UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE : EMSTU

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E)

THÈSE présentée par :

Refka EL OUESLATI

soutenue le : **12 Décembre 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Électrochimie

Conception et développement de nouveaux matériaux d'électrodes de type-n pour batteries Lithium-ion

THÈSE dirigée par :

M. ABARBRI Mohamed	Professeur, Université de Tours

RAPPORTEURS :

M. LEPRETRE Jean-Claude	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble 1
M. MELLAH Mohamed	Professeur, Université Paris-Saclay

JURY : ***(directeurs, rapporteurs, examinateurs)***

M. LEPRETRE Jean-Claude	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble 1
M. MELLAH Mohamed	Professeur, Université Paris-Saclay
M. HUDHOMME Piétrick	Professeur, Université d'Angers (Président de jury)
M. TRAN VAN François	Professeur, Université de Tours
M. JISMY Badr	MCF, Université de Tours
M. ABARBRI Mohamed	Professeur, Université de Tours
M. LEMORDANT Daniel (Invité)	Professeur émérite, Université de Tours

Remerciements

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

Je remercie tout particulièrement M. Mohamed Mellah, Professeur à l'Université Paris-Saclay, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, ainsi que M. Jean-Claude Lepretre, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en tant que rapporteur. Je leur témoigne toute ma reconnaissance et mon respect. Mes remerciements vont également à M. Piétrick Hudhomme, Professeur à l'Université d'Angers, et à M. François Tran Van, Professeur à l'Université de Tours, pour avoir accepté de participer à ce jury et d'examiner ce travail de thèse. Merci à tous pour l'intérêt que vous avez porté à ce projet et pour l'engagement avec lequel vous l'avez évalué. Ce fut un réel plaisir, ainsi qu'un défi, de soutenir cette thèse devant vous.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Mohamed Abarbri, Professeur à l'Université de Tours et directeur de cette thèse, ainsi qu'à M. Badr Jismy, Maître de conférences à l'Université de Tours, pour leur encadrement et leurs conseils scientifiques. Vos idées innovantes ont été essentiels à l'avancement de ce projet, et j'ai beaucoup appris à vos côtés au cours de ces quatre années. Merci également pour votre aide précieuse lors de la rédaction des articles.

Je souhaite également remercier toutes les personnes, internes et externes au laboratoire, qui ont contribué à ce projet. En particulier, Daniel Lemordant, Fouad Ghamouss, Benjamin Flamme, Pierre-Ivan Raynal, François Tran Van, Meriem Anouti et Cécile Autret pour leur collaboration, leurs conseils avisés et leur soutien constant. J'ai énormément appris de chacun d'entre vous, et votre implication a été cruciale dans la réussite de ce travail.

Un grand merci aussi à tous les membres du laboratoire, qu'ils soient permanents ou non, pour leur disponibilité et leur efficacité, qui ont grandement facilité mon travail. Mes collègues et amis, Hana, Abir, Sakina, Walaa, Houria, Ghada, Jasmine, Tu, Abdel Karim, Chalal et Hamza, je vous remercie pour les moments agréables partagés et votre générosité. Votre présence a été un véritable soutien tout au long de cette aventure.

Enfin, je ne saurais oublier ma famille, dont l'amour et le soutien inconditionnel m'ont permis de mener à bien ce travail. Je suis particulièrement reconnaissante envers mes parents, Abdel

Karim et Najet, ainsi que mes frères Rafik, Wassim et Rached, et ma petite sœur Ameni. Merci pour votre confiance et vos encouragements constants. Papa, Maman, c'est grâce à vous que j'ai appris la persévérance, le courage et l'importance de croire en soi. Je vous en serai éternellement reconnaissante.

Je tiens également à remercier ma belle-famille : Saida, Salah, Amina, Bilel, Mayar, Miral, Amin, Samya, Aida, ainsi que mon conjoint Hamza. Votre soutien, votre amour et votre présence à mes côtés m'ont apporté le réconfort et la motivation nécessaires pour franchir cette étape.

À vous tous, un immense merci !

Productions scientifiques

I. Publications :

1. **EL Oueslati, R**.; Jismy, B.; Flamme, B.; Leclerc, N.; Ghamouss, F.; Abarbri, M. A Redox-Active Porous Polymer Based on Poly(Imide-Triazine) as a High-Performance Cathode for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2024**, 12 (26), 15866-15873. https://doi.org/10.1039/D4TA00221K.

2. **EL Oueslati, R**.; Jismy, B.; Abarbri, M. New Conjugated Porous Polypyrazine-Triazine Isomers as Promising Anode Materials for Fast and Stable Lithium Storage. **2024**. En préparation.

3. **El Oueslati, R**.; Jismy, B.; Abarbri, M. A Novel Anthraquinone-Containing Poly(Benzoquinone) Derivatives as High-Capacity and Stable Organic Cathode for Lithium Storage. **2024**. En préparation.

II. Congrès Internationaux:

A. Présentation orale :

1. **EL Oueslati, R**.; Jismy, B.; Flamme, B.; Ghamouss, F.; Abarbri, M. Adjusting the Electrochemical Properties of Organic Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries. **ECDS** (Emerging Concepts & Design for Sustainability), Villers-sur-Mers, France, 8-11 octobre 2023.

B. Posters :

1. **EL Oueslati, R**.; Jismy, B.; Ghamouss, F.; Abarbri, M. New Conjugated Porous Polypyrazine-Triazine Isomers as Promising Anode Materials for Fast and Stable Lithium Storage. **LiBD** (Lithium Battery Discussions "Electrode Materials"), Arcachon, France, 18-23 juin 2023.

2. **EL Oueslati, R**.; Jismy, B.; Ghamouss, F.; Abarbri, M. Micro-Mesoporous Conjugated Polymer Based on Poly (Imides-Triazine) as a High-Performance Organic Li-Ion Battery Cathode. **ELECMOL** (International Conference on Molecular Electronics), Lyon, France, 29 novombre-2 décembre 2021.

Abréviations/Acronymes

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
AQ	Anthraquinone
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATR	Réflectance Totale Atténuée
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
BQ	Benzoquinone
CNT	Nanotubes de carbone (Carbon nanotubes)
COF	Réseaux organiques covalents **(**Covalent organic frameworks)
Csp	Carbone super P
CTF	Structures covalentes triazine (Covalent Triazine Frameworks)
DAAQ	Diaminoanthraquinone
DCBQ	2,5-dichloro-1,4-benzoquinone
DCP	Dichloropyrazine
DME	1,2-Diméthoxyethane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOL	1,3-Dioxolane
DRX	Diffraction des Rayons X sur poudre
EDS	Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
GCPL	Cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
HK	Méthode de Horvath-Kawazoe
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée (highest occupied molecular orbital)
LCO	Oxyde de cobalt lithié, $LiCoO_2$,
LFP	Phosphate de fer lithié, $LiFePO_4$
Li-ion	Lithium-ion
LiTFSI	Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
LMO	Oxyde de manganèse lithié, $LiMn_2O_4$
LNO	Oxyde de nickel lithié, $LiNiO_2$
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest unoccupied molecular orbital)
MA	Matière active
MA	Mélamine
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Ni-Cd	Nickel-cadmium
Ni-MH	Nickel-métal hydrure
NLDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité non locale
NMC	Oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
NTCDA	Dianhydride 1,4,5,8- naphtalènetétracarboxylique (NTCDA)
PANQ	Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone)
PAQI	Poly(anthraquinonyl imide)s
PAQS	Polyanthraquinone sulfide

PBA	Poly(Benzoquinone-Anthraquinone)
PBQS	Poly(benzoquinonyl sulfide)
PIT	Poly(Imide-Triazine)
PMDA	Dianhydride pyromellitique
PPT	Poly(Pyrazine-Triazine)
PTCDA	Perylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTO	Pyrene-4,5,9,10- tetraone
PVdF	Polyfluorure de vinylidène
% R.C	Pourcentage de résidu carboné à 800°C
R_{ct}	Résistance de transfert de charge
rGO	Oxyde de graphène réduit rGO
R_s	Résistance de l'électrolyte
S_{BET}	Surface spécifique BET
SEI	Solid-Electrolyte Interphase (Interface Solide-Electrolyte)
TAPA	Tris(4-aminophényl)amine
$T_{5\%}$	Température à 5% de perte de masse
T_{max}	Température de maximum de perte de masse
TCBQ	Tétrachloro-1,4-benzoquinone
V_{mes}	Volume mésoporeux
V_{mic}	Volume microporeux
V_P	Volume poreux total
XPS	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Etat de l'art 8

I.1 Les accumulateurs Li-ion 10
I.1.1 Historique des accumulateurs 10
I.1.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs Li-ion 11
I.1.3 Grandeurs caractéristiques 13
I.1.4 Les principaux matériaux d'électrode positive 14
I.1.4.1 Les oxydes de type lamellaire 15
I.1.4.2 Les oxydes de type spinelle 16
I.1.4.3 Les oxydes de type olivine 16
I.1.4.4 Les oxydes de type tavorite 17
I.1.5 Les principaux matériaux d'électrode négative 17
I.1.5.1 Les matériaux d'intercalation 17
I.1.5.2 Les matériaux d'alliage 18
I.1.5.3 Les matériaux de conversion 19

I.2 Matériaux organiques : Une alternative aux électrodes inorganiques 19
I.2.1 Bref historique 19
I.2.2 Avantages et défis 20
I.2.3 Principes de fonctionnement 23
I.2.4 Exigences pour la performance électrochimique 24

I.3 Polymères organiques de type-n 26
I.3.1 Polymères à base de carbonyle 26
I.3.1.1 Polyquinones 28
I.3.1.2 Polyimides 34
I.3.1.3 Polycétones 38
I.3.2 Polymères à base d'imine 40
I.3.3 Autres fonctions électroactives 42

I.4 Positionnement de mes travaux de thèse 44

Chapitre II : Étude comparative des isomères de poly(pyrazine-triazine) comme matériaux d'électrode négative de type-n 47

II.1 Introduction 49

II.2 Synthèse et caractérisation 49

II.2.1 Synthèse 49

II.2.2 Caractérisation 50

II.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier 50

II.2.2.2 Analyse thermogravimétrique 51

I.2.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre 53

II.2.2.4 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie 53

I.2.2.5 Microscopie électronique à balayage 54

II.2.2.6 Manométrie d'adsorption d'azote 55

II.3 Propriétés électrochimiques 58

II.3.1 Test de solubilité 58

II.3.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique 58

II.3.3 Caractérisation par cyclage galvanostatique 60

II.3.4 Cinétique de la réaction électrochimique 64

II.4 Conclusion 69

II.5 Annexe 70

Chapitre III : Étude de poly(imides-triazine) en tant que matériaux d'électrode positive de type-n 74

III.1 Introduction 76

III.2 Synthèse et caractérisation 77

III.2.1 Synthèse 77

III.2.2 Caractérisation 78

III.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier 78

III.2.2.2 Analyses élémentaires 79

III.2.2.3 Analyse thermogravimétrique 80

III.2.2.4 Diffraction des rayons X sur poudre 80

III.2.2.5 Manométrie d'adsorption d'azote 82

III.2.2.6 Microscopie électronique à balayage 83

III.3 Propriétés électrochimiques 84
III.3.1 Test de solubilité 84
III.3.2 Étude de différents papiers de carbone 85
III.3.2.1 Composition des différents types de papier carbone 86
III.3.2.2 Propriétés des différents types de papier carbone 87
III.3.2.3 Analyse de la morphologie de surface des différents types de papier carbone 90
III.3.2.4 Analyse élémentaire des différents types de papier carbone 91
III.3.2.5 Étude de l'effet des différents types de papier carbone sur la performance électrochimique du PIT 93
III.3.3 Caractérisation électrochimique de PIT 95
III.4 Conclusion 104
III.5 Annexe 106
Chapitre IV : Étude comparative des polymères poly(benzoquinone-anthraquinone) (1D) et leur analogue (2D) en tant que matériaux d'électrodes positives de type-n 110
IV.1 Introduction 112
IV.2 Synthèse et caractérisation 112
IV.2.1 Synthèse 112
IV.2.2 Caractérisation 113
IV.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier 113
IV.2.2.2 Analyse thermogravimétrique 114
IV.2.2.3 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie 115
IV.2.2.4 Manométrie d'adsorption d'azote 115
IV.2.2.5 Microscopie électronique à balayage 117
IV.3 Propriétés électrochimiques 118
IV.3.1 Test de solubilité 119
IV.3.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique 119
IV.3.3 Caractérisation par cyclage galvanostatique 121
IV.3.4 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique 125
IV.3.5 Processus de stockage électrochimique 126
IV.3.6 Contributions capacitive et faradique 127
IV.3.7 Diagramme de Ragone 129

IV.4 Conclusion 130

IV.5 Annexe 131

Chapitre V : Partie expérimentale 136

V.1 Protocoles expérimentaux 138
V.1.1 Synthèse de 2,5-poly(pyrazine-triazine) 138
V.1.2 Synthèse de 2,3-poly(pyrazine-triazine) 138
V.1.3 Synthèse de 2,6-poly(pyrazine-triazine) 139
V.1.4 Synthèse de poly(imide-triazine) PIT 139
V.1.5 Synthèse de poly(benzoquinone-anthraquinone) PBA-1 140
V.1.6 Synthèse de poly(benzoquinone-anthraquinone) PBA-2 141

V.2 Techniques expérimentales 142
V.2.1 Caractérisations physico-chimiques 142
V.2.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 142
V.2.1.2 Analyses élémentaires 142
V.2.1.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG) 142
V.2.1.4 Manométrie d'adsorption d'azote 142
V.2.2 Caractérisations structurales 142
V.2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 143
V.2.2.2 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie (EDS) 143
V.2.2.3 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX) 143
V.2.3 Caractérisations électrochimiques 143
V.2.3.1 Préparation des électrode composites 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT 143
V.2.3.2 Préparation des électrode composites PIT, PBA-1 et PBA-2 144
V.2.3.3 Préparation des électrode de carbone Super P 145
V.2.3.4 Cellules électrochimiques 145

Conclusion générale et perspectives 148

Références bibliographiques 153

Introduction générale

La consommation d'énergie a augmenté rapidement au cours des dernières décennies, principalement en raison de la croissance démographique mondiale et de l'amélioration des niveaux de vie. Aujourd'hui, les combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon, etc.) restent la principale source d'énergie. Cependant, cette production massive pose de graves problèmes environnementaux. En plus de l'épuisement progressif de ces ressources, malgré la découverte récente de nouvelles réserves pétrolières, leur exploitation génère une pollution significative et contribue largement aux émissions de gaz à effet de serre, notamment le CO_2, qui joue un rôle crucial dans le réchauffement climatique. Ce réchauffement peut entraîner des déséquilibres locaux, comme des précipitations hors saison ou des sécheresses prolongées, ainsi que des effets globaux tels que la fonte des glaciers, la montée du niveau des mers et la désertification de vastes régions. Le dernier rapport de l'Organisation météorologique mondiale (OMM) confirme que 2023 a été l'année la plus chaude depuis le début des relevés il y a 174 ans, avec une température moyenne mondiale à la surface de 1,45 °C (± 0,12 °C), dépassant les précédents records annuels de chaleur, notamment ceux de 2016 (1,29 ± 0,12 °C) et de 2020 (1,27 ± 0,13 °C) **(Figure 1)**.[1]

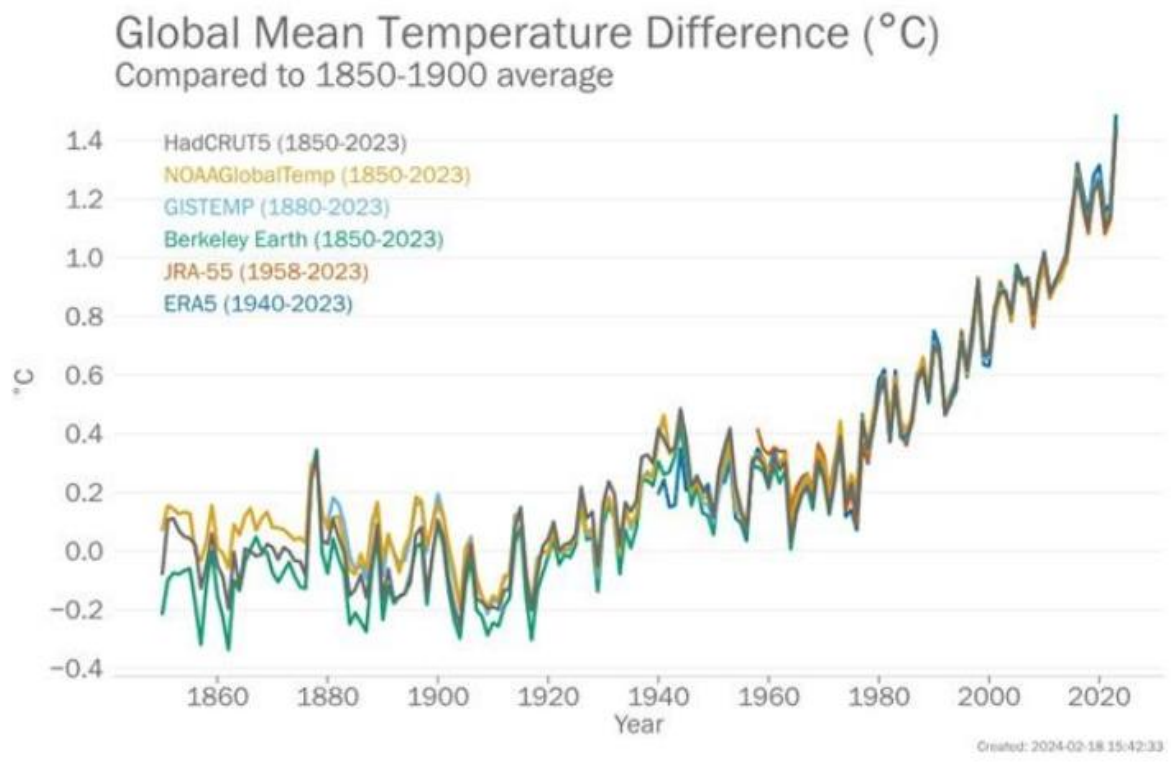


Figure 1 : La différence de la température moyenne mondiale annuelle pour la période allant de 1850 à 2023 [1]

Face à ces constats alarmants, réduire les émissions de CO_2 de 43 % par rapport aux niveaux de 2019 d'ici 2030 pour limiter le réchauffement à 1,5 °C est l'un des plus grands défis de ce siècle, conformément aux objectifs des 200 pays participants à la COP28 à Dubaï, aux Émirats arabes unis.[2]

Dans ce contexte, il devient crucial de se tourner vers des sources d'énergie moins polluantes et renouvelables, comme l'éolien, le solaire et la biomasse. Cependant, ces énergies sont fortement intermittentes en raison de leur dépendance à des facteurs atmosphériques, tels que la lumière solaire et le vent, qui sont difficiles à prévoir et à contrôler. Par conséquent, il est essentiel de développer des systèmes de stockage d'énergie efficaces pour répondre à la demande. Parmi les technologies de stockage disponibles, le stockage de l'énergie par voie électrochimique est l'une des plus étudiées. Les accumulateurs, en particulier, offrent des performances de stockage intéressantes pour les applications stationnaires et de transport.

Actuellement, dans le domaine du transport, la technologie lithium-ion (Li-ion) est considérée comme le meilleur compromis en termes de densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$) et de densité de puissance massique ($W.kg^{-1}$), surpassant d'autres technologies de stockage telles que le plomb-acide, le nickel-cadmium (Ni-Cd) et le nickel-métal hydrure (Ni-MH) **(Figure 2)**.[3]

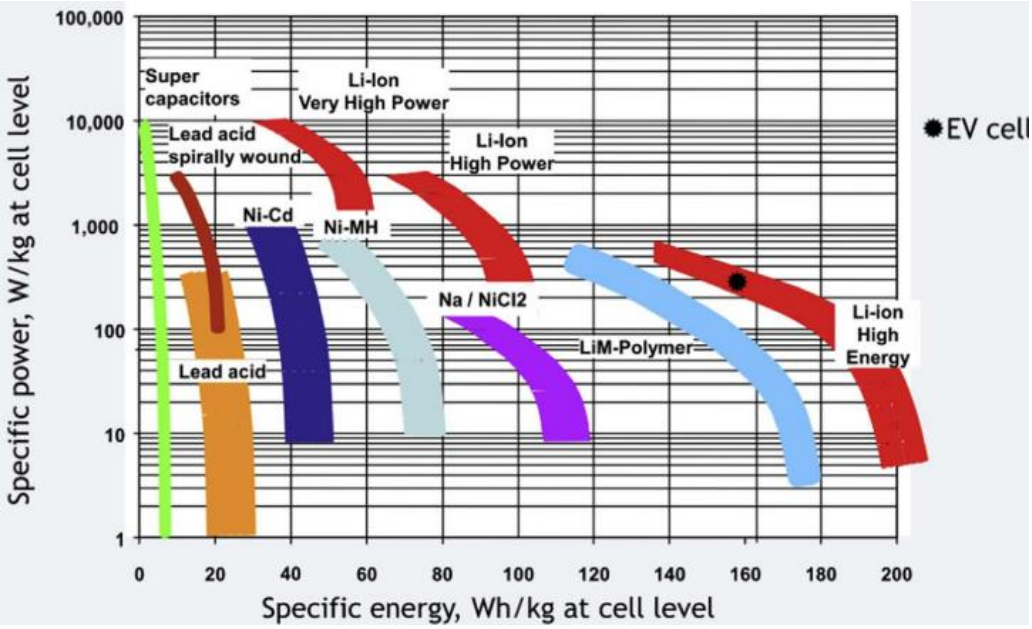


Figure 2 : Comparaison des technologies d'accumulateurs selon leur densité d'énergie massique et densité de puissance massique [3]

Cependant, la technologie actuelle des batteries lithium-ion (Li-ion) présente plusieurs inconvénients. Elle repose sur des matériaux inorganiques dont l'approvisionnement en matières premières et la localisation géographique posent des problèmes, surtout face à la demande croissante pour les systèmes de stockage d'énergie. De plus, certains de ces matériaux sont toxiques, ce qui complique leur recyclage. Les coûts de fabrication et l'empreinte carbone associés à cette technologie sont également élevés.[4–6] À l'avenir, ces coûts élevés et les impacts écologiques des matériaux utilisés pourraient devenir des obstacles majeurs à la production en masse de batteries. Cela souligne l'importance de trouver des solutions plus durables pour répondre aux besoins de notre société et des générations futures.

Pour contourner ces limitations, certains groupes de recherche se tournent vers des matériaux organiques. Ces composés, constitués d'éléments naturellement abondants tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre, peuvent également être dérivés de ressources renouvelables telles que la biomasse. Ils sont considérés comme des candidats prometteurs pour la fabrication de batteries à faible empreinte environnementale. De plus, la diversité de la chimie organique, en termes de méthodes et de techniques de synthèse, offre de nombreuses possibilités pour concevoir des matériaux organiques électroactifs.[7–11]

Dans ce contexte, cette thèse, réalisée au sein du laboratoire PCM2E (Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie), se concentre sur le développement de nouveaux matériaux organiques performants pour une utilisation comme électrodes positives et négatives. L'étude se développera en cinq chapitres.

Le premier chapitre présentera des généralités sur les batteries lithium-ion. Il abordera ensuite les matériaux d'électrodes organiques, en couvrant leur historique, leur intérêt, leurs problèmes, leur principe de fonctionnement et leurs exigences de performance électrochimique. Enfin, il décrira les différentes familles de polymères organiques de type-n utilisés comme électrodes positives et négatives telles que les polyquinones, les polyimines, etc.

Le deuxième chapitre portera sur trois polymères isomères basés sur la triazine et la pyrazine pour les électrodes négatives. La synthèse de ces polymères sera discutée, ainsi que l'effet de l'isomérisation sur les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques de ces matériaux.

Le troisième chapitre sera dédié à la synthèse, aux propriétés physico-chimiques et structurales, ainsi qu'aux propriétés électrochimiques d'un polymère à base de triazine et de diimide pyromellitique pour les électrodes positives. Nous examinerons également l'effet de

différents collecteurs de courant en papier de fibres de carbone sur les performances électrochimiques.

Le quatrième chapitre explorera deux polymères à base de benzoquinone et d'anthraquinone, structurés en 1D et 2D, pour les électrodes positives. La synthèse de ces polymères sera abordée, ainsi que l'effet de la structuration en 1D et 2D sur les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques de ces matériaux.

Enfin, le dernier chapitre présentera les différents protocoles et techniques expérimentales développés au cours de ce travail de thèse.

Chapitre I : Etat de l’art

I.1 Les accumulateurs Li-ion

I.1.1 Historique des accumulateurs

Une pile, ou générateur primaire, est un système électrochimique dont les réactions sont irréversibles. Par conséquent, elle ne peut délivrer l'énergie électrochimique stockée qu'une seule fois. En revanche, un générateur secondaire, ou accumulateur, est un système électrochimique rechargeable capable de se charger et de se décharger grâce à des réactions électrochimiques réversibles se produisant aux électrodes.

Les générateurs électrochimiques existent depuis plus de 200 ans, depuis la découverte de la première pile par Alessandro Volta en 1799 **(Figure I.1)**.[12,13] Cette pile fonctionne en empilant alternativement 24 groupes de rondelles de cuivre et de zinc, séparées par un carton imbibé d'eau salée (saumure) jouant le rôle d'électrolyte. C'est cette structure par empilement qui est à l'origine du mot « pile ». En 1836, John Daniell inventa la pile qui porte aujourd'hui son nom, la pile Daniell. Elle est constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc (électrode négative) et d'une lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre (électrode positive). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium, KCl) qui sert à équilibrer les charges. Puis, en 1867, Georges Leclanché inventa la pile Leclanché, où l'électrode de cuivre de la pile Daniell fut remplacée par du dioxyde de manganèse, une technologie encore utilisée dans certains systèmes de batteries primaires aujourd'hui.[12,14]

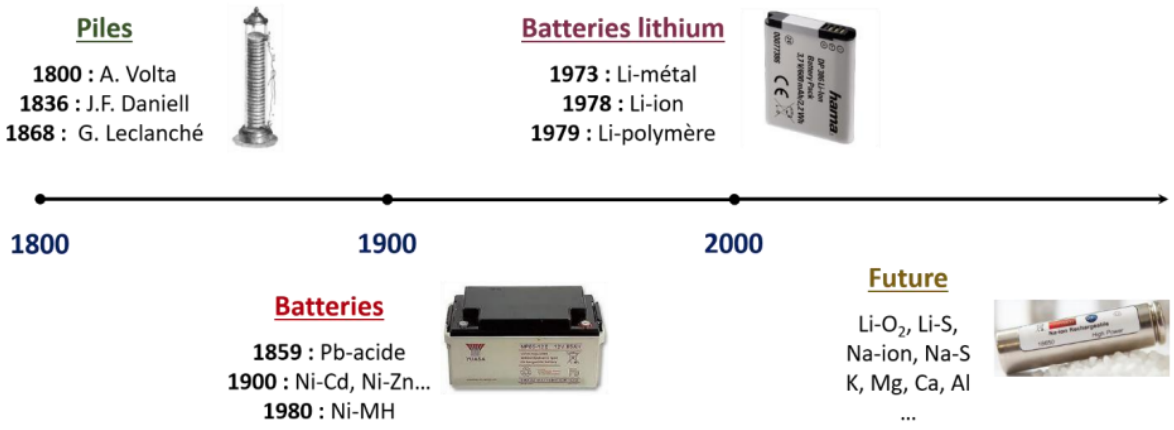


Figure I.1 : Évolution des générateurs électrochimiques[15]

En 1859, Gaston Planté réalisa le premier accumulateur au plomb, constitué de deux feuilles de plomb enroulées en spirale et plongées dans une solution d'acide sulfurique. Camille Faure

perfectionna ce système en 1880, permettant ainsi la création du premier accumulateur industrialisé.[12,14] Dans les années 1900, d'autres accumulateurs secondaires furent développés. En 1899, Waldemar Jüngner inventa l'accumulateur Ni-Cd (nickel-cadmium). En 1901, Thomas Edison remplaça le cadmium toxique par le fer, et ce modèle domina jusqu'en 1920. Enfin, en 1970, le cadmium fut remplacé par des hydrures métalliques pour créer les accumulateurs Ni-MH (nickel-métal hydrure), qui ne furent commercialisés qu'à partir de 1990.[12,14]

Le concept des générateurs au lithium a émergé dès 1949, grâce à J. Hajek, qui proposa d'utiliser du lithium métallique comme matériau pour l'électrode négative des accumulateurs électrochimiques. Le lithium est particulièrement intéressant en raison de ses propriétés uniques, notamment sa faible masse molaire (6,941 $g.mol^{-1}$) et sa faible densité (0,534 $g.cm^{-3}$), ainsi que son potentiel redox très bas (-3,045 V vs. ENH). Ces caractéristiques lui confèrent une capacité gravimétrique élevée de 3860 $Ah.kg^{-1}$, faisant de lui un matériau idéal pour les électrodes négatives des accumulateurs.[16]

Ce n'est qu'en 1970 que le premier accumulateur au lithium a vu le jour, constitué d'une électrode positive en TiS_2 (ou MoS_2) permettant l'intercalation du lithium.[17–19] Cependant, cette configuration a rapidement révélé des problèmes de sécurité. Pendant les cycles de charge/décharge, le lithium métallique tend à se redéposer sur lui-même, formant des structures dendritiques.[20] Ces dendrites peuvent percer le séparateur et atteindre l'électrode positive, provoquant un court-circuit interne. Ce phénomène augmente la température de la batterie, avec un risque potentiel d'inflammation ou d'explosion.[21,22] Dans les années 1980, des solutions ont été développées pour résoudre ce problème. D.W. Murphy et B. Scrosati ont été les premiers à proposer une alternative en remplaçant le lithium métallique par un matériau capable d'intercaler le lithium, servant ainsi d'électrode négative.[23,24] Cette approche a marqué le début de l'accumulateur Li-ion. Par abus de langage, le terme « batterie Li-ion » est utilisé à la place d'accumulateur Li-ion dans ce manuscrit.

I.1.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs Li-ion

Un accumulateur Li-ion se compose d'une électrode positive (à haut potentiel) et d'une électrode négative (à bas potentiel), séparées physiquement par un séparateur poreux pour éviter les courts-circuits internes. Les électrodes et le séparateur sont immergés dans un électrolyte liquide, qui assure le transport des ions Li^+ et maintient l'électroneutralité du système. L'électrode positive est généralement constituée d'un oxyde métallique lithié ($LiMO_2$), tandis

que l'électrode négative est faite de graphite. Ces deux matériaux lamellaires permettent l'intercalation et l'extraction du lithium.

Le fonctionnement des batteries Li-ion repose sur des réactions d'oxydoréduction, qui sont des réactions chimiques mettant en jeu des transferts d'électrons. Lors de la charge d'un accumulateur $LiMO_2$/graphite, un générateur fournit de l'énergie électrique au système, permettant aux ions lithium de de s'extraire de l'électrode positive $LiMO_2$ par une réaction d'oxydation **(équation I.1)**. Ces ions migrent ensuite au travers de l'électrolyte pour s'intercaler entre les feuillets de l'électrode négative graphite **(équation I.2) (Figure I.2)**. Pendant la décharge, le processus inverse se produit : les ions lithium se réinsère dans la structure lamellaire de l'électrode positive $LiMO_2$, entraînant un flux d'électrons dans le circuit externe et générant ainsi un courant électrique.

Les équations mises en jeu lors du cyclage sont :

$$LiMO_2 \rightleftharpoons Li_{(1-x)}MO_2 + xLi^+ + xe^- \quad \textbf{Équation I.1}$$

$$6C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xC_6 \quad \textbf{Équation I.2}$$

Charge/Décharge

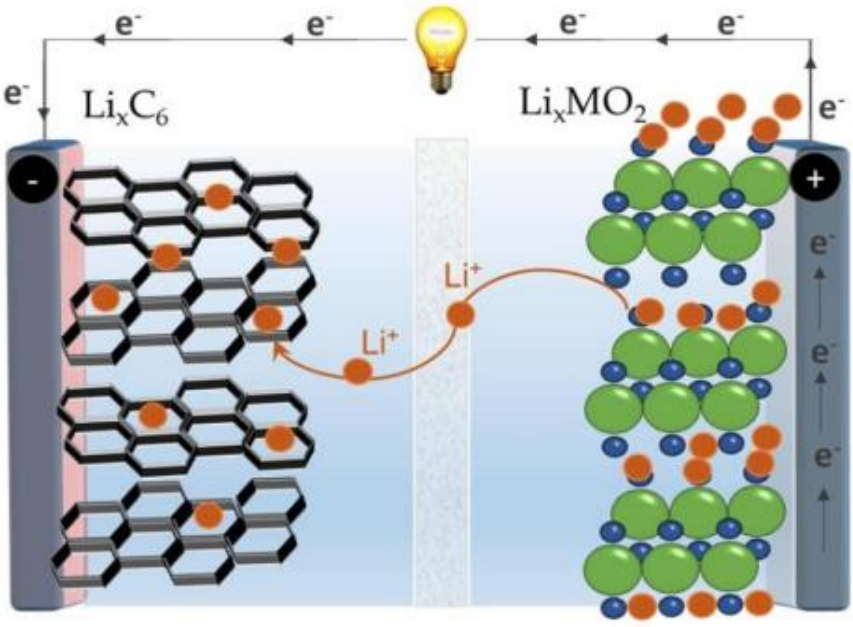


Figure I.2: Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion lors du processus de la charge[25]

I.1.3 Grandeurs caractéristiques

Après avoir abordé le fonctionnement général des accumulateurs, nous allons maintenant développer les principales grandeurs qui les caractérisent.

a. Tension

La tension, ou potentiel de travail moyen délivré par un système, représente la différence de potentiel entre les électrodes positive et négative. Elle est exprimée en volts (V).

b. Capacité

La capacité massique ou volumique (Q), exprimée en $Ah \cdot kg^{-1}$ ou en $Ah \cdot L^{-1}$, correspond à la quantité d'électrons échangée lors des réactions électrochimiques par unité de masse ou de volume. Elle indique la quantité d'électricité que le système peut fournir.

c. Densité d'énergie massique ou volumique

La densité d'énergie massique ou volumique est la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume. Elle est exprimée en $Wh \cdot kg^{-1}$ pour la densité d'énergie massique et en $Wh \cdot L^{-1}$ pour la densité d'énergie volumique. Elle se calcule par le produit de la capacité (Q) et de potentiel de travail moyen délivré par le système (V) : $E = Q \times V$.

d. Densité de puissance massique ou volumique

La densité de puissance massique ou volumique (W) représente la quantité de puissance que l'accumulateur peut délivrer par unité de masse ou de volume, exprimée en $W \cdot kg^{-1}$ ou en $W \cdot L^{-1}$. La puissance (P) est définie comme l'énergie (E) délivrée par unité de temps (t) : $P = E / t$. La densité de puissance d'un accumulateur Li-ion détermine à quelle vitesse il peut délivrer son énergie stockée. Elle est liée à la rapidité des échanges et dépend de paramètres intrinsèques de l'accumulateur, tels que la conductivité électronique et ionique des matériaux utilisés ainsi que la conductivité ionique de l'électrolyte.

e. Cyclabilité

La cyclabilité correspond au nombre de cycles de charge/décharge qu'un accumulateur peut effectuer sans perdre plus d'un certain pourcentage de sa capacité initiale, généralement défini comme 80 % de cette capacité.

f. Efficacité coulombique

L'efficacité coulombique, exprimée en pourcentage, est définie comme le rapport entre la capacité stockée dans l'accumulateur lors de la charge et la capacité récupérée lors de la décharge. Elle reflète la réversibilité des réactions électrochimiques dans le système. Une valeur inférieure à 100 % indique une perte irréversible, c'est-à-dire une charge qui n'est pas restituée par le système. Si une batterie pouvait restituer parfaitement toute l'énergie qui lui a été fournie lors de la charge, son efficacité coulombique serait de 100 %. Cependant, en réalité, en raison de divers processus physiques et chimiques à l'intérieur de la batterie, une telle efficacité parfaite est inatteignable.

g. Autodécharge

L'autodécharge est la perte de capacité d'une cellule en fonction du temps lorsque celle-ci n'est pas utilisée.

I.1.4 Les principaux matériaux d'électrode positive

Pour l'électrode positive, le choix de la chimie est vaste. Certaines technologies sont déjà commercialisées, tandis que d'autres sont encore en phase de recherche. Les matériaux de l'électrode positive sont généralement des oxydes métalliques lithiés, classés en quatre familles selon leur structure cristallographique : les oxydes de type lamellaire, les oxydes de type spinelle, les oxydes de type olivine et les oxydes de type tavorite **(Figure I.3)**.[26]

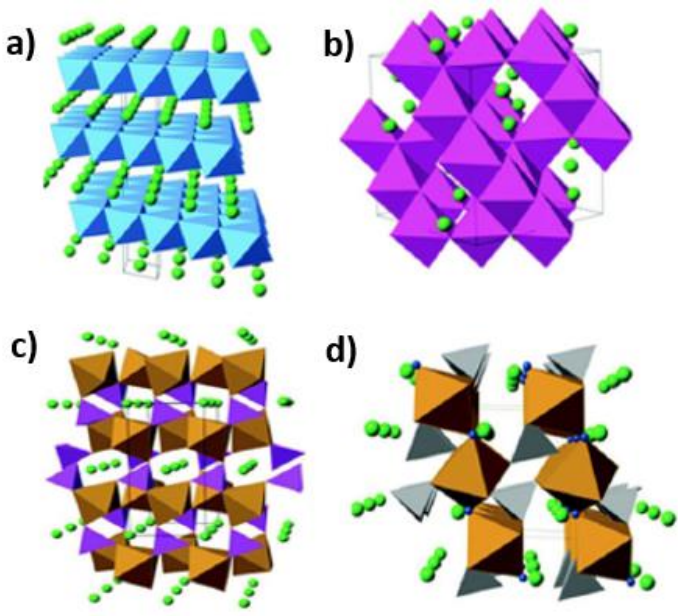


Figure I.3: Structure cristalline des matériaux d'électrodes positives. a) Oxyde lamellaire ($LiCoO_2$), b) Oxyde spinelle ($LiMn_2O_4$), c) Oxyde olivine ($LiFePO_4$) et d) Oxyde tavorite ($LiFeSO_4F$) (en vert : ions Li^+)[26]

I.1.4.1 Les oxydes de type lamellaire

Le premier oxyde lamellaire lithié à base de cobalt, LCO (oxyde de cobalt lithié, $LiCoO_2$), a été initialement proposé dans les années 1980 par l'équipe du professeur Goodenough et commercialisé en 1991 par SONY.[17,27,28] Ce matériau domine toujours le marché des appareils électroniques portables. Il présente un potentiel élevé de 3,8 V par rapport à Li^+/Li et une capacité spécifique expérimentale de 148 $mAh.g^{-1}$.[26] Cependant, son utilisation présente des inconvénients majeurs liés à son coût élevé, à la faible abondance et à la toxicité du cobalt, ainsi qu'à l'instabilité thermique du $LiCoO_2$.[29] Ces facteurs constituent des obstacles majeurs à son utilisation dans les batteries pour voitures électriques. La **Figure 1.4** illustre l'évolution chronologique de la chimie des oxydes lamellaires LCO depuis 1990.

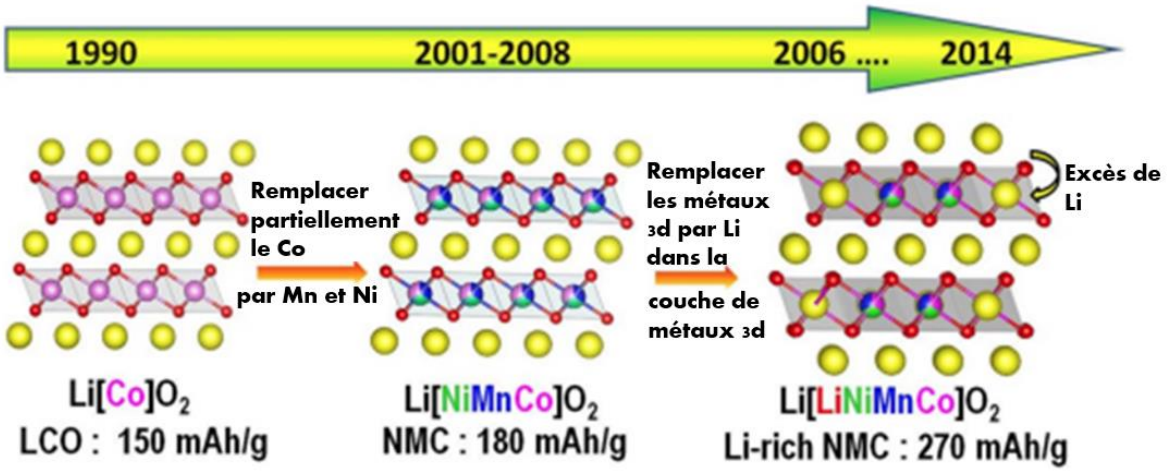


Figure I.4: Evolution chronologique de la chimie des oxydes lamellaires $LiCoO_2$[30]

De nombreuses recherches ont été menées pour remplacer totalement le cobalt par un autre métal de transition moins cher et plus disponible, comme le nickel, ce qui a donné naissance au matériau LNO (oxyde de nickel lithié, $LiNiO_2$).[31,32] Ce matériau possède une structure cristalline similaire à celle du LCO et une capacité spécifique théorique comparable de 275 $mAh.g^{-1}$. Cependant, il présente également quelques inconvénients. Contrairement au cobalt, les ions Ni^{2+} ont tendance à occuper des sites cristallographiques normalement réservés aux ions Li^+ lors de la synthèse et de la délithiation, bloquant ainsi les voies de diffusion du Li^+.[33] De plus, le LNO est encore plus instable thermiquement que le LCO.[34] Malgré plus de 20 ans de recherche, le LNO pur n'a pas encore été commercialisé.[29]

Continuons avec l'approche de substitution complète du cobalt dans les structures lamellaires. Cette fois-ci, remplaçons-le par un métal encore moins cher et moins toxique : le

manganèse, ce qui donne $LiMnO_2$. Cependant, ce matériau a été écarté en raison de sa mauvaise cyclabilité. Cette instabilité résulte de la transition progressive de sa structure lamellaire à spinelle lors de la désinsertion des ions Li^+, ainsi que de la dissolution des ions Mn^{2+} dans l'électrolyte.[26,35]

Une autre approche plus attrayante consiste à substituer une partie du cobalt par d'autres métaux tels que le nickel et le manganèse pour obtenir un oxyde complexe de type NMC (oxyde de nickel-manganèse-cobalt lithié, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$) avec une structure lamellaire.[36] Le NMC111, premier matériau de cette famille à être commercialisé, présente un excellent compromis en termes de performances, coût et sécurité. Cependant, après avoir dominé le marché pendant longtemps, il perd progressivement des parts au profit des composés NMC à plus forte teneur en nickel (NMC532, NMC622 et NMC811), qui offrent deux avantages majeurs : une teneur en cobalt réduite et une capacité spécifique élevée pouvant atteindre 180 $mAh.g^{-1}$. Toutefois, l'augmentation de la proportion de nickel accroît l'instabilité thermique du matériau.[30]

Plus récemment, une autre approche est apparue, basée sur la substitution du lithium dans les systèmes d'oxyde lamellaire NMC. Cette méthode conduit à des matériaux appelés «Li-rich NMC». Ces matériaux combinent les effets bénéfiques du nickel, du cobalt et du manganèse avec une certaine quantité de lithium dans les couches de métaux de transition, et affichent des capacités dépassant les 280 $mAh.g^{-1}$. Cependant, leur mise en œuvre dans des cellules Li-ion pratiques est entravée par une cinétique médiocre et une forte diminution de la tension lors des cycles, dont les raisons n'étaient pas clairement comprises jusqu'à récemment.[30]

I.1.4.2 Les oxydes de type spinelle

Les oxydes de formule LiM_2O_4 (M = Ti, V, Mn) ayant une structure spinelle sont rares. Parmi eux, le LMO (oxyde de manganèse lithié, $LiMn_2O_4$) a été commercialisé comme électrode positive pour les accumulateurs Li-ion, en raison de son abondance et de sa bonne stabilité thermique.[37,38] Cependant, ces matériaux souffrent d'une diminution continue de la capacité lors de cyclage à des températures élevées, en raison de la dissolution du manganèse et de la distorsion de Jahn–Teller.[39]

I.1.4.3 Les oxydes de type olivine

Les olivines sont une famille de matériaux d'électrode positive de la forme $LiMXO_4$ constitués de cations métalliques M (M = Co, Fe, Mn, ...) et d'anions polyatomiques XO_4 (X =

P, S, Mo, Si...). Parmi eux, le phosphate de fer lithié (LFP, $LiFePO_4$) est le matériau le plus attractif et commercialisé, proposé pour la première fois par l'équipe de Goodenough en 1997.[40] Ce matériau possède une capacité spécifique de 170 $mAh.g^{-1}$ et un potentiel de fonctionnement de 3,4 V vs. Li^+/Li.[41] Il présente de nombreux avantages tels qu'un faible coût, une non-toxicité, une très bonne stabilité thermique et une bonne cyclabilité.[42,43] Cependant, sa faible conductivité électronique et ionique constitue un obstacle à son utilisation dans des accumulateurs Li-ion à haute densité énergétique.

I.1.4.4 Les oxydes de type tavorite

Les structures fluorées de type tavorite, telles que $LiFeSO_4F$ (LFSF) et $LiVPO_4F$ (LVPF), sont encore à l'état de recherche.[26] $LiFeSO_4F$ est un matériau d'électrode positive intéressant en raison de son potentiel (3,7 V vs. Li^+/Li) et de sa capacité spécifique (151 $mAh.g^{-1}$). En outre, $LiFeSO_4F$ présente une meilleure conductivité ionique et électronique, et peut être économiquement avantageux car il peut être fabriqué à partir de ressources abondantes. $LiVPO_4F$, pour sa part, offre un potentiel élevé (4,2 V vs. Li^+/Li) et une capacité de 156 $mAh.g^{-1}$, mais suscite des préoccupations en raison de sa toxicité et de son impact environnemental.

I.1.5 Les principaux matériaux d'électrode négative

Les matériaux d'électrode négative peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur mécanisme de lithiation/délithiation : les matériaux d'intercalation, les matériaux d'alliage et les matériaux de conversion.[44]

I.1.5.1 Les matériaux d'intercalation

En 1983, l'électrode négative en lithium métal a été remplacée par du carbone graphite.[45] Cette substitution est principalement due au faible coût du graphite, résultant de l'abondante disponibilité de l'élément carbone. De plus, la structure du graphite ne subit qu'un changement de volume de 10 % lors de l'intercalation du lithium, ce qui lui confère une grande stabilité et une excellente tenue de cyclage.[46] Cependant, le graphite offre une faible capacité spécifique de 372 $mAh.g^{-1}$, car le maximum de lithium pouvant être intercalé est d'un atome de lithium pour six atomes de carbone (LiC_6) **(Figure I.5)**.[47] De plus, le potentiel de lithiation est inférieur à 0,2 V vs. Li^+/Li, un potentiel proche de celui du dépôt de lithium. Il est donc possible que des dendrites se forment en cas de surcharge, de charge rapide ou de cyclage à basse température de la batterie. La croissance de ces dendrites peut entraîner la perforation du séparateur, créant

ainsi un court-circuit local, avec dégagement de chaleur, emballement thermique et, dans certains cas, l'explosion de la batterie.[48]

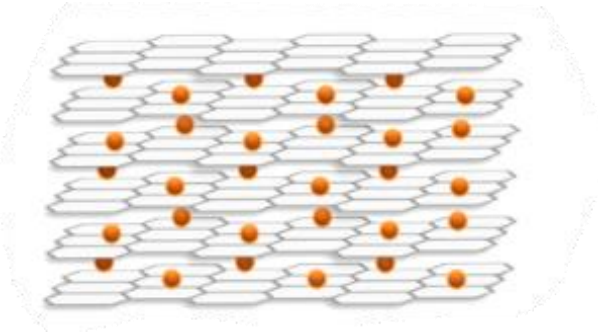


Figure I.5: Structure cristalline du graphite lithié (en orange : ions Li^+) [49]

Outre le graphite, il existe un autre matériau pour l'électrode négative à base d'oxyde de titane : le $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), de structure de type spinelle **(Figure I.6)**. Ce matériau subit un changement de volume négligeable lors de l'insertion et de l'extraction du lithium (< 1 %), ce qui garantit une excellente cyclabilité.[50,51] De plus, son potentiel d'intercalation relativement élevé (1,55 V vs. Li^+/Li) assure une meilleure sécurité de la batterie en évitant les problèmes de formation de dendrites de lithium.[51] Malgré ces avantages, ce matériau présente une conductivité électronique relativement faible (< 10^{-13} $S.cm^{-1}$) et un coefficient de diffusion des ions lithium modéré (10^{-9} – 10^{-13} $cm^2.s^{-1}$).[52,53]

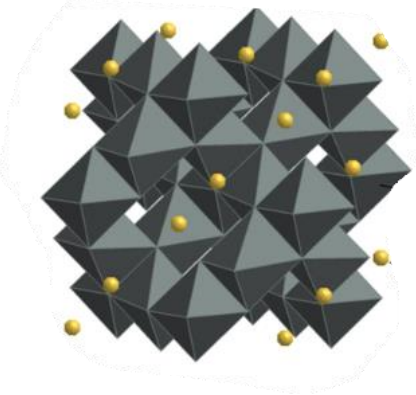


Figure I.6: Structure cristalline du $Li_4Ti_5O_{12}$ de type spinelle (en jaune : ions Li^+)[54]

I.1.5.2 Les matériaux d'alliage

Parmi l'ensemble des matériaux d'alliage utilisés comme électrode négative (Si, Ge, Sn, Sb), le silicium a reçu une attention très particulière en raison de sa capacité gravimétrique et volumétrique extrêmement élevée, de son abondance, de son faible coût et de sa non-toxicité.[55] Cependant, ce matériau souffre d'une dégradation drastique des performances électrochimiques

à cause de sa forte expansion volumique (plus de 300 %), conduisant à de très fortes contraintes mécaniques internes **(Figure I.7)**.[56] Celles-ci peuvent entrainer, la fragmentation et la pulvérisation des particules de silicium, ce qui résulte en une perte de contact électrique et une diminution de la capacité. De plus, le changement de volume peut détruire la couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase), entraînant une décomposition continue de l'électrolyte et une augmentation de la résistance de la cellule.[26]

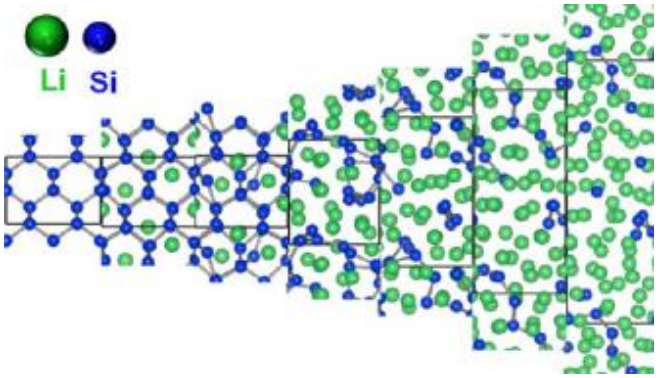


Figure I.7: Silicium lithié [57]

I.1.5.3 Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion, ayant un potentiel suffisamment bas, ont été étudiés dans une grande variété de composés, notamment les oxydes,[58] les fluorures[59] et les sulfures[60]. Les oxydes de conversion, utilisés comme électrodes négatives, se distinguent par leurs capacités spécifiques élevées de 700 à 1200 $mAh.g^{-1}$ et leurs capacités volumétriques de 4000 à 5500 $mAh.cm^{-3}$. Cependant, tout comme les électrodes négatives d'alliage, celles de conversion sont sujettes à la pulvérisation du matériau au niveau des particules, à une couche SEI instable, ainsi qu'à des changements de morphologie et de volume au niveau de l'électrode entière. Un défi supplémentaire des matériaux de conversion est leur grande hystérésis de potentiel, qui est d'environ 1 V.[61]

I.2 Matériaux organiques : Une alternative aux électrodes inorganiques

I.2.1 Bref historique

L'histoire des matériaux d'électrode organiques remonte aux années 1960, lorsqu'un composé tricarbonylé a été utilisé pour la première fois comme matériau d'électrode positive dans les batteries lithium-ion (LIB).[62] Cependant, leur développement a été freiné par une

dégradation rapide de la capacité, due à la forte solubilité des petits composés carbonylés dans les électrolytes. Dans les années 1970, de nombreux chercheurs ont exploré l'utilisation des polymères conducteurs comme matériaux d'électrode pour les LIB, en raison de leur faible solubilité dans les électrolytes.[63]

Après 1991, la recherche et le développement des matériaux d'électrode organiques ont perdu de l'élan avec la commercialisation réussie des matériaux d'électrode inorganiques, tels que la cathode en $LiCoO_2$ et l'anode en graphite, pour les LIB.[17,27,28] En conséquence, peu d'études ont été publiées jusqu'au début des années 2000. À partir de 2002, les matériaux d'électrode organiques ont regagné de l'intérêt, notamment lorsque des radicaux organiques ont été identifiés comme matériaux d'électrode positive à haute potential pour les LIB.[64]

La recherche sur les matériaux d'électrode organiques a connu un essor autour de 2008, lorsque Armand et Tarascon ont mis en avant leur importance environnementale et leur potentiel prometteur.[65]

I.2.2 Avantages et défis

Nous allons d'abord commencé par présenter les avantages :

a. Haute densité d'énergie :

Bien que le potentiel redox des électrodes organiques soit relativement faible, leur capacité théorique beaucoup plus élevée permet d'atteindre une haute densité d'énergie. Par exemple, la benzoquinone (BQ) possède une densité d'énergie théorique d'environ 1400 $Wh.kg^{-1}$, calculée à partir de son potentiel redox de 2,8 V vs. Li^+/Li et de sa capacité théorique de 496 $mAh.g^{-1}$.[66] Cette valeur est largement supérieure à celle du $LiCoO_2$ commercial, qui est de 550 $Wh.kg^{-1}$.[66]

b. Haute densité de puissance :

Les matériaux organiques possèdent des cinétiques de réaction beaucoup plus rapides que les matériaux d'intercalation inorganiques, ce qui en fait des candidats potentiels pour des électrodes à haute puissance. Par exemple, le polymère à radical nitroxyle maintient 97 % de sa capacité théorique même à un régime de 20 C dans un électrolyte aqueux.[66]

c. Diversité structurelle :

Malgré les recherches intensives sur les matériaux d'électrode inorganiques, la majorité des études se focalise sur quelques types spécifiques. Cela rend la découverte de nouveaux types d'électrodes inorganiques et l'amélioration significative des performances des batteries de plus

en plus difficiles. En revanche, les électrodes organiques présentent une vaste gamme de structures et de propriétés, offrant ainsi de nombreuses possibilités. De plus, de nombreux mécanismes redox restent encore à explorer dans ce domaine.

d. Durabilité :

Les matériaux inorganiques utilisés dans la fabrication des batteries reposent principalement sur des métaux de transition, ce qui présente plusieurs inconvénients : les sources minérales nécessaires à la production de ces matériaux sont limitées et non renouvelables, et le processus d'extraction et de production entraîne souvent divers problèmes environnementaux. En revanche, les composés organiques sont majoritairement constitués d'éléments abondants sur Terre, tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre. De plus, ils sont facilement recyclables par simple décomposition thermique à basse température, contrairement à leurs homologues inorganiques. Certains de ces composés peuvent même être directement extraits ou synthétisés à partir de biomasse et élaborés selon des principes de chimie verte. Par conséquent, les matériaux organiques apparaissent comme des candidats prometteurs pour la production écologique de systèmes de stockage d'énergie.

Dans la discussion précédente, nous avons résumé les principaux avantages des matériaux d'électrode organiques. Toutefois, il subsiste encore de nombreux défis à surmonter pour la commercialisation de ces matériaux.

a. Faible densité massique :

Les matériaux organiques possèdent généralement une densité massique bien inférieure à celle des matériaux inorganiques. Cela ne pose pas de problème lorsqu'on se concentre uniquement sur la densité d'énergie gravimétrique. Cependant, pour les dispositifs de stockage d'énergie nécessitant une haute densité d'énergie volumétrique, comme les batteries rechargeables au lithium utilisées dans les téléphones mobiles et les véhicules électriques, cela constitue un inconvénient majeur. Seuls les matériaux organiques présentant une densité d'énergie gravimétrique nettement plus élevée peuvent se montrer compétitifs dans ces applications.

b. Faible conductivité électronique :

À l'exception des polymères conducteurs, la majorité des matériaux d'électrode organiques souffrent d'une faible conductivité électronique intrinsèque, ce qui limite considérablement l'utilisation des centres redox et les performances à des régimes de cyclage élevés. Améliorer

cette conductivité électronique intrinsèque par des stratégies de conception structurelle demeure un défi majeur. Plusieurs approches ont été mises en place :

i. Introduction de systèmes de π-électrons délocalisés : Intégrer des systèmes de π-électrons délocalisés dans la structure des polymères est une solution prometteuse pour favoriser le transfert de charge.

ii. Ajout d'additifs conducteurs : Ajouter des additifs conducteurs est une méthode directe pour améliorer le transport des électrons dans l'électrode. Cependant, cela nécessite une quantité beaucoup plus importante de carbone conducteur (10-60 %), ce qui réduit le ratio massique de la matière active dans l'électrode à seulement 20-70 %.

iii. Dopage hétéroatomique : Le dopage avec des hétéroatomes tels que N, O ou S est également couramment utilisé pour réduire la différence de bande d'énergie et améliorer la conductivité électronique des composés organiques, en particulier pour les polymères organiques conjugués.

c. Solubilité :

Les petites molécules organiques sont confrontées à des problèmes de solubilité dans les électrolytes aprotiques (à base d'ester ou d'éther). Une fois dissoutes, ces molécules migrent vers l'anode métallique en raison du gradient de concentration, provoquant la corrosion du métal, une détérioration rapide de la capacité et une mauvaise cyclabilité. Cette solubilité problématique est principalement due à la similarité de polarité entre les petites molécules et les électrolytes. Pour inhiber efficacement la solubilité des petites molécules organiques, plusieurs stratégies peuvent être employées, telles que la formation de sels organiques, l'optimisation des électrolytes, la polymérisation et d'autres approches innovantes.

Malgré ces inconvénients, les matériaux d'électrode organiques offrent des propriétés avantageuses pour répondre à nos besoins énergétiques tout en adressant les enjeux environnementaux actuels, notamment la réduction de l'empreinte carbone et l'orientation vers un développement plus durable. Il est ensuite essentiel de comprendre leur fonctionnement.

I.2.3 Principes de fonctionnement

Le stockage de charge dans les électrodes inorganiques conventionnelles se base généralement sur l'intercalation/désintercalation réversibles des porteurs de charge, entraînant un changement de valence des métaux de transition.[67] En revanche, les matériaux d'électrode

organiques reposent principalement sur des réactions rédox électrochimiques réversibles, où la charge est stockée grâce à changements dans l'état de charge des fonctions électroactives des molécules.[67]

D'après la classification proposée par Hünig en 1978,[68] il existe trois types de mécanismes redox en fonction de la nature des fonctions électroactives :

i. **Matériaux de type-p** : Ces matériaux présentent une oxydation réversible, allant de l'état neutre à un état chargé positivement, accompagnée d'une compensation de charge par des anions tels que BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $TFSI^-$, etc.

ii. **Matériaux de type-n** : Ces matériaux se caractérisent par une réduction réversible, passant de l'état neutre à un état chargé négativement de la fonction électroactive, ce qui implique l'insertion de cations tels que Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, etc.

iii. **Matériaux bipolaires** : Ces matériaux peuvent passer de l'état neutre à un état chargé négativement par réduction (fonctionnement de type-n) ou à un état chargé positivement par oxydation (fonctionnement de type-p).

Ces trois mécanismes de stockage électrochimique sont illustrés dans la **Figure I-8**.

