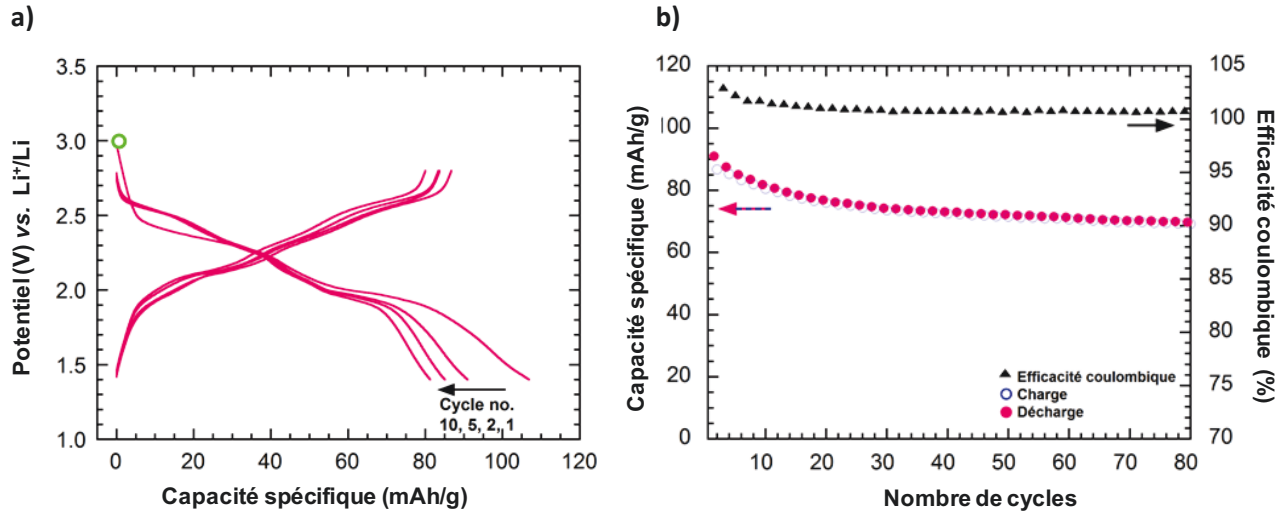


Figure III.22 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un régime de 1 e^-/2 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée mesurée sur les 80 premiers cycles

Un cyclage galvanostatique à différents régimes allant de 1 e^-/2 h à 1 e^-/0,1 h a été également réalisé (Figure III.23). Cinq cycles ont été programmés pour chacun des régimes suivi d'un retour au régime initial de 1 e^-/2 h. Ce programme a été répété trois fois pour permettre l'évaluation de la stabilité des performances électrochimiques du matériau. Ce test indique notamment que le composé est capable de soutenir de forts régimes de cyclage et de répondre aux changements de régime en fournissant une capacité spécifique de plus de la moitié de la capacité initiale même à un régime extrêmement rapide de 1 e^-/0,1 h (soit 1 e^- échangé par mole de matériau en 6 min). Cependant, seule 80 % de la capacité spécifique initiale est restituée à un régime plus lent (1 e^-/2 h). Cette baisse de capacité n'est pas due au fait que le matériau se soit dégradé par l'application de fort courant (puisqu'on retrouve des valeurs de capacité spécifique lors de la troisième répétition équivalente à celle de la deuxième répétition). La cause reste une légère solubilisation dans l'électrolyte.

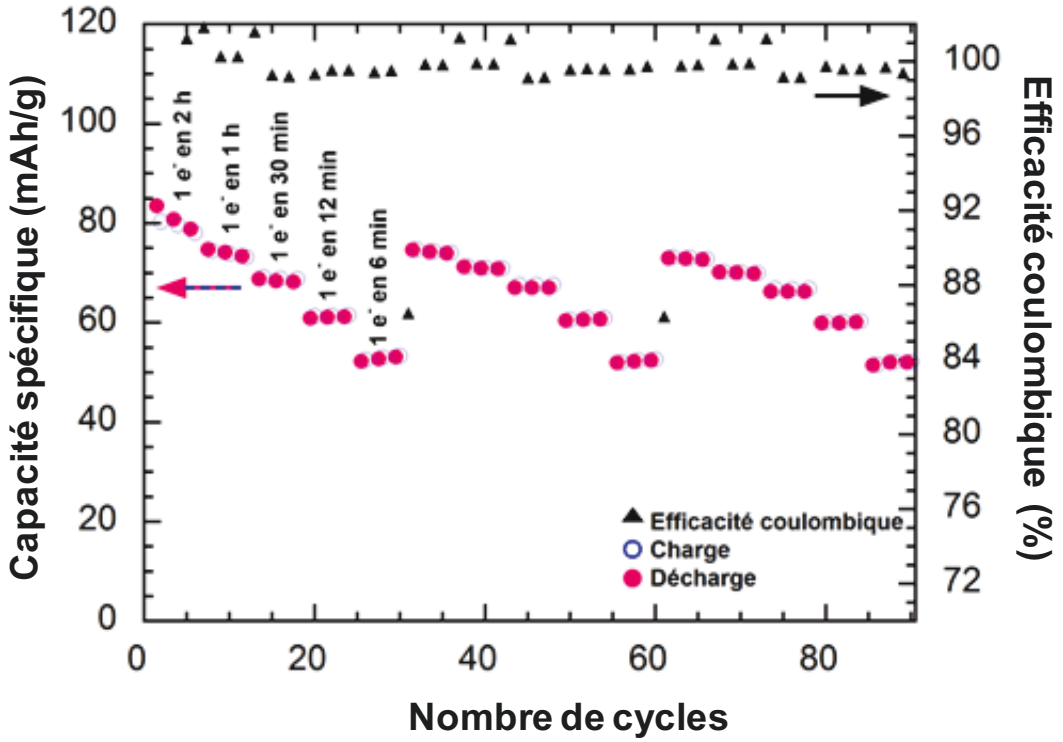


Figure III.23 : Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycle obtenues pour différents régimes de cyclage allant de 1 e^-/2 h à 1 e^-/0,1 h

IV.2.2. Comportement électrochimique du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$

La courbe galvanostatique obtenue et représentée pour quelques cycles choisis est montrée sur la Figure III.24-a. L'allure de la courbe en première décharge (réduction) est caractérisée par la présence de deux pseudo-plateaux situés, respectivement à 2,4 et 1,9 V *vs.* Li^+/Li accompagné d'une capacité spécifique de ~120 mAh/g correspondant à l'extraction de deux ions perchlorate (ClO_4^-) comme attendu (Figure III.1). À la recharge, comme pour son homologue $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ l'allure de la courbe se complexifie avec l'apparition d'une succession d'étapes électrochimiques que l'on retrouve lors de la deuxième décharge et au cours des cycles suivants. Ce comportement est plus visible en traçant la capacité incrémentale associée présentée en Annexe III. Figure 8.

La courbe présentée sur la Figure III.24-b montre la tenue en cyclage associée mesurée sur plus de 80 cycles où l'efficacité coulombique est de 99 %. Toutefois, on note une chute

progressive pour atteindre 85 mAh/g de capacité spécifique au 80ème cycle (soit 73 % de la capacité théorique).

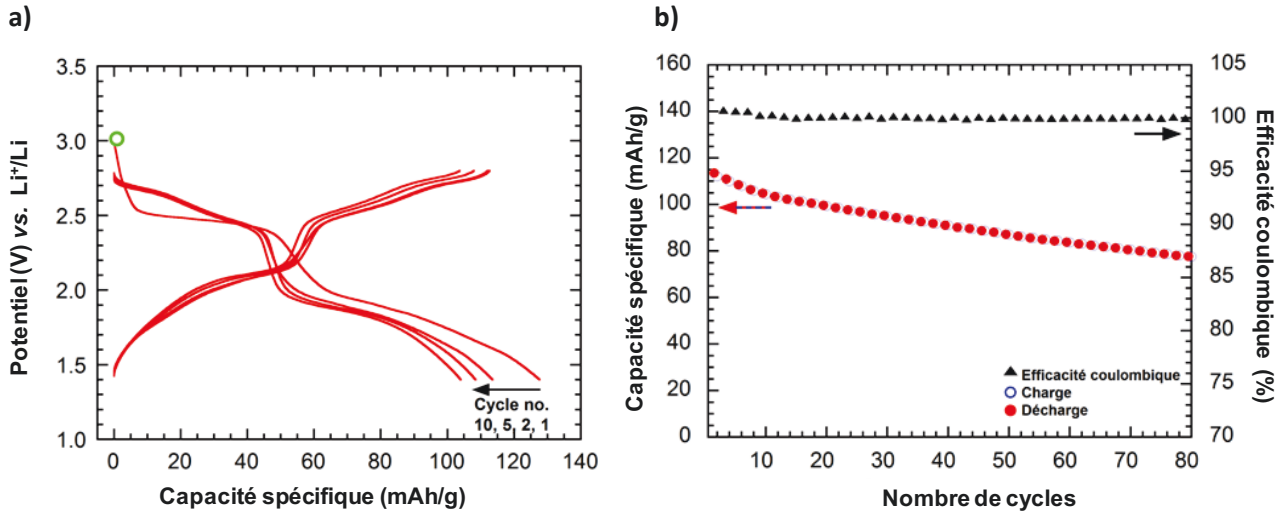


Figure III.24 :a) Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un régime de 1 e^-/2 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage associée mesurée sur les 80 premiers cycles

Un cyclage galvanostatique à différents régimes allant de 1 e^-/2 h à 1 e^-/0,1 h a été également réalisé (Figure III.23). Cinq cycles ont été programmés pour chacun des régimes suivi d'un retour au régime initial de 1 e^-/2 h. Ce programme a été répété trois fois pour permettre l'évaluation de la stabilité des performances électrochimiques du matériau. Les résultats de ce test sont similaires à ceux obtenus pour l'homologue $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$. En effet, ce test indique que le composé est capable de soutenir de forts régimes de cyclage et de répondre aux changements de régime en fournissant une capacité spécifique de plus de la moitié de la capacité initiale à un régime extrêmement rapide de 1 e^-/0,1 h (soit 1 e^- échangé par mole de matériau en 6 min). Cependant, seule 88 % de la capacité spécifique initiale est restituée à un régime plus lent (1 e^-/2 h). Cette baisse de capacité n'est pas due au fait que le matériau se soit dégradé par l'application de fort courant (puisqu'on retrouve des valeurs de capacité spécifique lors de la troisième répétition équivalente à celle de la deuxième répétition). La cause reste vraisemblablement une légère solubilisation dans l'électrolyte.

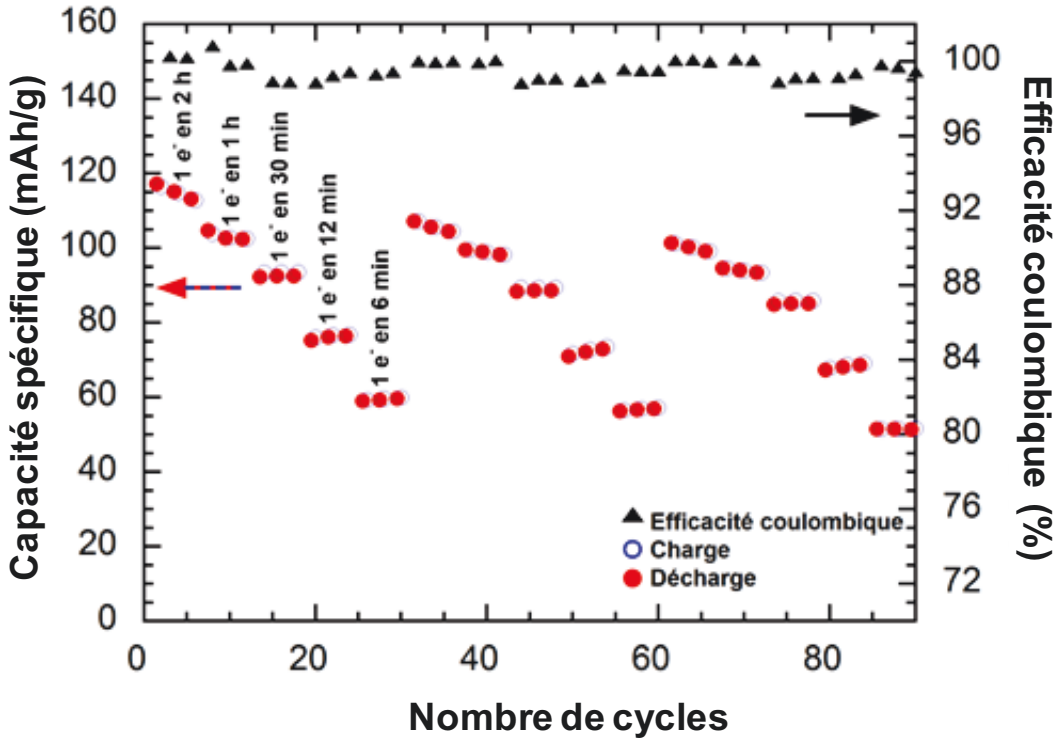


Figure III.25 : Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycle pour différents régimes de cyclage allant de 1 e^-/2 h à 1 e^-/0,1 h

IV.3.Caractérisations *ex situ* par FTIR

Le processus réversible de la réaction électrochimique des deux composés $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ a été mis en évidence au moyen de l'analyse IR enregistrée en *ex situ*. En effet, le spectre FTIR enregistré après le premier cycle (O2) pour chacun des matériaux correspond au spectre de l'électrode à l'état initial (P, non cyclée), ce qui indique que ce mécanisme est réversible (Figure III.26). De plus, l'analyse des spectres FTIR des deux matériaux à l'état réduit (R1 et R2) nous a permis de mettre en évidence la disparition progressive des bandes de vibration attribuées aux modes de vibration des anions ClO_4^- vers ~1070 cm^{-1}. (ν (ClO_4^-)) et vers ~613 cm^{-1} (δ (ClO_4^-)). Ces deux bandes caractéristiques des anions ClO_4^- apparaissent lorsque les deux matériaux sont à l'état oxydé (O1 et O2).

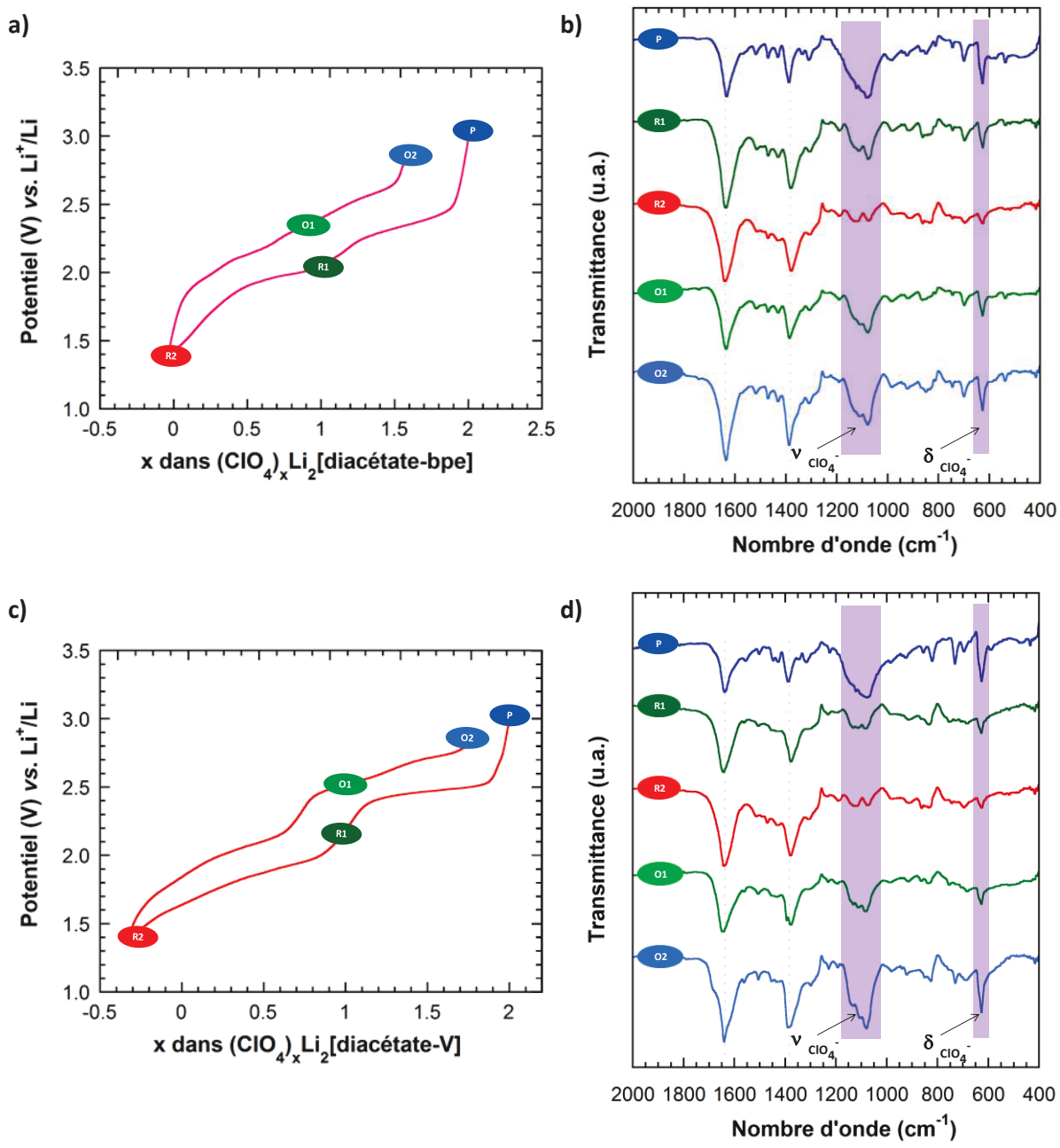


Figure III.26 : a) Courbe galvanostatique potentiel-composition du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ contenant 30 % en masse de Ketjenblack EC-600JD cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 1,5-2,8 V *vs.* Li^+/Li (régime : $1e^-/2$ h) ; b) Spectres FTIR mesurés *ex situ* des électrodes à base du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ à différents états de charge (état initial : P, après extraction de un ClO_4^-: R1, à la fin de la 1ère réduction : R2, après insertion de un ClO_4^-: O1, et à la fin de la 1ère oxydation : O2) ; c) Courbe galvanostatique potentiel-composition du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ contenant 30 % en masse de Ketjenblack EC-600JD cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 1,5-2,8 V *vs.* Li^+/Li (régime : $1e^-/2$ h). d) Spectres FTIR mesurés *ex situ* des électrodes à base du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ à différents états de charge (état initial : P, après extraction de un ClO_4^-: R1, à la fin de la 1ère réduction : R2, après insertion de un ClO_4^-: O1, et à la fin de la 1ère oxydation : O2)

V.Vers des batteries anion-ion « tout organique » d'au moins 0,9 V

Dans cette dernière partie, nous allons rapporter pour la première fois deux nouvelles cellules anion-ion « tout organique » de type ClO_4-ion constituées respectivement de la matière active Li_2DAnT comme matériau d'électrode positive et de $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ ou de $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ comme matériau d'électrode négative. Dans les deux cas, nous verrons qu'une tension de sortie d'au moins 0,9 V sera obtenue. Comme précisé en introduction de ce chapitre, la configuration *« rocking-chair »* anionique ou « anion-ion » est plus rare dans la littérature puisque les composés de type *p* sont naturellement caractérisés par un potentiel de fonctionnement très élevé généralement, entre 3,0 et 4,5 V *vs.* Li^+/Li[104]. Seul les dérivés du viologènes sont capables de fonctionner à plus bas potentiel à ce jour si bien qu'il n'existe dans la littérature que deux cellules de ce type de configuration, la première est celle rapportée par Palmore *et coll.* [114] qui se compose d'une électrode négative à base de viologène (4,4'-bipyridine) greffé sur un polypyrrole et d'une électrode positive à base d'une polypyrrole dopé avec l'acide 2,2'-azino-bis- (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique). Cette batterie de type ClO_4-ion affiche une très faible capacité (16 mAh par gramme de matière active) et une tension de cellule de 1,0 V. La seconde cellule rapportée de type PF_6-ion est à base de poly (*N*-vinylcarbazole) comme électrode positive et un polyviologène (poly (1,1'-pentyl-4,4')-bipyridinium dihexafluorophosphate) comme électrode négative[115]. Celle-ci est caractérisée par une capacité spécifique initiale de 100 mAh/g (calculée par rapport à la matière active de l'électrode positive) et une tension de cellule d'environ 1,8 V[115].

L'étude électrochimique en cellule anion-ion « tout organique » de type ClO_4-ion a été également réalisée dans des cellules de laboratoire de type *Swagelok®*, assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. L'électrode positive est constituée d'un mélange du composé Li_2DAnT (66 % en masse), de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD, 33 % en masse) broyés manuellement dans un mortier. L'électrode négative est constituée d'un mélange du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ ou $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ (63 % en masse), de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD, 32 % en masse) et le liant (PTFE, 5 % en masse) broyés manuellement dans un mortier puis pressé sur une grille en acier inoxydable (AISI

316L). La capacité de l'électrode négative a été surdimensionnée de 15 % par rapport à l'électrode positive. Ensuite, les deux électrodes ont été séparées par deux séparateurs de type Whatman® imbibés d'électrolyte $LiClO_4$ 1 M dans le PC. Les cellules électrochimiques ont été ensuite cyclées en mode galvanostatique entre 0,05 et 1,5 V à un régime d'un électron échangé en 5 h par mole de Li_2DAnT. La fenêtre de potentiel a été déterminée à partir d'un test préliminaire effectué dans une cellule à 3 électrodes (Annexe III. Figure 9). Une représentation schématique de la cellule est montrée sur la Figure III.27.

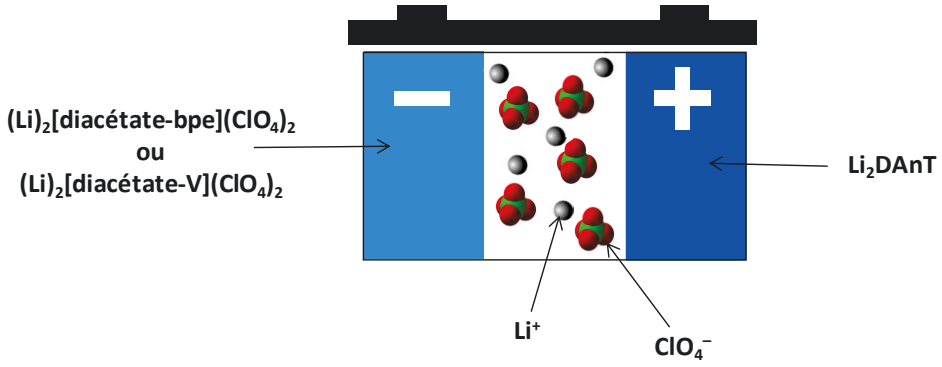


Figure III.27 : Représentation schématique d'une cellule anion-ion « tout organique » de type ClO_4-ion à base de Li_2DAnT comme matériau de l'électrode positive et $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ ou $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ comme matériaux de l'électrode négative

Les courbes galvanostatiques obtenues et représentées pour quelques cycles choisis sont montrées sur la Figure III.22. Les deux cellules sont capables de fournir une tension de fonctionnement de 0,9 V et une capacité spécifique de ~53 mAh/g_{Li_2DAnT} (soit seulement 74 % de la capacité théorique attendue, calculée par rapport à la masse du composé Li_2DAnT) avec des tenues en cyclage relativement stables sur plus de 80 cycles avec une efficacité coulombique supérieure à 98 %. Cette rétention de capacité indique que la molécule est stable et ne souffre pas de la solubilité dans l'électrolyte.

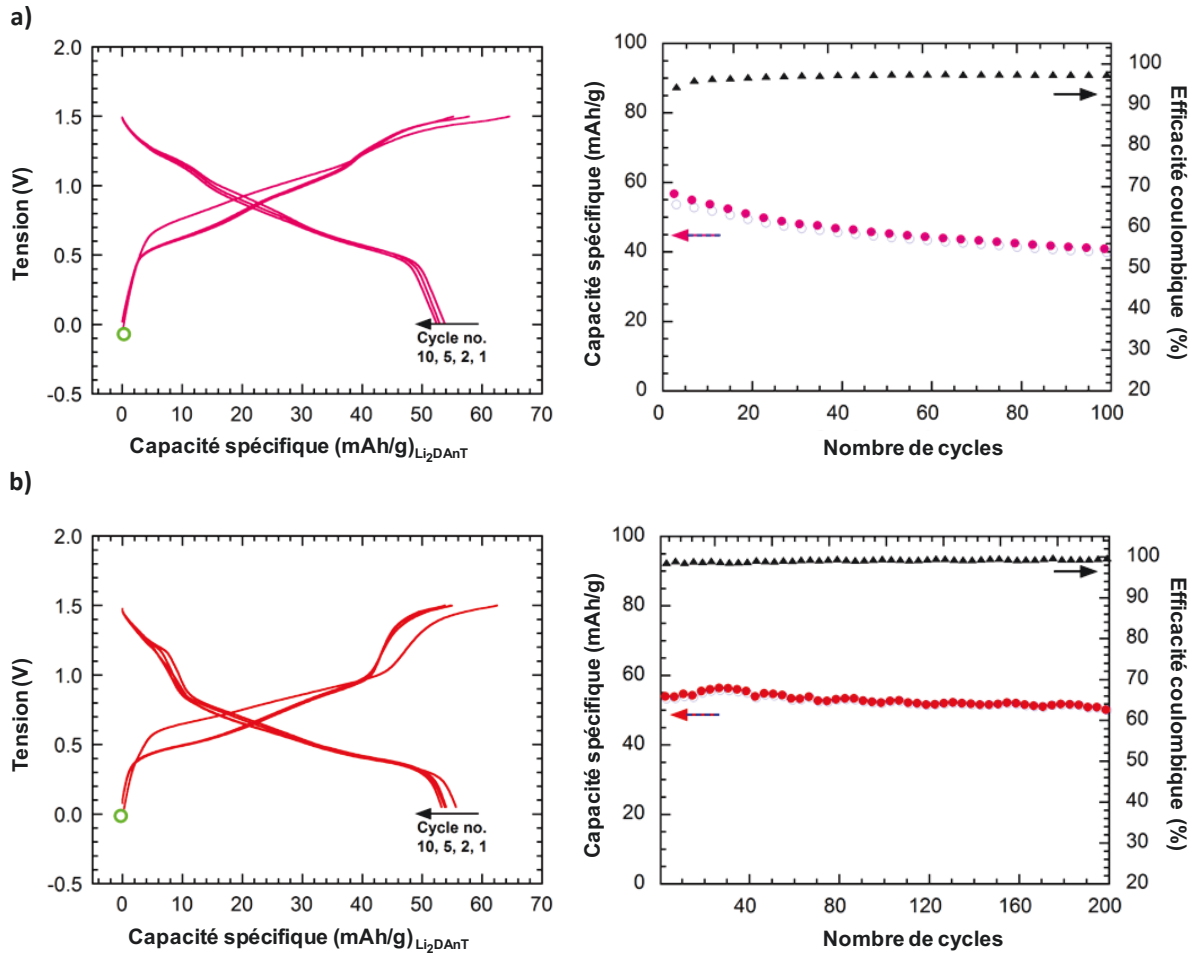


Figure III.28 : a) Courbes potentiel-capacité spécifique (à gauche) de la cellule complète obtenues avec $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ comme matériau d'électrode négative cyclée entre 0,05 et 1,5 V à un régime d'un électron échangé en 5 h par molécule de Li_2DAnT et tenue en cyclage associée (à droite) sur les 100 premiers cycles ; b) Courbes potentiel-capacité spécifique (à gauche) de la cellule complète obtenues avec $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ comme matériau de l'électrode négative cyclée entre 0,05 et 1,5 V à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 5 h et tenue en cyclage associée (à droite) sur les 200 premiers cycles

Ces tests ont révélés des cellules « tout organique » en configuration de type *« rocking-chair »* anionique capables de fournir une tension de sortie d'environ 0,9 V pour la configuration (+) Li_2DAnT || $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ (-) et 1,2 V pour la configuration (+) Li_2DAnT || $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ (-) et montrant une excellente tenue en cyclage. Néanmoins, d'autres tests d'optimisation doivent être effectués pour atteindre la capacité spécifique théorique attendue pour un électron échangé par mole de Li_2DAnT (soit, 74 mAh/g basée sur la masse de l'électrode positive).

VI.Conclusion

Dans l'objectif de préparer des matériaux d'électrode de type *p* (non polymériques) pouvant fonctionner comme électrode négative face au composé à insertion d'anion Li_2DAnT étudié antérieurement au laboratoire, deux nouveaux composés de type viologéniques caractérisés par une fonctionnalisation avec des groupements carboxylates ont été préparés, caractérisés et testés en cellule électrochimique. L'approche mise en œuvre pour la synthèse de ces dérivés est une réaction de quaternisation de l'azote par un groupement acétate suivi d'une réaction de métathèse anionique conduisant aux composés $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$. L'étude de leurs propriétés électrochimiques a permis de mettre en évidence des performances électrochimiques intéressantes. Le potentiel moyen de réduction est de ~2,2 V *vs.* Li^+/Li. Ces deux matériaux fournissent une capacité initiale de même ordre de grandeur que la capacité théorique attendue pour deux électrons échangés. Les deux matériaux présentent une excellente rétention de capacité sur plus de 80 cycles à un régime relativement rapide (1 e^- / 2 h).

Nous avons également tenté de synthétiser la version $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(BF_4)_2$, avec cette méthode de synthèse. Malheureusement, la stratégie n'est pas adaptée car nous n'avons pas obtenu le composé souhaité. En effet les analyses FTIR, RMN ^{13}C en mode CP-MAS ainsi que la résolution structurale ont révélé la protonation de l'une des fonctions carboxylates. Les analyses FTIR, RMN solide ainsi que les données de la résolution de structures de la phase obtenue sont présentées dans (Annexe III. Figure 10 à 12).

Pour finir notre étude sur les dérivés viologéniques, ces deux matériaux ont été testés face à un matériau d'électrode positive de type *p*[41]. Ainsi, nous avons pu concevoir deux batteries « tout organique » de type *« rocking-chair»* anionique capables de délivrer une tension de cellule d'environ 0,9 V.

L'ensemble de cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour l'utilisation des dérivés viologéniques possédant des fonctions carboxylates pour limiter la solubilité, utilisant des anions plus légers comme l'anion tricyano-méthylure $C(CN)_3^-$ et pouvant atteindre des capacités spécifiques plus élevées. L'utilisation d'autres méthodes de synthèse est une des pistes envisagées pour accéder à des nouveaux composées viologéniques,

notamment l'utilisation de la réaction de Zincke très utilisées par Mercier et ses collaborateurs[163,164] pour la conception de composés viologéniques *N,N'*quaternisés.

Chapitre IV : Études préliminaires de matériaux potentiellement bipolaires

I.Introduction

Les matériaux bipolaires sont des composés possédant soit (i) une fonction organique amphotère redox capable de fonctionner selon un mécanisme de type *n* et de type *p* ou (ii) constitué d'un enchainement d'une de type *n* et de type *p* au sein de la même structure organique mais faisant appel à des fonctions redox différentes. Ce type de structures permet d'envisager dans le cas de matériaux d'électrode un passage de relai au cours du fonctionnement électrochimique de l'électrode où, par exemple, l'oxydation du matériau engendre dans un premier temps l'extraction de cations (fonctionnement de type *n*) suivi ensuite de l'incorporation d'anions (fonctionnement de type *p*). Ainsi, les nitroxydes ont reçu un intérêt particulier depuis les travaux pionniers de NEC et de l'équipe de Nishide au Japon[96,98,165–167].

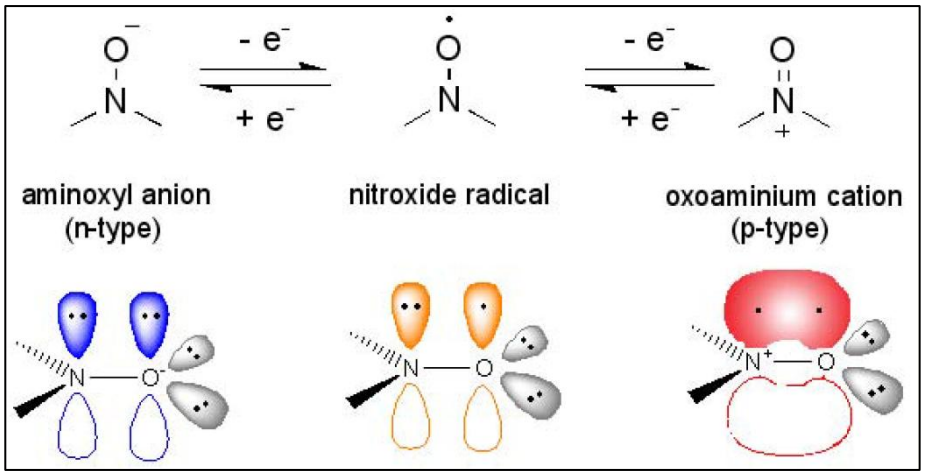


Figure IV.1 : Processus redox du radical nitroxyde, extrait de la référence[166]

Plusieurs nitroxydes ont été synthétisés et leurs propriétés électrochimiques étudiées[96–100], le plus connu étant le 2,2,6,6-tétraméthylpiperdine-1-oxyl (TEMPO). Leur inconvénient majeur est leur solubilité dans la plupart des électrolytes organiques protiques et aprotiques. Pour remédier à ce problème, plusieurs modifications, comme l'électrogreffage[168] ou la polymérisation, ont été proposées afin d'atténuer leur solubilité. Une autre famille de matériaux pouvant présenter une réactivité bipolaire est la famille des amines conjuguées, typiquement constituées d'un ou plusieurs motifs triazine[169,103,102].

