



HAL
open science

Vers une electrode organique sans additif conducteur pour le stockage électrochimique de l'énergie

Vincent Pignier

► **To cite this version:**

Vincent Pignier. Vers une electrode organique sans additif conducteur pour le stockage électrochimique de l'énergie. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2024. Français. NNT : 2024DUNK0707 . tel-04746977

HAL Id: tel-04746977

<https://theses.hal.science/tel-04746977v1>

Submitted on 21 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat

Mention Physique
Spécialité milieux denses, matériaux et composants

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

par

Vincent Pignier

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

*Vers une électrode organique sans additif conducteur pour
le stockage électrochimique de l'énergie*

Soutenue le 4 juin 2024, devant le jury d'examen :

M. Thibaut Gutel, Ingénieur de Recherche-HDR, CEA-Liten, Grenoble	Rapporteur
M. David Kreher, Professeur, Université Versailles St-Quentin,	Rapporteur
M. Steven Renault, Maître de Conférences, Nantes Université, Nantes	Examineur
M ^{me} Emmanuelle Lacaze, Directrice de Recherche, CNRS-Sorbonne Université	Présidente du jury
M. Sylvestre Toumieux, Maître de Conférences, Université Picardie Jules Verne,	Invité/Co-encadrant
M. Dharmendra P. Singh, Maître de Conférences, Université Littoral Côte d'Opale	Invité/Co-encadrant
M. Redouane Douali, Professeur, Université Littoral Côte d'Opale	Co-directeur
M. Matthieu Becuwe, Professeur, Université Picardie Jules Verne	Directeur de la thèse



Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) ainsi que la région Hauts-de-France pour le financement de ce travail de thèse.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la collaboration entre Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) et le Laboratoire de Glycochimie et des Agroressources d'Amiens (LG2A). Je tiens à remercier ces trois laboratoires pour leurs accueils pendant les trois années du doctorat.

Je tiens à remercier Matthieu Becuwe, Sylvestre Toumieux, Redouane Douali et Dharmendra P. Singh d'avoir cru en moi pour mener ce travail de recherche. La confiance, la disponibilité et les conseils scientifiques qu'ils m'ont prodigués durant trois ans. Je tiens à souligner que la grande liberté des choix scientifiques qu'ils m'ont accordée m'a permis de m'épanouir dans ce travail de thèse.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Thibaut Gutel (ingénieur au CEA) et David Kreher (professeur à l'UVSQ) pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Je voudrais aussi remercier Steven Renault (maître de conférences à l'université de Nantes) et Emmanuelle Lacaze (Professeure à l'université de la Sorbonne) d'avoir accepté d'intégrer mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Dominique Cailleux, Serge Pilard et David Mathiron, membres de la plateforme analytique de l'UPJV pour leurs aides dans l'analyse des échantillons en spectrométrie de masse et RMN. Un remerciement spécial à Carine Davoisnes pour les nombreuses heures que nous avons passées à observer le pérylène au TEM.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres de l'équipe MOHPE que j'ai eu le bonheur de côtoyer pendant ces trois ans : Junghan, Boris, Roberto, Hanane, Jennifer, Rajesh, Florian, Maxandre et Manon.

Un remerciement particulier à Junghan, Florian et Louise pour les nombreuses soirées que nous avons passées au My Goodness. Au travers de discussions très intéressantes que nous avons eues est née une amitié durable.

Je souhaiterais aussi remercier mes amis proches : Corto, Marine, Matthieu, Alain, Jérémie et Antoine qui sont toujours présents à mes côtés après plus de dix ans.

Enfin à ma famille et à mon amour Sarah, un remerciement spécial pour leur soutien indéfectible qui a joué un rôle crucial pendant l'ensemble de la durée de thèse et lors de la rédaction du manuscrit.

Table des matières

Introduction générale	9
A. Les défis de la transition énergétique	9
B. Les batteries à ions lithium	12
C. Les électrodes positives	14
Chapitre I – Etat de l’art	18
A. Les électrodes organiques	18
A.1. Généralités	18
A.2. Les polymères semi-conducteurs (PCs)	20
A.3. Les électrodes radicalaires (ORB, Organic Radical Battery)	21
A.4. Les Organosoufrés	23
A.5. Les azo/imines	25
A.6. Les quinones	26
A.7. Les Anhydrides / imides	29
A.8. Les polymères type polycarbonyles	33
A.9. Les sels organiques	37
B. Les défis à relever des électrodes organiques	40
C. Vers l’élaboration d’électrodes organiques sans additif conducteur ?	42
C.1. Li ₂ -DAnT	42
C.2. Le complexe à transfert de charge TTF-TCNQ	43
C.3. Le 4,8,12-trioxotriangulène (TOT)	44
D. Conclusion et ouverture sur la thèse	45
Chapitre II - Etude de l’électrochimie de pérylènes diimides N-substitués	48
A. Synthèse d’une gamme de pérylènes diimides N-substitués	48
B. Résultats électrochimiques	51
B.1. Electrode avec 70% de matériau actif	52
B.2. Electrode avec 90% de matériau actif	54
B.3. Electrode sans additif conducteur	56
C. Caractérisation du PDI-1 en mode <i>ex-situ</i> sur le premier cycle	62

C.1. A l'état natif PDI-1 ($x = 0$)	62
C.2. Premier stade de réduction Li-PDI-1 ($x = 1$)	63
C.3. Second stade de réduction Li ₂ -PDI-1 ($x = 2$)	68
C.4. Retour à l'état oxydé PDI-1 ($x = 0$)	71
C.5 Tests et observations complémentaires	76
D. Conclusion	82
Chapitre III – Conception et synthèse de larges molécules discotiques	85
A. Introduction	86
B. Bis-adduit-2	87
B.1 Synthèse du Bis-adduit	87
B.2 Caractérisation électrochimique du Bis-adduit et de PDI-10	93
C. Pérylène tri-imide (PTI)	98
C.1 Synthèse du PTI	98
C.2 Caractérisation électrochimique du PTI	100
D. Dimère de pérylène diimide (DPDI)	103
D.1 Synthèse de DPDI-1 et DPDI-10	104
D.2 Caractérisation électrochimique de DPDI et des PDI-Cl ₄	108
E. Modification verticale de l'aromaticité	113
E.1. Synthèse et caractérisation électrochimique du Naphtalène DiImide (NDI)	115
E.2. Synthèse du quaterrylène diimide (QDI)	119
F. Conclusion	122
Chapitre IV – Conception et synthèse de nouvelles molécules discotiques aux fonctions électroactives externalisées	124
D.1 Introduction	124
D.2 Voie de synthèse pour l'obtention d'une base moléculaire	125
D.3. PDI-11 (PDI-tempo)	129
D.4. Conclusion et perspectives	134
Conclusion finale et perspectives	136
Chapitre V – Partie Expérimentale	140

A. Produit chimique et solvants _____	140
B. Instruments de caractérisation _____	140
C. Synthèse et caractérisation des molécules _____	141
D. Préparation des électrodes et cyclage des demi-cellules électrochimiques _____	155
E. Techniques de caractérisation de l'électrode PDI-1 _____	156
<i>Bibliographie</i> _____	157
<i>Abréviations</i> _____	164
<i>Résumé</i> _____	167
<i>Abstract</i> _____	169

Introduction générale

A. Les défis de la transition énergétique

L'abondance énergétique est la clef de la croissance économique mondiale. Elle est la raison des considérables progrès techniques qui se sont opérés au cours des deux derniers siècles. L'histoire moderne fût marquée par quatre révolutions industrielles provoquant d'importants changements sociétaux. Au milieu du XVII^{ème} siècle, la combustion du charbon a été la source énergétique de la première révolution industrielle. Un siècle plus tard, la découverte de la combustion du pétrole et du gaz naturel ont conduit à la seconde révolution industrielle améliorant ainsi les techniques employées ainsi que la productivité qui en découle. Le XX^{ème} siècle fût marqué par une troisième révolution industrielle, la maîtrise de l'énergie de fission nucléaire et de l'utilisation d'énergies biosourcées. Ceci s'est accompagné d'une automatisation du système industriel. Enfin, le XXI^{ème} siècle est considéré comme la quatrième révolution industrielle avec le développement des énergies dites renouvelables et non carbonées (solaires et éoliens) ainsi que l'apparition de l'intelligence artificielle.¹ Chacune des révolutions industrielles s'est accompagnée d'une amélioration de la technique dans de nombreux domaines aboutissant à une croissance industrielle et démographique. La **figure 1** montre que le besoin énergétique de la population mondiale continue de croître mais nous n'assistons pas encore à un remplacement complet des énergies fossiles (gaz, pétrole, charbon) par les énergies nouvelles (nucléaire, biosourcés, solaire et éolien).

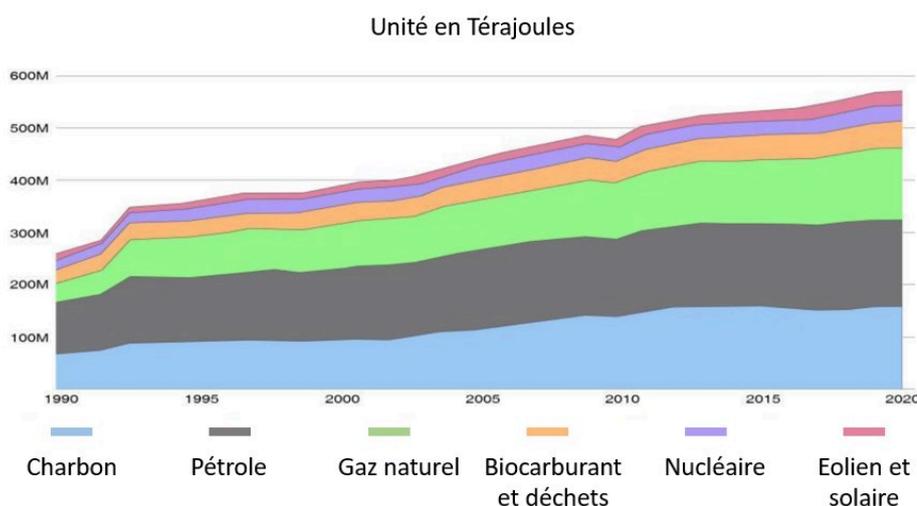


Figure 1 : Demande énergétique mondiale par source d'énergie, d'après le rapport 2020 de l'Agence internationale de l'énergie.