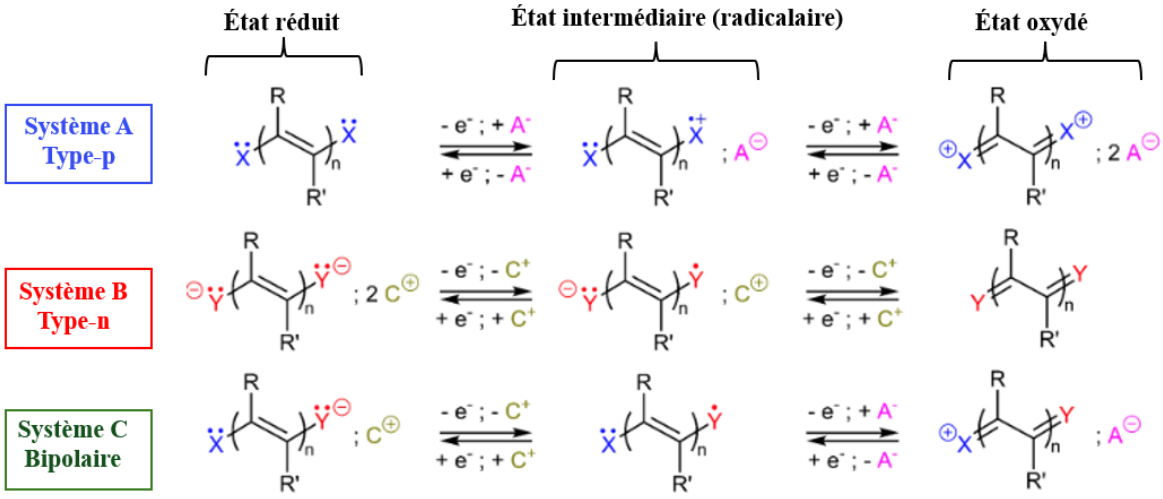


Figure I.8 : Les trois types de mécanisme redox des systèmes organiques (adapté de la classification proposée par Hünig)[69]

I.2.4 Exigences pour la performance électrochimique

Pour optimiser la performance électrochimique des matériaux d'électrode organique, qu'il s'agisse d'une petite molécule ou d'un polymère, plusieurs facteurs clés doivent être pris en compte :

a. Réversibilité de la réaction redox :

Il est crucial de garantir non seulement la réversibilité chimique, mais aussi la réversibilité thermodynamique. Ce facteur joue un rôle déterminant dans la polarisation électrochimique et influe directement sur les performances en puissance du matériau.

b. Potentiel redox :

Le potentiel est déterminé par la fonction électroactive et l'environnement électronique au sein de la molécule organique. L'ajout de substituants électroattracteurs (comme (–Br, –Cl, –F, –CN –COOH, $–CF_3$, $–NO_2^+$, etc) ou électrodonneurs (comme –OH, $–NH_2$, $–OCH_3^+$, etc) peut respectivement augmenter ou diminuer le potentiel rédox. Cela s'explique par le fait que ces fonctionnalités ont une grande influence sur le niveau de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital), qui détermine le potentiel de réduction.[70]

c. Capacité spécifique théorique massique :

c'est la quantité d'électricité qui peut être délivrée par unité de masse, elle peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$C_{th} = \frac{n \times F\ (C.mol^{-1})}{3{,}6 \times M\ (g.mol^{-1})} \qquad \textbf{Équation I.3}$$

$$= \frac{n \times 96\,485\ (A.s)}{3{,}6 \times M\ (g)}$$

$$= \frac{n \times 26\,801}{M}\ (mAh.g^{-1})$$

où C_{th} représente la capacité spécifique théorique, F est la constante de Faraday, M est la masse molaire de la molécule électroactive, et n le nombre d'électrons échangés. Selon cette formule, il existe deux façons d'améliorer la capacité théorique : i) utiliser des réactions multiélectrons

et ii) réduire la masse moléculaire de l'unité structurale en éliminant autant que possible les groupes ou parties non essentiels.

d. **Tenue en cyclage :**

C'est la stabilité électrochimique du matériau organique dans le temps.

e. **Synthèse et le coût :**

Il est préférable d'étudier les composés organiques ayant des structures simples, des matières premières peu coûteuses et une synthèse facile.

Après avoir présenté l'historique, l'intérêt, les problèmes, le principe de fonctionnement et les exigences pour la performance électrochimique des matériaux d'électrodes organiques, nous détaillerons de manière non exhaustive les différents matériaux organiques mentionnés dans la littérature, utilisés comme électrodes positives et négatives.

Comme discuté précédemment, les matériaux organiques rencontrent des problèmes de solubilité. Pour remédier à cette limitation, l'une des approches éprouvées consiste à augmenter la masse moléculaire par polymérisation des petites molécules.[71–77,11,78]

Selon leur structure, les électrodes polymères organiques peuvent être classées en polymères organiques linéaires ou poreux. Les polymères organiques poreux se distinguent principalement des polymères linéaires classiques par leur porosité intrinsèque. Un ajustement minutieux des sites poreux peut créer de nombreux centres redox intérieurs accessibles et permettre une pénétration efficace de l'électrolyte, ce qui conduit à une capacité élevée et à un transport amélioré des électrons et des ions.

Les polymères organiques poreux se divisent en polymères poreux amorphes et en réseaux organiques covalents (COFs). Les matériaux amorphes offrent une grande stabilité structurelle pendant les cycles grâce à leurs liaisons solides et robustes, bien qu'ils puissent présenter des distributions de pores irrégulières, ce qui peut entraîner des chemins de conduction des ions et des électrons orientés de manière aléatoire.[79] En revanche, les matériaux cristallins comme les COFs peuvent fournir des pores uniformes pour améliorer le transport de charge, mais ils peuvent rencontrer des défis en matière de stabilité structurelle dans des conditions de fonctionnement sévères.[79]

En fonction de la capacité des fonctions électroactives des électrodes polymères organiques à s'oxyder ou se réduire à l'état neutre, elles peuvent être divisées en trois types : type-n, type-p et bipolaires.

Le potentiel redox des fonctions électroactives de type-n est généralement bas (< 3,0 V vs. Li^+/Li).[11] Les polymères organiques de type-n peuvent être utilisés comme électrodes positives ou négatives en fonction de leur potentiel dans les demi-piles.[11] En outre, les électrodes de type-n subissent généralement des processus redox multi-électrons, ce qui leur confère des capacités théoriques plus élevées.[11]

Dans la suite de ce chapitre bibliographique, nous nous concentrerons principalement sur les polymères organique linéaires ou poreux de type-n, qui seront le centre de notre étude. Nous détaillerons également les stratégies de conception utilisées afin d'améliorer la performance électrochimique de ces matériaux.

I.3 Polymères organiques de type-n

I.3.1 Polymères à base de carbonyle

Les polymères contenant des groupes carbonyle (C=O) sont généralement caractérisés par une haute capacité, une cinétique rapide et une excellente réversibilité des réactions redox. Ils offrent également une diversité structurelle et bénéficient de ressources abondantes en monomères à base de carbonyle. En raison de ces propriétés, ils comptent parmi les matériaux d'électrode organique les plus largement étudiés.[79–83]

Les centres redox C=O gagnent et libèrent des électrons ainsi qu'un nombre équivalent d'ions métalliques lors du processus de décharge/charge via une réaction réversible d'énolisation, comme illustré dans le **Schéma I.1**.[79,84,85] Cette réaction d'énolisation est une addition nucléophile classique. Les doubles liaisons se transforment d'abord en un radical anion (C–O−). Sous cette forme, la charge négative est principalement localisée sur l'atome d'oxygène, permettant ainsi le stockage d'un ion métallique et la formation des groupes C–O–M, tandis qu'un radical neutre apparaît sur l'atome de carbone. Ce radical est très réactif et instable. Il doit donc être stabilisé par le système π conjugué du polymère organique.

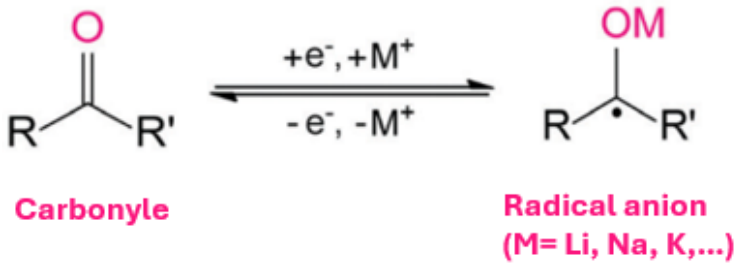


Schéma I.1 : Schéma du mécanisme typique de réaction redox pour un matériau polymère organique avec un centre redox carbonyle[79]

Selon le mécanisme de stabilisation de l'anion, les composés d'électrode à base de carbonyle peuvent être généralement classés en trois catégories : (i) les cétones,[86–88] (ii) les imides,[89–91] les carboxylates,[92] et les anhydrides,[93] et (iii) les quinones.[94–96]

Les polymères de type Q, contenant des groupes fonctionnels cétone et connus sous le nom de polycétones, utilisent les groupes carbonyles adjacents pour former des énolates stables lors de la réduction (par exemple, le pyrène-4,5,9,10-tétrone) **(Figure I.9)**. Ces énolates peuvent être stabilisés par les systèmes aromatiques voisins.

Les polymères de type I sont des polyimides comportant des groupes carbonyles liés à l'azote, formant ainsi des groupes imides directement reliés à un noyau aromatique (dérivés carbonyles aromatiques). Ces noyaux aromatiques peuvent stabiliser la charge négative par délocalisation. Théoriquement, chaque groupe d'imide hétérocyclique peut transférer quatre électrons lors d'une réduction complète **(Figure I.9)**. Cependant, la forte répulsion électronique entre les carbonyles lithiés adjacents peut facilement provoquer des dommages structurels, tels que l'effondrement de la structure du polymère et l'inactivation de celui-ci.[97,98] Par conséquent, Par conséquent, seulement la moitié des quatre groupes C═O dans le polyimide subissent des réactions redox réversibles, les deux autres assurant la stabilité de la structure globale.[11]

Les polymères de type Q, constitués d'unités quinoniques, présentent des similarités structurelles avec les types K (paracarbonyles) et I (noyau aromatique ortho par rapport à un carbonyle). Théoriquement, chaque quinone subit des réactions rédox en deux étapes réversibles, où chaque réduction d'un électron produit successivement un radical anionique puis un dianion **(Figure I.9)**.[80] La stabilisation de la charge s'effectue grâce à un système aromatique supplémentaire formé lors de la réduction des unités carbonyles.[80]

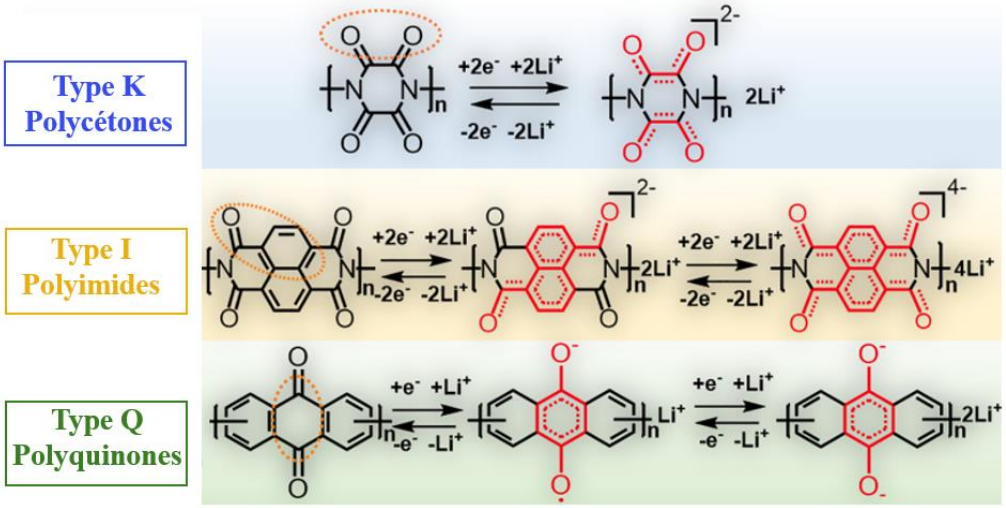


Figure I.9 : Trois mécanismes rédox exemplaires pour les centres rédox carbonyle dans les polymères, en fonction des processus de stabilisation de la charge (anion)[80]

I.3.1.1 Polyquinones

Les polymères à base de quinone présentent de nombreux avantages en tant que matériaux d'électrodes. Ils offrent notamment une capacité spécifique élevée grâce à leurs deux centres redox carbonyle, une cinétique rapide du tautomérisme entre les carbonyles et les énols, une faible solubilité, ainsi qu'une structure moléculaire diversifiée et facilement ajustable.[99–101]

En 1986, Foos *et coll.* ont tenté de créer un polymère de benzoquinone via une polymérisation électrochimique. Cependant, ce polymère n'a délivré qu'une capacité spécifique d'environ 136 mAh.g^{-1} (27 % de la capacité théorique de 505 mAh.g^{-1}), et a montré une faible tenue en cyclage.[102] En 1999, Häringer *et coll.* ont produit du poly(5-amino-1,4-naphthoquinone) (PANQ) par voie électrochimique. PANQ affiche une capacité spécifique proche de la capacité théorique de 290 mAh.g^{-1}. Cependant, des processus électrochimiques irréversibles et une faible tenue en cyclage ont été observés à des bas potentiels.[103]

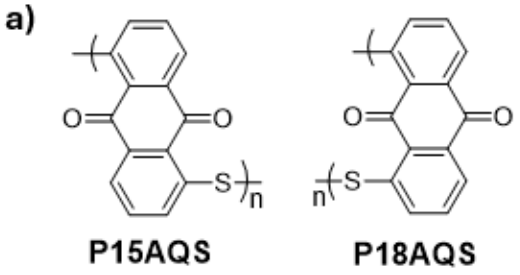
Pour résoudre ces défis, il est essentiel d'exploiter les vastes possibilités des stratégies de conception pour améliorer les performances des polymères à base de quinones. L'objectif est de développer une structure qui combine simultanément une capacité spécifique élevée, un potentiel élevé et une stabilité électrochimique optimale.

Dans cette optique, Molina *et coll.* ont synthétisé un polymère microporeux conjugué à base d'anthraquinone, présentant une surface spécifique extrêmement grande de 2200 m^2.g^{-1}, ainsi que des micropores et mésopores. Lorsqu'il a été testé en tant qu'électrode positive dans une

batterie Li-ion, ce polymère a montré une capacité gravimétrique élevée de 100 $mAh.g^{-1}$ et une remarquable capacité à supporter des régimes de cyclage élevés, conservant plus de 70 % de sa capacité même à 5 C.[104]

L'isomérisation et les conformations macromoléculaires affectent inévitablement la diffusion des ions et le transfert des électrons, influençant ainsi le processus redox et la cinétique des réactions. Dans ce contexte, Xu *et coll.* ont étudié l'effet de la structure moléculaire sur les performances des batteries utilisant des matériaux polymériques à base d'anthraquinone pour l'électrode positive. Ils ont synthétisé des isomères basés sur le polyanthraquinone sulfide (PAQS) avec exactement la même composition chimique mais des positions de substitution différentes, nommément le P15AQS et le P18AQS, et ont évalué leurs performances électrochimiques **(Figure I.10-a)**.[105] En tant que matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-ion, P15AQS et le P18AQS délivrent théoriquement la même capacité spécifique de 225 $mAh.g^{-1}$. Cependant, il a été constaté que le P15AQS, ayant un encombrement stérique réduit à la position de substitution (les deux atomes de Cl du 1,5-dichloroanthraquinone sont séparés sur deux phényles et orientés dans des directions opposées), présentait une capacité plus élevée et une excellente cyclabilité. Ces résultats impliquent que les positions de substitution et les effets d'isomérisation des quinones affectent significativement la capacité spécifique et la cyclabilité des électrodes polymères.

De plus, ils ont également complété cette étude par une analyse de l'effet des liants et de l'électrolyte **(Figure I.10-b)**. Après avoir examiné trois liants différents (poly(fluorure de vinylidène), solution Clevios P et sel de lithium de carboxyméthylcellulose) ainsi que deux électrolytes différents (mélange EC/DMC avec un ratio volumique de 1:2 et mélange DOL/DME avec un ratio pondéral de 1:1), les auteurs ont conclu que le poly(fluorure de vinylidène) et les électrolytes à base d'éther tendaient à offrir une capacité élevée et une bonne tenue en cyclage.



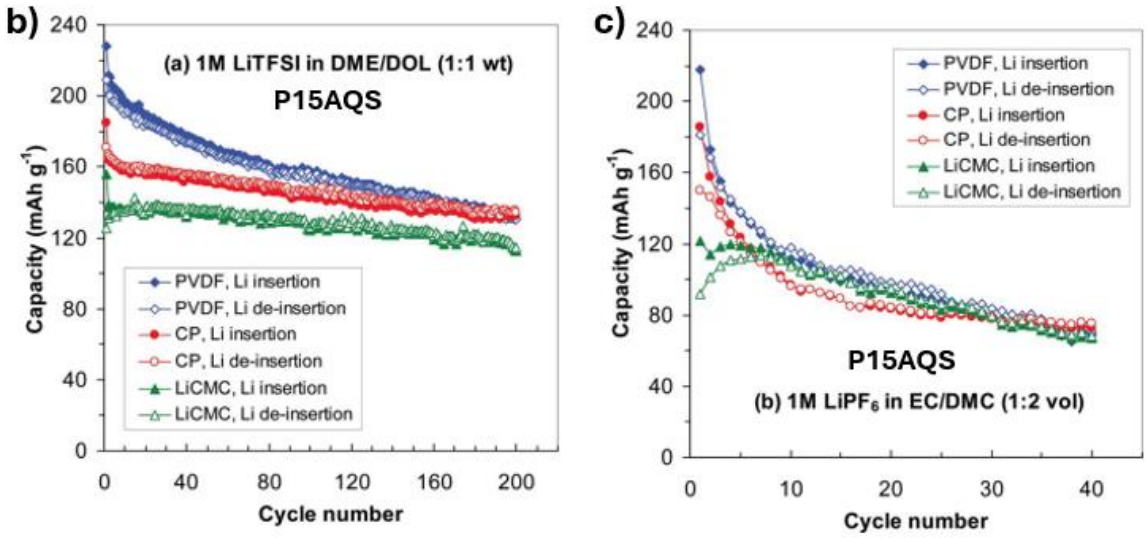
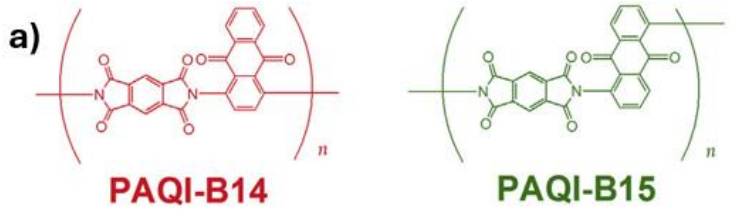


Figure I.10 : a) Structures et abréviations des PAQS. Évolution de la tenue en cyclage dans les électrolytes (b) 1,0 M LiTFSI dans DME/DOL (1:1 en masse) et (c) 1,0 M $LiPF_6$ dans EC/DMC (1:2 en volume).[105]

De manière similaire, quatre différents poly(anthraquinonyl imide)s (PAQI) ont été étudiés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-ion. Ces composés ont été synthétisés par une simple réaction en une seule étape entre l'anhydride pyromellitique (ou l'anhydride 1,4,5,8-naphtalénetétracarboxylique) et la 1,4-diaminoanthraquinone (ou la 1,5-diaminoanthraquinone), aboutissant aux produits PAQI-B14, PAQI-B15, PAQI-N14 et PAQI-N15, respectivement **(Figure 11-a)**.[106] Les capacités spécifiques théoriques de ces PAQI sont de 252 $mAh \cdot g^{-1}$ pour les PAQI-B14 et PAQI-B15, et de 230 $mAh.g^{-1}$ pour les PAQI-N14 et PAQI-N15. Après 200 cycles, les rétentions de capacité étaient de 67 % (PAQI-B14, 140 $mAh.g^{-1}$), 65 % (PAQI-B15, 122 $mAh.g^{-1}$), 80 % (PAQI-N14, 230 $mAh.g^{-1}$) et 77 % (PAQI-N15, 140 $mAh \cdot g^{-1}$) **(Figure 11-b)**. Ces résultats montrent que le PAQI-B14 et le PAQI-N14 ont des capacités spécifiques plus élevées que le PAQI-B15 et le PAQI-N15, respectivement. Le PAQI-N14, en particulier, présente la capacité spécifique la plus élevée parmi les quatre, ce qui pourrait être attribué au système de conjugaison "naphtalène" des NTCDI. Cela souligne l'importance des configurations structurelles qui affectent significativement les performances électrochimiques des électrodes polymères organiques.



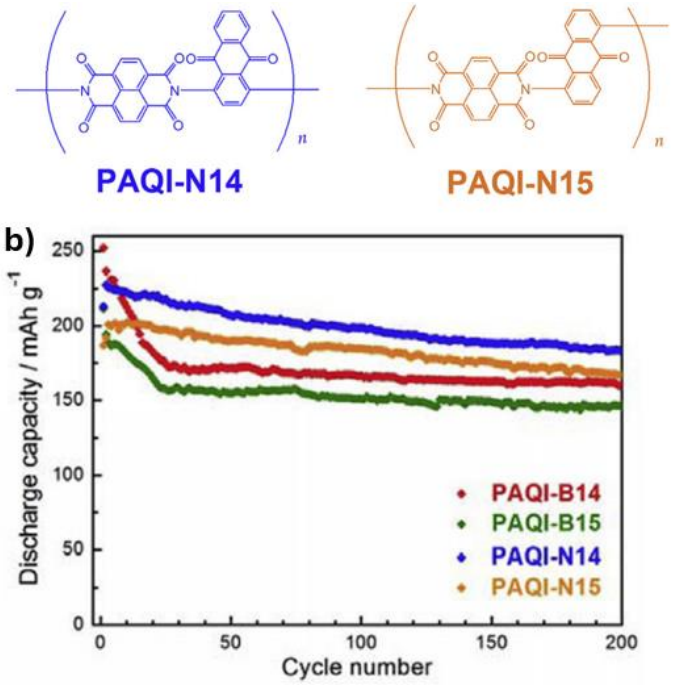


Figure I.11 : a) Structures et abréviations des PAQIs. b) Évolution de la tenue en cyclage des PAQIs au cours des 200 premiers cycles à des régimes de courant de 50 mA.g^{-1} [106]

Une approche pertinente pour augmenter la capacité théorique des COFs à liaison β-cétoénamine consiste à substituer les unités anthraquinone (AQ) par des unités benzoquinone (BQ) **(Figure I.12)**.[107] Cette substitution permet de réduire la masse moléculaire tout en maintenant le même nombre d'électrons impliqués, soit deux électrons, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité théorique. Les capacités théoriques spécifiques calculées sont de 151 mAh.g^{-1} pour le DAAQ-COF et de 221 mAh.g^{-1} pour le DABQ-COF.

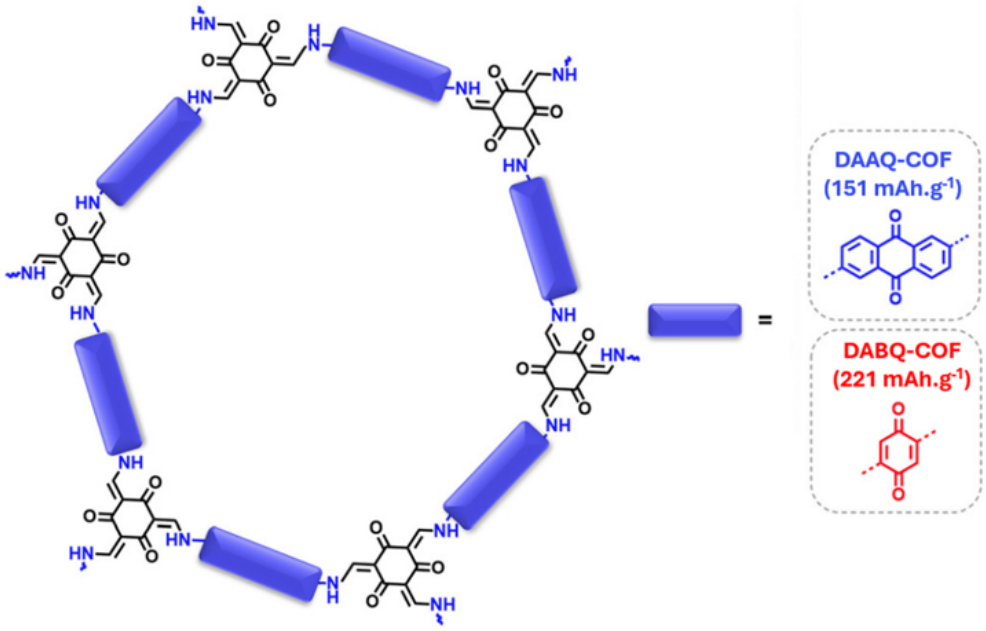


Figure I.12 : Structures et abréviations des DAAQ-COF, DABQ-COF et PT-COF, ainsi que leurs capacités théoriques spécifiques[108]

L'augmentation du potentiel redox, en plus de l'amélioration de la capacité spécifique, est un sujet de recherche majeur pour obtenir une densité d'énergie plus élevée. Song *et coll.* ont proposé que l'augmentation du degré de polymérisation peut accroître le potentiel de réduction du poly(benzoquinonyl sulfide) (PBQS) **(Figure I.13-a)**.[109] En effet, à mesure que le degré de polymérisation augmente, les niveaux de LUMO calculés diminuent **(Figure I.13-b)**. Un niveau d'énergie LUMO plus bas indique une capacité oxydante plus élevée et donc un potentiel de réduction plus élevé.

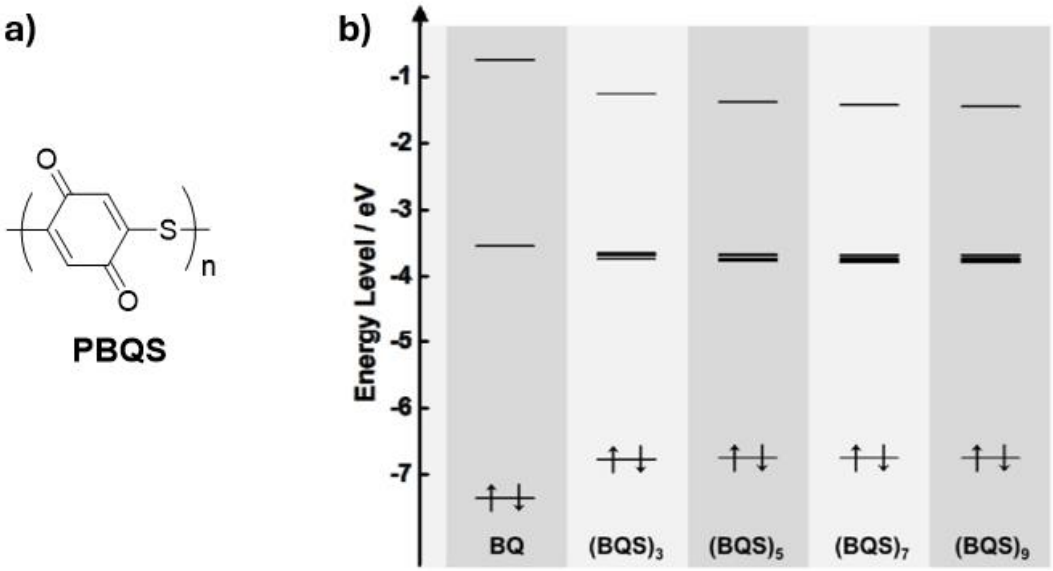


Figure I.13 : a) Structures et abréviations de PBQS. b) Configurations électroniques calculées du monomère de benzoquinone (BQ) et du PBQS simulé à différents degrés de polymérisation [$(BQS)_3$, $(BQS)_5$, $(BQS)_7$, $(BQS)_9$]. Toutes les molécules polymérisées montrent des orbitales abaissées et presque dégénérées avec des niveaux d'énergie LUMO légèrement décroissants [–3,54 eV pour BQ, –3,74 eV pour $(BQS)_3$, –3,77 eV pour $(BQS)_5$, –3,79 eV pour $(BQS)_7$ et –3,80 eV pour $(BQS)_9$][109]

L'association de matières actives avec des matériaux conducteurs à base de carbone est une approche efficace pour améliorer la conductivité.[100,110–113] Xie *et coll.* ont synthétisé un nouveau polymère, le poly(2,3-dithiino-1,4-benzoquinone) (PDB) **(Figure I.14-a)**.[114] Lorsqu'il est mélangé avec des nanotubes de carbone (CNTs), ce matériau peut conserver une capacité

réversible élevée de 681 mAh.g^{-1} après 100 cycles à une densité de courant de 100 mA.g^{-1} **(Figure I.14-b)**.2016

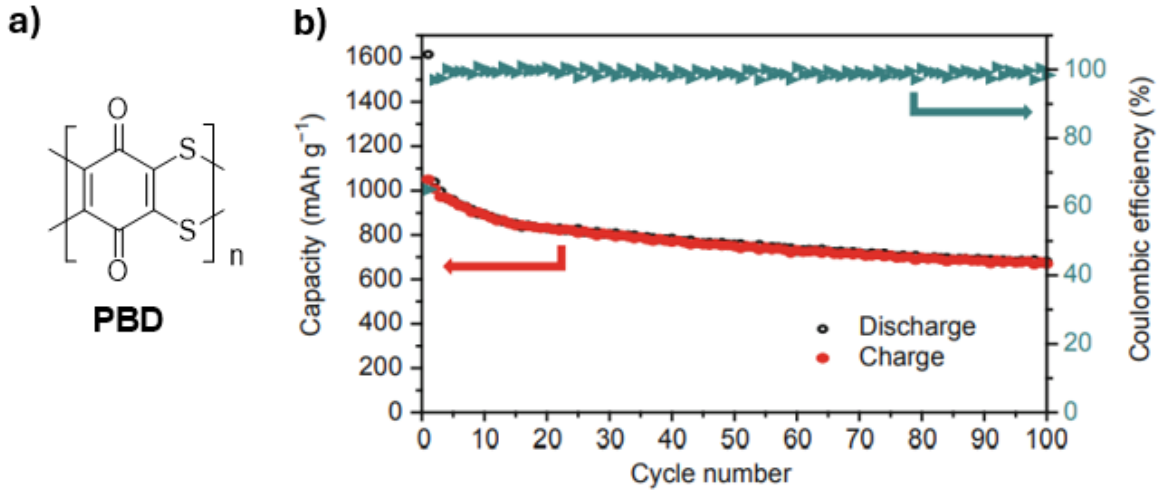


Figure I.14 : a) Structures et abréviations de PBD. c) Évolution de la tenue en cyclage de PBD sur les 100 premiers cycles à des régimes de courant de 100 mA.g^{-1} [114]

Le graphène est également un additif carbone conducteur connu pour le stockage d'énergie en raison de son excellente conductivité. Luo *et coll.* ont mis au point un COF microporeux (poly(imide-benzoquinone)-graphène [PIBN-G]) utilisé comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion, par polymérisation in situ du tétraminobenzoquinone (TABQ) et de l'anhydride pyromellitique (PMDA) sur le graphène **(Figure 15-a)**.[111] Le PIBN, avec sa structure en 2D et ses micropores de 1,5 nm, permet un accès complet aux électrons et aux ions Li vers les nombreux centres redox carbonyle, tandis que le graphène assure un transport de charge efficace vers le polymère PIBN. Ainsi, le composite PIBN-G avec 20 % en masse de graphène a démontré une capacité spécifique élevée de 271 mAh·g^{-1} à 0,1 C, très proche de sa valeur théorique de 280 mAh·g^{-1}, correspondant à une utilisation de 96,8 % **(Figure 15-b)**. Dans les mêmes conditions, le PIBN seul a montré une capacité spécifique de 244,8 mAh.g^{-1}, ce qui représente une utilisation plus faible de 86,1 % **(Figure 15-b)**. Lors des tests de cyclabilité, le PIBN-G affiche des capacités initiales de 242,3 et 206,7 mAh·g^{-1} à 1 C et 5 C, respectivement, et a maintenu 208,1 et 182,3 mAh·g^{-1} après 300 cycles, avec une efficacité coulombique de 100 % **(Figure 15-c)**. Les bonnes performances électrochimiques du PIBN-G sont attribuées à la structure microporeuse 2 D riche en carbonyles accessibles et à la forte interaction entre le PIBN et le graphène.

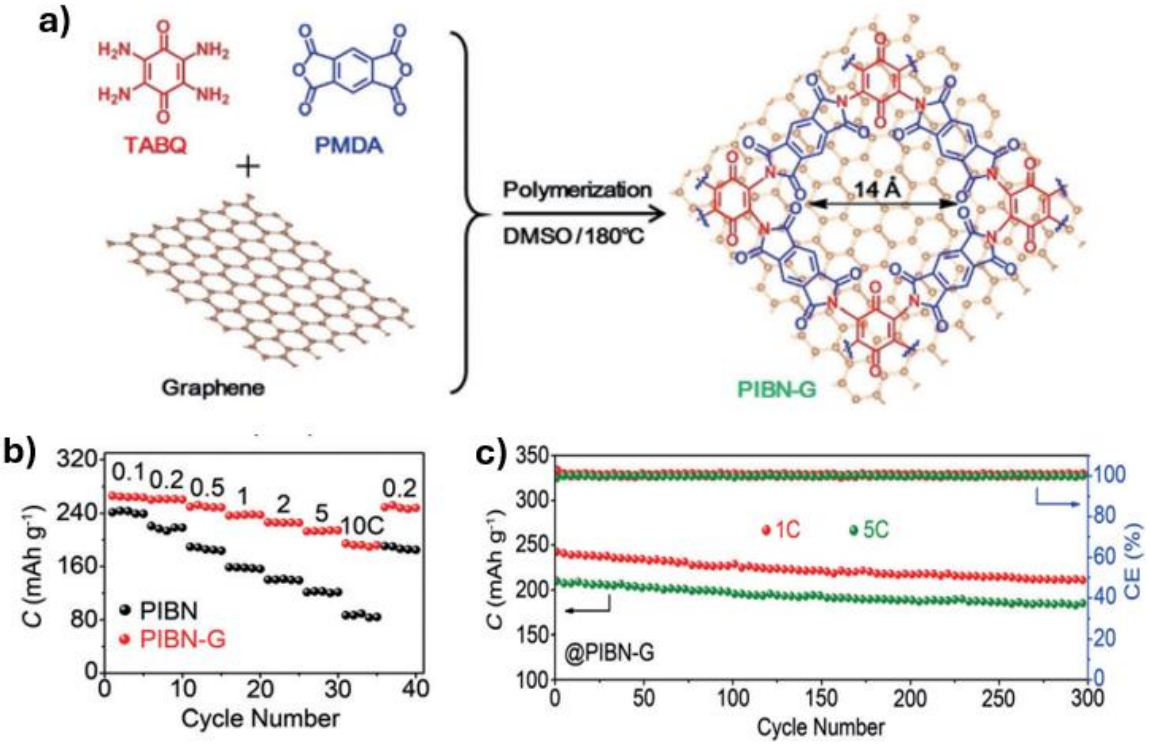


Figure I.15 : a) Schéma de synthèse de PIBN-G. b) Courbe de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour PIBN-G et PIBN, obtenue à différents régimes de courant allant de 0,1 à 10 C. c) Évolution de la tenue en cyclage de PIBN-G sur les 300 premiers cycles à des régimes de courant de 1 C et 5 C[111]

I.3.1.2 Polyimides

Les polyimides sont connus pour leur stabilité thermique élevée, leur faible solubilité, leur capacité à être synthétisés facilement par polycondensation en une étape, et leur stabilité électrochimique accrue, attribuable à leur système π-conjugué étendu.[77]

En général, les polyimides sont des semi-conducteurs organiques présentant une faible conductivité électrique.[77] Il est donc crucial d'augmenter leur conductivité électronique pour améliorer leurs performances électrochimiques. L'intégration de matériaux conducteurs tels que le graphène, les nanotubes de carbone et le noir de carbone peut créer des voies électriques favorisant un meilleur processus redox et une meilleure conductivité électronique. De plus, l'interaction entre les composés carbonyles et les matériaux conducteurs contribue à réduire la dissolution des polyimides.

Les nanotubes de carbone, grâce à leurs réseaux interconnectés, peuvent offrir des chemins conducteurs continus et maximiser l'utilisation des centres redox. Wang *et coll.* ont développé

un matériau polyarylimide cristallin bidimensionnel (2D-PAI) via une réaction de polycondensation entre le tris(4-aminophényl)amine (TAPA) et le dianhydride 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (NTCDA).[83] Le 2D-PAI cristallin intégré avec des nanotubes de carbone a formé le 2D-PAI@CNT, présentant une structure poreuse, une grande surface spécifique (768 $m^2.g^{-1}$) et une stabilité thermique et chimique remarquable **(Figure I.16-a)**. En conséquence, le 2D-PAI@CNT a montré une utilisation élevée des centres redox (82,9%), correspondant à une capacité spécifique réversible de 104 $mAh.g^{-1}$ à un régime de courant de 0,1 $A.g^{-1}$, nettement supérieure à celle du 2D-PAI (22,6%) avec une capacité spécifique de 28,5 $mAh.g^{-1}$ **(Figure I.16-b)**.

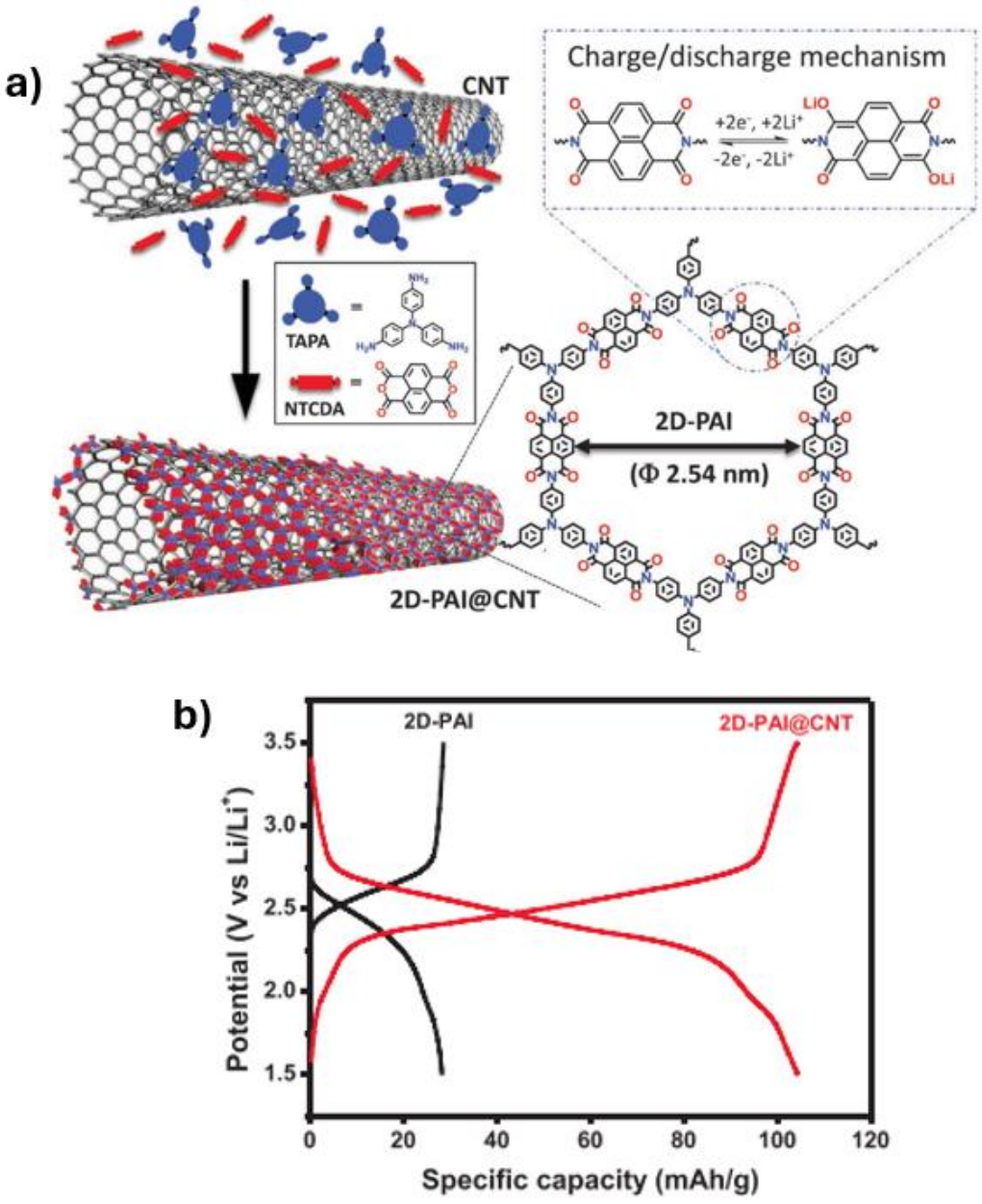


Figure I.16 : a) Schéma de synthèse de 2D-PAI@CNT. b) Courbes potentiel-capacité spécifiques de 2D-PAI@CNT et 2D-PAI mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues à un régime de courant de 0,1 $A.g^{-1}$ [83]

Le défi majeur des polyimides réside dans leur capacité théorique limitée (souvent inférieure à 150 $mAh.g^{-1}$), due à leur masse moléculaire relativement important.[77] Pour maximiser la capacité théorique des matériaux d'électrode COF, il est essentiel de réduire le nombre ou La masse moléculaire des unités inactives dans la structure. Par exemple, remplacer le 1,3,5-triphenylbenzène (M_w = 306 $g.mol^{-1}$) par la triphénylamine (M_w = 245 $g .mol^{-1}$) dans les PI-COFs peut augmenter la capacité théorique du PI-COF-1 jusqu'à 142 $mAh .g^{-1}$ **(Figure I.17)**.[115]

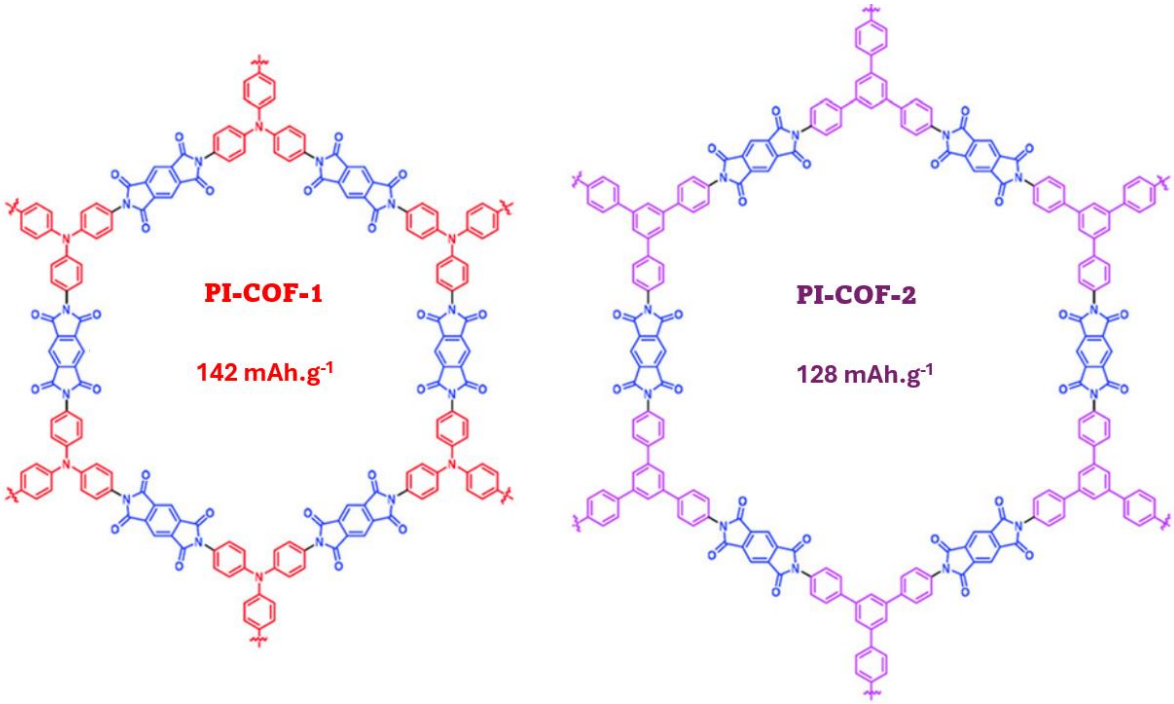


Figure I.17 : Structures et abréviations des PI-COF-1 et PI-COF-2, ainsi que leurs capacités théoriques spécifiques[115]

Dans de nombreux cas, la polymérisation introduit des composants électrochimiquement inactifs dans le polymère, augmentant ainsi la masse moléculaire de l'unité répétée et réduisant la capacité théorique. Pour résoudre ce problème, une solution viable consiste à utiliser des agents de liaison redox-actifs pour la polymérisation des monomères. Les polyquinoneimines (PQIs), obtenues par des réactions de polymérisation hydrothermale entre le dianhydride 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique et la 2,6-diaminoanthraquinone, sont utilisées comme électrodes positives dans les batteries Li-ion **(Figure I.18-a)**.[116] Étant donné que les quinones et les anhydrides sont électrochimiquement actifs, leur polymérisation directe n'introduit pas de

monomères inactifs supplémentaires, préservant ainsi la capacité spécifique théorique. Le PQI-1 offre une capacité spécifique plus élevée de 210 mAh.g^{-1} et une meilleure cyclabilité (136 mAh.g^{-1} après 200 cycles) **(Figure I.18-b et -c)**.

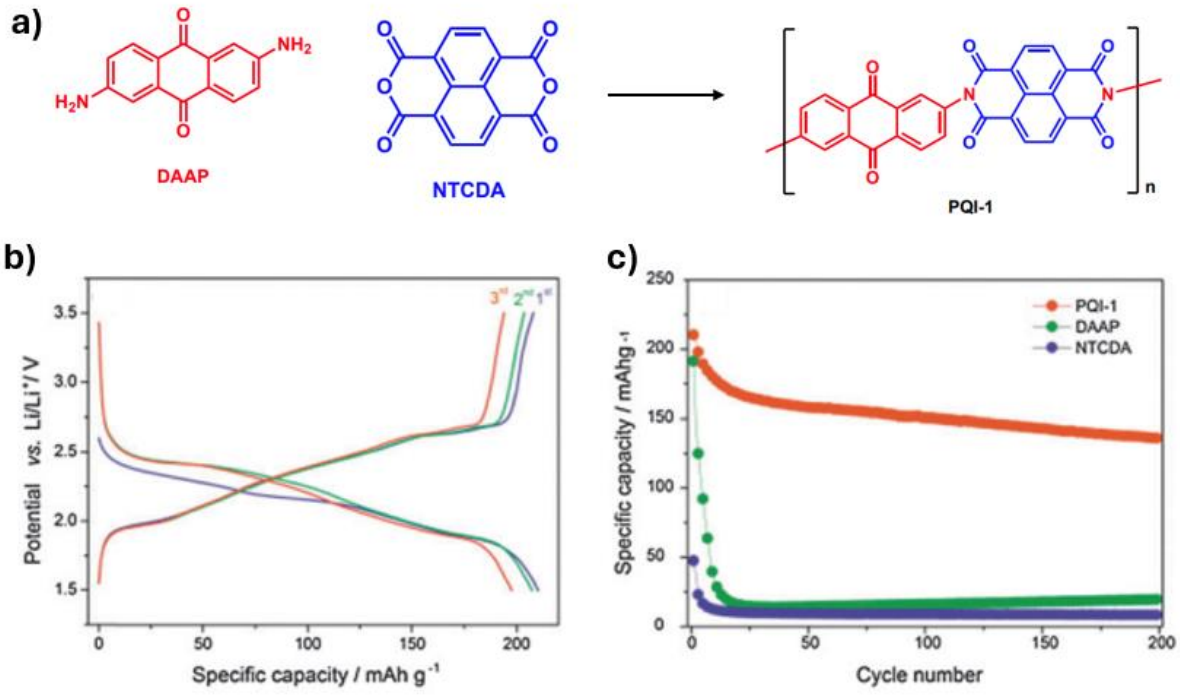


Figure I.18 : a) Schéma de synthèse de PQI-1. b) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues à un régime de courant de 100 mA.g^{-1}.c) Évolution de la tenue en cyclage de de PQI-1, DAAQ et NTCDA sur les 200 premiers cycles à un régime de courant de 100 mA.g^{-1} [116]

La capacité dépend du nombre de centres redox présents. En ajustant ces centres, on peut moduler la capacité. Par exemple, Sharma *et coll.* ont créé trois types de polyimides basés sur le perylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA), en le faisant réagir avec de l'éthylènediamine, de l'hydrazine et du carbamide comme monomères diamines.[117] Cela a donné respectivement les polymères EDP, HP et UP. Le polymère UP possède un groupement carbonyle additionnel par rapport aux polymères HP et EDP **(Figure I.19-a)**. Comme prévu, l'électrode UP (165 mAh.g^{-1}) a montré une capacité réversible bien supérieure à celle des électrodes HP (110 mAh.g^{-1}) et EDP (85 mAh.g^{-1}) **(Figure I.19-b)**.

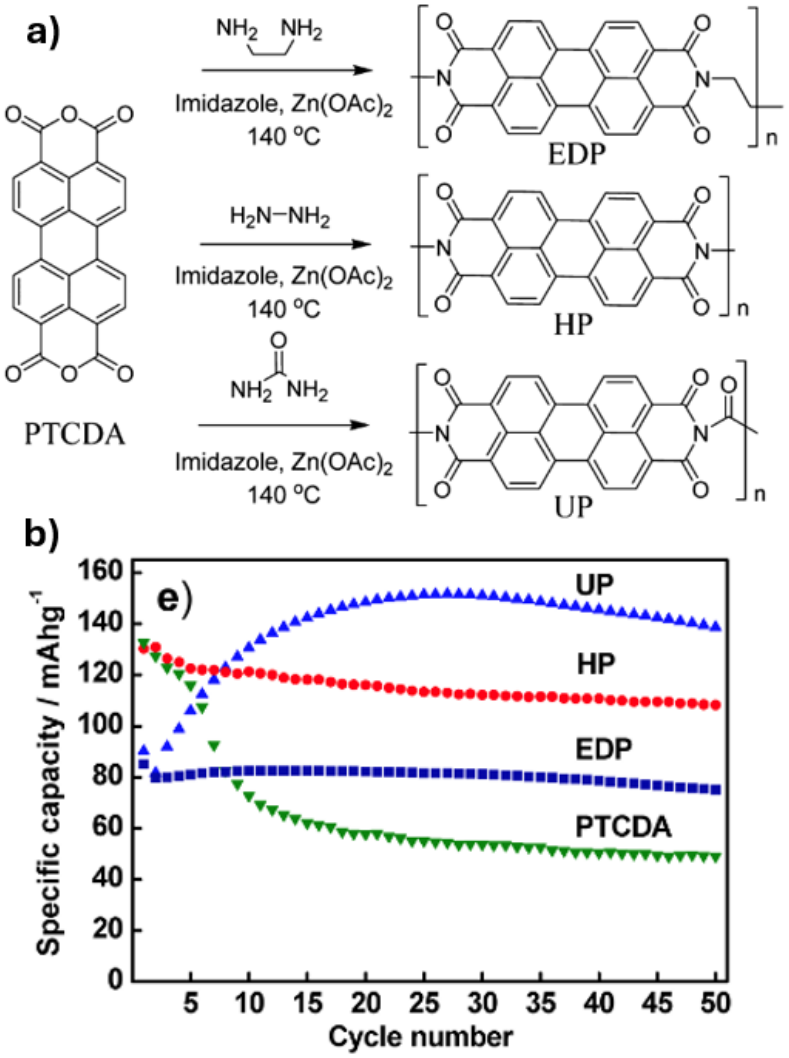


Figure I.19 : a) Schéma de synthèse de EDP, HP et UP. b) Évolution de la tenue en cyclage de de PTCDA, EDP, HP et UP sur les 50 premiers cycles à des régimes de courant de 50 $mA.g^{-1}$ [117]

I.3.1.3 Polycétones

Xie *et coll.* ont mis au point deux polymères conjugués, le PPTO et le PEPTO, en utilisant le pyrene-4,5,9,10-tetraone (PTO) comme unité de base **(Figure I.20-a)**.[88] Les performances électrochimiques ont révélé que les liaisons C≡C dans le PEPTO sont plus cruciales que les liaisons C-C dans le PPTO pour améliorer la stabilité redox des cétones, car les liaisons triples augmentent la conjugaison de la chaîne polymère. Les capacités initiales étaient de 234 $mAh.g^{-1}$ pour le PPTO et de 244 $mAh.g^{-1}$ pour le PEPTO à un régime de courant de 20 $mA.g^{-1}$. Même après 100 cycles, les capacités restaient élevées, avec 161 $mAh.g^{-1}$ pour le PPTO et 155 $mAh.g^{-1}$ pour le PEPTO **(Figure I.20-b et -c)**. Toutefois, sous des conditions rigoureuses, le PPTO

montrait une sensibilité au régime de cyclage, alors que le PEPTO pouvait encore délivrer une capacité de 98 mAh.g^{-1} à 1500 mA.g^{-1} **(Figure I.20-d)**. En outre, après 1000 cycles à 800 mA.g^{-1}, le PEPTO en tant qu'électrode positive maintenait une capacité de 110 mAh.g^{-1} avec une efficacité coulombique élevée de 99,80% **(Figure I.20-d)**.

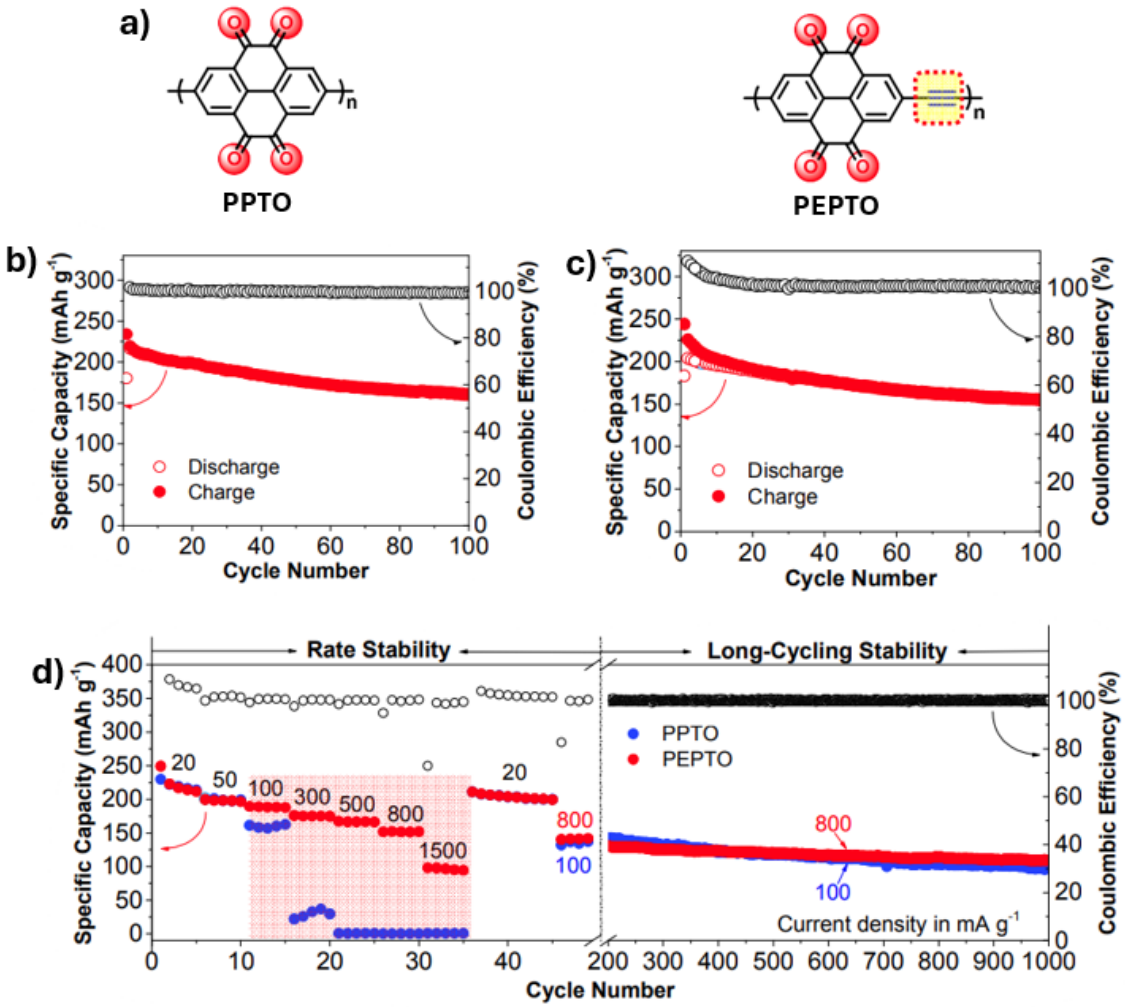


Figure I.20 : a) Structures et abréviations des PPTO et PEPTO. Évolution de la tenue en cyclage sur les 100 premiers cycles à un régime de courant de 20 mA.g^{-1} de (b) PPTO et (c) PEPTO. d) Courbe de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour PPTO et PEPTO, obtenue à différents régimes de courant allant de 20 à 1500 mA.g^{-1} [88]

Une approche pour augmenter la capacité spécifique théorique consiste à augmenter le nombre d'électrons impliqués en utilisant des monomères où tous les groupes C=O fonctionnent comme centres redox, tout en préservant la stabilité de la structure polymérique. Gao *et coll.* ont développé un DAPQ-COF incorporant de la phénanthrènequinone utilisé comme matériau d'électrode positive **(Figure I.21)**.[113] Pour améliorer la conductivité et l'efficacité des centres

redox, ce matériau a été combiné avec des nanotubes de carbone (CNTs) via une polymérisation in situ, formant un matériau composite. Cette électrode composite a atteint une utilisation de 95 % des centres redox. Cependant, la capacité spécifique théorique de 157 mAh.g^{-1} est limitée car chaque unité moléculaire répétée ne contient que deux groupes C=O **(Figure I.21)**.

Pour surmonter cette limitation, les chercheurs ont remplacé les monomères de phénanthrènequinone par des monomères de pyrene-4,5,9,10-tetraone afin de synthétiser le PT-COF **(Figure I.21)**.[118] Ce nouveau matériau, avec ses unités moléculaires répétées possédant quatre groupes C=O, présente une capacité théorique plus élevée de 271 mAh.g^{-1}.

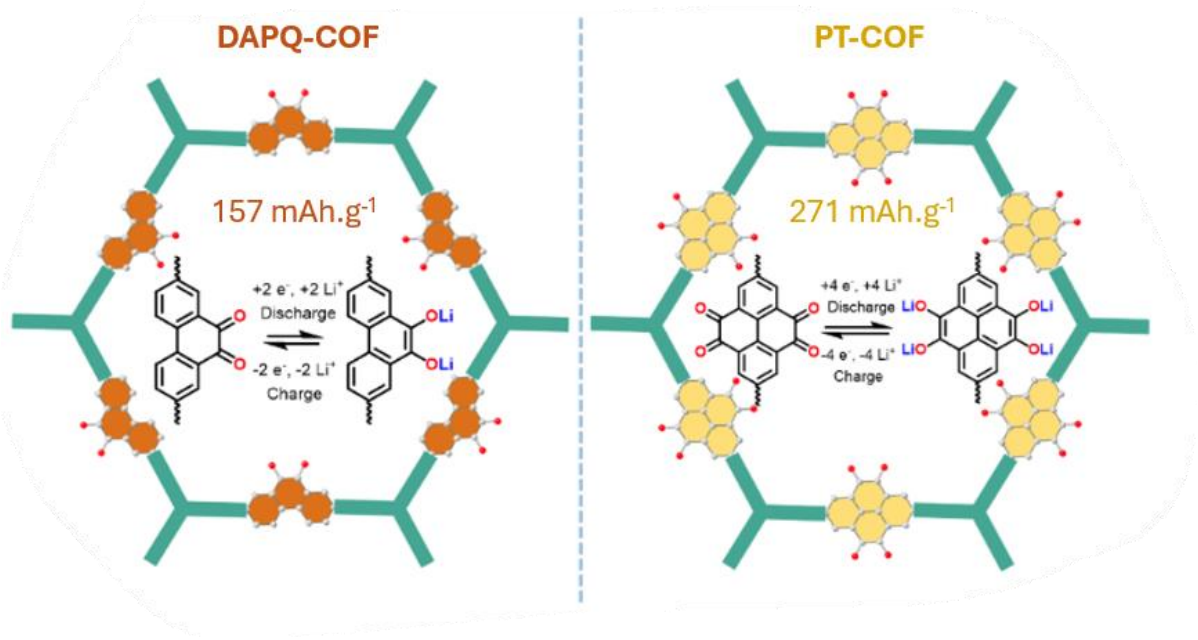


Figure I.21 : Structures et abréviations des DAPQ-COF et PT-COF, ainsi que leurs capacités théoriques spécifiques[118]

I.3.2 Polymères à base d'imine

Récemment, les polymères à base d'imine ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur diversité structurelle et de leur excellente cyclabilité.[78] Les imines peuvent se trouver dans diverses structures, telles que les pyrazines,[119,120] les triazines,[121,122] etc.