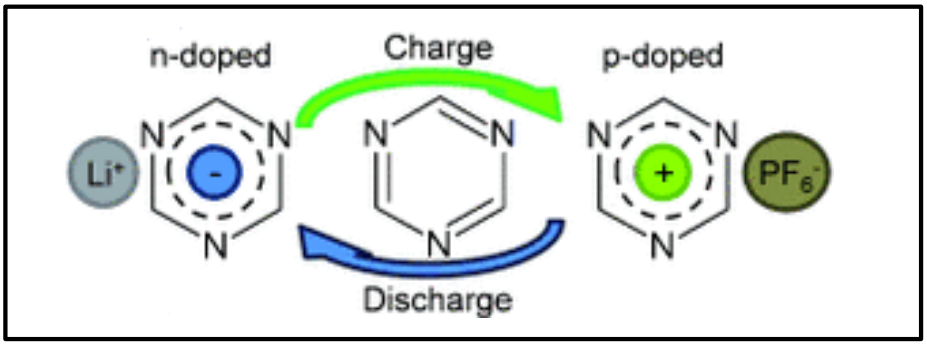


Figure IV.2 : Processus redox de l'unité triazine, extrait de la référence [170].

Ces composés sont pourtant souvent utilisés uniquement comme matériaux de type *p* en raison de leur potentiel de fonctionnement élevé (> 3,2 V *vs.* Li^+/Li). Ces deux grandes familles de matériaux (les nitroxydes et les dérivés de triazine) sont caractérisées par la présence d'une seule fonction capable de montrer à la fois une réactivité électrochimique en oxydation de type *p* et de type *n* en réduction.

Très récemment, notre équipe[3] a mis au point un nouveau matériau d'électrode négative innovant, basé sur la présence simultanée de deux centres redox type p/n indépendants et non conjugués pour une utilisation dans les batteries aqueuses. Ce nouveau matériau, insoluble dans l'eau, est caractérisé à l'échelle moléculaire par une structure anionique constituée d'un fragment naphtalènediimide (NDI) de type *n*, et de deux fragments viologènes (Violo) de type *p* liés par deux chaînes propyle jouant le rôle d'espaceur (Figure IV.3)[171]. Dans ce cas précis, il a été observée un fonctionnement quasi-simultanée des deux centres électroactifs.

[3] Travaux de thèse de Sofia PERTICARARI, IMN, Université de Nantes, 2018.

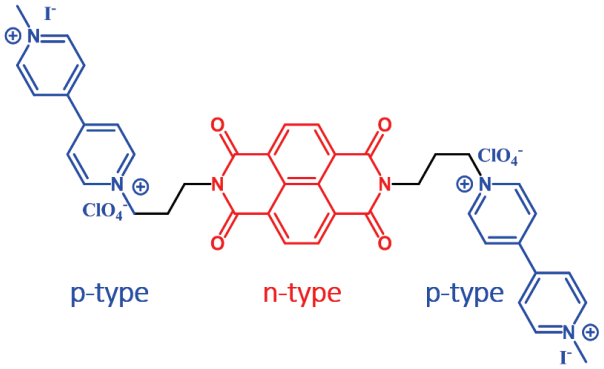


Figure IV.3 : Structure du composé MNV utilisé comme matériau d'électrode négative pour les batteries aqueuses[171]

Suite à cette découverte, nous avons souhaité élaborer dans une dernière partie de cette thèse (et de manière préliminaire) une telle structure mais pour application potentielle en tant que matériau d'électrode positive pour batterie non aqueuse. De plus, nous avons opté pour une structure organique conjuguée entre centre redox de type *n* et *p* avec une unité quinone comme centre redox de type *n* et une unité aniline comme centre redox de type *p.*

Parmi les composés combinant ces deux unités (quinone/aniline) rapportés dans la littérature, notre choix s'est porté sur le 2,5-dianilino-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone, un colorant connu sous le nom de « Vat Brown 24 » dont la structure est constituée d'une quinone (type *n*) entourée de deux molécules d'aniline (type *p*) comme illustrée dans la Figure IV.4. Des fonctions carboxylates ont été intégrées à cette structure moléculaire pour renforcer sa stabilité vis-à-vis des électrolytes de batteries, à l'instar de l'approche choisie pour les matériaux de type *n* et de type *p* rapportée dans les chapitres II et III.

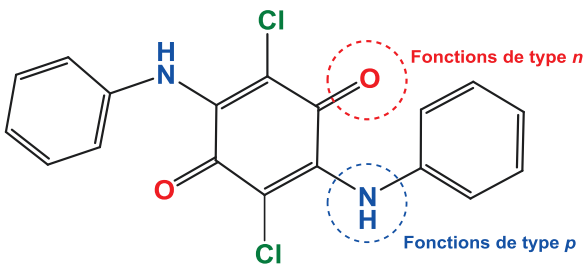


Figure IV.4 : Structure du composé 5-dianilino-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone connu sous le nom de « Vat Brown 24 » en tant que colorant

La stratégie développée dans ce dernier chapitre a ainsi été de concevoir de nouveaux matériaux potentiellement bipolaires dérivés de la molécule 2,5-dianilino-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-G) et de la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone (DABQ-G). La Figure IV.5 montre une représentation générale des molécules ciblées par cette approche.

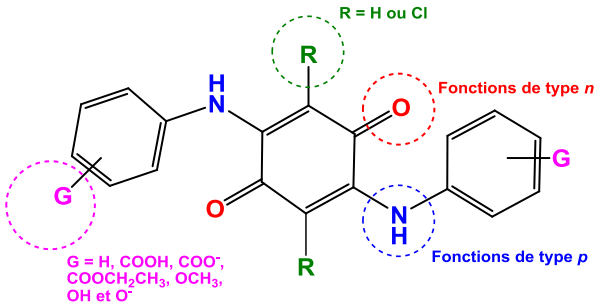


Figure IV.5 : Représentation générale des structures ciblées

Afin d'accéder à ces nouveaux composés, deux voies de synthèse ont été explorées :

- La première, consiste en la synthèse d'un dérivé de la DADCBQ-G par une réaction d'addition /élimination entre un dérivé d'aniline et le *p*-chloranil. Cette réaction conduit à la création d'une liaison carbone azote et est suivie d'une oxydation chimique. Le mécanisme réactionnel correspondant est illustré dans Figure IV.6-a.

- La deuxième stratégie s'appuie sur les travaux réalisés par MacGregor *et coll*.[172], sur la synthèse de quelques analogues de DABQ-G utilisés dans des applications biologiques (notamment, comme inhibiteurs de GTPase). La synthèse repose sur une réaction de type addition de Michael entre un dérivé d'aniline et la *p*-benzoquinone et conduit à la création d'une liaison carbone-azote, suivi d'une oxydation chimique comme illustré par le mécanisme réactionnel dans Figure IV.6-b.

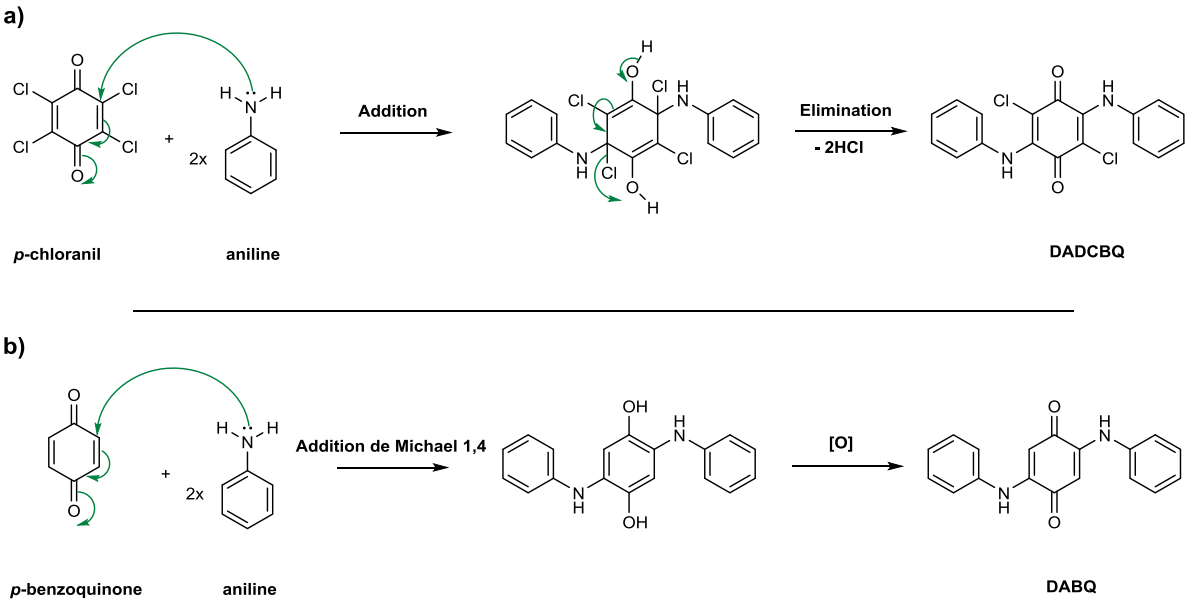


Figure IV.6 : a) Mécanisme de l'addition élimination sur le *p*-chloranil ; b) Mécanisme de l'addition de Michael sur la *p*-benzoquinone

De manière plus explicite, nous rapportons dans ce dernier chapitre uniquement la synthèse, les caractérisations ainsi que les études préliminaires des performances électrochimiques du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOLi) en comparaison avec le composé 2,5-dianilino-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ) et de l'ester correspondant le 2,5-bis(4-aminobenzoate d'éthyle)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOEt).

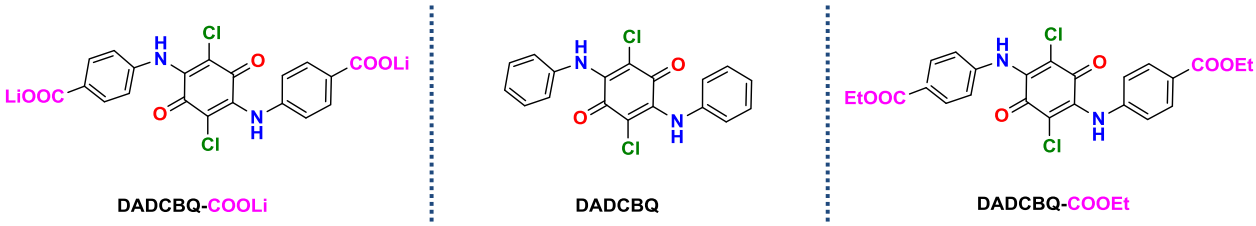


Figure IV.7 : Structures moléculaires des trois composés testés

II.Synthèse et caractérisations du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone

La préparation du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOLi) s'effectue en deux étapes : la première consiste en la synthèse de l'acide correspondant 2,5-bis(4-aminobenzoïque)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOH), un composé connu et décrit dans la littérature par Ranjan *et coll*.[173]. La deuxième étape est une réaction acido-basique entre l'intermédiaire et la lithine.

II.1.Synthèse et caractérisations de l'intermédiaire

L'intermédiaire (DADCBQ-COOH) est obtenu *via* une réaction de substitution réalisée en présence d'un équivalent de *p*-chloranil et de deux équivalents de l'acide *p*-aminobenzoïque. Cette réaction a été conduite dans l'éthanol absolu pendant 24 h à température ambiante. Le précipité noir obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'acétone pour enlever les dernières traces de réactifs n'ayant pas réagi. Il est ensuite essoré, puis séché pendant quelques heures à 60 °C. Le composé DADCBQ-COOH est obtenu sous forme de poudre de couleur noir avec un rendement de 48 %.

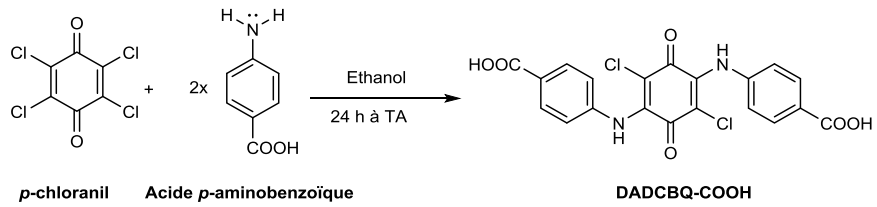


Schéma 5 : Synthèse de l'intermédiaire 2,5-bis(4-aminobenzoïque)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOH)

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C présentés sur la Figure IV.8 permettent de confirmer la formation de l'intermédiaire. Les résultats de RMN liquide sont tout à fait comparables et en bon accord avec les données publiées par Ranjan *et coll*.[173]. Ce composé a été caractérisé par DRX, TG-DSC et par MEB (Annexe IV Figure 1 à 3).

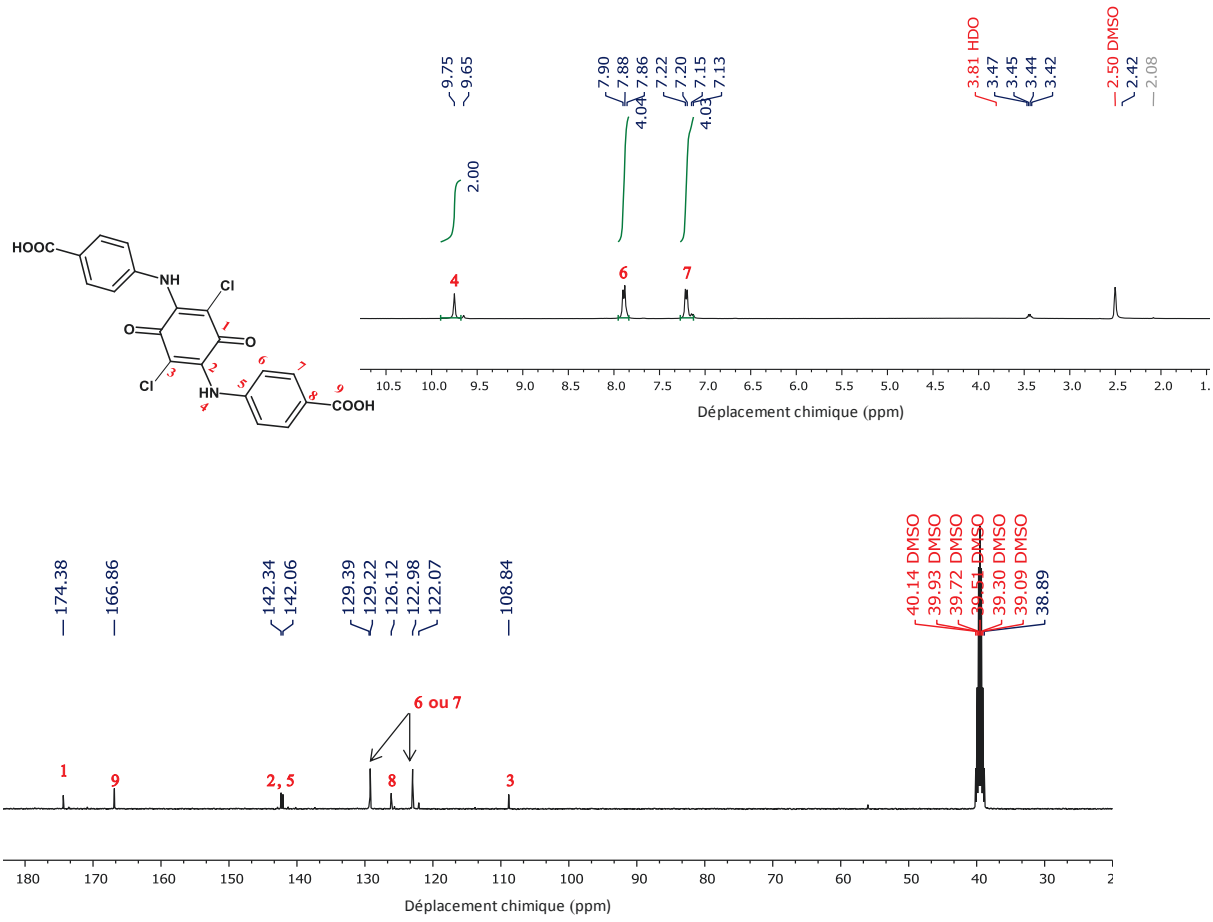
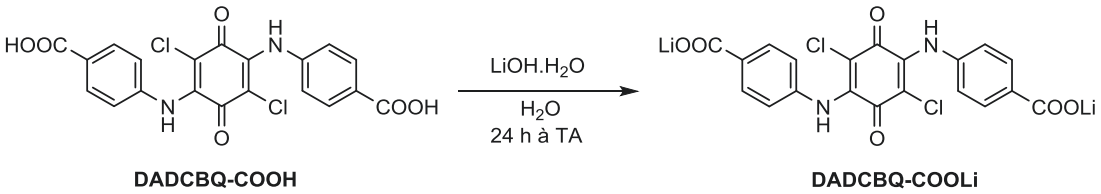


Figure IV.8 : Spectres RMN liquide ^{13}C et ^{1}H caractéristiques de l'intermédiaire 2,5-bis(4-aminobenzoïque)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOH)

II.2.Synthèse et caractérisations du sel 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone

II.2.1.Synthèse

L'intermédiaire DADCBQ-COOH (500,0 mg, 1,1 mmol) est engagé directement dans une réaction acido-basique en présence de deux équivalents de lithine monohydraté. Cette réaction a été conduite dans 20 mL d'eau ultra pure pendant 24 h à température ambiante. Une solution noire a été obtenue puis lyophilisée pendant 72 h à -55 °C. Le composé DADCBQ-COOLi est obtenu sous forme de poudre de couleur noir avec un excellent rendement de 98 %.



DADCBQ-COOH DADCBQ-COOLi

Schéma 6 : Synthèse du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DADCBQ-COOLi)

II.2.2.Caractérisations du composé DADCBQ-COOLi

La Figure IV.9 compare les spectres IR de DADCBQ-COOLi (noir) et de l'acide correspondant DADCBQ-COOH (bleu) réalisés en mode transmission (pastille de KBr). La comparaison des deux spectres révèle la disparition des deux bandes caractéristiques des groupes acides carboxyliques, situées respectivement à 3500 cm^{-1} (νO–H) et 1591 cm^{-1} (νC=O), et l'apparition de deux nouvelles bandes caractéristiques de la fonction carboxylate (vibration anti-symétrique (ν_{as}) située à 1578 cm^{-1}, vibration symétrique (ν_s) observée à 1402 cm^{-1}). Ces deux observations confirment la transformation totale des acides carboxyliques en carboxylates de lithium. Les analyses par RMN liquide ^{1}H et ^{13}C n'ont pas pu être effectuées pour ce sel, car celui-ci s'est montré totalement insoluble dans les solvants deutérés classiques.

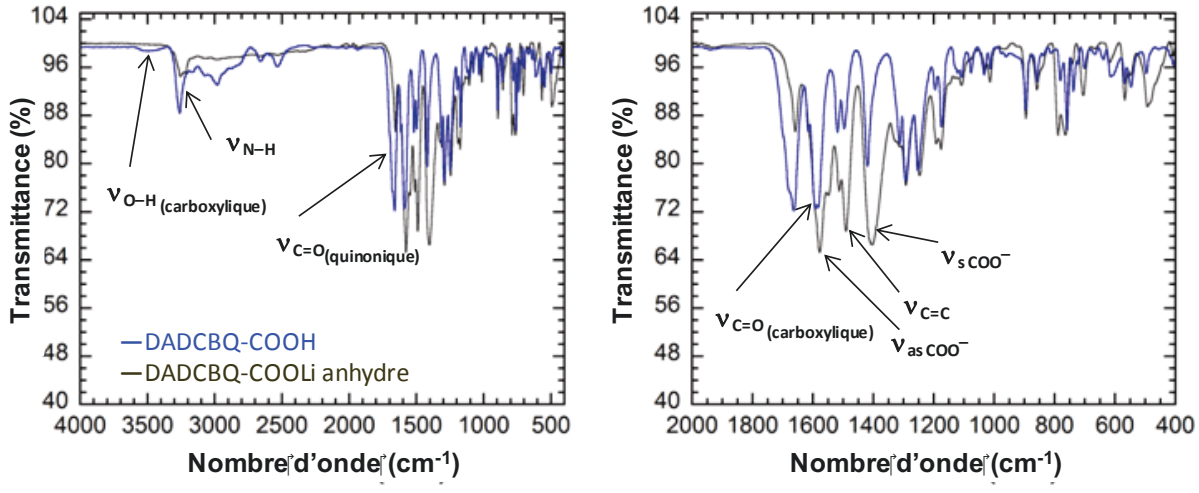


Figure IV.9 : Comparaison des spectres FTIR du composé DADCBQ-COOLi (spectre noir) et l'acide correspondant DADCBQ-COOH (spectre bleu) avec un agrandissement sur la zone entre 400 et 2000 cm^{-1}

La désolvatation de DADCBQ-COOLi hydraté, a été effectuée par un traitement thermique qui s'appuie sur l'analyse thermique montré dans la Figure IV.10-a. Ce traitement thermique, a consisté à placer 100 mg du composé DADCBQ-COOLi hydraté dans un creuset, puis chauffé dans un four en verre de type Büchi B-585 Kugelrohr sous vide (en boîte à gants) à 140 °C pendant 16 . À la fin du traitement une perte de masse d'environ 13,2 % correspondant au pourcentage massique d'eau initialement présent dans le matériau, soit 4 molécules d'H_2O par mole de DADCBQ-COOLi.

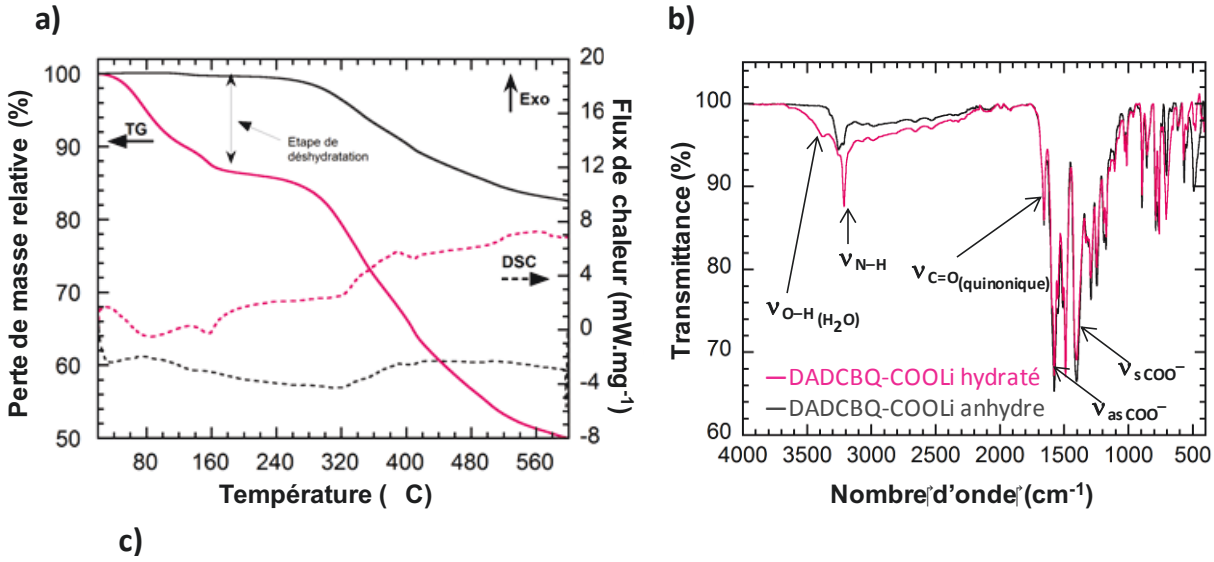


Figure IV.10 : a) Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé DADCBQ-COOLi hydraté (spectre rose) et DADCBQ-COOLi anhydre (spectre noir) et enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1} ; b) Comparaison des spectres FTIR du composé DADCBQ-COOLi hydraté (spectre rose) et DADCBQ-COOLi anhydre (spectre noir)

Le composé anhydre DADCBQ-COOLi a été caractérisé par FTIR (spectre noir, Figure IV.10-b), nous notons l'absence de la bande d'absorption relative au mode de vibration (νO–H) de l'eau à 3300 cm^{-1}. L'analyse thermogravimétrique (Figure IV.10-a) montre la présence d'une seule perte de masse importante vers 300 °C liée à la décomposition de la molécule. En résumé, ces analyses confirment l'efficacité du traitement thermique.

L'analyse du composé par microscopie électronique à balayage (Figure IV.11) révèle une morphologie sous forme de longues aiguilles plates de taille micrométrique, de plusieurs dizaines de micromètres de longueur et d'environ 0,5 µm de largeur.

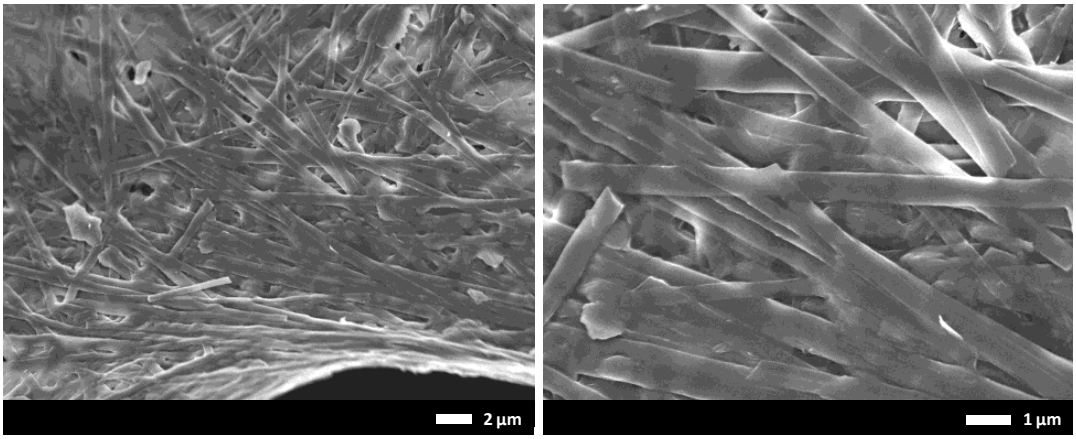


Figure IV.11 : Clichés obtenus par MEB montrant des agglomérations de longues aiguilles plates de taille micrométrique

III.Comportement électrochimique des dérivés du DADCBQ

Formellement, les structures chimiques obtenues sont capables, en principe, d'afficher une double réactivité électrochimique (i) *via* le cycle quinonique (type *n*) en réduction et (ii) *via* potentiellement les fonctions amines aromatiques (aniline) en oxydation comme illustré dans la figure ci-dessous :

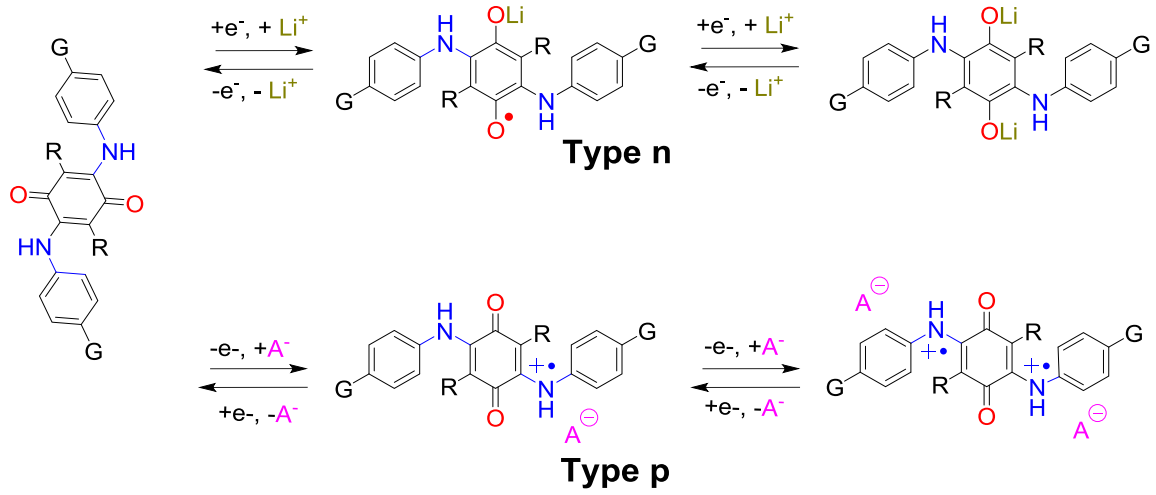


Figure IV.12 : Réactivité électrochimique potentielles *via* la réduction réversible des fonctions carbonyles et *via* l'oxydation réversible des fonctions amines aromatiques

Toutefois, la Figure IV.12 montre que si les entités anilines étaient électroactives, on aboutirait à une forme double radical cation, probablement peu stable. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans des cellules expérimentales de type *Swagelok®*, assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. L'électrode de travail (électrode positive) est constituée d'un mélange du composé DADCBQ-G (66 % en masse) constituant la matière active, de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD ou C_{SP}, 33 % en masse) broyé manuellement dans un mortier. L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique. Les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs de type Whatman® imbibés d'électrolyte $LiClO_4$ 1 M dans le carbonate de propylène (PC, Novolyte). Les cellules électrochimiques ont été ensuite cyclées en mode galvanostatique (courant constant) avec un régime d'un électron échangé en 5 h par mole de DADCBQ-G.

III.1.Évaluations électrochimiques en mode galvanostatique du composé DADCBQ-COOLi *vs.* Li

III.1.1.En commençant le cyclage par une oxydation

Les courbes galvanostatiques correspondants aux cinq premiers cycles sont représentées sur la Figure IV.13-a. L'allure de la courbe en première charge (oxydation) est caractérisée par la présence d'un plateau à 3,9 V *vs.* Li^+/Li associé à une capacité spécifique de ~112 mAh/g correspondant potentiellement à l'insertion de deux ions perchlorate (ClO_4^-) (Figure IV.12). Cependant, lors de la décharge suivante, l'allure de la courbe en charge n'est pas retrouvée tandis que celle-ci apparaît plus complexe avec l'apparition d'une succession d'étapes électrochimiques que l'on retrouve dès la recharge suivante. Au cours du cyclage, cette réponse électrochimique est maintenue mais on peut y remarquer une polarisation notable des courbes associée et chute rapide de la courbe de tenue en cyclage sur les 30 premiers cycles (potentiel moyen de fonctionnement de $<E>$ ~3,5 V *vs.* Li^+/Li). Ce genre de réponse électrochimique s'apparente à une décomposition électrochimique du matériau initial. Ainsi, un test électrochimique complémentaire a été réalisé en limitant la première charge à 1 électron/mol (Figure IV.14).