En 1824, Jean Baptiste Fourier a démontré un lien de causalité entre la température planétaire et la composition de l'atmosphère.² Par la suite, Foote, Tyndall puis Arrhenius

établissent une relation entre la concentration de dioxyde de carbone de l'atmosphère et la température terrestre.³ En effet, l'apport énergétique des énergies fossiles issu de la première et deuxième révolution industrielle se fait par combustion, engendrant d'importants rejets de dioxyde de carbone. L'utilisation massive de ces énergies depuis le XX^{ème} siècle a eu pour conséquence une élévation de 1,1 °C attribuée aux activités humaines. (**figure 2, a**). Afin d'alerter sur les conséquences du réchauffement climatique provoqué par l'augmentation brutale des émissions de CO₂ dans l'atmosphère, l'Organisation Météorologique Mondiale et le Programme des Nations Unies pour l'environnement ont créé le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC). Depuis sa création, l'organisme a rédigé 6 rapports établissant un constat sur l'évolution du climat, les causes et les conséquences sur le long terme. La stabilité climatique s'impose alors comme un enjeu capital. L'élévation du niveau des océans, la destruction de la biodiversité ainsi que des difficultés d'accès aux eaux potables pourraient engendrer une augmentation des mouvements migratoires de masse, de l'insécurité alimentaire, et de la pauvreté. Ces facteurs causeront assurément une instabilité géopolitique mondiale. En 2009, lors de la COP15 de Copenhague, les dirigeants de nombreuses nations ont établi des mesures visant à réduire leurs émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) afin de ne pas dépasser une limite de +2 °C depuis l'ère préindustrielle (**figure 2, b**).

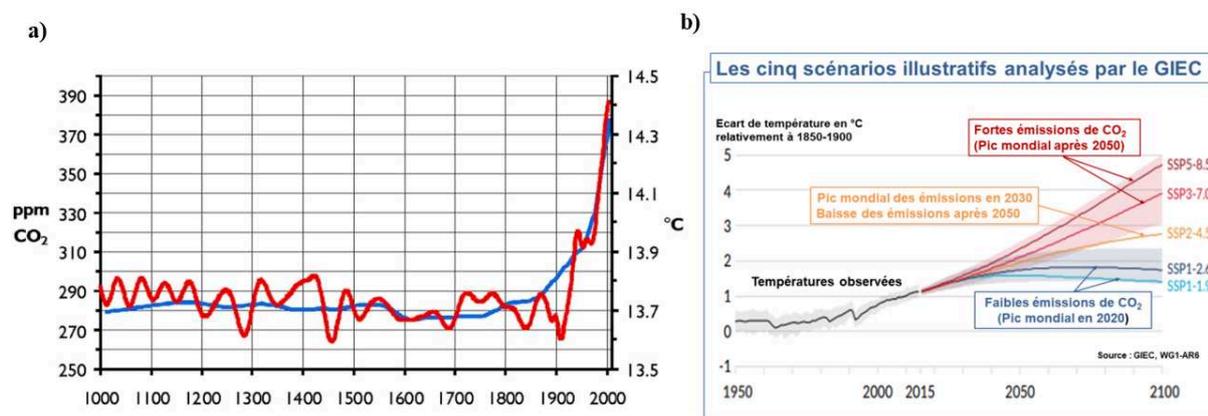


Figure 2 : a) Elévation des émissions de dioxyde de carbone (en bleu) et de température mondiale (en rouge) b) Scénarios envisagés par le GIEC en fonction des politiques mondiales liés aux émissions de CO₂.

La « transition énergétique » implique un passage des énergies fossiles issues des premières révolutions industrielles, vers des énergies non émettrices de CO₂ issues des deux suivantes. On distingue plusieurs secteurs très émetteurs de dioxyde de carbone parmi lesquelles les transports représentent en moyenne 25 % des émissions mondiales (**figure 3**). Jusqu'à présent,

le pétrole est la source énergétique la plus accessible et développée pour effectuer un déplacement. Son abondance, sa densité énergétique ainsi que sa facilité d'utilisation par des moteurs thermiques faisaient du pétrole le meilleur candidat pour le secteur de la mobilité. Décarboner le secteur du transport est ainsi un réel challenge et implique un stockage de l'énergie non combustible en quantité importante. Afin de réduire leurs empreintes environnementales, les nations se livrent à une course féroce pour réaliser une électrification massive de la mobilité aboutissant à une « guerre commerciale » sans précédent. A titre d'exemple, l'Union Européenne envisage d'interdire la vente de nouveaux véhicules thermiques à partir de 2035.⁴ Cette loi s'accompagne de nombreux projets de création de gigafactories dans les années à venir sur le sol européen afin de satisfaire les besoins du marché automobile.

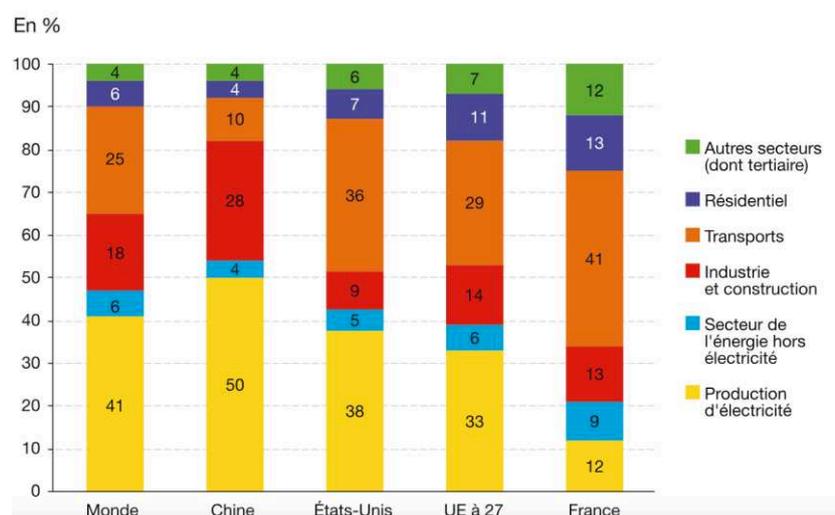


Figure 3 : Emission de dioxyde de carbone par secteur en 2020.⁵

Il est toutefois nécessaire de contraster cet engouement frénétique pour les véhicules électriques. En effet, malgré une absence directe d'émission de CO₂ par l'utilisation de véhicule électrique, il est important de prendre en compte que l'empreinte environnementale de l'utilisation des véhicules électriques n'est pas nulle. La méthode d'évaluation du cycle de vie (ACV) permet de calculer leurs empreintes environnementales, de l'extraction des matières premières à la fabrication du véhicule jusqu'à leur recyclage. Elles peuvent s'avérer énergivores et néfastes pour l'environnement en fonction de la source énergétique et de la technique utilisée. Les émissions de GES ne seront donc pas les mêmes si l'électricité a été produite à partir d'énergies renouvelables ou d'énergies fossiles.⁶

Dans ce contexte urgent de décarboner le secteur de la mobilité, la pression exercée sur les dispositifs de stockage de l'énergie n'a jamais été aussi forte. Pour répondre à ce besoin,

quelques technologies ont vu le jour mais celle qui domine largement le marché actuel est la batterie à ions lithium.

B. Les batteries à ions lithium

En 2019, des travaux sur la batterie lithium ion fit l'objet de l'attribution du prix Nobel de chimie à John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leurs recherches effectuées dans les années 80. La capacité de cette batterie à pouvoir stocker une quantité d'énergie importante en fait un excellent moyen de parvenir à une décarbonation de la mobilité. Son fonctionnement repose sur des mécanismes d'oxydo-réduction entre deux électrodes lors du passage d'un courant électrique.

Pendant la décharge

Electrode positive : $Cathode + xLi^+ + xe^- \rightarrow CathodeLi_x$

Electrode négative : $AnodeLi_x \rightarrow Anode + xLi^+ + xe^-$

Pendant la charge

Electrode négative : $Cathode + xLi^+ + xe^- \rightarrow CathodeLi_x$

Electrode positive : $AnodeLi_x \rightarrow Anode + xLi^+ + xe^-$

Lorsque la cellule électrochimique se décharge, il y a une migration des ions lithium de l'électrode négative vers l'électrode positive au travers de l'électrolyte consécutive au départ d'un électron par le circuit externe de la cellule. L'électrode négative dite « anode » s'oxyde, et l'électrode positive dite « cathode » se réduit. L'inverse a lieu lors d'une charge, les ions et les électrons se déplacent de l'électrode positive qui s'oxyde vers l'électrode négative qui se réduit. Lors d'une recharge, l'électrode positive précédente devient alors une anode et l'électrode positive, une cathode. Conventionnellement, les électrodes positives sont généralement appelées cathodes et les négatives, anodes. Mais il s'agit ici d'un abus de langage.⁷

Afin d'assurer des performances adéquates aux besoins du dispositif de stockage énergétique, les cellules électrochimiques sont caractérisées par :

La capacité de stockage : les électrodes stockent les électrons, cette caractéristique correspond au ratio de la quantité de charges électrique (Q) stockée pour une unité de masse ou d'un volume donné, propre au matériau utilisé pour fabriquer l'électrode, elle s'exprime en Ah.

La tension de sortie (V) : elle correspond à la différence de potentiel électrochimique entre les deux électrodes de la cellule, elle se situe généralement entre 1 et 4 V.