La conductivité ionique et électronique des matériaux d'électrode influence principalement les performances en puissance. Pour améliorer la conductivité intrinsèque des matériaux d'électrode organiques, il est courant de réduire la bande interdite et/ou d'augmenter le nombre de liaisons conjuguées lors de la conception moléculaire.[123]

L'intégration de groupes fonctionnels ou d'hétéroatomes électroattracteurs dans la structure des COFs permet généralement de diminuer la bande interdite. Zhang *et coll.* ont introduit des atomes de fluor dans les structures covalentes triazine (CTF) pour obtenir des CTF fluorés (FCTF) **(Figure I.22-a)**.[124] La présence d'atomes de fluor a été prouvée pour ajuster efficacement la bande interdite en diminuant les valeurs des niveaux HOMO et LUMO, améliorant ainsi leur conductivité électrique. Les énergies des orbitales HOMO/LUMO pour le FCTF ont été calculées à -6,58/-5,13 eV, accompagnées d'une bande interdite étroite de 1,45 eV, ce qui est nettement inférieur à celles du CTF (bande interdite de 2,35 eV, HOMO de -6,08 eV et LUMO de -3,73 eV) **(Figure I.22-b)**

Le FCTF a ensuite été broyé pour obtenir le E-FCTF exfolié **(Figure I.22-c)**. Les bonnes performances en puissance du E-FCTF par rapport au FCTF proviendraient de la structure en quelques couches avec plus de centres redox exposés et de la distance raccourcie pour la diffusion des ions Li^+ **(Figure I.22-d)**.

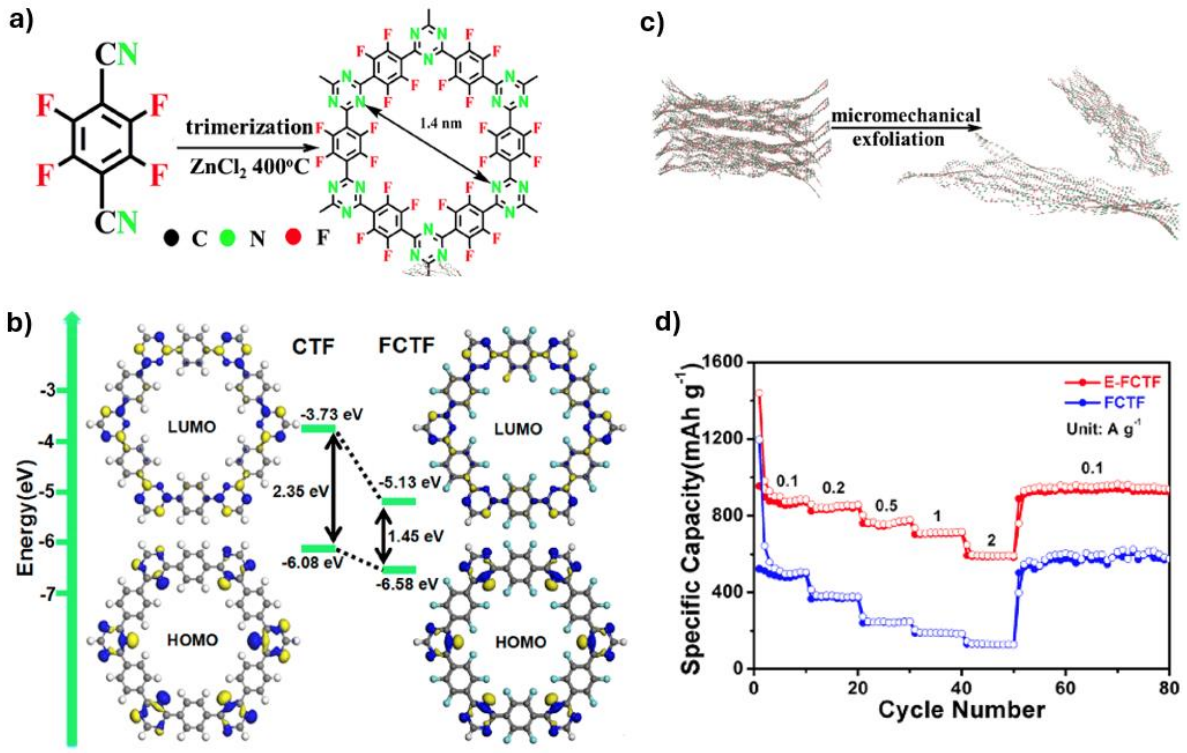


Figure I.22 : a) Schéma de synthèse du FCTF. b) Valeurs calculées des niveaux HOMO et LUMO pour le CTF et le FCTF basées sur des calculs DFT. c) Exfoliation du FCTF en E-FCTF par méthode de broyage mécanique. d) Courbe de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour le CTF et le E-FCTF, obtenue à différents régimes de courant allant de 0,1 à 2 $A.g^{-1}$ [124]

Pour améliorer la capacité spécifique théorique, la méthode la plus efficace consiste à augmenter le nombre de groupes redox-actifs dans la structure tout en réduisant les groupes inactifs, afin de maximiser le nombre d'électrons transférés par unité répétée. Yang *et coll.* ont utilisé des HATN-AP et du DAAQ pour former le HATN-AQ-COF **(Figure I.23-a)**.[125] Comme illustré dans la **Figure I.23-b**, six centres redox C=N de pyrazine, trois centres redox C=O d'imide et trois centres redox C=O de quinone par unité asymétrique de HATN-AQ-COF participent au processus de stockage réversible de Li^+, permettant ainsi d'atteindre une capacité élevée de 319 $mAh.g^{-1}$ à 0,5 C **(Figure I.23-c)**. Cette capacité élevée correspond à une utilisation des centres actifs de 89%.

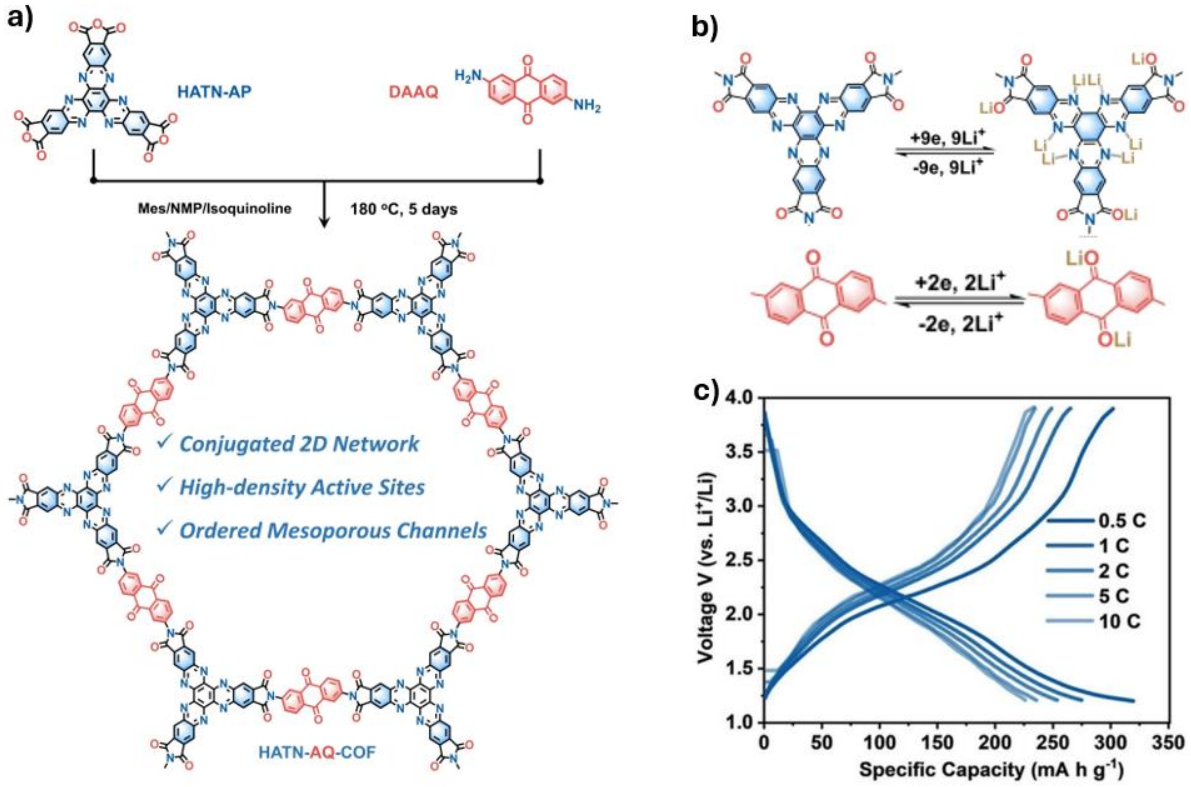


Figure I.23 : a) Schéma de synthèse du HATN-AQ-COF. b) Sites potentiels de stockage des ions Li^+ dans le HATN-AQ-COF. c) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues pour différents régimes de courant de 0,5 à 10 C [125]

I.3.3 Autres fonctions électroactives

Au-delà des groupes carbonyle et imine, les chercheurs ont exploré d'autres fonctions redox capables d'accepter des électrons, fonctionnant selon un mécanisme de type-n, c'est-à-dire par acceptation/libération de cations (lithium), telles que les groupes azo[126–128], cyano,[120,129] etc.

La position des centres redox-actifs impacte les performances électrochimiques. Dans ce contexte, Zhang *et coll.* ont synthétisé trois polymères conjugués isomères, P1, P2 et P3, avec des unités azo redox-actives liées au thiophène.[126] Pour P1, les centres redox azo ont été incorporés dans la chaîne latérale, tandis que pour P2 et P3, les centres redox azo ont été intégrés dans la chaîne principale du polymère, liées au thiophène en position méta et para, respectivement **(Figure I.24-a)**. P1 a montré une capacité spécifique élevée de 215 mAh.g^{-1} à 0,1 A.g^{-1}, surpassant largement les deux autres polymères isomères P2 et P3 **(Figure I.24-b)**.

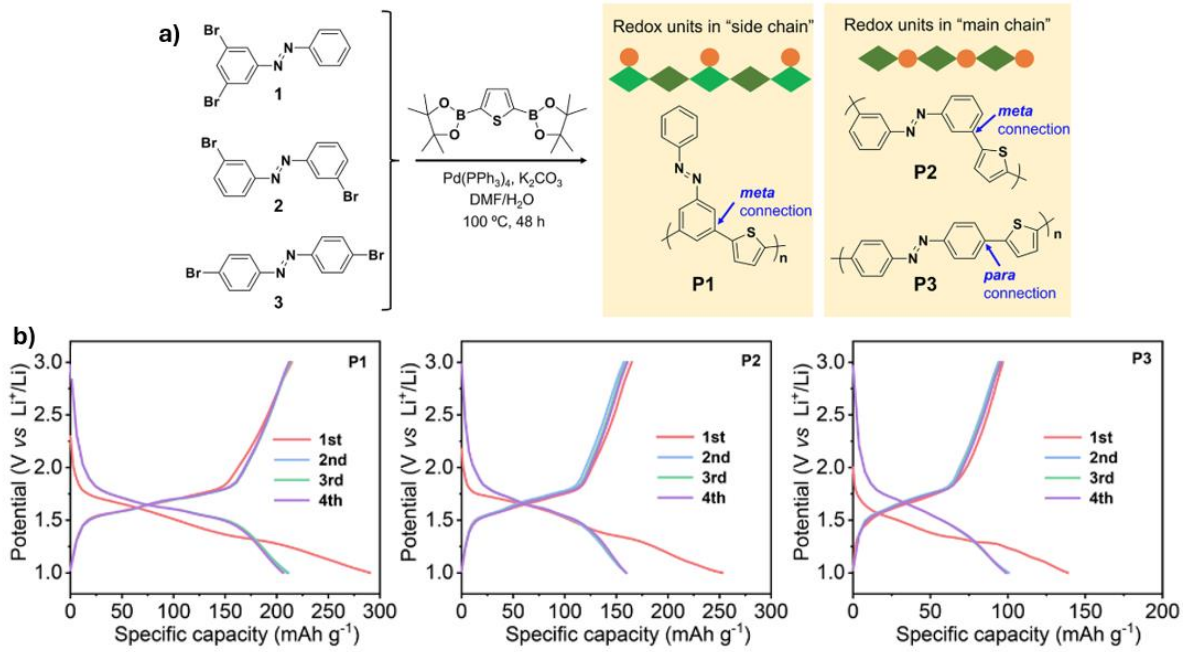


Figure I.24 : a) Schéma de synthèse de P1, P2 et P3. b) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues à un régime de courant de 0,1 A.g^{-1} [126]

Wu *et coll.* ont élaboré une supramolécule liée par des liaisons hydrogène, HATN-6CN, enrichie en groupes cyano **(Figure I.25-a)**.[120] Les groupes −C≡N présents dans le HATN-6CN réduisent non seulement les niveaux d'énergie HOMO/LUMO et la bande interdite HOMO-LUMO, mais agissent également comme centres redox actifs, conduisant ainsi à des performances électrochimiques exceptionnelles. En conséquence, le HATN-6CN présente une capacité spécifique élevée de 297,6 mAh.g^{-1} à 0,5 A.g^{-1} **(Figure I.25-b)**.

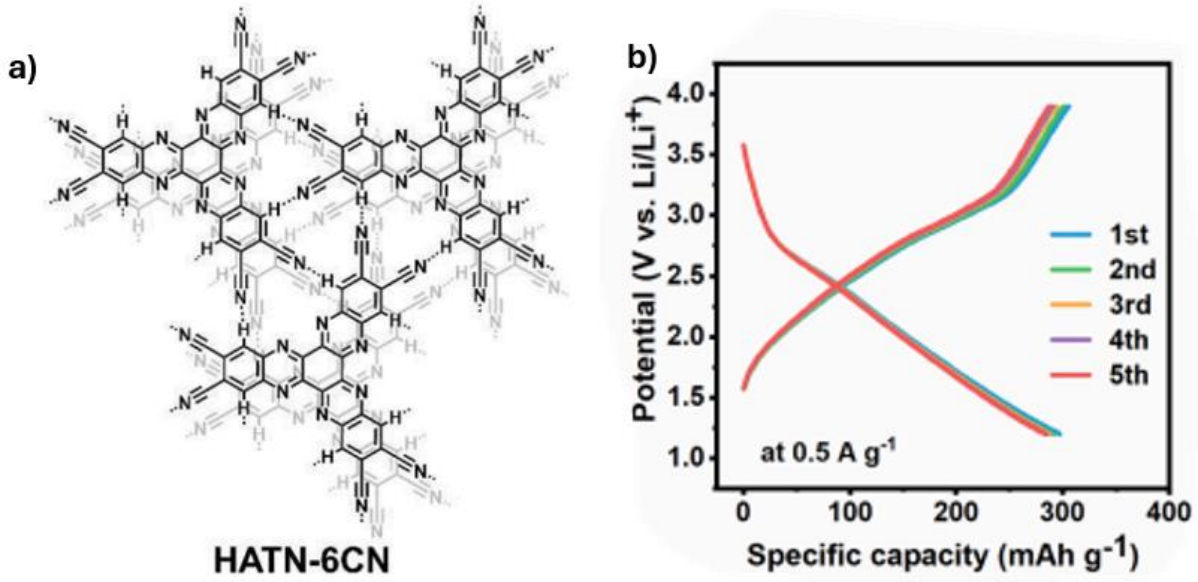


Figure I.25 : a) Structure et abréviation de HATN-6CN. b) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues à un régime de courant de 0,5 $A.g^{-1}$ [120]

I.4 Positionnement de mes travaux de thèse

L'intérêt croissant pour les polymères organiques électroactifs ces dernières années a permis de progresser significativement vers la création de matériaux performants. Cependant, ces polymères présentent des défauts tels qu'une faible cyclabilité, des performances en puissance médiocres et une capacité théorique relativement limitée.

Mon travail de thèse vise à identifier et développer de nouveaux polymères organiques, qu'ils soient linéaires ou poreux de type-n, destinés aux électrodes positives et négatives des batteries Li-ion à haute performance. Pour atteindre cet objectif, nous exploiterons la richesse de la chimie organique et mettrons en œuvre diverses stratégies de conception moléculaire.

i. Nous étudierons l'effet de l'isomérisation sur les performances électrochimiques. Plus précisément, nous concevrons trois polymères isomères basés sur la triazine et la pyrazine pour les électrodes négatives.
ii. Nous mettrons en œuvre une stratégie visant à augmenter la capacité théorique en réduisant le nombre et la masse moléculaire des groupes inactifs dans les polymères. Plus précisément, nous développerons un polymère à base de triazine et du diimide pyromellitique pour les électrodes positives.

iii. Enfin, nous adopterons des stratégies de conception en une dimension (1D) et en deux dimensions (2D). Dans ce cadre, nous développerons deux polymères pour les électrodes positives, basés sur la benzoquinone et l'anthraquinone.

Chapitre II : Étude comparative des isomères de poly(pyrazine-triazine) comme matériaux d'électrode négative de type-n

II.1 Introduction

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre bibliographique, de nombreuses stratégies de recherche visent à améliorer les performances électrochimiques des polymères organiques poreux utilisés comme matériaux d'électrode, en se basant sur la conception au niveau moléculaire.[123] Ces principes de conception moléculaire se concentrent sur les relations entre la structure chimique des polymères et leurs performances électrochimiques.

La performance en puissance des batteries Li-ion est déterminée par la conductivité ionique des matériaux d'électrode. Du point de vue de la conception moléculaire, la synthèse d'un polymère avec micro et mésoporosité est une approche courante pour améliorer cette conductivité ionique.[130–132]

En outre, la micro et mésoporosité d'un polymère peut être influencée par l'isomérie de position.[133] Cependant, cette relation n'a pas été largement étudiée dans la littérature.[106,133–140] Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre comment les variations structurelles des isomères des polymères peuvent affecter les propriétés de porosité des matériaux et, par conséquent, leur performance électrochimique. Pour explorer cette question, nous allons présenter dans ce chapitre les synthèses et les caractérisations, ainsi que détailler les différentes propriétés électrochimiques de trois isomères de position du poly(pyrazine-triazine).

II.2 Synthèse et caractérisation

II.2.1 Synthèse

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre bibliographique, pour optimiser la performance tout en réduisant les coûts, nous avons choisi d'utiliser des monomères commercialement disponibles comme précurseurs et de réaliser une polymérisation, un processus simple en une seule étape, qui est très pratique et efficace. Pendant le processus de réaction, deux monomères ont réagi par substitution nucléophile pour former un polymère réticulé et insoluble, qui s'est précipité dans le solvant DMSO.

La synthèse des isomères de position de poly(pyrazine-triazine) (2,5-PPT, 2,3-PPT, 2,6-PPT, **Schéma II.1**) a été inspirée d'un mode opératoire rapporté par Xue et *coll.*.[141] Ces trois isomères PPT ont été synthétisés en une seule étape par substitution nucléophile, utilisant respectivement la 2,5-dichloropyrazine (para), la 2,3-dichloropyrazine (ortho) et la 2,6-dichloropyrazine (méta) avec de la mélamine, pour former le p-poly(pyrazine-triazine) 2,5-PPT, l'o-poly(pyrazine-

triazine) 2,3-PPT et le m-poly(pyrazine-triazine) 2,6-PPT. La procédure de synthèse est décrite en détail dans la partie expérimentale. Les synthèses ont été réalisées dans du DMSO anhydre à 200°C pendant 72 heures. Après la réaction, les précipités ont été filtrés et lavés successivement avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée et du méthanol, puis séchés sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Les rendements obtenus étaient de 86% pour le 2,5-PPT (solide beige), 65% pour le 2,3-PPT (solide marron clair) et 45% pour le 2,6-PPT (solide marron foncé). Les isomères produits étaient insolubles dans l'eau et les solvants organiques conventionnels, ce qui leur confère une stabilité et robustesse structurelle.

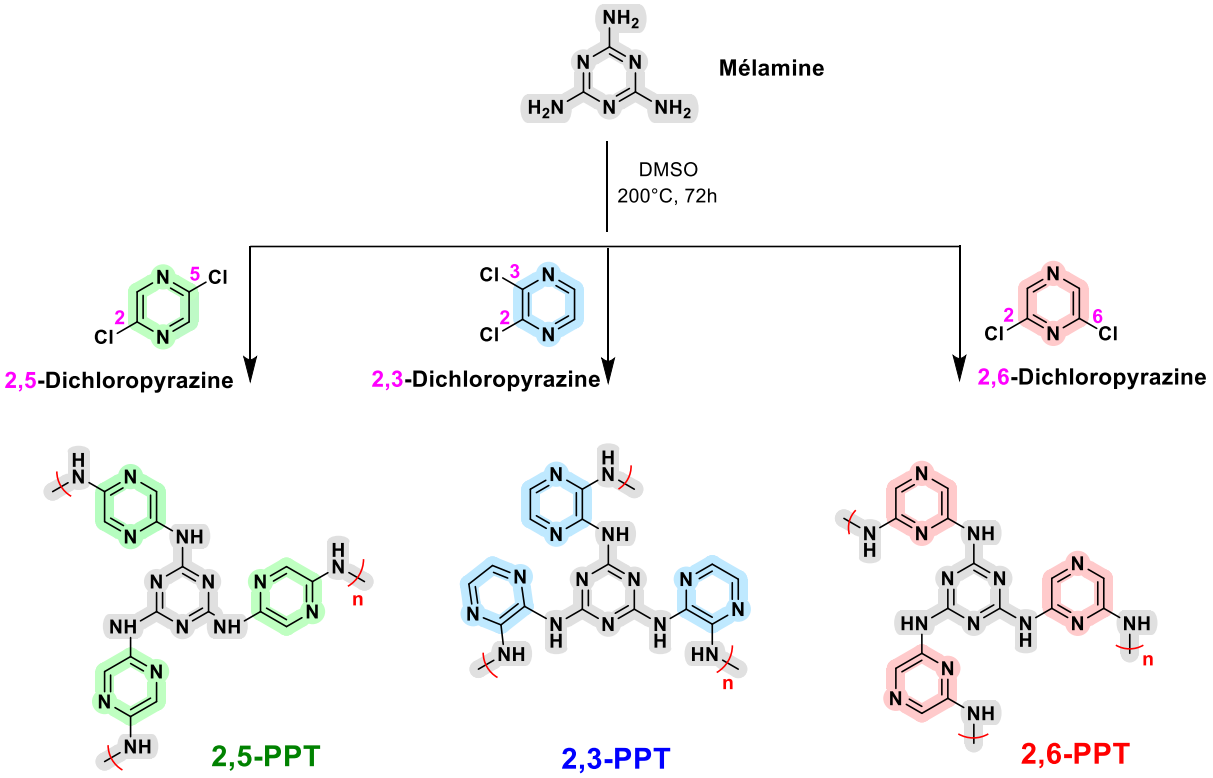


Schéma II.1 : Schéma de synthèse des isomères de poly(pyrazine-triazine)

II.2.2 Caractérisation

Tous les isomères de polypyrazine-triazine ont été synthétisés pour la première fois dans le cadre de cette thèse. Pour confirmer l'obtention des polymères 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT, des caractérisations ont été réalisées, que nous détaillerons dans les sections suivantes.

II.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), équipée d'un module de Réflexion Totale Atténuée (ATR), a été employée pour confirmer la présence des groupes fonctionnels caractéristiques dans les trois isomères de poly(pyrazine-triazine) étudiés. La **Figure II.1** montre la superposition des spectres FT-IR pour le 2,5-PPT (spectre vert), le 2,3-PPT (spectre bleu) et le 2,6-PPT (spectre rouge). Parallèlement, la **Figure IIA.1** présente la superposition des spectres FT-IR pour le 2,5-DCP (spectre rose), le 2,3-DCP (spectre violet), le 2,6-DCP (spectre orange) et le MA (spectre gris). Une analyse comparative de ces spectres révèle d'importantes similitudes. Tous les spectres sont caractérisés par l'absence d'une bande autour de 800-700 cm^{-1}, indicative des vibrations de la liaison C–Cl, et l'apparition d'une large bande à 3400 cm^{-1}, caractéristique des vibrations de la liaison N–H.[142–146] Ces observations confirment la polymérisation réussie de la mélamine avec les dérivés de pyrazine pour les trois isomères. De plus, plusieurs bandes distinctes sont observées : à 1547, 1478 et 1343 cm^{-1} pour le 2,5-PPT ; à 1543, 1474 et 1346 cm^{-1} pour le 2,3-PPT ; et à 1544, 1471 et 1344 cm^{-1} pour le 2,6-PPT. Ces bandes sont attribuées aux vibrations des groupements C=C, C=N et C–N, présents dans les noyaux de pyrazine et/ou de triazine.[147–149]

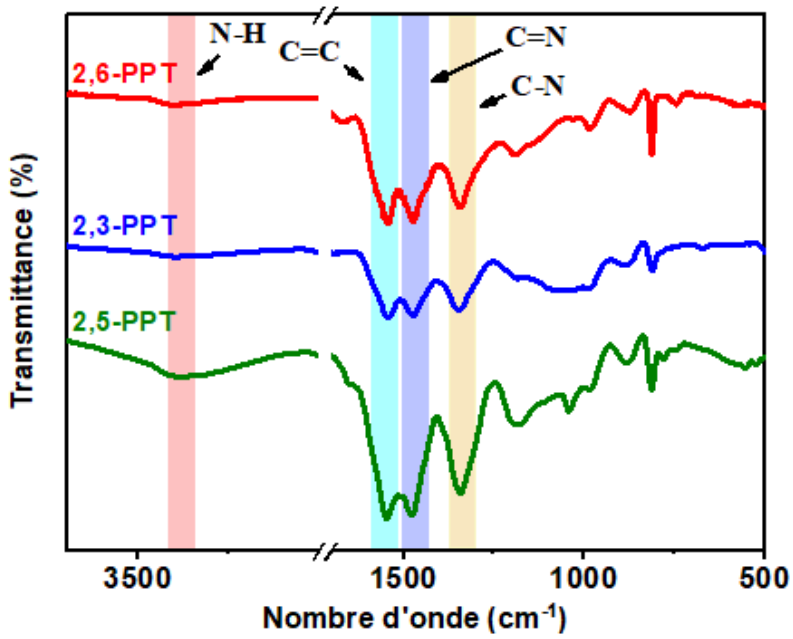


Figure II.1 : Comparaison des spectres infrarouges caractéristiques de 2,5-PPT (spectre vert), 2,3-PPT (spectre bleu) et 2,6-PPT (spectre rouge)

II.2.2.2 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des trois polymères a été évaluée par des mesures thermogravimétriques (ATG) sous azote, de 30 à 800°C avec une vitesse de chauffe de 10

°C.min^{-1}. Les courbes obtenues sont présentées sous la forme d'une superposition dans la **Figure II.2** pour comparaison. À partir de ces courbes, les caractéristiques thermiques ont été extraites puis reportées dans le **Tableau II.1**.

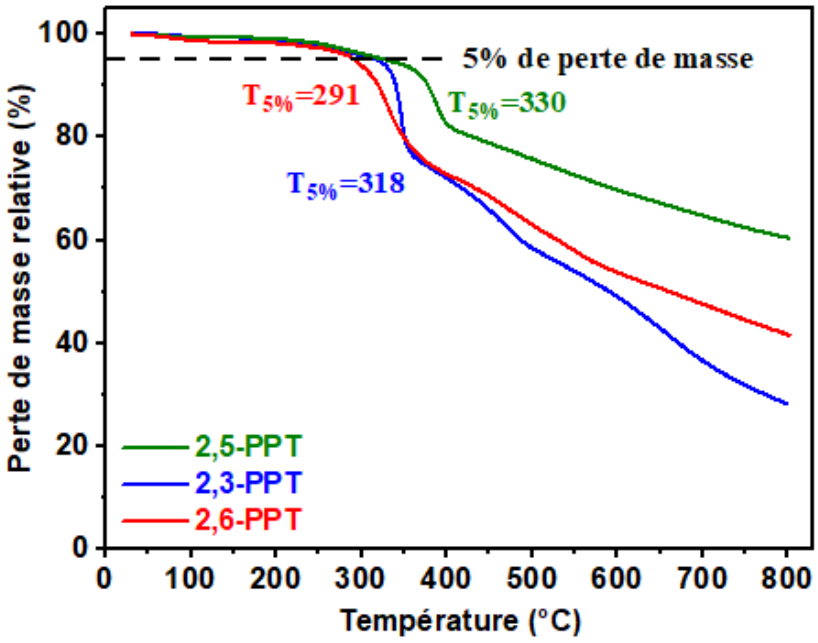


Figure II.2 : Courbes ATG caractéristiques de 2,5-PPT (spectre vert), 2,3-PPT (spectre bleu) et 2,6-PPT (spectre rouge) obtenues sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}

Échantillons	$T_{5\%}$ [a] (°C)	T_{max} [b] (°C)	% R.C [c] (à 800°C)
2,5-PPT	330	383	60,5
2,3-PPT	318	345	28,3
2,6-PPT	291	328	41,7

[a] $T_{5\%}$: température à 5% de perte de masse

[b] T_{max} : température de maximum de perte de masse

[c] % R.C : pourcentage de résidu carboné à 800°C

Tableau II.1 : Caractéristiques thermiques de 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT

Il a été observé que tous les polymères ne présentent aucune perte de masse significative en dessous de 200°C, ce qui suggère l'absence de solvant résiduel et de traces d'eau (**Figure II.2**). Pour une analyse plus approfondie, la température de début de dégradation ($T_{5\%}$) et la température de dégradation maximale (T_{max}), correspondant respectivement à la température à

5% de perte de masse et à la perte de masse maximale, ont été déterminées afin d'évaluer la stabilité thermique des trois isomères (**Tableau II.1**). Les valeurs de $T_{5\%}$ ont été établies à 330°C, 318°C, et 291°C pour le 2,5-PPT, le 2,3-PPT et le 2,6-PPT, respectivement, témoignant d'une bonne stabilité thermique, critère important pour la sécurité des batteries. En particulier, le 2,5-PPT a révélé la T_{max} la plus élevée, atteignant 383°C, avec un pourcentage de résidu carboné de 60,5% à 800°C, ce qui le positionne comme le plus stable thermiquement par rapport aux 2,3-PPT et 2,6-PPT.

I.2.2.3 Diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses par DRX (Diffraction des Rayons X) ont également été effectuées sur les polymères étudiés. La **Figure II.3** présente les diagrammes de DRX des isomères 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT. Le pic large et peu intense observé confirme que tous les isomères PPT tendent vers une structure amorphe. Cela pourrait s'expliquer par la structure réticulée, qui empêche l'empilement régulier des chaînes macromoléculaires.[150]

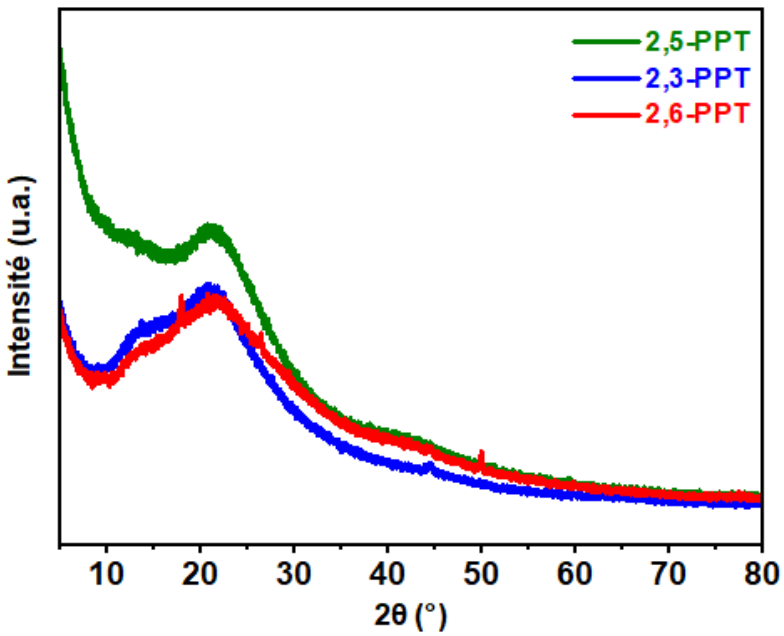


Figure II.3 : Diagramme de DRX de 2,5-PPT (spectre vert), 2,3-PPT (spectre bleu) et 2,6-PPT (spectre rouge)

II.2.2.4 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie

La **Figure II-4** illustre les analyses EDX des trois isomères de PPT. Les images de cartographie montrent une répartition homogène des éléments carbone (C) et azote (N) dans les

trois composés. De plus, l'absence de détection de chlore dans les trois polymères confirme la réussite de la polymérisation pour chacun des isomères.

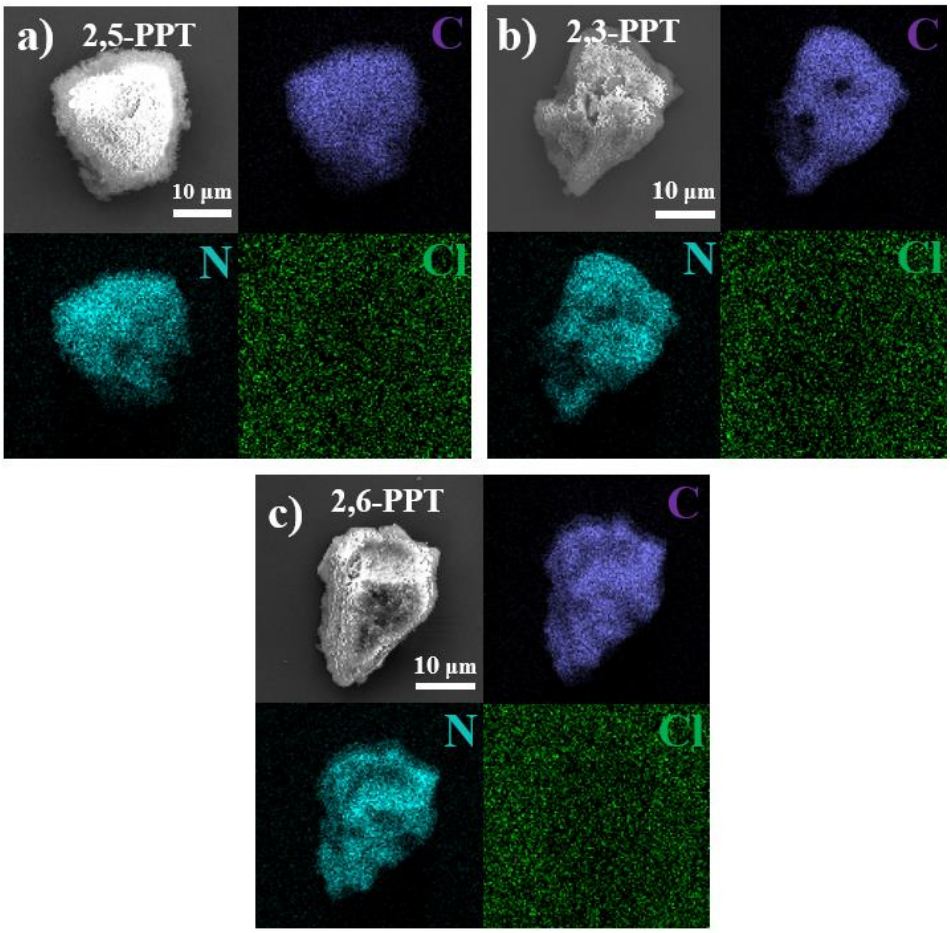


Figure II.4 : Cartographie élémentaire par EDX de a) 2,5-PPT, b) 2,3-PPT et c) 2,6-PPT

I.2.2.5 Microscopie électronique à balayage

Les trois polymères ont été examinés à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), comme indiqué dans la **Figure II.5**, dans le but de caractériser leurs propriétés morphologiques et texturales. Ces caractéristiques sont cruciales pour comprendre la réactivité électrochimique des matériaux utilisés dans les électrodes.[131,132] Selon la **Figure II.5**, chaque isomère se distingue par une structure poreuse, formant un réseau interconnecté et continue.[151] Il a également été observé que l'effet de la position du groupe chlore (ortho, méta ou para) sur le cycle de pyrazine influence significativement la morphologie des PPT. Les morphologies de surface du 2,5-PPT, du 2,3-PPT et du 2,6-PPT diffèrent, présentant des tailles de pores variées. Le 2,5-PPT **(Figure II.5-a,b)** exhibe une structure poreuse très homogène, caractérisée par des pores ouverts et élargis, avec une taille moyenne de 50 nm pour les pores les plus grands et de 10 nm pour les pores les plus petits. En comparaison, le 2,3-PPT **(Figure II.5-c,d)** montre une

structure poreuse beaucoup moins homogène et plus resserrée, avec des pores ouverts et élargis mais de taille plus petite. En revanche, le 2,6-PPT (**Figure II.5-e,f**) présente une structure plus compacte, avec peu voire aucune porosité.

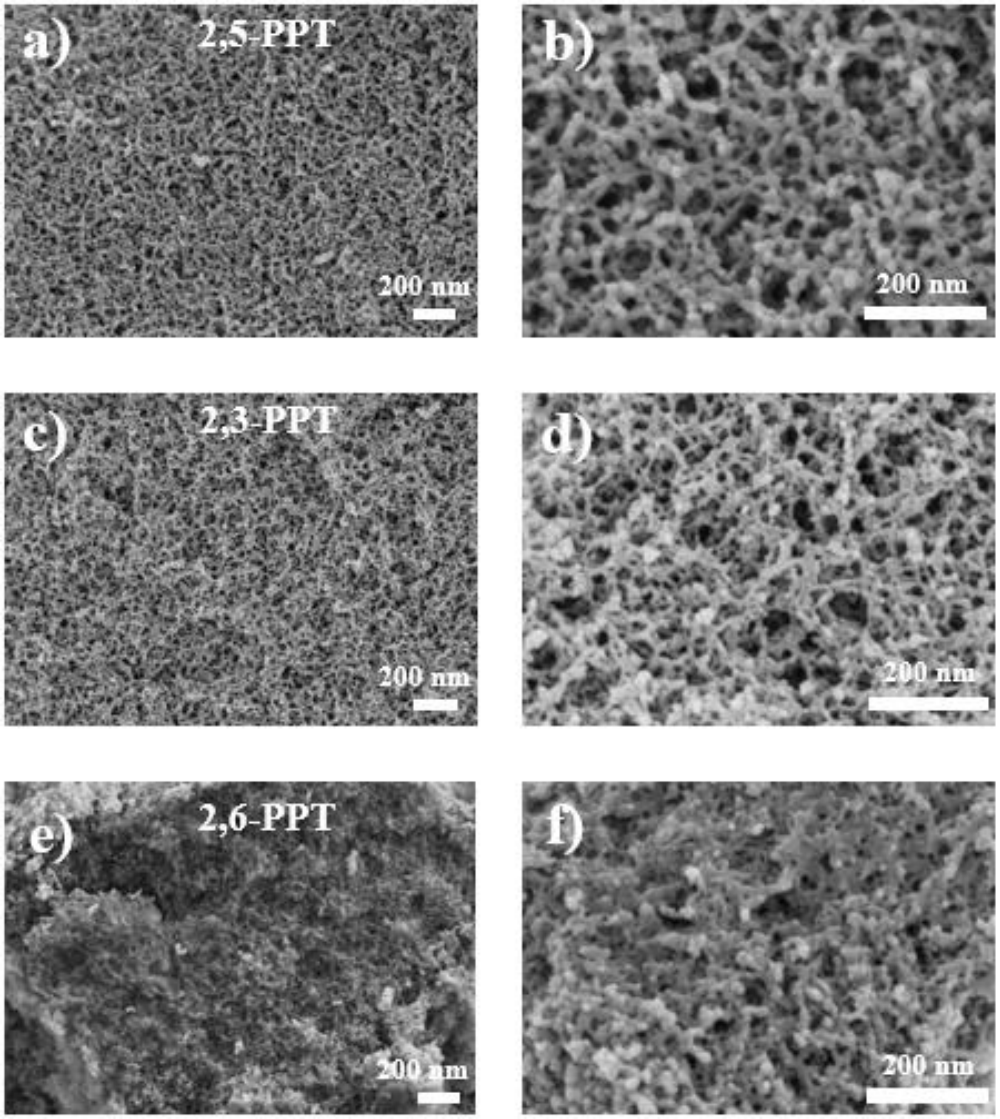


Figure II.5 : Clichés MEB représentatifs des poudres de (a,b) 2,5-PPT, (c,d) 2,3-PPT et (e,f) 2,6-PPT

II.2.2.6 Manométrie d'adsorption d'azote

Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage nous ont incités à examiner les caractéristiques texturales des trois isomères PPT par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K. La comparaison des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la distribution des tailles de pores sont présentées dans la **Figure II.6**. Le **Tableau II.2** regroupe quant à lui les propriétés texturales de ces isomères.

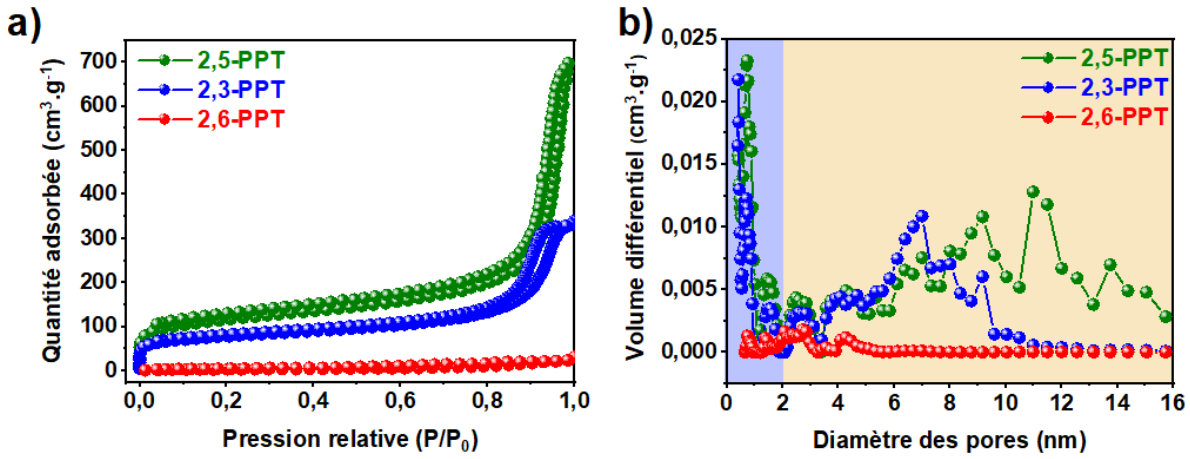


Figure II.6 : a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K pour 2,5-PPT (spectre vert), 2,3-PPT (spectre bleu) et 2,6-PPT (spectre rouge). b) Distribution en taille des pores pour 2,5-PPT (spectre vert), 2,3-PPT (spectre bleu) et 2,6-PPT (spectre rouge)

Échantillons	S_{BET} [a] ($m^2.g^{-1}$)	V_p [b] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic} [c] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mes} [d] ($cm^3.g^{-1}$)
2,5-PPT	445,1	0,902	0,454	0,448
2,3-PPT	286,7	0,492	0,116	0,376
2,6-PPT	14,1	0,034	0,006	0,028

[a] surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller)
[b] volume poreux total estimé à la pression relative $P/P_0 = 0,99$
[c] volume microporeux mesuré par HK (Horvath-Kawazoe)
[d] volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux

Tableau II.2 : Caractéristiques texturales de 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT

Les isothermes d'adsorption/désorption des trois isomères PPT présentent des différences notables, reflétant leurs structures moléculaires distinctes. Comme illustré dans la **Figure II.6-a**, le 2,5-PPT affiche une isotherme de type IV, accompagnée d'une boucle d'hystérésis de type H3. Cela indique la coexistence de mésopores et de macropores, probablement issus des espaces interparticulaires. En contraste, le 2,3-PPT montre également des isothermes de type IV, mais avec une boucle d'hystérésis de type H2, ce qui suggère une prédominance de mésopores. Quant au 2,6-PPT, il présente une isotherme de type II, caractéristique des matériaux non poreux. Le

2,5-PPT se distingue en outre par des isothermes d'adsorption/désorption plus réversibles par rapport aux deux autres isomères de PPT, ce qui pourrait indiquer une structure plus rigide.

Les valeurs de la surface spécifique et du volume des pores des trois isomères PPT sont récapitulées dans le **Tableau II.2**. La surface spécifique BET (S_{BET}) a été calculée à 445,1 $m^2.g^{-1}$ pour le 2,5-PPT, 286,7 $m^2.g^{-1}$ pour le 2,3-PPT, et 14,1 $m^2.g^{-1}$ pour le 2,6-PPT. Concernant les volumes poreux totaux (V_p), ils sont de 0,902 $cm^3.g^{-1}$, 0,492 $cm^3.g^{-1}$, et 0,034 $cm^3.g^{-1}$ respectivement pour ces isomères. La formation de réseaux poreux continus pourrait être compromise par l'augmentation de l'encombrement stérique causée par deux groupes chlore voisins dans l'o-dichloropyrazine (2,3-DCP), entraînant ainsi une réduction significative de la surface spécifique pour le 2,3-PPT. En contraste, le 2,5-PPT affiche la plus grande surface spécifique et la taille moyenne des pores par rapport à ceux du 2,3-PPT et du 2,6-PPT, suggérant que l'effet stérique moindre dans le monomère de p-dichloropyrazine (2,5-DCP) favorise la formation de polymères réticulés.[133] Ces propriétés du 2,5-PPT sont nettement supérieures à celles des matériaux d'électrode négative à base de triazine et/ou pyrazine couramment utilisés dans les batteries Li-ion.[152–156] La grande surface spécifique et la structure micro-mésoporeuse assurent une exposition maximale des centres redox, ce qui favorise une accessibilité ionique élevée et améliore ainsi la cinétique des réactions électrochimiques pour le 2,5-PPT.[157–159]

La distribution de la taille des pores pour les trois isomères de PPT a été déterminée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (NLDFT). Selon la **Figure II.6-b**, l'ajustement de la distribution des tailles de pores chez les isomères PPT peut être effectué efficacement par la modification de la position du groupe chlore (ortho, méta ou para) sur le cycle de pyrazine. Pour le 2,5-PPT, on observe une concentration des diamètres des micropores principalement autour de 0,77 et 1,53 nm, ainsi qu'une présence significative de mésopores s'étalant de 2 à 16 nm. En comparaison, le 2,3-PPT se caractérise par des mésopores de dimensions inférieures, se situant majoritairement entre 2 et 10 nm, et des micropores aux alentours de 0,69 et 1,53 nm. Le 2,6-PPT, en revanche, est remarquable par l'absence de volume poreux. La présence de pores de petite taille dans le 2,3-PPT et l'absence de pores dans le 2,6-PPT correspondent bien à leurs isothermes d'adsorption/désorption d'azote présentés dans la **Figure II.6-a**. L'impact de cette distribution des tailles de pores sur les performances des matériaux utilisés pour les électrodes sera examiné plus en détail dans les sections ultérieures.

II.3 Propriétés électrochimiques

Après avoir examiné les propriétés physico-chimiques et structurales des isomères PPT, nous explorerons en détail leurs propriétés électrochimiques dans les paragraphes suivants.

II.3.1 Test de solubilité

Avant d'examiner les performances électrochimiques des trois isomères de PPT comme matériaux pour électrodes négatives, leur stabilité a été évaluée dans un mélange d'électrolytes, composé de 1,3-Dioxolane (DOL) et de 1,2-Diméthoxyéthane (DME). À cette fin, des analyses visuelles ont été effectuées. L'objectif était de comparer la solubilité des isomères 2,5-PPT, 2,3-PPT, et 2,6-PPT. D'après les résultats, illustrés dans la **Figure IIA.2**, l'absence de changement de couleur dans le mélange d'électrolytes, même après deux mois d'immersion à température ambiante, atteste de l'insolubilité de ces matériaux PPT dans l'électrolyte des batteries Li-ion.

II.3.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques de trois matériaux d'électrodes PPT ont été examinées dans une cellule électrochimique de type pile bouton, assemblée sous atmosphère d'argon en boîte à gants **(cf. Partie expérimentale V.2.3)**. Cette cellule comprend un disque de lithium en tant qu'électrode négative et de référence, et un séparateur en fibre de verre Whatman® imbibé d'électrolyte, placé entre les deux électrodes pour assurer la jonction ionique sans contact électronique. L'électrolyte est une solution de 1,0 M de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) dans un mélange 1:1 en volume de 1,3-Dioxolane (DOL) et 1,2-Diméthoxyéthane (DME). L'électrode positive, basée sur une composition classiquement utilisée en laboratoire pour les matériaux organiques, est obtenue à partir d'un mélange composite. Ce mélange est broyé manuellement dans un mortier et contient 50 % de matière active (MA) ainsi que 40 % de carbone Super P (Csp), un additif conducteur électronique. La performance de la cellule a été évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,1 à 2 V (vs. Li^+/Li), avec une vitesse de balayage de 1 $mV.s^{-1}$, pour étudier la réversibilité et la stabilité des réactions électrochimiques pendant le cyclage. Les voltampérogrammes des trois isomères PPT sont illustrés dans la **Figure II.7**.

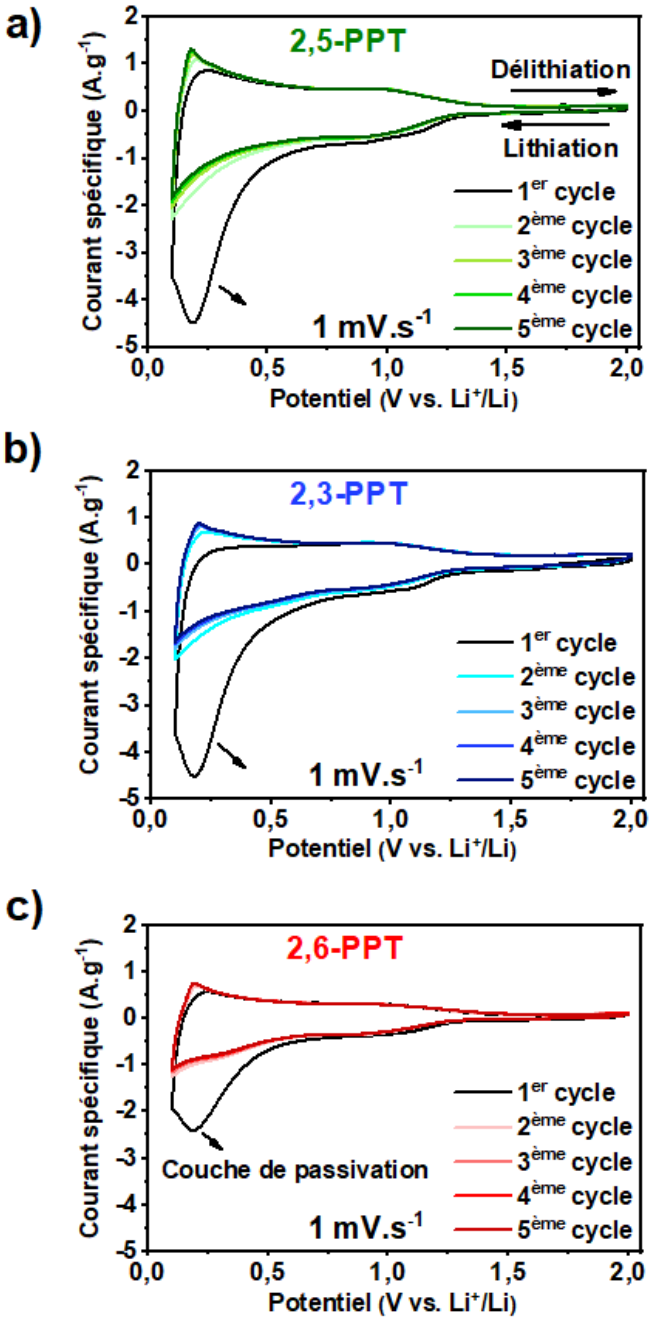


Figure II.7 : Courbes de voltampérométrie cyclique, mesurées vs. Li, caractéristiques de (a) 2,5-PPT, (b) 2,3-PPT et (c) 2,6-PPT ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; vitesse de balayage : 1 mV. s^{-1} ; entre 0,1 et 2 V vs. Li^+/Li

Ce premier test électrochimique révèle que les trois types de PPT étudiés présentent des voltammogrammes similaires. Cette similitude est due à leur structure comparable, composée d'unités répétitives de triazine et de pyrazine, comme le montrent les **Figures II.7-a, -b et -c**. Lors du premier scan cathodique, chaque type d'électrode PPT présente un pic à 0,94 V, attribué à la lithiation des groupes pyrazine. Le pic à environ 0,18 V correspond à l'insertion des ions Li^+ dans la triazine, accompagnée de la formation d'une couche de passivation sur la surface

des PPT.[159,160,122,161,120] Lors du scan anodique suivant, les pics à environ 0,35 V et 1 V correspondent aux processus de délithiation.

Il est important de noter que le courant de pic du 2,5-PPT est beaucoup plus élevé que celui des 2,3-PPT et 2,6-PPT. Cela peut être attribué à des centres redox de pyrazine et de triazine plus exposés et mieux utilisés.[162] De plus, les ions Li^+ peuvent diffuser plus rapidement dans le 2,5-PPT que dans les 2,3-PPT et 2,6-PPT.[162] L'analyse des profils de CV sur les quatre cycles suivants pour le 2,5-PPT démontre une excellente superposition, confirmant ainsi la stabilité et la réversibilité du processus électrochimique

II.3.3 Caractérisation par cyclage galvanostatique

Les cellules électrochimiques ont ensuite été caractérisées en mode galvanostatique (courant constant) entre 0,1 et 2 V vs. Li^+/Li, à un régime de cyclage 0,2 $A.g^{-1}$, en réalisant cinq cycles de charge/décharge. Les courbes galvanostatiques obtenue sont montrées sur la **Figure II.8**.

Des pseudo-plateaux ont été observés entre 0,1 et 1,3 V dans les courbes de charge/décharge galvanostatique des trois PPT lors du processus de lithiation/délithiation. Ces plateaux correspondent à la réaction redox des unités de pyrazine et de triazine, comme observé dans les voltampérogrammes **(Figure II.7)**.

Au premier cycle, des capacités initiales de délithiation/lithiation de 222/761, 205/599 et 161/482 $mAh.g^{-1}$ avec des efficacités coulombiques de 29, 34 et 33 % ont été observées respectivement pour les 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT **(Figure II.8-a, -b et -c)**. La perte de capacité irréversible et la faible efficacité coulombique observées lors de ce premier cycle sont principalement attribuées à la passivation de surface des PPT lors de la première décharge.[163,164] Dans les cycles suivants, les trois PPT montre une augmentation de l'efficacité coulombique, confirmant la réversibilité du processus électrochimique.

Comme prévu, les trois isomères PPT présentent des comportements électrochimiques distincts. Les 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT, testés aux mêmes densités de courant, ont affiché des capacités spécifiques de 217, 225 et 168 $mAh.g^{-1}$, soit environ 32 %, 34 % et 25 % de leur capacité spécifique théorique respectivement (~669 $mAh.g^{-1}$, **Schéma IIA.1**). Cependant, il n'était pas prévu d'observer des capacités aussi faibles et éloignées de la capacité théorique, surtout pour le 2,5-PPT. De plus, La capacité spécifique du 2,5-PPT à un régime de courant de 0,2 $A \cdot g^{-1}$ est légèrement inférieure à celle du 2,3-PPT, en raison de la limitation de l'accès de l'électrolyte aux centres redox. Pour les polymères réticulés, une solubilité moindre entraîne un

degré de réticulation plus élevé, ce qui réduit l'exposition des centres redox des polymères à l'électrolyte et diminue ainsi leur utilisation.[165]

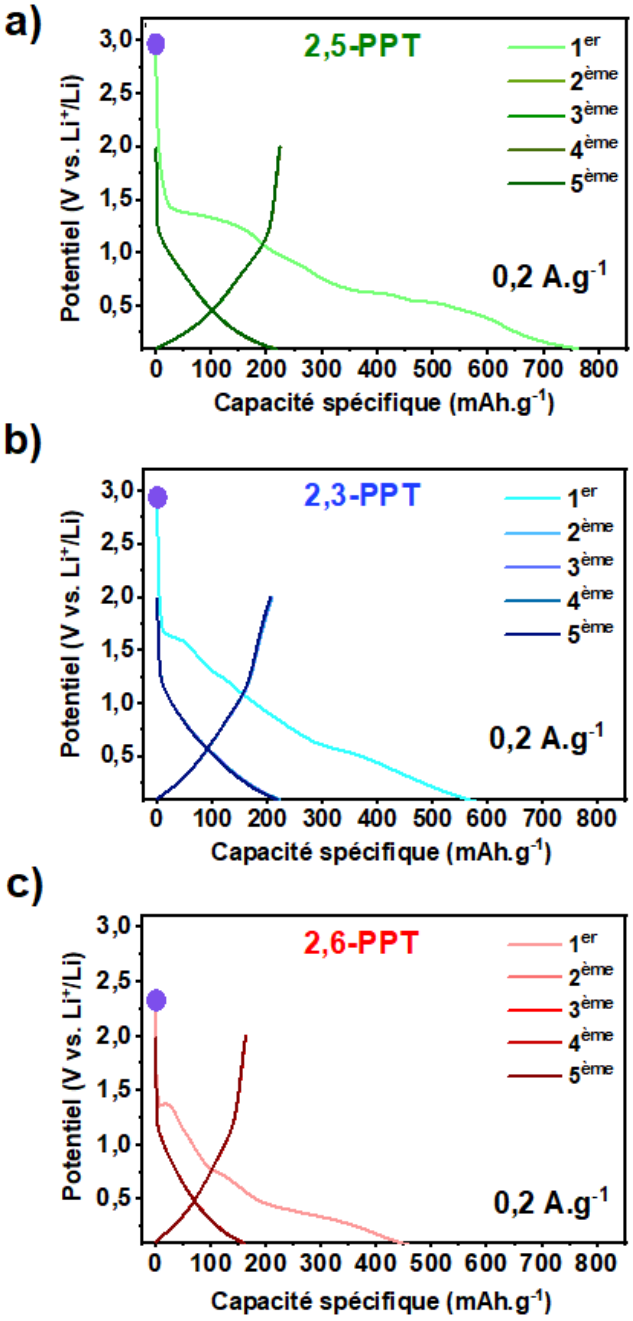


Figure II.8 : Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées vs. Li en mode galvanostatique caractéristiques de (a) 2,5-PPT, (b) 2,3-PPT et (c) 2,6-PPT. (Le cercle violet indique le potentiel initial en circuit ouvert de la cellule) ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 0,2 $A.g^{-1}$; entre 0,1 et 2 V vs. Li^+/Li

Pour évaluer la résistance des trois types de PPT à des régimes de cyclage plus élevés, les matériaux ont été soumis, cette fois-ci, à un cyclage galvanostatique à différents régimes, allant

de 0,1 à 5 A.g^{-1}. Cinq cycles ont été programmés pour chaque régime, suivis d'un retour au régime initial de cyclage de 0,1 A.g^{-1}. Les résultats de ces tests sont présentés dans la **Figure II.9-a**.