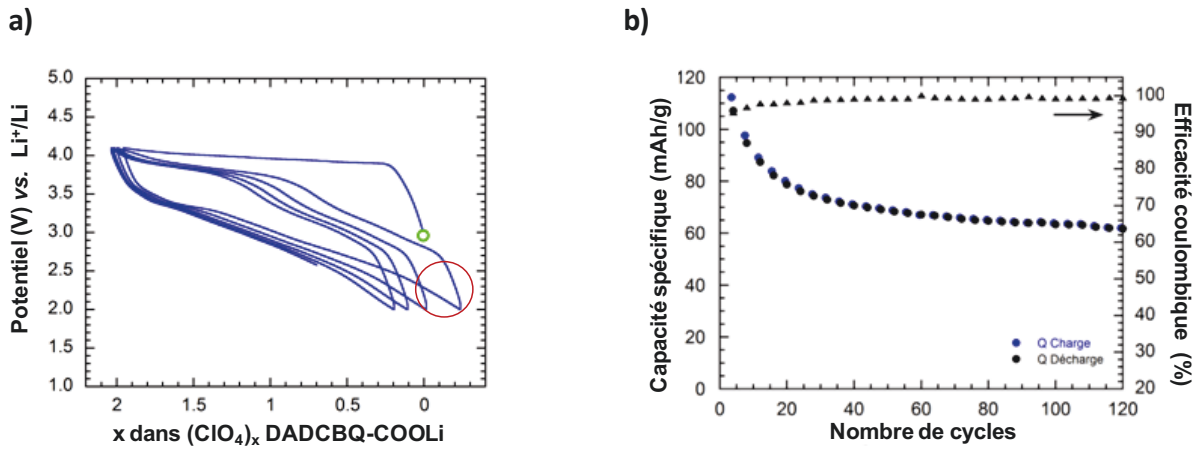


Figure IV.13 : a) Courbes potentiel-composition caractéristique du composé DADCBQ-COOLi obtenue en mode galvanostatique entre 2,0 et 4,1 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à 1 e^-/5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule tandis que la zone encerclée en rouge montre un phénomène d'extra-capacité) ; b) Évolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles durant les 120 premiers cycles

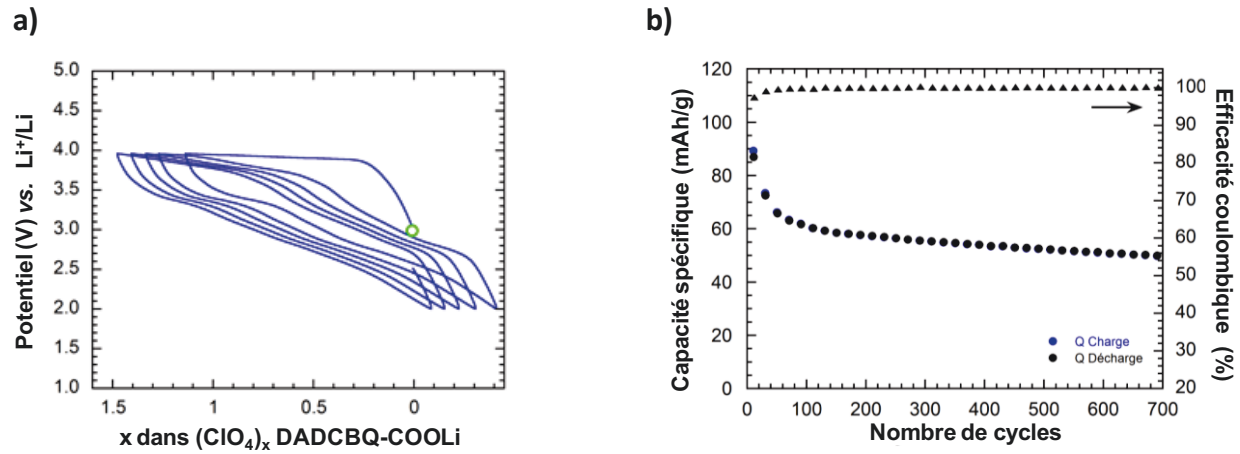


Figure IV.14 : Courbes potentiel-composition du composé DADCBQ-COOLi obtenues en mode galvanostatique entre 2,0 et 3,95 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à 1 e^-/5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage et durant les 120 premiers cycles correspondant à a).

Globalement, les caractéristiques précédemment décrites sont retrouvées avec la présence du plateau d'activation à 3,9 V *vs.* Li^+/Li lors de la première charge (Figure IV.14-a) et une perte de capacité drastique sur les premiers cycles suivie d'une stabilisation de la capacité à environ 67 mAh/g au 100ème cycle (Figure IV.14-b). Mais surtout, dès le premier

cycle, on peut noter une valeur de capacité en décharge supérieure à la charge précédente c'est-à-dire la présence d'un phénomène d'extra-capacité qui tout à fait cohérent avec une dégradation électrochimique de la matière active. Par ailleurs, lors de l'ouverture de la cellule électrochimique après cyclage, l'électrode composite initialement constituée de poudre de DADCBQ-COOLi mélangée à du carbone présente l'apparence d'un film rigide et cassant comme montré sur la photo de la Figure IV.15 ce qui atteste de la dégradation de la structure organique. Il est possible qu'un phénomène de polymérisation électrochimique ait eu lieu.



Figure IV.15 : Photo de l'électrode suite cyclage électrochimique montrée sur la Figure IV.14 montrant l'apparence d'un film rigide de l'électrode

III.1.2.En commençant le cyclage par une réduction

Comme précisé plus haut, cette famille de matériau de type bipolaire est, en principe, capable d'afficher une double réactivité électrochimique d'une part par insertion anionique d'ions ClO_4^- comme cela vient d'être montré au paragraphe précédent, mais aussi par insertion cationique d'ions Li^+ *via* la réduction des carbonyles de l'unité quinonique (Figure IV.12). Une étude des propriétés électrochimiques offertes par le composé DADCBQ-COOLi en commençant par une réduction a donc aussi été menée. Malheureusement, aucune activité électrochimique n'a été observée dans la fenêtre de potentiel (1,5-2,8 V *vs.* Li^+/Li) relative à la réduction des fonctions carbonyles de la quinone (Figure IV.16). Afin de comprendre l'absence d'activité électrochimique en réduction (type *n*), le composé commercial DADCBQ a été testé électrochimiquement dans la même fenêtre de potentiel que son homologue DADCBQ-COOLi.

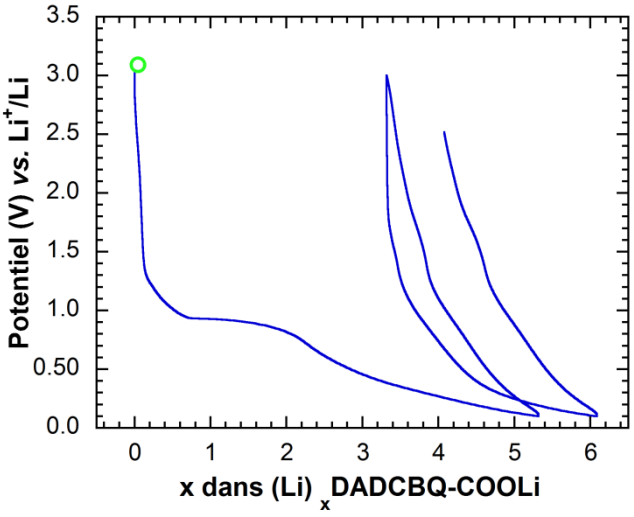


Figure IV.16 : Courbes potentiel-composition du composé DADCBQ-COOLi obtenues en mode galvanostatique entre 3,0 et 0,05 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à 1 Li^+/5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule)

III.2.Caractérisations électrochimiques de matériaux dérivés de DADCBQ *vs.* Li

À des fins de comparaisons, le composé commercial DADCBQ a été étudié électrochimiquement dans les mêmes conditions que DADCBQ-COOLi. L'électrode à base du composé DADCBQ est constituée 66 % en masse de matière active, de 33 % en masse de noir de carbone (Ketjenblack EC-600JD) broyés manuellement dans un mortier en agate, puis cyclée en mode galvanostatique dans $LiClO_4$ 1 M dans le PC, face au lithium entre 2,0 et 4,0 V *vs.* Li^+/Li à un régime d'un lithium échangé en 5 h par mole de composé. Les courbes de cyclage sont représentées dans la Figure IV.17.

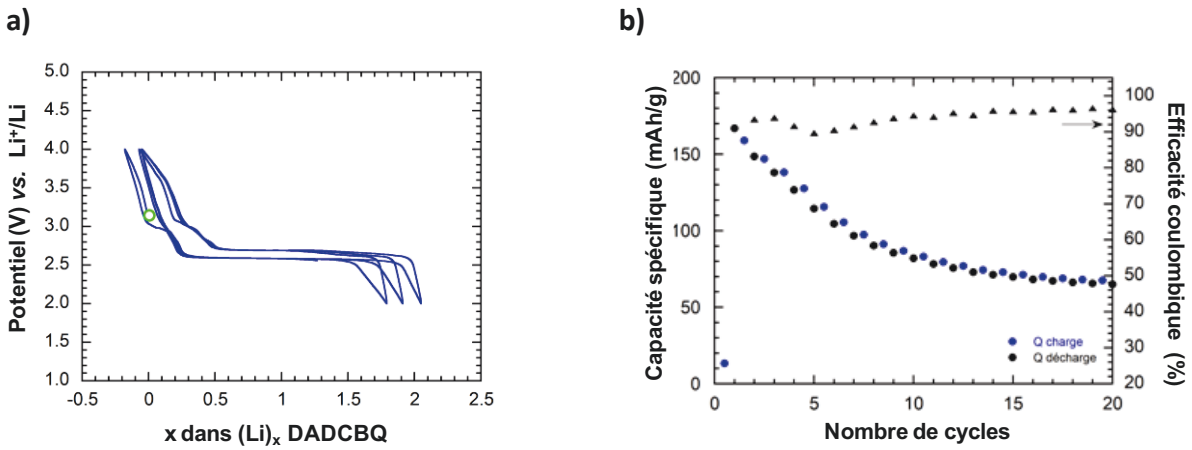


Figure IV.17 : a) Courbes potentiel-composition du composé commercial DADCBQ obtenues en mode galvanostatique entre 2,0 et 4,0 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à 1 e^-/5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage et durant les 20 premiers cycles correspondant à a)

Tout d'abord, le matériau actif a été soumis à une oxydation électrochimique jusqu'à 4,0 V *vs.* Li^+/Li pour laquelle aucune activité électrochimique n'a été observée. Suite à cette étape, le cyclage a été prolongé en réduction jusqu'à 2,0 V *vs.* Li^+/Li faisant clairement apparaitre une activité électrochimique intéressante, caractérisée par un premier pseudo-plateau correspondant approximativement à l'insertion de 0,3 ion Li^+ puis à un deuxième plateau plus net correspondant à l'insertion de (Δx = 1,7) ion Li^+. Le processus de 1ère réduction correspond donc globalement à une insertion de deux ions Li^+ au total, ce qui conduit à une capacité spécifique initiale de 168 mAh/g pour un potentiel de fonctionnement moyen de 2,6 V *vs.* Li^+/Li. Cette valeur de potentiel de réduction est caractéristique des composés quinoniques[33,50,51,174] et on peut conclure en l'obtention de la réaction bi-électronique attendue pour la réduction complète de la structure quinonique.

La Figure IV.17-b représente l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Celle-ci montre une chute importante de la capacité sur les dix premiers cycles, puis se stabilise aux alentours de 65 mAh/g. Cette diminution de la capacité était attendue dans le cas de cette structure moléculaire (neutre) puisque sensible à la dissolution dans l'électrolyte, contrairement au composé DADCBQ-COOLi, la molécule DADCBQ ne porte pas les groupements carboxylates empêchant sa dissolution. La capacité diminue progressivement jusqu'à saturation de l'électrolyte.

L'étude électrochimique de ces deux composés DADCBQ-COOLi et DADCBQ commercial ont conduit à des résultats électrochimiques différents. En effet, nous avons observé uniquement l'activité électrochimique caractéristique des matériaux de type *p* pour le sel DADCBQ-COOLi (mais cependant décomposition du matériau actif) et uniquement le comportement électrochimique caractéristique des composés de type *n* pour le composé DADCBQ. Suite à ces observations, nous avons décidé de synthétiser le dérivé diester de sel DADCBQ-COOLi (la méthode de synthèse est décrite dans la partie expérimentale). Cette seconde structure dérivée moléculaire (neutre) DADCBQ-COOEt a été caractérisée par RMN ^{1}H, TG-DSC, FTIR et par MEB (Annexe IV Figure 4 à7) puis testée dans les mêmes conditions de cyclage que précédemment. Ce diester a montré un comportement électrochimique comparable à la molécule commercial DADCBQ comme le montre la Figure IV.18. En effet, seule l'activité électrochimique en réduction a été observée faisant intervenir le mécanisme électrochimique à 2 électrons.

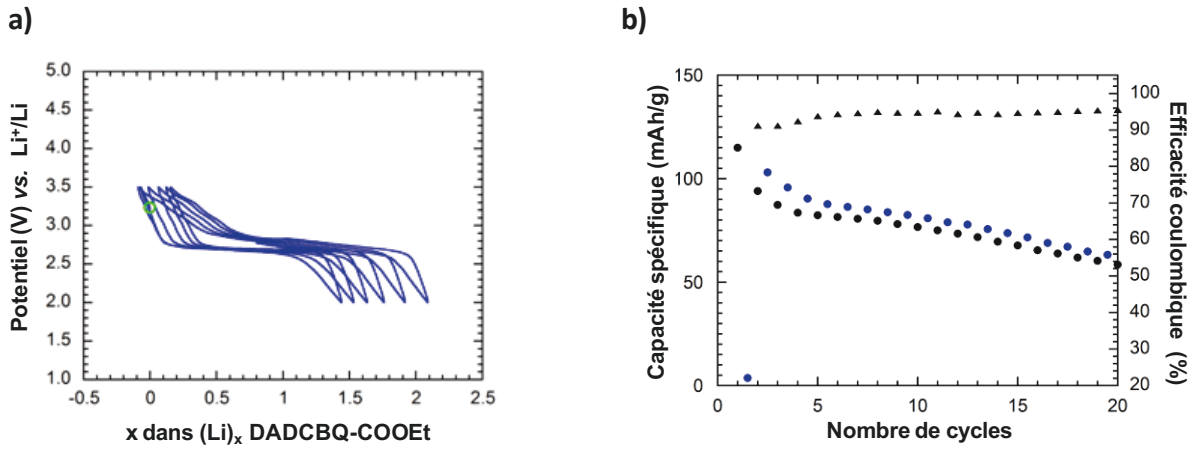


Figure IV.18 : a) Courbes potentiel-composition du composé commercial DADCBQ-COOEt obtenues en mode galvanostatique entre 2,0 et 3,5 V *vs.* Li^+/Li à un régime de courant correspondant à 1 e^-/5 h (le cercle vert indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; b) Évolution de la tenue en cyclage et durant les 20 premiers cycles correspondant à a)

La courbe électrochimique représentant le potentiel en fonction de la composition Figure IV.18-a montre la présence d'un plateau électrochimique à un potentiel de fonctionnement de 2,7 V *vs.* Li^+/Li correspondant à l'insertion de deux ions Li^+. Le diester fournit une capacité spécifique initiale de 114 mAh/g, mais seule 52 % de la capacité est

maintenue après 20 cycles. La diminution de la capacité est également due à la dissolution du matériau dans l'électrolyte.

IV.Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner une famille de composés potentiellement bipolaires dotés d'une double réactivité électrochimique de type *p* et *n*. Dans ce manuscrit, trois dérivés ont été rapportés (DADCBQ-COOLi, DADCBQ (commercial), DADCBQ-COOEt) soit un sel de type dicarboxylate de dilithium et deux structures apparentées neutres. Ces composés ont conduit à des résultats électrochimiques surprenants. En effet, nous avons observé une activité électrochimique caractéristique des matériaux de type *p* pour le sel DADCBQ-COOLi. Celui-ci fournit la capacité attendue pour deux électrons échangés, mais subi une transformation au cours du cyclage entrainant ainsi une diminution de la capacité spécifique en fonction du temps. À contrario, les deux autres matériaux neutres DADCBQ et DADCBQ-COOEt ont présenté une activité électrochimique de type *n*. La diminution importante de la capacité spécifique de ces deux derniers matériaux est liée à la dissolution partielle du matériau dans l'électrolyte. Le point le plus surprenant est l'absence d'électroactivité de la structure quinonique dans DADCBQ-COOLi alors que le simple passage à la version diester permet de l'observer. Afin de comprendre ce phénomène singulier des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre l'importance d'une structure anionique (DADCBQ-COOLi) vis-à-vis d'une structure neutre (DADCBQ-COOEt) quant à l'existence d'une activité électrochimique de type *p* plutôt qu'une activité électrochimique de type *n* et vice-versa.

..

Chapitre V : Partie expérimentale

I.Matériel et méthode

I.1.Produits chimiques et solvants

Les réactifs de départ et les solvants proviennent de différents fournisseurs, tels que Sigma-Aldrich, Flucka, Alfa aesar et Acros oragnics, et sont utilisés sans purification particulière.

L'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (H_4-*p*-DHT, Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; poudre amorphe de platine de taille micrométrique (Pt, Alfa Aesar (APS < 3 µm, 99,9 %, masse volumique 0,6-2,0 g cm^{-3}) ; iodo-acétate de lithium (I–CH_2–COOLi, Sigma Aldrich, ≥ 97,0 %) ; E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe, Alfa aesar, 99,0 %) ; 4,4'-bipyridine (V, Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; *p*-chloranil (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; *p*-aminobenzoïque (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) et benzocaine (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %).

Les solvants anhydres sont achetés chez Sigma-Aldrich sous septum et utilisés tels quels.

L'hydroxyde de magnesium extra pure ($Mg(OH)_2$, Merck, ≥ 98,0 %) ; hydroxyde de lithium monohydrate ($LiOH{\cdot}H_2O$, Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; carbonate de lithium (Li_2CO_3, Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; hydroxyde de baryum octahydrate ($Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$, Prolabo, ≥ 99,0 %) ; hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$, Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; hydroxyde de sodium monohydrate $NaOH{\cdot}H_2O$ (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; perchlorate d'argent monohydrate $AgClO_4.H_2O$ (Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %) ; tetrafluoroborate d'argent $AgBF_4{\cdot}H_2O$ (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %) ; polyfluorure de vinylidène PVDF (HSV 900) et *N*-méthyl-2-pyrrolidone NMP (Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %).

Les électrolytes utilisés ($LiPF_6$ 1 M dans un mélange (50/50 en vol.) de carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle (LP30)) proviennent de chez Novolyte et le $LiClO_4$ (Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %) 1 M dans le carbonate de propylène (PC) de chez Solvionic.

Les additifs conducteurs utilisés Ketjenblack EC-600JD (AkzoNobel), Super P (Timcal) et les nanoplaquettes de graphite (GM5, XG Science) et (GM15, XG Science).

I.2.Techniques expérimentales

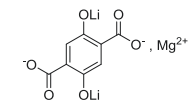
I.2.1.Caractérisations physico-chimiques

I.2.1.1.Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

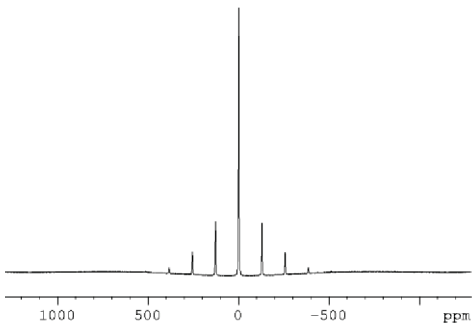
Les expériences RMN ^{1}H et ^{13}C en phase liquide sont enregistrées à 300 K, avec un spectromètre BRUKER AVANCE III HD 400 MHz. Les échantillons ont été préparés en dissolvant 10 à 15 mg de produit dans environ 1 mL de solvant deutéré (Sigma Aldrich). Les déplacements chimiques sont calibrés à l'aide du pic résiduel du solvant deutéré de référence (D_2O, DMSO-d_6).

Les spectres RMN ^{7}Li MAS et CP $^{1}H \rightarrow ^{13}C$ de polarisation croisée (cross-polarization CPMAS) à l'état solide de tous les composés étudiés ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance 500 (B0 = 11,8 T) aux fréquences de Larmor de 500,1, 194,0 et 125,7 MHz pour ^{1}H, ^{7}Li et ^{13}C, respectivement. Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de 2,5 mm de diamètre.

Les expériences RMN ^{7}Li ont été effectuées à une vitesse de rotation de 25 kHz en appliquant une simple impulsion de 90 ° pendant 1,4 ms. Des délais de recyclage longs (60 s) ont été utilisés afin d'éviter la saturation du signal et pour mesurer des résultats quantitatifs. Les spectres RMN ^{7}Li ont été analysés avec le logiciel Dmfit[175] et Mestrenova. (Ci-dessous un exemple avec les paramètres d'acquisition en mode ^{7}Li MAS)



Mg(Li)$_2$-*p*-DHT



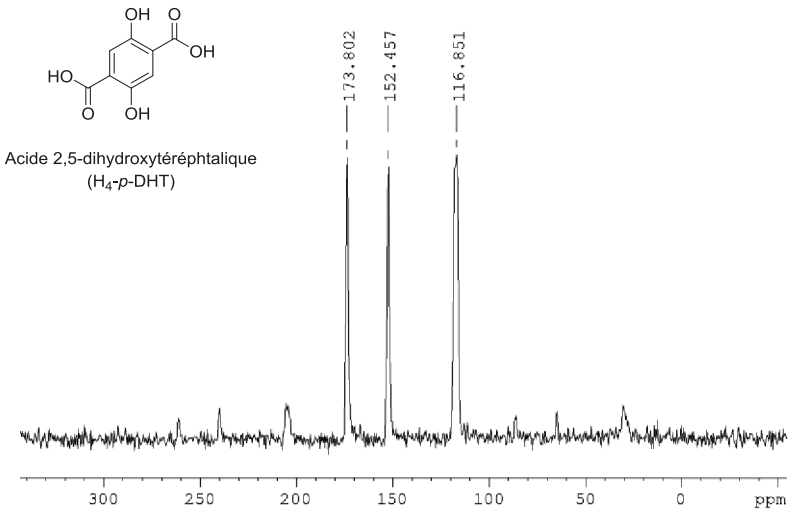

```
Current Data Parameters
NAME      AJ117-MgLi2-DHT-Electrode-pristine
EXPNO                 30
PROCNO                 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_           20170615
Time              13.43
INSTRUM           spect
PROBHD   2.5 mm MAS BB-
PULPROG             zg
TD                10240
SOLVENT
NS                  218
DS                    0
SWH          500000.000 Hz
FIDRES        48.828125 Hz
AQ            0.0102400 sec
RG                  912
DW              1.000 usec
DE              5.00 usec
TE              300.5 K
D1           60.00000000 sec
TD0                   1

======== CHANNEL f1 ========
SFO1         194.3689210 MHz
NUC1                7Li
P1                1.40 usec
PLW1       120.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI                 4096
SF           194.3689151 MHz
WDW                  no
SSB       0
LB        0 Hz
GB        0
PC                4.00
```

Les spectres $^{1}H \rightarrow ^{13}C$ de polarisation croisée (cross-polarization CP MAS) sont acquis à une fréquence de 11 kHz. (Ci-dessous un exemple avec les paramètres d'acquisition en mode ^{13}C CP-MAS)




```
Current Data Parameters
NAME           AJ-H4-DHT
EXPNO                  5
PROCNO                 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_           20170717
Time               18.17
INSTRUM            spect
PROBHD   2.5 mm MAS BB-
PULPROG                cp
TD                   2048
SOLVENT
NS                  12405
DS                      0
SWH           50000.000 Hz
FIDRES        24.414063 Hz
AQ             0.0204800 sec
RG                  2050
DW                10.000 usec
DE                 5.00 usec
TE                294.8 K
D1             5.00000000 sec
ZGOPTNS

======== CHANNEL f1 ========
SFO1         125.7753951 MHz
NUC1                  13C
P15              8000.00 usec
PLW1          65.00000000 W

======== CHANNEL f2 ========
SFO2         500.1325007 MHz
NUC2                  1H
CNST21          1.0000000
CPDPRG[2         spinal64
P3                   3.40 usec
PCPD2                6.80 usec
PLW2      0 W
PLW12         20.00000000 W
SPNAM[0]    Squa100.1000
SPOAL0              0.500
SPOFFS0   0 Hz
SPW0          20.00000000 W
```

I.2.1.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70 en mode transmission KBr. Les spectres infrarouge ont été collectés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}.

I.2.1.3.Analyse Thermique (TG-DSC)

Tous les sels organiques étudiés lors de ce travail ont été soumis à des analyses thermogravimétriques afin de vérifier leur stabilité thermique, et de s'assurer de l'absence d'un solvant résiduel ou la présence d'un solvant structural. Les analyses ont été réalisées sous un flux d'argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1} en utilisant :

- Un appareillage de chez Setaram type SENSYSevo. Des creusets en silice contenant 3-8 mg de poudre ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

- Un appareillage de chez NETZSCH type STA 449F3 Jupiter couplé à un spectromètre de masse quadripole QMS403C Aëolos® pour analyser et identifier les produits de décomposition. Des creusets en alumine contenant 5-12 mg de poudre ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 600-800 °C.

I.2.1.4.Dosage par ICP-OES

Les analyses ICP-OES (Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) pour le dosage de Li, Na, Mg, Ba et Ca ont été réalisées au laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG, UMR_C 6112) en utilisant un appareillage de chez Thermo Fischer Scientific iCAP7600 analyzer.

I.2.1.5.Spectroscopie UV-visible

Les mesures de solubilité des matériaux dans l'électrolyte ont été réalisées par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un spectromètre de chez Agilent Cary UV-Vis spectrometer.

I.2.2.Caractérisations structurales

I.2.2.1.Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Un microscope JEOL JSM-7001F a été utilisé. L'appareil est équipé d'un spectromètre pour les mesures d'EDX avec un détecteur BRUKER SDD. Les échantillons ont été préalablement métallisés avec une couche fine de platine afin d'éviter l'accumulation de charges.

I.2.2.2.Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Un microscope Hitachi H-9000 NAR a été utilisé. L'appareil est équipé d'un spectromètre RX pour les mesures d'EDX avec un détecteur KEVEX. Les échantillons ont été dispersés dans

l'éther et déposés sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone amorphe (lacey carbon).

I.2.2.3.Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des matériaux étudiés lors de ce travail de thèse, ont été mesurés sur un diffractomètre de type Bruker D8 en géométrie Bragg-Bretano équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}$ = 1,54056 Å, $\lambda K_{\alpha 2}$ = 1,54439 Å) opérant à 40 kV et 40 mA.

I.2.2.4.Diffraction des rayons X sur monocristal

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à 298 K sur un diffractomètre de type Bruker-Nonius Kappa CCD en utilisant une micro-source dotée d'une radiation monochromatique, Mo K_α de longueur d'onde λ = 0,71073 Å. La collection des données, l'affinement des paramètres de maille et la résolution de la structure ont été obtenues *via* les logiciels SHELXT et JANA2006.

I.2.2.5.Diffraction des rayons X en température

Les mesures de diffraction des rayons X en température ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une chambre en température Anton Paar XRK900. Les données ont été collectées en géométrie Bragg-Bretano avec d'une anticathode de cuivre opérant à 40 kV et 40 mA. La poudre a été placée dans un porte échantillon en alumine ou en inconel. L'échantillon est chauffé sous azote entre TA et 200-300 °C avec une vitesse de chauffe de 0,1 °C.s^{-1}.

I.2.2.6.Diffraction des rayons X *in situ* lors du cyclage du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT

Les mesures de diffraction des rayons X sur une batterie au cours du cyclage électrochimique ont été réalisées sur un diffractomètre PANanalytical X'Pert Pro en géométrie Bragg-Bretano équipé d'une anticathode de cuivre et un détecteur X'Celerator RTMS. Les diagrammes ont été acquis dans le domaine angulaire 2θ=10-40 ° avec un pas de 0,017 ° et un temps d'acquisition de 1,9 s par pas. Les mesures ont été effectuées avec un

module MPSS (Multi Purpose Sample Stage) adapté à la cellule électrochimique operando de type Swagelok®[176].

I.2.3.Caractérisations électrochimiques

I.2.3.1.Procédure générale de la préparation de l'électrode composite

Tout les matériaux étudiés dans ce travail de thèse ont été préparé ainsi :

L'électrode sous forme de poudre (électrode positive) est constituée d'un mélange du matériau à tester (66 % en masse) constituant la matière active, de noir de carbone (33 % en masse) broyés manuellement dans un mortier en agate. L'ajout du noir de carbone à la matière active permet d'optimiser la conductivité électronique au sein de l'électrode et d'établir un transfert électronique efficace entre le matériau actif et le collecteur de courant.

I.2.3.2.Préparations de l'électrode composite pour les analyse *in* et *ex situ*

Pour les analyses *ex situ* RMN ^{7}Li MAS / ^{13}C CP MAS et *ex situ* FTIR, Les électrodes positives ont été préparés en boite à gants (avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm) par broyage manuel dans un mortier en agate de 66 % en masse de matière actif (Mg(Li_2)-*p*-DHT ou (Li_2)(Li_2)-*p*-DHT) avec 33% de noire de carbone (Ketjenblack EC-600JD) puis cyclé en mode galvanostatique face au lithium avec le LP30 comme électrolyte à un régime d'un lithium échangé en 5 h par mole de composé.

Pour la RMN *ex situ* ^{13}C CP MAS pour le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT, les électrodes positives ont été préparées en boite à gants par broyage manuel dans un mortier en agate de 15 % en masse de Mg(Li_2)-*p*-DHT avec 85 % en masse de poudre de platine. La poudre de platine provient de chez Alfa Aesar (APS $< 3\ \mu m$, 99,9 %, masse volumique 0,6-2,0 g cm^{-3}).

Après différents états de cyclage (pristine, après une charge et après une décharge), les cellules ont été désassemblées en boite à gant et les électrodes positives ont été lavées chacune plusieurs fois avec le carbonate de diméthyle (DMC) afin d'éliminer toute trace d'électrolyte, puis séchés à 60 °C sous vide pendant 5 heures dans un four en verre de type Büchi. B-585 Kugelrohr Les échantillons ainsi obtenus (pristine, après une charge et après une décharge) ont ensuite été analysé par RMN ^{7}Li MAS, ^{13}C CP-MAS et spectroscopie FTIR.

I.2.3.3.Cellule électrochimique à deux électrodes

Les matériaux développés dans cette thèse ont été testés dans des cellules de type Swagelok®. Ces cellules sont composées de deux collecteurs de courant, de l'électrode à tester, de deux séparateurs en fibre de verre imbibés d'électrolyte. Et d'une électrode en lithium métal. Le lithium métal joue à la fois le rôle de la contre électrode et de l'électrode de référence. Les deux séparateurs sont placés entre les deux élecrodes à l'intérieur du bâti en acier. L'ensemble est électriquement isolé grâce à la présence d'une feuille de Mylar placée sur la paroi interne du corps en acier.

Le schéma de la batterie est représenté sur la Figure V.1. La batterie est ensuite cyclée l'aide d'un potentiostat de type MPG-2 (Bio-Logic SAS, Claix, France).

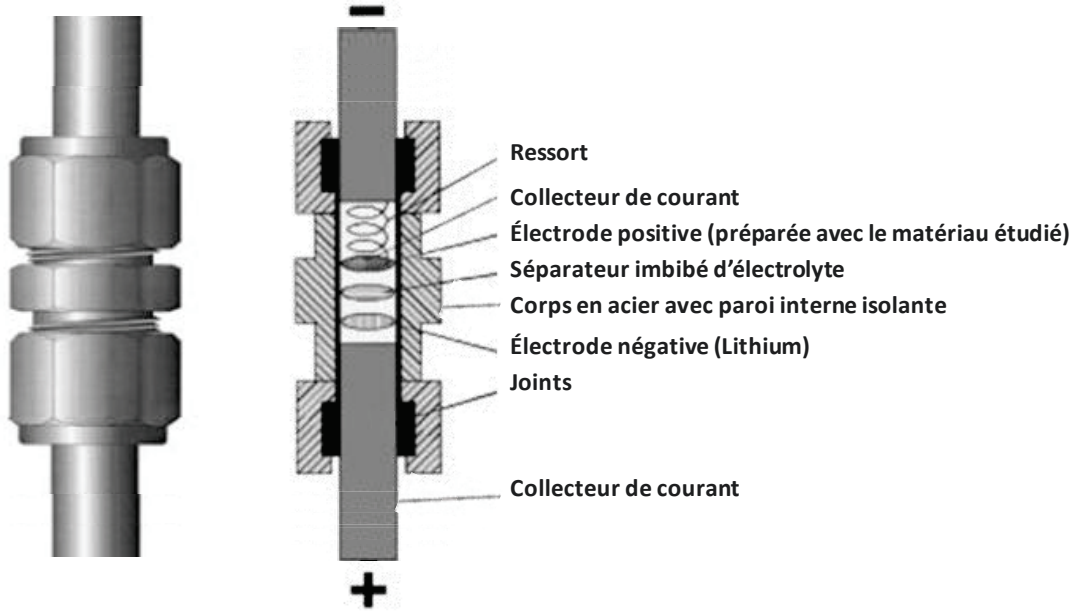


Figure V.1 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique de type Swagelok®

*I.2.3.4.*Cellule électrochimique *operando* pour mesure DRX *in situ*

La cellule électrochimique décrite dans la littérature[176] a été légèrement modifiée en remplaçant la fenêtre de béryllium (car Be était instable dans la fenêtre de potentiel choisie) par un film de Kapton® transparent aux rayons X (film de polyimide Kapton®, PANalytical B-V; épaisseur : 10 µm, diamètre : 6,4 mm). Le film de Kapton® est collé avec de la résine

epoxy sur la partie supérieur (comme l'illustre Figure V.2), permettant ainsi l'étanchéité de la cellule.

Pour cette cellule, l'électrode positive a été préparée sous atmosphère ambiante, par broyage à l'aide d'un mortier en agate de 70 % du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT, 25 % de Ketjenblack EC-600JD et 5 % de PTFE. Puis, le film ainsi obtenu a été pressé (1 tonne) sur une grille en acier inoxydable (AISI 316L) qui joue le rôle d'un collecteur de courant. L'assemblage de la cellule électrochimique a été réalisé en boite à gants avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm. Un disque de lithium métal a été utilisé en tant qu'électrode négative et un séparateur en fibre de verre (Whatman®) imbibé d'électrolyte a été utilisé pour séparer les deux électrodes. L'électrolyte utilisé est l'électrolyte commercial.). Le cyclage électrochimique se fait en mode GITT à l'aide d'un potentiostat de type VMP (Bio-Logic SAS, Claix, France) et l'enregistrement des diffractogrammes se faisait pendant le temps de la relaxation.