La densité d'énergie (D) : ce paramètre résulte des deux paramètres précédents et permet de caractériser la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume. Celle-ci est dépendante du nombre de charges stockées et de la tension que peut fournir le dispositif de stockage.

$$D = Q \times V$$

Cette valeur présente une approche plus industrielle que la capacité spécifique afin de comparer les performances de différentes technologies (Wh.kg^{-1}) puisqu'elle intègre la tension de la cellule électrochimique.

La puissance : Désigne la quantité d'énergie que la batterie est capable de délivrer (exprimée en kW). Lorsque cette grandeur est rapportée à une unité de temps, celle-ci s'exprime en kWh et désigne la quantité d'énergie que la batterie peut fournir pendant une heure. Ce dernier paramètre est très important au sein de l'industrie automobile et doit être suffisamment élevé pour permettre de recharger rapidement le dispositif sans limiter la quantité de charge insérée dans l'électrode.

La tenue en cyclage : Correspond à la rétention de la capacité de stockage de la batterie au cours des cycles de charge/décharge. Les cellules électrochimiques sont soumises à de fortes contraintes chimiques ou physiques pouvant entraîner des phénomènes de dégradation. L'apparition de gaz, la croissance de dendrites (croissance de lithium métal d'une l'électrode à l'autre provoquant un court-circuit et une détérioration de la batterie), la craquelure des électrodes, la dissolution de l'électrode, la perte de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant sont des phénomènes participant au déclin des performances électrochimiques. Il est donc primordial de mesurer la durabilité de la batterie avant de la commercialiser.

Une batterie est constituée d'une multitude de cellules électrochimiques assemblées en parallèle ou en série. Si les cellules sont mises en série, la tension en sortie sera alors la somme des tensions de chacune des cellules. A l'inverse, si les cellules sont additionnées en parallèle, la tension sera équivalente à la tension des cellules, mais la capacité sera la somme des capacités des cellules électrochimiques. Une cellule électrochimique nécessite 3 composants. L'électrolyte permet aux ions lithium de se mouvoir d'une électrode à l'autre (**figure 4**). Il est généralement constitué d'un solvant de type carbonate liquide dans lequel est dissout un sel de lithium. Des recherches sont actuellement menées dans le but de le remplacer par des

électrolytes solides afin d'améliorer la sécurité ainsi que la densité énergétique de la cellule.⁸ L'électrode négative nécessite un potentiel électrochimique très bas. Par soucis de formation de dendrites diminuant la durée de vie des batteries, le lithium métal est, pour le moment, rarement utilisé par les industriels. Une électrode de graphite est préférée car elle possède un potentiel électrochimique relativement faible et une bonne capacité spécifique (372 mAh.g^{-1}). La faible abondance du graphite naturel nécessite de le synthétiser à partir de brai de houille ou de coke de pétrole par pyrolyse à très haute température ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$). De nombreuses recherches sur les électrodes négatives ont pour objectif de le remplacer pour des raisons environnementales.⁹ Et enfin, une électrode positive à haut potentiel qui sera étudié plus en détail dans la partie suivante de cet état de l'art.

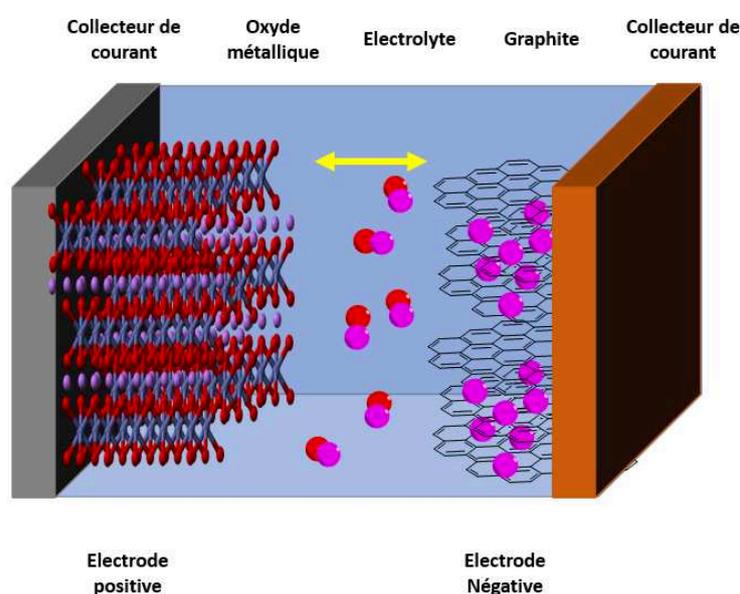


Figure 4 : composition d'une cellule électrochimique.

C. Les électrodes positives

La « cathode » est un composant critique de la cellule électrochimique en raison de son poids et de son coût majeur pour la batterie. A ses débuts, le marché des batteries Li-ion a été largement dominé par les cathodes à base de LiCoO_2 . Cependant, le cobalt est un élément chimique peu abondant et inégalement réparti sur terre. La majeure partie de celui-ci est concentrée sur la République Démocratique du Congo (RDC). L'instabilité politique de la RDC est également une source de spéculation liée à l'approvisionnement de ce minerai, ce qui entraîne une instabilité autour du prix de la batterie. Le nickel s'est peu à peu substitué au cobalt avec les technologies Nickel Manganèse Cobalt (NMC), appauvries en cobalt, ce qui a permis de réduire la dépendance des cathodes vis-à-vis de cet élément. Par ailleurs, le nickel augmente

la densité énergétique de l'électrode, mais en raison d'un manque de stabilité de la cathode, un ajout minimum de cobalt est toujours nécessaire. Les progrès réalisés dans la technologie NMC ont permis de réduire le cobalt initialement présent à hauteur de 33% jusqu'à une teneur de 10% dans la cathode (NMC811)(figure 5).

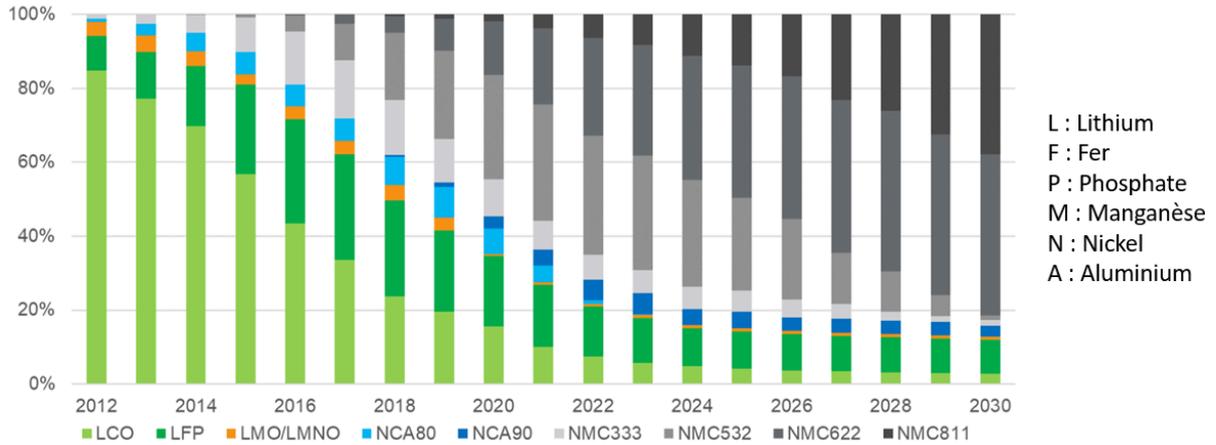
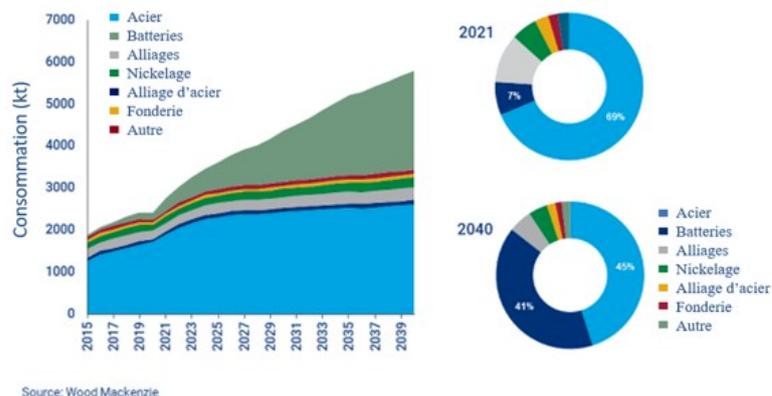


Figure 5 : Evolution de la composition des cathodes dans les batteries lithium-ion.¹⁰

Actuellement, la majorité du nickel est utilisée pour la production d'acier inoxydable, mais l'augmentation massive du nombre de batteries risque de considérablement augmenter la demande de ce minerai au niveau mondial. Ce besoin s'ajoutera à celui préexistant (figure 6, a), ce qui pourrait entraîner des difficultés d'approvisionnement en conséquence de la pression accrue sur ce minerai (figure 6, b). La totalité du parc automobile européen représente plus de 280 millions de véhicules en Europe et 1,4 milliard sur Terre. La pression d'une telle demande de nickel et de cobalt exige que nous prenions en considération leurs disponibilités dans la croûte terrestre ainsi que l'impact environnemental que cela implique. Il est donc primordial de développer de nouvelles « chimies » pour la cathode et ainsi réduire la pression appliquée sur ces éléments critiques.

a)



b)

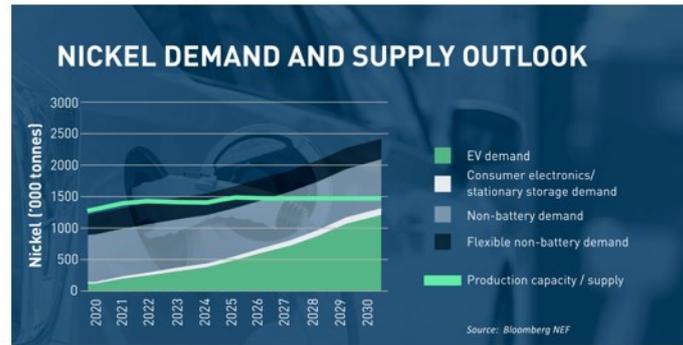


Figure 6 : a) Prévisions de la demande de nickel selon les secteurs¹¹ b) Prévisions futures de la demande de nickel et de la capacité de production.¹²

Comme le montre la **figure 7**, les métaux sont des éléments chimiques disponibles en quantité limitée sur Terre et ne sont pas renouvelables. Le cobalt et le nickel sont des éléments chimiques présents uniquement dans la croûte terrestre, leurs faibles abondances les menacent de devenir critiques. Avec une telle demande, des pénuries pourraient être à craindre dans le futur, ce qui explique le développement important de la filière recyclage des batteries pour limiter les risques d’approvisionnement. Par ailleurs, le développement d’alternatives aux électrodes NMC permettrait de diminuer la pression sur ces métaux dans le domaine du stockage de l’énergie.