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, la taille et l'arrangement des pores jouent un rôle crucial car ils facilitent la diffusion des ions lithium.[135] Cette caractéristique est particulièrement importante lorsqu'on examine la résistance des matériaux à différents régimes de cyclage **(Figure II.9-a)**. Le composé 2,5-PPT incarne parfaitement cette propriété, se montrant insensible aux variations du régime de cyclage. En effet, le 2,5-PPT a affiché des capacités réversibles de 251, 225, 210, 200, 186, 175, 166 et 156 mAh.g^{-1} respectivement à 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 A.g^{-1}. À titre de comparaison, les 2,3-PPT et 2,6-PPT ont révélé des capacités relativement plus faibles, une perte graduelle plus marquée et une dégradation rapide de la capacité sous les mêmes régimes de cyclage. Cette performance souligne la capacité supérieure du 2,5-PPT à supporter des régimes de cyclage intenses et à s'adapter efficacement aux changements de régime par rapport aux 2,3-PPT et 2,6-PPT. Lors d'un retour au régime initial de 0,1 A.g^{-1}, la capacité du 2,5-PPT se rétablit à sa valeur spécifique initiale, attestant ainsi de son excellente réversibilité et de sa stabilité électrochimique remarquable, même sous des régimes très élevés. À notre connaissance, la capacité spécifique du 2,5-PPT à des régimes très élevés est supérieure à celle des matériaux d'électrode négative organiques précédemment utilisés dans les batteries au Li-ion **(Figure II.9-b, Tableau IIA.1)**.[166–169]

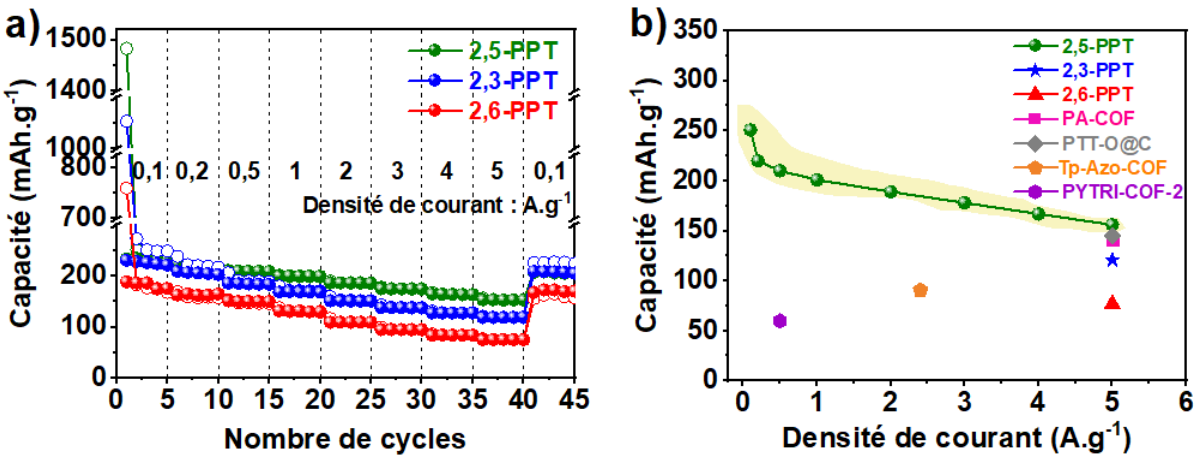


Figure II.9 : a) Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, obtenue pour différents régimes de courant allant de 0,1 à 5 A.g^{-1}, pour les matériaux 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; entre 0,1 et 2 V vs. Li^{+}/Li. b)

Comparaison des performances des matériaux 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT avec celles des matériaux d'électrode négative décrits dans la littérature [166–169]

Pour compléter notre étude sur l'influence de la porosité et de la surface spécifique sur les performances électrochimiques de trois PPT, nous présentons les tenues de cyclage à un régime élevé de 1 A.g^{-1} dans la **Figure II.10**. Les valeurs des capacités mesurées au 1000ème cycle, de la capacité de rétention et des rendements coulombiques obtenus sont présentées dans le **Tableau II.3**.

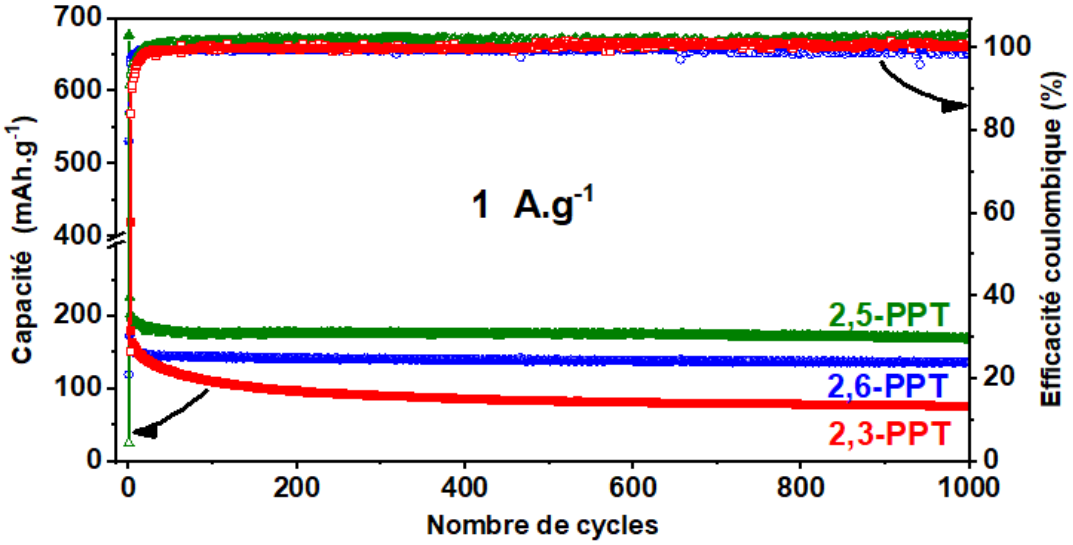


Figure II.10 : Évolution de la tenue en cyclage de 2,5-PPT, 2,3-PPT, et 2,6-PPT sur les 1000 premiers cycles ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 1 A.g^{-1} ; entre 0,1 et 2 V vs. Li^{+}/Li

Matériaux	capacité au 1000ème cycle (mAh.g^{-1})	Capacité de rétention (%)	Rendement coulombique (%)
2,5-PPT	168	74	100,5
2,3-PPT	136	79	99,5
2,6-PPT	77	43	100

Tableau II.3 : Valeurs des capacités, des capacités de rétention et des rendements coulombiques obtenus pour le 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT après 1000 cycles de lithiation/délithiation à 1 $A.g^{-1}$

La cyclabilité est un élément clé pour évaluer la performance des batteries lithium organiques. Parmi les polymères testés, le 2,5-PPT présente la meilleure signature électrochimique par rapport au 2,3-PPT et au 2,6-PPT **(Figure II.10)**. Le 2,5-PPT est capable de fournir une capacité spécifique réversible atteignant jusqu'à 168 $mAh.g^{-1}$ après 1000 cycles, ce qui équivaut à une rétention de capacité de 74% **(Tableau II.3)**. En comparaison, le 2,3-PPT présente une capacité spécifique d'environ 136 $mAh.g^{-1}$ après 1000 cycles, avec une rétention de capacité de 79%. Cependant, le 2,6-PPT subit une diminution rapide de sa capacité spécifique, n'affichant que 77 $mAh.g^{-1}$ au $1000^{ème}$ cycle, correspondant à une rétention de capacité modeste de 43%, malgré une efficacité coulombique de 100%. La tenue en cyclage relativement stable et la meilleure rétention de capacité du 2,5-PPT, même après 1000 cycles, devraient être attribuées à une ou plusieurs des raisons suivantes : (i) La réduction de l'encombrement stérique favorise l'activité redox et améliore la coordination entre les centres redox et les ions Li^+ [170] et (ii) L'excellente stabilité structurelle du polymère, avec une structure poreuse hautement réticulée et un squelette rigide, fournit suffisamment d'espace pour la diffusion des ions Li^+ et empêche la dissolution du 2,5-PPT dans l'électrolyte.[171]. En revanche, la mauvaise cyclabilité du 2,6-PPT peut être due à une ou plusieurs des raisons suivantes : (i) L'encombrement stérique, qui empêche certains ions Li^+ et centres redox C=N de se libérer facilement. Le lithium peut alors réagir avec l'électrolyte et d'autres substances, réduisant ainsi la cyclabilité des ions Li^+ [172] et (ii) Une polymérisation insuffisante, conduisant à la formation de nombreuses petites molécules et de polymères à faible degré de réticulation, ce qui résulte en une capacité plus faible et une mauvaise cyclabilité.[165]

II.3.4 Cinétique de la réaction électrochimique

La différence dans les cinétiques électrochimiques entre les trois PPT a été révélée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Pour ce faire, une tension alternative d'amplitude 10 mV a été appliquée sur une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz. La **Figure II.11** présente les diagrammes de Nyquist correspondants.

Selon les résultats des mesures d'EIS, 2,5-PPT et 2,3-PPT présentent un profil d'impédance assez similaire, caractérisé par un demi-cercle et une ligne presque verticale par rapport à l'axe imaginaire de l'impédance. Basé sur le diamètre des demi-cercles dans la courbe, la résistance

de transfert de charge (R_{ct}) pour le 2,5-PPT (~85 Ω) était plus petite que celle du 2,3-PPT (~90 Ω) **(Figure II.11)**. Cela indique une cinétique plus rapide au sein du 2,5-PPT, ce qui est en accord avec sa performance à différents régimes de cyclage **(Figure II.9-a)**. De plus, la droite dans les diagrammes de Nyquist pour le 2,5-PPT était presque verticale par rapport à l'axe des abscisses, démontrant que le 2,5-PPT présentait un comportement capacitif évident dû à sa grande surface spécifique et/ou à une porosité qui facilite pénétration de l'électrolyte et diffusion de Li^+.

De façon surprenante, le 2,6-PPT présente un profil d'impédance différent, caractérisé par deux demi-cercles et l'existence d'une une ligne presque verticale par rapport à l'axe imaginaire de l'impédance. De plus, la droite qui tend vers la verticale dans le diagramme de Nyquist du 2,3-PPT indique un comportement capacitif, ce qui est étonnant étant donné que le 2,3-PPT est un matériau non poreux. Normalement, on s'attendrait à ce que cette droite soit plus inclinée vers l'axe des abscisses, reflétant un caractère plus résistif en raison de l'absence de porosité.

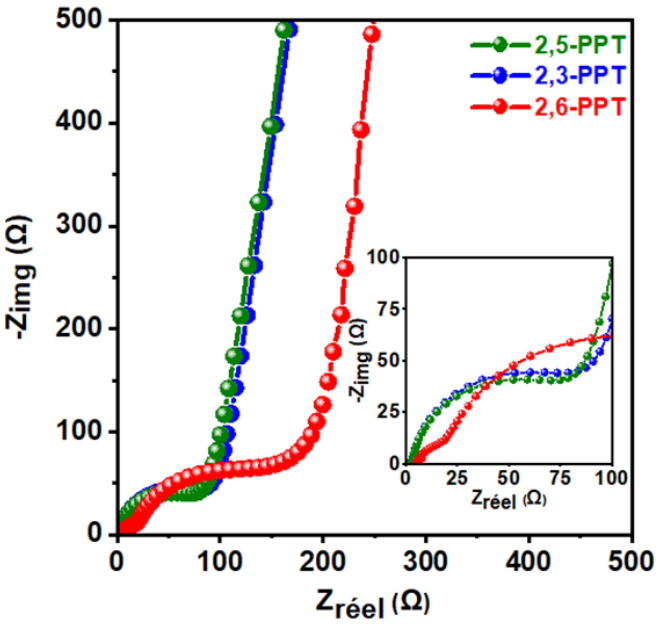


Figure II.11 : Diagrammes de Nyquist de 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT mesurés entre 1,0 MHz et 10 mHz (zoom en encart)

Pour mieux élucider les performances électrochimiques améliorées du 2,5-PPT, des analyses de la cinétique de stockage du lithium ont été réalisées à partir des courbes de CV à différentes vitesses de balayage, 1 à 20 $mV.s^{-1}$, dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,1 et 2 V vs. Li^+/Li (**Figures II.12-a, -b et -c**).

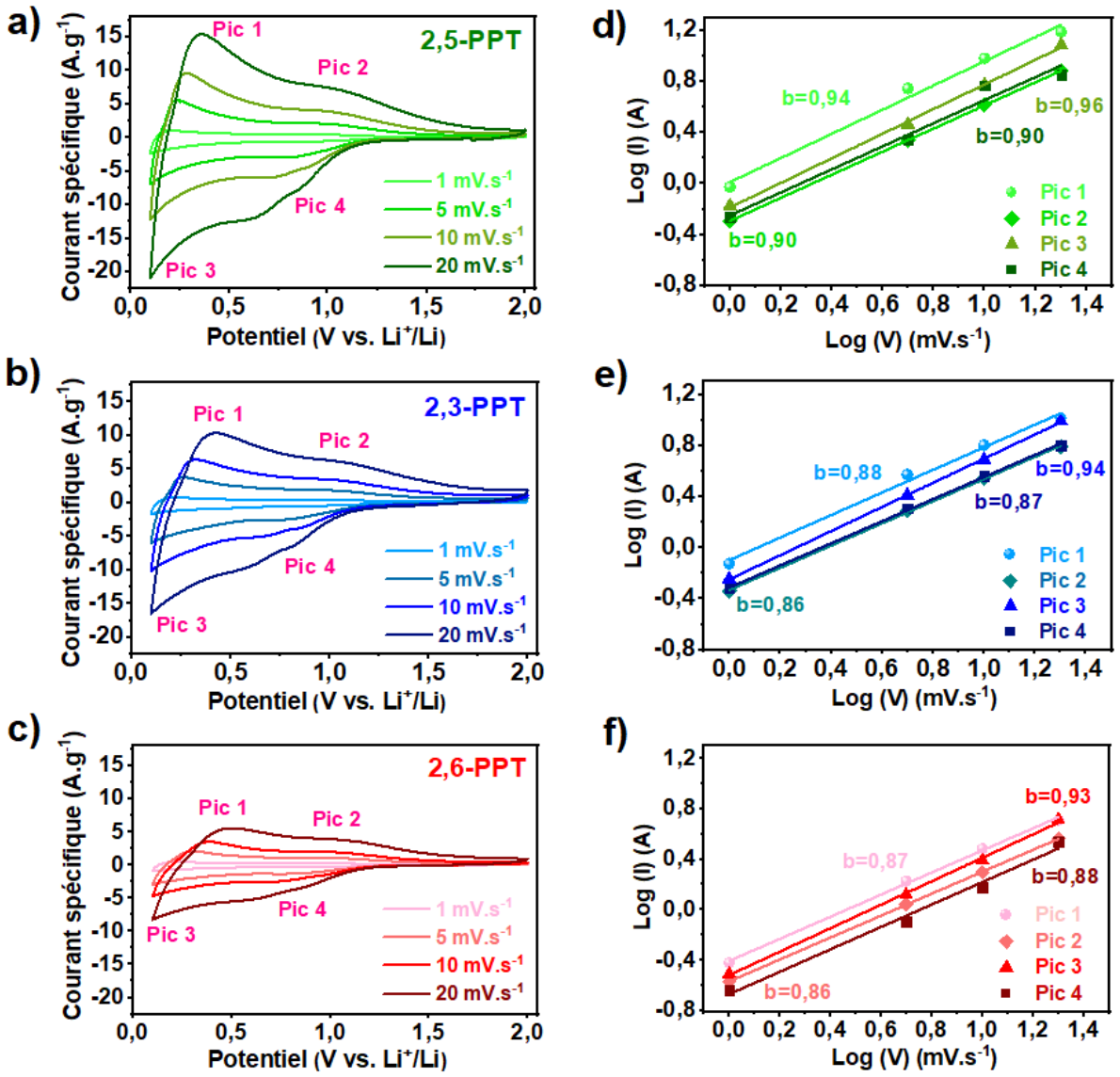


Figure II.12 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différents vitesse de balayage, mesurées vs. Li, caractéristiques de (a) 2,5-PPT, (b) 2,3-PPT et (c) 2,6-PPT. log(i) vs. log(v) utilisés pour déterminer les valeurs de b des différents pics pour (d) 2,5-PPT, (e) 2,3-PPT et (f) 2,6-PPT

La relation entre le courant de pic *i* dans la courbe CV et la vitesse de balayage *v* peut être exprimée par la loi de puissance, selon l'équation **II.1**, qui permet de distinguer les cinétiques des réactions électrochimiques entre les processus contrôlés par diffusion et ceux contrôlés par capacitif.

$$i = a v^{b} \qquad \textbf{Éq. (II.1)}$$

où *i* est le courant de pic enregistré, *v* est la vitesse de balayage, et a et b sont des constantes.[172,173] Théoriquement, le processus de stockage de charge dépend de la valeur de b.

Si b est égal à 0,5, le processus est principalement contrôlé par la diffusion. Si b est égal à 1, le processus est capacitif.[171,174]

Les valeurs de *b* calculées pour le 2,5-PPT sont de 0,90 et 0,96 pour les pics cathodiques, et de 0,90 et 0,94 pour les pics anodiques **(Figure II.12-d)**. Ces valeurs, proches de 1, indiquent un comportement capacitif cinétiquement rapide du 2,5-PPT. En comparaison, les valeurs de *b* pour le 2,3-PPT sont de 0,87 et 0,94 (pics cathodiques) et de 0,86 et 0,88 (pics anodiques) **(Figure II.12-e)**. Pour le 2,6-PPT, les valeurs sont de 0,88 et 0,93 (pics cathodiques) et de 0,86 et 0,87 (pics anodiques) **(Figure II.12-f)**. Ces valeurs plus faibles par rapport à celles du 2,5-PPT suggèrent des cinétiques plus lentes pour les matériaux 2,3-PPT et 2,6-PPT.

Il est essentiel ensuite de quantifier les contributions capacitives et faradiques obtenues aux différentes vitesses de balayage. À un potentiel fixe, le courant peut être exprimé étant la combinaison de deux mécanismes différents, selon l'équation suivante :

$$i\,(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \qquad \textbf{Éq. (II.2)}$$

où *i* représente la réponse du courant total à un potentiel fixe (V), et *v* désigne la vitesse de balayage. Les deux composantes, k_1v et $k_2v^{1/2}$, correspondent respectivement aux contributions capacitive et faradique.[175,176]

Comme montré dans les **Figures II.13-a, -b et -c**, le 2,5-PPT présente une contribution capacitive maximale de 87 % à 20 $mV.s^{-1}$, ce qui est supérieur à celle de la 2,3-PPT (77 %) et de la 2,6-PPT (68 %). Cette différence suggère que les cinétiques de réaction plus rapides du 2,5-PPT permettent de bonnes performances en puissance.

La **Figures II.13-d, -e et -f** récapitule le pourcentage des contributions capacitives et faradiques en fonction de la vitesse de balayage. La contribution capacitive augmente avec la vitesse de balayage, comme illustré par la **Figures II.13-d, -e et -f**. Conformément aux attentes, une contribution capacitive de 59 % est observée pour le 2,5-PPT à une vitesse de balayage de 1 $mV.s^{-1}$. Cette contribution s'accroît progressivement, atteignant 87 % à une vitesse de balayage de 20 $mV.s^{-1}$. En comparaison, le 2,3-PPT et le 2,6-PPT affichent une contribution capacitive inférieure, due à une surface spécifique plus réduite et à l'absence de centres redox exposés.

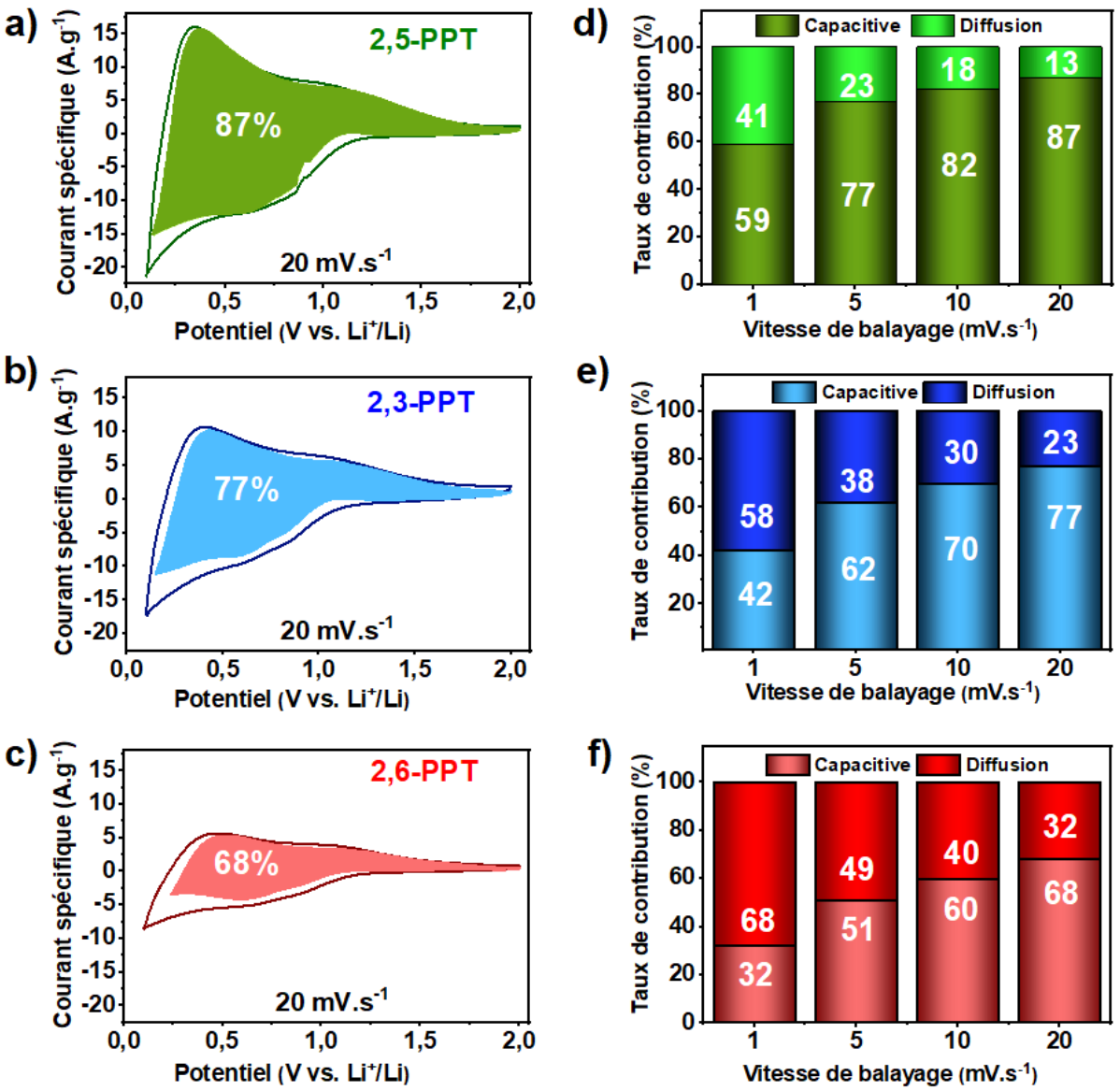


Figure II.13 : Contribution capacitive à la vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} pour (a) le 2,5-PPT, (b) le 2,3-PPT et (c) le 2,6-PPT. Évolution des contributions capacitives et faradiques en fonction de la vitesse de balayage de 1 à 20 mV.s^{-1} pour (d) le 2,5-PPT, (e) le 2,3-PPT et (f) le 2,6-PPT

II.4 Conclusion

Nous avions pour objectif l'étude de la relation structure-performance des matériaux d'électrodes négatives de type n. Pour atteindre cet objectif, trois nouveaux polymères de poly(pyrazine-triazine) ont été synthétisés, caractérisés et testés en cellule électrochimique. Ces composés résultent d'une réaction de condensation entre la mélamine et trois dérivés de dichloropyrazine : la 2,5-dichloropyrazine (para), la 2,3-dichloropyrazine (ortho) et la 2,6-dichloropyrazine (méta), menant respectivement à la formation des structures p-poly(pyrazine-triazine) 2,5-PPT, o-poly(pyrazine-triazine) 2,3-PPT et m-poly(pyrazine-triazine) 2,6-PPT. L'analyse de leurs propriétés a montré que la position du groupe chlore (ortho, méta ou para) sur le cycle de pyrazine influence de manière significative la morphologie et la porosité. Néanmoins, les performances électrochimiques médiocres de ces trois polymères lors de notre test électrochimique ne nous ont pas permis de tirer des conclusions convaincantes sur l'impact de la position de polymérisation dans le développement de nouveaux matériaux d'électrode négative organiques.

L'ensemble de cette étude ouvre des perspectives intéressantes : (i) La compréhension de l'origine des performances électrochimiques médiocres des trois PPT par l'étude du mécanisme de la réaction électrochimique à l'aide des mesures de FTIR et de XPS *ex-situ* et (ii) l'exploration future de la relation structure-performance d'autres matériaux d'électrodes à base de mélamine et de trois composés : 3,6-dichloropyridazine, 2,4-dichloropyrimidine et 2,5-dichloropyrimidine.

II.5 Annexe

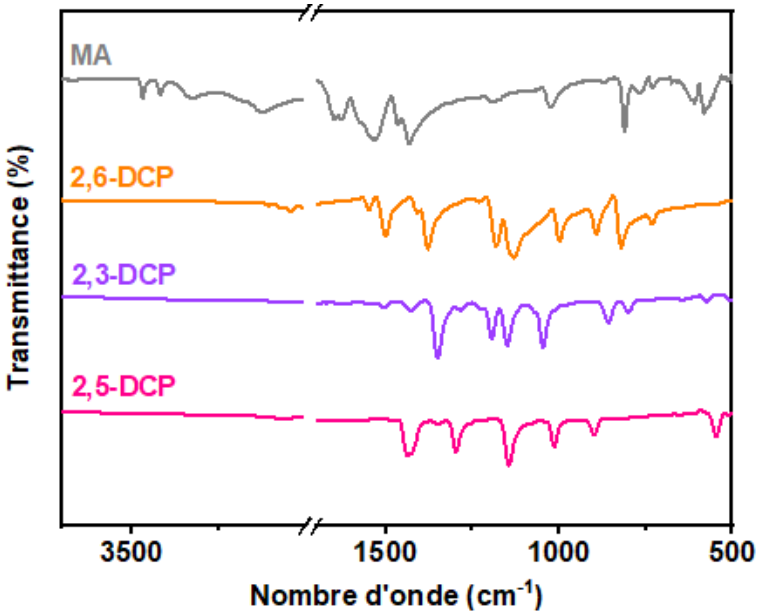


Figure IIA.1 : Comparaison des spectres infrarouges des composés 2,5-DCP (spectre rose), 2,3-DCP (spectre violet), 2,6-DCP (spectre orange) et MA (spectre gris)

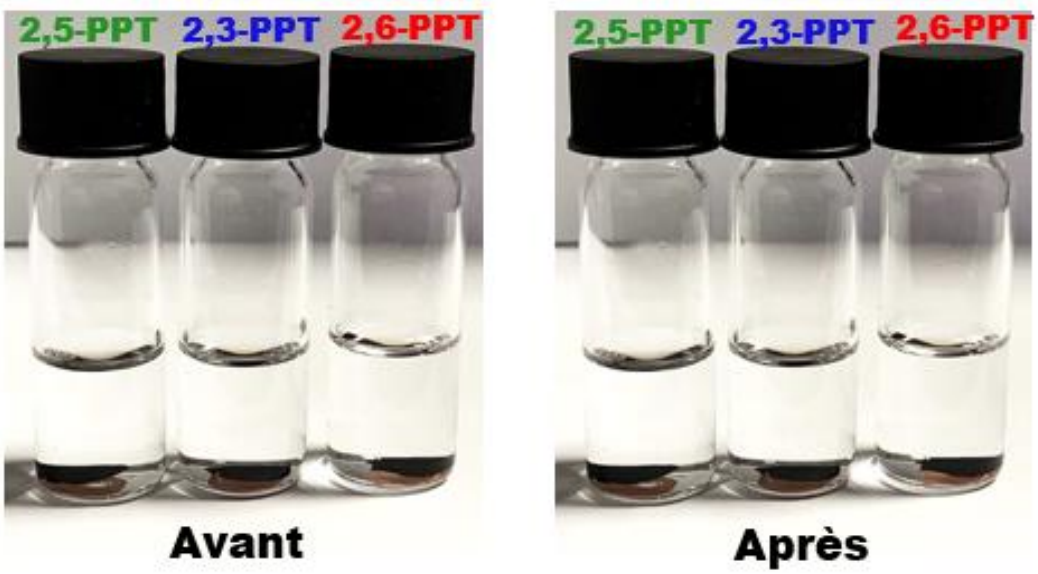


Figure IIA.2 : Images numériques des électrodes PPT avant et après deux mois d'immersion

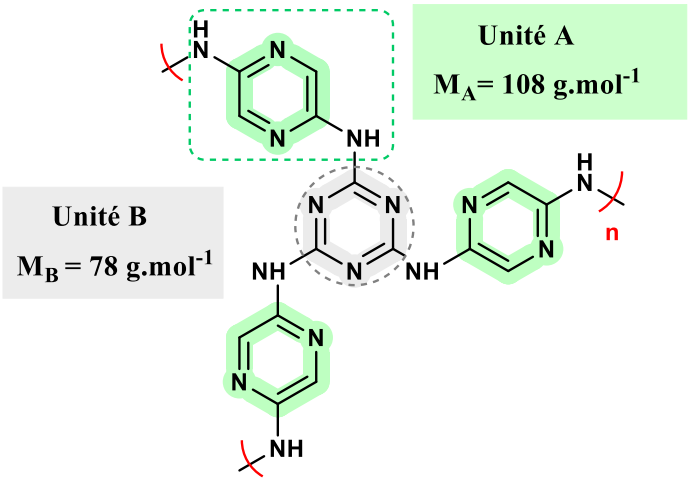


Schéma IIA.1 : Structure chimique de 2,5-PPT

Les trois isomères de position PPT sont constitués des mêmes unités répétitives de triazine et de pyrazine, donc ils présentent la même capacité théorique C_t (mAh.g^{-1}). Sur cette base, nous avons détaillé comment la capacité théorique a été calculée pour l'un des isomères, 2,5-PPT. La capacité théorique de 2,5-PPT a été calculée en utilisant l'équation $C_t = (N_Ae) / (3600 \times (M/1000))$ **[Éq. (IIA.1)]**, où N_Ae représente la constante de Faraday (96484 C.mol^{-1}), et M est la masse moléculaire équivalente des matériaux actifs, définie comme la masse moléculaire de la cellule unitaire de 2,5-PPT divisée par le nombre d'électrons impliqués.[155,177,178] La masse moléculaire des unités répétitives de 2,5-dichloropyrazine (M_A) et de mélamine (M_B) dans le matériau 2,5-PPT sont respectivement de 108 et 78 **(Schéma IIA.1)**. Dans la cellule unitaire de 2,5-PPT, le nombre d'unités de pyrazine est calculé à $6 \times 1/2 = 3$, et le nombre d'unités de triazine à $6 \times 1/3 = 2$. La masse moléculaire de la cellule unitaire est calculée par $M_{\text{cellule unitaire}} = 3 \times M_A + 2 \times M_B = 3 \times 108 + 2 \times 78 = 480$. Le nombre d'électrons (n) impliqués dans la cellule unitaire est établi par l'équation $3 \times 2 + 2 \times 3 = 12$, en prenant en compte que deux électrons sont impliqués dans chaque unité de pyrazine et trois électrons dans chaque unité de triazine, respectivement. Par conséquent, la masse moléculaire équivalente M est calculée en utilisant l'équation $M = M_{\text{cellule unitaire}} / n = 480 / 12 = 40$. La capacité théorique est alors calculée en utilisant l'équation C_t (mAh.g^{-1}) = $(N_Ae) / (3600 \times (M/1000)) \approx 670$ mAh.g^{-1}.

Matériaux	Capacité ($mAh.g^{-1}$) / densité de courant ($A.g^{-1}$)	Capacité finale ($mAh.g^{-1}$) ou capacité de rétention (%) / nombre de cycles / densité de courant ($A.g^{-1}$)	Réf.
PA-COF	141,8/5	240,9 (74,8%)/2000/1	166
PTT-O@C	145/5	645/300/0,1	167
Tp-Azo-COF	90,76/2,4	305,97(100%)/3000/1	168
PYTRI-COF-2	60/0,5	227,3/450/0,03	169
2,5-PPT	156/5	168 (74%)/1000/1	-
2,3-PPT	121/5	136 (79%)/1000/1	-
2,6-PPT	77/5	77 (43%)/1000/1	-

Tableau IIA.1 : Comparaison des performances des matériaux 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT avec celles des matériaux de négative décrits dans la littérature

Chapitre III : Étude de poly(imides-triazine) en tant que matériaux d'électrode positive de type-n

III.1 Introduction

Après avoir amélioré la performance en terme de puissance des matériaux d'électrodes grâce à une conception moléculaire rationnelle, nous avons décidé, dans ce chapitre, d'améliorer une autre propriété : la capacité théorique, toujours par le biais d'une conception moléculaire rationnelle.

Très récemment, Zhao *et coll.* ont développé un E-TP-COF contenant de la triazine, de la benzène et du diimide pyromellitique par exfoliation mécanique **(Schéma III.1)**.[162] Utilisé comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion, l'E-TP-COF a offert une capacité de 110 $mAh.g^{-1}$ à un régime de courant de 0,2 $A.g^{-1}$. Les analyses FT-IR et XPS, ainsi que les calculs DFT, ont montré que la réaction électrochimique se produit au niveau des centres redox C=O dans le diimide pyromellitique et C=N dans la triazine, tandis que le benzène n'intervient pas dans la réaction électrochimique (groupe inactif) **(Schéma III.1)**.

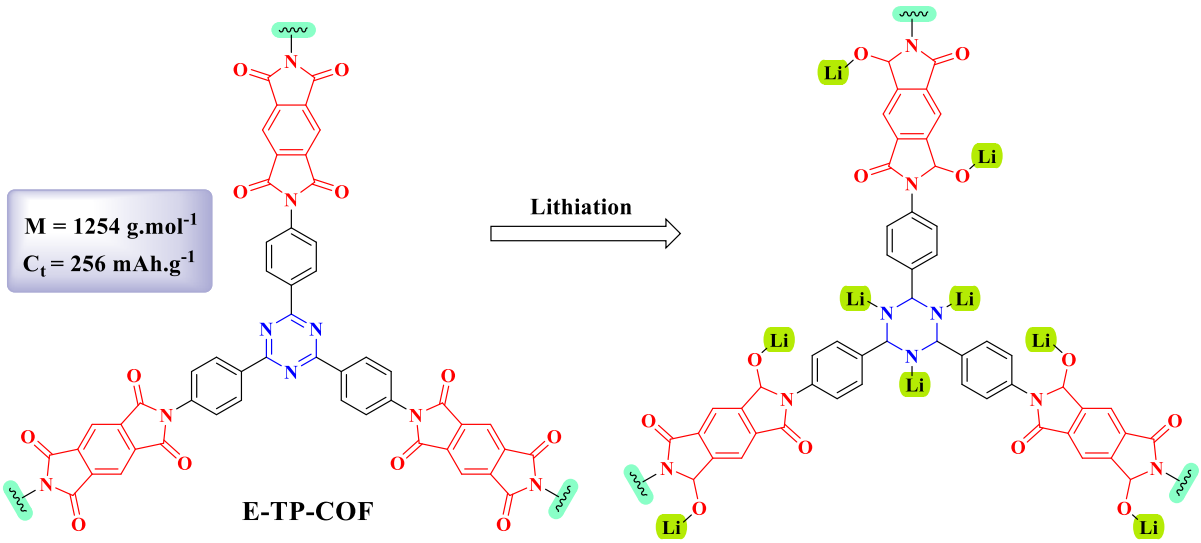


Schéma III.1 : Mécanisme redox proposé pour E-TP-COF[162]

Comme nous l'avons précisé dans la chapitre bibliographique, réduire le nombre ou la masse moléculaire des groupes inactifs dans le polymère est crucial pour augmenter la capacité théorique des matériaux d'électrode. Dans cette optique, nous avons choisi, dans le cadre de ce travail de thèse, de développer un polymère poly(imides-triazine) (PIT), contenant uniquement de la triazine et du diimide pyromellitique **(Schéma III.2)**. Ce polymère a été largement étudié

dans la littérature pour de nombreuses applications, telles que la photocatalyse,[179–184] la séparation,[185–187] ainsi que le stockage de gaz.[188]

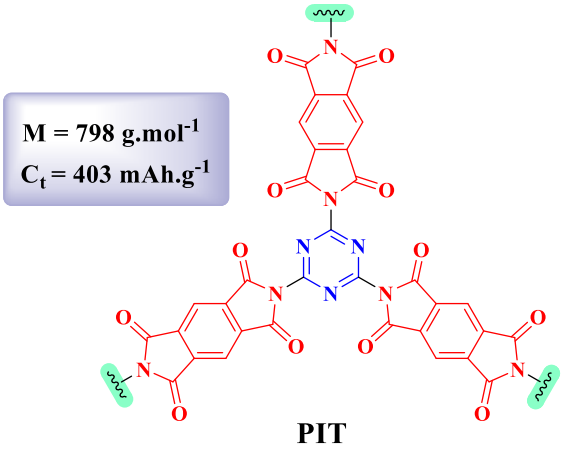


Schéma III.2 : Schéma de la structure du PIT

De manière plus explicite, ce troisième chapitre présente la synthèse, les caractérisations et les études préliminaires des performances électrochimiques du composé PIT. Nous y incluons également une étude sur différents collecteurs de courant en papier de fibres de carbone.

III.2 Synthèse et caractérisation

III.2.1 Synthèse

La synthèse des poly(imides-triazine) (PIT) est fortement influencée par des éléments clés tels que le type de solvant utilisé et la température de réaction. Ces facteurs sont cruciaux pour déterminer la structure du matériau, qu'elle soit cristalline ou amorphe, influençant ainsi directement sa porosité et sa surface spécifique. Ces caractéristiques ont un impact notable sur les propriétés électrochimiques des PIT. La relation étroite entre les conditions de synthèse et les performances électrochimiques met en lumière la nécessité de contrôler et d'ajuster avec précision ces paramètres afin de diriger efficacement le processus de synthèse vers la l'obtention de la structure désirée.

La littérature décrit deux procédés distincts pour la synthèse du PIT. La première méthode consiste en une polymérisation thermique en phase solide de la mélamine (MA) et de l'anhydride pyromellitique (PMDA) à des températures dépassant 275 °C, produisant des PITs hautement cristallins avec une faible surface spécifique.[179–184,187,189] La seconde méthode, solvothermale, utilise le DMSO comme solvant à 180 °C, résultant en des PITs amorphes dotés

d'une grande surface spécifique et d'une porosité élevée °C.[185,186,188] Nous avons donc choisi la voie solvothermale pour développer notre PIT **(Schéma III.3)**.[188]

Expérimentalement, nous avons mélangé un équivalent de MA avec 1,5 équivalent de PMDA dans du DMSO anhydre. Le mélange obtenu est laissé à reflux pendant 72 heures. À la fin de la réaction, un précipité blanc a été formé ; ensuite, il a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée, de l'éthanol, du méthanol, du tétrahydrofurane et enfin d'éther diéthylique, avant d'être séché sous vide pour donner le PIT avec un rendement de 73 %. Le matériau PIT n'est pas soluble dans la plupart des solvants organiques conventionnels, ce qui lui confère une stabilité et une robustesse structurelle.

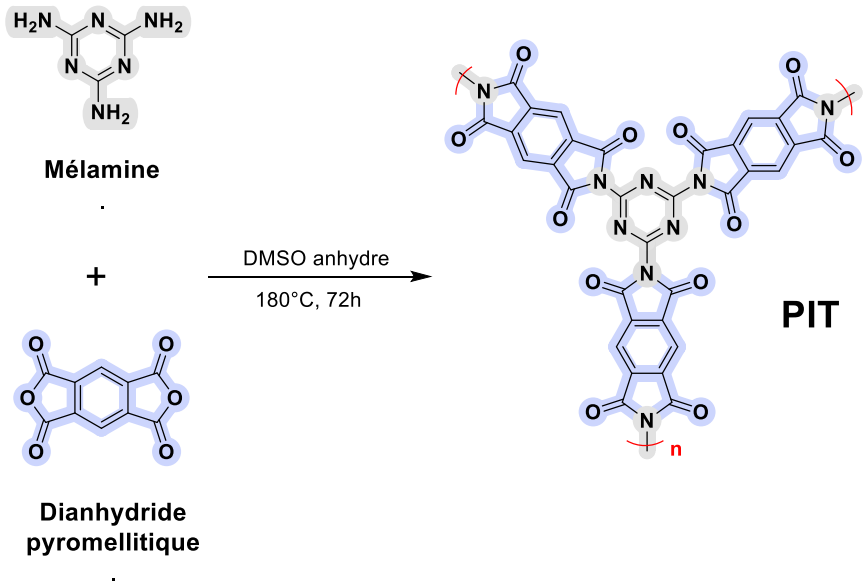


Schéma III.3 : Schéma de synthèse de poly(imides-triazine)

III.2.2 Caractérisation

III.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

Le composé PIT a été caractérisé par différentes techniques afin de confirmer sa structure. La **Figure III.1** montre une superposition des spectres infrarouges obtenus par réflexion totale atténuée de PIT (spectre vert), MA (spectre bleu), et PMDA (spectre rouge).

L'examen du spectre infrarouge du PIT (spectre vert) en comparaison avec celui de la mélamine (spectre bleu) dans la **Figure III.1-a** révèle des changements notables. Les pics

caractéristiques des vibrations de liaison N–H des amines primaires, situés à 3467 et 3415 cm^{-1}, disparaissent, tandis que des bandes correspondent aux vibrations des structures de la triazine sont présentes à 1535 cm^{-1} et 1460 cm^{-1}, indiquant clairement l'intégration de la mélamine dans le réseau du PIT. De plus, en comparant avec l'anhydride (spectre rouge), on observe un décalage des bandes d'absorption liées aux vibrations asymétriques et symétriques du carbonyle vers des nombres d'onde plus bas (1792 et 1726 cm^{-1}), suggérant la formation de liaisons imides **(Figure III.1-b)**. Enfin, l'apparition d'une nouvelle bande à 1360 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison C–N–C, résultant de la réaction entre un anhydride et une amine, ce qui confirme la synthèse réussie du PIT. Ces observations sont relativement proches de l'état de l'art.[185,186,188] Il est important de noter que l'intensité réduite des groupes imides détectés dans le spectre infrarouge est due à sa structure amorphe, ce qui sera détaillé dans les paragraphes suivants.[179]

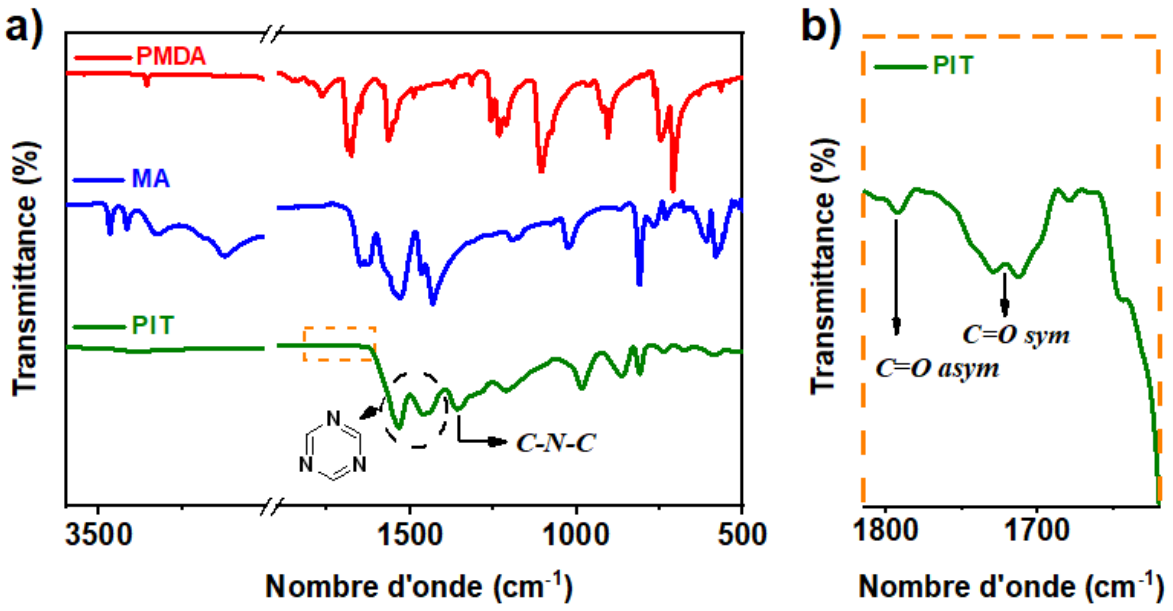


Figure III.1 : a) Comparaison des spectres infrarouges caractéristiques de PIT (spectre vert), MA (spectre bleu) et PMDA (spectre rouge). b) Zoom sur une zone d'intérêt de spectre infrarouge de PIT

III.2.2.2 Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires (C, H, N et O) ont également été réalisées lors de cette étude **(Tableau III-1)**. Les teneurs trouvées en C, H et N sont proches des valeurs théoriques calculées. Cependant, il est important de souligner que l'analyse élémentaire a révélé quelques différences entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées. L'écart observé est

probablement dû à la formation de dérivés du phtalamide (acide amique). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés précédemment dans la littérature.[188]

Pourcentage massique (%)	C	H	N
Théorique	54,15	0,76	21,05
Expérimentale	38,42	5,42	33,76

Tableau III-1 : Analyse élémentaire C-H-N de PIT

III.2.2.3 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique du PIT a été évaluée par des mesures TG sous azote, comme illustré dans la **Figure III.2**. La courbe ATG du PIT présente un comportement thermique caractérisé par une température de début de dégradation ($T_{5\%}$) à 285 °C, une température de dégradation maximale (T_{max}) à 402 °C et un pourcentage de résidu carboné de 17,8 % à 800 °C, suggérant une bonne stabilité thermique du PIT.

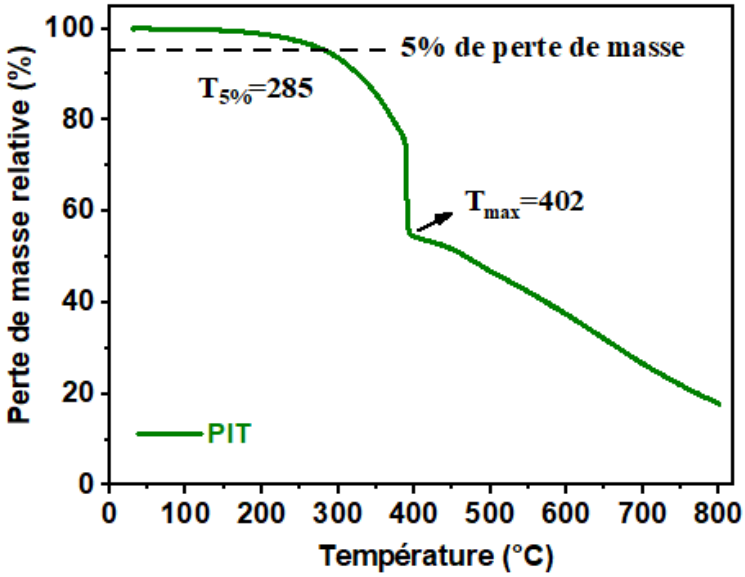


Figure III.2 : Courbe ATG caractéristique de PIT obtenue sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}

III.2.2.4 Diffraction des rayons X sur poudre

Pour confirmer la nature amorphe de la structure de PIT. Le diagramme DRX sur poudre a été collecté **(Figure III.3)**.

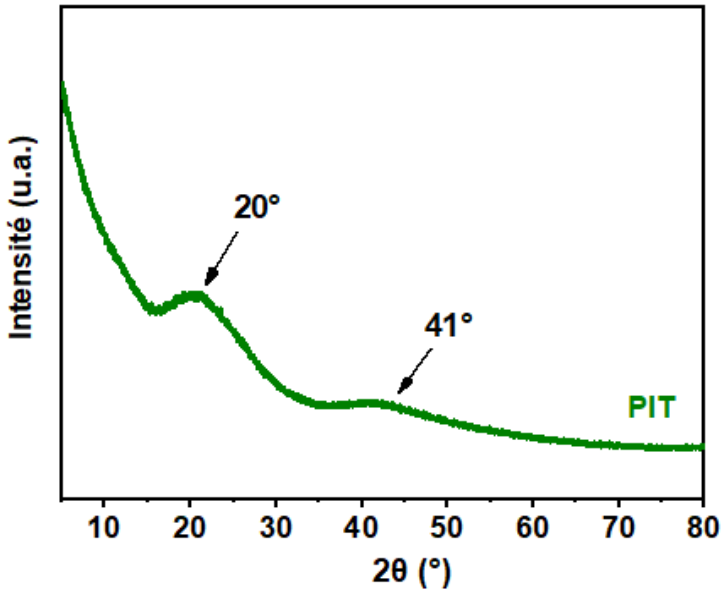


Figure III.3 : Diagramme de DRX de PIT

Comme illustré dans la **Figure III.3**, deux pics larges et peu intenses observés aux alentours de 20° et 41° confirment que les PIT tendent vers une structure amorphe. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés précédemment dans la littérature.[188]

Il est important de noter que le processus de synthèse joue un rôle crucial dans la détermination de la structure finale des PIT, qu'elle soit cristalline ou amorphe. La distinction entre ces structures repose sur plusieurs facteurs explicatifs. D'abord, la cristallisation du PIT se décompose en étapes essentielles, débutant par la formation de précurseurs de polyamide acide grâce à la réaction entre une amine et un dianhydride, une réaction qui se produit aisément même à basse température. Cette étape est suivie par l'imidisation, un processus plus complexe et soumis à l'influence de multiples paramètres, incluant la température, le choix de solvant, et la durée de réaction. Ainsi, une température élevée, typiquement 325 °C, favorise une polymérisation thermique en phase solide conduisant à un polyimide hyperbranché hautement cristallin.[179] À l'opposé, une température inférieure à 250 °C résulte en la formation d'un matériau non cristallin, indiquant une imidisation incomplète et un faible degré de polymérisation.[179] De plus, il est observé que le degré de cristallinité s'accroît progressivement avec l'augmentation de la température de chauffage, suggérant qu'une température plus élevée favorise une interaction renforcée entre les chaînes polymères, conduisant à une orientation plus ordonnée des chaînes.[179]

L'échantillon de PIT préparé par voie solvothermale présente une structure amorphe en raison de l'entrave à la croissance de la chaîne moléculaire à partir d'oligomères, due à une

température de synthèse relativement basse (180°C). Cette température insuffisante ralentit la vitesse de réaction de condensation et ne fournit pas l'énergie nécessaire à la cristallisation.[185] De plus, l'interaction forte entre les molécules de solvant DMSO, à forte polarité, et la chaîne polymère perturbe l'organisation du PIT, favorisant une structure amorphe plutôt que cristalline.[185]

III.2.2.5 Manométrie d'adsorption d'azote

À la lumière de la corrélation entre la structure cristalline ou amorphe et la porosité, la structure poreuse du PIT a été caractérisée par l'adsorption d'azote à 77 K. Les résultats sont présentés dans la **Figure III.4** et le **Tableau III.2**.

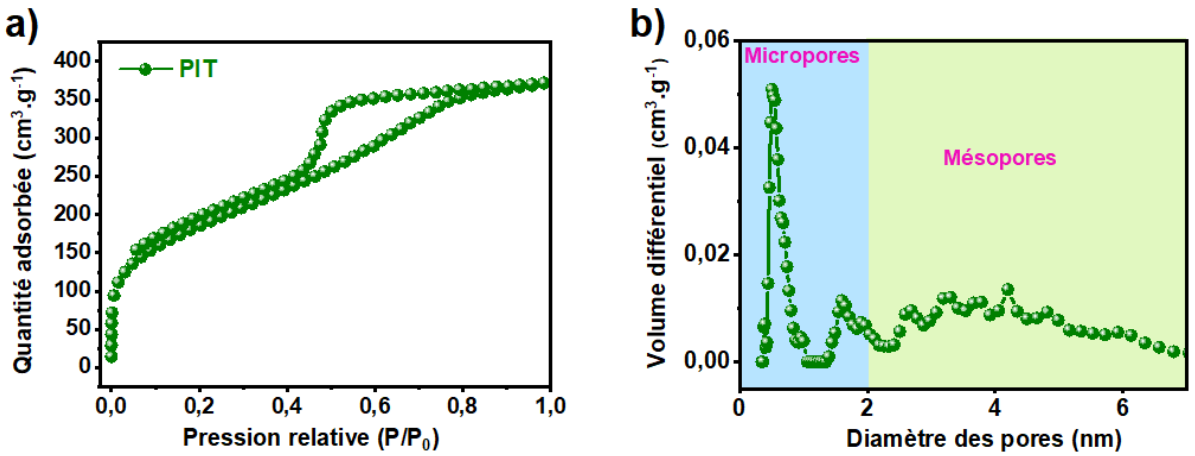


Figure III.4 : a) Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K. b) Distribution en taille des pores

Méthodes de synthèse	Structure	S_{BET} [a] ($m^2.g^{-1}$)	V_p [b] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic} [c] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mes} [d] ($cm^3.g^{-1}$)	Réf.
Solvothermale	amorphe	430	—	—	—	185
	amorphe	660	0,60	0,21	0,39	188
	—	635,5	0,98	0,04	0,94	186
	amorphe	**674,2**	**0,54**	**0,26**	**0,28**	**-**
Polymérisation thermique en phase solide	cristalline	1,6	—	—	—	180
	cristalline	4,39	—	—	—	181
	cristalline	7,322	—	—	—	187
	cristalline	3,929	—	—	—	189

[a] surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller)
[b] volume poreux total estimé à la pression relative $P/P_0 = 0,99$
[c] volume microporeux mesuré par HK (Horvath-Kawazoe
[d] volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux

Tableau III.2 : Comparaison des caractéristiques texturales du PIT avec celles décrites dans la littérature, utilisant la méthode solvothermale ou la polymérisation thermique en phase solide

La **Figure III.4-a** illustre que le PIT affiche une isotherme de type IV, complétée par une boucle d'hystérésis de type H2, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Une forte adsorption à basse pression ($P/P_0 < 0,1$), observable sur l'isotherme d'adsorption, indique la présence de micropores en complément des mésopores. L'analyse de la distribution de taille des pores, réalisée grâce à la théorie de la fonctionnelle de densité non locale (NLDFT), met en évidence des micropores de moins de 2 nm et des mésopores de 2 à 7 nm **(Figure III.4-b)**. Cette analyse est en accord avec les isothermes d'adsorption d'azote, confirmant ainsi la présence simultanée de micropores et de mésopores dans le PIT, comme le montre la **Figure III.4-a**.

Le rapport volumique microporeux sur le volume total des pores (V_{mic}/V_p) de 48%, suggère une prédominance mésoporeuse du PIT. Sa surface spécifique, mesurée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), atteint 674,2 $m^2.g^{-1}$. Ces données s'alignent sur celles rapportées dans la littérature pour des polymères similaires synthétisés par polymérisation solvothermale, surpassant les résultats de la polymérisation thermique en phase solide **(Tableau III.2)**. Effectivement, la polymérisation thermique à haute température tend à produire une structure compacte, alors que la présence de solvant dans la synthèse à basse température peut ralentir la vitesse d'imidisation et atténuer l'interaction entre les chaînes polymères, favorisant ainsi une porosité accrue.[185] Cette porosité, associée à une large surface spécifique et à un volume de pores conséquent, augmente les zones de contact avec les électrolytes et réduit la distance de diffusion des ions lithium. Par conséquent, les performances électrochimiques du PIT pourraient être significativement améliorées, tirant parti de sa grande surface et de son volume poreux, ainsi que de la présence des centres redox (carbonyle et imine).

III.2.2.6 Microscopie électronique à balayage

La morphologie du PIT a été examinée par microscopie électronique à balayage, comme le montrent les clichés de la **Figure III.5**. Nous observons une structure caractérisée par des mésopores dont la taille et la distribution semblent uniformes. Ces observations sont en adéquation avec les isothermes d'adsorption d'azote **(Figure III.4-a)**.

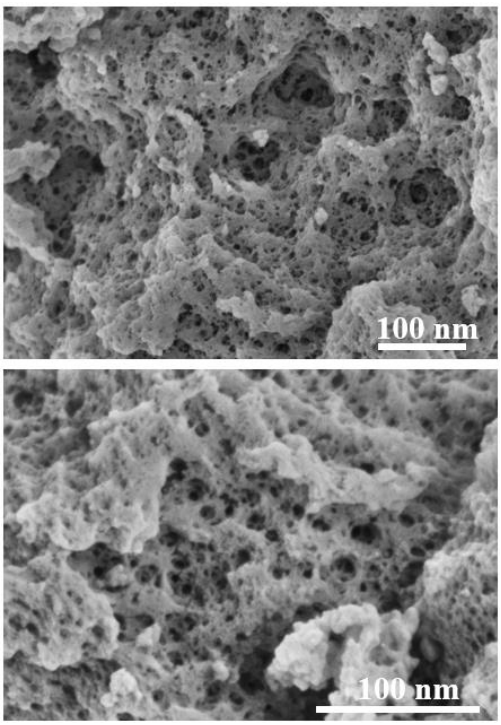


Figure III.5 : Clichés MEB de la poudre de PIT

III.3 Propriétés électrochimiques

Après avoir étudié de manière détaillée les propriétés physico-chimiques et structurelles du PIT, il nous est apparu judicieux d'étudier ses propriétés électrochimiques afin de compléter l'étude de ce matériau.

III.3.1 Test de solubilité

Avant d'évaluer les performances électrochimiques du PIT en tant que matériau d'électrode positive, nous avons analysé sa stabilité dans un électrolyte composé de 1,3-dioxolane (DOL) et de 1,2-diméthoxyéthane (DME) par des tests visuels. Les images de la **Figure III.6-a** ne révèlent aucun changement de couleur ni dissolution notable à température ambiante. De plus, les spectres FTIR de l'électrolyte, après diverses durées d'immersion, présentés dans la **Figure III.6-b**, révèlent que le pic à environ 2882 cm^{-1} correspond au mode de vibration -CH du groupe méthylène dans le DME et le DOL, et celui à 912 cm^{-1} au groupe C-O-C dans le DOL.[190] Les pics caractéristiques du PIT disparaissent entre 4000 et 400 cm^{-1}, ce qui confirme la stabilité structurelle du PIT. Cette stabilité du PIT est due aux unités de triazine (C_3N_3) rigides, caractérisées par des liaisons C=C et C=N fortes.[154] La grande résistance du PIT face aux solvants offre des opportunités pour le développement de batteries stables et sûres.[162]

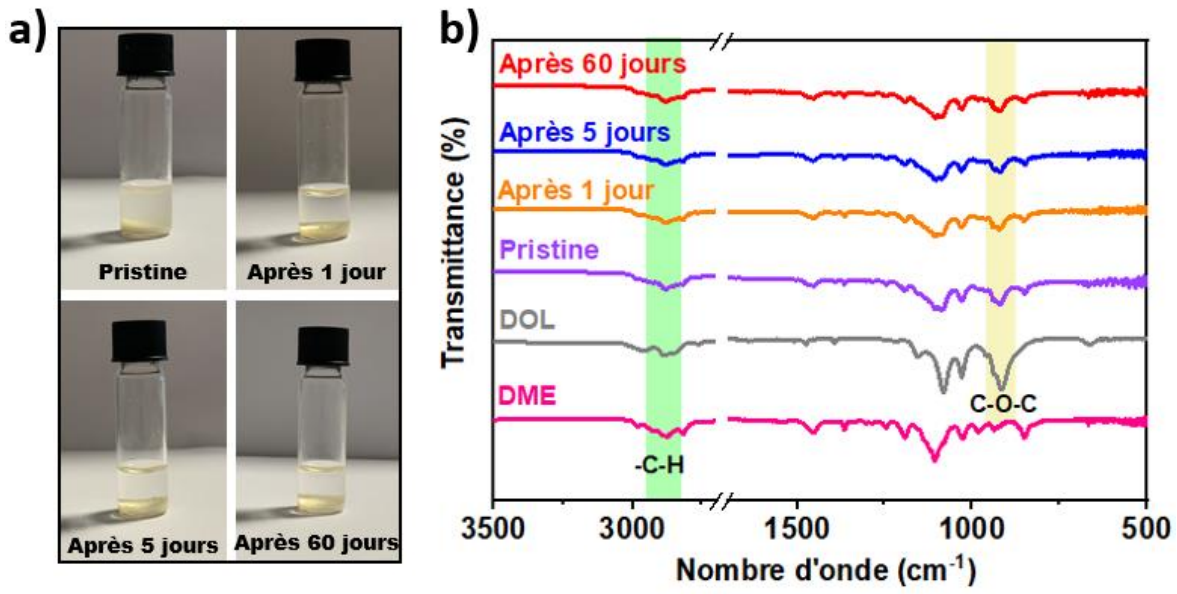


Figure III.6 : a) Images numériques de la poudre de PIT à l'état initial et après une immersion de 1 jour, 5 jours, et 60 jours. b) Évolution des spectres infrarouges enregistrés pour la poudre à différents moments d'immersion, du PIT, DOL et DME

III.3.2 Étude de différents papiers de carbone

Le processus de préparation de l'encre dans la production de batteries Li-ion implique le mélange du matière active, de l'additif conducteur et du liant dans un solvant approprié pour créer une pâte homogène. Cette pâte est ensuite déposée sur un collecteur de courant et séchée pour former une électrode. L'ajout de l'additif conducteur à la matière active favorise la percolation électronique, tandis que le liant polymère assure la cohésion et la flexibilité de l'électrode, ainsi que son adhésion au collecteur de courant. Cette adhésion est cruciale pour maintenir l'intégrité structurelle de l'électrode et garantir un transfert d'électrons efficace entre la matière active et le collecteur. Le solvant sert à dissoudre le liant et facilite la dispersion de la matière active et des additifs conducteurs.

Comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, la plupart des polymères organiques sont des isolants ($\sigma < 10^{-9}$ S.cm^{-1}) et leur faible conductivité électronique intrinsèque limite les performances des batteries basées uniquement sur de matière active organique.[191] Pour cette raison, les matériaux organiques électroactif sont généralement mélangés avec de grandes quantités (typiquement de 30 à 70 % en masse) d'additifs conducteurs (par exemple, du noir de carbone).[192]

Des recherches préliminaires réalisées au sein du laboratoire PCM2E ont conduit au développement d'une encre élaborée à partir d'une composition spécifique : 50 % de matière active, 40 % de carbone Super P (Csp), et 10 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF), le tout mélangé dans du N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP).[134] Forts de cette avancée, nous avons décidé d'adopter cette formulation pour approfondir notre étude sur le matériau PIT.

Nous avons initialement déposé l'encre sur un collecteur de courant en aluminium, conformément à la pratique habituelle pour les électrodes commerciales, dans le but de réduire le poids et le coût des assemblages de cellules. Cependant, toutes les couches enduites ont présenté des craquelures après séchage, ainsi qu'une très mauvaise adhésion.[193] Nous nous sommes donc tournés vers le papier de carbone, déjà utilisé précédemment au laboratoire, qui a montré une meilleure adhésion avec les formulations testées. Devant ces résultats, nous avons décidé de remplacer les feuilles d'aluminium par du papier de carbone. Malheureusement, la quantité disponible au laboratoire était très limitée, et nous ignorions les fournisseurs potentiels. Suite à une recherche approfondie, nous avons découvert une entreprise aux États-Unis, Fuel Cell Store, spécialisée dans la fabrication de différents types de papiers de carbone. Nous avons commandé plusieurs échantillons afin de conduire une étude visant à sélectionner un nouveau type de papier de carbone adapté à nos matériaux organiques. Les résultats de cette étude seront détaillés dans les sections suivantes.

III.3.2.1 Composition des différents types de papier carbone

Dans le cadre de cette étude, nous avons analysé un total de onze papiers carbone. Dix d'entre eux ont été spécifiquement commandés auprès du fournisseur "Fuel Cell Store", et sont identifiés comme suit : **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, **Sigracet 39 BB**, **Sigracet 39 AA**, **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 36 AA**, **Sigracet 22 AA**, et **Sigracet 38 AA**. Ces échantillons sont constitués de fibres de carbone non tissées entièrement graphitisées, ce qui leur confère une meilleure stabilité mécanique et les rend facilement manipulables, à l'instar du papier d'aluminium.[194] Une caractéristique distinctive est observée pour les échantillons **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, et **Sigracet 39 BB** : ils sont dotés d'une couche microporeuse sur une face, laquelle est traitée avec 5 % de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Tous les papiers de carbone de la gamme Sigracet arborent une couleur grise caractéristique. Cependant, une exception notable concerne les modèles **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, et **Sigracet 39 BB**. Ces derniers se distinguent par une teinte

noire sur une face, résultant de l'application d'une couche microporeuse traitée avec 5 % de PTFE.

À côté de ces dix échantillons, un onzième papier de carbone a été inclus dans notre étude. Ce dernier, trouvé pré-existant dans notre laboratoire, ne possède pas de documentation sur son origine ou sa commande, rendant sa provenance inconnue. Cet échantillon, désigné par le nom provisoire **XX**, est un papier d'une couleur grise avec une côté noir, qui sera comparé aux autres papiers carbone afin d'évaluer ses propriétés et performances relativement à ceux dont l'origine est clairement établie.

III.3.2.2 Propriétés des différents types de papier carbone

Notre première étape a été l'examen approfondi des propriétés variées de ces papiers. Les données recueillies, fournies par le fabricant Fuel Cell Store, sont synthétisées dans un tableau comparatif regroupant les données (la densité, l'épaisseur, la résistivité électrique, la conductivité thermique, la porosité, et la résistance à la traction) **(Tableau III.3)**. Étant donné que le papier de carbone **XX** provient d'une source inconnue et que nous n'avons pas accès à des données fiables sur ses propriétés spécifiques, nous avons décidé de ne pas l'inclure dans cette partie de l'étude consacrée à l'analyse des propriétés des papiers de carbone.

Papier de carbone	Densité ($g.m^{-3}$)	Épaisseur (microns)	Résistivité électrique (Ω.mm)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Porosité (%)	Résistance à la traction (MD/TD) (MPa)
Sigracet 25 BC	0,366	235	—	—	80	—
Sigracet 28 BC	0,447	235	0,21	0,38	—	6,6 / 5,1
Sigracet 36 BB	0,375	280	0,27	0,43	—	8,5 / 8,1
Sigracet 22 BB	0,326	215	0,33	0,30	—	6,9 / 4,6
Sigracet 39 BB	0,302	315	0,56	0,20	—	7,7 / 4,9

Sigracet 39 AA	0,179	280	—	—	89	—
Sigracet 28 AA	0,289	190	—	—	82	—
Sigracet 36 AA	0,258	225	—	—	—	—
Sigracet 22 AA	0,178	180	—	—	80	—
Sigracet 38 AA	0,268	280	—	—	82	—

Tableau III.3 : Spécifications de différents papiers de carbone

Concernant la densité des papiers Sigracet, le classement va du plus léger au plus lourd. Le **Sigracet 22 AA** est le plus léger avec une densité d'environ 0,178 g.cm^{-3}. Il est suivi de près par le **Sigracet 39 AA** à 0,179 g.cm^{-3}, puis le **Sigracet 36 AA** qui s'établit à 0,258 g.cm^{-3}. Le **Sigracet 38 AA** vient ensuite avec une densité de 0,268 g.cm^{-3}, et le **Sigracet 28 AA** augmente légèrement à 0,289 g.cm^{-3}. Progressant dans la gamme, le **Sigracet 39 BB** affiche une densité de 0,302 g.cm^{-3}, suivi du **Sigracet 22 BB** à 0,326 g.cm^{-3}. Le **Sigracet 25 BC**, avec une densité de 0,366 g.cm^{-3}, précède le **Sigracet 36 BB** à 0,375 g.cm^{-3}. Enfin, le **Sigracet 28 BC** clôture le classement avec la densité la plus élevée de 0,447 g.cm^{-3}, confirmant sa position au sommet de cette série **(Tableau III.3)**. Les papiers de carbone sont au moins six fois plus légers que l'aluminium, dont la densité est de 2,7 g.cm^{-3}.[195] Le collecteur de courant, un matériau inactif, joue un rôle de support crucial dans les batteries Li-ion. Bien qu'il ne participe pas directement aux réactions électrochimiques, il est indispensable au bon fonctionnement et à la longévité de la cellule. Ces collecteurs occupent toutefois une part non négligeable de la masse et du volume des cellules commerciales. Considérant que le collecteur de courant en aluminium constitue environ 3 % du poids total d'une batterie Li-ion, son remplacement par un papier en fibre de carbone de taille équivalente, utilisé à la même fin, pourrait alléger le poids total de la batterie de 2,5 %.[196]

En termes de l'épaisseur des papiers de carbone, le **Sigracet 22 AA** est remarquablement le plus fin avec une épaisseur de seulement 180 µm. Juste au-dessus, le **Sigracet 28 AA** présente une légère augmentation à 190 µm. Le **Sigracet 22 BB**, un peu plus épais, est mesuré à 215

µm, tandis que le **Sigracet 36 AA** est évalué à 225 µm. Les papiers **Sigracet 25 BC** et **Sigracet 28 BC** se situent au milieu du spectre avec une épaisseur identique de 235 µm. Un pas supplémentaire dans l'épaisseur nous amène aux **Sigracet 39 AA, Sigracet 36 BB** et **Sigracet 38 AA**, tous les trois à 280 µm. La liste est complétée par le **Sigracet 39 BB**, le papier le plus épais de la série, à 315 µm **(tableau III.3)**. Il est important de souligner que l'épaisseur des papiers de carbone dépasse largement celle de l'aluminium (Al), lequel présente une épaisseur moyenne de seulement 10 µm.[196] L'aluminium, en réduisant son épaisseur (et donc son poids), permet d'atteindre une densité énergétique, tant gravimétrique que volumétrique, supérieure.[195,196] Cependant, cette amélioration s'accompagne d'un inconvénient : la diminution de sa densité de puissance. Ce phénomène est directement lié à une réduction de sa conductivité électrique et à une diminution de ses propriétés de transfert thermique, qui s'accentuent à mesure que l'épaisseur de l'aluminium diminue.[195,196] En revanche, pour les papiers de carbone, la situation est différente. Nous ne constatons pas de corrélation directe entre l'épaisseur, la masse, la résistivité électrique et la conductivité thermique, comme illustré dans le **Tableau III-3**.

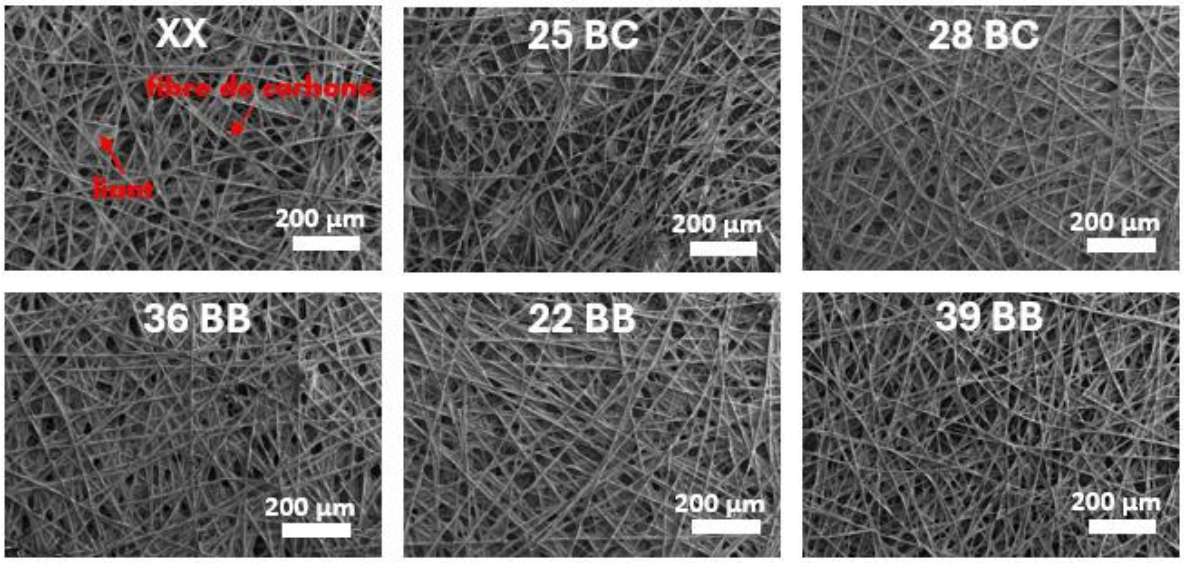
En considérant les valeurs de résistivité électrique des matériaux Sigracet telles que présentées dans le **Tableau III.3**, on observe que la résistivité se situe dans les environs de 0.21 à 0.56 Ω·mm. Il est crucial de souligner que les matériaux en fibres de carbone affichent une résistance électrique nettement supérieure à celle de l'aluminium (Al), lequel présente une résistivité de $2{,}65 \times 10^{-8}$ Ω·m.[195] L'une des caractéristiques remarquables de l'aluminium est sa capacité à former une couche d'oxyde passive, Al_2O_3, lors de son exposition à l'air et à l'eau. Cette propriété est essentielle puisque, même en présence de cette couche, la conductivité électrique des collecteurs de courant en aluminium demeure inchangée.[197,198] En revanche, les papiers en carbone se distinguent par un avantage différent : leur stabilité exceptionnelle dans l'air.

Un autre critère très important est la porosité. Les papiers en fibres de carbone présentent une porosité d'environ 80 %, ce qui constitue un avantage considérable **(Tableau III.3)**. Cette structure poreuse permet un chargement en masse significativement supérieur à celui des collecteurs de courant métalliques plats, résultant en une capacité gravimétrique élevée.[195] Par ailleurs, la porosité favorise une meilleure adhésion entre les électrodes et les collecteurs de courant, ainsi que des chemins pour la diffusion des ions/électron, ce qui réduit la résistance d'interface (résistance de contact) et augmente la cinétique de transfert de charge.[195,199]

En matière de résistance à la traction, les données du **Tableau III.3** révèlent que les papiers en fibres de carbone peuvent présenter une résistance allant jusqu'à 9 MPa, ce qui est inférieur à celle des collecteurs de courant en aluminium (Al), qui est de 25 MPa.[195] Contrairement aux collecteurs de courant métalliques, qui sont sujets à la déformation plastique, les collecteurs de courant en papier de carbone peuvent être pliés à de multiples reprises sans subir de telle déformation. Cela les rend parfaitement adaptés pour une utilisation dans les batteries Li-ion flexible.[195] De plus, la structure flexible du papier de carbone peut atténuer efficacement les contraintes mécaniques causées par les cycles de charge et décharge de la batterie, ce qui permet de maintenir un bon contact entre le collecteur de courant et l'électrode et, par conséquent, une haute conductivité.[195]

III.3.2.3 Analyse de la morphologie de surface des différents types de papier carbone

Les 11 papiers de carbone ont été observés par microscopie électronique à balayage pour caractériser leurs propriétés morphologiques et texturales (**Figure III.7**). Il convient de souligner que les papiers **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB** et **Sigracet 39 BB** se distinguent par une couche microporeuse traitée avec 5 % de PTFE, présente uniquement sur une face. Cette face microporeuse n'a pas fait l'objet d'une observation détaillée, car elle ne constituera pas le substrat sur lequel notre matériau électrode sera déposé. Le même principe s'applique pour le papier carbone **XX**. Tous les papiers de carbone sont composés de fibres de carbone disposées de manière aléatoire et d'un liant, avec des pores de 1 à 200 µm.



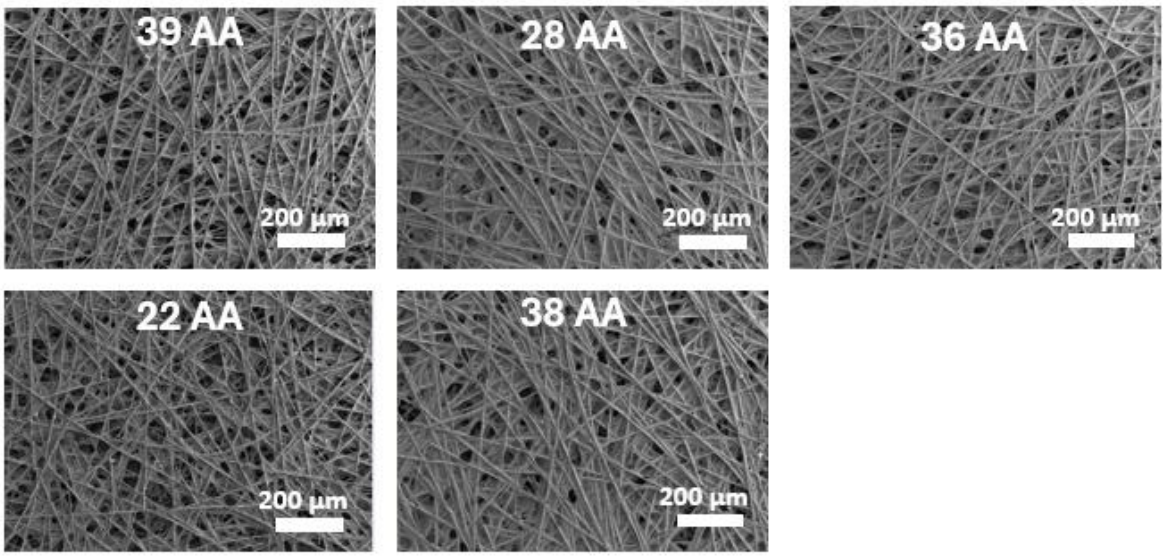
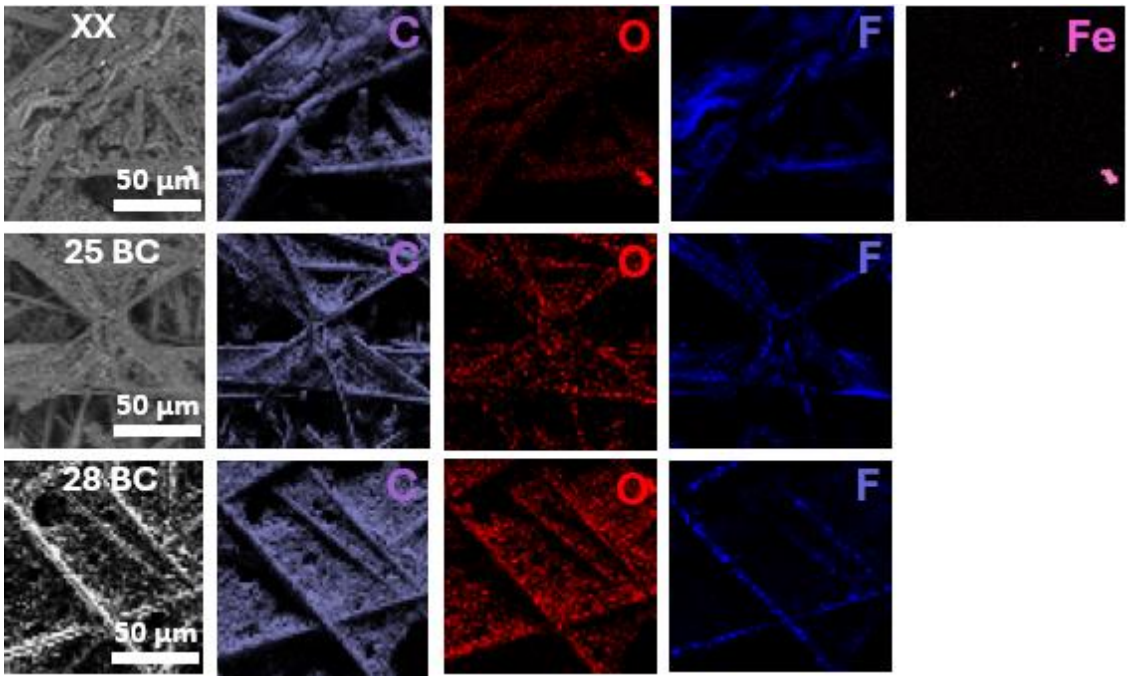


Figure III.7 : Clichés MEB des différents types de papier carbone

III.3.2.4 Analyse élémentaire des différents types de papier carbone

Les analyses EDX des papiers carbone de la gamme Sigracet révèlent clairement des distinctions basées sur leur composition chimique (**Figure III.8)**. Les échantillons comme **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC, Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, et **Sigracet 39 BB** contiennent du carbone (C), de l'oxygène (O) et du fluor (F). En contraste, l'échantillon **XX**, tout en incluant ces trois éléments, se singularise par des traces localisées de fer (Fe). Par ailleurs, les modèles **Sigracet 39 AA**, **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 36 A**, **Sigracet 22 AA**, et **Sigracet 38 AA** se composent uniquement de carbone (C) et d'oxygène (O).



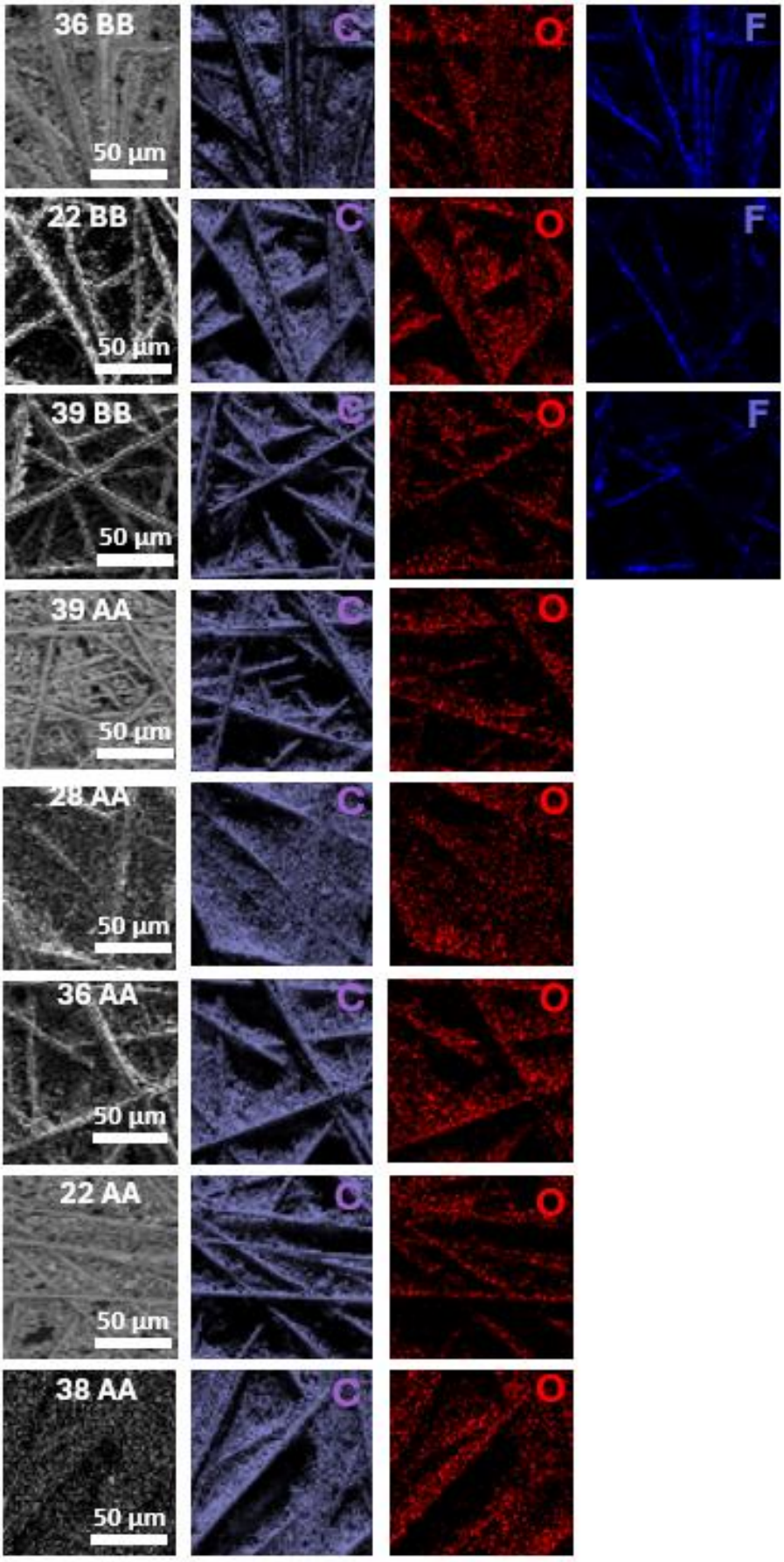

36 BB
50 µm
C
O
F
22 BB
50 µm
C
O
F
39 BB
50 µm
C
O
F
39 AA
50 µm
C
O
28 AA
50 µm
C
O
36 AA
50 µm
C
O
22 AA
50 µm
C
O
38 AA
50 µm
C
O

Figure III.8 : Cartographie élémentaire par EDX de des différents types de papier carbone

III.3.2.5 Étude de l'effet des différents types de papier carbone sur la performance électrochimique du PIT

Pour étudier l'influence du collecteur de courant en papier de fibres de carbone sur les comportements électrochimiques du PIT, nous avons testé les 11 papiers de carbone dans les mêmes conditions de cyclage électrochimique. En bref, des cellules électrochimiques de type pile bouton CR2032 ont été assemblées en boîte à gants en utilisant un mélange composite de 50 % de matière active, 40 % de Csp, et 10 % de PVdF comme électrode positive, un disque de lithium métal comme électrode négative et un séparateur de type Whatman® imbibé d'électrolyte 1,0 M de LiTFSI dans un mélange 1:1 en volume de DOL et DME. Les cellules électrochimiques ont été ensuite caractérisées en mode galvanostatique (courant constant) entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li en imposant un régime de charge/décharge 2 $A.g^{-1}$ (**figure III.9**). Il est important de noter que les papiers **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB** et **Sigracet 39 BB** se distinguent par une couche microporeuse traitée avec 5 % de PTFE, présente uniquement sur une face. Cette face microporeuse ne constitue pas le substrat sur lequel notre matériau électrode positive sera déposé. Le même principe s'applique pour le papier carbone **XX**.

Nous avons commencé cette étude avec le papier de carbone **XX**, déjà utilisé précédemment au laboratoire. La courbe de tenue en cyclage présentée sur la **figure II.9-a** montre une légère diminution de la capacité durant les dix premiers cycles avant d'augmenter et de se stabiliser à 207 $mAh.g^{-1}$ après 300 cycles. Ce phénomène sera expliqué plus en détail dans les paragraphes suivants. À titre de comparaison, les papiers de carbone **Sigracet 36 BB** et **Sigracet 25 BC** affichent une signature électrochimique semblable à celle du papier de carbone **XX**, avec une meilleure performance électrochimique pour le papier S**igracet 25 BC** (**Figure III.9-a**). Quant aux **Sigracet 22 BB** et **Sigracet 39 BB**, ils présentent une signature électrochimique moins bonne avec une légère augmentation de la capacité après 300 cycles **(Figure III.9-b)**. Finalement, **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 29 AA**, **Sigracet 36 AA**, **Sigracet 38 AA**, **Sigracet 39 AA** et **Sigracet 28 BC** présentent des signatures électrochimiques distinctes, marquées par l'absence d'augmentation progressive de la capacité **(Figure III.9-c)**. De façon surprenante, les papiers **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 29 AA**, **Sigracet 36 AA**, **Sigracet 38 AA**, **Sigracet 39 AA** affichent une très faible capacité, inférieure à 5 $mAh.g^{-1}$ **(Figure III.9-c)**.

À la suite de ces résultats préliminaires obtenus avec les collecteurs de courant en papier de fibres de carbone, nous pouvons conclure que c'est le papier de carbone **Sigracet 25 BC** qui présente les meilleurs résultats électrochimiques. Nous avons donc décidé d'approfondir notre étude autour du PIT en utilisant **Sigracet 25 BC** comme collecteur de courant. Nous allons présenter ci-après plus en détail les performances électrochimiques du PIT.

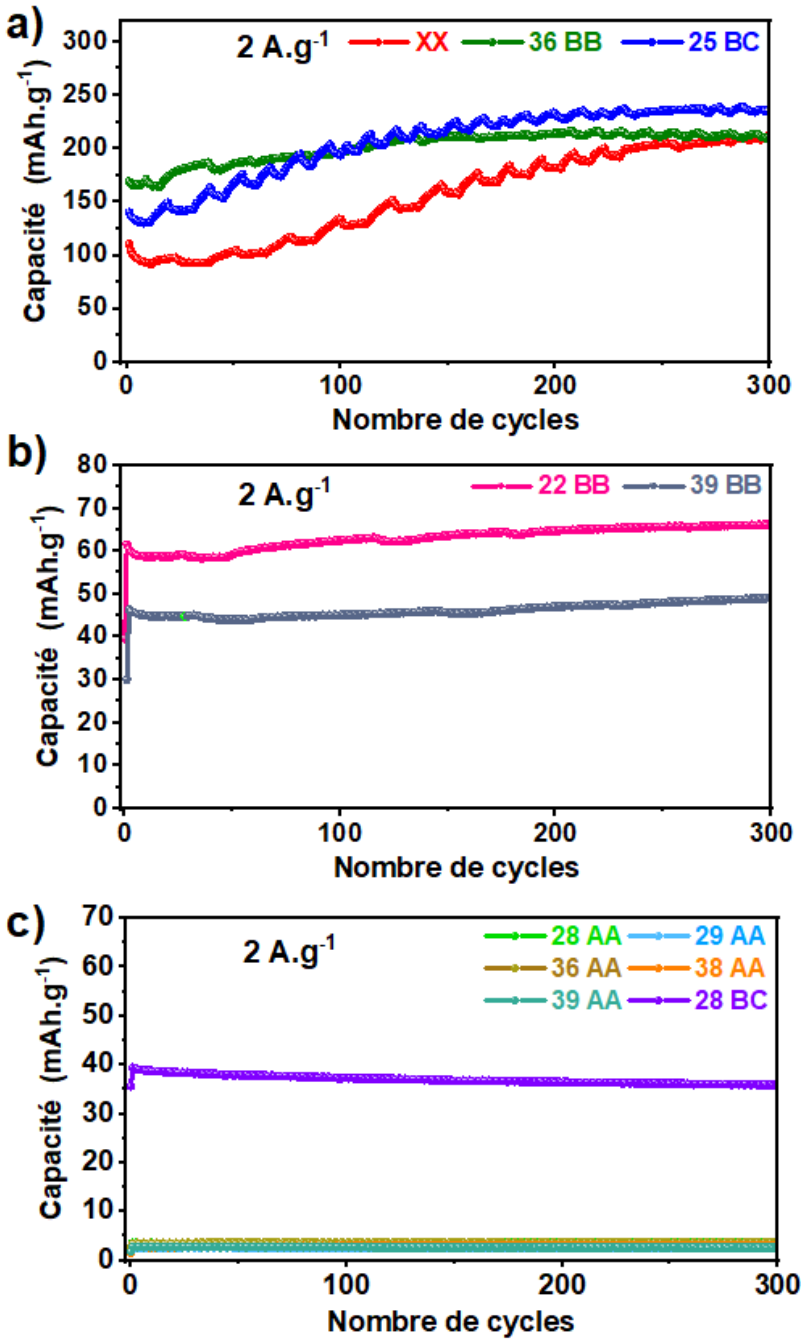


Figure III.9 : Évolution de la tenue en cyclage sur les 300 premiers cycles pour (a) XX, Sigracet 36 BB et Sigracet 25 BC ; (b) Sigracet 22 BB et Sigracet 39 BB ; (c) Sigracet 28 AA, Sigracet

29 AA, Sigracet 36 AA, Sigracet 38 AA, Sigracet 39 AA et Sigracet 28 BC ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 2 $A.g^{-1}$; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

III.3.3 Caractérisation électrochimique de PIT

Pour l'évaluation électrochimique de nos matériaux PIT, nous avons préparé des électrodes composites en broyant à la main, dans un mortier, de la poudre de la matière active (50 %) avec du carbone SP (40 %) et un liant polymère, le PVdF (10 %). À noter l'utilisation de 1,0 M de LiTFSI dans un mélange 1:1 en volume de DOL et DME comme électrolyte, et le lithium métal comme électrode négative et de référence, avec un cyclage en mode galvanostatique sur une fenêtre de potentiels comprise entre 1,3 et 3,6 V (vs. Li^+/Li) à un régime de courant correspondant à 2 $A.g^{-1}$ **(cf. Partie expérimentale V.2.3) (Figure II.10)**. Nous avons utilisé du Csp car il 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. Quant à l'ajout du PVDF, il est présent pour maintenir la cohésion et l'adhésion de l'électrode durant le cyclage électrochimique.

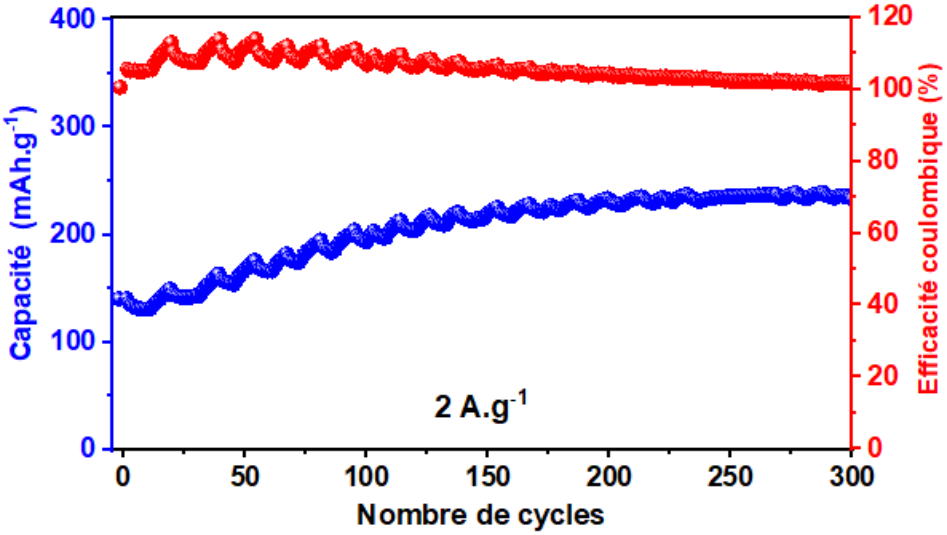


Figure III.10 : Évolution de la tenue en cyclage sur les 300 premiers cycles ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 2 $A.g^{-1}$; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

La courbe de tenue en cyclage présentée sur la **Figure II.10** illustre une diminution initiale de la capacité durant les dix premiers cycles, descendant à environ 140 $mAh.g^{-1}$, due à la faible conductivité électronique des matériaux d'électrode organiques.[139,154] Par la suite, la capacité augmente pour se stabiliser à 233 $mAh.g^{-1}$ après 300 cycles, avec une efficacité coulombique de 101,2 %. Cette augmentation pourrait être attribuée à une amélioration de la cinétique de

diffusion du lithium, facilitée par un processus graduel d'activation et par une infiltration accrue de l'électrolyte durant le cyclage.[122,139,157] Ce phénomène est fréquemment constaté dans de nombreux matériaux d'électrodes polymères.[4,122,139,154,157,200–205] Cependant, nous observons une oscillation du cycle, indiquant que la capacité spécifique s'accroît trop rapidement pendant le processus d'activation, ce qui entraîne un réapprovisionnement insuffisant en ions lithium lors de processus de charge et décharge.[139] Il est important de noter que l'augmentation de la capacité est nettement visible uniquement à des densités de courant de 2 $A.g^{-1}$. Lorsque la densité de courant baisse à 0,5 ou 1 $A.g^{-1}$, cette augmentation de capacité disparaît, comme le montre la **Figure IIIA.1**.

Pour une meilleure compréhension du processus d'activation du PIT, une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée sur une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz à différents cycles (initial, 10, 50, 100, 200, et 300). Les diagrammes de Nyquist correspondants sont présentés dans la **Figure III-11-a**. Les mesures d'EIS révèlent que le diamètre des demi-cercles dans les courbes, représentant la résistance de transfert de charge (R_{ct}) du PIT, diminue de 56 Ω initialement à 9 Ω après 300 cycles **(Figures III-11-a et -b)**. Cette réduction indique une cinétique accélérée pour le transport des charges suite au processus d'activation.[200,206,207] De plus, les lignes droites dans les diagrammes de Nyquist du PIT sont presque perpendiculaires à l'axe des abscisses, démontrant ainsi que le PIT présente un comportement typique de capacité de double couche, grâce à sa grande surface spécifique générée par une structure micro- et mésoporeuse.[208]

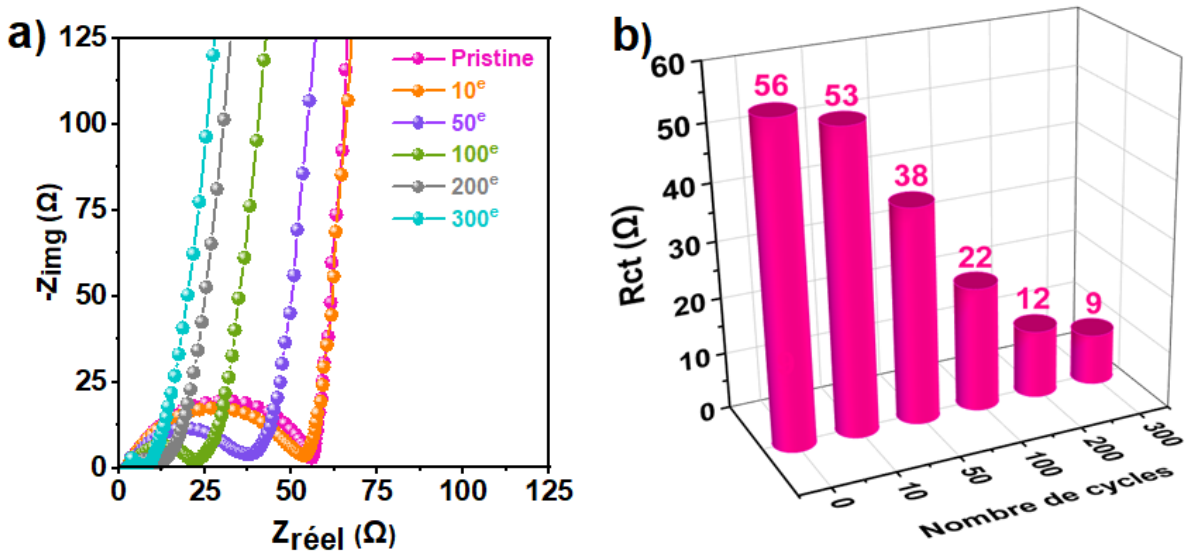


Figure III.11 : a) Diagrammes de Nyquist avant et après les 10^{e}, 50^{e}, 100^{e}, 200^{e} et 300^{e} cycles. b) Résistance de transfert de charge (R_{ct}) avant et après les 10^{e}, 50^{e}, 100^{e}, 200^{e} et 300^{e} cycles

Il apparaît primordial de poursuivre l'étude électrochimique du matériau PIT en utilisant une analyse telle que la voltampérométrie cyclique, dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,3 et 3,6 V (vs. Li^+/Li). Cette technique implique un balayage de potentiel à une vitesse constante de 40 $mV.s^{-1}$, durant lequel la réponse en courant est enregistrée. Cette démarche permet d'investiguer les propriétés électrochimiques fondamentales du PIT. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.12**.

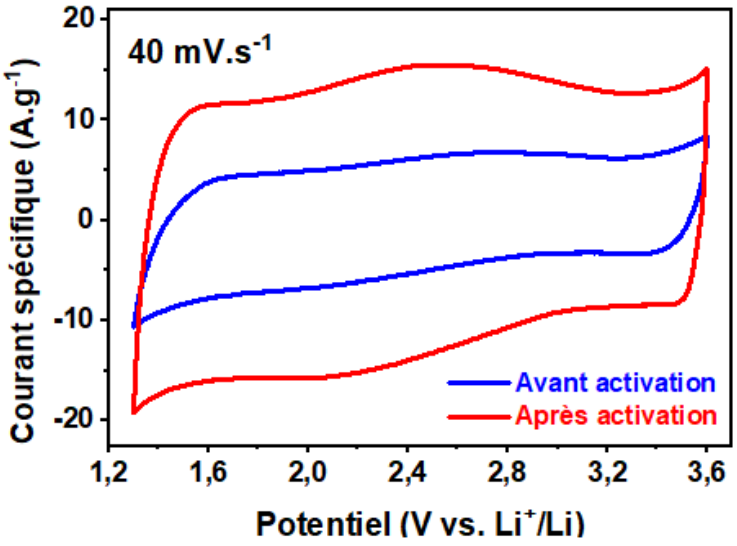


Figure III.12 : Courbes de voltampérométrie cyclique mesurées vs. Li, avant et après activation ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; vitesse de balayage : 40 mV. s^{-1} ; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

Le voltammogramme du PIT présente une forme presque rectangulaire, caractéristique d'une réponse capacitive, principalement due aux caractéristiques bipolaires des centres redox triazine C_3N_3.[209,210] On observe également un couple de pics de réduction/oxydation à 2,2/2,4 V (vs. Li^+/Li), attribués aux processus de lithiation/délithiation réversibles des groupes carbonyles de la fonction imide, typiques d'une réponse faradique **(Figure III.12)**.[106,211] Il est crucial de souligner que les performances électrochimiques du PIT, après activation, sont nettement améliorées par rapport à celles observées avant activation. De plus, la diffusion des ions Li^+ dans le PIT est significativement plus rapide après l'activation qu'auparavant.

Avant de poursuivre la caractérisation électrochimique de PIT en mode galvanostatique, nous avons d'abord examiné la contribution à la capacité de l'additif carbone SP. Les cellules

électrochimiques ont été assemblées dans une boîte à gants. Nous avons employé un mélange composite constitué de 90 % de carbone SP et de 10 % de PVdF comme électrode positive. Ce montage était complété par un disque de lithium métal pour l'électrode négative et un séparateur Whatman® imprégné d'un électrolyte composé de 1,0 M de LiTFSI dans un mélange 1:1 de DOL et DME. Les cellules ont été testées en mode galvanostatique sur une fenêtre de potentiel comprise entre 1,3 à 3,6 V vs. Li^+/Li, avec divers régimes de courant allant de 0,5 à 10 $A.g^{-1}$. Six cycles ont été effectués pour chaque régime, suivis d'un retour au régime initial de 0,5 $A.g^{-1}$. Les résultats sont illustrés dans la **Figure III.13**.

La capacité réversible du carbone SP à un régime de cyclage de 1 $A.g^{-1}$ était de 48 $mAh.g^{-1}$ **(Figure III.13-a et -b)**. Cette performance se traduit par une contribution à la capacité de l'électrode PIT d'environ 21 $mAh.g^{-1}$ {= 48 mA $h.g^{-1}$ × [40 wt% de l'additif carbone SP / (40 wt% de l'additif carbone SP + 50 wt% la matière active)]}.[138] Cette valeur est calculée en tenant compte que le carbone SP représente 40 % de la masse totale, tandis que la matière active (MA) en représente 50 % (MA/Csp/liant de 5:4:1).

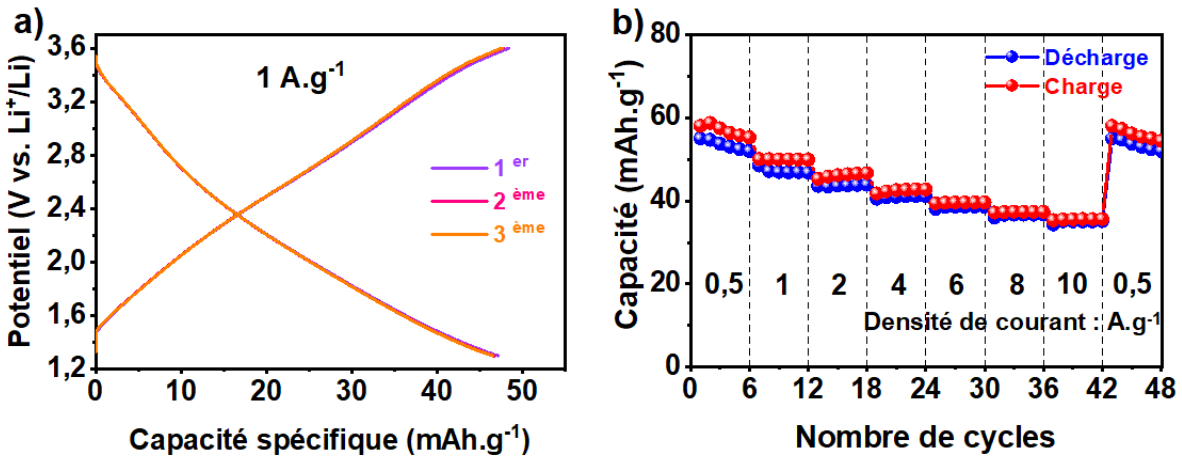


Figure III.13 : a) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées vs. Li en mode galvanostatique à un régime de courant 1 $A.g^{-1}$. b) Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, obtenue pour différents régimes de courant allant de 0,5 à 10 $A.g^{-1}$; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

Les cellules ont ensuite été caractérisées en mode galvanostatique, avec une fenêtre de potentiel de 1,3 à 3,6 V vs. Li^+/Li, et à un régime de courant de 1 $A.g^{-1}$. La courbe galvanostatique obtenue, représentée pour les trois premiers cycles, est montrée sur la **Figure III.14**.

L'allure des courbes montrent des courbes inclinés, sans plateaux distincts, mais avec une légère inflexion **(Figure III.14)**. Ces comportements sont en accord avec les résultats obtenus lors des tests de voltampérométrie cyclique **(Figure III.12)**. La capacité réversible du PIT était de 367 mAh.g^{-1}. En soustrayant la contribution d'environ 21 mAh.g^{-1} du carbone SP dans l'électrode, sous les mêmes conditions de test **(Figure III.13)**, la capacité réelle de la matière active (MA) était de 346 mAh.g^{-1}. Cette valeur correspond à 86 % de l'utilisation efficace de sa capacité théorique de 403 mAh.g^{-1}, basée sur l'échange de cinq électrons au total, avec trois électrons par molécule de triazine et deux électrons par molécule de diimide (**Schéma IIIA.1**). Il est important de noter que de telles performances sont parmi les meilleurs actuellement rapportées pour les électrodes positives à base de triazine et/ou d'anhydride pyromellitique **(Tableau IIIA.1)**.[162,211–215]

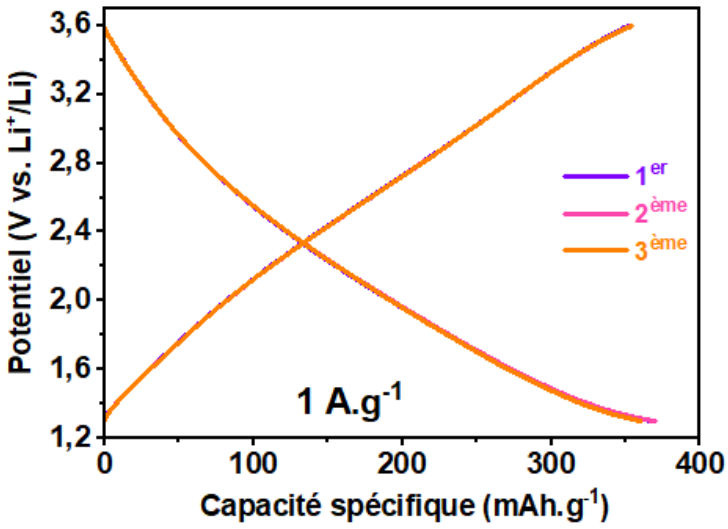


Figure III.14 : Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées vs. Li en mode galvanostatique ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 1 A.g^{-1}; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^{+}/Li

Un cyclage galvanostatique à différents régimes, allant de 0,5 à 10 A.g^{-1}, a été également réalisé. Six cycles ont été programmés pour chaque régime, suivis d'un retour au régime initial de cyclage de 0,5 A.g^{-1}. Les résultats de ces tests sont présentés dans la **Figure III.15**.

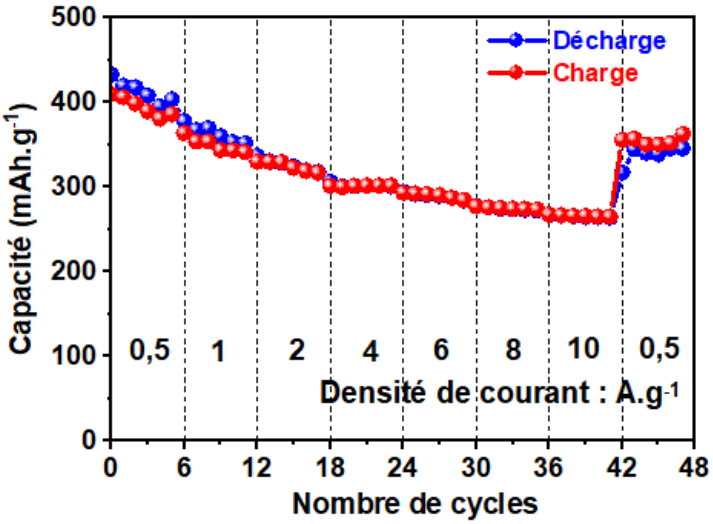


Figure III.15 : Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, obtenue pourdifférents régimes de courant allant de 0,5 à 10 $A.g^{-1}$; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

Ce test démontre que le composé PIT est capable de soutenir de forts régimes de cyclage et de répondre aux changements de régime en maintenant une capacité spécifique supérieure à la moitié de la capacité initiale, même à un régime extrêmement rapide de 10 $A.g^{-1}$ **(Figure III.15)**. De plus, le retour à un régime plus lent (0,5 $A.g^{-1}$) permet au matériau de retrouver 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 variations de régime. Ces résultats peuvent être attribués à la structure poreuse (micro- et mésoporeuse) qui crée un canal accessible pour le transport des ions Li^+ dans le matériau PIT, contribuant ainsi à des performances améliorées lors de cyclages à haut régime.[208]

Il est important de noter que l'augmentation des capacités pratiques (422 $mAh.g^{-1}$ à 0.5 $A.g^{-1}$) par rapport aux capacités théoriques (403 $mAh.g^{-1}$) des matériaux d'électrode PIT peut être attribuée à un (ou une combinaison) des facteurs suivants : (i) la contribution de l'additif conducteur ajouté, et (ii) la présence d'une double couche.[216]

Par la suite, nous avons essayé d'étudier la cyclabilité de matériau PIT à une haute densité de courant de 6 $A.g^{-1}$, comme illustré dans la **Figure III.16**. Après 500 cycles, le composé affiche une capacité spécifique d'environ 228 $mAh.g^{-1}$, ce qui correspond à une rétention de capacité de 80 %, avec une efficacité coulombique de 99,4 %. Cette cyclabilité remarquable est

due à la structure rigide et poreuse du PIT, ce qui permet d'atténuer l'accumulation de contraintes causée par l'insertion et l'extraction répétées des ions Li^+.[159]

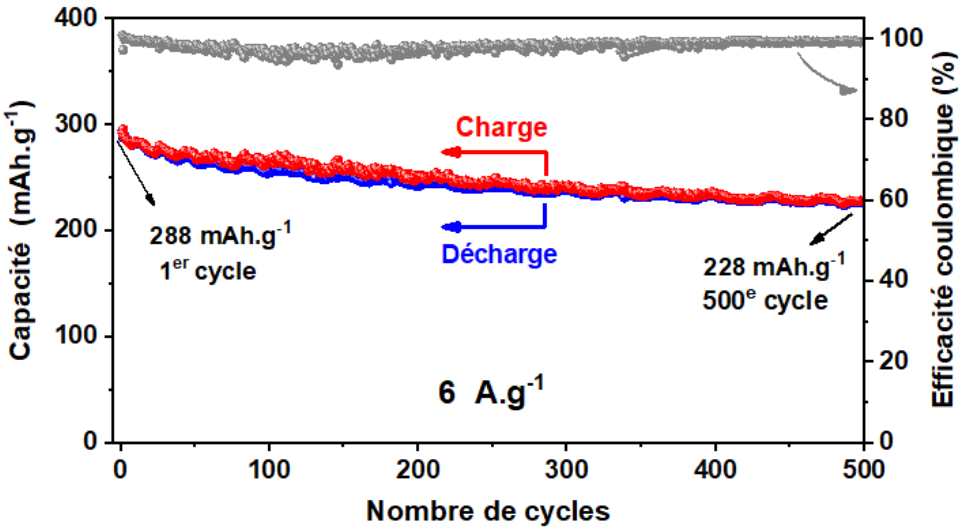


Figure III.16 : Évolution de la tenue en cyclage sur les 500 premiers cycles ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 6 $A.g^{-1}$; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li

Au vu de la grande surface spécifique du PIT et de la capacité spécifique réversible (422 $mAh.g^{-1}$) qui dépasse la valeur théorique (403 $mAh.g^{-1}$) à une densité de courant de 0,5 $A.g^{-1}$, il est également possible que le matériau PIT montre d'autres mécanismes de stockage du Li, tel que le stockage interfacial. Pour vérifier ce point, les voltammogrammes à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 60 $mv.s^{-1}$ **(Figures III.17-a et -b)**, dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^+/Li ont été collectés et analysés pour séparer la capacité contrôlée par diffusion de la capacité capacitive.

Lors du test CV, la réponse de courant (i) à un potentiel fixe (V) peut être divisée en contributions provenant des processus contrôlés par la capacitance (k_1v) et par la diffusion ($k_2v^{1/2}$), selon l'équation suivante :[5,217–219]

$$i\,(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \qquad \textbf{Éq. (III.1)}$$

Les contributions capacitives augmentent après le processus d'activation **(Figures III.17-c et -d)**. À une vitesse de balayage de 5 $mV.s^{-1}$, le processus contrôlé par la capacitance contribue à 81 % de la capacité totale **(Figure III.17-e)**. À mesure que la vitesse de balayage augmente à 10, 20, 40 et 60 mV $.s^{-1}$, la contribution contrôlée par la capacitance augmente respectivement à 86, 90, 93 et 94 % **(Figure III.17-e)**. Comme le processus contrôlé par la capacitance se produit principalement à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, il est très probable que la

capacité soit contribuée à la fois par la capacitance de la double couche électrique en raison du stockage de Li à l'interface électrode−électrolyte (dans les mésopores) et par la capacité due au stockage de Li quasi-métalliques dans les micropores ou les défauts de surface du PIT.[203] De cette manière, le stockage du Li dans le PIT peut être décrit comme un processus complexe combinant une réaction redox à 5 électrons entre le Li et les centres redox (C=N et C=O) et le stockage interfacial à la surface des mésopores (ou dans les micropores du PIT).

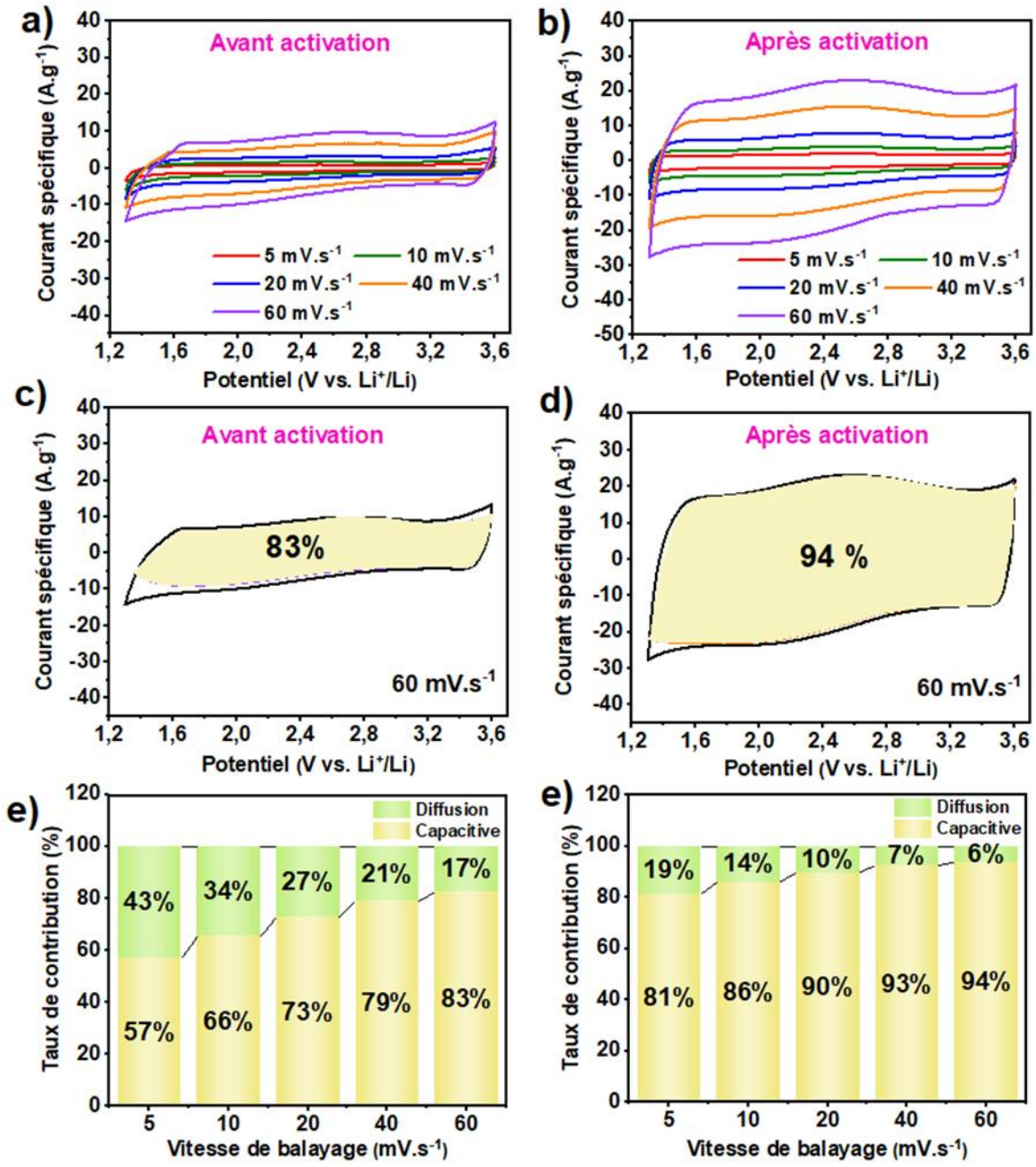


Figure III.17 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différents vitesse de balayage, mesurées vs. Li, (a) Avant activation et (b) après activation. Contributions capacitives à la vitesse de balayage de 60 $mV.s^{-1}$ pour (c) Avant activation et (d) après activation. Évolution des

contributions capacitives et faradiques en fonction de la vitesse de balayage de 5 à 60 $mV.s^{-1}$ pour (e) Avant activation et (f) après activation

Le diagramme de Ragone illustre la relation entre la puissance spécifique $P = E / t$ ($W.kg^{-1}$) et l'énergie spécifique $E = Q \times (V_{max} - V_{min})$ ($Wh.kg^{-1}$), où l'énergie spécifique reflète la quantité de charge que le système peut stocker, influençant ainsi directement son autonomie. La puissance spécifique, quant à elle, détermine la rapidité avec laquelle cette énergie peut être libérée. La **Figure III-18** compare les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique utilisant notre matériau PIT à d'autres matériaux organiques décrits dans la littérature comme électrodes positives.[109,214,220–222] Ce diagramme montre que l'électrode PIT affiche une densité d'énergie élevée, atteignant environ 616 $Wh.kg^{-1}$, et une haute densité de puissance de 23,3 $KW.kg^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à celles d'autres matériaux organiques également décrits dans la littérature comme électrodes positives.[109,214,217,220–222]

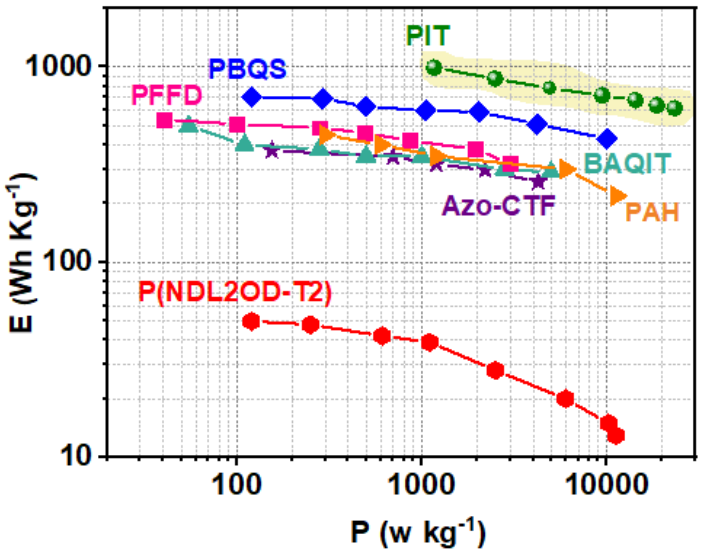


Figure III.18 : Diagramme de Ragone pour un dispositif de stockage d'énergie électrochimique organique, utilisant les matériaux PIT, Azo-CTF,[214] PAH,[217] PBQS,[191] PFFD,[191] BAQIT,[221] et NDL2OD-T2[191]

III.4 Conclusion

Dans le but de réduire la masse moléculaire de la structure afin de maximiser la capacité théorique des matériaux d'électrodes, nous avons développé des poly(imides-triazine) (PIT) comme matériaux organiques électroactifs de type-n pour une application en tant que matériaux d'électrodes positives. Pour la synthèse, nous avons opté pour la méthode solvothermale, utilisant le DMSO comme solvant à 180 °C, ce qui a abouti à la formation de PITs amorphes dotés d'une grande surface spécifique et d'une porosité élevée. Le composé PIT montre de bonnes performances électrochimiques. Il présente un phénomène d'activation qui facilite l'accès à davantage de centres redox, améliorant ainsi significativement la diffusion des ions Li et l'infiltration de l'électrolyte. Après activation, le PIT affiche des capacités spécifiques d'environ 422 $mAh.g^{-1}$ à une densité de courant de 0,5 $A.g^{-1}$, une faible sensibilité au régime de cyclage, ainsi qu'une excellente tenue en cyclage, allant jusqu'à 500 cycles même à un très haut régime de 6 $A.g^{-1}$. Ce composé permet également d'atteindre des densités d'énergie et de puissance respectivement d'environ 616 $Wh.Kg^{-1}$ et 23,3 $kW.Kg^{-1}$. Le stockage du Li dans le PIT peut être décrit comme un processus complexe combinant une réaction redox à cinq électrons entre le Li et les centres redox (C=N et C=O), et le stockage interfacial à la surface des mésopores ou dans les micropores du PIT.