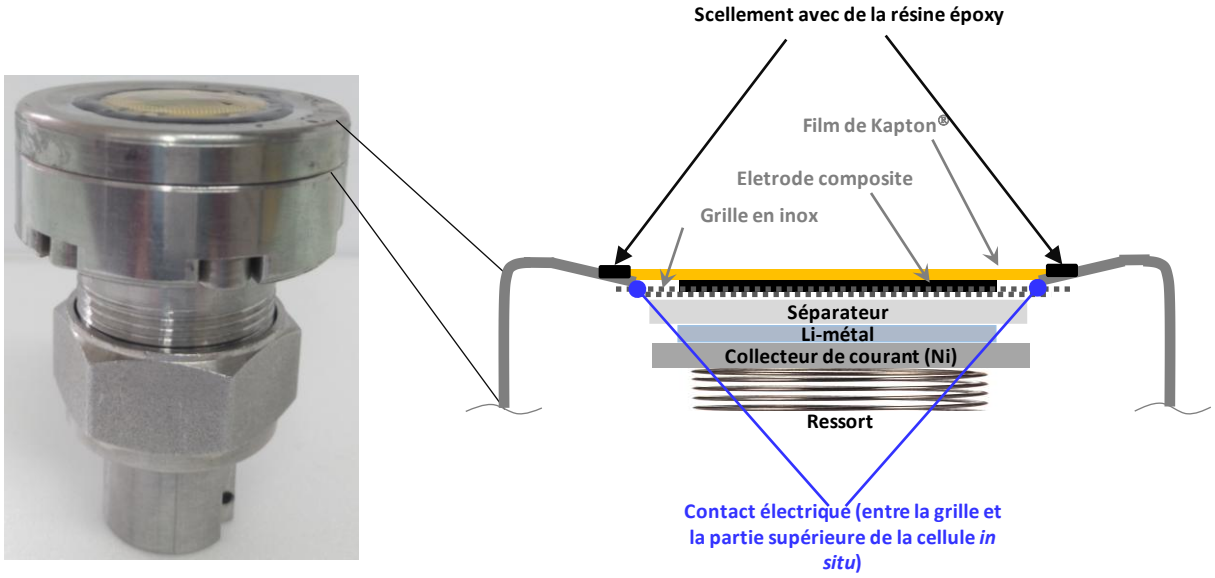
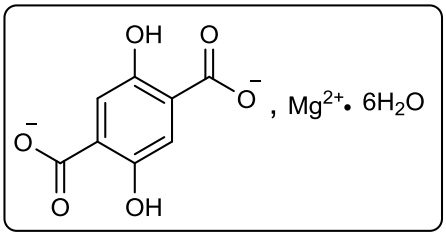


Figure V.2 : Représentation schématique de la cellule modifiée pour mesure DRX *in situ*

II.Protocoles expérimentaux

II.1.Influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle

Synthèse du composé (2,5-dihydroxy)-téréphtalate de magnésium hexahydraté($Mg(H_2)$-p-$DHT(H_2O)_5{\cdot}H_2O$)



Formule brute : $C_8H_{16}MgO_{12}$

A une solution hétérogène de l'acide 2,5-dihydroxyterephtalique (5,2 g, 26,20 mmol, 1 eq) dans (500 mL) d'eau ultra pure a été ajouté $Mg(OH)_2$, (1,53 g, 26,20 mmol, 1 eq). la solution a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 48 h. Le milieu réactionnel a été ensuite concentré sous pression réduite. Le produit $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5{\cdot}H_2O$ a été obtenu sous forme de poudre de couleur jaune pâle avec un excellent rendement de plus de 99 %.

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 7,38 (s, 2H)

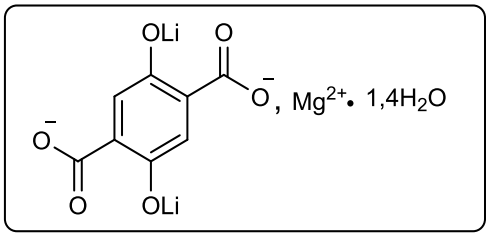
RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 174,34 (C, C=O), 151,37 (C, C-OH), 122,71 (C, C-COO^-), 116,89 (C, C–H)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3540-2970 (ν O–H)+(ν O–H)H_2O, 1693-1625 (ν_{as} COO^-), 1510-1450 (ν C=C), 1359 (ν_s COO^-), 1267 (ν O–H /δ O–H)), 875-794 (ν C–H)

Analyse élemantaire (calc., trouvé pour $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5{\cdot}H_2O$) : C (29,25, 29,09), H (4,91, 4,73) massique %

ICP-OES (calc., trouvé pour $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5{\cdot}H_2O$) : Mg (7,40, 7,26) % massique.

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium hydraté (Mg(Li_2)-p-DHT·1,4H_2O)



Formule brute : $C_8H_{4,8}Li_2MgO_{7,4}$

Dans un ballon de 100 mL contenant 15 mL de l'eau ultra pure dégazé (Argon ; pendant 4 h) ont été ajoutés dans une boite à gants (MBRAUN, avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm) , Mg(H_2)-*p*-DHT)(H_2O)$_5$·H_2O (600,0 mg, 1,83 mmol, 1 eq) et LiOH·H_2O (153,3 mg, 3,7 mmol, 2 eq). La solution a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le mélange réactionnel de couleur jaune a été concentré sous pression réduite (30 mbar pendant 48 h) jusqu'à l'obtention d'une poudre orange. Le composé hydraté (Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,4H_2O, vérifié par TG) de couleur orange est obtenu avec un rendement quantitatif

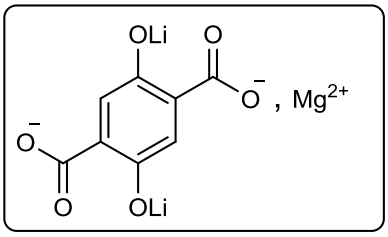
RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 7,34 (2H, s)

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 174,63 (C, C=O), 151,54 (C, C–O^-), 123,12 (C, C-COO^-), 117,08 (C, C–H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 3425 (ν O–H)$_{H_2O}$, 1602-1580 (ν_{as} COO^-), 1476-1426 (ν C=C), 1367 (ν_s COO^-), 1219 (ν CO–Li), 890-804 (ν C–H)

ICP-OES (calc., trouvé pour Mg(Li_2)-*p*-DHT·1,4H_2O) : Mg (9,37, 8,99), Li (5,35, 5,30) massique %.

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium (Mg(Li_2)-p-DHT) anhydre



Formule brute : $C_8H_2Li_2MgO_6$

Traitement thermique de Mg(Li_2)-*p*-DHT·hydraté : 400 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier en agate a été placé dans une boite de pétri puis, chauffée à 235 °C dans une étuve sous air pendant 48 h. Le composé Mg(Li_2)-*p*-DHT anhydre est obtenu sous forme de poudre de couleur kaki avec un rendement quantitatif.

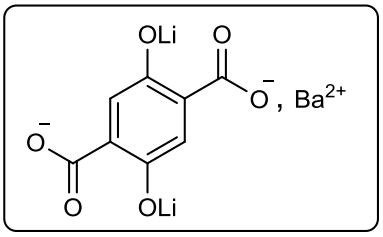
^{1}H RMN (400 MHz, D_2O) δ 7,34 (2H, s)

^{13}C RMN (400 MHz, D_2O) δ 174,6 (C, C=O), 151,52 (C, C-O^-), 123,11 (C, C-COO^-), 117,10 (C, C−H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 1604 (ν_{as} COO^-), 1476-1427 (ν C=C), 1367 (ν_s COO^-), 1219 (ν CO−Li), 890-804 (ν C−H)

ICP-OES (calc., trouvé pour Mg(Li_2)-*p*-DHT) : Mg (10,46, 10,29), Li (5,98, 5,93) massique %.

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de baryum (Ba(Li$_2$)-p-DHT) anhydre



Formule brute : $C_8H_2Li_2BaO_6$

Dans un ballon de 100 mL contenant 15 mL de l'eau ultra pure dégazé ont été ajoutés dans une boite à gants (MBRAUN , avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm) H_4-*p*-DHT (400 mg, 2,02 mmol, 1 eq) et $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (637,3 mg, 2.02 mmol, 1 eq). La solution a été agitée à température ambiante pendant . A cette précipité a été ajouté à température ambiante et toujours en boite à gant $LiOH \cdot H_2O$ (168,7 mg, 4.04 mmol, 2 eq). Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant la nuit. La solution hétérogène de couleur vert pâle a été séchée sous pression réduite (30 mbar pendant 48h). Le composé hydraté ainsi obtenu a été chauffé à 130 °C sous vide dans un four en verre de type Büchi B-585 Kugelrohr pendant la nuit. Le produit final Ba(Li$_2$)-*p*-DHT anhydre a été obtenu sous forme de poudre de couleur orange intense avec un rendement quantitatif. Celui-ci est insoluble dans l'électrolyte et dans l'eau.

Le composé Ba(Li$_2$)-*p*-DHT est insoluble également dans les solvants deutérés, donc afin de confirmer sa structure, nous avons eu recours à une réaction de dérivatisation qui consiste à reprotoner le sel pour accéder à la forme acide correspondante. Cette méthode de dérivatisation à déjà été utilisé par notre équipe avec le régioisomère Li_4-*o*-DHT [7]. L'échantillon a été préparé à partir d'une solution contenant 30 mg de Ba(Li$_2$)-*p*-DHT, 1 mL DMSO-d_6 et 4 gouttes de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). Les deux spectres RMN ^{1}H et ^{13}C correspondent à l'acide de départ 2,5-dihydroxyterephtalique.

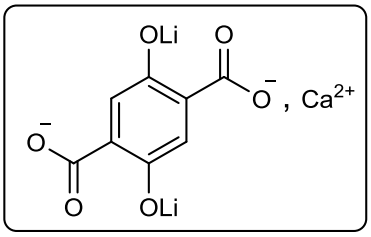
^{1}H RMN (400 MHz, DMSO-d_6 + H_2SO_4) : δ 11,82 (s, H acide), 7,17 ppm (2H, s)

^{13}C RMN (400 MHz, DMSO-d_6 + H_2SO_4) : δ 170,01 (C, C=O), 151,70 (C, C-OH), 119,33 (C, C-COOH), 117,26 (C, C–H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 1558 (ν_{as} COO^-), 1466-1417 (ν C=C), 1368 (ν_s COO^-), 1223 (ν CO–Li), 872-804 (ν C–H)

ICP-OES (calc., trouvé pour Ba(Li$_2$)-*p*-DHT) : Ba (39,77, 39,48), Li (4,02, 4,13) %. Massique %

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de calcium ($Ca(Li_2)$-p-DHT) anhydre



Formule brute : $C_8H_2Li_2CaO_6$

Dans un ballon de 50 mL contenant 8 mL de l'eau ultra pure dégazé ont été ajoutés dans une boite à gants (MBRAUN , avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm) H_4-*p*-DHT (400 mg, 2,02 mmol, 1 eq) et $Ca(OH)_2$ (149,7 mg, 2.02 mmol, 1 eq). La solution a été agitée à température ambiante pendant . A cette précipité vert pâle a été ajouté à température ambiante et toujours en boite à gant $LiOH{\cdot}H_2O$ (168,7 mg, 4.04 mmol, 2 eq). Encore, le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant la nuit. Le ballon contenant le milieu réactionnel a été plongé dans l'azote liquide pendant quelques minutes puis lyophilisé pendant 72 h à -55 °C. Le composé hydraté de couleur jaune orangé a été chauffé à 200 °C sous vide dans un four type Büchi B-585 Kugelrohr pendant la nuit.

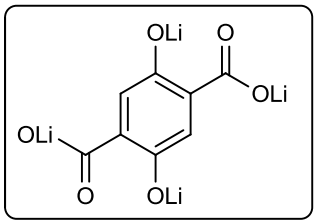
^{1}H RMN (400 MHz, DMSO-d_6 + H_2SO_4) : δ 11,81 (s, H acide), 7,18 ppm (2H, s)

^{13}C RMN (400 MHz, DMSO-d_6 + H_2SO_4) : δ 170,01 (C, C=O), 151,70 (C, C-OH), 119,33 (C, C-COOH), 117,26 (C, C–H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 1591 (ν_{as} COO^-), 1467-1413 (ν C=C), 1365 (ν_s COO^-), 1215 (ν CO–Li), 876-811 (ν C–H)

ICP-OES (calc., trouvé pour $Ca(Li_2)$-*p*-DHT) : Ca (16,16, 15,58), Li (5,60, 5,13) massique %

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de dilithium (Li_2 (Li_2)-p-DHT) anhydre



Formule brute : $C_8H_2Li_4O_6$

Pour la synthèse du composé $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT, nous avons adopté la procédure de synthèse rapportée par Chen *et coll*.[73] A une solution homogène de H_4-*p*-DHT (1,0 g, 5,1 mmol, 1 eq) dans 50 mL de méthanol anhydre a été ajouté goutte à goutte 10,1 mL une soulution de méthoxyde de lithium (2,2 M dans le méthanol, 22,4 mmol, 4,4 eq). Après quelques minutes, un précipité de couleur jaune apparait. Le milieu réactionnel a été ensuite laissé sous agitation pendant 40 h. Le résidu solide a été filtré et rincé avec (3×6 mL) de méthanol anhydre, puis séché sous vide à 100 °C pendant la nuit. Le composé final $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT a été obtenu après un traitement thermique à 220 °C pendant 24 h sous forme de poudre orange avec un rendement de 87 %

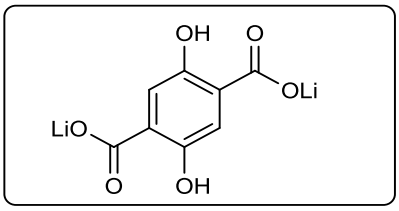
^{1}H RMN (400 MHz, D_2O) δ 7,11 (2H, s)

^{13}C RMN (400 MHz, D_2O) δ 175,97 (C, C=O), 152,78 (C, C−O^-), 125,39 (C, C−COO^-), 118,82 (C, C−H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 1570 (ν_{as} COO^-), 1467-1412 (ν C=C), 1363 (ν_s COO^-), 1232 (ν CO−Li), 880-800 (ν C−H)

ICP-OES (calc., trouvé pour $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT) : Li(12,51, 12,61) massique %.

Synthèse de (2,5-dihydroxy)-téréphtalate de lithium ($Li_2(H_2)$-p-DHT)



Formule brute : $C_8H_2Li_2O_6$

A une solution hétérogène de l'acide 2,5-dihydroxyterephtalique (500 mg, 2,52 mmol, 1 eq) dans (100 mL) d'eau ultra pure a été ajouté Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %), (186 mg, 2,52 mmol, 1 eq). La solution a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 18 h. Le milieu réactionnel a été ensuite laissé pour évaporation dans un cristallisoir à température ambiante. L'évaporation lente à conduit à la formation de cristaux sous forme d'aiguilles jaunes

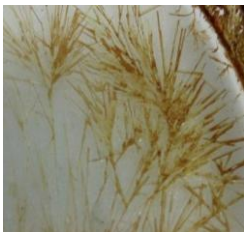
RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 7,37 (s, 2H)

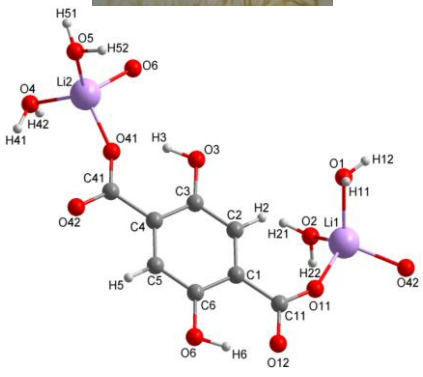
RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 174,40 (C, C=O), 151,41 (C, C−OH), 122,79 (C, C−COO^-), 116,89 (C, C−H)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3417 (ν O−H)+(ν O−H)H_2O, 1643 (ν_{as} COO^-), 1507-1453 (ν C=C), 1357 (ν_s COO^-), 1261 (ν O−H /δ O−H)), 889-797 (ν C−H)

ICP-OES (calc., trouvé pour $Li_2(H_2)$-*p*-DHT anhydre : Li (6,61, 6,69) massique %

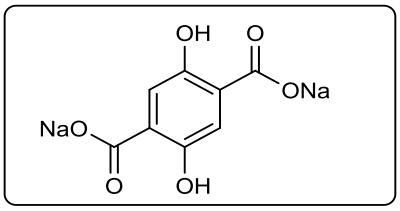
Données de diffraction monocristal





	Monocristal
Temperature (K)	295
M (g.mol^{-1})	282,06
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7,1646(4)
b (Å)	8,5039(11)
c (Å)	10,0021(11)
α (°)	104,049(10)
β (°)	97,995(6)
γ (°)	96,617(7)
V (Å^3)	578,34(11)
d (cm^{-3})	1,620
Z ; Z'	2 ; 1

Synthèse du composé (2,5-dihydroxy)-téréphtalate de sodium ($Na_2(H_2)$-p-DHT)



Formule brute : $C_8H_2Na_2O_6$

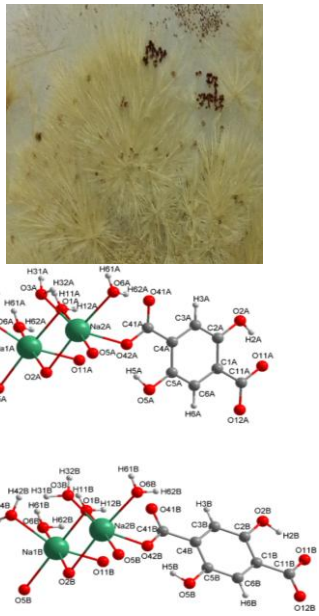
A une solution hétérogène de l'acide 2,5-dihydroxyterephtalique (500 mg, 2,52 mmol, 1 eq) dans (50 mL) d'eau ultra pure a été ajouté $NaOH{\cdot}H_2O$ (Sigma Aldrich, ≥ 98,0 %), (293 mg, 5,05 mmol, 2 eq). La solution a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le milieu réactionnel a été ensuite laissé pour évaporation dans un cristallisoir à température ambiante. L'évaporation lente à conduit à la formation de cristaux sous forme d'aiguilles jaunes pâles.

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 7,39 (s, 2H)

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 174,43 (C, C=O), 151,40 (C, C−OH), 122,79 (C, C−COO^-), 116,88 (C, C−H)

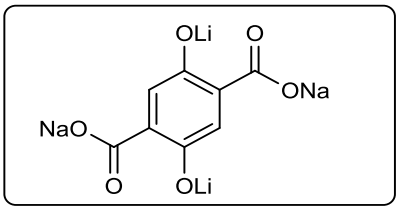
IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3481 (ν O−H)+(ν O−H)H_2O, 1637 (ν_{as} COO^-), 1515-1448 (ν C=C), 1344 (ν_s COO^-), 1263 (ν O−H /δ O−H)), 897-789 (ν C−H)

Données de diffraction monocristal



	Monocristal
Temperature (K)	295
M (g.mol^{-1})	314,16
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7,3226(11)
b (Å)	9,2359(5)
c (Å)	18,444(2)
α (°)	100,611(6)
β (°)	90,051(6)
γ (°)	101,428(11)
V (Å^3)	1200,8(2)
d (cm^{-3})	1,738
Z ; Z'	4 ; 2

Synthèse du composé (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de sodium ($Na_2(Li_2)$-p-DHT)



Formule brute : $C_8Li_2Na_2O_6$

Dans un ballon de 25 mL contenant 5 mL de l'eau ultra pure dégazée ont été ajoutés dans une boite à gants (MBRAUN, avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm), $Na_2(H_2)$-*p*-DHT anhydre (300,0 mg, 1,24 mmol, 1 eq) et $LiOH{\cdot}H_2O$ (103,9 mg, 4,48 mmol, 2 eq). La solution homogène a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le mélange réactionnel a été transféré dans une boîte de Petri puis, séché sous atmosphère inerte en boite à gants aqueuse. Le séchage lent conduit à la formation directe de monocristaux de couleur vert.

^{1}H RMN (400 MHz, D_2O) δ 7,11 (2H, s)

^{13}C RMN (400 MHz, D_2O) δ 175,97 (C, C=O), 152,78 (C, C–O^-), 125,39 (C, C–COO^-), 118,82 (C, C–H)

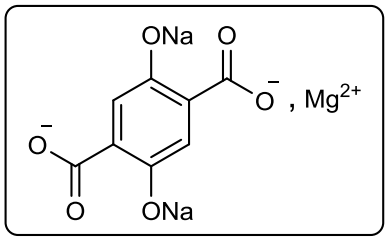
IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 1586 (ν_{as} COO^-), 1473-1389 (ν C=C), 1349 (ν_s COO^-), 892-791 (ν C–H)

ICP-OES (calc., trouvé pour $Na_2(Li_2)$-*p*-DHT) : Na (18,11, 17,3), Li (5,47, 5,53) Massique %.

Données de diffraction monocristal

	Monocristal
Temperature (K)	295
M ($g.mol^{-1}$)	398,10
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	7,3738(11)
b (Å)	7,4505(14)
c (Å)	8,1802(8)
α (°)	76,479(13)
β (°)	66,792(8)
γ (°)	84,390(2)
V ($Å^3$)	401,58(11)
D (cm^{-3})	
Z ; Z'	1 ; 0,5

Synthèse de (2,5-disodium-oxy)-téréphtalate de magnésium (Mg(Na_2)-p-DHT) anhydre



Formule brute : $C_8H_2Na_2MgO_6$

Dans une bombe hydrothermale de 20 mL en Téflon. contenant 6 mL de l'eau ultra pure dégazé ont été ajoutés dans une boite à gants (MBRAUN, avec une teneur en dioxygène < 0,1 ppm), Mg(H_2)-*p*-DHT)(H_2O)$_5$·H_2O (400,1 mg, 1,22 mmol, 1 eq) et NaOH·H_2O (140,4 mg, 2,44 mmol, 2 eq). La bombe hydrothermale est ensuite scellée et placée en étuve à 180 °C pendant 40 h. Une fois à température ambiante, le mélange réactionnel de couleur orange a été centrifugé puis séché sous vide à 60 C pendant la nuit.

Traitement thermique de Mg(Na_2)-*p*-DHT·hydraté : 400 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier en agate a été placé dans une boite de pétri puis, chauffée à 235 °C dans une étuve sous air pendant 48 h. Le composé Mg(Na_2)-*p*-DHT anhydre est obtenu sous forme de poudre de couleur marron avec un rendement de 71 %.

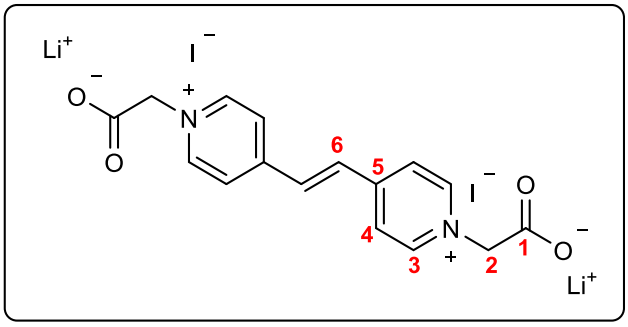
RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 7,36 (2H, s)

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 174,57 (C, C=O), 151,46 (C, C–O^-), 122,99 (C, C–COO^-), 116,90 (C, C–H)

IR (Pastille de KBr, cm^{-1}) 1622-1612 (ν_{as} COO^-), 1495-1459 (ν C=C), 1367 (ν_s COO^-), 1231 (ν CO–Li), 816-789 (ν C–H)

II.2. Synthèse d'une nouvelle famille d'électrode négative organique de type *p* dérivée du viologène de type zwitterionique

Synthèse de sel de iodure de bis(4-pyridyl)ethylène diacétate de lithium $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$



Formule brute : $C_{16}H_{14}I_2Li_2N_2O_4$

Dans un ballon de 100 mL contenant une solution hétérogène de (E)-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (400,0 mg, 2,2 mmol, 1 eq) dans 25 mL de l'eau ultra pure a été ajouté deux équivalents d'iodo-acétate de lithium (I–CH_2–COOLi) (840,1 mg, 4,4 mmol, 2 eq). La solution hétérogène a été laissée sous agitation à 80 °C pendant 3 h. Le mélange réactionnel de couleur orange a été ensuite laissé sous agitation pendant 16 h à température ambiante puis, évaporé sous pression réduite. Le séchage rapide sous pression réduite conduit à la formation directe de poudre de couleur orange avec un rendement de 90 %.

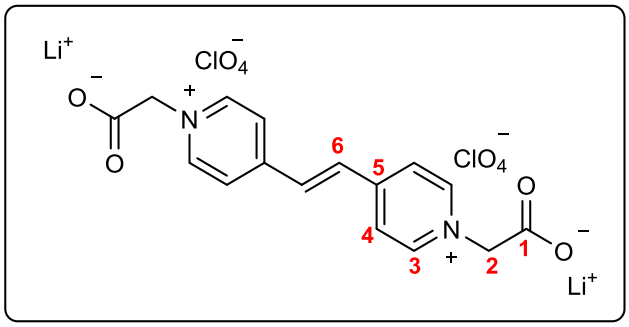
RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 8,84 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H_4), 8,35 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H_3), 7,99 (s, 2H, H_6), 5,30 (s, 4H, H_2)

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 170,76 (C_1, C=O), 151,35(C_3, CH), 145,48 (C_4, CH), 134,00 (C_5, C), 125,61 (C_6, CH), 63,03 (C_2, CH_2)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3041-2923 (ν C–H), 1633 (ν_{as} COO^-), 1517-1442 (ν C=C), 1381 (ν_s COO^-), 997 (ν C–N), 843-789 (δ C–H), 699 (δ COO^-).

ICP-OES (calc., trouvé pour $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$: Li (2,45, 2,40) massique %

Synthèse de sel de perchlorate de bis(4-pyridyl)ethylène diacétate de lithium $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$



Formule brute : $C_{16}H_{14}Cl_2Li_2N_2O_{12}$

Dans un ballon de 100 mL contenant une solution hétérogène de (E)-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (400,0 mg, 2,2 mmol, 1 eq) dans 25 mL de l'eau ultra pure a été ajouté deux équivalents d'iodo-acétate de lithium (I–CH_2–$COOLi_2$) (840,1 mg, 4,4 mmol, 2 eq). La solution hétérogène a été laissée sous agitation à 80 °C pendant 3 h. Le mélange réactionnel de couleur orange a été ensuite laissé sous agitation pendant 16 h à température ambiante. Après avoir placé le milieu réactionnel orange à l'abri de la lumière (chambre noire), deux équivalents de perchlorate d'argent monohydraté (989,1 mg, 4,4 mmol, 2 eq) ont été ajoutés. De nouveau, la réaction a été laissée sous agitation pendant 30 min à l'abri de la lumière. Au bout de 30 min, la solution a été filtrée pour éliminer le solide (AgI), puis évaporée sous pression réduite. Le séchage rapide sous pression réduite conduit à la formation directe de poudre de couleur rose pâle avec un rendement de 85 %.

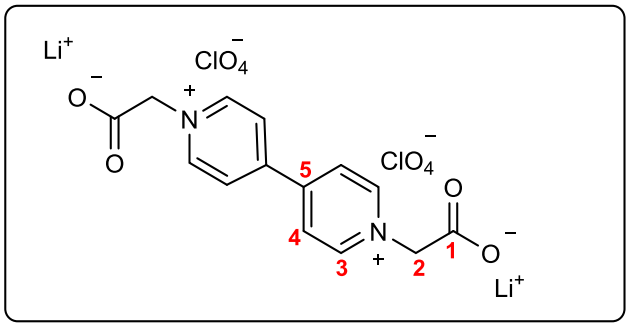
RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 8,83 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H_4), 8,34 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H_3), 7,99 (s, 2H, H_6), 5,30 (s, 4H, H_2)

RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 170,76 (C_1, C=O), 151,38(C_3, CH), 145,46 (C_4, CH), 133,99 (C_5, C), 125,31 (C_6, CH), 62,98 (C_2, CH_2)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3131-3059 (ν C–H), 1633 (ν_{as} COO^-), 1512-1432 (ν C=C), 1386 (ν_s COO^-), 1070 (ν_{as}/ν_s ClO_4^-), 840-790 (δ C–H), 699 (δ COO^-), 613 (δ ClO_4^-).

ICP-OES (calc., trouvé pour $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$: Li (2,72, 2,67) massique %.

Synthèse de sel de perchlorate de 4,4'-bipyridinium diacétate de lithium $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$



Formule brute : $C_{14}H_{12}Cl_2Li_2N_2O_{12}$

Dans un ballon de 100 mL contenant une solution hétérogène de 4,4'-bipyridinium (800,0 mg, 5,1 mmol, 1 eq) dans 40 mL de l'eau ultra pure a été ajouté deux équivalents d'iodo-acétate de lithium (I–CH_2–COOLi) (1,965 g, 10,2 mmol, 2 eq). La solution hétérogène a été laissée sous agitation à 80 °C pendant 3 h. Le mélange réactionnel de couleur orange a été ensuite laissé sous agitation pendant 16 h à température ambiante. Après avoir placé le milieu réactionnel orange à l'abri de la lumière (chambre noire), deux équivalents de perchlorate d'argent monohydraté (1,958 mg, 10,2 mmol, 2 eq) ont été ajoutés. De nouveau, la réaction a été laissée sous agitation pendant 30 min à l'abri de la lumière. Au bout de 30 min, la solution a été filtrée pour éliminer le solide (AgI), puis évaporée sous pression réduite. Le séchage rapide sous pression réduite conduit à la formation directe de poudre de couleur gris pâle avec un rendement de 83 %.

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O) δ 9,11 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, *H_4*), 8,65 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, *H_3*), 5,42 (s, 4H, *H_2*)

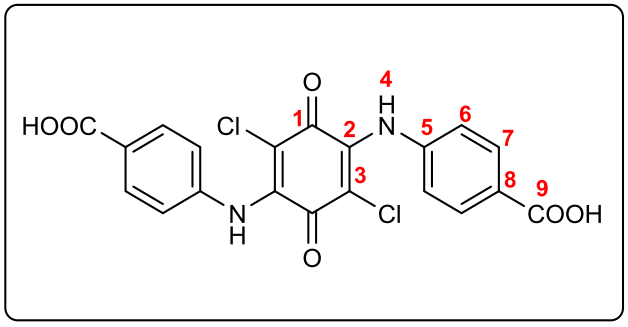
RMN ^{13}C (400 MHz, D_2O) δ 170,32 (C_1, C=O), 150,37(C_3, CH), 146,56 (C_4, CH), 126,78 (C_5, C), 63,66 (C_2, CH_2)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3131-3059 (ν C–H), 1633 (ν_{as} COO^-), 1512-1449 (ν C=C), 1385 (ν_s COO^-), 1078 (ν_{as}/ν_s ClO_4^-), 862-829 (δ C–H), 701 (δ COO^-), 608 (δ ClO_4^-).

ICP-OES (calc., trouvé pour $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$: Li (2,86, 2,74) massique %

II.3. Études préliminaires de matériaux potentiellement bipolaires

Synthèse du composé 2,5-bis(4-aminobenzoïque)-3,6-dichloro-p-benzoquinone (DADCBQ-COOH)



Formule brute : $C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_6$

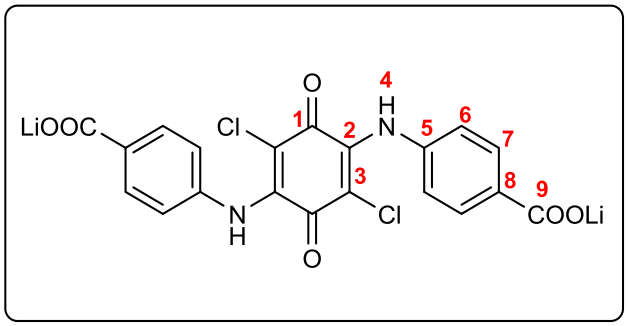
Dans un ballon de 100 mL contenant le *p*-chloranil (2,230 g, 5,00 mmol, 1 eq) et 50 mL d'éthanol absolu a été ajouté à température ambiante l'acide 4-aminobenzoïque (2,743 g, 10.00 mmol, 2 eq). Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 24 h. Le précipité de couleur marron a été filtré sur frité puis repris dans l'acétone (5x50 mL) pour éliminer les dernières traces de réactifs n'ayant pas réagi. Ensuite essoré, puis séché pendant quelques heures à 60 °C. DADCBQ-COOH est obtenu sous forme de poudre de couleur noir avec un rendement de 48 %.