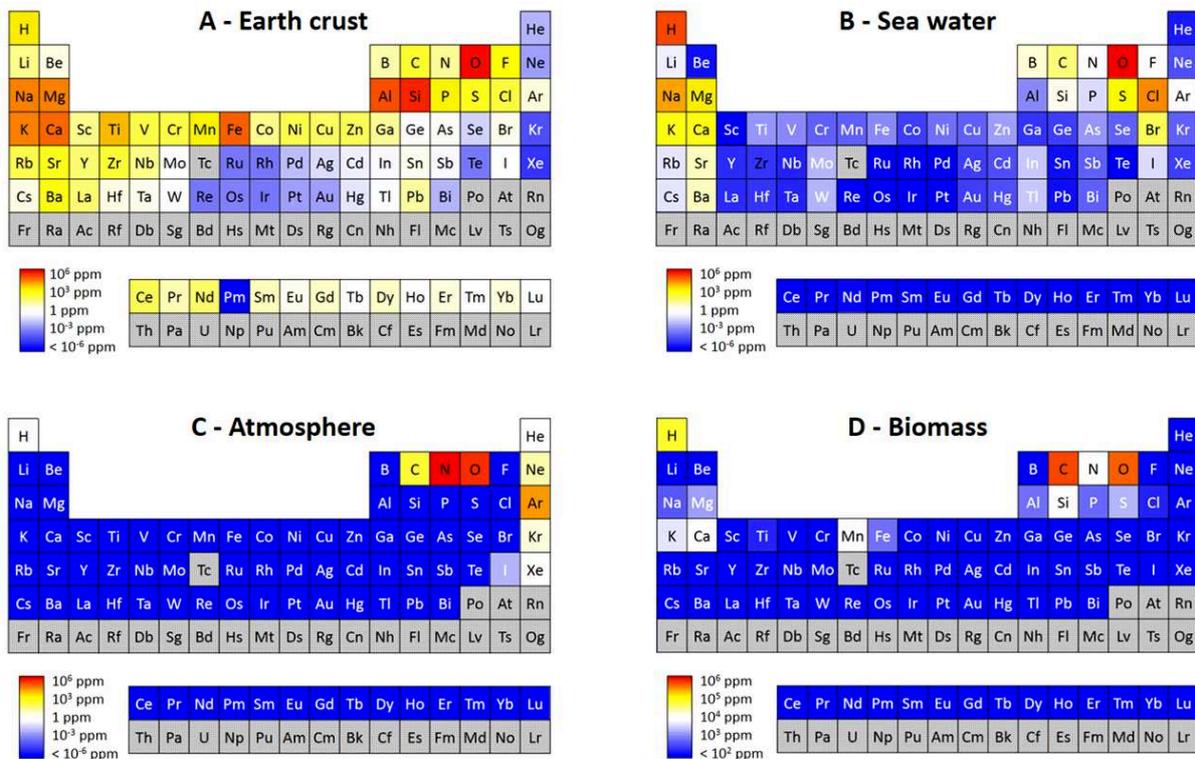


Figure 7 : Tableau périodique montrant l’abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre (A), l’eau de la mer (B), l’atmosphère (C), et la biomasse (D) les éléments en gris

indiquent des éléments naturels et/ou radioactifs. Cette comparaison montre que les éléments chimiques les plus abondants sur Terre sont ceux présents dans les molécules organiques. Interprétation adaptée de la figure issue de l'article de Philippe Poizot et de ses collègues.¹³

L'azote, l'oxygène, le carbone et l'hydrogène sont les éléments chimiques les plus abondants sur Terre qui sont à la base des molécules organiques. Ils sont présents dans la croûte terrestre, dans la mer, dans la biomasse ainsi que dans l'atmosphère. Leurs fortes abondances naturelles, leurs facilités d'approvisionnement et leurs coûts réduits en font de bons candidats pour le développement de nouvelles électrodes.

La suite de cet état de l'art se focalise sur les électrodes dont le matériau actif est un composé organique. Dans un premier temps, il sera décrit les grandes familles de composés qui ont été développées. Dans un second temps, les limites que rencontrent la plupart des électrodes organiques freinant leur développement commercial seront présentées.

Chapitre I – Etat de l’art

A. Les électrodes organiques

A.1. Généralités

L’étude des premières électrodes organiques pour le stockage de l’énergie remonte au début des années 80 avec l’utilisation de polyacétylène.¹⁴ Depuis, de nombreuses familles de molécules ont émergé, présentant des mécanismes d’oxydoréduction différents. Elles ont été classées selon le type de fonctions électroactives présentes. On peut définir trois mécanismes électrochimiques différents. Le premier qui est le plus commun, est l’insertion/désinsertion de cation avec des composés dits de « type n ». Leurs mécanismes reposent sur la réduction d’un centre redox en une fonction anionique. Cette réduction entraîne la création d’une charge négative qui est contrebalancée par l’insertion d’un cation (Li^+ , Na^+ ,...). L’avantage de ce type de composés est qu’il est possible d’échanger plusieurs électrons (généralement 2) par unité moléculaire. Le deuxième est un système à insertion/désinsertion d’anions qui utilise des matériaux de « type p ». À la différence des électrodes inorganiques, il est ainsi possible pour un matériau d’électrode organique d’échanger les anions présents dans le sel d’électrolyte si les fonctions redox présentes sur le matériau actif le permettent. Il peut s’agir de TFSI^- , ClO_4^- , PF_6^- ... De manière générale, l’échange des anions se réalise à un potentiel plus élevé que les électrodes n-type (entre 0,5 et 3V pour les type-n et 3 à 4V pour les type-p). Toutefois, ils s’accompagnent d’une capacité de stockage moins élevée et d’un mécanisme redox peu connu pour le moment (**figure 8**)¹³. Enfin, le dernier système est dit « bipolaire » qui est capable d’échanger à la fois les anions et les cations présents dans l’électrolyte. Ce système est possible lorsqu’une ou plusieurs fonctions redox sont présentes sur le matériau d’électrode, on parle alors de compensation cationique-anionique.

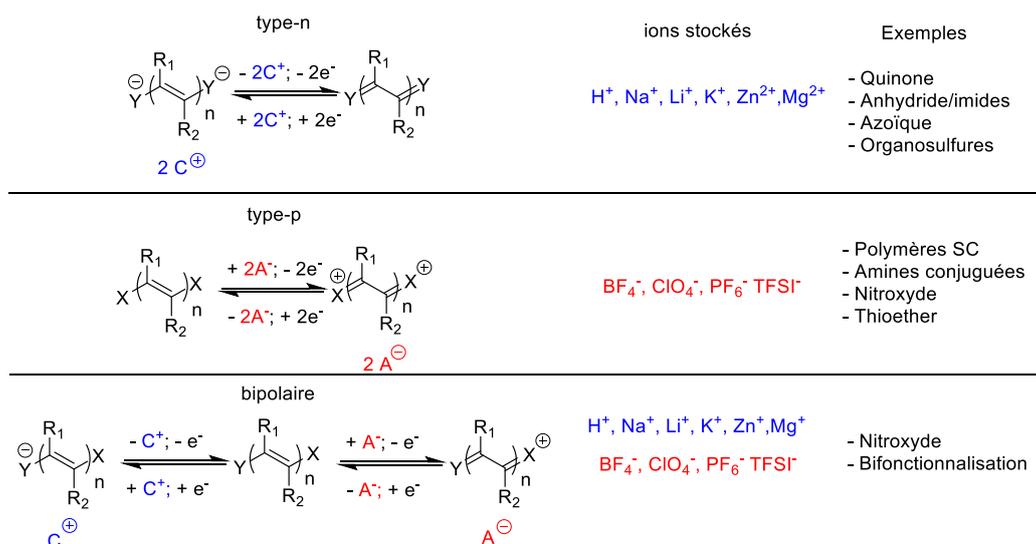


Figure 8 : Représentation des différents systèmes de fonctionnement des électrodes organiques, X et Y peuvent être les éléments chimiques N,O,P, S ou une délocalisation du système- π , adapté de la référence.¹⁵

L'intérêt croissant pour les électrodes organiques a abouti à un large spectre de matériaux d'électrodes aussi bien positives que négatives. La **figure 9** montre une gamme non-exhaustive de matériaux d'électrodes organiques présents dans la littérature. La nature des fonctions électroactives sur les molécules offre une complète modularité des propriétés électrochimiques (vitesse de réaction, capacité, potentiel, stabilité en cyclage).