Nous avons également étudié différents collecteurs de courant en papier de fibres de carbone : **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, **Sigracet 39 BB**, **Sigracet 39 AA**, **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 36 AA**, **Sigracet 22 AA**, et **Sigracet 38 AA**. Ces papiers présentent de multiples avantages pour les batteries lithium-ion : (i) leur légèreté permet de réduire le poids total, augmentant ainsi la capacité gravimétrique, (ii) leur flexibilité les rend idéaux comme collecteurs de courant et (iii) leur porosité facilite le support de charges massives d'électrodes, ce qui optimise la capacité globale des batteries. Ces papiers sont composés de fibres de carbone non tissées, entièrement graphitisées, à base de carbone et d'oxygène et/ou de fluor. Les résultats électrochimiques des différents papiers de carbone ont montré une meilleure performance du PIT avec le **Sigracet 25 BC**. Cette électrode a démontré une cyclabilité remarquable, une tenue en cyclage relativement stable et une capacité spécifique élevée.

L'ensemble de cette étude ouvre des perspectives intéressantes : (i) l'utilisation de dérivés quinones, tels que la 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone ou la 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, à la place de l'anhydride pyromellitique afin d'augmenter la capacité théorique en réduisant la masse

moléculaire, tout en conservant le même nombre d'électrons impliqués ; (ii) l'étude de la stabilité électrochimique des différents papiers de carbone.

III.5 Annexe

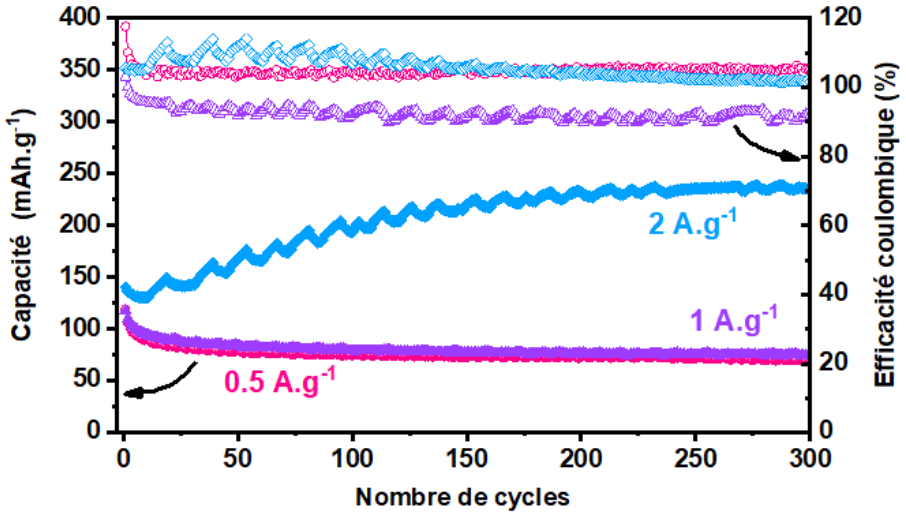


Figure IIIA.1 : Évolution de la tenue en cyclage sur les 300 premiers cycles ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régimes de cyclage : 0,5 A.g^{-1}, 1 A.g^{-1} et 2 A.g^{-1} ; entre 1,3 et 3,6 V vs. Li^{+}/Li

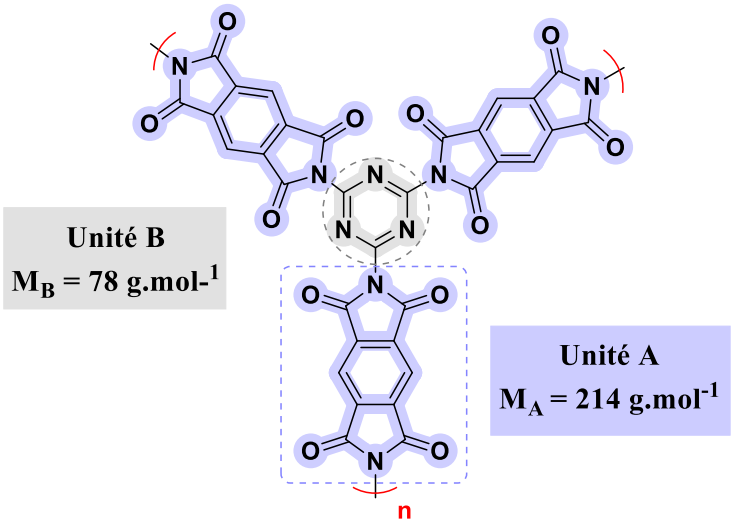
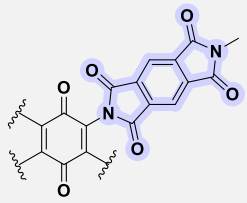
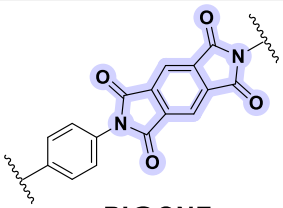


Schéma IIIA.1 : Structure chimique de PIT

Étant donné que la réaction électrochimique (réaction redox) du PIT est similaire à celle rapportée par le groupe de X. Sun, nous avons adopté les méthodologies décrites dans cette publication pour calculer la capacité théorique du PIT.[162] La capacité théorique de PIT a été calculée en utilisant l'équation $C_t = (N_A e) / (3600 \times (M/1000))$ **[Éq. (IIIA.1)]**, où $N_A e$ représente la constante de Faraday (96484 C.mol^{-1}), et M est la masse moléculaire équivalente des

matériaux actifs, définie comme la masse moléculaire de la cellule unitaire de PIT divisée par le nombre d'électrons impliqués.[162] La masse moléculaire des unités répétitives de diimide pyromellitique (M_A) et de mélamine (M_B) dans le matériau PIT sont respectivement de 214 et 78 **(Schéma IIIA.1)**. Dans la cellule unitaire de PIT, le nombre d'unités d'imide est calculé à 6 × 1/2 = 3, et le nombre d'unités de triazine à 6 × 1/3 = 2. La masse moléculaire de la cellule unitaire est calculée par $M_{\text{cellule unitaire}} = 3 \times M_A + 2 \times M_B = 3 \times 214 + 2 \times 78 = 798$. Le nombre d'électrons (n) impliqués dans la cellule unitaire est établi par l'équation 3 × 2 + 2 × 3 = 12, en prenant en compte que deux électrons sont impliqués dans chaque unité de diimide et trois électrons dans chaque unité de triazine, respectivement. Par conséquent, la masse moléculaire équivalente M est calculée en utilisant l'équation $M = M_{\text{cellule unitaire}} / n = 798 / 12 = 66{,}5$. La capacité théorique est alors calculée en utilisant l'équation C_t (mAh g^{-1}) = ($N_A e$) / (3600 × (M/1000)) ≈ 403 mAh.g^{-1}.

Matériaux	**Capacité (mAh.g^{-1}) / régime (C) ou densité de courant (A.g^{-1})**	**Capacité de rétention (%) / nombre de cycles / régime (C) ou densité de courant (A.g^{-1})**	**Réf.**
 **PIBN-G**	193,1/10 C **(+ rGO)**	86/300 /1 C	211
 **PI@CNF**	170/1 C (0,175 A.g^{-1}) **(+ CNF)**	81,3 /1000/1 C (175 mA.g^{-1})	212

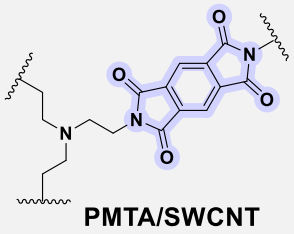
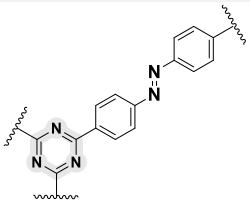
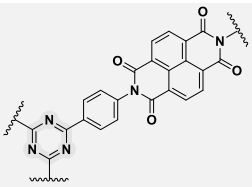
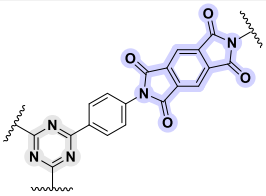
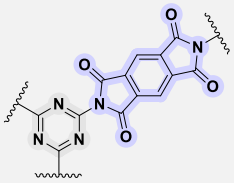
 PMTA/SWCNT	160/0,1 C **(+ SWCNT)**	80/1000/0,5 C	213
 Azo-CTF	205/0,1 A.g^{-1}	89,1/5000/4 A.g^{-1}	214
 TAPT-NTCDA@CNT	155/0,05 A.g^{-1} **(+ CNT)**	87,3/500/1 A.g^{-1}	215
 E-TP-COF	30/2 A.g^{-1} **(exfoliation)**	87,3/500/0,2 A.g^{-1}	162
 PIT	268/25 C (10 A.g^{-1})	80/500/15 C (6 A.g^{-1})	-

Tableau IIIA.1 : Comparaison des performances du matériau PIT avec celles des matériaux de positive décrits dans la littérature

Chapitre IV : Étude comparative des polymères poly(benzoquinone-anthraquinone) (1D) et leur analogue (2D) en tant que matériaux d'électrodes positives de type-n

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous poursuivons nos efforts pour améliorer la performance en puissance des matériaux d'électrodes, comme nous l'avons fait dans le chapitre II avec une conception moléculaire rationnelle. Cependant, cette fois-ci, nous adoptons une nouvelle stratégie : la structuration en une dimension (1D) et en deux dimensions (2D) des polymères organiques, une approche encore peu abordée dans la littérature.[131,150,178,223,224]

Nous allons explorer la synthèse et la caractérisation physico-chimique puis électrochimique de polymères poly(benzoquinone-anthraquinone) linéaires (1D) et celles de formes réticulées (2D).

IV.2 Synthèse et caractérisation

IV.2.1 Synthèse

La synthèse des polymères poly(benzoquinone-anthraquinone) PBA-1 et PBA-2 **(Schéma IV.1)** s'inspire d'une méthode décrite par Luo et *coll.*.[211] Les deux polymères à base de quinone, PBA-1 et PBA-2, ont été synthétisés en une étape unique via substitution nucléophile. Le PBA-1, un polymère unidimensionnel (1D), a été obtenu en utilisant la 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone et de la 2,6-diaminoanthraquinone. Le PBA-2, un polymère bidimensionnel (2D), a été synthétisé avec la chloranil et de la 2,6-diaminoanthraquinone. Le détail de la procédure de synthèse est exposé dans la section expérimentale. Les réactions ont été menées dans du DMSO anhydre à 200 °C pendant 72 heures. Après réaction, les précipités ont été filtrés, puis lavés successivement avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée et de l'acétone, avant d'être séchés sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Les rendements ont été de 98 % pour le PBA-1 (solide marron) et de 83 % pour le PBA-2 (solide marron foncé). La structure réticulée du BPA-2 restreint sa solubilité dans les solvants organiques conventionnels. En revanche, la structure linéaire du PBA-1 lui confère une solubilité dans certains solvants organiques, notamment le dichlorométhane et le tétrahydrofurane.

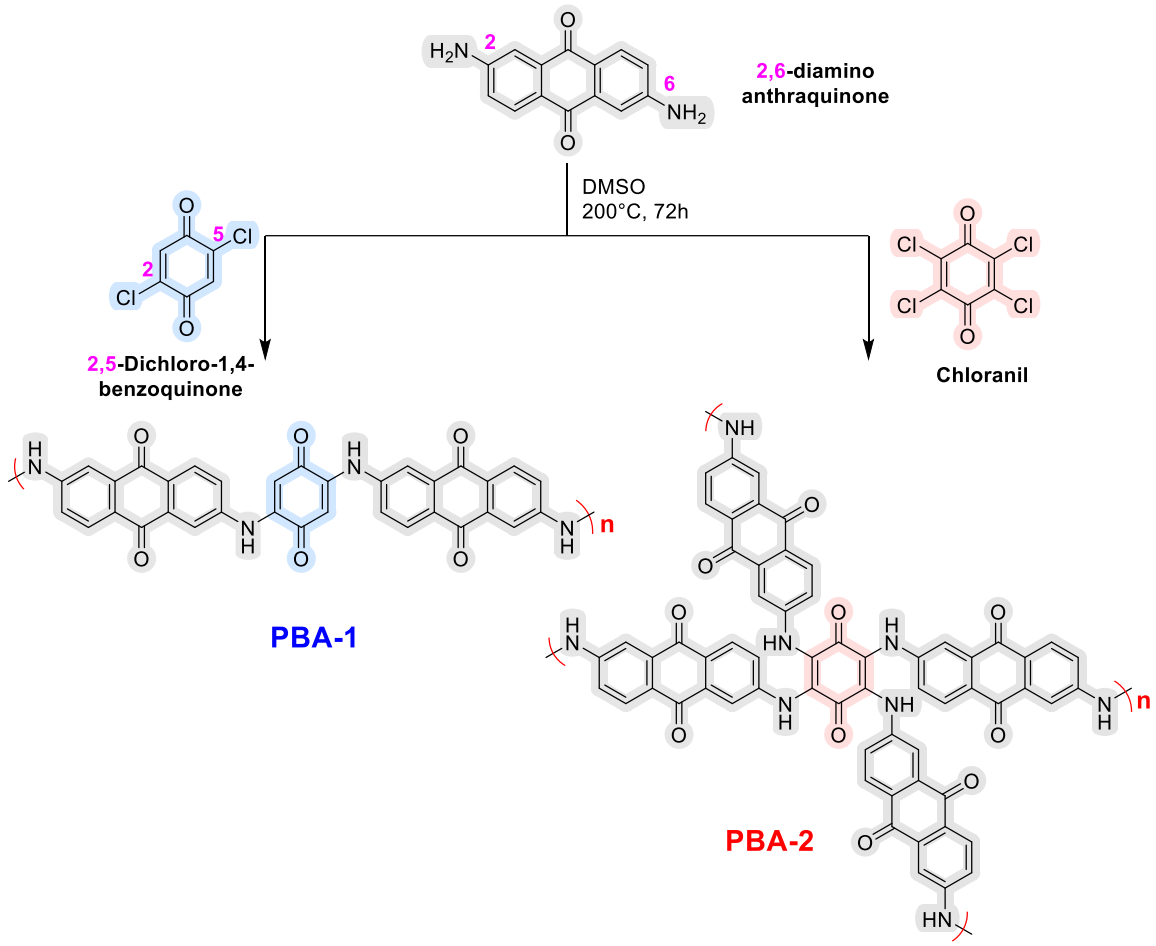


Schéma IV.1 : Schéma de synthèse des polymères PBA-1 et PBA-2

IV.2.2 Caractérisation

Les nouveau polymères ainsi obtenus ont été caractérisés par différentes techniques afin de confirmer leur structure moléculaire.

IV.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

Les deux polymères à base de quinone, PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D), ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, confirmant la présence de groupes fonctionnels caractéristiques dans ces molécules. La **Figure IV.1** illustre la superposition des spectres infrarouges obtenus par réflexion totale atténuée, avec le spectre de PBA-1 en bleu et celui de PBA-2 en rouge. Par

ailleurs, la **Figure IVA.1** montre les spectres FTIR de DAAQ (spectre violet), TCBQ (spectre rose) et DCBQ (spectre orange).

Dans la **Figure IVA.1**, le DAAQ affiche des vibrations caractéristiques du groupe $-NH_2$ entre 3450 et 3300 cm^{-1} ainsi qu'à 1625 cm^{-1}.[200,225] Quant au TCBQ (ou DCBQ), il montre des vibrations spécifiques de la liaison C–Cl autour de 800 à 700 cm^{-1}.[226,227]

Dans les spectres FTIR des matériaux PBA-1 et PBA-2 **(Figure IV.1)**, on observe une diminution nette, voire une disparition, des vibrations des groupements $-NH_2$ et des liaisons C-Cl. Par ailleurs, une nouvelle vibration de la liaison N–H, située à 3400 cm^{-1}, est clairement détectée, ce qui indique une réaction de condensation réussie.[228] De plus, les bandes d'absorption des groupes carbonyl présents dans l'anthraquinone et le benzoquinone apparaissent respectivement à 1665 et 1575 cm^{-1} pour le PBA-1, et à 1669 et 1578 cm^{-1} pour le PBA-2.[112,200,211,229]

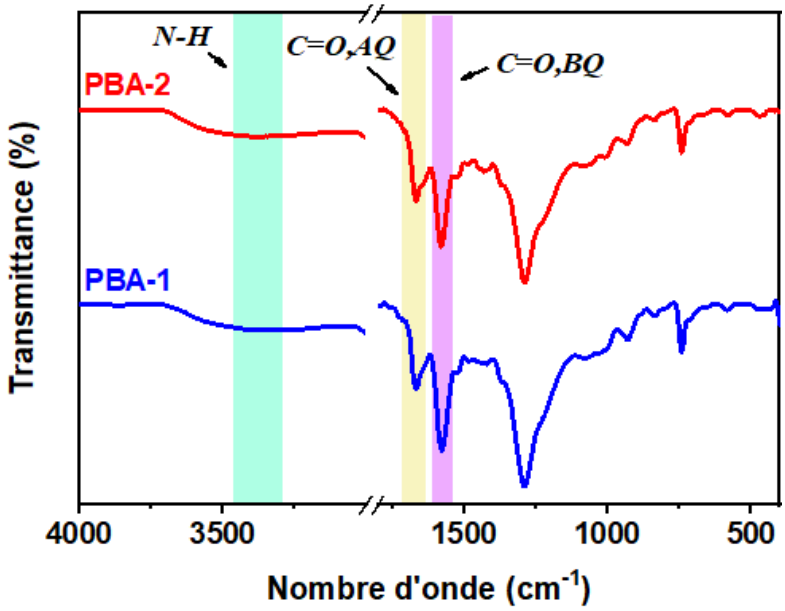


Figure IV.1 : Comparaison des spectres infrarouges caractéristiques de PBA-1 (spectre bleu) et PBA-2 (spectre rouge)

IV.2.2.2 Analyse thermogravimétrique

Nous avons également réalisé des analyses thermogravimétriques sur les deux produits, le PBA-1 linéaire et le PBA-2 réticulé, sous atmosphère d'azote, de 30 à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}. Les courbes obtenues sont présentées dans la **Figure IV.2**. Les deux polymères exhibent des comportements thermiques similaires, caractérisés par une perte de masse continue. La température de début de dégradation ($T_{5\%}$) est de 308 °C pour le PBA-1 et

de 325 °C pour le PBA-2. L'absence de perte de masse avant 200 °C suggère qu'il n'y a ni solvant résiduel ni traces d'eau.

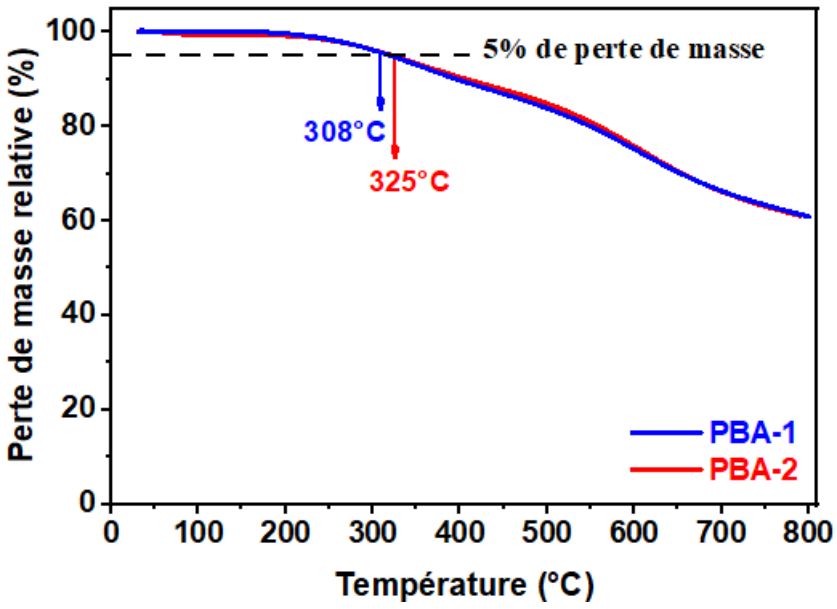


Figure IV.2 : Courbes ATG caractéristiques de PBA-1 (spectre bleu) et PBA-2 (spectre rouge) obtenues sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1}

IV.2.2.3 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie

La **Figure IV-3** présente les analyses EDX des polymères PBA-1 et PBA-2. Les images de cartographie montrent une répartition homogène des éléments carbone (C), azote (N) et oxygène (O) dans ces deux composés. De plus, l'absence de détection de chlore dans ces matériaux atteste de la réussite de la polymérisation tant pour PBA-1 que pour PBA-2.

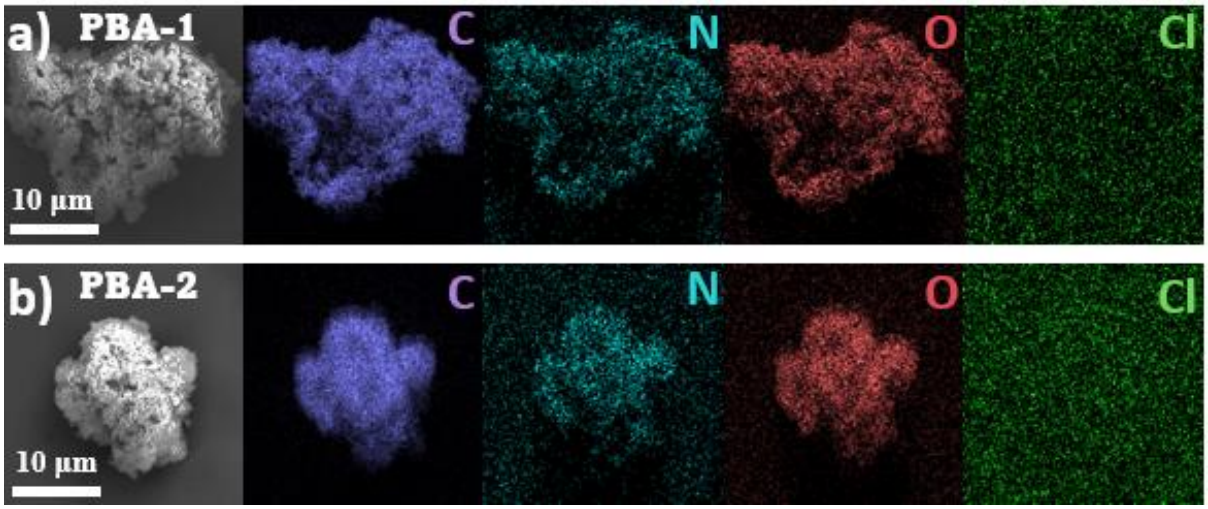


Figure IV.3 : Cartographie élémentaire par EDX de a) PBA-1 et b) PBA-2

IV.2.2.4 Manométrie d'adsorption d'azote

Les caractéristiques texturales des deux composés, PBA-1 linéaire et PBA-2 réticulé, ont été examinées par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K. La comparaison des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la distribution des tailles de pores sont présentées dans la **Figure IV.4**. Le **Tableau IV.1** regroupe quant à lui les propriétés texturales de ces deux composés.

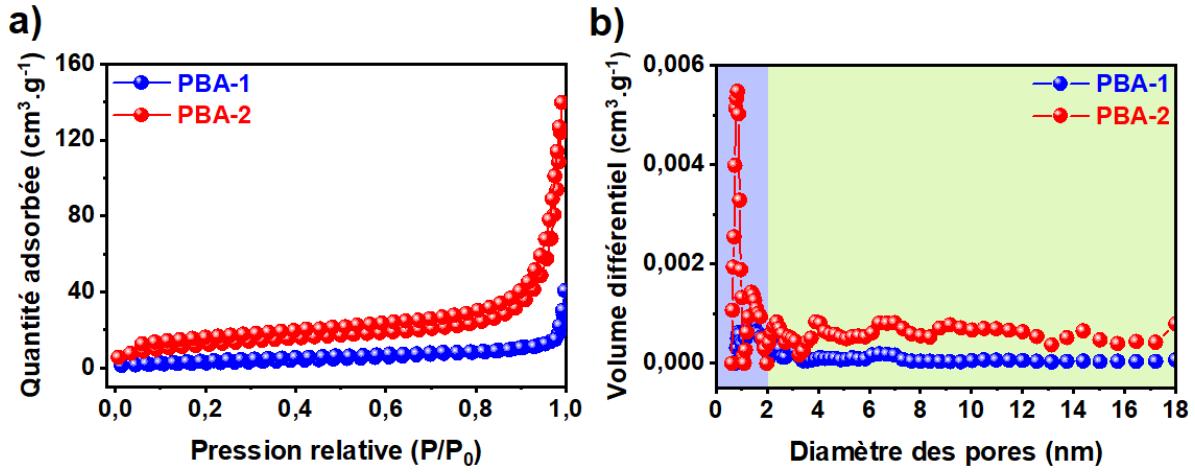


Figure IV.4 : a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K pour PBA-1 (spectre bleu) et PBA-2 (spectre rouge). b) Distribution en taille des pores pour PBA-1 (spectre bleu) et PBA-2 (spectre rouge)

Échantillons	S_{BET} [a] ($m^2.g^{-1}$)	V_p [b] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic} [c] ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mes} [d] ($cm^3.g^{-1}$)
PBA-1	31,8	0,020	0,004	0,016
PBA-2	90,2	0,146	0,022	0,124

[a] surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller)
[b] volume poreux total estimé à la pression relative $P/P_0 = 0,99$
[c] volume microporeux mesuré par HK (Horvath-Kawazoe)
[d] volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux

Tableau IV.1 : Caractéristiques texturales de PBA-1 et PBA-2

Les isothermes d'adsorption/désorption pour les matériaux PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D) révèlent des similitudes notables. Comme le montre la **Figure IV.4-a**, ces deux matériaux affichent une très faible adsorption d'azote à basse pression relative, suggérant ainsi l'absence de micropores.[131] En revanche, une adsorption rapide d'azote observée à une pression relative de P/P_0 entre 0,8 et 1,0 révèle clairement la présence de mésopores.[230,231] Les isothermes de type III sont caractéristiques tant pour le PBA-1 que pour le PBA-2.[230–232]

Les valeurs de la surface spécifique des deux composés, PBA-1 et PBA-2, sont résumées dans le **Tableau IV.1**. La surface spécifique BET (S_{BET}) a été évaluée à 31,8 $m^2.g^{-1}$ pour le PBA-1 et à 90,2 $m^2.g^{-1}$ pour le PBA-2. Cette augmentation significative de la surface pour le PBA-2, comparativement au PBA-1 linéaire, est due à sa structure hautement réticulée. Cette dernière résulte d'une connectivité accrue du chloranil par rapport au 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone.[131]

La distribution de la taille des pores des polymères à base de quinone, PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D), a été déterminée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (NLDFT). Selon la **Figure IV.4-b**, le PBA-1 présente principalement des mésopores. Quant au PBA-2, il est également caractérisé par la présence principale de mésopores. La structure hautement réticulée du PBA-2 contribue efficacement à augmenter la surface spécifique et le volume des pores, offrant ainsi de grandes surfaces de contact avec les électrolytes et réduisant la distance de diffusion des ions.[131] Par conséquent, des performances électrochimiques excellentes peuvent être attendues, grâce aux avantages combinés d'une grande surface spécifique, inhérente à la structure poreuse, et de la présence de nombreux centres redox (carbonyle) dans le PBA-2.

IV.2.2.5 Microscopie électronique à balayage

Les deux polymères, le PBA-1 linéaire et le PBA-2 réticulé, ont été examinés à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), comme le montre la **Figure IV.5**, dans le but de caractériser leurs propriétés morphologiques.

Des morphologies distinctes ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) pour les deux polymères. Le PBA-1 montre une agglomération de nanoparticules irrégulières avec des diamètres compris entre environ 80 et 200 nm **(Figure IV.5-a, -b et -c)**, tandis que le PBA-2 est composé de nanoparticules dont les tailles varient de 12 à 40 nm **(Figure IV.5-d, -e et -f)**. Ces variations morphologiques entre le PBA-1 et le PBA-2 peuvent être attribuées aux différences dans les structures des monomères utilisés. Le PBA-1, un

polymère linéaire, résulte de la polymérisation de la 2,6-diaminoanthraquinone et de la 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone, formant une structure unidimensionnelle (1D). En revanche, le PBA-2, un polymère réticulé, est synthétisé à partir de la 2,6-diaminoanthraquinone et du chloranil, développant des réseaux polymères bidimensionnels (2D).

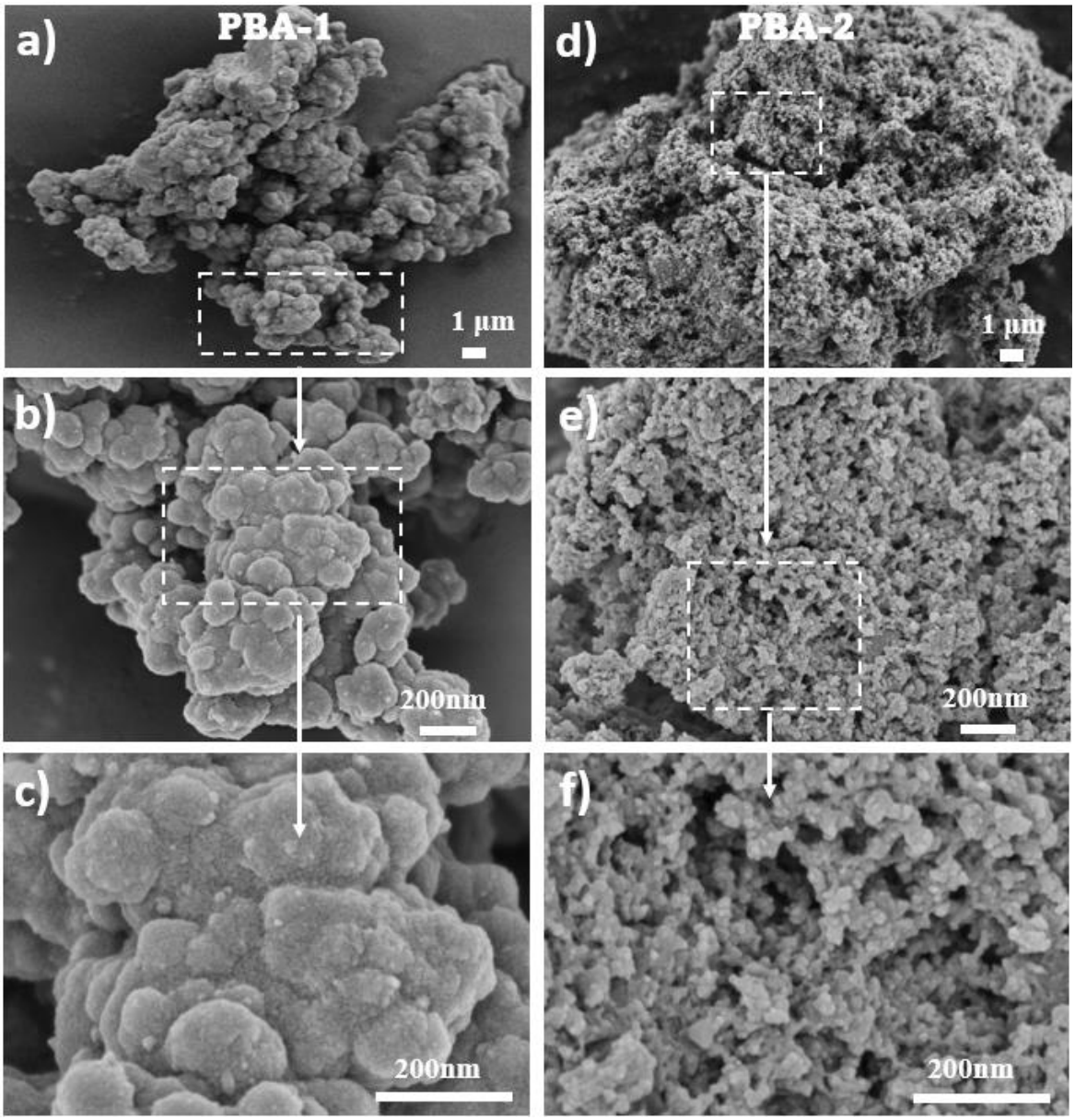


Figure IV.5 : Clichés MEB représentatifs des poudres de (a,b,c) PBA-1 et (d,e,f) PBA-2

IV.3 Propriétés électrochimiques

Après avoir étudié en détail les propriétés physico-chimiques et structurelles des deux polymères à base de quinone, le PBA-1 linéaire et le PBA-2 réticulé, nous allons maintenant présenter leurs propriétés électrochimiques.

IV.3.1 Test de solubilité

Avant d'évaluer les performances électrochimiques des deux matériaux, le PBA-1 (1D) et le PBA-2 (2D), utilisés comme matériaux pour électrodes positives, leur stabilité chimique a été testée dans un mélange d'électrolytes composé de 1,3-Dioxolane (DOL) et de 1,2-Diméthoxyéthane (DME) à travers des analyses visuelles. D'après la **Figure IVA.2**, l'absence de changement de couleur dans ce mélange, même après deux mois d'immersion à température ambiante, confirme l'insolubilité et la haute stabilité chimique de ces matériaux à base de quinone dans les électrolytes de type éther.

IV.3.2 Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les conditions générales pour l'étude de ces polymères à base de quinone sont détaillées dans la section expérimentale **(cf. Partie expérimentale V.2.3)**. Pour les expériences, des cellules électrochimiques de type pile bouton ont été assemblées en atmosphère d'argon, dans une boîte à gants, utilisant un mélange composite constitué de 50 % de matière active, 40 % de carbone Super P et 10 % de PVdF comme électrode positive. Un disque de lithium métallique a été utilisé comme électrode négative et de référence, et un séparateur imprégné d'électrolyte contenant 1,0 M de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) dans un mélange 1:1 en volume de 1,3-Dioxolane (DOL) et de 1,2-Diméthoxyéthane (DME) a assuré la jonction ionique entre les deux électrodes. Il est important de noter que le papier de carbone **Sigracet 25 BC**, précédemment utilisé comme collecteur de courant pour les matériaux des électrodes positives, est désormais épuisé. Malgré nos tentatives de réapprovisionnement, ce produit reste en rupture de stock. Les résultats détaillés de caractérisation exposés dans le chapitre précédent ayant révélé que le papier de carbone **Sigracet 36 BB** offre des performances comparables à celles du **Sigracet 25 BC**, nous avons opté pour **le Sigracet 36 BB** comme collecteur de courant afin d'étudier les performances électrochimiques de nos deux polymères à base de quinone, le PBA-1 linéaire et le PBA-2 réticulé.

La performance de la cellule a été évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) à une vitesse de 0,5 $mV.s^{-1}$. Les limites de potentiel ont été fixées à 1,5 V pour la lithiation et à 3 V pour la

délithiation. La **Figure IV.6** compare les voltamogrammes du PBA-1 linéaire et du PBA-2 réticulé.

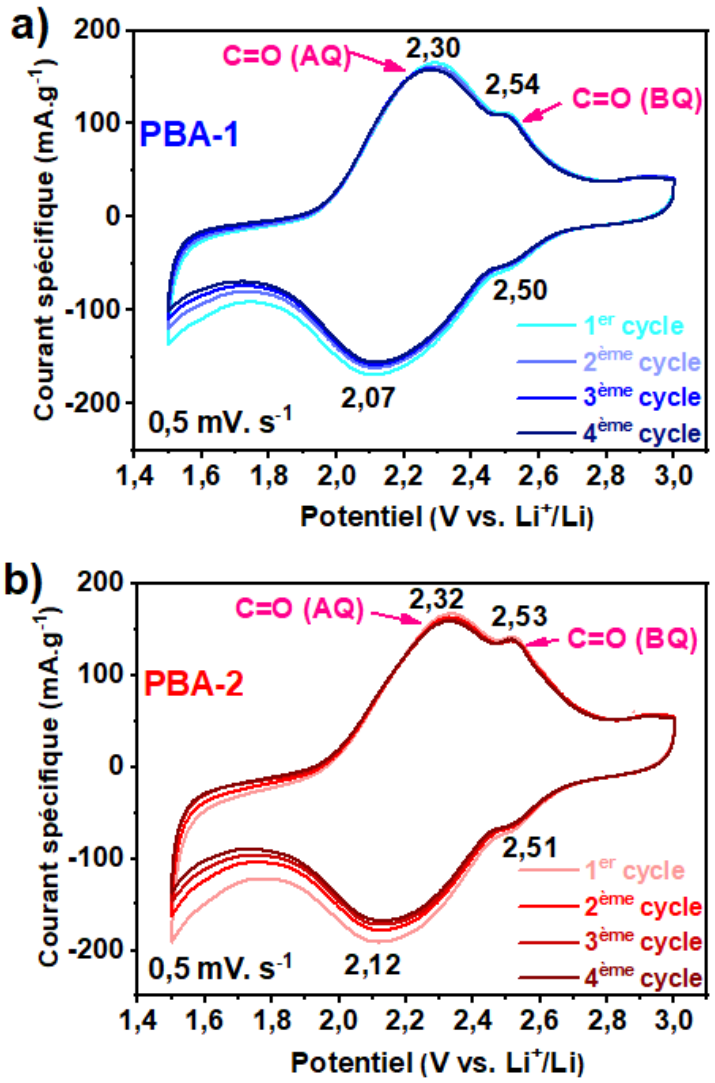


Figure IV.6 : Courbes de voltampérométrie cyclique, mesurées vs. Li, caractéristiques de (a) PBA-1 et (b) PBA-2 ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; vitesse de balayage : 0,5 mV. s^{-1} ; entre 1,5 et 3 V vs. Li^+/Li

Comme illustré dans les **Figures IV.6-a et -b**, les matériaux PBA-1 et PBA-2 montrent respectivement deux couples de pics redox. Pour le PBA-1 (1D), ces pics sont observés à 2,07/2,30 et 2,50/2,54 V (vs. Li^+/Li), tandis que pour le PBA-2 (2D), ils se situent à 2,12/2,32 et 2,51/2,53 V (vs. Li^+/Li). Ces pics sont liés aux processus réversibles de lithiation /delithiation des groupes carbonyle présents dans l'anthraquinone (AQ) et la benzoquinone (BQ).[233–235,104,236] Les différences de potentiel des deux pics redox du PBA-2 sont inférieures à celles du PBA-1, et les aires sous ces deux pics sont également plus étendues, suggérant une moindre polarisation

et une utilisation plus efficace des groupes carbonyle dans le PBA-2 réticulé, comparativement au PBA-1 linéaire.[115,211] De plus, la diffusion des ions Li^+ est accélérée dans le PBA-2 (2D).[162] Il est également notable que les courbes voltammétriques de l'électrode PBA-2 affichent une superposition presque parfaite, témoignant d'une réversibilité et d'une stabilité cyclique exceptionnelles **(Figure IV.6-b)**.

IV.3.3 Caractérisation par cyclage galvanostatique

Avant de procéder à la caractérisation électrochimique des deux polymères à base de quinone, PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D) en mode galvanostatique, nous avons évalué la contribution à la capacité de l'additif carbone SP. Les cellules électrochimiques ont été assemblées dans une boîte à gants. Nous avons employé un mélange composite constitué de 90 % de carbone SP et de 10 % de PVdF comme électrode positive. Ce montage était complété par un disque de lithium métal pour l'électrode négative et un séparateur Whatman® imprégné d'un électrolyte composé de 1,0 M de LiTFSI dans un mélange 1:1 de DOL et DME. Les cellules ont été testées en mode galvanostatique sur une fenêtre de potentiel comprise entre 1,5 à 3 V vs. Li^+/Li, avec divers régimes de courant allant de 50 à 1000 $mA.g^{-1}$. Six cycles ont été effectués pour chaque régime, suivis d'un retour au régime initial de 50 $mA.g^{-1}$. Les résultats sont illustrés dans la **Figure IV.7**.

La capacité réversible du carbone SP à un régime de cyclage de 1000 $mA.g^{-1}$ était de 36 $mAh.\ g^{-1}$ **(Figure IV.7-a et -b)**. Cette performance se traduit par une contribution à la capacité de l'électrode PBA-1 (ou PBA-2) d'environ 16 $mAh.g^{-1}$ {= 36 $mA\ h.g^{-1}$ × [40 wt% de l'additif carbone SP / (40 wt% de l'additif carbone SP + 50 wt% la matière active)]}.[138]. Cette valeur est calculée en tenant compte que le carbone SP représente 40 % de la masse totale, tandis que la matière active (MA) en représente 50 % (MA/Csp/liant de 5:4:1).

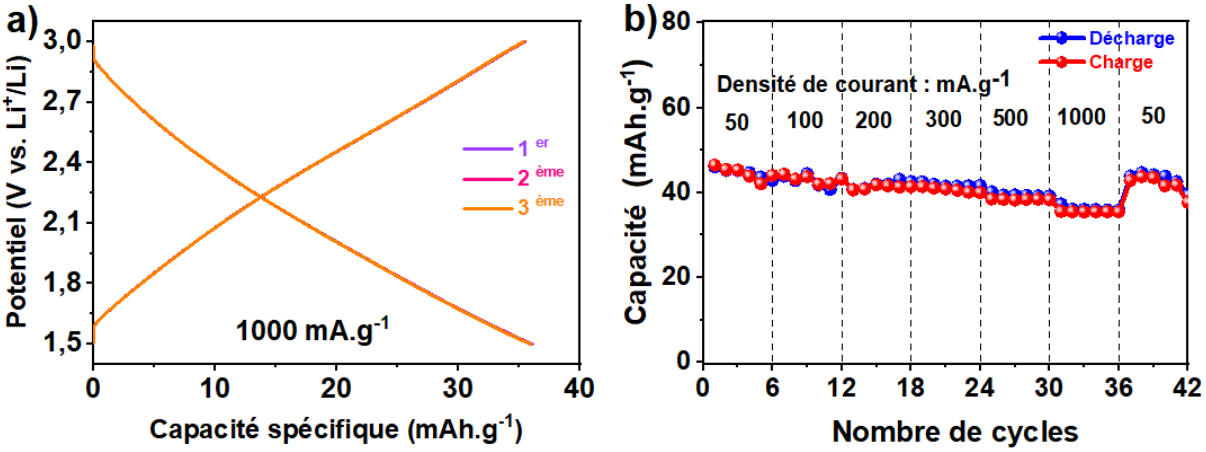


Figure IV.7 : a) Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées vs. Li en mode galvanostatique à un régime de courant 1000 mA.g^{-1}. b) Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, obtenue pour différents régimes de courant allant de 50 à 1000 mA.g^{-1} ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; entre 1,5 et 3 V vs. Li^{+}/Li

Les cellules ont ensuite été caractérisées en mode galvanostatique, opérant dans une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3 V vs. Li^{+}/Li, avec un régime de courant fixé à 50 mA.g^{-1}. La courbe galvanostatique correspondante, illustrant les trois premiers cycles, est présentée dans la **Figure IV.8**. Des pseudo-plateaux compris entre 1,9 et 2,6 V vs. Li^{+}/Li ont été observés dans les courbes de charge/décharge galvanostatiques pour les matériaux PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D). Ces pseudo-plateaux correspondent à la réaction redox des groupes carbonyles, comme le montrent les voltammogrammes **(Figures IV.6-a et -b)**. PBA-1 et PBA-2 affichent respectivement des capacités spécifiques d'environ 195 et 260 mAh.g^{-1} à un régime de courant de 50 mA.g^{-1} **(Figures IV.8-a et -b)**. En soustrayant la contribution à la capacité de l'additif conducteur à base de carbone SP **(Figure IV.7-b)**, les capacités spécifiques sont de 175 et 240 mAh.g^{-1}, représentant 56 % et 86 % de leurs capacités théoriques (313 mAh.g^{-1} pour PBA-1 et 279 mAh.g^{-1} pour PBA-2), comme illustré dans les **Schémas IVA.1 et IVA.2**. Ainsi, La performance électrochimique remarquable de PBA-2 (2D) peut être attribuée à sa structure poreuse hautement réticulée et à sa grande surface spécifique. Ces caractéristiques facilitent le transport des ions et des électrons, tout en exposant de multiples centres redox (carbonyle).[131,237,238] À notre connaissance, ces performances figurent parmi les meilleures électrodes positives à base de carbonyle rapportés dans la littérature **(Tableau IVA.1)**.[106,177,239–241,86,242–246]

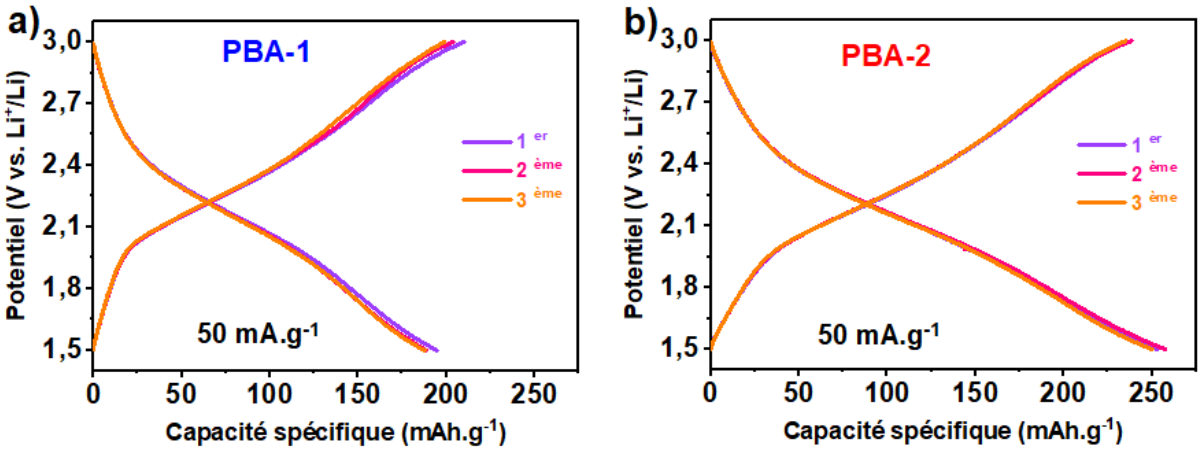


Figure IV.8 : Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées vs. Li en mode galvanostatique caractéristiques de (a) PBA-1 et (b) PBA-2 ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 50 $mA.g^{-1}$; entre 1,5 et 3 V vs. Li^+/Li

Un cyclage galvanostatique a été réalisé à différents régimes de courant, allant de 50 à 1000 $mA.g^{-1}$. En général, Le terme "courbe de puissance" désigne la capacité d'une batterie à fournir ou accepter de l'énergie électrique à un régime de cyclage spécifique. Cette propriété détermine la vitesse à laquelle une batterie peut se charger ou se décharger sans compromettre ses performances ou sa longévité. Une batterie avec une haute "puissance" peut rapidement fournir l'énergie nécessaire pour répondre à des demandes de puissance élevées. À l'inverse, une batterie avec une capacité de décharge faible peut avoir du mal à fournir rapidement de l'énergie, ce qui peut réduire ses performances ou même entraîner des défaillances sous des conditions de charge élevées. Les résultats de ces tests sont illustrés dans la **Figure IV.9**.

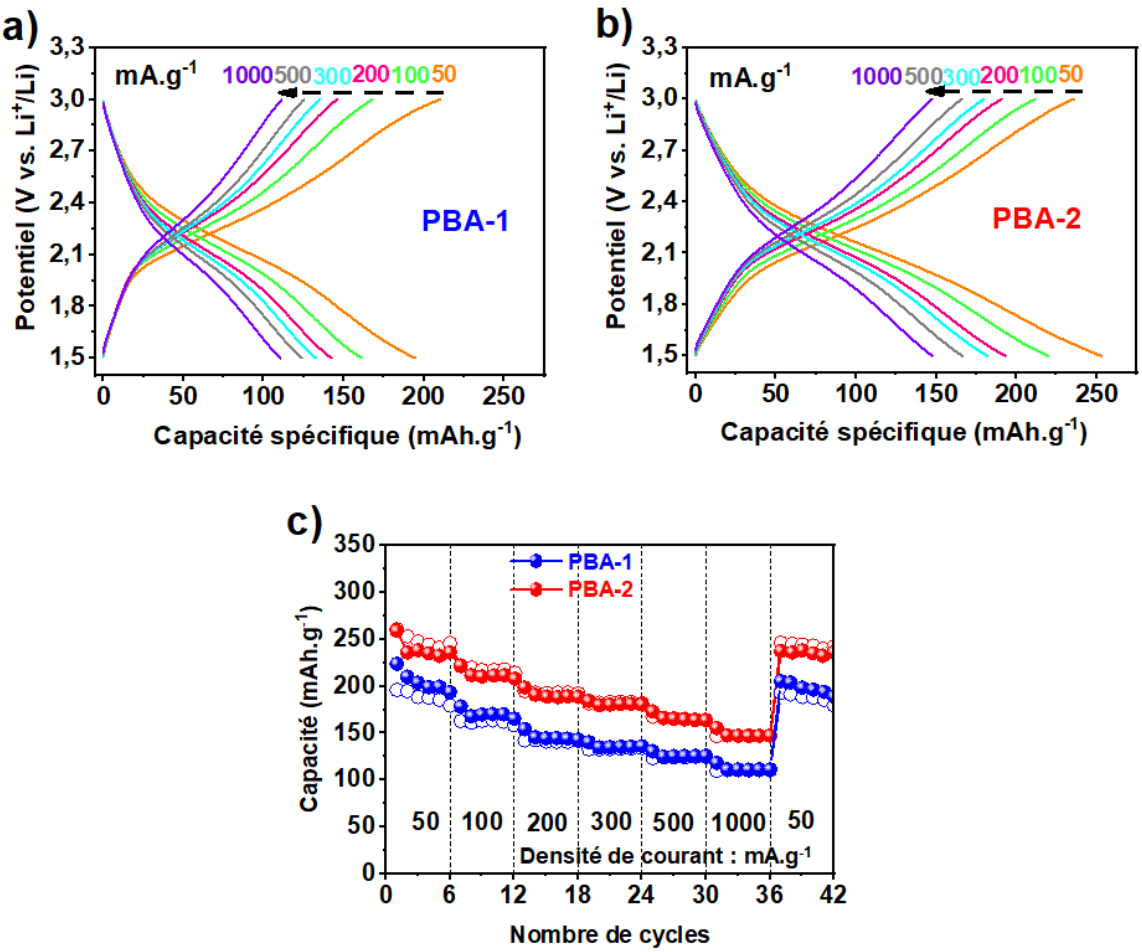


Figure IV.9 : Courbes potentiel-capacité spécifiques mesurées en mode galvanostatique vs. Li, obtenues pour différents régimes de courant de 50 à 1000 $mA.g^{-1}$. Caractéristiques de (a) PBA-

1 et (b) PBA-2. c) Courbe capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, obtenue pour différents régimes de courant allant de 50 à 1000 mA.g^{-1}, pour les matériaux PBA-1 et PBA-2.

Les capacités de PBA-2 (2D) ont été mesurées à 260, 222, 195, 184, et 169 mAh.g^{-1} pour des densités de courant de 50, 100, 200, 300 et 500 mA.g^{-1}, respectivement. En comparaison, les capacités du PBA-1 (1D) étaient inférieures, se situant à 195, 162, 141, 133 et 123 mAh.g^{-1} pour les mêmes densités de courant **(Figures IV.9-a, -b, et -c)**. À une densité de courant plus élevée de 1000 mA.g^{-1}, le PBA-1 (1D) affiche une capacité de seulement 108 mAh.g^{-1}, représentant 73 % de celle du PBA-2, qui est d'environ 148 mAh.g^{-1}. Lorsque la densité de courant est abaissée à 0,5 A.g^{-1}, le PBA-2 (2D) retrouve sa capacité initiale de 247 mAh.g^{-1}, démontrant une excellente réversibilité **(Figures IV.9-b et -c)**. Ces observations confirment que l'amélioration des performances en cyclage électrochimique est étroitement liée à l'optimisation structurelle des matériaux.

Pour conclure la caractérisation en mode galvanostatique, nous avons étudié la cyclabilité des matériaux PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D) à une densité de courant de 300 mA.g^{-1}, comme illustré dans la **Figure IV.10**.

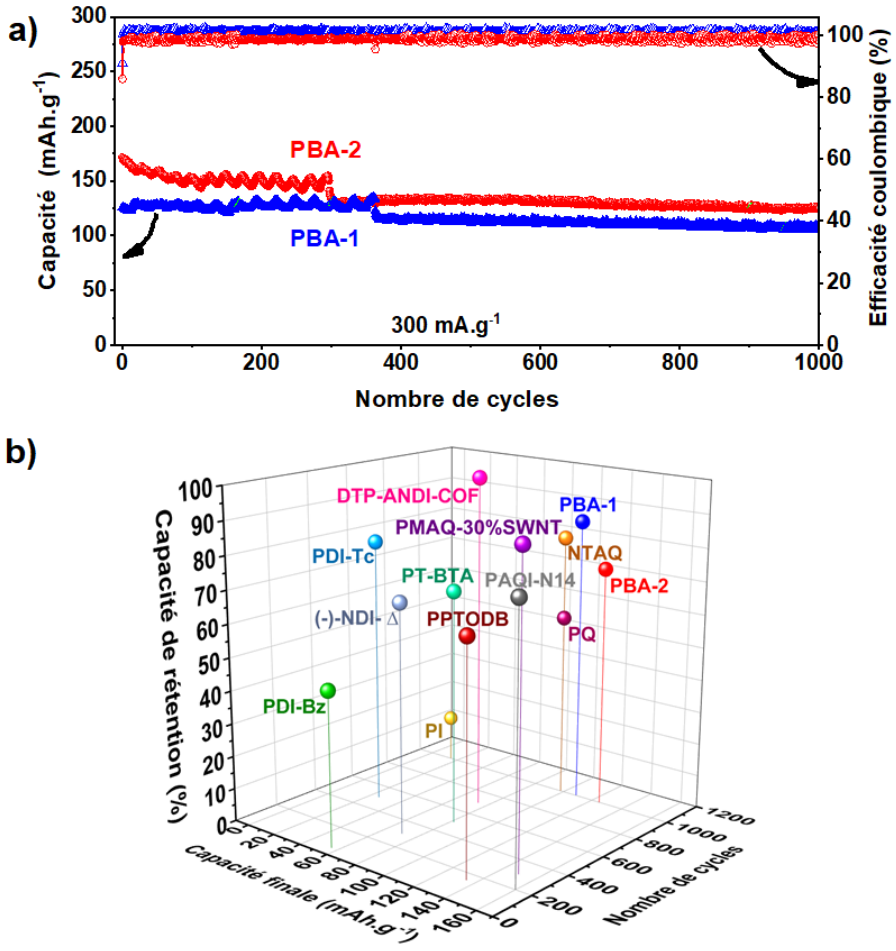


Figure IV.10 : Évolution de la tenue en cyclage de PBA-1 et PBA-2 sur les 1000 premiers cycles ; électrolyte : 1,0 M LiTFSI dans DOL/DME ; régime de cyclage : 300 $mA.g^{-1}$; entre 1,5 et 3 V vs. Li^+/Li. b) Comparaison des performances des matériaux PBA-1 et PBA-2 avec celles des matériaux à base de carbonyle rapportés dans la littérature .[86,106,177,239–246]

À 300 $mA.g^{-1}$, le PBA-2 réticulé est capable de fournir une capacité spécifique réversible atteignant jusqu'à 125 $mAh.g^{-1}$ après 1000 cycles, ce qui équivaut à une rétention de capacité de 73 % **(Figure IV.10-a)**. Cette performance surpasse celle de la plupart des matériaux d'électrodes organiques précédemment rapportés, où une stabilité médiocre était souvent observée en raison de la dissolution des matières actives **(Figure IV.10-b et Tableau IVA.1)**.[86,106,177,239–246] En comparaison, le PBA-2 linéaire affiche une capacité nettement inférieure de 108 $mAh.g^{-1}$ après 1000 cycles à la même densité de courant. La structure réticulée poreuse de PBA-2 est principalement considérée comme responsable de cette excellente cyclabilité, car elle pourrait atténuer les changements de volume de la matière active pendant les cycles tout en inhibant la dissolution du polymère.[104]

IV.3.4 Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour mieux comprendre les écarts de performance entre PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D), des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été entreprises. Ces analyses consistaient à appliquer une tension alternative de 10 mV sur une plage de fréquences de 1 MHz à 10 mHz. La **Figure IV.11** présente les diagrammes de Nyquist associés.

Les diagrammes des deux des matériaux PBA-1 (1D) et PBA-2 (2D) présentent une structure similaire, chacun composé d'un demi-cercle, suivi d'une droite inclinée à environ 45° et terminant par une ligne presque verticale par rapport à l'axe imaginaire de l'impédance. À haute fréquence, la réponse est principalement due à la résistance de l'électrolyte, Rs. Le demi-cercle illustre la résistance de transfert de charge à l'interface matériau d'électrode/électrolyte (R_{ct}), tandis que la droite inclinée à mi-fréquences est attribuable à l'impédance de Warburg (Z_w), qui reflète la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface et dans le matériau de l'électrode. À basse fréquence, la droite verticale est associée aux phénomènes de charge/décharge des systèmes réversibles, indiquant un comportement proche du capacitif lorsque cette droite est parallèle à l'axe de l'impédance imaginaire.

Le diamètre des demi-cercles montre que les résistances de transfert de charge sont de 17 Ω pour PBA-1 et de 10 Ω pour PBA-2, indiquant une cinétique de réaction plus favorable pour

PBA-2. Ces résultats sont en parfaite harmonie avec l'excellente cyclabilité et la très bonne tenue en cyclage de PBA-2, comme le démontrent les **Figures IV.9-c et IV.10-a**. En outre, la droite inclinée en basses fréquences, associée à l'impédance de Warburg, suggère une diffusion plus efficace des ions lithium dans l'électrode PBA-2, renforçant ainsi ses performances globales.

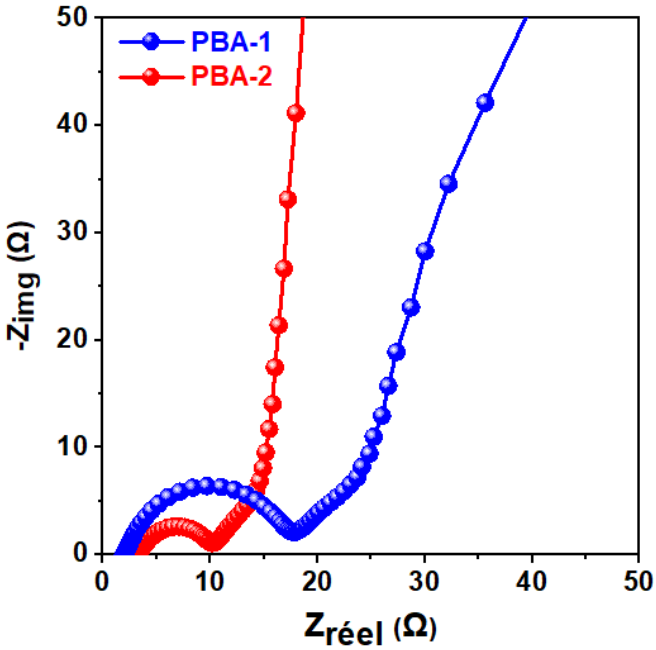


Figure II.11 : Diagrammes de Nyquist de PBA-1 et PBA-2 mesurés entre 1,0 MHz et 10 mHz

IV.3.5 Processus de stockage électrochimique

La cinétique de stockage des ions Lithium dans les matériaux PBA-1 linéaire et PBA-2 réticulé a été étudiée par des mesures de CV. Celles-ci ont été effectuées à différentes vitesses de balayage, allant de 0,2 à 1 $mV.s^{-1}$, dans une plage de potentiel comprise entre 1,5 et 3 V vs. Li^+/Li **(Figures IV.12-a et -b)**.

En général, le processus de stockage électrochimique de charge peut être caractérisé par l'équation suivante:

$$i = av^b \qquad \textbf{Éq. (IV.1)}$$

où i est le courant de pic enregistré, v est la vitesse de balayage, et a et b sont des constantes.[247,248] Théoriquement, le processus de stockage de charge dépend de la valeur de b. Si b est égal à 0,5, le processus est principalement contrôlé par la diffusion. Si b est égal à 1, le processus est capacitif.[119,249]

Selon la **Figure IV.12-d**, les valeurs de *b* des pics 1, 2, 3 et 4 sont respectivement de 0,70, 0,75, 0,73 et 0,64. Cela suggère que le processus de stockage de charge dans le PBA-2 est mixte, impliquant des mécanismes à la fois capacitifs et faradiques. Des résultats similaires sont observés pour le PBA-1 **(Figure IV.12-c)**.