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) δ 9,75 (s, 2H, H_4), 7,88 (d, 4H, H_6), 7,20 (d, 4H, H_7)

RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO-d_6) δ 174,38 (C_1, C=O), 166,86 (C_9, C=O), 142,34 et 142,06($C_{2et\ 5}$, C-N), 129,22 et 122,07 ($C_{6\ et\ 7}$, CH), 126,12 (C_8, C), 108,84 (C_2, C-Cl)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3554-3400 (ν O–H), 3264 (ν N–H), 1672 (ν C=$O_{quinonique}$), 1586 (ν C=$O_{carboxylique}$), 1540-1449 (ν C=C), 1251 (ν C–N), 897-859 (δ C–H)

Synthèse du composé 2,5-bis(4-lithium-aminobenzoate)-3,6-dichloro-p-benzoquinone (DADCBQ-COOLi)



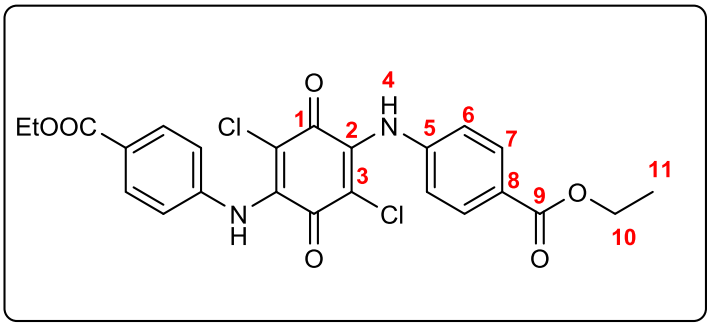
Formule brute : $C_{20}H_{10}Cl_2Li_2N_2O_6$

Dans un ballon de 50 mL contenant le composé DADCBQ-COOH (500 mg, 1,12 mmol, 1 eq) et 20 mL d'eau ultra pure a été ajouté à température ambiante $LiOH{\cdot}H_2O$ (93,8 mg, 2,24 mmol, 2 eq). Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant la nuit. Le ballon contenant le milieu réactionnel a été plongé dans l'azote liquide pendant quelques minutes puis lyophilisé pendant 72 h à -55 °C. Le composé hydraté de couleur noir a été chauffé à 140 °C sous vide dans un four type Büchi B-585 Kugelrohr pendant la nuit. Le composé final DADCBQ-COOLi est obtenu sous forme de poudre de couleur noire avec un excellent rendement de 98 %.

^{1}H RMN (400 MHz, DMSO-d_6 + H_2SO_4) : δ 9,50 (s, 2H, *H_4*), 7,72 (d, 4H, *H_6*), 7,07 (d, 4H, *H_7*)

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3264 (ν N–H), 1661 (ν C=$O_{quinonique}$), 1572 (ν_{as} C=$O_{carboxylique}$), 1540-1449 (ν C=C), 1251 (ν C–N), 897-859 (δ C–H)

Synthèse du composé 2,5-bis(4-aminobenzoate d'éthyle)-3,6-dichloro-p-benzoquinone (DADCBQ-COOEt)



Formule brute : $C_{24}H_{20}Cl_2N_2O_6$

Dans un ballon de 100 mL contenant le *p*-chloranil (500 mg, 2,03 mmol, 1 eq) et 25 mL d'éthanol absolu a été ajouté à température ambiante l'ester 4-aminobenzoate d'éthyle (benzocaine) (671 mg, 4,06 mmol, 2 eq). Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 7 jours. Le précipité de couleur marron a été filtré sur frité puis repris dans l'éthanol absolu (3x50 mL) pour éliminer les dernières traces de réactifs n'ayant pas réagi. Ensuite essoré, puis séché pendant quelques heures à 60 °C. DADCBQ-COOEt est obtenu sous forme de poudre de couleur marron avec un rendement de 37 %.

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11,03 et 9,98 (s, 2H, H_4), 8,02 (d, 4H, H_6), 7,21 (d, 4H, H_7), 4,32 (s large, 4H, H_{10}), (s large, 6H, H_{11}),

IR (pastille de KBr, cm^{-1}) 3225 (ν N−H), 1690 (ν C=$O_{quinonique}$), 1664 (ν C=O ester), 1591-1490 (ν C=C), 1260 (ν C−N), 1260 (ν C−O), 896-845 (δ C−H)

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour le développement d'une nouvelle génération d'accumulateurs plus respectueuse de l'environnement. Pour cela, l'utilisation de composés organiques non polymériques en tant que matériaux d'électrode a été privilégiée. En effet, comme nous l'avons montré, la richesse de la chimie organique offre un large éventail de possibilités pour concevoir des matériaux d'électrode innovants tout en étant constitués d'éléments naturellement abondants. Pourtant, les synthèses de matériaux organiques lithiés électroactifs fonctionnant à haut-potentiel ainsi que celles de matériaux organiques de type *p* électroactifs à bas potentiel sont complexes et par conséquent, très peu d'exemples de cellules "tout organique" existent actuellement. Il est donc apparu crucial de développer dès à présent des stratégies appropriées pour concevoir, synthétiser et optimiser des squelettes organiques stables dans les conditions d'utilisation de batteries sans pénaliser leur propriétés électrochimiques. Également, le développement de ces matériaux d'électrode organiques non polymériques imposait de s'assurer d'une insolubilité suffisante vis-à-vis de l'électrolyte utilisé (typiquement des milieux à base de carbonate organique comme le carbonate de propylène). L'ajout de fonctions anioniques permanentes délocalisées (telles que les carboxylates ou les phénolates) est un moyen efficace pour renforcer la stabilité du matériau au cours du cyclage. Ce qui nous a permis d'établir dans un premier temps une base solide à partir de laquelle nous avons pu développer des matériaux de type *n* (Chapitre II), de type *p* (Chapitre III) ainsi que des matériaux bipolaires (Chapitre IV).

La première phase de ce travail s'est articulée autour de la synthèse de matériaux organiques lithiés électroactifs capables de s'oxyder à haut potentiel vis-à-vis du couple Li^+/Li. En partant de la structure (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate, nous avons étudié l'influence de la nature chimique du cation spectateur qui compense les charges négatives des fonctions carboxylates sur les propriétés électrochimiques du système π-conjugué Li-phénolate (C–OLi). Cette stratégie a permis ainsi de combiner les avantages liés à la présence des groupements $–COO^-$ (pour renforcer l'insolubilité du composé) et l'atténuation de leurs effets inductif donneur (+I) en choisissant un contre cation permanent moins électropositif que le lithium. Cette étude nous a permis d'établir pour la première fois une corrélation quasi-linéaire entre le potentiel ionique du contre cation (ou son électronégativité) et le potentiel redox observé du ligand. De ce fait, en substituant le (2,5-dilithium-oxy)-

téréphtalate de magnésium au (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de lithium, un gain en potentiel de 800 mV a été obtenu permettant ainsi de rivaliser en termes de potentiel avec le composé d'insertion inorganique bien connu, $LiFePO_4$ (LFP), comme illustré dans la figure suivante :

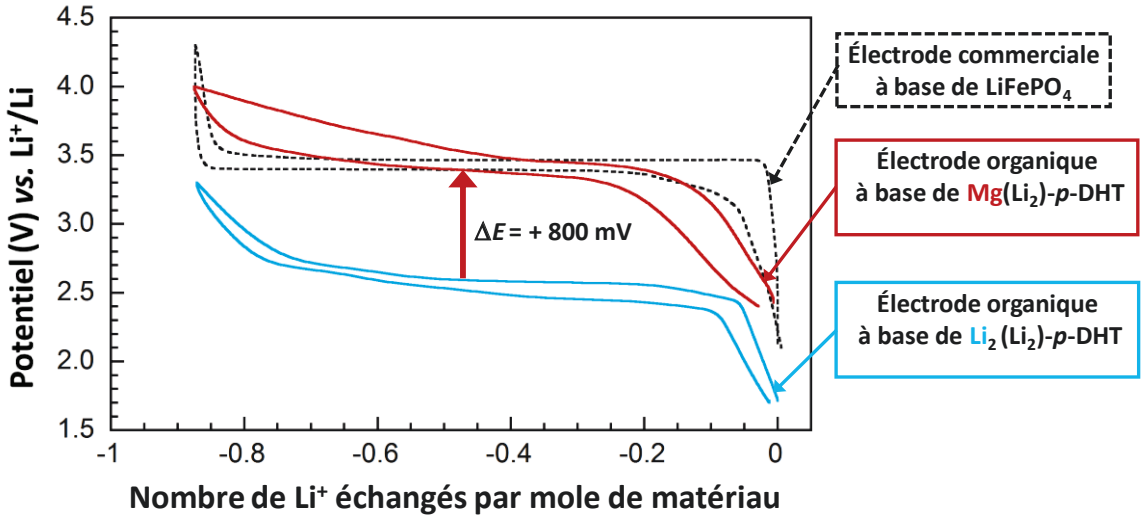


Figure 1 : Superpositions des courbes potentiel-composition des matériaux d'électrode organiques $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT (bleu claire) et $Mg(Li_2)$-*p*-DHT (rouge) en comparaison avec le matériau d'électrode commercial $LiFePO_4$ (pointillés en noir) mettant en avant le gain de potentiel par incorporation de l'ion magnésium comme contre-cation du ligand. Les propriétés électrochimiques ont été évaluées en mode galvanostatique en demi-cellule face au lithium à un régime de 1 Li^+/5 h en utilisant le LP30 comme électrolyte

Cette corrélation établit durant ce travail de thèse complète les travaux de Lewandowski *et coll.*[139] mais aussi ceux de Goodenough *et coll.*[146,147] en démontrant l'importance des effets inductifs à l'état solide sur la modulation du potentiel redox dans les matériaux d'insertion qu'ils soient inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques, comme démontré dans cette étude pionnière en la matière.

Si pour l'instant, le mécanisme électrochimique ne fait intervenir qu'un seul électron sur les deux attendus, le « déblocage » possible du deuxième électrons permettra à ce matériau organique mixte à base de magnésium et de lithium de fournir une capacité spécifique (et par conséquent une densité d'énergie) équivalente à celle fournie par l'électrode

inorganique LFP (172 mAh/g pour l'électrode organique contre 163 mAh/g pour l'électrode inorganique LFP)[4].

De plus, la double réactivité électrochimique du composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT – à haut potentiel par désinsertion anodique d'ions Li^+ liée à l'électroactivité du centre diphénolate mais aussi à plus bas potentiel par insertion d'ions Li^+ *via* la réduction possible du carbonyle de la fonction carboxylate – nous a permis de développer la toute première cellule symétrique « tout organique » capable de délivrer une tension de sortie d'au moins 2,5 V sur plus de 300 cycles, un record dans le domaine à ce jour. Cette étude a conduit à la publication d'un article dans la revue *Nature Communications* en 2018.

Cette étude ouvre donc des belles perspectives sur des variations autour de ce ligand DHT. D'abord au plan du contrôle du potentiel redox, on peut évidemment tenter de recourir à des cations métalliques comme Al^{3+} qui présente une valeur de potentiel ionique encore plus élevée que celle de l'ion magnésium (Potentiel Ionique de 6,00 pour Al^{3+} contre 3,07 pour Mg^{2+}. De plus, il est envisageable de combiner l'approche précédente et l'utilisation du régioisomère ortho de ce ligand [(2,3-dilithium-oxy)-téréphtalate] ce qui permettrait en principe d'augmenter encore plus le potentiel redox[6].

Ensuite, pour tenter d'accéder aux deux électrons théoriquement attendus, une première approche possible serait d'effectuer une étude similaire en utilisant les fonctions sulfonates en lieu et place des carboxylates. De ce point de vue, on peut citer les travaux récents de notre équipe en collaboration avec le LG2A (UMR CNRS 7378) à Amiens qui montre des résultats prometteurs obtenus avec une structure analogue au composé Li_4-*p*-DHT mais sous la forme d'un disulfonate. Contrairement aux composés de type (dilithium-oxy)-téréphtalate, le mécanisme électrochimique fait en effet intervenir les 2 électrons attendus par ligand et à un potentiel relativement haut de 3,25 V *vs.* Li^+/Li[177]. De plus, la préparation du composé $Mg(Li_2)$-*p*-DHT sous forme de nano-feuillets structurés avec du carbone est également envisagée. Cette structuration semble avoir pour effet de réduire les interactions intermoléculaires de type π–π entre deux unités de *p*-DHT après transfert d'un électron et ainsi l'oxydation du deuxième électron pourrait avoir lieu[73,59]. Enfin, un autre moyen consisterait à remplacer le magnésium divalent par l'aluminium trivalent (non plus ici

[4] Capacités spécifiques théoriques calculées par rapport à la masse totale de l'électrode composite.

pour une question de Potentiel Ionique comme justifié précédemment) pour perturber cette fois la symétrie de l'assemblage à l'état solide du fait d'une charge impaire. Conceptuellement, cette dernière approche présenterait donc l'avantage d'augmenter le potentiel redox du matériau tout en permettant de doubler sa capacité spécifique !

La deuxième partie de cette thèse s'est focalisée sur des matériaux d'électrode de type *p* non polymériques pouvant fonctionner comme électrode négative. À ce jour, seuls les dérivés du viologènes sont capables de fonctionner à plus bas potentiel ce qui a fait d'eux les seuls candidats potentiels d'électrode négative de type *p*. Ainsi, deux nouveaux composés de type viologéniques fonctionnalisés avec des groupements carboxylates ont été préparés et étudiés pour la première fois : les structures double-zwitterion $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ et le $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$. L'étude des propriétés électrochimiques de ces nouveaux matériaux a permis de mettre en évidence des performances électrochimiques intéressantes. En effet, ils sont capables de délivrer la totalité de la capacité spécifique théorique attendue à un potentiel moyen de fonctionnement de moins de 2,2 V *vs.* Li^+/Li. De plus, les deux matériaux présentent une rétention de capacité intéressante sur plus de 100 cycles à un régime relativement rapide (1 e^- / 2 h). Cette stabilité est assurée, comme attendu[4], par la présence des deux charges négatives permanentes apportées par les groupements carboxylates de lithium, validant cette stratégie pour des matériaux de type *n* ou de type *p* et quelque soit leur potentiel de fonctionnement.

Pour finir notre étude sur les dérivés viologéniques, ces deux matériaux ont été testés face à un matériau d'électrode positive à insertion d'anion : le Li_2DAnT, développé antérieurement au laboratoire par Élise Deunf[41]. Ainsi, nous avons pu concevoir deux batteries « tout organique » de type *« rocking-chair»* anionique (ClO_4-ion) capables de délivrer une tension de cellule d'environ 0,9 V pour la configuration Li_2DAnT | $LiClO_4$ | $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ et 1,2 V pour la configuration Li_2DAnT | $LiClO_4$ | $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$, soit une augmentation de plus de 300 mV grâce à la présence de la fonction alcène entre les deux noyaux pyridinium. Cet effet est attribué ici à une meilleure stabilisation de l'intermédiaire radical cation $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)^{\bullet+}$.

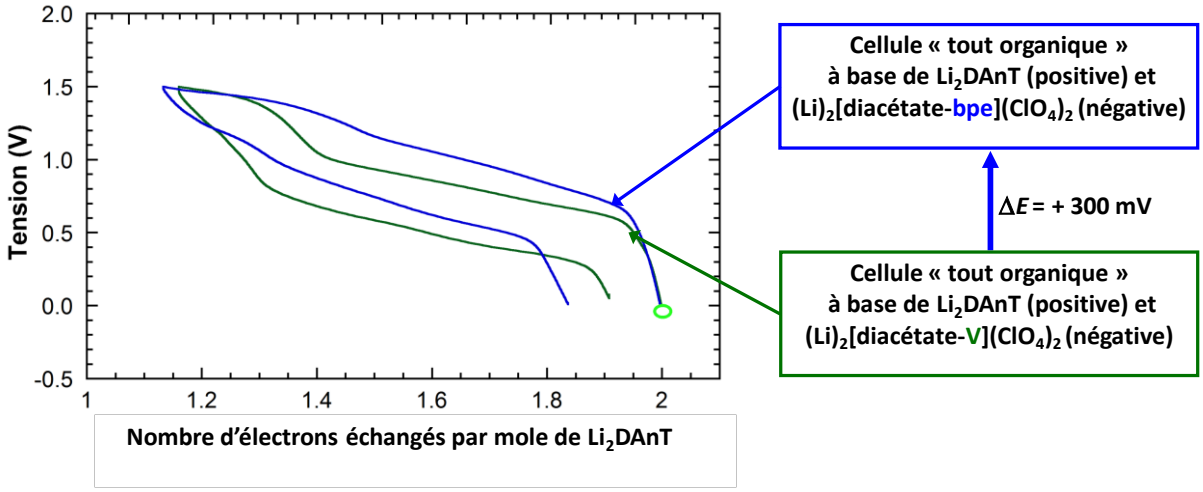


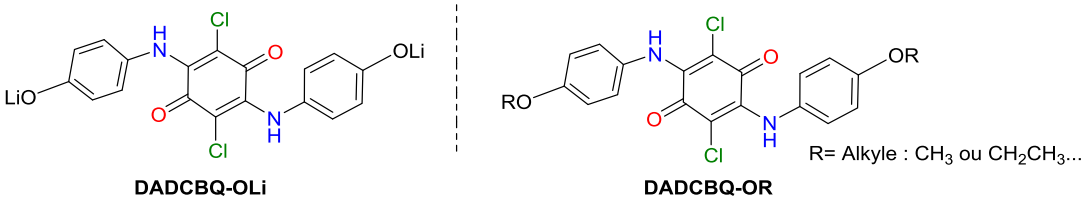
Figure 2 : Courbes potentiel-composition de deux cellules *rocking-chair* ClO_4^--ion obtenues en mode galvanostatique à un régime de 1 e^-/5 h. Les propriétés électrochimiques ont été évaluées en utilisant une cellule Swagelok® comprenant un mélange composite de Li_2DAnT/KB600 (66/33) comme électrode positive, un mélange composite de Li_2[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ ou Li_2[diacétate-V]$(ClO_4)_2$/KB600/PTFE (63/32/5) comme électrode négative et en utilisant l'électrolyte PC/$LiClO_4$ 1 M

L'ensemble de cette étude ouvre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces dérivés viologéniques : l'utilisation d'anions alternatifs comme le tricyanométhanure $C(CN)_3^-$ par exemple, permettrait d'améliorer la capacité spécifique et peut-être la cinétique d'électrode compte tenu de sa géométrie particulière mai saussi remplacer le lithium par un magnésium divalent pour améliorer l'insolubilité du matériau dans l'électrolyte organique à base de carbonate.

L'utilisation d'autres méthodes de synthèse est aussi une des pistes envisagées pour accéder à de nouveaux composées viologéniques, notamment l'utilisation de la réaction de Zincke pour la conception de composés viologéniques *N,N'*quaternisés.

La dernière partie de cette thèse s'est articulée autour des matériaux potentiellement dotés d'une double réactivité électrochimique à bas potentiel *via* la réduction de la quinone et à plus haut potentiel par l'oxydation de l'aniline (bipolaire type *n-p*). Dans ce manuscrit, trois dérivés ont été rapportés (DADCBQ-COOLi, DADCBQ (commercial), DADCBQ-COOEt). Ces composés ont conduit à des résultats électrochimiques inattendus. En effet, seule une activité électrochimique en oxydation a été observée pour la forme anionique (DADCBQ-COOLi) et seule la réduction réversible de l'unité quinonique a été obtenue pour les deux formes neutres (DADCBQ et DADCBQ-COOEt). Afin de comprendre ce phénomène, des

études complémentaires sont nécessaires, comme par exemple ; étudier le comportement électrochimique des composés DADCBQ-OLi (anionique) et son homologue DADCBQ-OR (neutre, avec R=chaine alkyle) afin de vérifier si un même comportement électrochimique est obtenu. Pour rappel, cette dernière partie de ce travail de thèse restait exploratoire.



DADCBQ-OLi **DADCBQ-OR**

En bref, ces travaux nous ont permis de contribuer significativement à l'avancement des connaissances dans le domaine des électrodes organiques pour les batteries « tout organique ». Nous avons notamment pu identifier clairement des stratégies pour augmenter le potentiel de fonctionnement de batteries « tout organique», qui reste pour l'instant un des principaux points faibles de cette technologie. Cependant, de nombreuses pistes restent à explorer pour que les batteries organiques répondent aux besoins futurs en technologies de stockage électrochimique de l'énergie.

.

Bibliographie

1. Berckmans, G. *et al.* Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Energies* **10**, 1314 (2017).
2. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
3. Mahmoudzadeh Andwari, A., Pesiridis, A., Rajoo, S., Martinez-Botas, R. & Esfahanian, V. A review of Battery Electric Vehicle technology and readiness levels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **78**, 414–430 (2017).
4. Poizot, P. & Dolhem, F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO_2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2003 (2011).
5. Liang, Y., Tao, Z. & Chen, J. Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2**, 742–769 (2012).
6. Gottis, S., Barrès, A.-L., Dolhem, F. & Poizot, P. Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10870–10876 (2014).
7. Renault, S. *et al.* A green Li–organic battery working as a fuel cell in case of emergency. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2124 (2013).
8. Orsini, F. *et al.* In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries. *J. Power Sources* **76**, 19–29 (1998).
9. Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ion.* **69**, 309–319 (1994).
10. van Schalkwijk, W. & Scrosati, B. Advances in Lithium Ion Batteries Introduction. in *Advances in Lithium-Ion Batteries* (eds. van Schalkwijk, W. A. & Scrosati, B.) 1–5 (Springer US, 2002). doi:10.1007/0-306-47508-1_1
11. Xu, G.-L. *et al.* Tuning the structure and property of nanostructured cathode materials of lithium ion and lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 19941–19962 (2014).
12. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
13. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 (0. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789 (1980).
14. Thackeray, M. M., Mansuetto, M. F. & Bates, J. B. Structural stability of $LiMn_2O_4$ electrodes for lithium batteries. *J. Power Sources* **68**, 153–158 (1997).
15. Lu, Z., MacNeil, D. D. & Dahn, J. R. Layered Cathode Materials $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A191–A194 (2001).
16. Kalyani, P. & Kalaiselvi, N. Various aspects of $LiNiO_2$ chemistry: A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 689–703 (2005).
17. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194 (1997).
18. Guerard, D. & Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **13**, 337–345 (1975).

19. First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications) : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja301766z. (consulté le 12Avril 2018)
20. Les batteries au lithium bouleversent des pans entiers de l'industrie : http://www.lemonde.fr/economie/article/2017/11/05/les-batteries-au-lithium-bouleversent-des-pans-entiers-de-l-industrie_5210504_3234.html. (consulté le 9 Avril 2018)
21. Hull, S. R. & Montgomery, R. myo-Inositol Phosphates in Corn Steep Water. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 1516–1523 (1995).
22. Poizot, P. & Dolhem, F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO_2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2003 (2011).
23. Hansen, C. A., Dean, A. B., Draths, K. M. & Frost, J. W. Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydroxybenzene from D -Glucose: Exploiting *myo* -Inositol as a Precursor to Aromatic Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3799–3800 (1999).
24. Williams, D. L., Byrne, J. J. & Driscoll, J. S. A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **116**, 2–4 (1969).
25. Renault, S., Brandell, D. & Edström, K. Environmentally-Friendly Lithium Recycling From a Spent Organic Li-Ion Battery. *ChemSusChem* **7**, 2859–2867 (2014).
26. Deuchert, K. & Hünig, S. Multistage Organic Redox Systems—A General Structural Principle. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 875–886 (1978).
27. Reddy, A. L. M. *et al.* Lithium storage mechanisms in purpurin based organic lithium ion battery electrodes. *Sci. Rep.* **2**, (2012).
28. Hong, J. *et al.* Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries. *Nat. Commun.* **5**, 5335 (2014).
29. Chen, H. *et al.* From Biomass to a Renewable $Li_XC_6O_6$ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. *ChemSusChem* **1**, 348–355 (2008).
30. Kim, H. *et al.* The Reaction Mechanism and Capacity Degradation Model in Lithium Insertion Organic Cathodes, $Li_2C_6O_6$, Using Combined Experimental and First Principle Studies. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3086–3092 (2014).
31. Chen, H. *et al.* Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8984–8988 (2009).
32. Lee, M. *et al.* High-performance sodium–organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate. *Nat. Energy* 1 (2017). doi:10.1038/s41560-017-0014-y
33. Kwon, J. E. *et al.* Triptycene-based Quinone Molecules Showing Multi-Electron Redox Reactions for a Large Capacity and High Energy Organic Cathode Material in Li-ion Battery. *J. Mater. Chem. A* (2018). doi:10.1039/C7TA09968A
34. Song, Z. & Zhou, H. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2280 (2013).
35. Muench, S. *et al.* Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **116**, 9438–9484 (2016).

36. Häupler Bernhard, Wild Andreas & Schubert Ulrich S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1402034 (2015).
37. Häringer, D., Novák, P., Haas, O., Piro, B. & Pham, M.-C. Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone), a Novel Lithium-Inserting Electroactive Polymer with High Specific Charge. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2393–2396 (1999).
38. Song, Z. *et al.* Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015). doi:10.1002/anie.201506673
39. Song, Z., Zhan, H. & Zhou, Y. Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries. *Chem. Commun.* **0**, 448–450 (2009).
40. Zhao, L. *et al.* A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **233**, 23–27 (2013).
41. Deunf, É. *et al.* Reversible anion intercalation in a layered aromatic amine: a high-voltage host structure for organic batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6131–6139 (2016).
42. Lakraychi, A. E. *et al.* Carboxylic and sulfonic N-substituted naphthalene diimide salts as highly stable non-polymeric organic electrodes for lithium batteries. *Electrochem. Commun.* **76**, 47–50 (2017).
43. Medabalmi, V., Kuanr, N. & Ramanujam, K. Reversible Sodium Storage Behavior of Aromatic Diimide Disodium Carboxylates. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A6147–A6153 (2017).
44. Veerababu, M., Varadaraju, U. V. & Kothandaraman, R. Reversible lithium storage behaviour of aromatic diimide dilithium carboxylates. *Electrochimica Acta* **193**, 80–87 (2016).
45. Kim, D. J., Je, S. H., Sampath, S., Choi, J. W. & Coskun, A. Effect of N-substitution in naphthalenediimides on the electrochemical performance of organic rechargeable batteries. *RSC Adv.* **2**, 7968–7970 (2012).
46. Luo, C. *et al.* Azo compounds as a family of organic electrode materials for alkali-ion batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 201717892 (2018). doi:10.1073/pnas.1717892115
47. Yao, M. *et al.* Indigo carmine: An organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries. *Sci. Rep.* **4**, 3650 (2014).
48. Zeng, R. *et al.* Synthesis and properties of a lithium-organic coordination compound as lithium-inserted material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **12**, 1253–1256 (2010).
49. Zhang, K., Guo, C., Zhao, Q., Niu, Z. & Chen, J. High-Performance Organic Lithium Batteries with an Ether-Based Electrolyte and 9,10-Anthraquinone (AQ)/CMK-3 Cathode. *Adv. Sci.* **2**, (2015).
50. Huang Weiwei *et al.* Quasi-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Calix[4]quinone Cathode and Gel Polymer Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 9162–9166 (2013).
51. Zhu, Z. *et al.* All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Polymer Electrolyte and Pillar[5]quinone Cathode. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16461–16464 (2014).

52. Lécuyer, M. *et al.* A rechargeable lithium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte. *Electrochem. Commun.* **55**, 22–25 (2015).
53. Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nat. Mater.* **8**, 500–506 (2009).
54. Lei, Z. *et al.* A MC/AQ Parasitic Composite as Cathode Material for Lithium Battery. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A991–A996 (2011).
55. Kwon, M.-S. *et al.* Synthesis of Ordered Mesoporous Phenanthrenequinone-Carbon via π-π Interaction-Dependent Vapor Pressure for Rechargeable Batteries. *Sci. Rep.* **4**, 7404 (2014).
56. Zheng, S., Sun, H., Yan, B., Hu, J. & Huang, W. High-capacity organic electrode material calix[4] quinone/CMK-3 nanocomposite for lithium batteries. *Sci. China Mater.* (2018). doi:10.1007/s40843-018-9259-4
57. Pirnat, K., Bitenc, J., Jerman, I., Dominko, R. & Genorio, B. Redox-Active Functionalized Graphene Nanoribbons as Electrode Material for Li-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **1**, 2131–2137 (2014).
58. Jaffe, A., Saldivar Valdes, A. & Karunadasa, H. I. Quinone-Functionalized Carbon Black Cathodes for Lithium Batteries with High Power Densities. *Chem. Mater.* **27**, 3568–3571 (2015).
59. Zhao, Q., Wang, J., Chen, C., Ma, T. & Chen, J. Nanostructured organic electrode materials grown on graphene with covalent-bond interaction for high-rate and ultra-long-life lithium-ion batteries. *Nano Res.* **10**, 4245–4255 (2017).
60. Song, Y. *et al.* Functionalization of graphene oxide with naphthalenediimide diamine for high-performance cathode materials of lithium-ion batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 803–810 (2018).
61. Miroshnikov, M. *et al.* Power from nature: designing green battery materials from electroactive quinone derivatives and organic polymers. *J. Mater. Chem. A* **4**, 12370–12386 (2016).
62. Lee, J. & Park, M. J. Tattooing Dye as a Green Electrode Material for Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **7**, (2017).
63. Alt, H., Binder, H., Köhling, A. & Sandstede, G. Investigation into the use of quinone compounds-for battery cathodes. *Electrochimica Acta* **17**, 873–887 (1972).
64. Cathode Characteristics of Organic Electron Acceptors for Lithium Batteries : http://jes.ecsdl.org/content/131/1/57. (consulté le 17 avril 2018)
65. Yokoji, T., Matsubara, H. & Satoh, M. Rechargeable organic lithium-ion batteries using electron-deficient benzoquinones as positive-electrode materials with high discharge voltages. *J Mater Chem A* **2**, 19347–19354 (2014).
66. Yao, M. *et al.* High-capacity organic positive-electrode material based on a benzoquinone derivative for use in rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **195**, 8336–8340 (2010).
67. Hanyu, Y., Ganbe, Y. & Honma, I. Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries. *J. Power Sources* **221**, 186–190 (2013).

68. Xiang, J. *et al.* A Novel Coordination Polymer as Positive Electrode Material for Lithium Ion Battery. *Cryst. Growth Des.* **8**, 280–282 (2008).
69. Yao, M., Ando, H. & Kiyobayashi, T. Dialkoxybenzoquinone-type Active Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The Effect of the Alkoxy Group Length on the Cycle-stability. *Energy Procedia* **34**, 880–887 (2013).
70. Barrès, A.-L. *et al.* High-Potential Reversible Li Deintercalation in a Substituted Tetrahydroxy-p-benzoquinone Dilithium Salt: An Experimental and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* **18**, 8800–8812 (2012).
71. Shimizu, A. *et al.* Nitrogen-Containing Polycyclic Quinones as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries with Increased Voltage. *Energy Technol.* **2**, 155–158 (2014).
72. Kassam, A., Burnell, D. J. & Dahn, J. R. Lithiated 1,4,5,8-Naphthalenetetraol Formaldehyde Polymer, An Organic Cathode Material. *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, A22–A23 (2011).
73. Wang, S. *et al.* Organic $Li_4C_8H_2O_6$ Nanosheets for Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **13**, 4404–4409 (2013).
74. Armand, M. *et al.* Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nat. Mater.* **8**, 120–125 (2009).
75. Walker, W. *et al.* The effect of length and cis/trans relationship of conjugated pathway on secondary battery performance in organolithium electrodes. *Electrochem. Commun.* **12**, 1348–1351 (2010).
76. Renault, S., Brandell, D., Gustafsson, T. & Edström, K. Improving the electrochemical performance of organic Li-ion battery electrodes. *Chem. Commun.* **49**, 1945–1947 (2013).
77. Zhao, L. *et al.* Disodium Terephthalate ($Na_2C_8H_4O_4$) as High Performance Anode Material for Low-Cost Room-Temperature Sodium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2**, 962–965 (2012).
78. Abouimrane, A. *et al.* Sodium insertion in carboxylate based materials and their application in 3.6 V full sodium cells. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9632–9638 (2012).
79. Deng, Q. *et al.* Organic Potassium Terephthalate ($K_2C_8H_4O_4$) with Stable Lattice Structure Exhibits Excellent Cyclic and Rate Capability in Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta* **222**, 1086–1093 (2016).
80. Wang, L., Mou, C., Wu, B., Xue, J. & Li, J. Alkaline Earth Metal Terephthalates MC8H4O4 (M=Ca, Sr, Ba) as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **196**, 118–124 (2016).
81. Fédèle, L. *et al.* 2D-Layered Lithium Carboxylate Based on Biphenyl Core as Negative Electrode for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 546–554 (2017).
82. Fédèle, L., Sauvage, F. & Bécuwe, M. Hyper-conjugated lithium carboxylate based on a perylene unit for high-rate organic lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18225–18228 (2014).