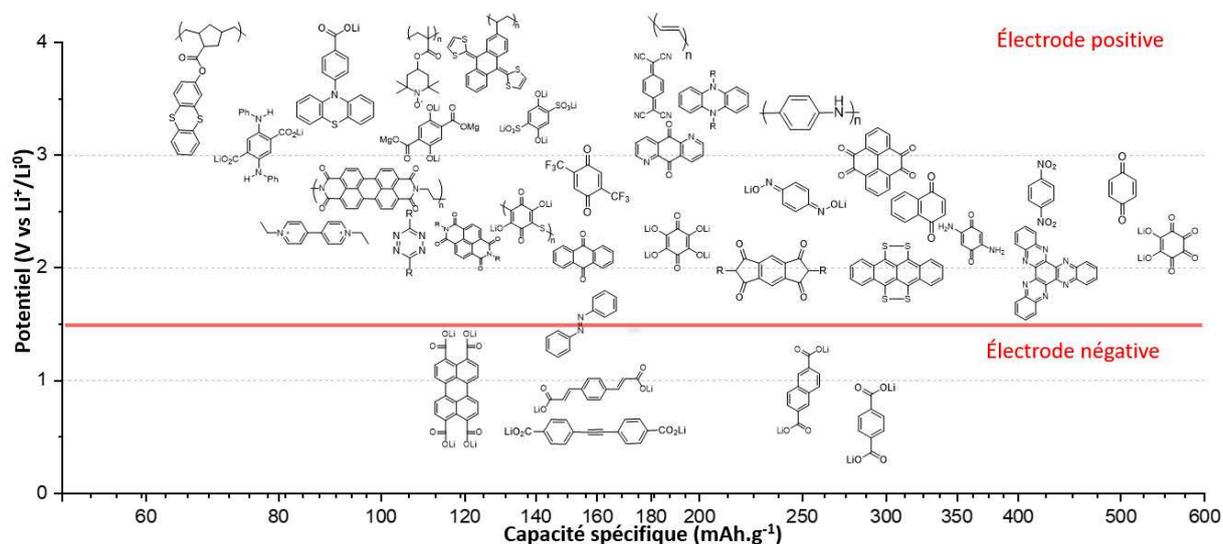


Figure 9 : Exemples de matériaux d'électrodes organiques reportés de la littérature, inspiré de la publication de A.E. Lakraychi.¹⁶

Ci-après, est proposé un état de l’art dont l’objectif est de mettre l’accent sur la richesse des matériaux existants, leurs points forts, mais surtout leurs limites.

A.2. Les polymères semi-conducteurs (PCs)

L’oxydation des polymères semi-conducteurs conduit à l’apparition d’une charge positive sur les chaînes π -conjuguées. La charge est stabilisée par un enchaînement de liaison simple et double appelé « polaron ». Les polymères conjugués linéaires sont isolants par nature, toutefois, on réalise des opérations d’activation (aussi appelé « dopage ») afin d’apporter un caractère semi-conducteur au matériau. La conductivité provient d’un « saut » des charges au sein de la chaîne conjuguée.¹⁷ Dans une cellule électrochimique, l’activation se fait naturellement pendant le cyclage par interaction avec le sel contenu dans l’électrolyte. Celui-ci peut être de type-n par interaction avec le lithium ou de type-p avec l’anion du sel.

Historiquement, les premières électrodes organiques étudiées furent à base de polymère semi-conducteur (PCs). En 1987, Bridgestone-Seiko (Japan) et Varta Batterie/BASF ont commercialisé les premières batteries rechargeables à partir d’une électrode positive de polyaniline et de polypyrrole respectivement.¹⁸ Ces dernières ont été commercialisées seulement quelques années avant d’être retirées du marché. La principale limitation à ce type de technologie est la faible capacité de stockage des PCs. En effet, la quantité de charges stockées par les PCs est limitée par le processus d’activation (50 % du matériau), ce qui implique des capacités spécifiques inférieures à 150 mAh.g⁻¹.¹⁹ De plus, des phénomènes d’auto-décharge sont régulièrement observés pour ce type de matériau en raison d’une diminution de la conductivité induite par une « désactivation » du polymère pendant son stockage.²⁰ Enfin, les PCs subissent de fortes contraintes structurelles pendant le cyclage provoquant une dissolution partielle de l’électrode dans l’électrolyte au cours du cyclage.²¹ Par conséquent, l’engouement autour des polymères semi-conducteurs s’est rapidement estompé. De nos jours, les recherches sur les PCs en tant que cathode dans les batteries à ions lithium ont pour objectif d’améliorer la capacité et la stabilité de ces derniers. La conception de nouveaux polymères à base d’un squelette carboné conducteur présentant des chaînes latérales pendantes avec de nouvelles fonctions redox sont à l’étude pour atteindre cet objectif.^{22,23,24,25} Ce type d’approche nécessite que le groupement pendant soit dans une gamme de potentiel en accord avec le squelette carboné afin que la chaîne carbonée reste conductrice pendant le processus de cyclage de la cellule.²⁶

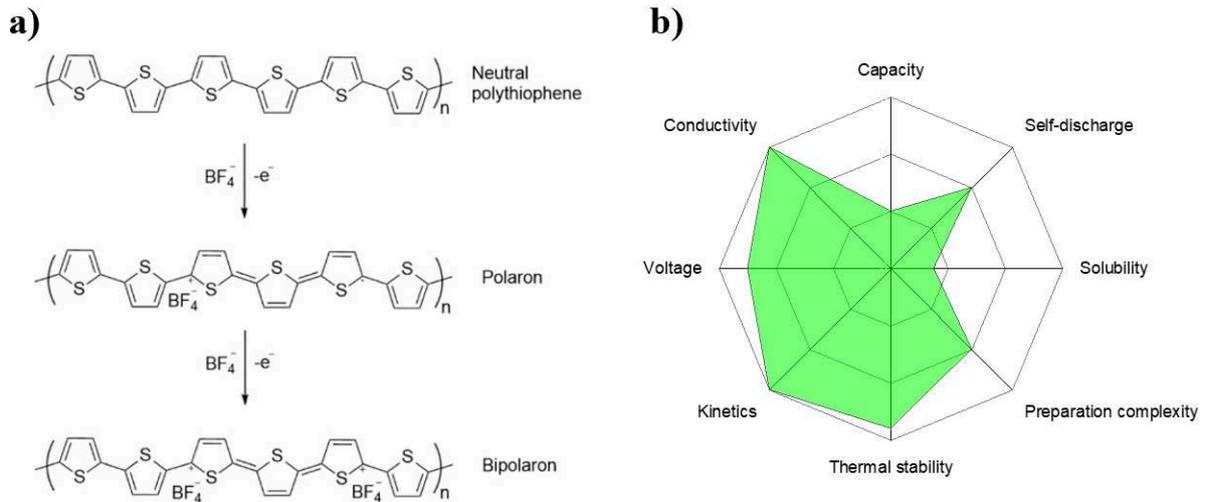


Figure 10 : a) processus de dopage du PEDOT²⁷, b) propriétés fondamentales des électrodes organiques à base de polymères semi-conducteurs.

A.3. Les électrodes radicalaires (ORB, Organic Radical Battery)

Une autre famille de composés développés au début des années 2000 est celle des molécules radicalaires de type nitroxyde. Celles-ci peuvent être utilisées en tant qu'électrode de type-n ou de type-p (amphotère redox). En effet, la molécule radicalaire peut perdre un électron formant ainsi un état oxydé (cation Oxoammonium). A l'inverse, elle peut gagner un électron et ainsi être dans un état réduit (anion Aminoxyde).²⁸ La première ORB a été reportée en 2002 par l'équipe de Nishide.²⁹ L'étude portait sur le poly 2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy méthacrylate (PTMA) qui présente un potentiel d'oxydation de 3,58 V avec une polarisation de 0,16 V. Ce faible différentiel indique une excellente cinétique de réaction électrochimique entre la forme radicale et oxoammonium. A la différence de l'insertion cationique, l'insertion anionique est opérée à haut potentiel électrochimique améliorant ainsi la densité énergétique de la cathode. En conséquence, les études de ce type de technologie se sont naturellement portées sur les processus électrochimiques d'oxydo-réduction de la forme radicalaire vers la forme cationique de la molécule.

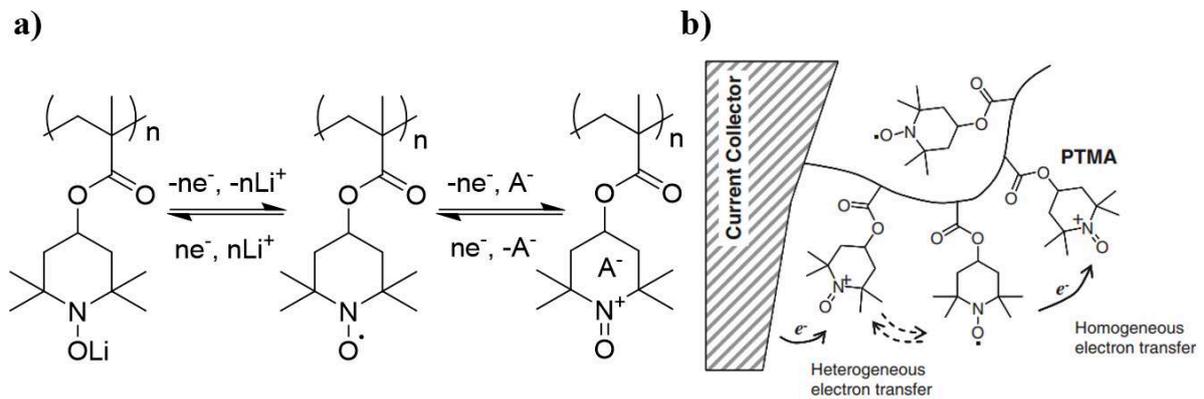


Figure 11 : a) mécanisme d’oxydo-réduction du PTMA (polymère de TEMPO), b) Schéma d’illustration d’échanges électroniques entre groupements nitroxydes.³⁰

Les molécules radicalaires sont par nature très instable, les électrons non appariés ont tendance à se recombiner spontanément formant une liaison chimique stable. Toutefois, il est possible d’empêcher cette recombinaison en jouant sur l’encombrement stérique à proximité du site radicalaire. Sur ces observations, de nombreuses molécules radicalaires stables ont vu le jour tel que Diphénylpicrylhydrazyl (DPPH), le galvinoxyl ou le TEMPO³¹ (**figure 12**). Le TEMPO a la particularité de posséder un radical libre non-conjugué et stable, cela résulte de l’encombrement stérique important induit par la présence de quatre groupements méthyles situés à proximité de l’azote.