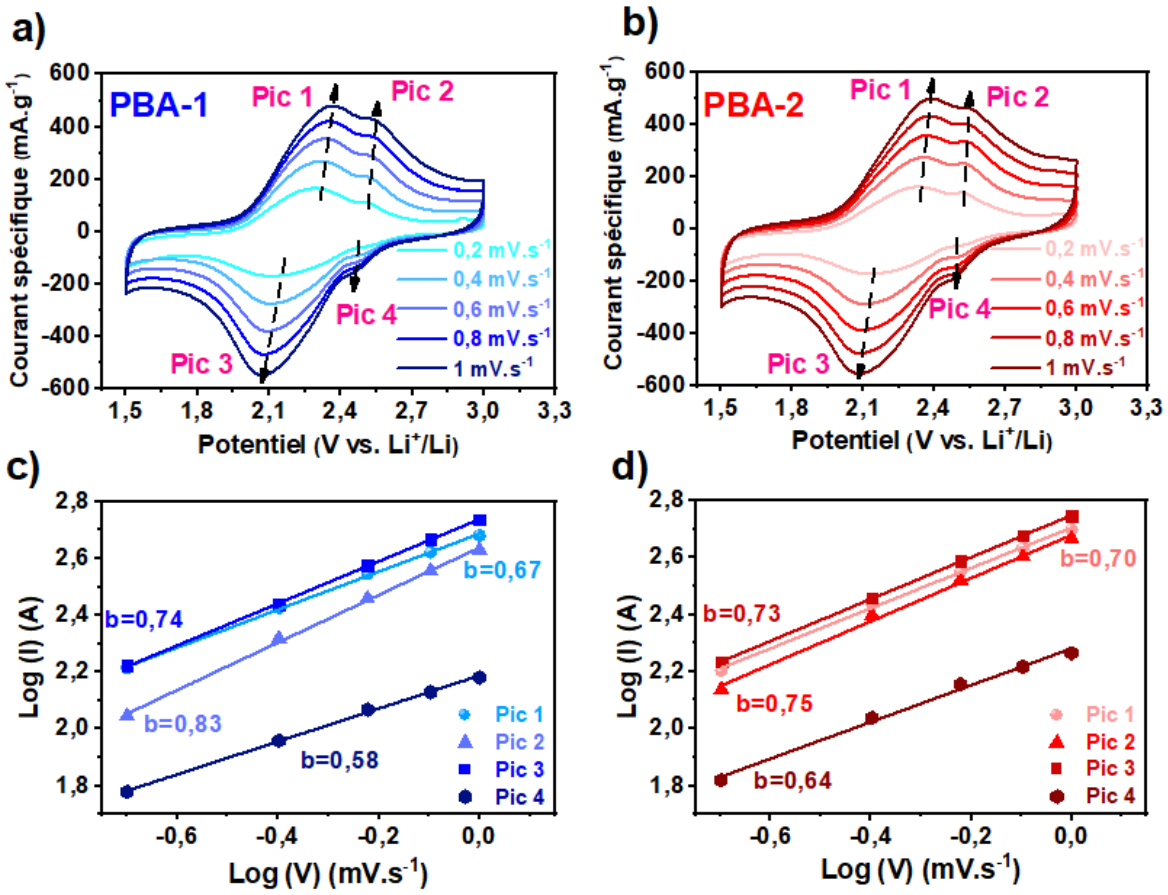


Figure IV.12 : Courbes de voltampérométrie cyclique à différents vitesse de balayage, mesurées vs. Li, caractéristiques de (a) PBA-1 et (b) PBA-2. log(i) vs. log(v) utilisés pour déterminer les valeurs de b des différents pics pour (c) PBA-1 et (d) PBA-2

IV.3.6 Contributions capacitive et faradique

Nous avons ensuite quantifié les contributions capacitives et faradiques obtenues à différentes vitesses de balayage. À un potentiel fixe, le courant peut être exprimé comme la combinaison de deux mécanismes différents, selon l'équation suivante :

$$i\,(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \qquad \textbf{Éq. (IV.2)}$$

où *i* représente la réponse du courant total à un potentiel fixe (V), et *v* désigne la vitesse de balayage. Les deux composantes, k_1v et $k_2v^{1/2}$, correspondent respectivement aux contributions capacitive et faradique.[250,251]

Les **Figures IV.13-a et -b** illustrent les deux contributions au courant de CV déterminées pour le PBA-1 et le PBA-2 à une vitesse de balayage de 0,2 $mV.s^{-1}$. Pour le PBA-1, la région blanche montre la contribution faradique, tandis que la région bleue représente la contribution capacitive. Pour le PBA-2, la région blanche montre également la contribution faradique, tandis que la région rouge représente la contribution capacitive.

Pour mieux cerner les contributions capacitives, nous avons mené une étude à différentes vitesses de balayage. Contrairement à la contribution capacitive du PBA-1 (1D), qui a augmenté de 39 % à 59 % **(Figure IV.13-c)**, la contribution capacitive du PBA-2 (2D) a augmenté de 40 % à 62 % lorsque la vitesse de balayage est passée de 0,2 à 1 $mV.s^{-1}$ **(Figure IV.13-d)**. Cela indique que le PBA-2 réticulé possède des cinétiques rédox plus rapides, ce qui contribue à une cyclabilité remarquable et à de très bonnes performances en puissance.

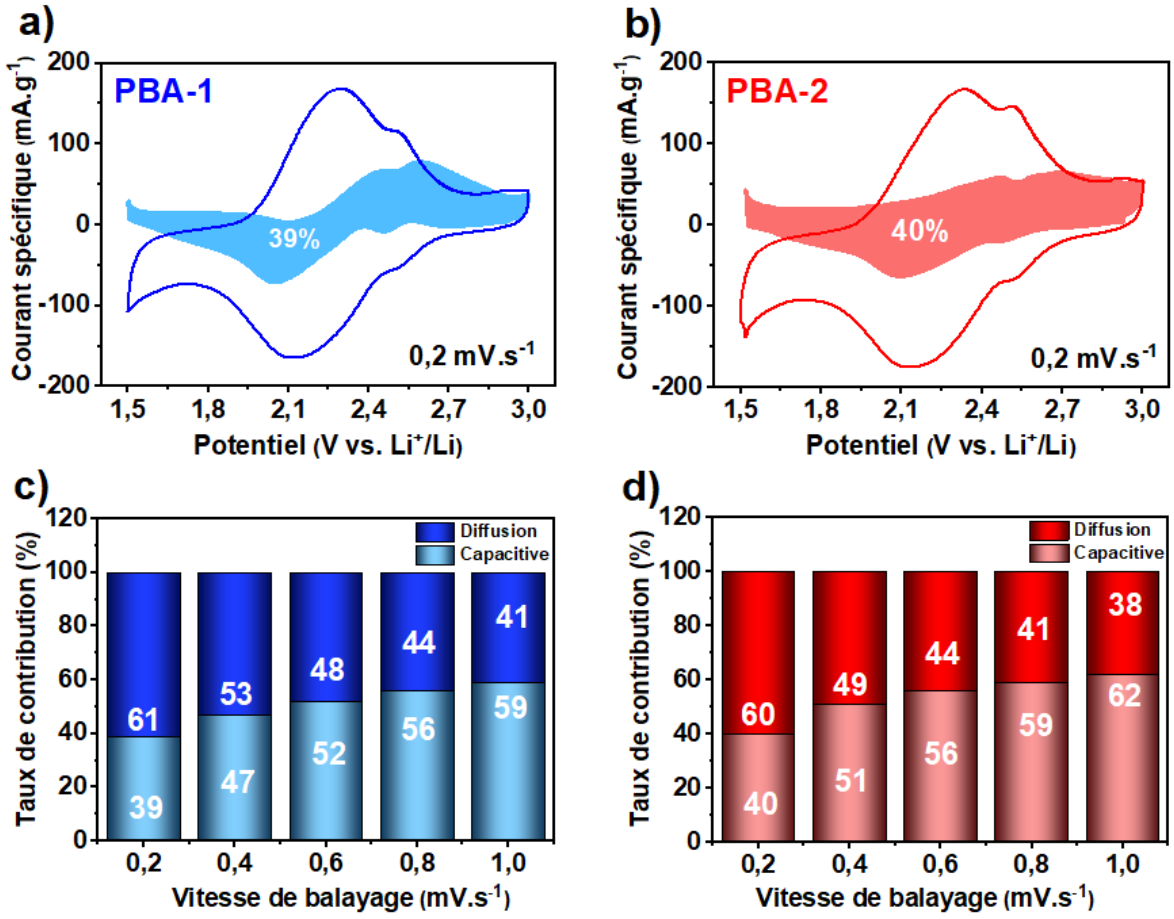


Figure IV.13 : Contribution capacitive à la vitesse de balayage de 0,2 $mV.s^{-1}$ pour (a) PBA-1 et (b) PBA-2. Évolution des contributions capacitives et faradiques en fonction de la vitesse de balayage de 0,2 à 1 $mV.s^{-1}$ pour (c) PBA-1 et (d) PBA-2

IV.3.7 Diagramme de Ragone

Le diagramme de Ragone présenté à la **Figure IV.14** permet de comparer les performances de divers dispositifs de stockage à base de polymères en termes de densité d'énergie et de puissance. Ce calcul a été réalisé de la même manière que pour les poly(imides-triazine) (PIT), détaillés dans le chapitre précédent.

Le PBA-2 réticulé montre une faible variation de la densité d'énergie lorsque la densité de puissance augmente de 80 à 1507 $W.kg^{-1}$, passant de 390 à 222 $Wh.kg^{-1}$. Il conserve 56,9 % de sa densité d'énergie à une densité de puissance élevée de 1507 $W.kg^{-1}$, ce qui est supérieur aux performances d'autres matériaux organiques utilisés comme électrodes positives dans la littérature.[5,135,252] En comparaison, le PBA-1 n'offre qu'une densité d'énergie de 292 à 162 $Wh.kg^{-1}$ sur une plage de densité de puissance similaire (71 à 1469 $W.kg^{-1}$) et ne conserve que 55,4 % de sa densité d'énergie à 1469 $W.kg^{-1}$.

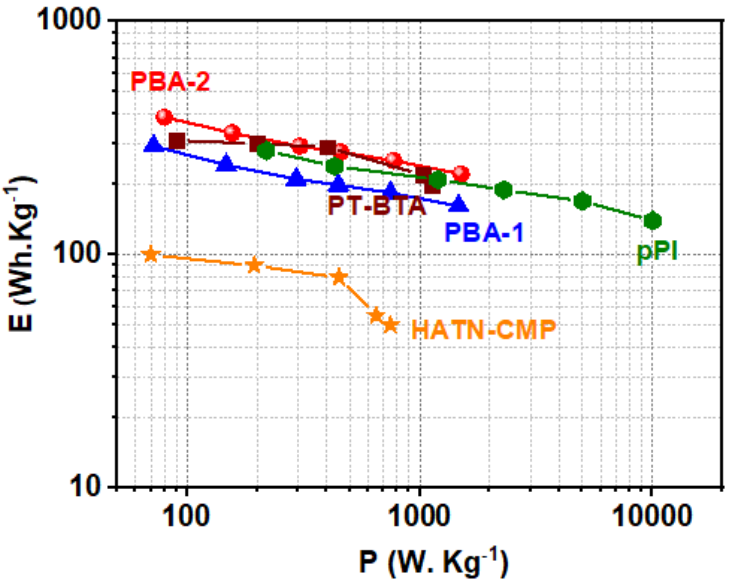


Figure IV.14 : Diagramme de Ragone pour un dispositif de stockage d'énergie électrochimique organique, utilisant les matériaux PBA-1, PBA-2, Ppi,[135] PT-BTA,[5] et HATN-CMP [252]

IV.4 Conclusion

Notre objectif était d'étudier la relation structure-performance des matériaux d'électrodes positives de type n. Pour cela, deux nouveaux polymères de poly(benzoquinone-anthraquinone) ont été synthétisés, caractérisés et testés en cellule électrochimique. Le premier composé, PBA-1, un polymère unidimensionnel (1D), a été obtenu par réaction de condensation entre la 2,6-diaminoanthraquinone et la 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone. Le deuxième composé, PBA-2, un polymère bidimensionnel (2D), a été formé par réaction entre la 2,6-diaminoanthraquinone et le chloranil. L'analyse de leurs propriétés a montré que la structure 1D ou 2D influence de manière significative les performances électrochimiques des matériaux.

Le composé PBA-2 (2D), caractérisé par une structure réticulée, a révélé des caractéristiques électrochimiques intéressantes. Celles-ci incluent une capacité spécifique proche de la capacité théorique, de bonnes performances en puissance, une tenue en cyclage relativement stable, ainsi qu'une cinétique électrochimique rapide. De plus, ce composé permet d'atteindre des densités d'énergie et de puissance d'environ 222 $Wh.kg^{-1}$ et 1507 $W.kg^{-1}$ respectivement. En revanche, le PBA-1 (1D) a montré des performances électrochimiques moins intéressantes, caractérisées par une capacité réversible limitée, une perte rapide de capacité et une faible densité d'énergie. Les essais électrochimiques ont démontré l'impact significatif de la structure 1D ou 2D dans le développement de nouveaux matériaux d'électrodes positives organiques.

L'ensemble de cette étude ouvre des perspectives intéressantes : (i) L'utilisation du PBA-2 en tant que matériau d'électrode positive efficace et potentiellement intéressant dans les accumulateurs Li-ion « tout-organiques » et (ii) Compléter cette série de matériaux d'électrodes positives de type-n avec un polymère 1D à base de 2,6-diaminoanthraquinone et de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone. L'introduction du groupe −C≡N, qui possède un effet inducteur fort et une grande capacité d'attraction des électrons, permet d'augmenter le potentiel redox. De plus, chaque groupe −C≡N est capable d'insérer un ion Li^+ pour former −C=N−Li, augmentant ainsi le nombre d'électrons impliqués et, par conséquent, la capacité théorique.

.

IV.5 Annexe

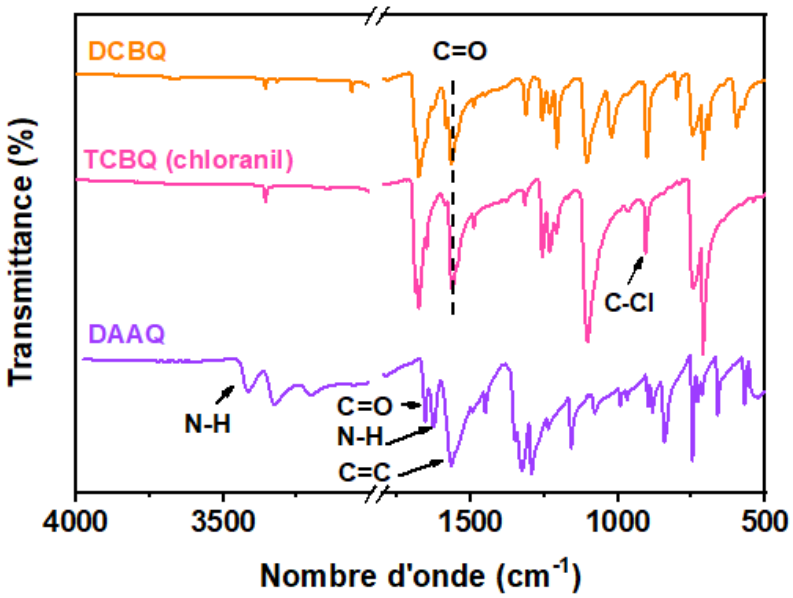


Figure IVA.1 : Comparaison des spectres infrarouges des composés DAAQ (spectre violet), TCBQ (spectre rose) et DCBQ (spectre orange)

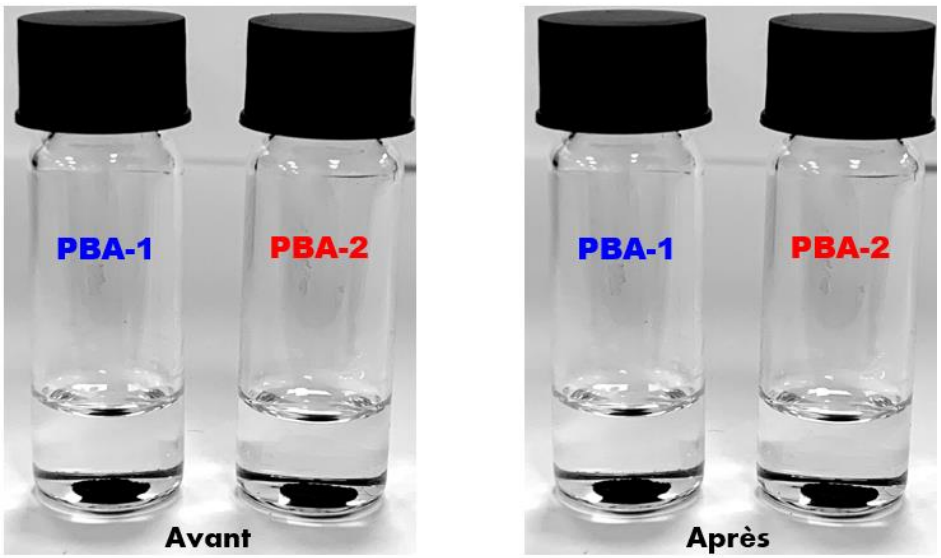


Figure IVA.2 : Images numériques des électrodes PBA-1 et PBA-2 avant et après deux mois d'immersion

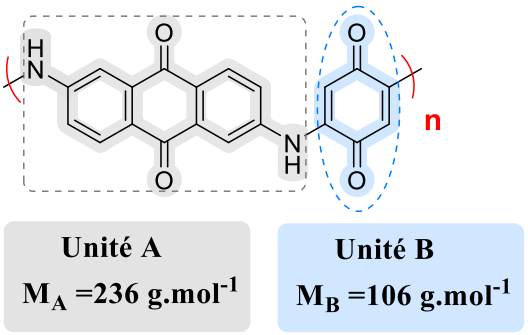


Schéma IVA.1 : Structure chimique de PBA-1

Le calcul de la capacité théorique de PBA-1 (1D) s'appuie sur une méthode décrite dans la littérature pour un matériau similaire.[178,253] Cette méthode utilise la formule suivante : $C_t = (N_A e) / (3600 \times (M/1000))$ **[Éq. (IVA.1)]**, où $N_A e$ représente la constante de Faraday (96484 C.mol^{-1}), et M est la masse moléculaire équivalente des matériaux actifs, définie comme la masse moléculaire de la cellule unitaire répétitive de PBA-1 divisée par le nombre d'électrons impliqués. La masse moléculaire des unités répétitives A (M_A = AQ) et B (M_B = BQ) dans le PBA-1 sont respectivement de 236 g.mol^{-1} et 106 g.mol^{-1}, **(Schéma IVA.1)**. Pour le PBA-1, une cellule unitaire répétitive contient une unité BQ et une unité AQ. Par conséquent, la masse moléculaire de la cellule unitaire répétitive de PBA-1, M, est calculée par 236 × 1 + 106 × 1 = 342 g.mol^{-1}. Le nombre d'électrons (n) impliqués dans la cellule unitaire répétitive est déterminé par l'équation 2 × 1 + 2 × 1 = 4, en tenant compte que deux électrons sont impliqués dans chaque unité d'anthraquinone et deux électrons dans chaque unité de benzoquinone. Par conséquent, la masse moléculaire équivalente M est calculée en utilisant l'équation $M = M_{\text{cellule unitaire répétitive}} / n = 342 / 4 = 85{,}5$. La capacité théorique est alors calculée en utilisant l'équation C_t (mAh.g^{-1}) $= (N_A e) / (3600 \times (M/1000)) \approx 313$ mAh.g^{-1}.

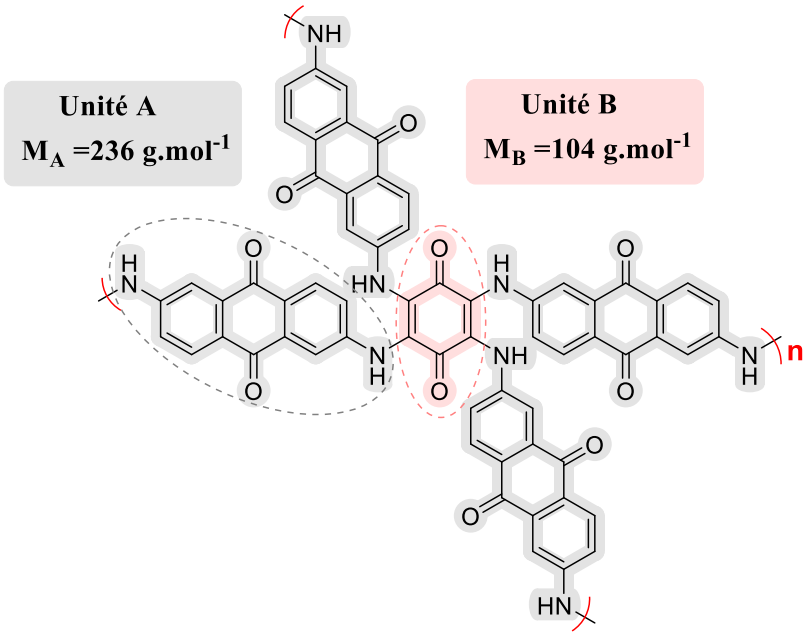


Schéma IVA.2 : Structure chimique de PBA-2

Pour PBA-2 (2D), la capacité théorique a été déterminée en suivant une méthode décrite dans la littérature pour des matériaux similaires.[178] Cette capacité a été calculée selon l'équation : $C_t = (N_Ae) / (3600 \times (M/1000))$ **[Éq. (IVA.2)]**, où N_Ae représente la constante de Faraday (96484 C.mol^{-1}), et M est la masse moléculaire équivalente des matériaux actifs, définie comme la masse moléculaire de la cellule unitaire répétitive de PBA-2 divisée par le nombre d'électrons impliqués. La masse moléculaire des unités répétitives A (M_A = AQ) et B (M_B = BQ) dans le PBA-2 sont respectivement de 236 g.mol^{-1} et 104 g.mol^{-1}, **(Schéma IVA.2)**. Pour le PBA-2, une cellule unitaire répétitive contient une unité BQ et deux unités AQ. Par conséquent, la masse moléculaire de la cellule unitaire répétitive de PBA-2, M, est calculée par 236 × 2 + 104 × 1 = 576 g.mol^{-1}. Le nombre d'électrons (n) impliqués dans la cellule unitaire répétitive est déterminé par l'équation 2 × 2 + 2 × 1 = 6, en tenant compte que deux électrons sont impliqués dans chaque unité d'anthraquinone et deux électrons dans chaque unité de benzoquinone. Par conséquent, la masse moléculaire équivalente M est calculée en utilisant l'équation $M = M_{\text{cellule unitaire répétitive}} / n = 576 / 6 = 96$. La capacité théorique est alors calculée en utilisant l'équation C_t (mAh.g^{-1}) = $(N_Ae) / (3600 \times (M/1000)) \approx 279$ mAh.g^{-1}.

Matériaux	Capacité ($mAh.g^{-1}$) / régime (C) ou densité de courant ($mA.g^{-1}$)	Capacité finale ($mAh.g^{-1}$) / capacité de rétention (%) / nombre de cycles / régime (C) ou densité de courant ($mA.g^{-1}$)	Réf.
DTP-ANDI-COF	68,23/2,4 C	74/100/700/2,4 C	177
(-)-NDI- Δ	146 /0,1 C	71,1/69/300/1 C	239
PMAQ–30% SWNT	190/0,1 C	150,06 /91,5/300/0,5 C	240
PDI−Tc	75,9/0,05 C	25,90 /80,2/500/2 C	241
PAQI-N14	236/0,1 C	160/80/200/0,5 C	106
PPTODB	198/20 $mA.g^{-1}$	135 /68,3/150/20 $mA.g^{-1}$	86
PT-BTA	166,7/50 $mA.g^{-1}$	81,7 /70,1/500/0,2 $A.g^{-1}$	242
NTAQ	145/0,1 C	98 /80,3/1000/0,5 C	243
PQ	197/50 $mA.g^{-1}$	98/55,7/1000/200 $mA.g^{-1}$	244
PDI-Bz	120/25 $mA.g^{-1}$	55,9/46,6/50/25 $mA.g^{-1}$	245
PI	209/200 $mA.g^{-1}$	15/14/1000/1 C	246
PAB-2	260/50 $mA.g^{-1}$ (C/6)	125/73/1000/300 $mA.g^{-1}$ (1 C)	-
PAB-1	196/50 $mA.g^{-1}$(C/6)	109/86/1000/300 $mA.g^{-1}$ (1 C)	-

Tableau IVA.1 : Comparaison des performances des polymères PBA-1 et PBA-2 avec les matériaux à base de carbonyle rapportés dans la littérature

Chapitre V : Partie expérimentale

V.1 Protocoles expérimentaux

2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT ont été synthétisés de la même façon et ont été adaptés d'un mode opératoire rapporté par Xue *et coll.*.[141]

V.1.1 Synthèse de 2,5-poly(pyrazine-triazine)

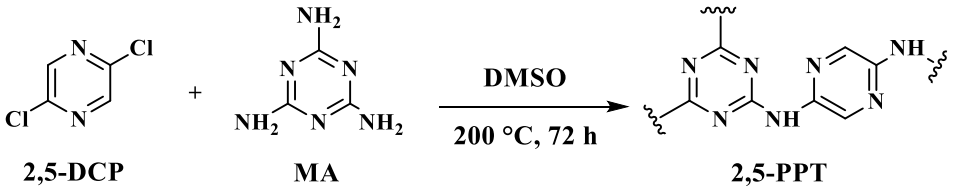


Schéma V.2 : Schéma de synthèse de 2,5-PPT

2,30 g (15,4 mmol, 1,3 éq) de 2,5-dichloropyrazine (2,5-DCP) ont été solubilisés dans 36 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO- Sigma Aldrich). 1,5 g (11,8 mmol, 1 éq) de mélamine (MA) ont été additionnés, puis le mélange réactionnel a été porté à reflux (200°C) sous argon pendant 72 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le mélange a été filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, d'eau distillée et de méthanol, respectivement, et a ensuite été séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Obtention de 4,9 g d'un solide beige (Rendement 86 %).

IR υ_{max}/cm^{-1} : 3500-3200 (υ N−H) ; 1547 (υ C=C) ; 1478 (υ C=N) ; 1343 (υ C−N).

V.1.2 Synthèse de 2,3-poly(pyrazine-triazine)

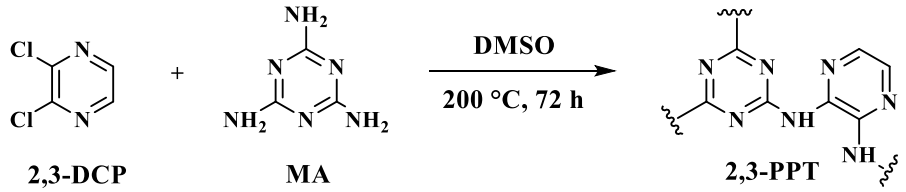


Schéma V.3 : Schéma de synthèse de 2,3-PPT

2,30 g (15,4 mmol, 1,3 éq) de 2,3-dichloropyrazine (2,3-DCP) ont été solubilisés dans 36 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO- Sigma Aldrich). 1,5 g (11,8 mmol, 1 éq) de mélamine (MA) ont été additionnés, puis le mélange réactionnel a été porté à reflux (200°C) sous argon pendant 72 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le mélange a été filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, d'eau distillée et de méthanol, respectivement, et a ensuite été séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Obtention de 3,7 g d'un solide marron claire (Rendement 65 %).

IR υ_{max}/cm^{-1} : 3500-3200 (υ N−H) ; 1543 (υ C=C) ; 1474 (υ C=N) ; 1346 (υ C−N).

V.1.3 Synthèse de 2,6-poly(pyrazine-triazine)

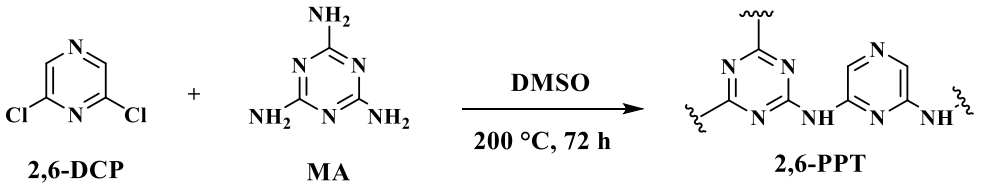


Schéma V.4 : Schéma de synthèse de 2,6-PPT

2,30 g (15,4 mmol, 1,3 éq) de 2,6-dichloropyrazine (2,6-DCP) ont été solubilisés dans 36 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO- Sigma Aldrich). 1,5 g (11,8 mmol, 1 éq) de mélamine (MA) ont été additionnés, puis le mélange réactionnel a été porté à reflux (200°C) sous argon pendant 72 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le mélange a été filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, d'eau distillée et de méthanol, respectivement, et a ensuite été séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Obtention de 2,6 g d'un solide marron foncé (Rendement 45 %).

IR υ_{max}/cm^{-1} : 3500-3200 (υ N−H) ; 1544 (υ C=C) ; 1471 (υ C=N) ; 1344 (υ C−N).

V.1.4 Synthèse de poly(imide-triazine) PIT

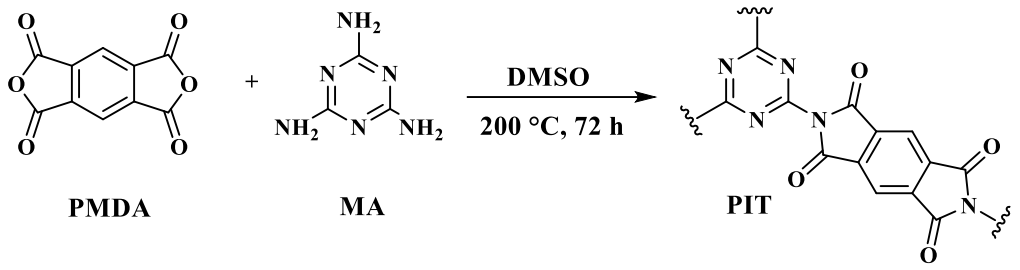


Schéma V.1 : Schéma de synthèse de PIT

La synthèse a été adaptée d'un mode opératoire rapporté par Luo *et coll.*.[188]

Dans un ballon de 500 mL, préalablement purgé avec de l'argon plusieurs fois, nous avons introduit 23 g de dianhydride pyromellitique (PMDA, 0,105 mol, 1,5 éq) dans 210 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO- Sigma Aldrich). Après refroidissement à 0 °C, 8,82 g de mélamine (MA, 0,07 mol, 1 éq) ont été ajoutés. Le mélange a été laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 minutes, puis il a été porté à reflux (180 °C) sous argon pendant 72 heures. Une fois revenu à la température ambiante, le précipité obtenu est filtré et lavé successivement avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée, de l'éthanol, du méthanol, du tétrahydrofurane, et enfin d'éther diéthylique. Il est ensuite séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures pour donner 40,8 g de PIT sous la forme d'un solide blanc (Rendement = 73 %).

Analyse élémentaire calculée pour $C_{18}H_3N_6O_6$: C: 54,15%; H: 0,76%; N: 21,05% trouvée: C: 38,42%; H: 5,42%; N: 33,76%.

IR υ_{max}/cm^{-1} : 1792,1726 (υas/υs C=O) ; 1535,1460 (υ triazine) ; 1360 (υ C−N−C).

PBA-1 et PBA-2 ont été synthétisés de la même façon et ont été adaptés d'un mode opératoire rapporté par Luo *et coll.*.[211]

V.1.5 Synthèse de poly(benzoquinone-anthraquinone) PBA-1

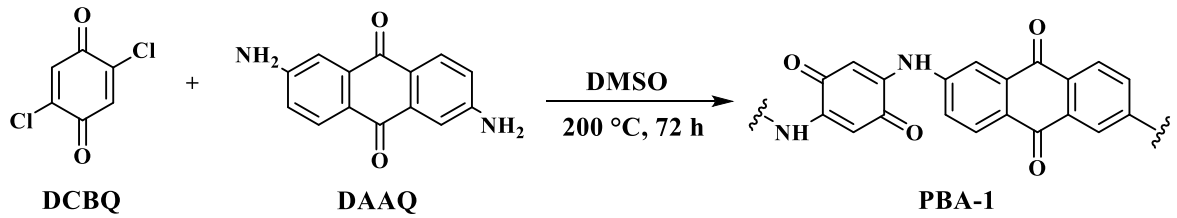


Schéma V.5 : Schéma de synthèse de PBA-1

0,74 g (4,19 mmol, 1 éq) de 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ) ont été solubilisés dans 43 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO, Sigma Aldrich). 1 g (4,19 mmol, 1 éq) de 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ) a été additionné, puis le mélange réactionnel a été porté à reflux (200 °C) sous argon pendant 72 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, le mélange a été filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée et de l'acétone, respectivement, puis il a été séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Obtention de 1,40 g d'un solide marron avec un rendement de 98 %.

IR υ_{max}/cm^{-1} : 3400 (υ N−H) ; 1665 (υBQ C=O) ; 1575 (υAQ C=O).

V.1.6 Synthèse de poly(benzoquinone-anthraquinone) PBA-2

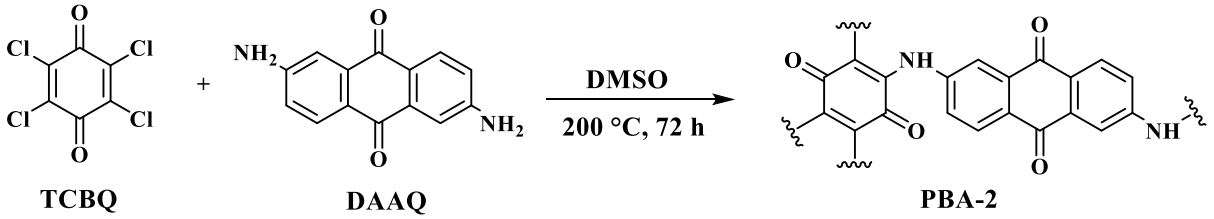


Schéma V.6 : Schéma de synthèse de PBA-2

0,51 g (2,09 mmol, 1 éq) de tétrachloro-1,4-benzoquinone (TCBQ) ont été solubilisés dans 30 mL de diméthylsulfoxyde anhydre (DMSO, Sigma Aldrich). 1 g (4,19 mmol, 2 éq) de 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ) a été additionné, puis le mélange réactionnel a été porté à reflux (200°C) sous argon pendant 72 heures. Après avoir refroidi jusqu'à température ambiante, le mélange a été filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé plusieurs fois avec du diméthylsulfoxyde, de l'eau distillée et de l'acétone, respectivement, puis il a été séché sous vide à 100 °C pendant 12 heures. Obtention de 1 g d'un solide marron foncé avec un rendement de 83 %.

IR υ_{max}/cm^{-1} : 3400 (υ N−H) ; 1669 (υBQ C=O) ; 1578 (υAQ C=O).

V.2 Techniques expérimentales

V.2.1 Caractérisations physico-chimiques

V.2.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FT-IR Perkin-Elmer Spectrum Two, équipé d'un accessoire d'analyse par réflectance totale atténuée (ATR). Les données ont été collectées dans une gamme de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} et ont été analysées avec le logiciel Spectrum 10™.

V.2.1.2 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service d'Analyses – Chromato - Masse BioCIS (UMR 8076, Paris, France) à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS Vario Micro cube ELEMENTAR piloté par un logiciel dédié.

V.2.1.3 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Tous les matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse ont été soumis à des analyses thermogravimétriques. L'objectif était de vérifier leur stabilité thermique et de s'assurer de l'absence de solvant résiduel. Les analyses ont été réalisées sous un flux d'azote, avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}, en utilisant un analyseur thermique STA 6000 de la marque PerkinElmer. Des creusets en alumine, contenant entre 10 et 20 mg de poudre, ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

V.2.1.4 Manométrie d'adsorption d'azote

Les propriétés texturales de tous les matériaux étudiés dans cette thèse ont été évaluées par manométrie d'azote à 77 K, en utilisant un appareil QUADRASORB Evo équipé de trois stations. Avant les analyses, tous les échantillons ont été dégazés pendant une nuit sous vide à 100 °C, en utilisant le port de dégazage (FloVac). La surface spécifique (S_{BET}) a été calculée selon la théorie BET. Le volume poreux total (V_p) a été estimé à une pression relative P/P_0 = 0,99, tandis que le volume microporeux (V_{mic}) a été déterminé par la méthode HK. Le volume mésoporeux (V_{mes}) a ensuite été obtenu en soustrayant le volume microporeux du volume poreux total. Toutes ces données ont été analysées grâce au logiciel QuadraWin™.

V.2.2 Caractérisations structurales

V.2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées au Département des Microscopies (PST « Analyse des Systèmes Biologiques ») de l'Université de Tours (France) sur un microscope avec canon à effet de champ (MEB FEG) ULTRA Plus de ZEISS (Oberkochen, Allemagne), habituellement utilisé à des tensions de 2-5 kV.

Les échantillons sous forme de poudre ont été dispersés sur des plots MEB recouverts d'un adhésif au carbone, puis métallisés par dépôt d'une fine couche de platine (d'une épaisseur de 4-5 nm) par pulvérisation par faisceau d'ions, afin d'éviter les phénomènes de charge. Les échantillons ont ensuite été introduits dans la chambre du microscope et imagés en mode d'émission d'électrons secondaires.

Les échantillons conducteurs ont été montés de manière similaire, mais sans métallisation.

V.2.2.2 Microanalyse X par détecteur à sélection d'énergie (EDS)

Les analyses et cartographies en émission X caractéristique ont également été menées au Département des Microscopies (Tours, France) sur le MEB-FEG ZEISS ULTRA Plus, utilisé à des tensions de 10 à 20 kV, à l'aide d'un détecteur EDS, type *Silicon Drift Detector* (SDD), fourni par la société SAMx Plus (Trappes, France).

V.2.2.3 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des matériaux analysés au cours de ce travail ont été obtenus à température ambiante en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance. Cet appareil, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}K\alpha$ = 1,5418 Å), fonctionne à 40 kV et 40 mA en mode de réflexion, suivant la géométrie θ/θ de Bragg. Les mesures ont couvert une plage de 2θ allant de 5° à 80°, avec une taille de pas de 0,018° et un temps de pas de 1,7 s. Ces analyses ont été menées au sein du laboratoire Matériaux, Microélectronique, Acoustique, Nanotechnologies (UMR 7347, Tours, France).

V.2.3 Caractérisations électrochimiques

V.2.3.1 Préparation des électrode composites 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT

Les électrodes des matériaux 2,5-PPT, 2,3-PPT, 2,6-PPT étudiés dans ce manuscrit ont été préparées de la manière suivante : 50 % de matière active et 40 % de noir de carbone Super P C65 (TIMCAL) ont été mélangés et broyés à la main pendant 30 minutes dans un mortier en agate. Au mélange broyé, 10 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF, Sigma-Aldrich) dissous dans du N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) a été ajouté. Après agitation du mélange pendant 12 heures, une encre finement dispersée a été obtenue. Celle-ci a été homogénéisée à la spatule, puis déposée sur un substrat de feuillard de cuivre à l'aide d'une racle calibrée à une épaisseur de 30 µm. Le substrat a ensuite été séché pendant environ 6 heures sous vide à 120 °C et a été calandré pour réduire l'épaisseur et atteindre la porosité optimale. Le calandrage a été effectué à l'aide d'une calandre MSK-HPR-01, sous différentes pressions et à température ambiante. Les électrodes ont ensuite été découpées à l'aide d'un emporte-pièce, généralement de 12 mm de diamètre. Elles ont subi un second séchage à 80°C sous vide pendant 7 heures dans un Büchi (B-585), puis ont été pesées et transférées dans une boîte à gants afin d'être testées en pile-bouton. Les charges massiques des électrodes obtenues étaient dans la plage de 0,7 à 0,8 mg cm^{-2}.



Figure V.1 : Encre déposée sur un feuillard de cuivre

V.2.3.2 Préparation des électrode composites PIT, PBA-1 et PBA-2

Les électrodes des matériaux PIT, PBA-1 et PBA-2 étudiés dans ce manuscrit ont été préparées de la manière suivante : un mélange de 50 % de matière active et de 40 % de noir de carbone Super P C65 (TIMCAL) a été broyé à la main pendant 30 minutes dans un mortier en agate. À ce mélange, 10 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF, Sigma-Aldrich) dissous dans du N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich) a été ajouté. Après avoir agité le mélange pendant 12 heures, nous avons obtenu une encre finement dispersée. Celle-ci a été homogénéisée à la spatule puis déposée à l'aide d'un pinceau sur des disques en papier de carbone de type **Sigracet**

25 BC, d'une épaisseur de 235 µm, ou **Sigracet 36 BB**, d'une épaisseur de 280 µm, découpés à l'emporte-pièce à un diamètre de 14 mm et fournis par Fuel Cell Store (États-Unis). Les électrodes ont été d'abord séchées pendant environ 4 heures à 50 °C dans une étuve, puis ont subi un second séchage sous vide à 80 °C pendant 7 heures dans un Büchi (B-585). Après séchage, elles ont été pesées et placées dans une boîte à gants pour les tests en pile bouton. Les charges massiques des électrodes obtenues variaient de 0,5 à 0,8 mg/cm².



Figure V.2 : Encre déposée sur un papier de carbone

V.2.3.3 Préparation des électrode de carbone Super P

Les électrodes à base de carbone Super P ont été préparées comme suit : un mélange composé de 90 % de noir de carbone Super P C65 (TIMCAL) et de 10 % de polyfluorure de vinylidène (PVdF, Sigma-Aldrich), dissous dans du N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich), a été réalisé. Le mélange a été agité pendant 12 heures, produisant une encre finement dispersée. Celle-ci a été homogénéisée à la spatule puis déposée à l'aide d'un pinceau sur des disques en papier de carbone de type **Sigracet 25 BC**, d'une épaisseur de 235 µm, ou **Sigracet 36 BB**, d'une épaisseur de 280 µm, découpés à l'emporte-pièce à un diamètre de 14 mm et fournis par Fuel Cell Store (États-Unis). Les électrodes ont été d'abord séchées pendant environ 4 heures à 50 °C dans une étuve, puis ont subi un second séchage sous vide à 80 °C pendant 7 heures dans un Büchi (B-585). Après séchage, elles ont été pesées et placées dans une boîte à gants pour les tests en pile bouton. Les charges massiques des électrodes obtenues variaient de 0,5 à 0,8 mg/cm².

V.2.3.4 Cellules électrochimiques

Les électrodes à tester ont été assemblées dans des demi-cellules de type pile bouton CR2032 (Seika Sangyo GmbH, Allemagne) avec du lithium métallique d'une épaisseur de 0,6 mm (S4R SAS, France), utilisé comme électrode de référence et contre-électrode. L'assemblage a été réalisé à l'intérieur d'une boîte à gants MBraun Unilab sous une atmosphère inerte d'argon (H2O < 3 ppm, O2 < 3 ppm). L'électrolyte, une solution molaire de lithium

bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI, Fluorochem) dans un mélange à parts égales de 1,3-Dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) et de 1,2-Diméthoxyéthane (DME, Sigma Aldrich), a été préparé, et des séparateurs en fibre de verre (Whatman®, GF/C, 0,26 mm) ont été employés. Après la préparation, les piles bouton ont été retirées de la boîte à gants pour les tests. Les cellules ont été cyclées dans différentes gammes de potentiel et de densités de courant, en mode galvanostatique et en voltampérométrie cyclique, en utilisant un potentiostat BCS-810 (Bio-Logic SAS, France). Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un VMP3 (Bio-Logic SAS, France), couvrant une plage de fréquences de 1,0 MHz à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante.

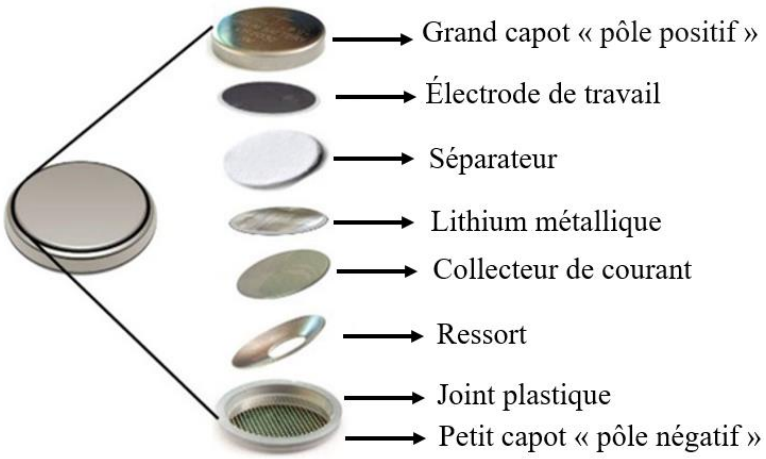


Figure V.3 : Représentation d'une cellule électrochimique de type pile-bouton CR2032

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude exploratoire, notre objectif est d'identifier et de développer des polymères organiques performants de type-n, destinés à être utilisés comme électrodes positives et négatives. Pour y parvenir, nous avons adopté des approches de conception moléculaire visant à moduler les propriétés électrochimiques des matériaux organiques électroactifs.

La première phase de cette étude a porté sur les matériaux destinés aux électrodes négatives. Nous avons examiné trois isomères de position du poly(pyrazine-triazine) : 2,5-PPT, 2,3-PPT et 2,6-PPT. L'objectif était d'analyser la relation entre la structure et les performances des matériaux. Nos analyses ont montré que l'isomérisation a une influence significative sur la morphologie et la porosité des matériaux. Toutefois, les performances électrochimiques médiocres de ces trois polymères lors de nos tests n'ont pas permis de tirer des conclusions définitives quant à l'impact de l'isomérisation sur les performances électrochimiques.

Dans la deuxième phase de cette étude, nous avons exploré une approche visant à réduire la masse moléculaire des structures afin de maximiser la capacité théorique des matériaux d'électrodes. Ainsi, nous avons développé des poly(imides-triazine) (PIT) en tant que matériaux pour électrodes positives. Pour la synthèse, nous avons privilégié la méthode solvothermale, qui permet de former des PITs amorphes avec une grande surface spécifique et une porosité élevée.

Le composé PIT a montré de bonnes performances électrochimiques. Il présente un phénomène d'activation lors des 300 premiers cycles à un régime de cyclage de 2 $A.g^{-1}$. Après activation, le PIT affiche des capacités spécifiques proches de la valeur théorique, de bonnes performances en puissance, une excellente tenue en cyclage, ainsi qu'une cinétique électrochimique rapide. Ce composé permet également d'atteindre des densités d'énergie et de puissance d'environ 616 $Wh.kg^{-1}$ et 23,3 $kW.kg^{-1}$, respectivement.

Nous avons également examiné divers collecteurs de courant, constitués de fibres de carbone non tissées et entièrement graphitisées, contenant du carbone et de l'oxygène et/ou du fluor. Les types de collecteurs étudiés incluent : **Sigracet 25 BC**, **Sigracet 28 BC**, **Sigracet 36 BB**, **Sigracet 22 BB**, **Sigracet 39 BB**, **Sigracet 39 AA**, **Sigracet 28 AA**, **Sigracet 36 AA**, **Sigracet 22 AA**, et **Sigracet 38 AA**. Les résultats électrochimiques obtenus avec les différents papiers de carbone ont révélé que le PIT présente des performances optimales lorsqu'il est associé au **Sigracet 25 BC**. Cette combinaison d'électrode a démontré une cyclabilité exceptionnelle, une stabilité notable en termes de tenue en cyclage, ainsi qu'une capacité spécifique élevée.

Dans la dernière phase de ce travail, nous avons exploré une autre stratégie : la structuration en une dimension (1D) et en deux dimensions (2D) des polymères organiques. Notre objectif était d'étudier la relation entre la structure et les performances. Pour cela, deux polymères de poly(benzoquinone-anthraquinone) ont été développés en tant que matériaux pour électrodes positives : le PBA-1 linéaire et le PBA-2 réticulé.

L'analyse de leurs propriétés a montré que la structuration en 1D ou 2D influence de manière significative les performances électrochimiques des matériaux. Le composé PBA-2 (2D) a révélé des caractéristiques électrochimiques intéressantes, incluant une capacité spécifique proche de la capacité théorique, une résistance à la variation des régimes de cyclage, ainsi qu'une tenue en cyclage relativement stable.

Comme perspectives de ce travail de thèse, plusieurs axes d'amélioration peuvent être envisagés :

(i) Optimisation des composites d'électrodes : Il serait pertinent de diminuer le taux d'additif conducteur et/ou de supprimer complètement le liant afin de réaliser une batterie Li-ion capable de répondre aux exigences demandées.

(ii) Exploration d'autres approches pour améliorer les performances électrochimiques : Parmi ces approches, on pourrait envisager l'introduction de groupements électro-attracteurs ou donneurs, la modulation de la structure conjuguée, et l'hybridation avec des matériaux conducteurs tels que les nanotubes de carbone ou l'oxyde de graphène. Ces stratégies pourraient contribuer à une meilleure performance et durabilité des électrodes.

En résumé, cette recherche a apporté des contributions importantes à la compréhension des électrodes polymères organiques pour les batteries Li-ion. Nous avons identifié des stratégies efficaces pour améliorer la performance en puissance et la capacité spécifique théorique. Cependant, il reste encore de nombreuses pistes à explorer pour que les batteries organiques puissent répondre aux exigences futures des technologies de stockage électrochimique de l'énergie.

Références bibliographiques

(1) *Les indicateurs du changement climatique ont atteint des niveaux record en 2023: OMM*. Organisation Météorologique Mondiale. https://wmo.int/fr/news/media-centre/les-indicateurs-du-changement-climatique-ont-atteint-des-niveaux-record-en-2023-omm (accessed 2024-07-02).
(2) *COP28 Agreement Signals "Beginning of the End" of the Fossil Fuel Era | UNFCCC*. https://unfccc.int/news/cop28-agreement-signals-beginning-of-the-end-of-the-fossil-fuel-era (accessed 2024-07-02).
(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.* **2017**, *78*, 414–430. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.138.
(4) Zhao, Y.; Wu, M.; Chen, H.; Zhu, J.; Liu, J.; Ye, Z.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Ma, Y.; Li, C.; Chen, Y. Balance Cathode-Active and Anode-Active Groups in One Conjugated Polymer towards High-Performance All-Organic Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2021**, *86*, 106055. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106055.
(5) Li, K.; Li, Q.; Wang, Y.; Wang, H.; Li, Y.; Si, Z. An Aromatic Carbonyl Compound-Linked Conjugated Microporous Polymer as an Advanced Cathode Material for Lithium-Organic Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4* (9), 2697–2703. https://doi.org/10.1039/D0QM00335B.
(6) Yao, C.-J.; Xie, J.; Wu, Z.; Xu, Z. J.; Zhang, S.; Zhang, Q. A Conjugated Copolymer of N-Phenyl-p-phenylenediamine and Pyrene as Promising Cathode for Rechargeable Lithium–Ion Batteries. https://doi.org/10.1002/asia.201900520.
(7) Poizot, P.; Dolhem, F. Clean Energy New Deal for a Sustainable World: From Non-CO2 Generating Energy Sources to Greener Electrochemical Storage Devices. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (6), 2003–2019. https://doi.org/10.1039/C0EE00731E.
(8) Lyu, H.; Sun, X.-G.; Dai, S. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. https://doi.org/10.1002/aesr.202000044.
(9) Lu, Y.; Zhang, Q.; Li, L.; Niu, Z.; Chen, J. Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries. *Chem* **2018**, *4* (12), 2786–2813. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.09.005.
(10) Kim, J.; Kim, Y.; Yoo, J.; Kwon, G.; Ko, Y.; Kang, K. Organic Batteries for a Greener Rechargeable World. *Nat. Rev. Mater.* **2023**, *8* (1), 54–70. https://doi.org/10.1038/s41578-022-00478-1.
(11) Yin, M.; Zhou, X.; Xue, Z. Challenge and Design Strategies of Polymer Organic Electrodes for Lithium-Ion Batteries. https://doi.org/10.1002/macp.202300427.
(12) Mayé, P. *Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles à combustible*; Dunod, 2010.
(13) Tarascon, J.-M. Développement durable : environnement, énergie et société. *L'annuaire Collège Fr. Cours Trav.* **2012**, No. 111, 769–792. https://doi.org/10.4000/annuaire-cdf.1629.
(14) Sarma, D. D.; Shukla, A. K. Building Better Batteries: A Travel Back in Time. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (11), 2841–2845. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01966.
(15) Coquil, G. Batteries à forte densité d'énergie utilisant un électrolyte gélifié, présentant une longue durée de vie et une sécurité renforcée. phdthesis, Université Montpellier, 2019. https://theses.hal.science/tel-02475734 (accessed 2024-06-05).
(16) *Handbook of Batteries*, 3rd ed.; Linden, D., Reddy, T. B., Eds.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, 2002.

(17) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. LixCoO2 (0<x<-1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783–789. https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4.
(18) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (10), 725–763. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
(19) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (33), 1800561. https://doi.org/10.1002/adma.201800561.
(20) Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J.-G. Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (2), 513–537. https://doi.org/10.1039/C3EE40795K.
(21) Orsini, F.; Du Pasquier, A.; Beaudoin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; De Beer, E.; Notten, P. In Situ Scanning Electron Microscopy (SEM) Observation of Interfaces within Plastic Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1998**, *76* (1), 19–29. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00128-1.
(22) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. https://doi.org/10.1038/35104644.
(23) Murphy, D. W.; Di Salvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. Topochemical Reactions of Rutile Related Structures with Lithium. *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13* (12), 1395–1402. https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90131-9.
(24) Lazzari, M.; Scrosati, B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (3), 773. https://doi.org/10.1149/1.2129753.
(25) Kana, N. Optimisation d'électrodes de Silicium Pour Batteries Lithium-Ion : Nouveaux Liants Moléculaires et Revêtements de Coordination. These de doctorat, Nantes Université, 2022. https://theses.fr/2022NANU4066 (accessed 2024-06-05).
(26) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252–264. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040.
(27) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 691–714. https://doi.org/10.1021/cm902696j.
(28) Wang, L.; Chen, B.; Ma, J.; Cui, G.; Chen, L. Reviving Lithium Cobalt Oxide-Based Lithium Secondary Batteries-toward a Higher Energy Density. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (17), 6505–6602. https://doi.org/10.1039/C8CS00322J.
(29) Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-Ion Batteries – Current State of the Art and Anticipated Developments. *J. Power Sources* **2020**, *479*, 228708. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
(30) Rozier, P.; Tarascon, J. M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2490. https://doi.org/10.1149/2.0111514jes.
(31) Dahn, J. R.; von Sacken, U.; Michal, C. A. Structure and Electrochemistry of Li1±yNiO2 and a New Li2NiO2 Phase with the Ni (OH)2 Structure. *Solid State Ion.* **1990**, *44* (1), 87–97. https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90049-W.
(32) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (7), 1862. https://doi.org/10.1149/1.2220730.

(33) Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C. Optimization of the Composition of the Li1 − zNi1 + z O 2 Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (4), 1168. https://doi.org/10.1149/1.1836614.
(34) Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J. Thermal Behavior of Li1−yNiO2 and the Decomposition Mechanism. *Solid State Ion.* **1998**, *109* (3), 295–302. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00075-7.
(35) Tu, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Zhuang, D. G.; Zhu, T. J.; Tu, J. P. Enhanced Cycling Stability of LiMn2O4 by Surface Modification with Melting Impregnation Method. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (28), 6456–6462. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.031.
(36) Ohzuku, T.; Makimura, Y. Layered Lithium Insertion Material of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.* **2001**, *30* (7), 642–643. https://doi.org/10.1246/cl.2001.642.
(37) Jeong, M.; Lee, M.-J.; Cho, J.; Lee, S. Surface Mn Oxidation State Controlled Spinel LiMn2O4 as a Cathode Material for High-Energy Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (13), 1500440. https://doi.org/10.1002/aenm.201500440.
(38) Lee, M.-J.; Lee, S.; Oh, P.; Kim, Y.; Cho, J. High Performance LiMn2O4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 993–999. https://doi.org/10.1021/nl404430e.
(39) Li, S.; Zhu, K.; Liu, J.; Zhao, D.; Cui, X. Porous LiMn2O4 Microspheres With Different Pore Size: Preparation and Application as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* **2018**, *16* (011006). https://doi.org/10.1115/1.4040567.
(40) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188. https://doi.org/10.1149/1.1837571.
(41) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. Optimized LiFePO4 for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (3), A224. https://doi.org/10.1149/1.1348257.
(42) Mohamed, N.; K. Allam, N. Recent Advances in the Design of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2020**, *10* (37), 21662–21685. https://doi.org/10.1039/D0RA03314F.
(43) Ramasubramanian, B.; Sundarrajan, S.; Chellappan, V.; Reddy, M. V.; Ramakrishna, S.; Zaghib, K. Recent Development in Carbon-LiFePO4 Cathodes for Lithium-Ion Batteries: A Mini Review. *Batteries* **2022**, *8* (10), 133. https://doi.org/10.3390/batteries8100133.
(44) Lu, J.; Chen, Z.; Pan, F.; Cui, Y.; Amine, K. High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2018**, *1* (1), 35–53. https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-4.
(45) Yazami, R.; Touzain, Ph. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371. https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2.
(46) Yao, F.; Li, B.; So, K.; Chang, J.; Ly, T. H.; Vu, A. Q.; Mun, H.; Cojocaru, C. S.; Yue, H.; Xie, S.; Lee, Y. H. A Strategy to Overcome the Limits of Carbon-Based Materials as Lithium-Ion Battery Anodes. *Carbon* **2014**, *79*, 563–571. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.017.
(47) Liu, Q.; Li, S.; Wang, S.; Zhang, X.; Zhou, S.; Bai, Y.; Zheng, J.; Lu, X. Kinetically Determined Phase Transition from Stage II (LiC12) to Stage I (LiC6) in a Graphite Anode for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (18), 5567–5573. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02750.

(48) Li, L.; Zhang, D.; Deng, J.; Gou, Y.; Fang, J.; Cui, H.; Zhao, Y.; Cao, M. Carbon-Based Materials for Fast Charging Lithium-Ion Batteries. *Carbon* **2021**, *183*, 721–734. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.053.
(49) Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A. General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (14), 10892–10899. https://doi.org/10.1021/am5001163.
(50) Zhao, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L. Porous Li4Ti5O12 Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (11), 1385–1388. https://doi.org/10.1002/adma.201003294.
(51) Han, C.; He, Y.-B.; Liu, M.; Li, B.; Yang, Q.-H.; Wong, C.-P.; Kang, F. A Review of Gassing Behavior in Li4Ti5O12-Based Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (14), 6368–6381. https://doi.org/10.1039/C7TA00303J.
(52) Zhu, G.-N.; Liu, H.-J.; Zhuang, J.-H.; Wang, C.-X.; Wang, Y.-G.; Xia, Y.-Y. Carbon-Coated Nano-Sized Li4Ti5O12 Nanoporous Micro-Sphere as Anode Material for High-Rate Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 4016–4022. https://doi.org/10.1039/C1EE01680F.
(53) Wang, C.; Wang, S.; Tang, L.; He, Y.-B.; Gan, L.; Li, J.; Du, H.; Li, B.; Lin, Z.; Kang, F. A Robust Strategy for Crafting Monodisperse Li4Ti5O12 Nanospheres as Superior Rate Anode for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy* **2016**, *21*, 133–144. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.01.005.
(54) Teshima, K.; Inagaki, H.; Tanaka, S.; Yubuta, K.; Hozumi, M.; Kohama, K.; Shishido, T.; Oishi, S. Growth of Well-Developed Li4Ti5O12 Crystals by the Cooling of a Sodium Chloride Flux. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (10), 4401–4405. https://doi.org/10.1021/cg200578r.
(55) Ma, D.; Cao, Z.; Hu, A. Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review. *Nano-Micro Lett.* **2014**, *6* (4), 347–358. https://doi.org/10.1007/s40820-014-0008-2.
(56) Ozanam, F.; Rosso, M. Silicon as Anode Material for Li-Ion Batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **2016**, *213*, 2–11. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.04.016.
(57) Chan, M. K. Y.; Wolverton, C.; Greeley, J. P. First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (35), 14362–14374. https://doi.org/10.1021/ja301766z.
(58) Yu, S.; Lee, S. H.; Lee, D. J.; Sung, Y.; Hyeon, T. Conversion Reaction-Based Oxide Nanomaterials for Lithium Ion Battery Anodes. *Small* **2016**, *12* (16), 2146–2172. https://doi.org/10.1002/smll.201502299.
(59) Wang, F.; Robert, R.; Chernova, N. A.; Pereira, N.; Omenya, F.; Badway, F.; Hua, X.; Ruotolo, M.; Zhang, R.; Wu, L.; Volkov, V.; Su, D.; Key, B.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P.; Amatucci, G. G.; Zhu, Y.; Graetz, J. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (46), 18828–18836. https://doi.org/10.1021/ja206268a.
(60) Yu, D. Y. W.; Hoster, H. E.; Batabyal, S. K. Bulk Antimony Sulfide with Excellent Cycle Stability as Next-Generation Anode for Lithium-Ion Batteries. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 4562. https://doi.org/10.1038/srep04562.
(61) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), E170–E192. https://doi.org/10.1002/adma.201000717.
(62) Williams, D. L.; Byrne, J. J.; Driscoll, J. S. A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (1), 2. https://doi.org/10.1149/1.2411755.