83. Zhao, R. R., Cao, Y. L., Ai, X. P. & Yang, H. X. Reversible Li and Na storage behaviors of perylenetetracarboxylates as organic anodes for Li- and Na-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **688**, 93–97 (2013).
84. Iordache, A. *et al.* From an Enhanced Understanding to Commercially Viable Electrodes: The Case of $PTCLi_4$ as Sustainable Organic Lithium-Ion Anode Material. *Adv. Sustain. Syst.* **1**, 1600032 (2017).
85. Wu, X., Ma, J., Hu, Y.-S., Li, H. & Chen, L. Nano-sized carboxylates as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* **23**, 269–273 (2014).
86. Lakraychi, A. E. *et al.* Decreasing redox voltage of terephthalate-based electrode material for Li-ion battery using substituent effect. *J. Power Sources* **359**, 198–204 (2017).
87. Nigrey, P. J., MacInnes, D., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G. & Heeger, A. J. Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH) x as the Cathode-Active Material. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1651–1654 (1981).
88. Shacklette, L. W., Toth, J. E., Murthy, N. S. & Baughman, R. H. Polyacetylene and Polyphenylene as Anode Materials for Nonaqueous Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1529–1535 (1985).
89. Zhu, L. M., Lei, A. W., Cao, Y. L., Ai, X. P. & Yang, H. X. An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode. *Chem. Commun.* **49**, 567–569 (2012).
90. Liu, L. *et al.* Porous polythiophene as a cathode material for lithium batteries with high capacity and good cycling stability. *React. Funct. Polym.* **72**, 45–49 (2012).
91. Mermilliod, N., Tanguy, J. & Petiot, F. A Study of Chemically Synthesized Polypyrrole as Electrode Material for Battery Applications. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1073–1079 (1986).
92. Zhou, M., Qian, J., Ai, X. & Yang, H. Redox-Active $Fe(CN)_6^{4-}$-Doped Conducting Polymers with Greatly Enhanced Capacity as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **23**, 4913–4917 (2011).
93. MacDiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S. & Humphrey, B. D. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synth. Met.* **18**, 393–398 (1987).
94. Gospodinova, N. & Terlemezyan, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1443–1484 (1998).
95. Lee, S. *et al.* Recent Progress in Organic Electrodes for Li and Na Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.* **0**, 1704682
96. Nishide, H. Toward flexible batteries. *surfaces* **4**, (2008).
97. Friebe, C. & Schubert, U. S. High-Power-Density Organic Radical Batteries. *Top. Curr. Chem.* **375**, (2017).
98. Nishide, H. *et al.* Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material. *Electrochimica Acta* **50**, 827–831 (2004).

99. Takahashi, Y., Hayashi, N., Oyaizu, K., Honda, K. & Nishide, H. Totally Organic Polymer-Based Electrochromic Cell Using TEMPO-Substituted Polynorbornene as a Counter Electrode-Active Material. *Polym. J.* **40**, 763–767 (2008).
100. Xu, L., Yang, F., Su, C., Ji, L. & Zhang, C. Synthesis and properties of novel TEMPO-contained polypyrrole derivatives as the cathode material of organic radical battery. *Electrochimica Acta* **130**, 148–155 (2014).
101. Feng, J. K., Cao, Y. L., Ai, X. P. & Yang, H. X. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **177**, 199–204 (2008).
102. Sakaushi, K. *et al.* Bipolar porous polymeric frameworks for low-cost, high-power, long-life all-organic energy storage devices. *J. Power Sources* **245**, 553–556 (2014).
103. Sakaushi, K. *et al.* Aromatic porous-honeycomb electrodes for a sodium-organic energy storage device. *Nat. Commun.* **4**, 1485 (2013).
104. Poizot, P., Dolhem, F. & Gaubicher, J. Progress in all-organic rechargeable batteries using cationic and anionic configurations: Toward low-cost and greener storage solutions? *Curr. Opin. Electrochem.* (2018). doi:10.1016/j.coelec.2018.04.003
105. Wang, S. *et al.* All Organic Sodium-Ion Batteries with $Na_4C_8H_2O_6$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5892–5896 (2014).
106. Hu, P. *et al.* Renewable-Biomolecule-Based Full Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **28**, 3486–3492 (2016).
107. Iordache, A. *et al.* Perylene-Based All-Organic Redox Battery with Excellent Cycling Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 22762–22767 (2016).
108. Banda, H., Damien, D., Nagarajan, K., Hariharan, M. & Shaijumon, M. M. A polyimide based all-organic sodium ion battery. *J. Mater. Chem. A* **3**, 10453–10458 (2015).
109. Li, A., Feng, Z., Sun, Y., Shang, L. & Xu, L. Porous organic polymer/RGO composite as high performance cathode for half and full sodium ion batteries. *J. Power Sources* **343**, 424–430 (2017).
110. Zhao, Q. *et al.* Oxocarbon Salts for Fast Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12528–12532 (2016).
111. Suga, T., Sugita, S., Ohshiro, H., Oyaizu, K. & Nishide, H. p- and n-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices with Variable Configuration. *Adv. Mater.* **23**, 751–754 (2011).
112. Emanuelsson, R., Sterby, M., Strømme, M. & Sjödin, M. An All-Organic Proton Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4828–4834 (2017).
113. Lee, J. Y., Ong, L. H. & Chuah, G. K. Rechargeable thin film batteries of polypyrrole and polyaniline. *J. Appl. Electrochem.* **22**, 738–742 (1992).
114. Sen, S., Saraidaridis, J., Kim, S. Y. & Palmore, G. T. R. Viologens as Charge Carriers in a Polymer-Based Battery Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 7825–7830 (2013).
115. Yao, M., Sano, H., Ando, H. & Kiyobayashi, T. Molecular ion battery: a rechargeable system without using any elemental ions as a charge carrier. *Sci. Rep.* **5**, (2015).

116. MacInnes, D. *et al.* Organic batteries: reversible n- and p- type electrochemical doping of polyacetylene, (CH) x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 317 (1981). doi:10.1039/c39810000317
117. Kaneto, K., Yoshino, K. & Inuishi, Y. Characteristics of Polythiophene Battery. *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L567–L568 (1983).
118. Suga, T., Ohshiro, H., Sugita, S., Oyaizu, K. & Nishide, H. Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery. *Adv. Mater.* **21**, 1627–1630 (2009).
119. Deng, W. *et al.* A low cost, all-organic Na-ion Battery Based on Polymeric Cathode and Anode. *Sci. Rep.* **3**, 2671 (2013).
120. Zhu, X. *et al.* An All-solid-state and All-organic Sodium-ion Battery based on Redox-active Polymers and Plastic Crystal Electrolyte. *Electrochimica Acta* **178**, 55–59 (2015).
121. Zhu, L. M. *et al.* n-Dopable polythiophenes as high capacity anode materials for all-organic Li-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **688**, 118–122 (2013).
122. Wild, A., Strumpf, M., Häupler, B., Hager, M. D. & Schubert, U. S. All-Organic Battery Composed of Thianthrene- and TCAQ-Based Polymers. *Adv. Energy Mater.* n/a-n/a (2016). doi:10.1002/aenm.201601415
123. Chen, H. *et al.* Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8984–8988 (2009).
124. Armand, M. *et al.* Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nat. Mater.* **8**, 120–125 (2009).
125. Peover, M. E. 879. A polarographic investigation into the redox behaviour of quinones: the roles of electron affinity and solvent. *J. Chem. Soc. Resumed* 4540 (1962). doi:10.1039/jr9620004540
126. Cattaneo, D. *et al.* Water based scale-up of CPO-27 synthesis for nitric oxide delivery. *Dalton Trans.* **45**, 618–629 (2015).
127. Cattaneo, D. *et al.* Water based scale-up of CPO-27 synthesis for nitric oxide delivery. *Dalton Trans* **45**, 618–629 (2016).
128. Xu, J., Terskikh, V. V. & Huang, Y. 25Mg Solid-State NMR: A Sensitive Probe of Adsorbing Guest Molecules on a Metal Center in Metal–Organic Framework CPO-27-Mg. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 7–11 (2013).
129. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
130. Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **229**, 345–352 (2014).
131. Henkelis, S. E., McCormick, L. J., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z. & Morris, R. E. Synthesis and crystallographic characterisation of $Mg(H_2dhtp)(H_2O)_5{\cdot}H_2O$. *Inorg. Chem. Commun.* **65**, 21–23 (2016).
132. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **192**, 55–69 (1993).

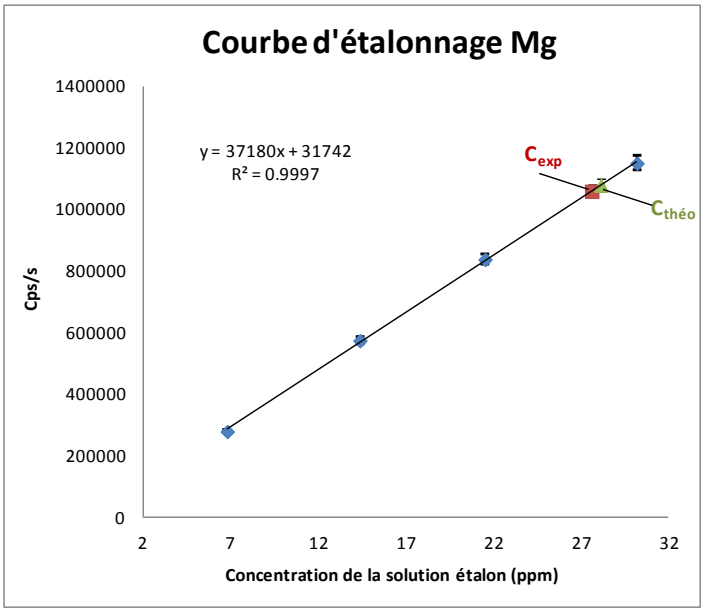
133. Morcrette, M. *et al.* In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta* **47**, 3137–3149 (2002).
134. Deng, J., Luo, W.-B., Chou, S.-L., Liu, H.-K. & Dou, S.-X. Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1701428 (2018).
135. Friebe, C. & Schubert, U. S. High-Power-Density Organic Radical Batteries. *Top. Curr. Chem.* **375**, (2017).
136. Ogihara, N. *et al.* Organic Dicarboxylate Negative Electrode Materials with Remarkably Small Strain for High-Voltage Bipolar Batteries. *Angew. Chem.* **126**, 11651–11656 (2014).
137. Fédèle, L. *et al.* 2D-Layered Lithium Carboxylate Based on Biphenyl Core as Negative Electrode for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 546–554 (2017).
138. Shimizu, A. *et al.* Introduction of two lithiooxycarbonyl groups enhances cyclability of lithium batteries with organic cathode materials. *J. Power Sources* **260**, 211–217 (2014).
139. Lewandowski, W., Kalinowska, M. & Lewandowska, H. The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotinates and isoorotates. Review. *J. Inorg. Biochem.* **99**, 1407–1423 (2005).
140. Dietzel, P. D. C., Blom, R. & Fjellvåg, H. Base-Induced Formation of Two Magnesium Metal-Organic Framework Compounds with a Bifunctional Tetratopic Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3624–3632 (2008).
141. Assi, H. *et al.* Investigating the Case of Titanium(IV) Carboxyphenolate Photoactive Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **55**, 7192–7199 (2016).
142. Brown, I. D. What factors determine cation coordination numbers? *Acta Crystallogr. B* **44**, 545–553 (1988).
143. Hay, M. B. & Myneni, S. C. B. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3518–3532 (2007).
144. Cuisinier, M. *et al.* Quantitative MAS NMR characterization of the $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$ electrode/electrolyte interphase. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **42**, 51–61 (2012).
145. Kolek, M. *et al.* Ultra-high cycling stability of poly(vinylphenothiazine) as a battery cathode material resulting from π–π interactions. *Energy Environ. Sci.* **10**, 2334–2341 (2017).
146. Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into $Fe_2(MO_4)_3$ frameworks: Comparison of M = W with M = Mo. *J. Solid State Chem.* **71**, 349–360 (1987).
147. Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into $Fe_2(SO_4)_3$ frameworks. *J. Power Sources* **26**, 403–408 (1989).
148. Masquelier, C. & Croguennec, L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.* **113**, 6552–6591 (2013).

149. Bird, C. L. & Kuhn, A. T. Electrochemistry of the viologens. *Chem. Soc. Rev.* **10**, 49–82 (1981).
150. Michaelis, L. & Hill, E. S. The viologen indicators. *J. Gen. Physiol.* **16**, 859–873 (1933).
151. Palmore, G. T. R., Smith, D. K. & Wrighton, M. S. pH-Dependent Rectification in Redox Polymers: Characterization of Electrode-Confined Siloxane Polymers Containing Naphthoquinone and Benzylviologen Subunits. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2437–2450 (1997).
152. Striepe, L. & Baumgartner, T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chem. – Eur. J.* **23**, 16924–16940
153. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. & Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays* **27**, 2–18 (2006).
154. Ebbesen, T. W. & Ferraudi, G. Photochemistry of methyl viologen in aqueous and methanolic solutions. *J. Phys. Chem.* **87**, 3717–3721 (1983).
155. Hu, B. & Liu, T. L. Two electron utilization of methyl viologen anolyte in nonaqueous organic redox flow battery. *J. Energy Chem.* (2018). doi:10.1016/j.jechem.2018.02.014
156. DeBruler, C. *et al.* Designer Two-Electron Storage Viologen Anolyte Materials for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Chem* **3**, 961–978 (2017).
157. Chen, C. *et al.* Pyridyl group design in viologens for anolyte materials in organic redox flow batteries. *RSC Adv.* **8**, 18762–18770 (2018).
158. Yu, X. & Manthiram, A. A strategically managed rechargeable battery system with a neutral methyl viologen anolyte and an acidic air-cathode enabled by a mediator-ion solid electrolyte. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 1452–1457 (2018).
159. Gutov, A. V., Rusanov, E. B., Ryabitskii, A. B., Tsimbal, I. F. & Chernega, A. N. Crystalline and molecular design of functionalized viologens. *Russ. J. Gen. Chem.* **79**, 1910–1918 (2009).
160. Datta, S. & Bhattacharya, S. Carbon-Nanotube-Mediated Electrochemical Transition in a Redox-Active Supramolecular Hydrogel Derived from Viologen and an l-Alanine-Based Amphiphile. *Chem. – Eur. J.* **22**, 7524–7532 (2016).
161. Chen, Y., Zhang, Y.-H. & Zhao, L.-J. ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous LiClO4, NaClO4, and Mg(ClO4)2 solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 537–542 (2004).
162. Chilaka, N. & Ghosh, S. Dielectric studies of Poly (Ethylene glycol)-Polyurethane/Poly (Methylmethacrylate)/Montmorillonite Composite. *Electrochimica Acta* **134**, 232–241 (2014).
163. Leroux, M. *et al.* Porous Coordination Polymer Based on Bipyridinium Carboxylate Linkers with High and Reversible Ammonia Uptake. *Inorg. Chem.* **55**, 8587–8594 (2016).
164. Toma, O. *et al.* Photo- and Thermochromic and Adsorption Properties of Porous Coordination Polymers Based on Bipyridinium Carboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* **54**, 8923–8930 (2015).
165. Nakahara, K. *et al.* Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chem. Phys. Lett.* **359**, 351–354 (2002).
166. Nishide, H. & Suga, T. Organic Radical Battery. (2015).

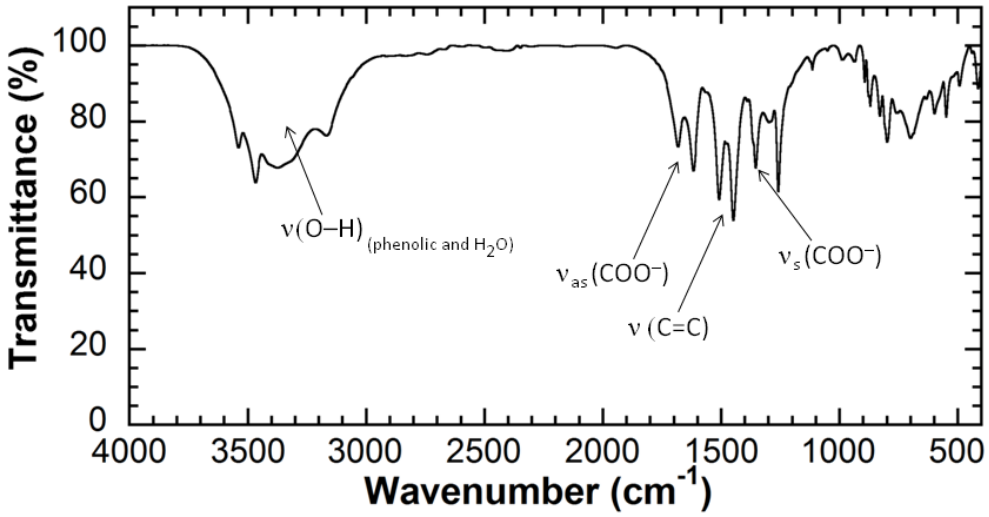
167. Smart Energy Solutions (Vol.7 No.1) : NEC Technical Journal | NEC : https://www.nec.com/en/global/techrep/journal/g12/n01/g1201pa.html. (consulté le 5 Octobre 2018)
168. Aqil, A. *et al.* A new design of organic radical batteries (ORBs): carbon nanotube buckypaper electrode functionalized by electrografting. *Chem. Commun.* **51**, 9301–9304 (2015).
169. Sakaushi, K. *et al.* An Energy Storage Principle using Bipolar Porous Polymeric Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7850–7854 (2012).
170. Sakaushi, K. *et al.* An Energy Storage Principle using Bipolar Porous Polymeric Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7850–7854 (2012).
171. Perticarari, S. *et al.* Dual Anion-Cation Reversible Insertion in a Bipyridinium-Diamide Triad as the Negative Electrode for Aqueous Batteries. *Adv. Energy Mater.* 1701988 (2017). doi:10.1002/aenm.201701988
172. MacGregor, K. A. *et al.* Development of quinone analogues as dynamin GTPase inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* **85**, 191–206 (2014).
173. Ranjan, K. R., Singh, A., Banerjee, A. & Singh, B. New homo- and hetero-bimetallic assemblies based on 2,5-bis(4-carboxyphenylamino)-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone: synthesis, characterization, and magnetic properties. *J. Coord. Chem.* **64**, 1411–1425 (2011).
174. Song, Z., Zhan, H. & Zhou, Y. Anthraquinone based polymer as high performance cathode material for rechargeable lithium batteries. *Chem. Commun.* **0**, 448–450 (2009).
175. Home | dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France : http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/. (consulté le 8 Octobre 2018)
176. Morcrette, M. *et al.* In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta* **47**, 3137–3149 (2002).
177. Lakraychi, A. E. *et al.* An air-stable lithiated cathode material based on a 1,4-benzenedisulfonate backbone for organic Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 19182–19189 (2018).
178. WO 2010/086558 A1 - Method For Preparing An Electrode Composition The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search. *The Lens - Free & Open Patent and Scholarly Search* : https://www.lens.org/lens. (consulté le 8 Octobre 2018)
179. Wang, S. *et al.* All Organic Sodium-Ion Batteries with $Na_4C_8H_2O_6$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5892–5896 (2014).

Annexes

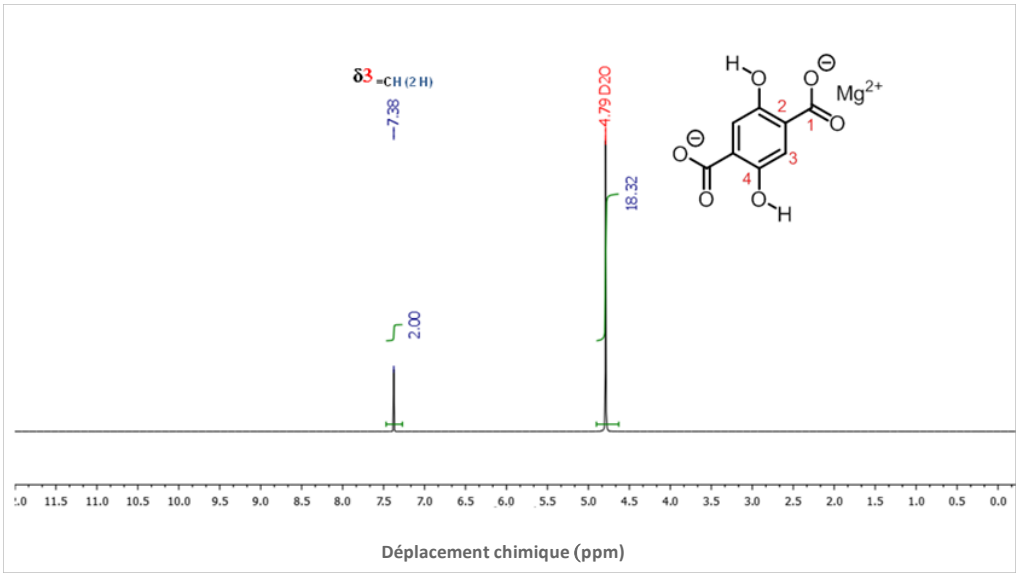
Chapitre II : Influence de la nature du cation spectateur sur les propriétés électrochimiques du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate comme matériaux d'électrode bifonctionnelle



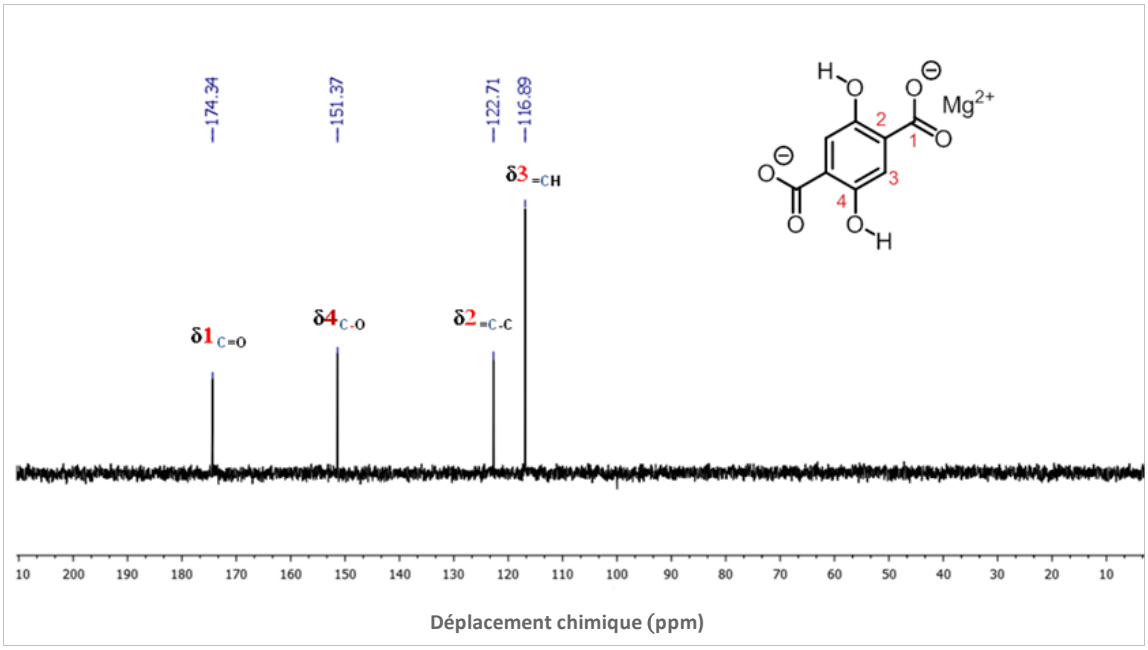
Annexe II. Figure 1 : Dosage par ICP-OES du composé (Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$·H_2O



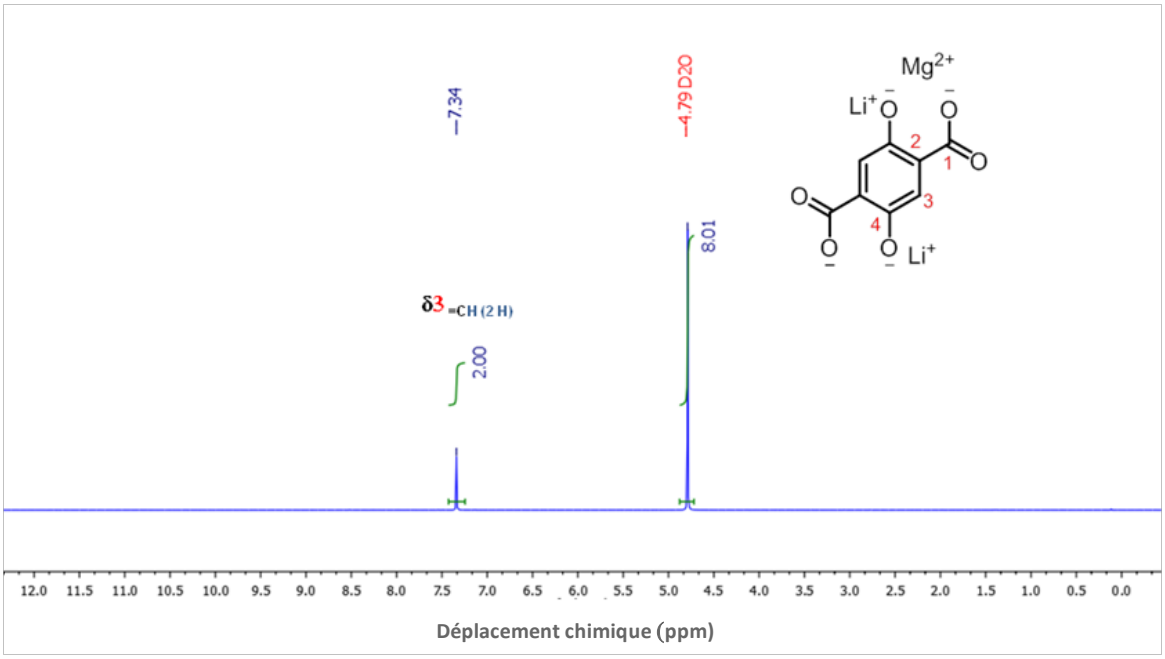
Annexe II. Figure 2 : Spectre FTIR caractéristique du composé Mg(H_2)-*p*-DHT(H_2O)$_5$·H_2O (pastille de KBr)



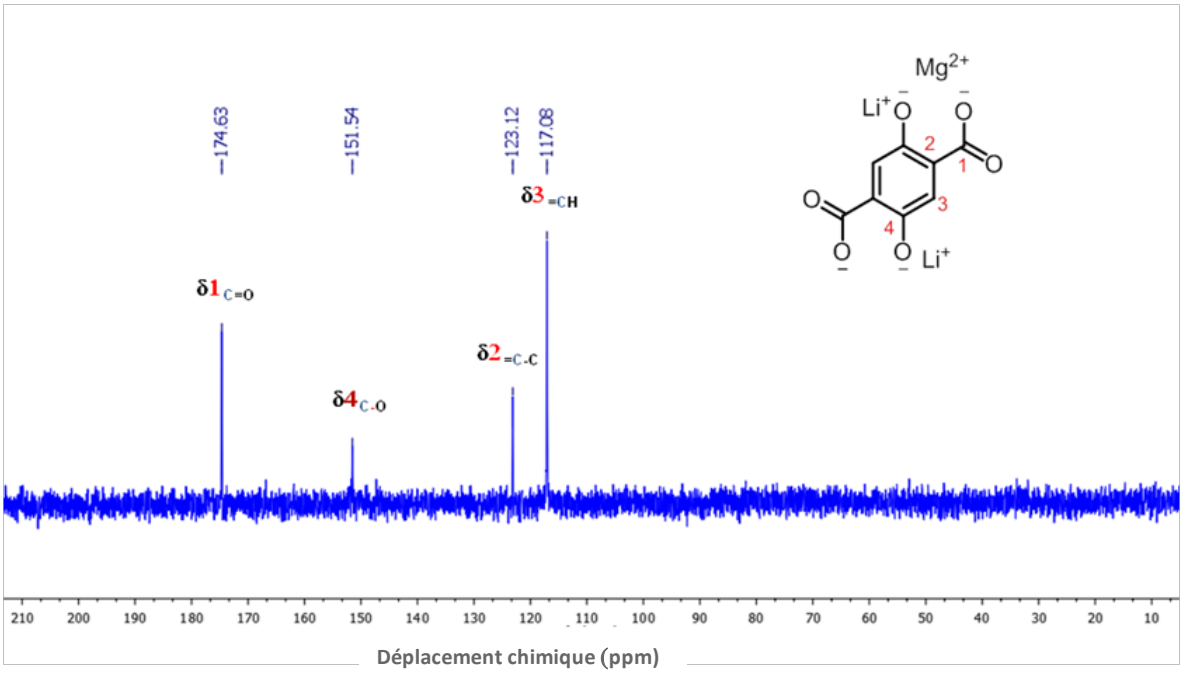
Annexe II. Figure 3 : Spectre RMN liquide ^{1}H caractéristique du composé $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ mesuré dans le D_2O



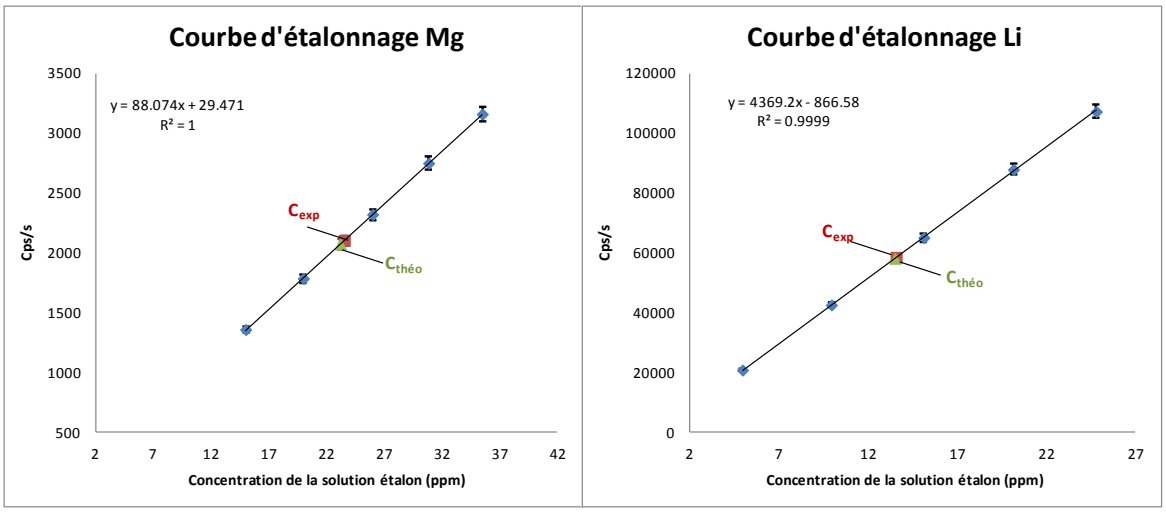
Annexe II. Figure 4 : Spectre RMN liquide ^{13}C caractéristique du composé $Mg(H_2)$-*p*-$DHT(H_2O)_5 \cdot H_2O$ mesuré dans le D_2O



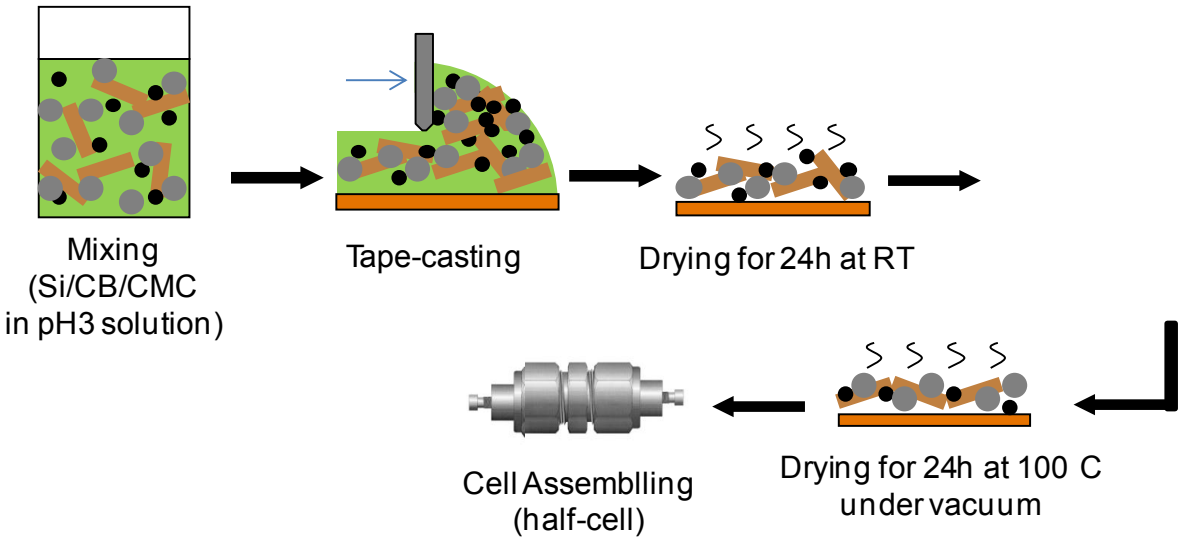
Annexe II. Figure 5 : Spectre RMN liquide ^{1}H caractéristique de la poudre orange obtenue par séchage sous vide en boite à gants de la solution hétérogène de couleur jaune du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT mesuré dans le D_2O et montrant la présence d'une quantité importante d'eau ce qui est en accord avec l'obtention d'un composé hydraté