Afin d’être utilisé en tant qu’électrode dans un dispositif de stockage de l’énergie, il est nécessaire de réduire sa solubilité. Le PTMA (polymère de TEMPO), vu précédemment, résulte de la polymérisation du 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine méthacrylate puis de son oxydation. Ce polymère présente une grande concentration de radicaux libres stables, la proximité spatiale des radicaux libres permet un échange rapide entre les groupements RNO⁺/RNO· conférant ainsi une excellente vitesse de réaction électrochimique à l’électrode, aspect particulièrement adapté pour des applications nécessitant un haut régime de courant. Néanmoins, l’encombrement stérique nécessite d’incorporer de nombreux atomes ne participant pas directement au stockage d’énergie ce qui limite considérablement la capacité spécifique du matériau. Le groupe de Oyaizu a réalisé la synthèse d’une électrode radicalaire à base de 2,2,5,5-tétraméthyl-3-pyrrolin-1-oxyle (PROXYL).³² Ce polymère possède un poids moléculaire moins important que le PTMA ce qui lui permet de présenter une capacité spécifique maximale obtenue avec ce type de matériau n’est que de 147 mAh.g⁻¹ (contre 100 mAh.g⁻¹ pour le PTMA).

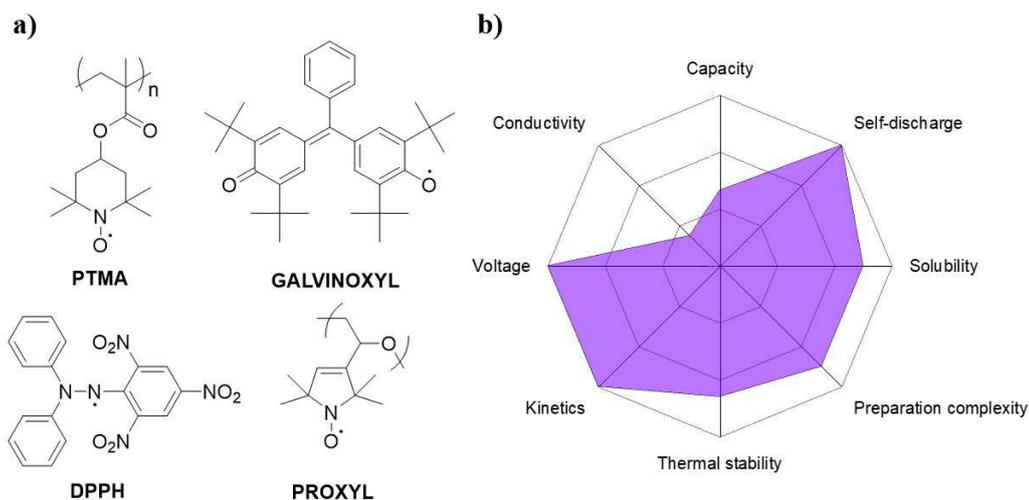


Figure 12 : a) Matériau d’électrodes organique à base de composés nitroxyde présents dans la littérature. b) Propriétés fondamentales des électrodes organiques à base de nitroxyde.

A.4. Les Organosoufrés

Les chercheurs ont également tiré profit des composés soufrés qui présentent des capacités spécifiques importantes. En effet, le soufre S_8 présente une capacité théorique de 1675 mAh.g^{-1} , lui octroyant une forte densité énergétique théorique. Néanmoins, un effet de « navette » parasite le bon fonctionnement de l’électrode pendant le cyclage. L’effet navette est un phénomène d’aller-retour des molécules soufrés entre les deux électrodes, celui-ci résulte de la solubilité des chaînes Li_2S_x ($3 < x < 6$) lors de la réduction du S_8 . Une fois solubilisées dans l’électrolyte, les chaînes peuvent être réduites en Li_2S ou Li_2S_2 sur la surface de l’électrode négative. Ces espèces étant insolubles, elles créent une surface isolante sur l’électrode négative provoquant ainsi une chute des performances électrochimiques de la batterie. Ce phénomène provoque une diminution drastique de la capacité induisant une très faible tenue en cyclage. Afin de supprimer cet effet parasite, les recherches se sont tournées vers des molécules organosoufrées. Cette famille de fonction redox se décompose en deux classes : les organosulfures et les thioéthers

Les organosulfures sont des matériaux d’électrodes de type-n présentant un ou plusieurs ponts disulfures R-S-S-R. La réduction du composé engendre la rupture des liaisons disulfure aboutissant à la formation de deux fragments R-SLi. L’oxydation du matériau actif induit une reformation des liaisons disulfure lors du départ de l’électron. Les premières investigations pour ce type de matériau ont été réalisées par l’équipe de Visco en 1988, à partir du tétraéthyle thiuram disulfure (TETD) (**figure 13, a**).^{33,34} Malgré une densité théorique très élevée de 450

Wh.kg⁻¹, une importante autodécharge, une large polarisation ainsi qu’une dissolution importante du matériau actif dans l’électrolyte ont été observées. Suite à ces recherches, de nombreux composés ont été synthétisés, mais malgré les progrès réalisés, elles font toujours face à de nombreux défis comme une large expansion volumique ainsi que la formation de dendrites qui impactent négativement leurs stabilités pendant le cyclage. De plus, l’ouverture et la fermeture des liaisons disulfures est régi par une vitesse de réaction électrochimique lente, elle permet difficilement de travailler à haut régime de courant sans une perte considérable de la capacité spécifique de l’électrode.³⁵ Ces limites nécessitent l’ajout d’une grande quantité d’additif conducteur au sein de l’électrode pour obtenir des performances de cyclage optimales.

Un autre type de composé organosoufré a fait l’objet d’un intérêt particulier, les thioéthers. L’équipe de Zhan en 2007 ont été les pionniers dans l’étude de ces matériaux d’électrode.³⁶ Ce sont des matériaux de type-p, reposant sur l’échange de l’anion entre le matériau d’électrode et l’électrolyte. Cela confère au matériau un potentiel redox plus élevé que les organosulfures. Un exemple intéressant est le tétrathiofulvalène (TTF) car il peut échanger 2 électrons à 3,1 et 3,5 V vs Li⁺/Li⁰ (**figure 13, b**). Bien que trop soluble pour être utilisé dans une batterie, il fut l’objet de recherche pour être utilisé en tant que matériau de cathode. Dans l’optique de réduire sa solubilité dans les solvants organiques, des oligomères de TTF ont été synthétisés.^{37,38} Le dérivé de pentakis-fused TTF compte 5 unités de TTF espacés par deux unités de cyclohexene-1,4-diylienes et a montré une bonne tenue en cyclage ainsi qu’une excellente capacité spécifique.³⁹ La première décharge montre une capacité de 196 mAh.g⁻¹ correspondant à 92% de la capacité théorique pour 10 électrons échangés. La stabilisation de la charge au travers d’un système π -conjugué confère aux thioéthers de meilleures vitesses de réaction que celles observées sur les polysulfures.

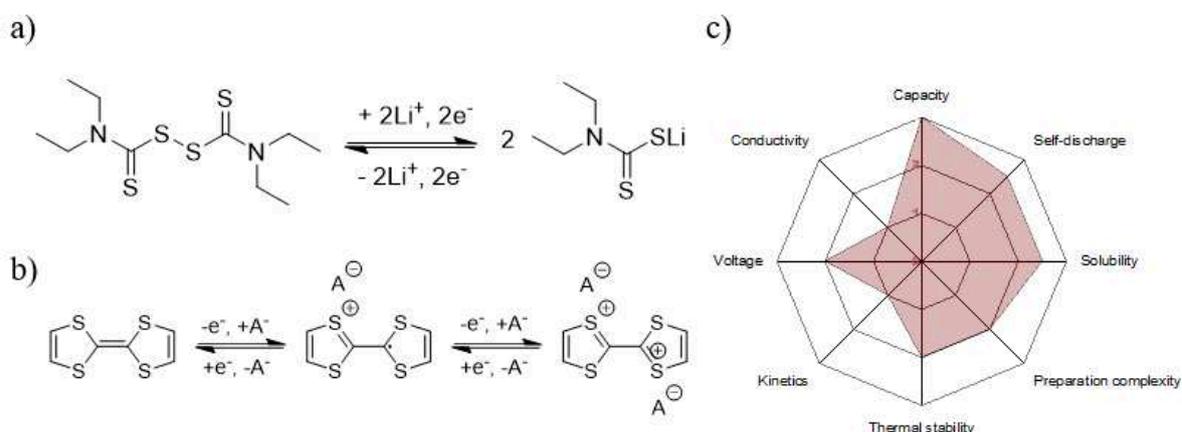


Figure 13 : a) mécanisme d’oxydo-réduction du TETD b) Mécanisme d’oxydo-réduction du TTF c) propriétés fondamentales des électrodes organiques à base d’électrode organosoufré.⁴⁰

A.5. Les azo/imines

Au même titre que l’oxygène et le soufre, l’atome d’azote peut intervenir dans certaines fonctions électroactives et ainsi servir de point de stockage. En 2011, l’équipe de Mastunaga⁴¹ utilise la Triquinoxalinyènes (3Q) comme électrode positive dans une cellule électrochimique. La 3Q est une molécule présentant 6 fonctions imines. Chacune d’entre elles possède une activité redox conférant ainsi une capacité spécifique expérimentale d’environ 420 mAh.g⁻¹, proche de la valeur théorique. L’équipe du professeur Peng a réalisé une étude afin de mieux comprendre le mécanisme complexe de cette molécule pendant le cyclage.⁴² A l’aide de la combinaison de techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de diffraction des rayons X (DRX), un mécanisme basé sur l’insertion de 6 atomes de lithium en 2 étapes (1,2,3 et 4,5,6) a été mis en lumière. Lors de la première étape, les ions lithium se lient avec deux atomes d’azote adjacents. Une fois les trois premiers ions lithium insérés, une baisse notable du potentiel électrochimique est observée lors de l’insertion des trois suivants (**figure 14**). Les potentiels électrochimiques observés en cyclage ont pu être mis en adéquation avec des calculs de DFT. La réduction s’effectue par étapes où chaque complexation de l’azote par le lithium diminue progressivement le potentiel de l’électrode. Néanmoins, après quelques cycles, les chercheurs ont constaté une perte considérable de la capacité en raison de la solubilité de cette molécule dans l’électrolyte. Afin de supprimer la solubilité des petites molécules imines pendant le cyclage, les études se sont tournées vers une immobilisation des centres redox sous la forme de Covalent Organic Framework (COF)^{43,44} ou de polymère.^{45,46}