(63) Shirakawa, H.; J. Louis, E.; G. MacDiarmid, A.; K. Chiang, C.; J. Heeger, A. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH) x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (16), 578–580. https://doi.org/10.1039/C39770000578.
(64) Nakahara, K.; Iwasa, S.; Satoh, M.; Morioka, Y.; Iriyama, J.; Suguro, M.; Hasegawa, E. Rechargeable Batteries with Organic Radical Cathodes. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359* (5), 351–354. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00705-4.
(65) Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652–657. https://doi.org/10.1038/451652a.
(66) Song, Z.; Zhou, H. Towards Sustainable and Versatile Energy Storage Devices: An Overview of Organic Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2280–2301. https://doi.org/10.1039/C3EE40709H.
(67) Li, M.; Hicks, R. P.; Chen, Z.; Luo, C.; Guo, J.; Wang, C.; Xu, Y. Electrolytes in Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (4), 1712–1773. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00374.
(68) Deuchert, K.; Hünig, S. Multistage Organic Redox Systems—A General Structural Principle. https://doi.org/10.1002/anie.197808753.
(69) 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* **2014**, *6* (14), 10870–10876. https://doi.org/10.1021/am405470p.
(70) Han, C.; Li, H.; Shi, R.; Zhang, T.; Tong, J.; Li, J.; Li, B. Organic Quinones towards Advanced Electrochemical Energy Storage: Recent Advances and Challenges. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (41), 23378–23415. https://doi.org/10.1039/C9TA05252F.
(71) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (16), 9438–9484. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070.
(72) Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (11), 1402034. https://doi.org/10.1002/aenm.201402034.
(73) Wu, Z.; Liu, Q.; Yang, P.; Chen, H.; Zhang, Q.; Li, S.; Tang, Y.; Zhang, S. Molecular and Morphological Engineering of Organic Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage. *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5* (1), 26. https://doi.org/10.1007/s41918-022-00152-8.
(74) Lee, S.; Kwon, G.; Ku, K.; Yoon, K.; Jung, S.-K.; Lim, H.-D.; Kang, K. Recent Progress in Organic Electrodes for Li and Na Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (42), 1704682. https://doi.org/10.1002/adma.201704682.
(75) Yang, J.; Shi, Y.; Sun, P.; Xiong, P.; Xu, Y. Optimization of Molecular Structure and Electrode Architecture of Anthraquinone-Containing Polymer Cathode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (45), 42305–42312. https://doi.org/10.1021/acsami.9b16678.
(76) Miroshnikov, M.; Divya, K. P.; Babu, G.; Meiyazhagan, A.; Arava, L. M. R.; Ajayan, P. M.; John, G. Power from Nature: Designing Green Battery Materials from Electroactive Quinone Derivatives and Organic Polymers. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (32), 12370–12386. https://doi.org/10.1039/C6TA03166H.
(77) Tang, M.; Li, H.; Wang, E.; Wang, C. Carbonyl Polymeric Electrode Materials for Metal-Ion Batteries. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29* (2), 232–244. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2017.09.005.
(78) Du, W.; Du, X.; Ma, M.; Huang, S.; Sun, X.; Xiong, L. Polymer Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. https://doi.org/10.1002/adfm.202110871.

(79) Yang, H.; Lee, J.; Cheong, J. Y.; Wang, Y.; Duan, G.; Hou, H.; Jiang, S.; Kim, I.-D. Molecular Engineering of Carbonyl Organic Electrodes for Rechargeable Metal-Ion Batteries: Fundamentals, Recent Advances, and Challenges. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (8), 4228–4267. https://doi.org/10.1039/D1EE00419K.
(80) Zhang, Q.; Cui, X.; Hao, S.; Zhang, Q.; Guo, Z.; Li, H.; Lin, Z.; Yang, Y. Chain Engineering of Carbonyl Polymers for Sustainable Lithium-Ion Batteries. *Mater. Today* **2021**, *50*, 170–198. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.08.006.
(81) Zhao, Q.; Zhu, Z.; Chen, J. Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. https://doi.org/10.1002/adma.201607007.
(82) Song, Z.; Qian, Y.; Gordin, M. L.; Tang, D.; Xu, T.; Otani, M.; Zhan, H.; Zhou, H.; Wang, D. Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. https://doi.org/10.1002/ange.201506673.
(83) Wang, G.; Chandrasekhar, N.; Biswal, B. P.; Becker, D.; Paasch, S.; Brunner, E.; Addicoat, M.; Yu, M.; Berger, R.; Feng, X. A Crystalline, 2D Polyarylimide Cathode for Ultrastable and Ultrafast Li Storage. https://doi.org/10.1002/adma.201901478.
(84) Oubaha, H.; Gohy, J.-F.; Melinte, S. Carbonyl-Based π-Conjugated Materials: From Synthesis to Applications in Lithium-Ion Batteries. *ChemPlusChem* **2019**, *84* (9), 1179–1214. https://doi.org/10.1002/cplu.201800652.
(85) Hu, J.; Hong, Y.; Guo, M.; Hu, Y.; Tang, W.; Xu, S.; Jia, S.; Wei, B.; Liu, S.; Fan, C.; Zhang, Q. Emerging Organic Electrodes for Na-Ion and K-Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2023**, *56*, 267–299. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.01.021.
(86) Yao, C.-J.; Wu, Z.; Xie, J.; Yu, F.; Guo, W.; Xu, Z. J.; Li, D.-S.; Zhang, S.; Zhang, Q. Two-Dimensional (2D) Covalent Organic Framework as Efficient Cathode for Binder-Free Lithium-Ion Battery. *ChemSusChem* **2020**, *13* (9), 2457–2463. https://doi.org/10.1002/cssc.201903007.
(87) Jia, C.; Duan, A.; Liu, C.; Wang, W.-Z.; Gan, S.-X.; Qi, Q.-Y.; Li, Y.; Huang, X.; Zhao, X. One-Dimensional Covalent Organic Framework as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Small* **2023**, *19* (24), 2300518. https://doi.org/10.1002/smll.202300518.
(88) Xie, J.; Chen, W.; Long, G.; Gao, W.; Xu, Z. J.; Liu, M.; Zhang, Q. Boosting the Performance of Organic Cathodes through Structure Tuning. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (27), 12985–12991. https://doi.org/10.1039/C8TA03857K.
(89) Chen, C.; Zhao, X.; Li, H.-B.; Gan, F.; Zhang, J.; Dong, J.; Zhang, Q. Naphthalene-Based Polyimide Derivatives as Organic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, *229*, 387–395. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.172.
(90) Ruby Raj, M.; Mangalaraja, R. V.; Lee, G.; Contreras, D.; Zaghib, K.; Reddy, M. V. Large π-Conjugated Condensed Perylene-Based Aromatic Polyimide as Organic Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6511–6524. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00729.
(91) Lyu, H.; Li, P.; Liu, J.; Mahurin, S.; Chen, J.; Hensley, D. K.; Veith, G. M.; Guo, Z.; Dai, S.; Sun, X.-G. Aromatic Polyimide/Graphene Composite Organic Cathodes for Fast and Sustainable Lithium-Ion Batteries. https://doi.org/10.1002/cssc.201702001.
(92) Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribière, P.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. Conjugated Dicarboxylate Anodes for Li-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (2), 120–125. https://doi.org/10.1038/nmat2372.
(93) Mukherjee, D.; Gowda Y. K, G.; Makri Nimbegondi Kotresh, H.; Sampath, S. Porous, Hyper-Cross-Linked, Three-Dimensional Polymer as Stable, High Rate Capability

Electrode for Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (23), 19446–19454. https://doi.org/10.1021/acsami.6b09575.
(94) Zhao, L.; Wang, W.; Wang, A.; Yuan, K.; Chen, S.; Yang, Y. A Novel Polyquinone Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 23–27. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.103.
(95) Shen, Y. F.; Yuan, D. D.; Ai, X. P.; Yang, H. X.; Zhou, M. High Capacity and Cycling Stability of Poly(Diaminoanthraquinone) as an Organic Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. https://doi.org/10.1002/polb.23622.
(96) Zhang, Y.; Huang, Y.; Yang, G.; Bu, F.; Li, K.; Shakir, I.; Xu, Y. Dispersion–Assembly Approach to Synthesize Three-Dimensional Graphene/Polymer Composite Aerogel as a Powerful Organic Cathode for Rechargeable Li and Na Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (18), 15549–15556. https://doi.org/10.1021/acsami.7b03687.
(97) Song, Z.; Zhan, H.; Zhou, Y. Polyimides: Promising Energy-Storage Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (45), 8444–8448. https://doi.org/10.1002/anie.201002439.
(98) Wu, H.; Wang, K.; Meng, Y.; Lu, K.; Wei, Z. An Organic Cathode Material Based on a Polyimide/CNT Nanocomposite for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (21), 6366–6372. https://doi.org/10.1039/C3TA10473G.
(99) Song, Z.; Qian, Y.; Zhang, T.; Otani, M.; Zhou, H. Poly(Benzoquinonyl Sulfide) as a High-Energy Organic Cathode for Rechargeable Li and Na Batteries. *Adv. Sci.* **2015**, *2* (9), 1500124. https://doi.org/10.1002/advs.201500124.
(100) Jing, Y.; Liang, Y.; Gheytani, S.; Yao, Y. Cross-Conjugated Oligomeric Quinones for High Performance Organic Batteries. *Nano Energy* **2017**, *37*, 46–52. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.055.
(101) Wang, H.; Yao, C.-J.; Nie, H.-J.; Wang, K.-Z.; Zhong, Y.-W.; Chen, P.; Mei, S.; Zhang, Q. Recent Progress in Carbonyl-Based Organic Polymers as Promising Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries (LIBs). *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (24), 11906–11922. https://doi.org/10.1039/D0TA03321A.
(102) Foos, J. S.; Erker, S. M.; Rembetsy, L. M. Synthesis and Characterization of Semiconductive Poly-1,4-Dimethoxybenzene and Its Derived Polyquinone. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133* (4), 836. https://doi.org/10.1149/1.2108689.
(103) 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.* **1999**, *146* (7), 2393. https://doi.org/10.1149/1.1391947.
(104) Molina, A.; Patil, N.; Ventosa, E.; Liras, M.; Palma, J.; Marcilla, R. New Anthraquinone-Based Conjugated Microporous Polymer Cathode with Ultrahigh Specific Surface Area for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (6), 1908074. https://doi.org/10.1002/adfm.201908074.
(105) Xu, W.; Read, A.; Koech, P. K.; Hu, D.; Wang, C.; Xiao, J.; Padmaperuma, A. B.; Graff, G. L.; Liu, J.; Zhang, J.-G. Factors Affecting the Battery Performance of Anthraquinone-Based Organic Cathode Materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (9), 4032–4039. https://doi.org/10.1039/C2JM15764K.
(106) Xu, F.; Wang, H.; Wu, M.; Nan, J.; Li, T.; Cao, S. Electrochemical Properties of Poly(Anthraquinonyl Imide)s as High-Capacity Organic Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *214*, 120–125. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.079.
(107) Wang, S.; Wang, Q.; Shao, P.; Han, Y.; Gao, X.; Ma, L.; Yuan, S.; Ma, X.; Zhou, J.; Feng, X.; Wang, B. Exfoliation of Covalent Organic Frameworks into Few-Layer Redox-Active Nanosheets as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4258–4261. https://doi.org/10.1021/jacs.7b02648.

(108) Dantas, R.; Ribeiro, C.; Souto, M. Organic Electrodes Based on Redox-Active Covalent Organic Frameworks for Lithium Batteries. *Chem. Commun.* **2024**, *60* (2), 138–149. https://doi.org/10.1039/D3CC04322C.
(109) Song, Z.; Qian, Y.; Zhang, T.; Otani, M.; Zhou, H. Poly(Benzoquinonyl Sulfide) as a High-Energy Organic Cathode for Rechargeable Li and Na Batteries. *Adv. Sci.* **2015**, *2* (9), 1500124. https://doi.org/10.1002/advs.201500124.
(110) Cai, Z.; Zhang, J.; Lin, Z.; Zhao, Y.; Yang, Q.; Qiu, X.; Lin, S.; Liu, D.; Hu, X.; Bai, H. Low-Cost p -Benzoquinone-Formaldehyde Polymer/Reduced Graphene Oxide Composite Films as a Cathode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (19), 11439–11447. https://doi.org/10.1039/D4TA00450G.
(111) Luo, Z.; Liu, L.; Ning, J.; Lei, K.; Lu, Y.; Li, F.; Chen, J. A Microporous Covalent–Organic Framework with Abundant Accessible Carbonyl Groups for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (30), 9443–9446. https://doi.org/10.1002/anie.201805540.
(112) Zhou, Y.; Wei, Q.; Xiao, L.; Meng, C.; Yin, Q.; Song, S.; He, Y.; Qiang, R.; Yang, Y.; Li, Z.; Hu, Z. Quinone-Enriched Polymer with a Large π-Conjugated Structure for High-Energy Supercapacitors: Synthesis and Electrochemical Assessment. *Energy Fuels* **2024**, *38* (8), 7399–7411. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00778.
(113) Gao, H.; Zhu, Q.; Neale, A. R.; Bahri, M.; Wang, X.; Yang, H.; Liu, L.; Clowes, R.; Browning, N. D.; Sprick, R. S.; Little, M. A.; Hardwick, L. J.; Cooper, A. I. Integrated Covalent Organic Framework/Carbon Nanotube Composite as Li-Ion Positive Electrode with Ultra-High Rate Performance. https://doi.org/10.1002/aenm.202101880.
(114) Xie, J.; Wang, Z.; Gu, P.; Yi, Z.; Xu, Z.; Zhang, Q. A Novel Quinone-Based Polymer Electrode for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2016**, *59*. https://doi.org/10.1007/s40843-016-0112-3.
(115) Wang, Z.; Li, Y.; Liu, P.; Qi, Q.; Zhang, F.; Lu, G.; Zhao, X.; Huang, X. Few Layer Covalent Organic Frameworks with Graphene Sheets as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale* **2019**, *11* (12), 5330–5335. https://doi.org/10.1039/C9NR00088G.
(116) Tian, B.; Ning, G.-H.; Tang, W.; Peng, C.; Yu, D.; Chen, Z.; Xiao, Y.; Su, C.; Loh, K. P. Polyquinoneimines for Lithium Storage: More than the Sum of Its Parts. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (5), 429–433. https://doi.org/10.1039/C6MH00072J.
(117) Sharma, P.; Damien, D.; Nagarajan, K.; Shaijumon, M. M.; Hariharan, M. Perylene-Polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (19), 3192–3197. https://doi.org/10.1021/jz4017359.
(118) Gao, H.; Neale, A. R.; Zhu, Q.; Bahri, M.; Wang, X.; Yang, H.; Xu, Y.; Clowes, R.; Browning, N. D.; Little, M. A.; Hardwick, L. J.; Cooper, A. I. A Pyrene-4,5,9,10-Tetraone-Based Covalent Organic Framework Delivers High Specific Capacity as a Li-Ion Positive Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (21), 9434–9442. https://doi.org/10.1021/jacs.2c02196.
(119) Xu, P.; Gao, F.; Liu, D. Hexaazatriphenylene Based Polyimide with Dense Dual Redox Sites as a High-Performance Organic Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2023**, *10* (33), 2300464. https://doi.org/10.1002/admi.202300464.
(120) Wu, Y.; Wang, Y.; Wei, F.; Zhang, T.; Li, W.; Huang, L.; Qi, R.; Fu, J.; Jing, C.; Cheng, J.; Liu, S. Engineering Cyano Groups into Hydrogen-Bonded Organic Supramolecules with Multi Redox Centers for High-Performance Li-Ion Battery Cathode. *Energy Storage Mater.* **2023**, *63*, 102993. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102993.
(121) Lian, L.; Li, K.; Ren, L.; Han, D.; Lv, X.; Wang, H. Imine-Linked Triazine-Based Conjugated Microporous Polymers/Carbon Nanotube Composites as Organic Anode

Materials for Lithium-Ion Batteries. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2023**, *657*, 130496. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130496.
(122) Lei, Z.; Chen, X.; Sun, W.; Zhang, Y.; Wang, Y. Exfoliated Triazine-Based Covalent Organic Nanosheets with Multielectron Redox for High-Performance Lithium Organic Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (3), 1801010. https://doi.org/10.1002/aenm.201801010.
(123) Wu, M.; Zhou, Z. Covalent Organic Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Metal-Ion Batteries. *Interdiscip. Mater.* **2023**, *2* (2), 231–259. https://doi.org/10.1002/idm2.12070.
(124) Zhang, H.; Sun, W.; Chen, X.; Wang, Y. Few-Layered Fluorinated Triazine-Based Covalent Organic Nanosheets for High-Performance Alkali Organic Batteries. *ACS Nano* **2019**, *13* (12), 14252–14261. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07360.
(125) Yang, X.; Gong, L.; Liu, X.; Zhang, P.; Li, B.; Qi, D.; Wang, K.; He, F.; Jiang, J. Mesoporous Polyimide-Linked Covalent Organic Framework with Multiple Redox-Active Sites for High-Performance Cathodic Li Storage. *Angew. Chem.* **2022**, *134* (31), e202207043. https://doi.org/10.1002/ange.202207043.
(126) Zhang, S.; Xing, F.; Chen, L.; Wang, X.; He, X. Tuning the Azo Location in Conjugated Polymers Toward High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (20), 9031–9041. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01497.
(127) Sun, Z.; Yao, H.; Li, J.; Liu, B.; Lin, Z.; Shu, M.; Liu, H.; Zhu, S.; Guan, S. Stable Hexaazatrinaphthalene-Based Planar Polymer Cathode Material for Organic Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (36), 42603–42610. https://doi.org/10.1021/acsami.3c08481.
(128) Zhao, G.; Zhang, Y.; Gao, Z.; Li, H.; Liu, S.; Cai, S.; Yang, X.; Guo, H.; Sun, X. Dual Active Site of the Azo and Carbonyl-Modified Covalent Organic Framework for High-Performance Li Storage. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1022–1031. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00069.
(129) Labasan, K. B.; Lin, H.-J.; Baskoro, F.; Togonon, J. J. H.; Wong, H. Q.; Chang, C.-W.; Arco, S. D.; Yen, H.-J. Dicyanotriphenylamine-Based Polyimides as High-Performance Electrodes for Next Generation Organic Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (15), 17467–17477. https://doi.org/10.1021/acsami.1c00065.
(130) Wu, M.; Zhao, Y.; Zhao, R.; Zhu, J.; Liu, J.; Zhang, Y.; Li, C.; Ma, Y.; Zhang, H.; Chen, Y. Chemical Design for Both Molecular and Morphology Optimization toward High-Performance Lithium-Ion Batteries Cathode Material Based on Covalent Organic Framework. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (11), 2107703. https://doi.org/10.1002/adfm.202107703.
(131) Zhang, C.; He, Y.; Mu, P.; Wang, X.; He, Q.; Chen, Y.; Zeng, J.; Wang, F.; Xu, Y.; Jiang, J.-X. Toward High Performance Thiophene-Containing Conjugated Microporous Polymer Anodes for Lithium-Ion Batteries through Structure Design. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (4), 1705432. https://doi.org/10.1002/adfm.201705432.
(132) Xue, X.; Luo, J.; Kong, L.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Du, H.; Chen, S.; Xie, Y. The Synthesis of Triazine–Thiophene–Thiophene Conjugated Porous Polymers and Their Composites with Carbon as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2021**, *11* (18), 10688–10698. https://doi.org/10.1039/D0RA10862F.
(133) Su, Y.; Liu, Y.; Liu, P.; Wu, D.; Zhuang, X.; Zhang, F.; Feng, X. Compact Coupled Graphene and Porous Polyaryltriazine-Derived Frameworks as High Performance Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (6), 1832–1836. https://doi.org/10.1002/ange.201410154.

(134) Flamme, B.; Jismy, B.; Abarbri, M.; Anouti, M. Poly-Anthraquinone Sulfide Isomers as Electrode Materials for Extended Operating Temperature Organic Batteries. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (1), 376–383. https://doi.org/10.1039/D0MA00497A.
(135) Kapaev, R. R.; Scherbakov, A. G.; Shestakov, A. F.; Stevenson, K. J.; Troshin, P. A. M-Phenylenediamine as a Building Block for Polyimide Battery Cathode Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (5), 4465–4472. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00092.
(136) Ren, X.; Wen, F.; Cao, S.; Xu, F. Polyanthraquinonyl Sulfide Cathodes for Rechargeable Magnesium Batteries: Effect of Structure on the Performance. *Chem. Eng. J.* **2023**, *452*, 139570. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139570.
(137) Liu, X.; Ye, Z. Nitroaromatics as High-Energy Organic Cathode Materials for Rechargeable Alkali-Ion (Li+, Na+, and K+) Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (4), 2003281. https://doi.org/10.1002/aenm.202003281.
(138) Liu, H.; Wang, Y.; Liu, H.; Sun, Y.; Guan, S. Homology and Isomerism Effect of Aromatic Imides as Organic Anode Materials of Lithium-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *848*, 113289. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113289.
(139) Zhang, Z.; Zhou, Y.; Chen, P.; Zeng, S.; Nie, W.; Xu, Y. Investigation of Capacity Increase in Schiff-Base Networks as the Organic Anode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (11), 12882–12891. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02569.
(140) Wang, X.; Wang, G.; He, X. Anthraquinone Porous Polymers with Different Linking Patterns for High Performance Zinc-Organic Battery. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, *629*, 434–444. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.166.
(141) Xue, R.; Guo, H.; Wang, T.; Wang, X.; Ai, J.; Yue, L.; Wei, Y.; Yang, W. Synthesis and Characterization of a New Covalent Organic Framework Linked by NH Linkage. *Mater. Lett.* **2017**, *209*, 171–174. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.085.
(142) Qi, S.-C.; Wu, J.-K.; Lu, J.; Yu, G.-X.; Zhu, R.-R.; Liu, Y.; Liu, X.-Q.; Sun, L.-B. Underlying Mechanism of CO2 Adsorption onto Conjugated Azacyclo-Copolymers: N-Doped Adsorbents Capture CO2 Chiefly through Acid–Base Interaction? *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (30), 17842–17853. https://doi.org/10.1039/C9TA04785A.
(143) Endrédi, H.; Billes, F.; Holly, S. Vibrational Spectroscopic and Quantum Chemical Study of the Chlorine Substitution of Pyrazine. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2003**, *633* (1), 73–82. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00329-4.
(144) Kadali, C.; Santhamma, C.; Prasad, K.; Veeraiah, V. Molecular Structure, Vibrational Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman),UV-Vis Spectra, First Order Hyperpolarizability, NBO Analysis, HOMO and LUMO Analysis, Thermodynamic Properties of 2,6-Dichloropyrazine by Ab Inito HF and Density Functional Method. *J Mol Sci* **2011**, *4*, 1–22. https://doi.org/10.4208/jams.012712.031412a.
(145) Tong, Y.; Wang, J.; Sun, Z.; Huang, W. Extremely-Long-Lifespan and Ultrahigh-Rate Li-Ion Batteries Using Conjugated Porous Triazine Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (11), 14274–14281. https://doi.org/10.1021/acsami.2c21851.
(146) Sadhasivam, V.; Harikrishnan, M.; Elamathi, G.; Balasaravanan, R.; Murugesan, S.; Siva, A. Copper Nanoparticles Supported on Highly Nitrogen-Rich Covalent Organic Polymers as Heterogeneous Catalysts for the Ipso -Hydroxylation of Phenyl Boronic Acid to Phenol. *New J. Chem.* **2020**, *44* (16), 6222–6231. https://doi.org/10.1039/C9NJ05759E.
(147) Chen, Z.; Wang, J.; Cai, T.; Hu, Z.; Chu, J.; Wang, F.; Gan, X.; Song, Z. Constructing Extended π-Conjugated Molecules with o-Quinone Groups as High-Energy Organic Cathode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (24), 27994–28003. https://doi.org/10.1021/acsami.2c06252.

(148) Li, G.; Zhang, B.; Wang, Z. Facile Synthesis of Fluorinated Microporous Polyaminals for Adsorption of Carbon Dioxide and Selectivities over Nitrogen and Methane. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2575–2581. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00147.
(149) Lv, S.; He, Q.; Zhang, Y.; Guo, J.; Peng, X.; Du, Y.; Yang, H. High Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries Based on a Phenothiazine-Based Covalent Triazine Framework. *New J. Chem.* **2023**, *47* (23), 10911–10915. https://doi.org/10.1039/D3NJ01720F.
(150) Zheng, P.; Han, C.; Luo, L.-W.; Dong, P.; Ma, W.; Zhang, C.; Chen, Y.; Jiang, J.-X. Quinone-Based Conjugated Polymer Cathodes Synthesized via Direct Arylation for High Performance Li-Organic Batteries. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (30), 4763–4766. https://doi.org/10.1039/D2CC01092E.
(151) Mahadik, D. B.; Wang, Q.; Meti, P.; Lee, K.-Y.; Gong, Y.-D.; Park, H.-H. Synthesis of Multi-Functional Porous Superhydrophobic Trioxybenzene Cross-Linked Silica Aerogels with Improved Textural Properties. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (11, Part A), 17969–17977. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.110.
(152) Ren, S.-B.; Ma, W.; Zhang, C.; Chen, L.; Wang, K.; Li, R.-R.; Shen, M.; Han, D.-M.; Chen, Y.; Jiang, J.-X. Exploiting Polythiophenyl-Triazine-Based Conjugated Microporous Polymer with Superior Lithium-Storage Performance. *ChemSusChem* **2020**, *13* (9), 2295–2302. https://doi.org/10.1002/cssc.202000200.
(153) Ma, Q.; Zheng, J.; Kang, H.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Li, H.; Wang, R.; Zhou, T.; Chen, Q.; Liu, A.; Li, H.; Zhang, C. Conjugated Porous Polydiaminophenylsulfone–Triazine Polymer—A High-Performance Anode for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (36), 43002–43010. https://doi.org/10.1021/acsami.1c14973.
(154) Buyukcakir, O.; Ryu, J.; Joo, S. H.; Kang, J.; Yuksel, R.; Lee, J.; Jiang, Y.; Choi, S.; Lee, S. H.; Kwak, S. K.; Park, S.; Ruoff, R. S. Lithium Accommodation in a Redox-Active Covalent Triazine Framework for High Areal Capacity and Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (36), 2003761. https://doi.org/10.1002/adfm.202003761.
(155) Tong, Y.; Wang, J.; Sun, Z.; Huang, W. Extremely-Long-Lifespan and Ultrahigh-Rate Li-Ion Batteries Using Conjugated Porous Triazine Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (11), 14274–14281. https://doi.org/10.1021/acsami.2c21851.
(156) Yang, X.; Lin, C.; Han, D.; Li, G.; Huang, C.; Liu, J.; Wu, X.; Zhai, L.; Mi, L. In Situ Construction of Redox-Active Covalent Organic Frameworks/Carbon Nanotube Composites as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (8), 3989–3995. https://doi.org/10.1039/D1TA09433E.
(157) Jiang, F.; Wang, Y.; Qiu, T.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Yang, C.; Huang, J.; Fang, Z.; Dai, G. Superlithiation Performance of Covalent Triazine Frameworks as Anodes in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (41), 48818–48827. https://doi.org/10.1021/acsami.1c14838.
(158) Li, Y.; Zheng, S.; Liu, X.; Li, P.; Sun, L.; Yang, R.; Wang, S.; Wu, Z.-S.; Bao, X.; Deng, W.-Q. Conductive Microporous Covalent Triazine-Based Framework for High-Performance Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angew. Chem.* **2018**, *130* (27), 8124–8128. https://doi.org/10.1002/ange.201711169.
(159) Jiang, F.; Wang, Y.; Qiu, T.; Yang, G.; Yang, C.; Huang, J.; Fang, Z.; Li, J. Synthesis of Biphenyl-Linked Covalent Triazine Frameworks with Excellent Lithium Storage Performance as Anode in Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2022**, *523*, 231041. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231041.
(160) Li, S.; Wang, Y.; Zhang, X.; Lv, X.; Wang, H. Conjugated Microporous Polymers with Multiple Redox-Active Sites as Anode and Cathode Materials for Symmetric All-

Organic Lithium-Ion Batteries. *Mater. Today Commun.* **2024**, *38*, 107768. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107768.
(161) Shen, D.; Chen, X.; Chen, C.; Yang, B.; Jiang, Q.; Su, L.; Zhang, H.; Liu, H.-J.; Liu, Q. Building a High-Performance Organic Cathode Material Containing Electron-Withdrawing Groups for Lithium-Ion Batteries. *J. Energy Storage* **2023**, *64*, 107241. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107241.
(162) Zhao, G.; Li, H.; Gao, Z.; Xu, L.; Mei, Z.; Cai, S.; Liu, T.; Yang, X.; Guo, H.; Sun, X. Dual-Active-Center of Polyimide and Triazine Modified Atomic-Layer Covalent Organic Frameworks for High-Performance Li Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (29), 2101019. https://doi.org/10.1002/adfm.202101019.
(163) Cai, Y.-Q.; Hu, Y.-Y.; Yao, L.-F.; Rong, Q.; Cheng, F.-X.; Liu, J.-J.; Tang, L.-B.; Zheng, J.-C.; Xia, S.-B. Tunable Conjugated Porous Polymers with Cyano-Containing Organic Molecules as Anode Materials for High-Performance Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (11), 14541–14549. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03154.
(164) Zhao, H.; Luo, D.; Xu, H.; He, W.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X. A Novel Covalent Organic Framework with High-Density Imine Groups for Lithium Storage as Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Sci.* **2022**, *57* (22), 9980–9991. https://doi.org/10.1007/s10853-022-07115-w.
(165) Shi, Y.; Yang, J.; Yang, J.; Wang, Z.; Chen, Z.; Xu, Y. Quinone-Amine Polymer Nanoparticles Prepared through Facile Precipitation Polymerization as Ultrafast and Ultralong Cycle Life Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (21), 2111307. https://doi.org/10.1002/adfm.202111307.
(166) Chen, H.; Zhang, Y.; Xu, C.; Cao, M.; Dou, H.; Zhang, X. Two π-Conjugated Covalent Organic Frameworks with Long-Term Cyclability at High Current Density for Lithium Ion Battery. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25* (68), 15472–15476. https://doi.org/10.1002/chem.201903733.
(167) Chen, S.; Wang, S.; Xue, X.; Zhao, J.; Du, H. The Synthesis of a Covalent Organic Framework from Thiophene Armed Triazine and EDOT and Its Application as Anode Material in Lithium-Ion Battery. *Polymers* **2021**, *13* (19), 3300. https://doi.org/10.3390/polym13193300.
(168) Zhao, G.; Zhang, Y.; Gao, Z.; Li, H.; Liu, S.; Cai, S.; Yang, X.; Guo, H.; Sun, X. Dual Active Site of the Azo and Carbonyl-Modified Covalent Organic Framework for High-Performance Li Storage. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (4), 1022–1031. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00069.
(169) Chen, R.; Zhao, J.; Yu, Z.; Cong, M.; Wang, Y.; Wang, M.; Li, G.; Li, Z.; Zhao, Y. Post-Synthetic Fully π-Conjugated Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for High-Performance Lithium Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (1), 830–837. https://doi.org/10.1021/acsami.2c14813.
(170) Geng, Q.; Xu, Z.; Wang, J.; Song, C.; Wu, Y.; Wang, Y. Tailoring Covalent Triazine Frameworks Anode for Superior Lithium-Ion Storage via Thioether Engineering. *Chem. Eng. J.* **2023**, *469*, 143941. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143941.
(171) Ren, S.-B.; Ma, W.; Zhang, C.; Chen, L.; Wang, K.; Li, R.-R.; Shen, M.; Han, D.-M.; Chen, Y.; Jiang, J.-X. Exploiting Polythiophenyl-Triazine-Based Conjugated Microporous Polymer with Superior Lithium-Storage Performance. *ChemSusChem* **2020**, *13* (9), 2295–2302. https://doi.org/10.1002/cssc.202000200.
(172) Cai, Y.-Q.; Gong, Z.-T.; Rong, Q.; Liu, J.-M.; Yao, L.-F.; Cheng, F.-X.; Liu, J.-J.; Xia, S.-B.; Guo, H. Improved and Stable Triazine-Based Covalent Organic Framework for Lithium Storage. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *594*, 153481. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153481.

(173) Chen, L.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Gao, G.; Xue, W.; Zhang, S.; Wang, X.; Zhang, Q.; He, X. A Fibrous Thiazolothiazole-Bridged Viologen Polymer for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (34), 18506–18514. https://doi.org/10.1039/D1TA03784F.
(174) Yang, T.; Zhang, C.; Ma, W.; Gao, X.; Yan, C.; Wang, F.; Jiang, J.-X. Thiophene-Rich Conjugated Microporous Polymers as Anode Materials for High Performance Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2020**, *347*, 115247. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115247.
(175) Wu, M.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Zhu, J.; Ma, Y.; Li, C.; Zhang, Y.; Chen, Y. A 2D Covalent Organic Framework with Ultra-Large Interlayer Distance as High-Rate Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Nano Res.* **2022**, *15* (11), 9779–9784. https://doi.org/10.1007/s12274-021-3950-6.
(176) Yu, J.; Chen, X.; Wang, H.; Gao, B.; Han, D.; Si, Z. Conjugated Ladder-Type Polymers with Multielectron Reactions as High-Capacity Organic Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2022**, *65* (9), 2354–2362. https://doi.org/10.1007/s40843-021-2027-3.
(177) Xu, F.; Jin, S.; Zhong, H.; Wu, D.; Yang, X.; Chen, X.; Wei, H.; Fu, R.; Jiang, D. Electrochemically Active, Crystalline, Mesoporous Covalent Organic Frameworks on Carbon Nanotubes for Synergistic Lithium-Ion Battery Energy Storage. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 8225. https://doi.org/10.1038/srep08225.
(178) Luo, L.-W.; Ma, W.; Dong, P.; Huang, X.; Yan, C.; Han, C.; Zheng, P.; Zhang, C.; Jiang, J.-X. Synthetic Control of Electronic Property and Porosity in Anthraquinone-Based Conjugated Polymer Cathodes for High-Rate and Long-Cycle-Life Na–Organic Batteries. *ACS Nano* **2022**, *16* (9), 14590–14599. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c05090.
(179) Chu, S.; Wang, Y.; Wang, C.; Yang, J.; Zou, Z. Bandgap Modulation of Polyimide Photocatalyst for Optimum H2 Production Activity under Visible Light Irradiation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38* (25), 10768–10772. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.035.
(180) Lin, L.; Ye, P.; Cao, C.; Jin, Q.; Xu, G.-S.; Shen, Y.-H.; Yuan, Y.-P. Rapid Microwave-Assisted Green Production of a Crystalline Polyimide for Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (19), 10205–10208. https://doi.org/10.1039/C5TA01078K.
(181) Meng, P.; Huang, J.; Liu, X. Extended Light Absorption and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Degradation Capacity of Phosphotungstate/Polyimide Photocatalyst Based on Intense Interfacial Interaction and Alternate Stacking Structure. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *465*, 125–135. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.141.
(182) Chu, S.; Wang, Y.; Guo, Y.; Zhou, P.; Yu, H.; Luo, L.; Kong, F.; Zou, Z. Facile Green Synthesis of Crystalline Polyimide Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (31), 15519–15521. https://doi.org/10.1039/C2JM32595K.
(183) Li, J.-Y.; Jiang, X.; Lin, L.; Zhou, J.-J.; Xu, G.-S.; Yuan, Y.-P. Improving the Photocatalytic Performance of Polyimide by Constructing an Inorganic-Organic Hybrid ZnO-Polyimide Core–Shell Structure. *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *406*, 46–50. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.014.
(184) Yang, J.; Chu, S.; Guo, Y.; Luo, L.; Kong, F.; Wang, Y.; Zou, Z. Hyperbranched Polymeric N-Oxide: A Novel Kind of Metal-Free Photocatalyst. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (29), 3533–3535. https://doi.org/10.1039/C2CC30308F.
(185) Zhu, H.; Wang, C.; Zhou, J.; Wan, M.; Wang, Y.; Zou, Z.; Terrones, M. Solvothermal Synthesis of Porous Conjugated Polymer with High Surface Area for Efficient

Adsorption of Organic and Biomolecules. *J. Porous Mater.* **2018**, *25* (6), 1659–1668. https://doi.org/10.1007/s10934-018-0579-2.
(186) Wang, Y.; Gao, Q.; You, Q.; Liao, G.; Xia, H.; Wang, D. Porous Polyimide Framework: A Novel Versatile Adsorbent for Highly Efficient Removals of Azo Dye and Antibiotic. *React. Funct. Polym.* **2016**, *103*, 9–16. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.004.
(187) Zhang, Y.; Zhang, M.-S.; Zhang, Y.; Chen, X.-W.; Wang, J.-H. Green and Catalyst-Free Preparation of Triazinyl Polyimide for the Efficient Adsorption of Glycoproteins. *RSC Adv.* **2016**, *6* (51), 46002–46007. https://doi.org/10.1039/C6RA05411K.
(188) Luo, Y.; Li, B.; Liang, L.; Tan, B. Synthesis of Cost-Effective Porous Polyimides and Their Gas Storage Properties. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (27), 7704–7706. https://doi.org/10.1039/C1CC11466B.
(189) Wang, T.; Xue, R.; Chen, H.; Shi, P.; Lei, X.; Wei, Y.; Guo, H.; Yang, W. Preparation of Two New Polyimide Bond Linked Porous Covalent Organic Frameworks and Their Fluorescence Sensing Application for Sensitive and Selective Determination of Fe3+. *New J. Chem.* **2017**, *41* (23), 14272–14278. https://doi.org/10.1039/C7NJ02134H.
(190) Luo, Z.; Liu, L.; Zhao, Q.; Li, F.; Chen, J. An Insoluble Benzoquinone-Based Organic Cathode for Use in Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem.* **2017**, *129* (41), 12735–12739. https://doi.org/10.1002/ange.201706604.
(191) Lu, Y.; Chen, J. Prospects of Organic Electrode Materials for Practical Lithium Batteries. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4* (3), 127–142. https://doi.org/10.1038/s41570-020-0160-9.
(192) Esser, B.; Dolhem, F.; Becuwe, M.; Poizot, P.; Vlad, A.; Brandell, D. A Perspective on Organic Electrode Materials and Technologies for next Generation Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228814. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228814.
(193) Sun, Z.; Liu, H.; Shu, M.; Lin, Z.; Liu, B.; Li, Y.; Li, J.; Yu, T.; Yao, H.; Zhu, S.; Guan, S. π-Conjugated Hexaazatrinaphthylene-Based Azo Polymer Cathode Material Synthesized by a Reductive Homocoupling Reaction for Organic Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (32), 36700–36710. https://doi.org/10.1021/acsami.2c09618.
(194) Martha, S. K.; Dudney, N. J.; Kiggans, J. O.; Nanda, J. Electrochemical Stability of Carbon Fibers Compared to Aluminum as Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (10), A1652. https://doi.org/10.1149/2.041210jes.
(195) Zhu, P.; Gastol, D.; Marshall, J.; Sommerville, R.; Goodship, V.; Kendrick, E. A Review of Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *485*, 229321. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229321.
(196) Choudhury, R.; Wild, J.; Yang, Y. Engineering Current Collectors for Batteries with High Specific Energy. *Joule* **2021**, *5* (6), 1301–1305. https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.03.027.
(197) Tian, L.; Russell, A.; Riedemann, T.; Mueller, S.; Anderson, I. A Deformation-Processed Al-Matrix/Ca-Nanofilamentary Composite with Low Density, High Strength, and High Conductivity. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *690*, 348–354. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.010.
(198) Brandt, R.; Neuer, G. Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Pure Aluminum and Aluminum Alloys up to and above the Melting Temperature. *Int. J. Thermophys.* **2007**, *28* (5), 1429–1446. https://doi.org/10.1007/s10765-006-0144-0.
(199) Guo, J.; Sun, A.; Wang, C. A Porous Silicon–Carbon Anode with High Overall Capacity on Carbon Fiber Current Collector. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (7), 981–984. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.006.
(200) Zhao, H.; Chen, H.; Xu, C.; Li, Z.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X. Charge Storage Mechanism of an Anthraquinone-Derived Porous Covalent Organic Framework with

Multiredox Sites as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (10), 11377–11385. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02200.
(201) Lei, Z.; Yang, Q.; Xu, Y.; Guo, S.; Sun, W.; Liu, H.; Lv, L.-P.; Zhang, Y.; Wang, Y. Boosting Lithium Storage in Covalent Organic Framework via Activation of 14-Electron Redox Chemistry. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 576. https://doi.org/10.1038/s41467-018-02889-7.
(202) Zhai, L.; Li, G.; Yang, X.; Park, S.; Han, D.; Mi, L.; Wang, Y.; Li, Z.; Lee, S.-Y. 30 Li+-Accommodating Covalent Organic Frameworks as Ultralong Cyclable High-Capacity Li-Ion Battery Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (9), 2108798. https://doi.org/10.1002/adfm.202108798.
(203) Kang, H.; Liu, H.; Li, C.; Sun, L.; Zhang, C.; Gao, H.; Yin, J.; Yang, B.; You, Y.; Jiang, K.-C.; Long, H.; Xin, S. Polyanthraquinone-Triazine—A Promising Anode Material for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (43), 37023–37030. https://doi.org/10.1021/acsami.8b12888.
(204) Chen, Q.; Kang, H.; Gao, Y.; Zhang, L.; Wang, R.; Zhang, S.; Zhou, T.; Li, H.; Mao, J.; Zhang, C.; Guo, Z. Nanostructured Porous Polymer with Low Volume Expansion, Structural Distortion, and Gradual Activation for High and Durable Lithium Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**. https://doi.org/10.1021/acsami.3c11111.
(205) Amin, K.; Zhang, J.; Zhou, H.-Y.; Lu, R.; Zhang, M.; Ashraf, N.; YueLi, C.; Mao, L.; Faul, C. F. J.; Wei, Z. Surface Controlled Pseudo-Capacitive Reactions Enabling Ultra-Fast Charging and Long-Life Organic Lithium Ion Batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (8), 4179–4185. https://doi.org/10.1039/D0SE00610F.
(206) Zhao, J.; Zhou, M.; Chen, J.; Wang, L.; Zhang, Q.; Zhong, S.; Xie, H.; Li, Y. Two Birds One Stone: Graphene Assisted Reaction Kinetics and Ionic Conductivity in Phthalocyanine-Based Covalent Organic Framework Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Small* **2023**, *19* (44), 2303353. https://doi.org/10.1002/smll.202303353.
(207) Zheng, L.; Ren, J.; Ma, H.; Yang, M.; Yan, X.; Li, R.; Zhao, Q.; Zhang, J.; Fu, H.; Pu, X.; Hu, M.; Yang, J. Bis-Imidazole Ring-Containing Bipolar Organic Small Molecule Cathodes for High-Voltage and Ultrastable Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11* (1), 108–117. https://doi.org/10.1039/D2TA07199A.
(208) Chen, Z.; Su, C.; Zhu, X.; Xu, R.; Xu, L.; Zhang, C. Micro-/Mesoporous Conjugated Polymer Based on Star-Shaped Triazine-Functional Triphenylamine Framework as the Performance-Improved Cathode of Li-Organic Battery. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, *56* (22), 2574–2583. https://doi.org/10.1002/pola.29239.
(209) Ren, L.; Lian, L.; Zhang, X.; Liu, Y.; Han, D.; Yang, S.; Wang, H.-G. ..Boosting Lithium Storage in Covalent Triazine Framework for Symmetric All-Organic Lithium-Ion Batteries by Regulating the Degree of Spatial Distortion. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, *660*, 1039–1047. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.033.
(210) Sakaushi, K.; Nickerl, G.; Wisser, F. M.; Nishio-Hamane, D.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kaskel, S.; Eckert, J. An Energy Storage Principle Using Bipolar Porous Polymeric Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2012**, *51* (31), 7850–7854. https://doi.org/10.1002/anie.201202476.
(211) Luo, Z.; Liu, L.; Ning, J.; Lei, K.; Lu, Y.; Li, F.; Chen, J. A Microporous Covalent–Organic Framework with Abundant Accessible Carbonyl Groups for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (30), 9443–9446. https://doi.org/10.1002/anie.201805540.
(212) Zhao, J.; Kang, T.; Chu, Y.; Chen, P.; Jin, F.; Shen, Y.; Chen, L. A Polyimide Cathode with Superior Stability and Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *Nano Res.* **2019**, *12* (6), 1355–1360. https://doi.org/10.1007/s12274-019-2306-y.

(213) Wu, H.; Meng, Q.; Yang, Q.; Zhang, M.; Lu, K.; Wei, Z. Large-Area Polyimide/SWCNT Nanocable Cathode for Flexible Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **2015**, *27* (41), 6504–6510. https://doi.org/10.1002/adma.201502241.
(214) Wu, C.; Hu, M.; Yan, X.; Shan, G.; Liu, J.; Yang, J. Azo-Linked Covalent Triazine-Based Framework as Organic Cathodes for Ultrastable Capacitor-Type Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *36*, 347–354. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.01.016.
(215) Li, K.; Wang, Y.; Gao, B.; Lv, X.; Si, Z.; Wang, H. Conjugated Microporous Polyarylimides Immobilization on Carbon Nanotubes with Improved Utilization of Carbonyls as Cathode Materials for Lithium/Sodium-Ion Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *601*, 446–453. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.081.
(216) Mohamed, M. G.; Sharma, S. U.; Yang, C.-H.; Samy, M. M.; Mohammed, A. A. K.; Chaganti, S. V.; Lee, J.-T.; Wei-Kuo, S. Anthraquinone-Enriched Conjugated Microporous Polymers as Organic Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (12), 14628–14639. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03270.
(217) Sun, Z.; Liu, H.; Shu, M.; Lin, Z.; Liu, B.; Li, Y.; Li, J.; Yu, T.; Yao, H.; Zhu, S.; Guan, S. π-Conjugated Hexaazatrinaphthylene-Based Azo Polymer Cathode Material Synthesized by a Reductive Homocoupling Reaction for Organic Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (32), 36700–36710. https://doi.org/10.1021/acsami.2c09618.
(218) Liu, X.; Jin, Y.; Wang, H.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, K.; Jiang, J. In Situ Growth of Covalent Organic Framework Nanosheets on Graphene as the Cathode for Long-Life High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (37), 2203605. https://doi.org/10.1002/adma.202203605.
(219) Xia, S.-B.; Liu, T.; Huang, W.-J.; Suo, H.-B.; Cheng, F.-X.; Guo, H.; Liu, J.-J. Extended π-Conjugated N-Containing Heteroaromatic Hexacarboxylate Organic Anode for High Performance Rechargeable Batteries. *J. Energy Chem.* **2020**, *51*, 303–311. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.039.
(220) Liang, Y.; Zhang, P.; Yang, S.; Tao, Z.; Chen, J. Fused Heteroaromatic Organic Compounds for High-Power Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (5), 600–605. https://doi.org/10.1002/aenm.201200947.
(221) Wilkinson, D.; Bhosale, M.; Amores, M.; Naresh, G.; Cussen, S. A.; Cooke, G. A Quinone-Based Cathode Material for High-Performance Organic Lithium and Sodium Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (11), 12084–12090. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01339.
(222) Liang, Y.; Chen, Z.; Jing, Y.; Rong, Y.; Facchetti, A.; Yao, Y. Heavily N-Dopable π-Conjugated Redox Polymers with Ultrafast Energy Storage Capability. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (15), 4956–4959. https://doi.org/10.1021/jacs.5b02290.
(223) Tong, Y.; Sun, Z.; Wang, J.; Huang, W.; Zhang, Q. Covalent Organic Framework Containing Dual Redox Centers as an Efficient Anode in Li-Ion Batteries. *SmartMat* **2022**, *3* (4), 685–694. https://doi.org/10.1002/smm2.1115.
(224) Tian, B.; Zheng, J.; Zhao, C.; Liu, C.; Su, C.; Tang, W.; Li, X.; Ning, G.-H. Carbonyl-Based Polyimide and Polyquinoneimide for Potassium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (16), 9997–10003. https://doi.org/10.1039/C9TA00647H.
(225) Li, J.; Luo, M.; Ba, Z.; Wang, Z.; Chen, L.; Li, Y.; Li, M.; Li, H.-B.; Dong, J.; Zhao, X.; Zhang, Q. Hierarchical Multicarbonyl Polyimide Architectures as Promising Anode Active Materials for High-Performance Lithium/Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (32), 19112–19119. https://doi.org/10.1039/C9TA05552E.
(226) Suvitha, A.; El-Mansy, M. A. M.; Kothandan, G.; Steephen, A. MOLECULAR STRUCTURE, FT-RAMAN, IR, NLO, NBO, HOMO–LUMO ANALYSIS,

PHYSICOCHEMICAL DESCRIPTORS, ADME PARAMETERS, AND PHARMACOKINETIC BIOACTIVITY OF 2,3,5,6-TETRACHLORO-p-BENZOQUINONE. *J. Struct. Chem.* **2021**, *62* (9), 1339–1356. https://doi.org/10.1134/S0022476621090031.

(227) Li, J.; Yao, H.; Guan, H.; Sun, Z.; Ling, X.; Guan, S. Imino-Linked Carbonyl-Enriched Polymer as a High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12* (10), 4328–4334. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00536.

(228) Liang, J.; Hou, Y.; You, Y.; Dong, L.; Mei, B.; Niu, H. Quinone-Amine Polymers Prepared by Simple Precipitation Polymerization and Used as Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries and Electrochromic Materials. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12* (13), 4655–4662. https://doi.org/10.1039/D4TC00474D.

(229) Yu, Z.; Huang, L.; Sun, Z.; Cai, F.; Liang, M.; Luo, Z. Designing Anthraquinone-Based Conjugated Microporous Polymers with Dual-Ion Storage Behavior towards High-Performance Lithium-Organic Batteries. *J. Power Sources* **2022**, *550*, 232149. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232149.

(230) Li, A.; Rong, Z.; Yuan, B.; Cheng, F.; Zhang, W. Crosslinked Polyimides as Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (3), 1862–1870. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03758.

(231) Yuan, C.; Wu, Q.; Li, Q.; Duan, Q.; Li, Y.; Wang, H. Nanoengineered Ultralight Organic Cathode Based on Aromatic Carbonyl Compound/Graphene Aerogel for Green Lithium and Sodium Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (7), 8392–8399. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00500.

(232) Xu, N.; Mei, S.; Chen, Z.; Dong, Y.; Li, W.; Zhang, C. High-Performance Li-Organic Battery Based on Thiophene-Containing Porous Organic Polymers with Different Morphology and Surface Area as the Anode Materials. *Chem. Eng. J.* **2020**, *395*, 124975. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124975.

(233) Miao, L.; Liu, L.; Shang, Z.; Li, Y.; Lu, Y.; Cheng, F.; Chen, J. The Structure–Electrochemical Property Relationship of Quinone Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (19), 13478–13484. https://doi.org/10.1039/C8CP00597D.

(234) Amin, K.; Zhang, J.; Zhou, H.-Y.; Lu, R.; Zhang, M.; Ashraf, N.; YueLi, C.; Mao, L.; Faul, C. F. J.; Wei, Z. Surface Controlled Pseudo-Capacitive Reactions Enabling Ultra-Fast Charging and Long-Life Organic Lithium Ion Batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (8), 4179–4185. https://doi.org/10.1039/D0SE00610F.

(235) Yang, J.; Wang, Z.; Shi, Y.; Sun, P.; Xu, Y. Poorly Soluble 2,6-Dimethoxy-9,10-Anthraquinone Cathode for Lithium-Ion Batteries: The Role of Electrolyte Concentration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (6), 7179–7185. https://doi.org/10.1021/acsami.9b19623.

(236) Li, C.; Liu, X.; He, Z.; Tao, W.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Jia, Y.; Yu, H.; Zeng, Q.; Wang, D.; Xin, J. H.; Duan, C.; Huang, F. Low-Cost Carbonyl Polymer Design for High-Performance Lithium-Organic Battery Cathodes. *J. Power Sources* **2021**, *511*, 230464. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230464.

(237) Lei, S.; Dong, Y.; Dou, Y.; Zhang, X.; Zhang, Q.; Yang, Y. Polymerization-Tailored Polyimides as Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (17), 5785–5790. https://doi.org/10.1039/D1MA00554E.

(238) Luo, L.-W.; Zhang, C.; Xiong, P.; Zhao, Y.; Ma, W.; Chen, Y.; Zeng, J. H.; Xu, Y.; Jiang, J.-X. A Redox-Active Conjugated Microporous Polymer Cathode for High-Performance Lithium/Potassium-Organic Batteries. *Sci. China Chem.* **2021**, *64* (1), 72–81. https://doi.org/10.1007/s11426-020-9871-8.

(239) Chen, D.; Avestro, A.-J.; Chen, Z.; Sun, J.; Wang, S.; Xiao, M.; Erno, Z.; Algaradah, M.; Nassar, M.; Amine, K.; Meng, Y.; Stoddart, J. Lithium-Ion Batteries: A Rigid Naphthalenediimide Triangle for Organic Rechargeable Lithium-Ion Batteries (Adv. Mater. 18/2015). *Adv. Mater.* **2015**, *27*. https://doi.org/10.1002/adma.201405416.
(240) Wu, H. P.; Yang, Q.; Meng, Q. H.; Ahmad, A.; Zhang, M.; Zhu, L. Y.; Liu, Y. G.; Wei, Z. X. A Polyimide Derivative Containing Different Carbonyl Groups for Flexible Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (6), 2115–2121. https://doi.org/10.1039/C5TA07246H.
(241) Schon, T. B.; Tilley, A. J.; Kynaston, E. L.; Seferos, D. S. Three-Dimensional Arylene Diimide Frameworks for Highly Stable Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (18), 15631–15637. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02336.
(242) Li, K.; Li, Q.; Wang, Y.; Wang, H.; Li, Y.; Si, Z. An Aromatic Carbonyl Compound-Linked Conjugated Microporous Polymer as an Advanced Cathode Material for Lithium-Organic Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4* (9), 2697–2703. https://doi.org/10.1039/D0QM00335B.
(243) Ba, Z.; Wang, Z.; Luo, M.; Li, H.; Li, Y.; Huang, T.; Dong, J.; Zhang, Q.; Zhao, X. Benzoquinone-Based Polyimide Derivatives as High-Capacity and Stable Organic Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (1), 807–817. https://doi.org/10.1021/acsami.9b18422.
(244) Peng, H.; Wang, S.; Kim, M.; Kim, J.; Yamauchi, Y.; Yu, J.; Li, D. Highly Reversible Electrochemical Reaction of Insoluble 3D Nanoporous Polyquinoneimines with Stable Cycle and Rate Performance. *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 313–323. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.007.
(245) Ruby Raj, M.; Mangalaraja, R. V.; Contreras, D.; Varaprasad, K.; Reddy, M. V.; Adams, S. Perylenedianhydride-Based Polyimides as Organic Cathodes for Rechargeable Lithium and Sodium Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (1), 240–252. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01419.
(246) Raj, M. R.; Kim, N.; Lee, G. A Perylene-Based Aromatic Polyimide with Multiple Carbonyls Enabling High-Capacity and Stable Organic Lithium and Sodium Ion Batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5* (1), 175–187. https://doi.org/10.1039/D0SE01246G.
(247) Zhang, Y.; Zhang, Z.; Jia, J.; Yin, M.; He, Z.; Yu, H.; Zeng, Q.; Wang, D.; Liu, X. Cyclen-Linked Benzoquinone Based Carbonyl Network Polymer for High-Performance Lithium Organic Battery. *J. Electroanal. Chem.* **2023**, *932*, 117251. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117251.
(248) Chen, X.-H.; Lu, H.; Wu, Z.; Wang, H.; Zhang, S.; Mei, S.; Long, G.; Zhang, Q.; Yao, C.-J. Structure Regulation Induced High Capacity and Ultra-Stable Cycling of Conjugated Organic Cathodes for Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11* (1), 77–83. https://doi.org/10.1039/D2TA08032J.
(249) Li, J.; Yao, H.; Guan, H.; Sun, Z.; Ling, X.; Guan, S. Imino-Linked Carbonyl-Enriched Polymer as a High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12* (10), 4328–4334. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00536.
(250) Wang, J.; Liu, H.; Du, C.; Zhang, X.; Liu, Y.; Yao, H.; Sun, Z.; Guan, S. Conjugated Diketone-Linked Polyimide Cathode Material for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2022**, *444*, 136598. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136598.
(251) Zheng, Y.; Qian, T.; Ji, H.; Xia, X.; Liu, J.; Zhu, Y.; Yan, C. Accelerating Ion Dynamics Under Cryogenic Conditions by the Amorphization of Crystalline Cathodes. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (35), 2102634. https://doi.org/10.1002/adma.202102634.

(252) Xu, F.; Chen, X.; Tang, Z.; Wu, D.; Fu, R.; Jiang, D. Redox-Active Conjugated Microporous Polymers: A New Organic Platform for Highly Efficient Energy Storage. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (37), 4788–4790. https://doi.org/10.1039/C4CC01002G.
(253) Ruby Raj, M.; Kim, N.; Lee, G. A Perylene-Based Aromatic Polyimide with Multiple Carbonyls Enabling High-Capacity and Stable Organic Lithium and Sodium Ion Batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5* (1), 175–187. https://doi.org/10.1039/D0SE01246G.

Refka EL OUESLATI

Conception et développement de nouveaux matériaux d'électrodes de type-n pour batteries Lithium-ion

Résumé :

Afin de promouvoir des batteries Li-ion plus écologiques, une alternative à l'utilisation des composés inorganiques est l'emploi de matériaux organiques électroactifs. Les molécules organiques se caractérisent par une grande abondance, un faible coût de production et un faible impact environnemental. Dans ce contexte, cette recherche se concentre sur l'identification et le développement de polymères organiques de type-n performants, utilisables comme électrodes positives et négatives.

Des approches de conception moléculaire ont été appliquées pour moduler les performances électrochimiques, notamment en termes de puissance et de capacité théorique spécifique. Dans une première partie, nous avons étudié l'impact de l'isomérisation sur les propriétés physico-chimiques, structurelles et électrochimiques de trois isomères de position du poly(pyrazine-triazine). Ensuite, une approche visant à réduire la masse moléculaire des structures a été explorée pour maximiser la capacité théorique des matériaux d'électrodes, ce qui nous a conduits à développer des poly(imides-triazines) comme matériaux pour électrodes positives. Nous avons également étudié divers collecteurs de courant constitués de fibres de carbone non tissées et entièrement graphitisées. Les performances optimales ont été obtenues en utilisant le Sigracet 25 BC. Enfin, ce travail s'est conclu par l'étude de l'effet de la structuration en une dimension (1D) et en deux dimensions (2D) sur les propriétés physico-chimiques, structurelles et électrochimiques des polymères poly(benzoquinone-anthraquinone).

Mots clés : batteries Li-ion, matériaux organiques électroactifs, polymères organiques de type-n, conception moléculaire

Abstract :

To promote more eco-friendly Li-ion batteries, an alternative to inorganic compounds is the use of electroactive organic materials. Organic molecules are characterized by by high abundancy, low production cost and low environmental impact. In this context, this research focuses on identifying and developing high-performance n-type organic polymers, suitable for use as both positive and negative electrodes.

Molecular design approaches were employed to enhance electrochemical performance, particularly in terms of rate capability and theoretical specific capacity. In the first part, we studied the impact of isomerization on the physicochemical, structural, and electrochemical properties of three positional isomers of poly(pyrazine-triazine). Next, we explored reducing the molecular mass of the structures to maximize the theoretical capacity of electrode materials, leading to the development of poly(imides-triazines) as materials for positive électrodes. We also investigated various current collectors made of non-woven, fully graphitized carbon fibers. Optimal performance was achieved using Sigracet 25 BC. Finally, this work concluded with the study of the effect of one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) structuring on the physicochemical, structural, and electrochemical properties of poly(benzoquinone-anthraquinone) polymers.

Keywords : Li-ion batteries, electroactive organic materials, n-type organic polymers, molecular design