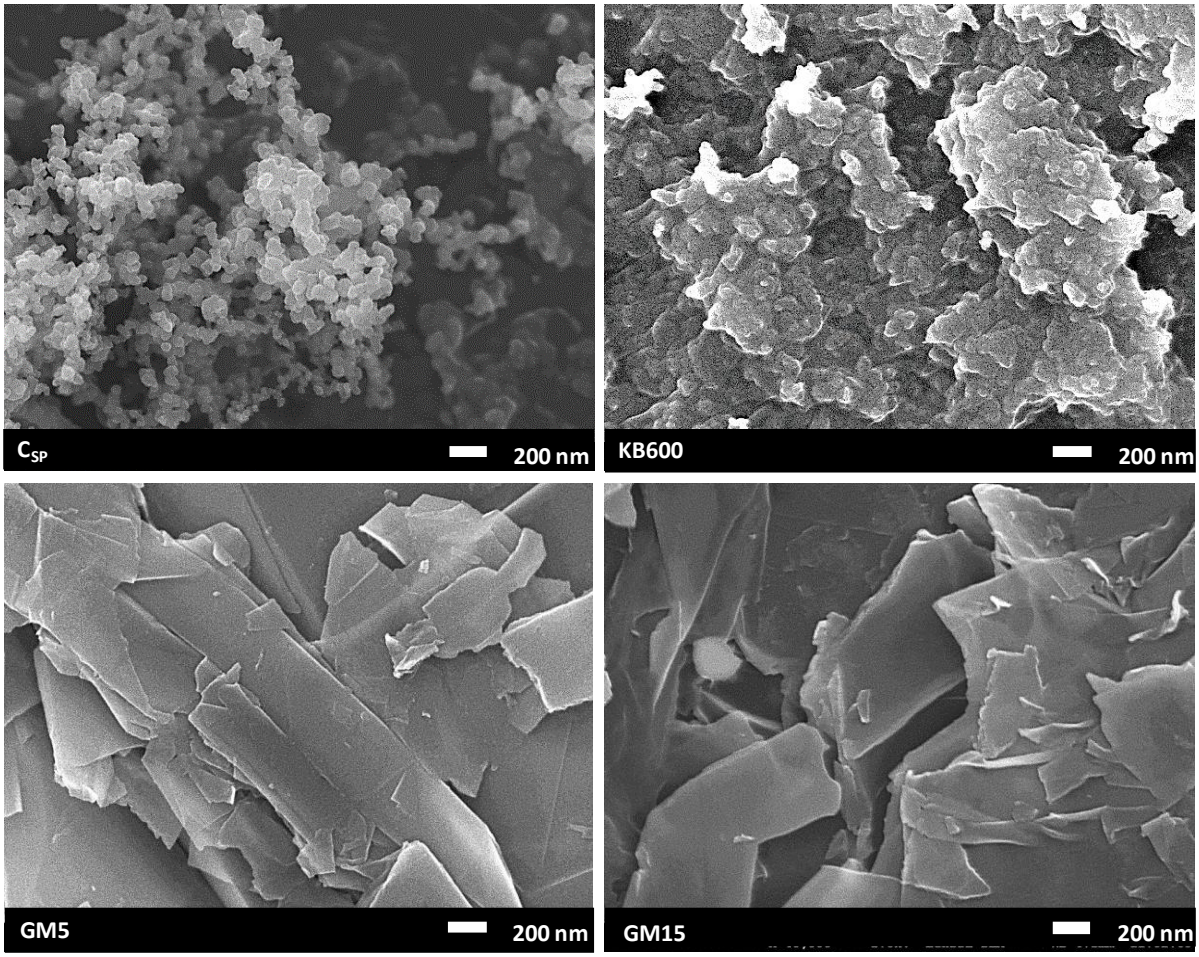
Annexe II. Figure 6 : Spectre RMN liquide ^{13}C associé mesuré dans le D_2O



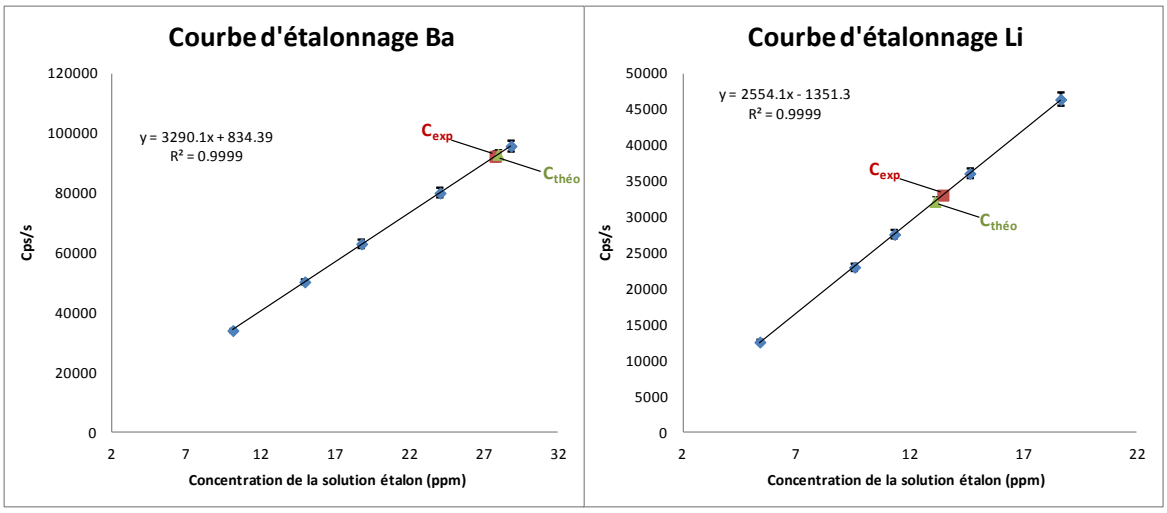
Annexe II. Figure 7 : Dosage par ICP-OES du composé Mg(Li_2)-*p*-DHT anhydre



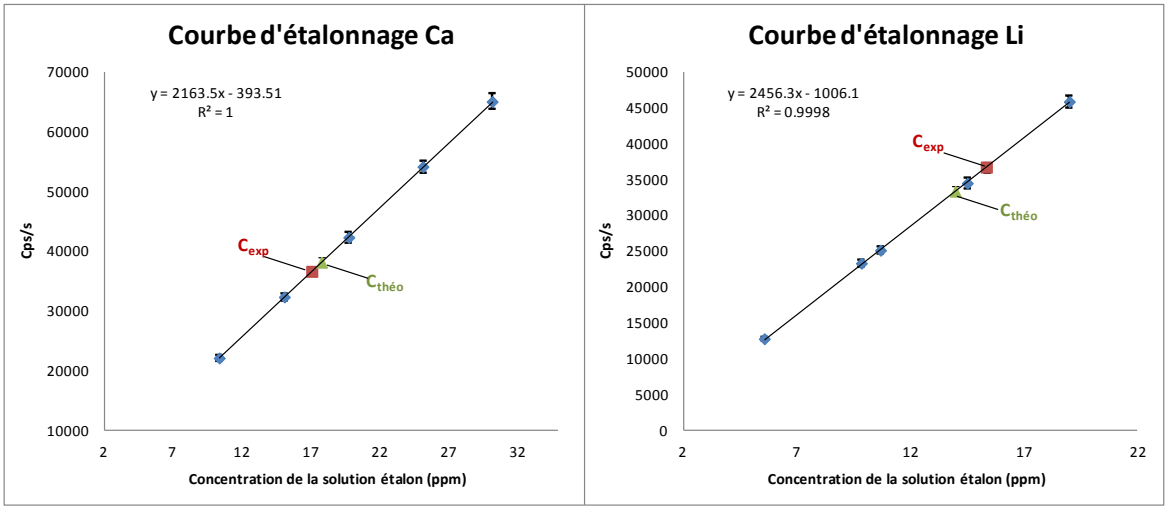
Annexe II. Figure 8 : Illustration de la procédure de formulation effectuée au laboratoire[178]



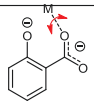
Annexe II. Figure 9 : Clichés obtenus par MEB montrant la morphologie des différents additifs carbonés utilisés : carbone SP, carbone Ketjenblack EC-600JD (KB600), carbone graphite GM5 et carbone graphite GM15



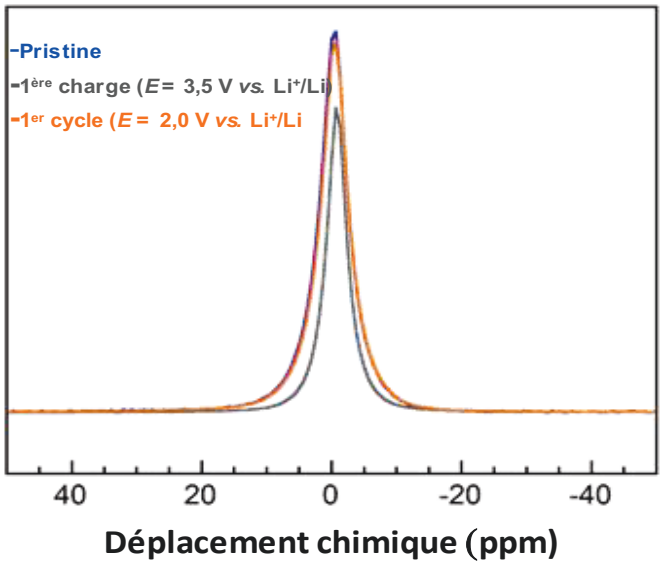
Annexe II. Figure 10 : Dosage par ICP-OES du composé $Ba(Li_2)$-*p*-DHT anhydre



Annexe II. Figure 11 : Dosage par ICP-OES du composé $Ca(Li_2)$-*p*-DHT anhydre

Modes de vibration		Attribution
	ν(C=O)	Élongation
	$\nu_{as}(COO^-)$	Élongation
	$\nu_{s}(COO^-)$	Élongation
	ν(C-OH) / δ(CO-H)	Mélange d'élongation ν(C-OH) et de déformation δ(CO-H)
	ν(C=C)	Élongation des aromatiques
	ν(C-O⁻)	Élongation de la fonction phénolate
	δ(COO-M)	Chélation cyclique du métal M

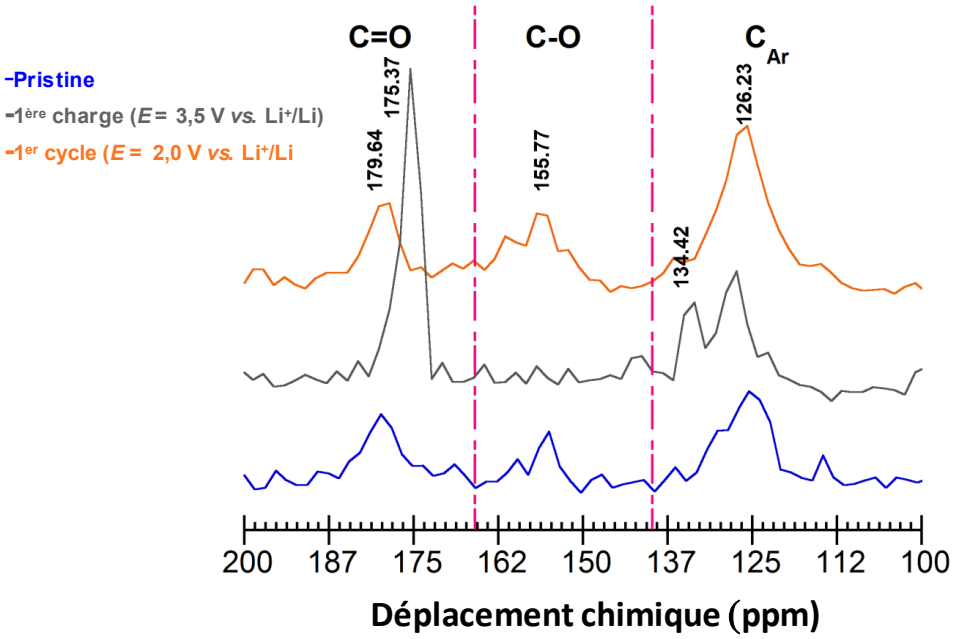
Annexe II. Tableau 1 : Représentation des différents modes de vibration caractéristiques du ligand *p*-DHT et dans sa version tétraanionique ou protonée[5]



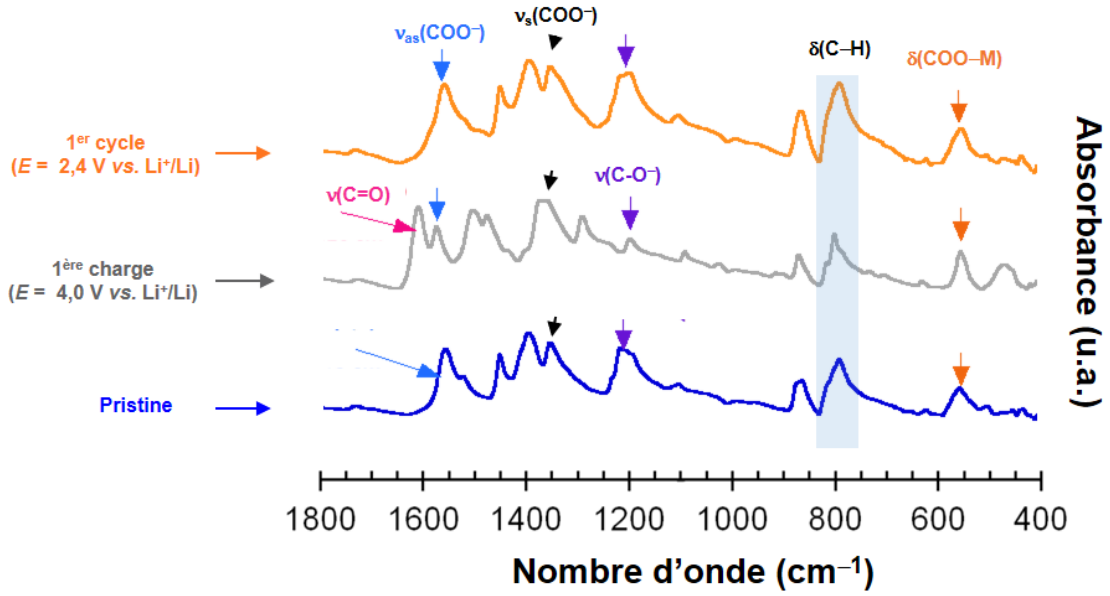
Annexe II. Figure 12 : Spectres RMN ^{7}Li MAS mesuré *ex situ* des électrodes à base de $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT contenant 33 % en masse de Ketjenblack EC-600JD avant cyclage (bleu), après

[5] Hay, M. B. & Myneni, S. C. B. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3518–3532 (2007).

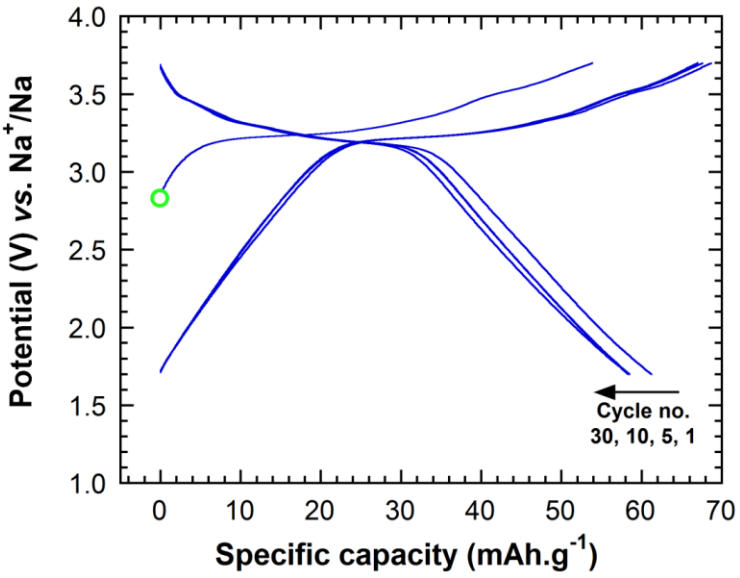
une première charge jusqu'à 3,5 V *vs.* Li^+/Li (gris) et après un cycle (orange), cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,5 V (régime de cyclage : 1 Li^+/5 h)



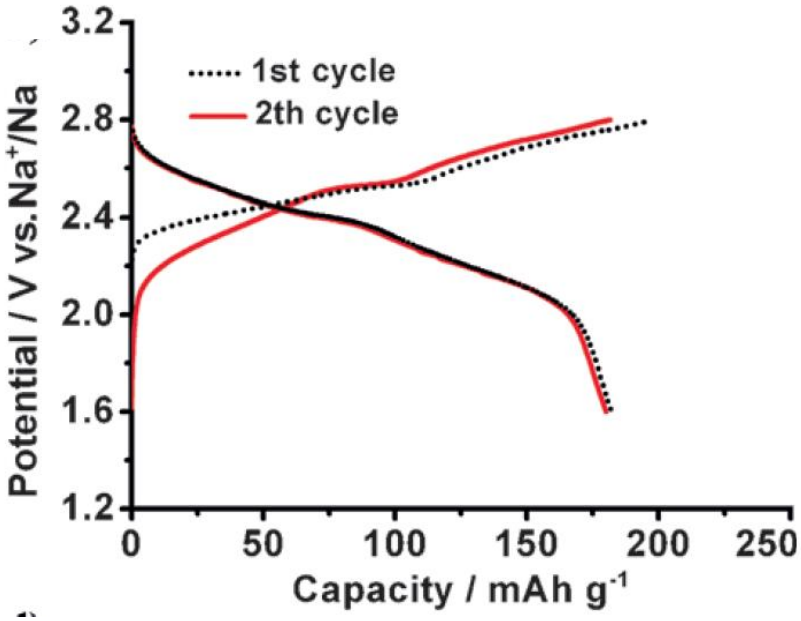
Annexe II. Figure 13 : Spectres RMN ^{13}C CP-MAS mesuré *ex situ* des électrodes à base de $Li_2(Li_2)$-*p*-DHT contenant 33 % en masse de Ketjenblack EC-600JD avant cyclage (bleu), après une première charge jusqu'à 3,5 V *vs.* Li^+/Li (gris) et après un cycle (orange), cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,5 V (régime de cyclage : 1 Li^+/5 h)



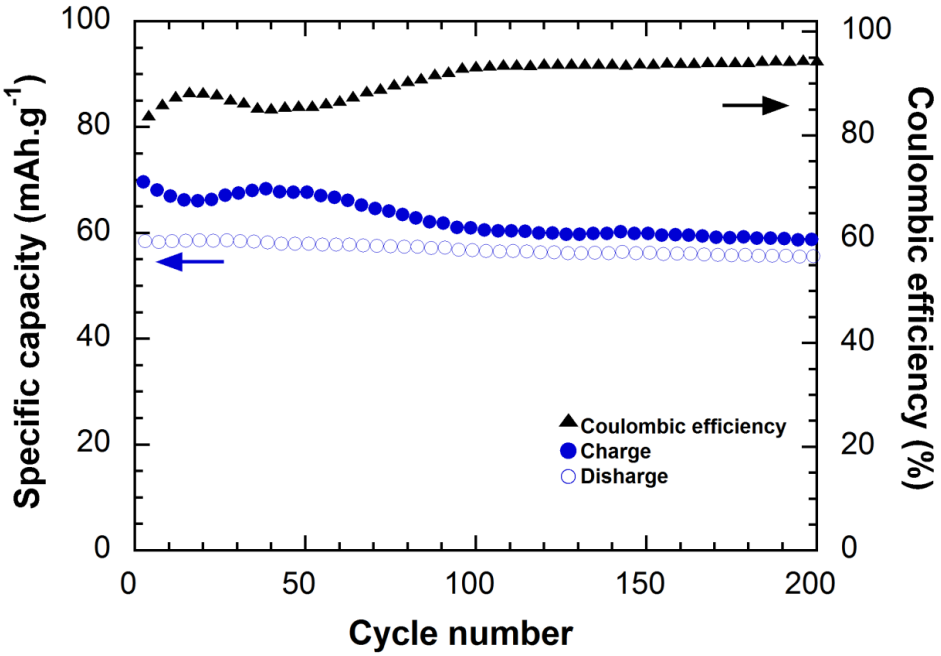
Annexe II. Figure 14 : Spectres IR mesurés *ex situ* des électrodes à base de Li_2 (Li_2)-*p*-DHT contenant 33 % en masse de Ketjenblack EC-600JD avant cyclage (bleu), après une première charge jusqu'à 3,5 V *vs.* Li^+/Li (gris) et après un cycle (orange), cyclé en mode galvanostatique dans la fenêtre de potentiel 2,0-3,5 V (régime de cyclage : 1 Li^+/5 h)



Annexe II. Figure 15 : Courbe potentiel-capacité spécifique caractéristique des cycles n°1, 5, 10 et 30 d'une électrode à base de Mg(Li_2)-*p*-DHT contenant 33 % en masse de carbone Ketjenblack EC-600JD et cyclée en mode galvanostatique *vs.* Li (régime de cyclage : 1 Li^+/10 h)

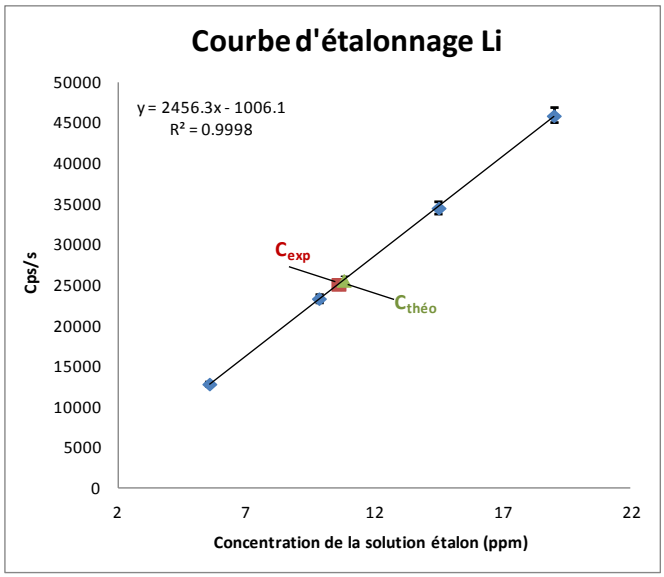


Annexe II. Figure 16 : Courbes potentiel-capacité spécifique du composé $Na_2(Na_2)$-*p*-DHT obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un électron échangé en 10 h obtenues par le groupe de Chen[179]

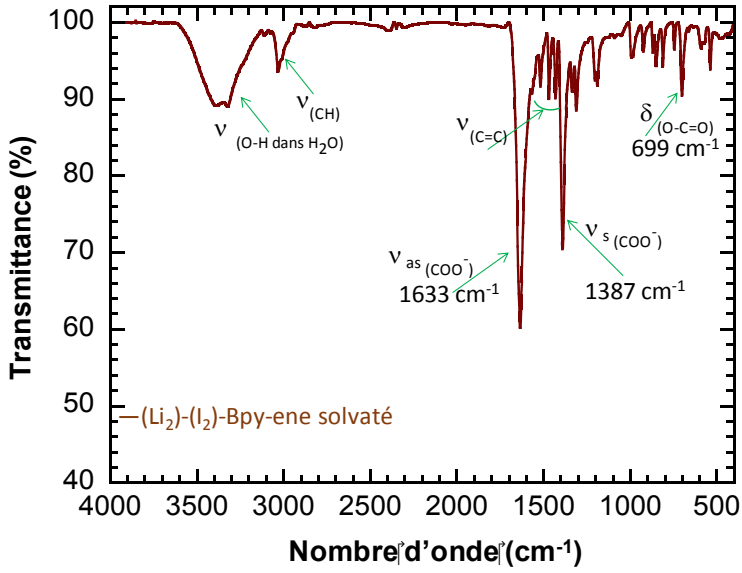


Annexe II. Figure 17 : Évolution de la tenue en cyclage durant les 200 premiers cycles correspondant à la courbe figure II.15

Chapitre III : Synthèse d'une nouvelle famille d'électrode négative organique de type *p* dérivée du viologène de type zwitterionique



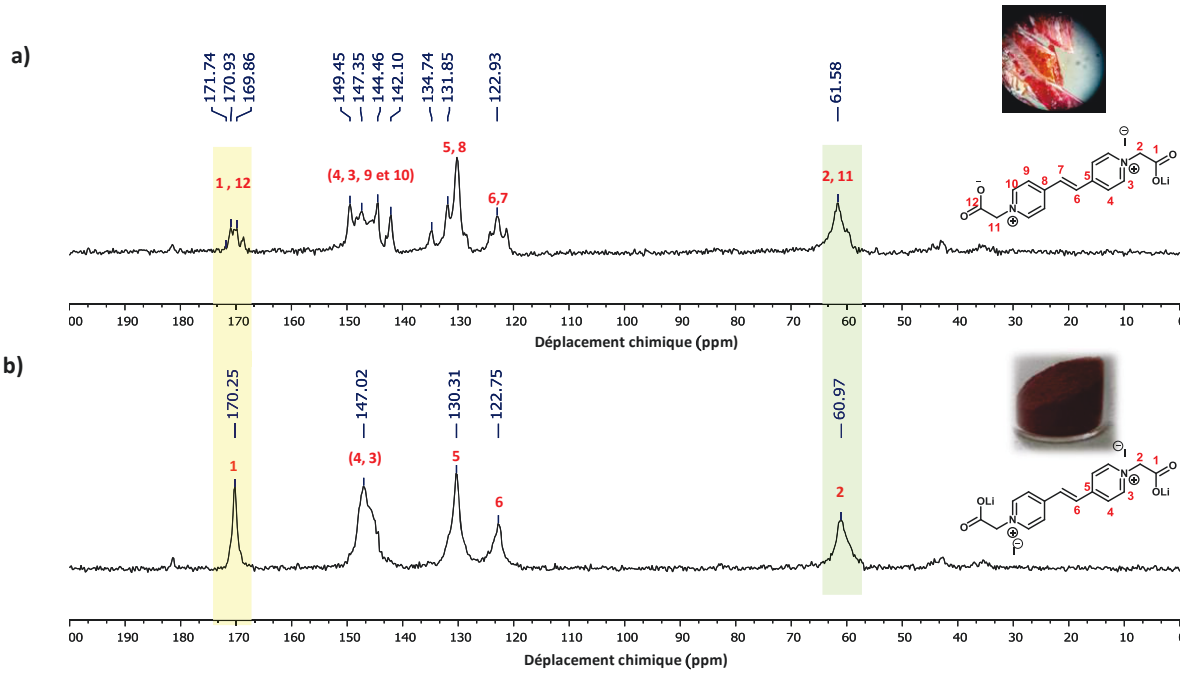
Annexe III. Figure 1 : Dosage par ICP-OES du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ anhydre synthétisé sous forme de poudre



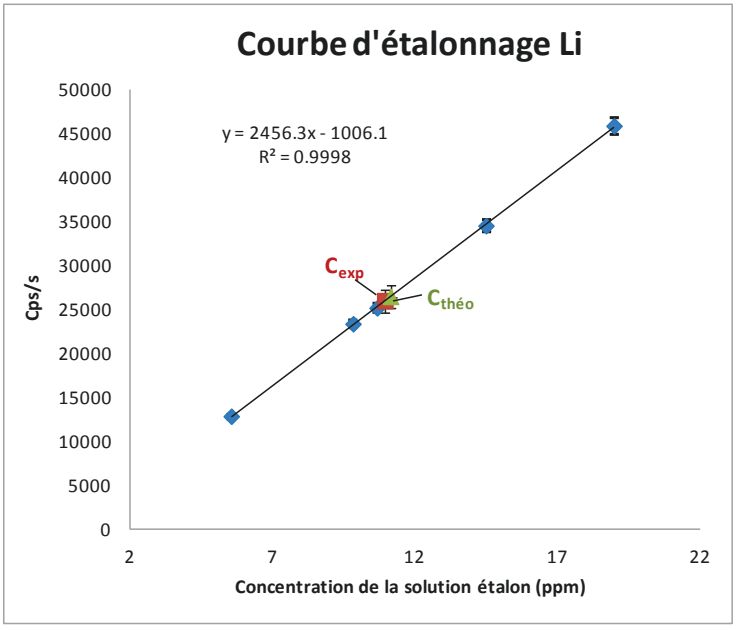
Annexe III. Figure 2 : Spectre FTIR du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(I)_2$ solvaté

Formule chimique	$[ILi(C_{16}H_{14}N_2O_4)(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$
Données cristallographiques	
Température (K)	295
M (g mol^{-1})	522,21
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	8,2877 (12)
b (Å)	8,6629 (8)
c (Å)	16,0346 (16)
α (deg)	102,248 (8)
β (deg)	98,002 (9)
γ (deg)	103,585 (10)
V (Å^3)	1071,7 (2)
Z	2
D_x (g cm^{-3})	1,618
μ (mm^{-1})	1,54
Forme du cristal	Block
Couleur du cristal	Rouge
Dimensions du cristal (mm^3)	0,16 × 0,12 × 0,13
Conditions d'enregistrement	
λ(Mo K_α) (Å)	0,71073
Mode de balayage	φ et ω
θ_{min}–θ_{max} (deg)	2,5–30,0
Espace réciproque exploré	$h = -11 \rightarrow 11$
	$k = -12 \rightarrow 11$
	$l = -22 \rightarrow 22$
R_{int}	0,058
Affinement	
Nb de réflexions mesurées	14762
Nb de réflexions indépendantes	6256
Nb de réflexions [$I > 2\ \sigma(I)$]	3339
Nb de paramètres affinés	302
Méthode d'affinement	F^2
R_1 [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	0,040
Rw (F^2)	0,076
Schéma de pondération $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0289P)^2]$
S	0,97
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0,79 / –0,86

Annexe III. Tableau 1 : Données cristallographiques concernant la phase $[ILi(C_{16}H_{14}N_2O_4)(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$ et conditions d'enregistrement



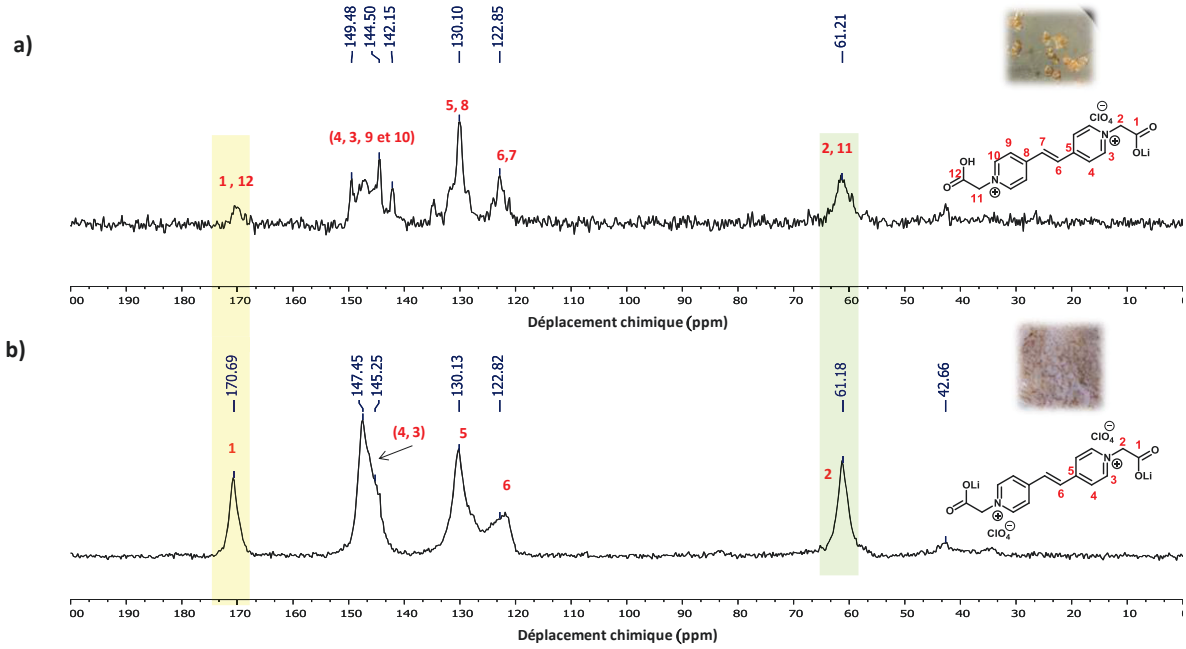
Annexe III. Figure 3 : a) Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique enregistré à partir des monocristaux de l'intermédiaire iodé montrant la dissymétrie du composé. b) Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique de l'intermédiaire iodé sous forme de poudre montrant la symétrie du composé



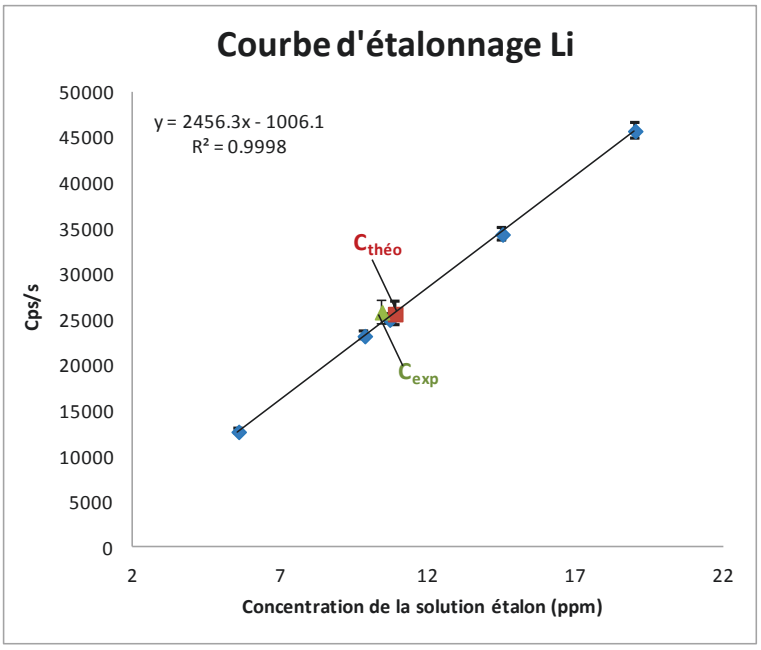
Annexe III. Figure 4 : Dosage par ICP-OES du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ anhydre synthétisé sous forme de poudre