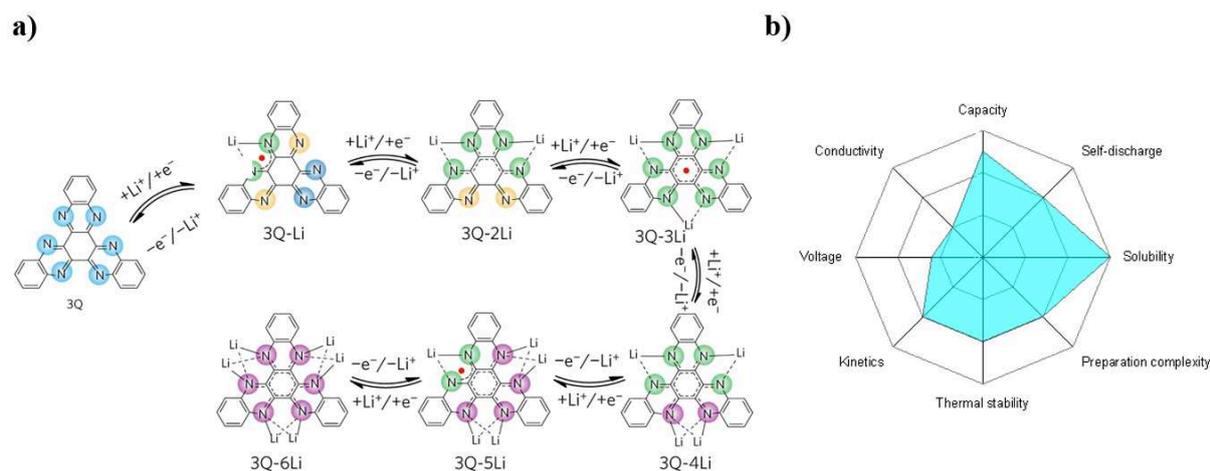


Figure 14 : a) Mécanisme d’oxydo-réduction de la Triquinoxalylènes b) propriétés fondamentales des électrodes organiques à base d’électrode azo/imines.

Les fonctions azoïques furent utilisées en tant qu’électrode dans une batterie pour la première fois en 2018, par l’équipe de Luo (**Figure 15**).⁴⁷ Une gamme de composés azoïques a été synthétisée offrant jusqu’à 200 mAh.g⁻¹ de capacité spécifique. Ces composés ont montré de très bonnes vitesses de réaction électrochimiques. La moitié de la capacité spécifique a été conservée avec un régime un fort régime de courant (20C). Néanmoins, les composés azoïques possèdent un potentiel de fonctionnement relativement faible face au lithium (1,5 V vs Li⁺/Li⁰) même si celui-ci est inférieur à celui du Li₄Ti₅O₁₂(LTO).

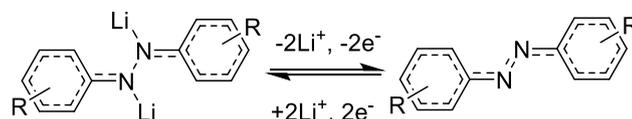


Figure 15 : Mécanisme d’activité électrochimique d’un dérivé azoïque.

A.6. Les quinones

Dans le domaine des électrodes organiques, les carbonyles ont fait l’objet d’un intérêt particulier. Au même titre que les molécules organosoufrées et les dérivés d’imine, les quinones sont réputées pour leur excellente capacité au regard de leur faible poids moléculaire (la capacité spécifique de la *p*-benzoquinone est de 496 mAh.g⁻¹). Contrairement aux électrodes organosoufrées, les fonctions carbonyles présentent de meilleures vitesses de réactions conservant ainsi de meilleures capacités spécifiques à haut régime. Le mécanisme de réduction des fonctions carbonyle est réalisé en deux étapes (**figure 16**). Tout d’abord, la réduction par un premier électron crée un intermédiaire radicalaire stabilisé par le noyau aromatique. Puis, un

second électron s'associe avec l'électron célibataire induisant ainsi l'insertion d'un second ion Li^+ au sein de la molécule.

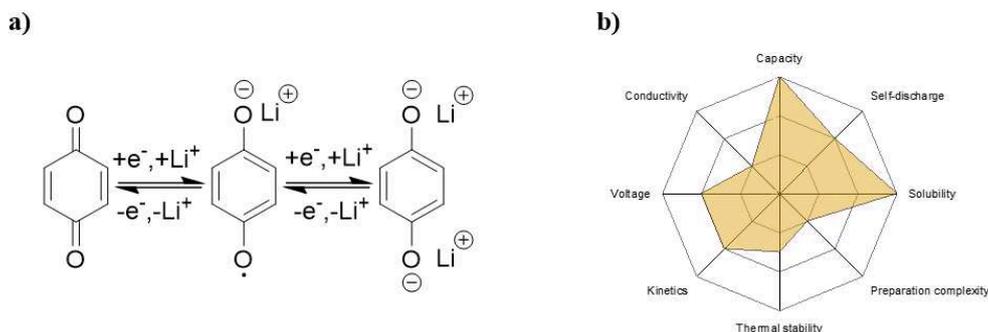


Figure 16 : a) Mécanisme d'activité électrochimique de la benzoquinone b) propriétés fondamentales des électrodes organiques à base dérivés quinoniques.

Malgré une capacité élevée, la solubilité de la benzoquinone dans les électrolytes liquides est un frein à son développement. Il en résulte une faible stabilité au cours des cycles électrochimiques. Le poids moléculaire est bien souvent un facteur important de la solubilité d'un composé dans un solvant organique. L'utilisation d'oligomères présente le bénéfice d'augmenter le poids moléculaire sans diminuer le nombre de fonctions électroactives, ainsi, la capacité théorique reste la même. L'équipe de T. Yokoji a tenté de réduire la solubilité de la benzoquinone en effectuant une dimérisation de la molécule en 2,2'-bis-*p*-benzoquinone (BBQ).⁴⁸ Néanmoins après seulement 8 cycles, le BBQ a déjà perdu 50% de sa capacité initiale. Avec cette même approche, les Calix[n]quinone ont su conserver une capacité spécifique plus importante du fait de leurs solubilités moindres (300 mAh.g^{-1} après 100 cycles) (**figure 17**). L'augmentation du poids moléculaire de l'oligomère permet une diminution de la solubilité, et donc une meilleure tenue de l'électrode pendant le cyclage.⁴⁹ Néanmoins, il existe d'autres approches permettant une réduction de la solubilité des petites quinones telles que la présence de liaisons hydrogène *via* l'ajout de fonctions amines sur le cycle aromatique⁵⁰ ou *via* l'optimisation de l'électrolyte. En effet, certaines études montrent qu'un électrolyte hautement concentré⁵¹, l'utilisation d'un liquide ionique⁵², d'un gel de polymère⁴⁶ ou d'un électrolyte solide⁵³ sont des moyens efficaces d'améliorer la tenue en cyclage des quinones.

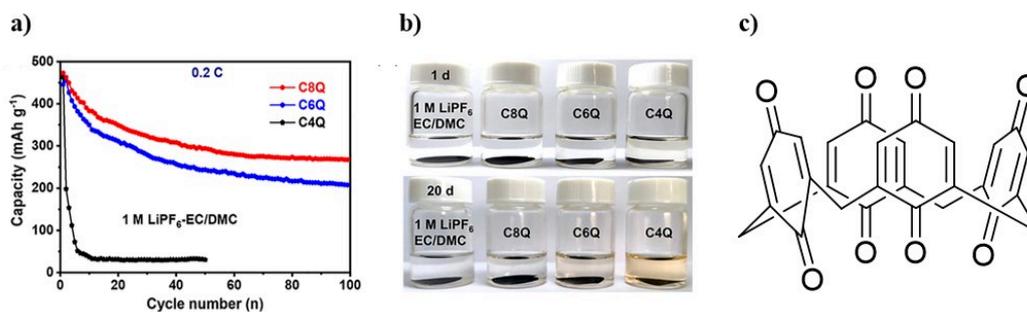


Figure 17 : a) Evolution de la capacité spécifique de la Calix[n]quinone en fonction du nombre de cycles b) solubilité des électrodes de Calix[n]quinone dans l'électrolyte.