Formule chimique	$[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$
Données cristallographiques	
Température (K)	295
M (g mol^{-1})	398,75
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
a (Å)	13,7773 (12)
b (Å)	8,4348 (4)
c (Å)	15,3466 (6)
α (deg)	90
β (deg)	96,883 (7)
γ (deg)	90
V (Å^3)	1770,56 (18)
Z	4
D_x (g cm^{-3})	1,496
μ (mm^{-1})	0,26
Forme du cristal	Blocs
Couleur du cristal	Jaune clair
Dimensions du cristal (mm^3)	0,15 × 0,12 × 0,21
Conditions d'enregistrement	
λ(Mo K$_\alpha$) (Å)	0,71073
Mode de balayage	φ and ω
θ_{min}–θ_{max} (deg)	2,7–29,0
Espace réciproque exploré	$h = -18 \square 18$
	$k = -11 \square 11$
	$l = -20 \square 19$
R_{int}	0,051
Affinement	
Nb de réflexions mesurées	11883
Nb de réflexions indépendantes	2348
Nb de réflexions [$I > 2\ \sigma(I)$]	1487
Nb de paramètres affinés	145
Méthode d'affinement	F^2
R_1 [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	0,065
Rw (F^2)	0,183
Schéma de pondération $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\square^2(F_o^2) + (0,0617P)^2 + 3,5667P]$
S	1,02
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0,49 / -0,35

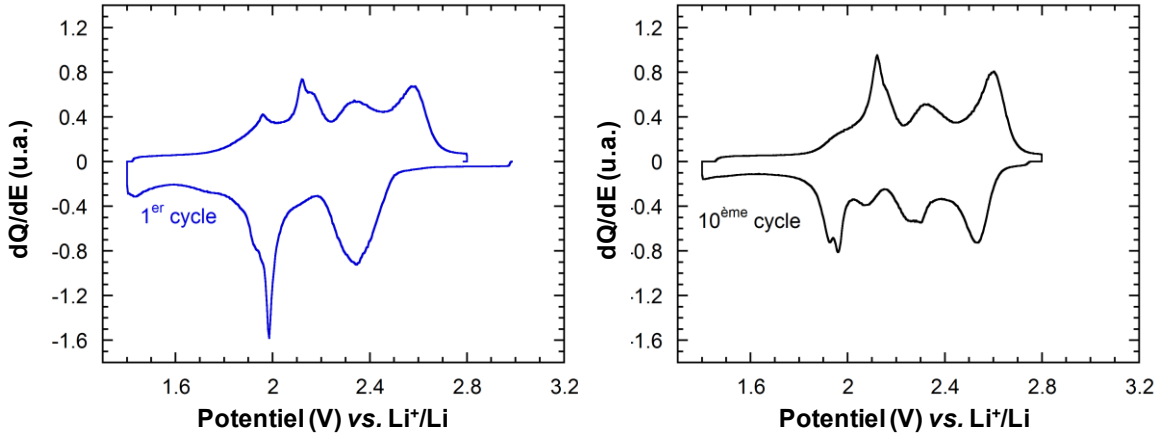
Annexe III. Tableau 2 : Données cristallographiques concernant la phase $[C_{16}H_{15}N_2O_4, ClO_4]$ et conditions d'enregistrement



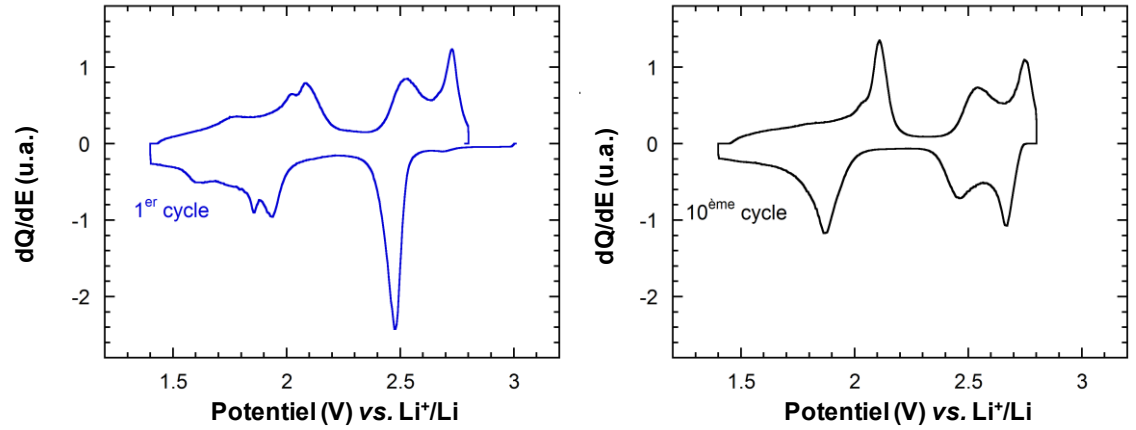
Annexe III. Figure 5 : a) Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique enregistré à partir des monocristaux de la phase [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, ClO_4] montrant la dissymétrie du composé. b) Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ sous forme de poudre montrant la symétrie du composé



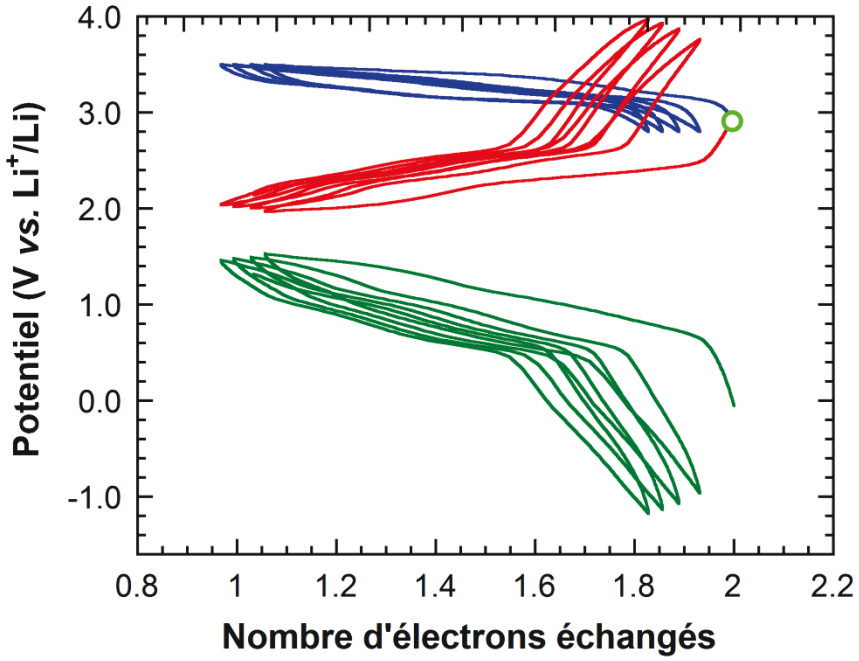
Annexe III. Figure 6 : Dosage par ICP-OES du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ anhydre synthétisé sous forme de poudre



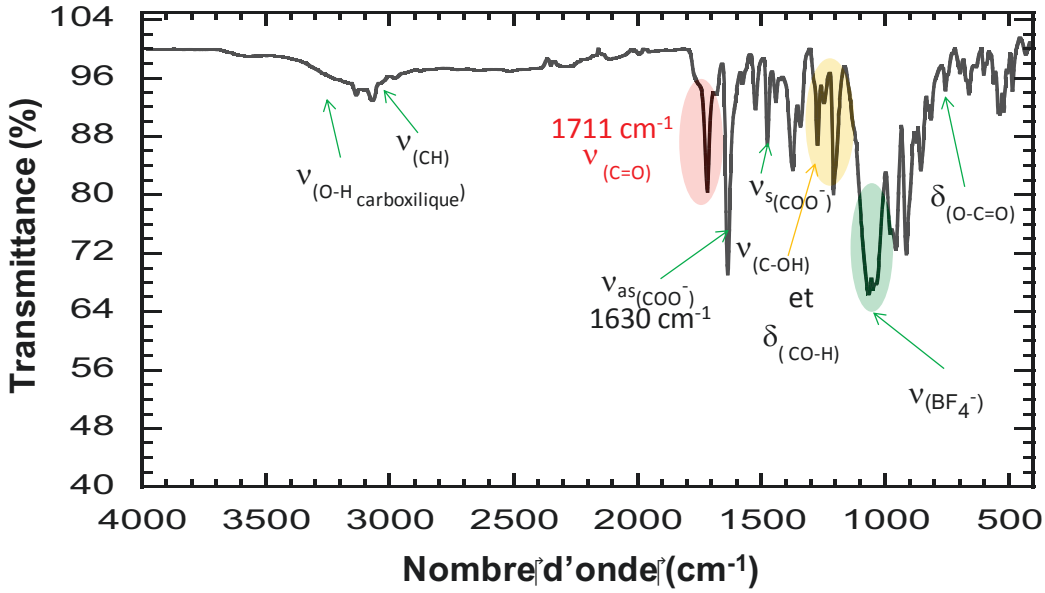
Annexe III. Figure 7 : Courbes potentiel-capacité incrémentale du composé $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un régime de 1 e^-/2 h



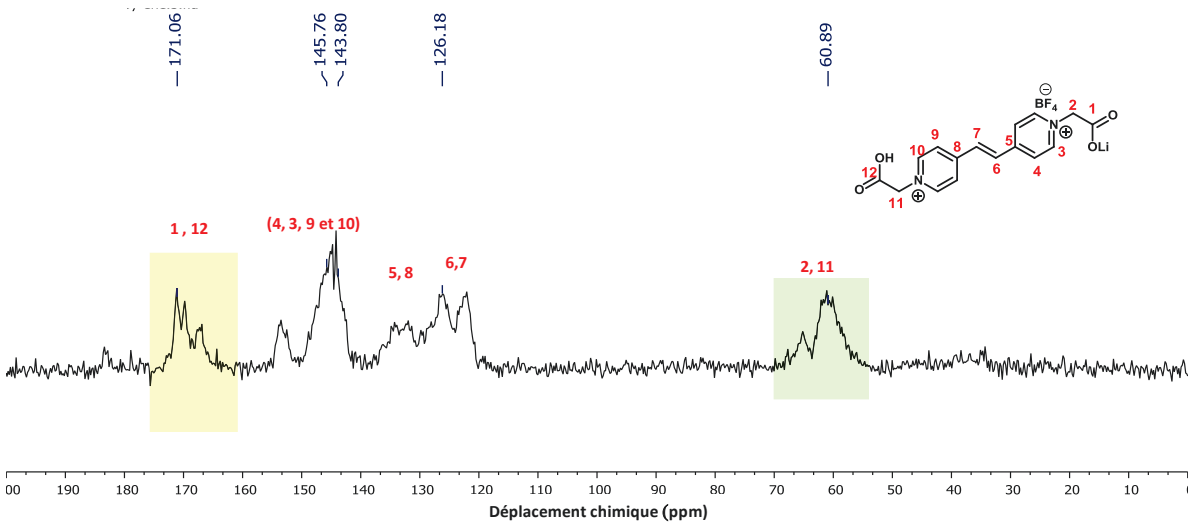
Annexe III. Figure 8 : Courbes potentiel-capacité incrémentale du composé $(Li)_2$[diacétate-V]$(ClO_4)_2$ obtenues en mode galvanostatique à un régime de courant correspondant à un régime de 1 e^-/2 h



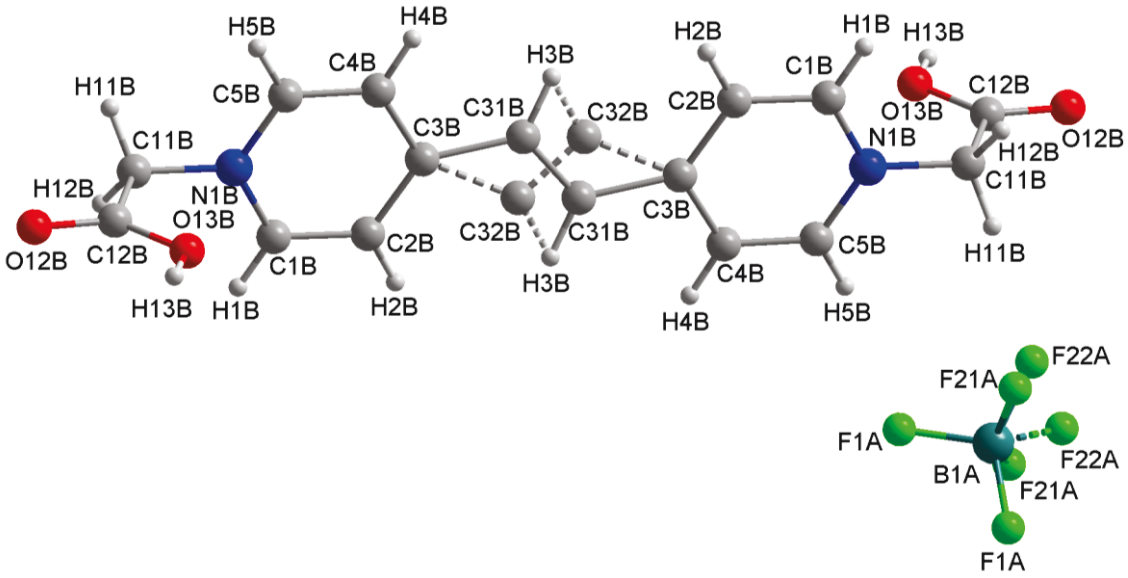
Annexe III. Figure 9 : Courbes potentiel-composition de la cellule complète à base de Li_2DAnT comme matériau de cathode et. $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$ comme matériau d'anode, cyclée en mode galvanostatique entre 0,05 et 1,5 V *vs.* $(Li)_2$[diacétate-bpe]$(ClO_4)_2$/$(Li)_2$[diacétate-bpe]$^{2+}$ à un électron échangé en 5 h



Annexe III. Figure 10 : Spectre FTIR du composé de formule [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, BF_4]



Annexe III. Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C solide en mode CP-MAS caractéristique enregistré à partir des monocristaux de la phase [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, BF_4] montrant la dissymétrie du composé

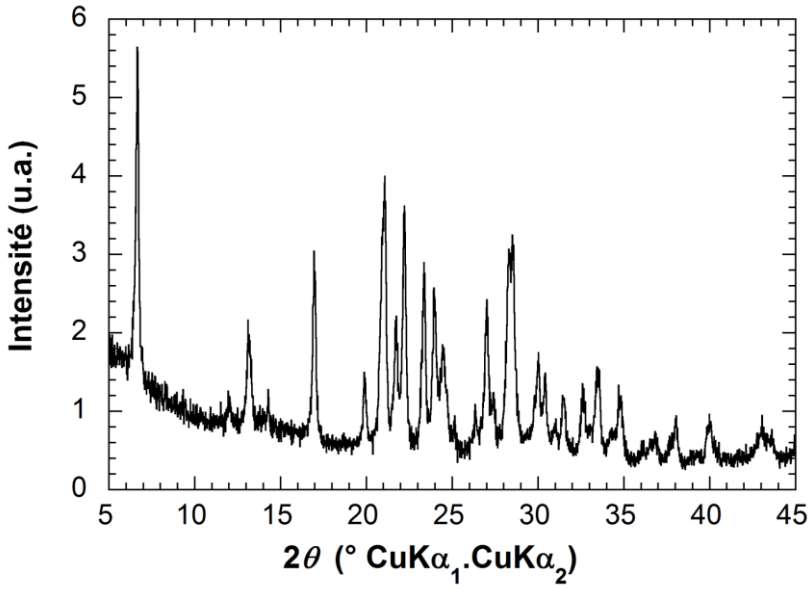


Annexe III. Figure 12 : Structure cristalline du composé de formule [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, BF_4] ; structure similaire à la phase [$C_{16}H_{15}N_2O_4$, ClO_4] (**Tableau III.2**)

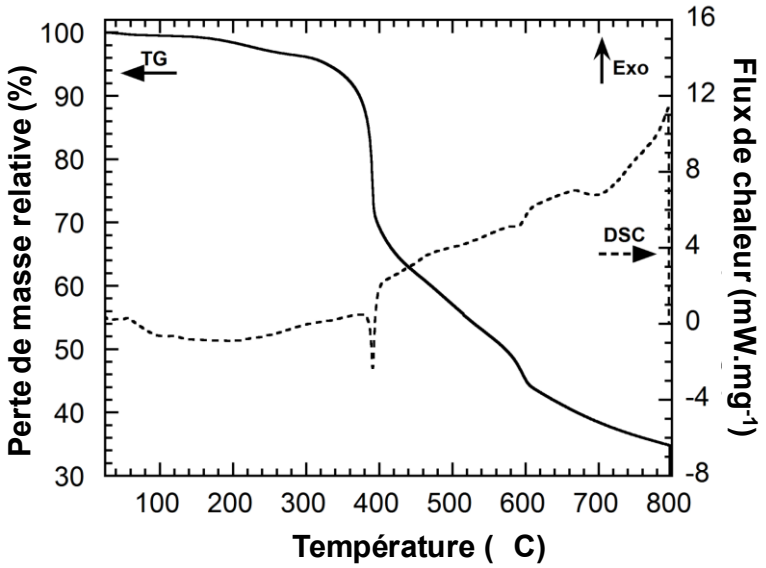
Formule chimique	$[C_{16}H_{15}N_2O_4, BF_4]$
Données cristallographiques	
Température (K)	295
M (g mol^{-1})	386,11
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$
a (Å)	13,5506 (4)
b (Å)	8,4161 (4)
c (Å)	15,4215 (11)
α (deg)	90
β (deg)	96,323 (4)
γ (deg)	90
V (Å^3)	1748,02 (16)
Z	4
D_x (g cm^{-3})	1,467
μ (mm^{-1})	0,13
Forme du cristal	Needle
Couleur du cristal	White
Dimensions du cristal (mm^3)	0,22 × 0,14 × 0,07
Conditions d'enregistrement	
λ(Mo K_α) (Å)	0,71073
Mode de balayage	φ and ω
θ_{min}–θ_{max} (deg)	2,7–27,5
Espace réciproque exploré	h = -13□17
	k = -10□9
	l = -20□19
R_{int}	0,032
Affinement	
Nb de réflexions mesurées	4582
Nb de réflexions indépendantes	1982
Nb de réflexions [$I > 2\ \sigma(I)$]	1265
Nb de paramètres affinés	152
Méthode d'affinement	F^2
R_1 [$F^2 > 2\ \sigma(F^2)$]	0,076
Rw (F^2)	0,195
Schéma de pondération $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\square^2(F_o^2) + (0{,}055P)^2 + 3{,}2626P]$
S	1,12
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0,36 / -0,29

Annexe III. Tableau 3 : Données cristallographiques concernant la phase $[C_{16}H_{15}N_2O_4, BF_4]$ et conditions d'enregistrement

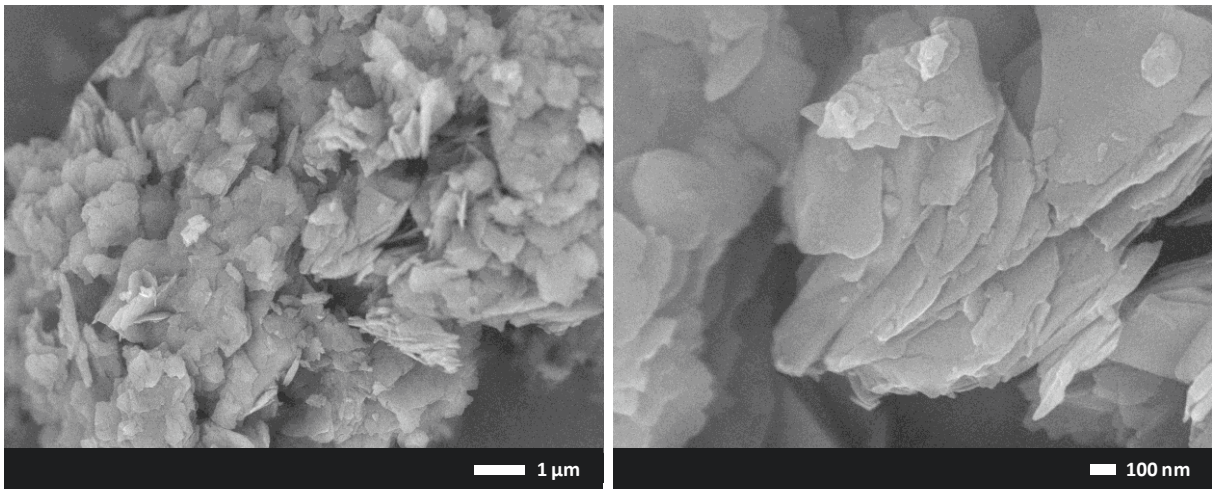
Chapitre IV : Études préliminaires de matériaux potentiellement bipolaires



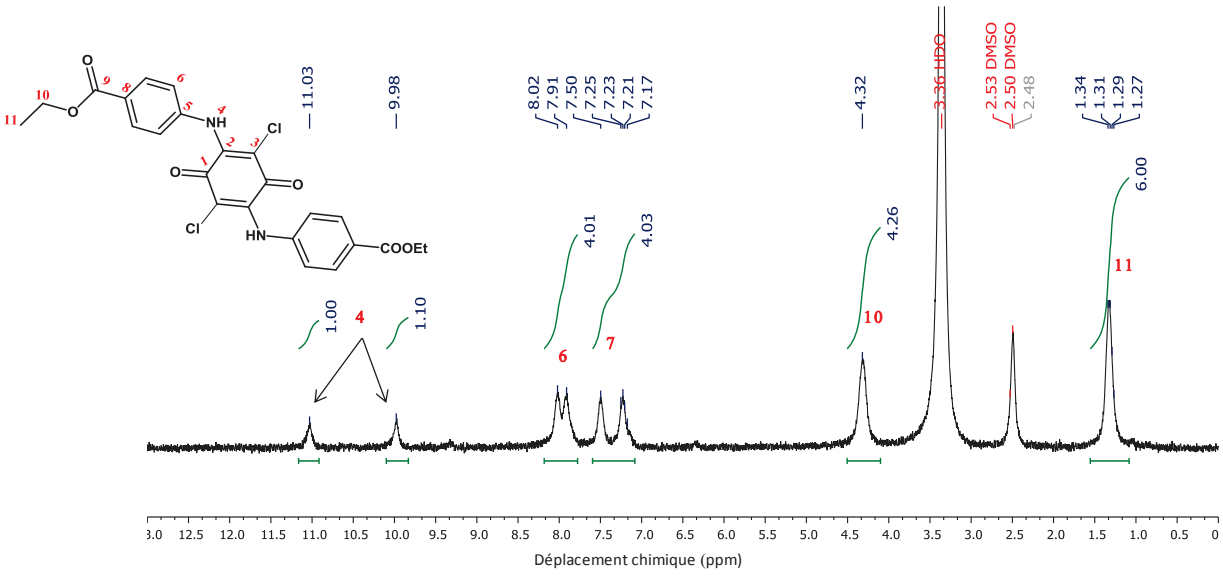
Annexe IV Figure 1 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé DADCBQ-COOH enregistré sous atmosphère ambiante entre 5 et 45 ° avec un temps d'acquisition d'une heure



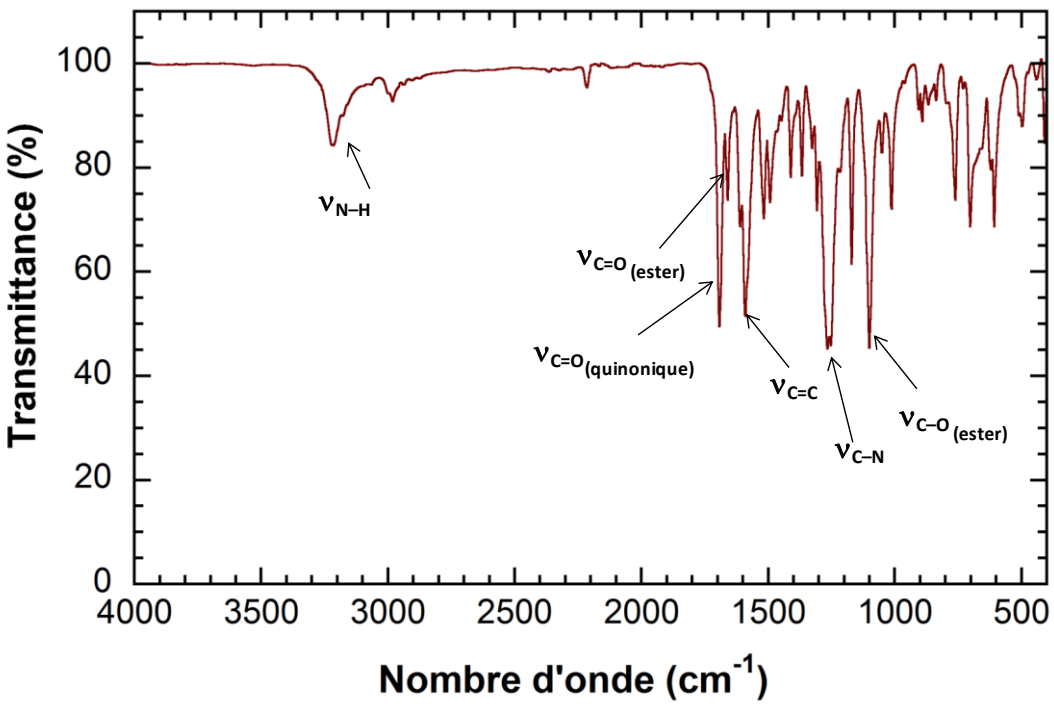
Annexe IV Figure 2 : Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé DADCBQ-COOH enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}



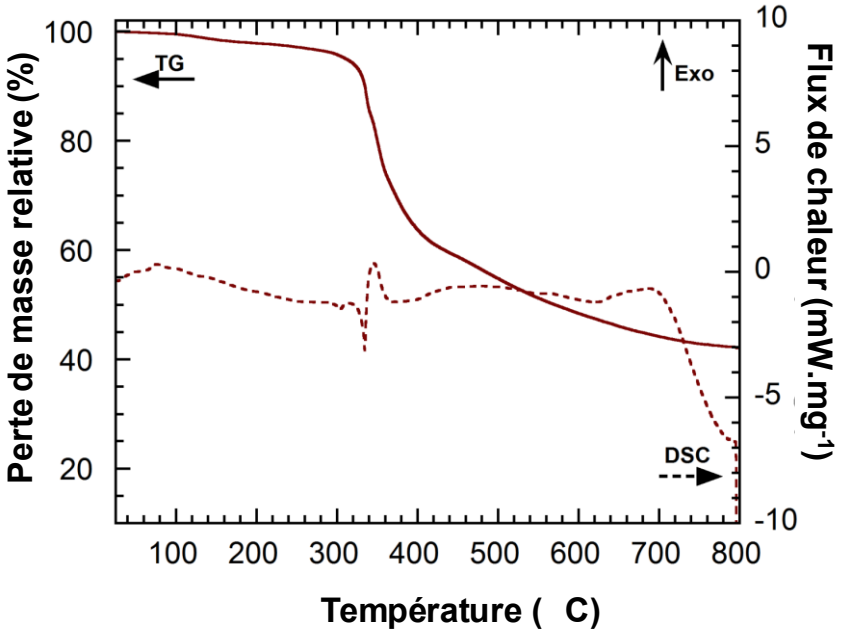
Annexe IV Figure 3 : Clichés obtenus par MEB montrant la morphologie du composé DADCBQ-COOH



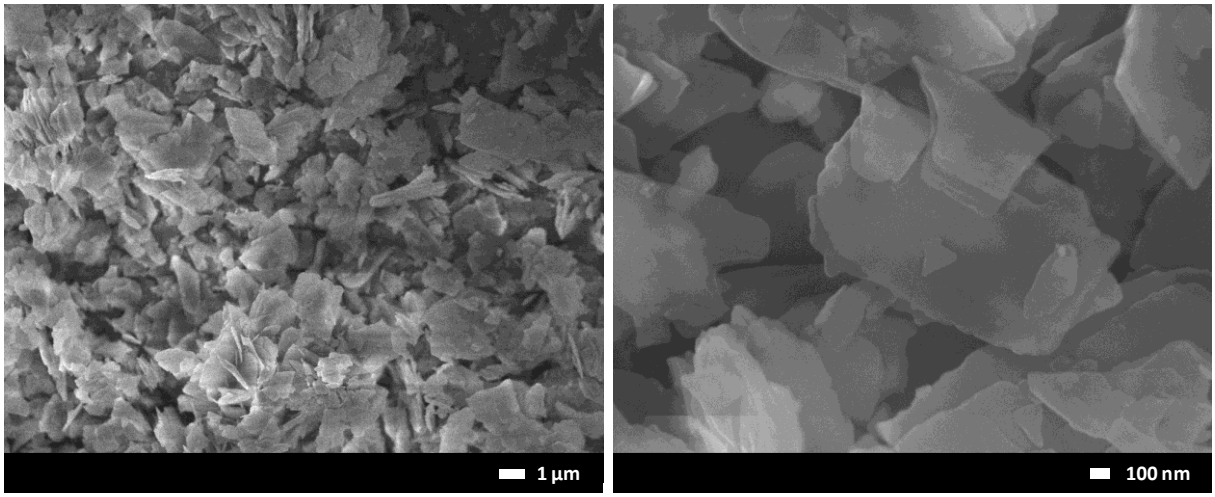
Annexe IV Figure 4 : Spectre RMN liquide ^{1}H caractéristique du composé DADCBQ-COOEt mesuré dans le DMSO-d_6



Annexe IV Figure 5 : Spectre FTIR caractéristique du composé DADCBQ-COOEt (pastille de KBr)



Annexe IV Figure 6 : Courbes de TG-DSC couplées caractéristiques du composé DADCBQ-COOEt enregistrées sous argon avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}



Annexe IV Figure 7 : Clichés obtenus par MEB montrant la morphologie du composé DADCBQ-COOEt

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

Titre : De la conception de matériaux d'électrode organiques innovants à leur intégration en batteries « tout organique »

Mots clés : Synthèse organique, matériaux organiques lithiés, batteries « tout organique », batteries Lithium-ion, batteries Anion-ion.

Résumé : Répondre aux besoins croissants en termes de stockage électrochimique sans épuiser les ressources naturelles exige de promouvoir des technologies de batteries en rupture à la fois efficientes mais aussi à faible impact au plan environnemental. La conception de batteries organiques pourrait s'avérer être une partie de la solution. En effet, la richesse de la chimie organique offre une multitude de possibilités pour développer des matériaux d'électrode innovants à partir d'éléments abondants et peu coûteux. Près de 40 ans après la découverte des polymères conducteurs, des batteries Li-organiques offrent maintenant d'intéressantes performances en cyclage. Pourtant, la synthèse de matériaux organiques lithiés électroactifs à haut-potentiel ainsi que celle de matériaux organiques de type *p* électroactifs à bas potentiel se sont avérées assez complexes et par conséquent, très peu d'exemples de cellules « tout organique » existent.

Au cours de ce travail de recherche, nous avons mis en lumière une approche chimique originale consistant à perturber la structure électronique de l'entité organique électroactive (modulation des effets inductifs) au moyen d'un cation spectateur faiblement électropositif ce qui conduit à une augmentation significative du potentiel redox des matériaux d'électrodes organiques lithiés déjà connus. Cette découverte nous a permis de développer une batterie Li-ion « tout organique » capable d'offrir une tension de sortie d'au moins 2,5 V sur plus de 300 cycles. Ensuite, nous avons cherché à concevoir des matériaux de type *p* capables de fonctionner à bas potentiel et ainsi élaboré des batteries Anion-ion « tout organique ». Enfin, une étude préliminaire d'une nouvelle famille de composés potentiellement bipolaires au plan redox (intégration de centres redox de type *n* et de type *p*) a également été réalisée.

Title : From the design of innovative organic electrode materials to their integration in all organic batteries

Keywords: Organic synthesis, lithiated organic materials, all-organic batteries, Lithium-ion batteries, Anion-ion batteries

Abstract: Meeting the ever-growing demand for electrical storage devices, without depleting natural resources, requires both superior and “greener” battery technologies. Developing organic batteries could well provide part of the solution since the richness of organic chemistry affords us a multitude of avenues for uncovering innovative electrode materials based on abundant, low-cost chemical elements. Nearly 40 years after the discovery of conductive polymers, long cycling stability in Li-organic batteries has now been achieved. However, the synthesis of high-voltage lithiated organic cathode materials and the synthesis of low-voltage *p* type organic anode materials is still rather challenging, so very few examples of all-organic cells currently exist.

Herein, we first present an innovative approach consisting in the substitution of spectator cations and leading to a significant increase of the redox potential of lithiated organic electrode materials thanks to an inductive effect. These results enable developing an all-organic Li-ion battery able to deliver an output voltage above 2.5 V for more than 300 cycles. We then design two *p* type organic electrode materials able of being charged at low potentials for developing all-organic Anion-ion batteries able to deliver an output voltage at least 1.5 V. Finally, we present a preliminary study of a new family of potentially bipolar compounds.