L'accroissement du nombre d'atomes impliqués dans la conjugaison améliore les performances électrochimiques des électrodes à plusieurs niveaux. Premièrement, la présence de cycles aromatiques entraîne un phénomène de π - π stacking entre les molécules. Ces interactions intermoléculaires induisent une proximité spatiale contribuant ainsi à réduire la solvation du matériau par le solvant d'électrolyte et conduisant à une meilleure tenue en cyclage. L'équipe de M. Yao a comparé les performances électrochimiques de la 1,4-benzoquinone (BQ), 9,10-antraquinone (AQ), et 5,7,12,14-pentacenetetrone (PT). Les résultats ont montré une diminution de la solubilité par l'augmentation de la conjugaison.⁵⁴

D'autre part, les multiples cycles aromatiques permettent une plus grande délocalisation de la charge insérée sur le carbonyle pendant la réduction de l'électrode. Cette propriété confère aux fonctions électrochimiques de l'électrode une meilleure cinétique électrochimique. Les composés polyaromatiques présentent un différentiel d'énergie plus faible entre l'orbitale moléculaire LUMO et HOMO. La réduction de l'espace entre ces deux bandes d'énergie confère une plus grande conductivité électronique au matériau.⁵⁵ Sur cette base, une grande variété de dérivés de quinone polyaromatique ont fait leur apparition dans la littérature.^{56,57}

Le choix des atomes qui constituent la molécule peut s'avérer être une étape clef dans les performances électrochimiques des quinones. Leur potentiel électrochimique est relativement faible par rapport à celui du lithium (entre 2 et 3V). Il est possible d'augmenter le potentiel de ce type molécules en optimisant la structure moléculaire du matériau actif de l'électrode. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes recensées dans la littérature. L'introduction d'hétéroatomes tel que S, N, O au sein de la structure aromatique est un bon moyen d'y parvenir. L'étude réalisée par l'équipe de Jun Chen à partir de dérivée de l'antraquinone⁵⁸, a montré une relation linéaire du potentiel électrochimique des électrodes en fonction de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire non-occupée (LUMO) calculée par

DFT tel que anthraquinone (AQ) (2.27 V) < benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-4,8-dione (BDTD) (2,52 V) < benzofuro[5,6-b]furan-4,8-dione (BFFD) (2,61 V) < pyrido[3,4-g]isoquinoline-5,10-dione (PID) (2,71 V) (**figure 18 a et b**). Pour des poids moléculaires relativement similaires, l'augmentation du potentiel permet d'atteindre des densités d'énergie plus élevées. De plus, la présence d'hétéroatome au sein de la structure aromatique facilite la diffusion des ions lithium à l'état solide sein de l'électrode. Ceci est un excellent moyen d'obtenir une meilleure stabilité en cyclage, densité de puissance et densité d'énergie de l'électrode (**figure 18, c**).

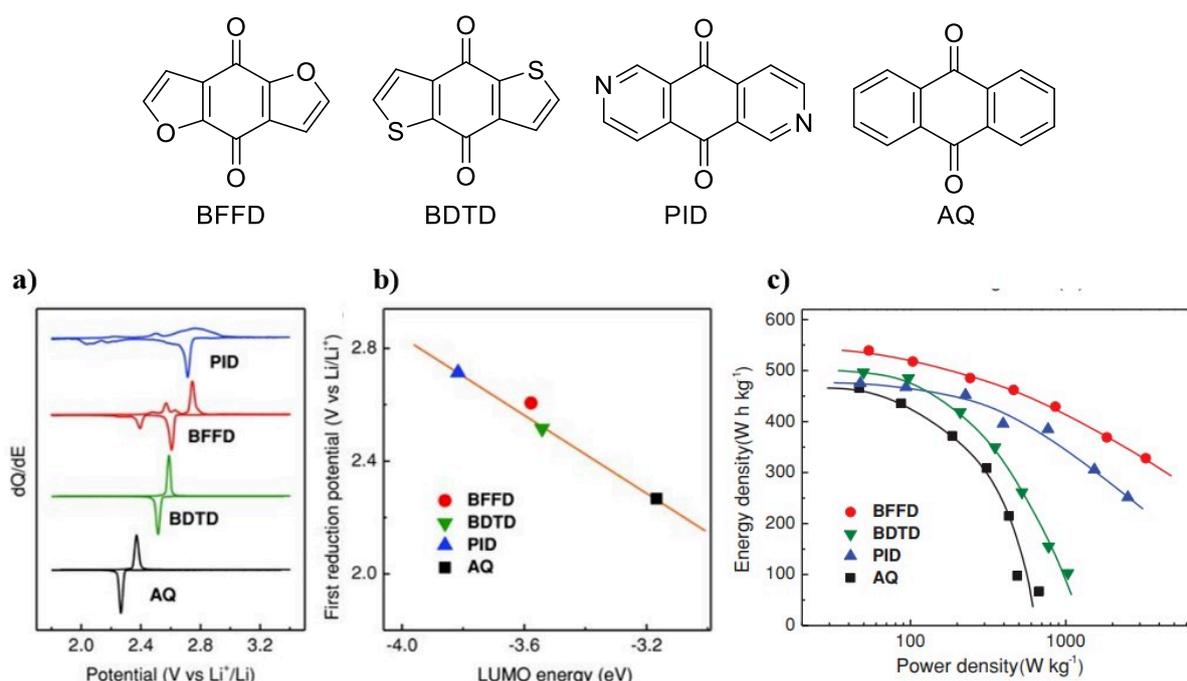


Figure 18 : a) Potentiel électrochimique de dérivés d'antraquinone (V vs Li⁺/Li⁰) b) corrélation entre le potentiel électrochimique de première réduction et la LUMO calculée des dérivés d'antraquinone c) Comparaison des densités d'énergie spécifiques et des densités de puissance spécifiques des cellules.

A.7. Les Anhydrides / imides

En 2007, Han *et al.* sont les pionniers dans l'utilisation d'anhydrides en tant qu'électrodes organiques pour les batteries lithium-ion⁵⁹ avec l'utilisation du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA). Une capacité spécifique de 120 mAh.g⁻¹ a été obtenue, néanmoins une importante dissolution du matériau limite son utilisation. Après 90 cycles, une capacité spécifique de 50% de la capacité spécifique a été conservée. D'après les auteurs de cette étude, la dissolution et la faible conductivité électronique du PTCDA sont à l'origine des mauvaises performances électrochimiques observées. Une autre étude

comparative de divers anhydrides dont NTCDA, PTCDA, NAD et SAD confirme ces observations, la réduction par un électron entraîne la dissolution du matériau dans l’électrolyte. Ce phénomène parasite s’accompagne d’une précipitation du matériau sur l’électrode négative (lithium métal).⁶⁰ Il est néanmoins intéressant de constater que la taille du cœur aromatique joue un rôle prépondérant dans la tenue en cyclage de la cathode par réduction de la solubilité.

Par ailleurs, les composés d’anhydride aromatique ont suscité un intérêt particulier depuis la découverte du phénomène de superlithiation de ce type de composés en 2012.⁶¹ Dans cette étude, Han *et al.* ont mis en lumière un processus d’insertion d’une importante quantité de lithium sur une plage de potentiel inférieure à 1V sur le NTCDA. L’insertion de 14 électrons au sein de la structure induit une capacité spécifique de 1800 mAh.g⁻¹ lorsque le potentiel descend à 0,001V vs Li⁺/Li⁰ (**figure 19**). Ceci signifie que chaque cycle aromatique du NTCDA peut accueillir 6 ions lithium et former des complexes tels que C₆Li₆. Ce processus de superlithiation a été observé sur d’autres composés aromatique tel que le PTCDA (1925 mAh.g⁻¹), le téréphtalate de dilithium (Li₂-TP), dilithium benzènedipropiolate (Li₂-BDP).⁶² Le mécanisme de superlithiation reste néanmoins non élucidé. Lee *et al.* ont établi la relation de superlithiation avec les ligands aromatiques dans le cas de complexe organométallique grâce à des méthodes de spectroscopie d’absorption des rayons X et les analyses RMN à l’état solide.⁶³ Néanmoins malgré des capacités exceptionnelles, la faible réversibilité et la grande polarisation induite limitent considérablement l’applicabilité de cette approche.⁶⁴

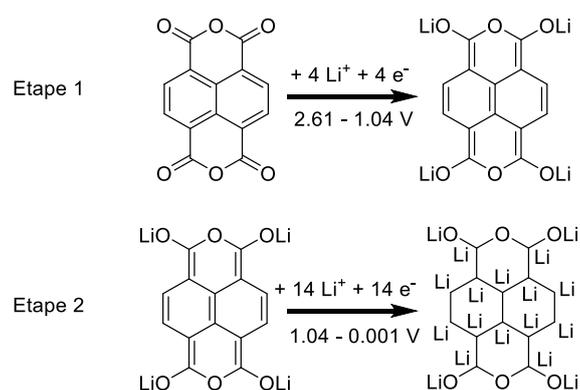


Figure 19 : Proposition de Mécanisme pour la superlithiation du NTCDA.

La diversité des composés de type anhydride aromatique demeure limitée, toutefois ces derniers sont aisément modifiables par une simple réaction de condensation avec des amines. Cette approche permet d’offrir un large panel de composés diimides électroactifs. Le remplacement de l’atome d’oxygène par un atome d’azote ouvre ainsi une opportunité de substitution qui pourrait impacter les propriétés électrochimiques.

La solubilité pendant le cyclage étant un problème récurrent pour ce type de molécule, l’introduction de deux fonctions acides carboxyliques permet de diminuer ce phénomène. L’équipe de Medabalmi a réalisé la synthèse de *N,N*-bis(glyciny)pérylène diimide par condensation du PTCDA et de la glycine.⁶⁵ De par la polarité des fonctions acides carboxyliques présent sur la glycine, la solubilité de l’électrode dans l’électrolyte a été considérablement diminuée. La tenue en cyclage a par conséquent été très nettement améliorée. L’électrode a conservé 64 % de sa capacité théorique après 2 000 cycles avec une efficacité coulombique de près de 100 %. La même stratégie a été adoptée avec un substituant d’acide benzoïque avec les travaux de Bhosale démontrant que le traitement par réduction chimique de l’acide carboxylique par de l’hydrazine permet d’améliorer la cinétique électrochimique ainsi que la conductivité de l’électrode.⁶⁶

Il est aussi possible d’introduire de nouvelles fonctions électroactives sur ce type de composés. La dimérisation du PDI ainsi que l’introduction de nouvelles fonctions imides *via* une réaction de Diels-Alder a permis à l’équipe de Li *et al.* de synthétiser le BPTI (**figure 20**). Ce composé peut échanger jusqu’à 6 lithiums par molécule.⁶⁷ Les nouvelles fonctions imides insérés dans « la région de baie » du pérylène peuvent échanger 2 ions lithium à un potentiel plus faible à 1,9 V. De plus, le poids moléculaire de ce composé est de 1687 g.mol⁻¹ ce qui limite la capacité spécifique à seulement 98 mAh.g⁻¹. Cette approche fût aussi utilisée pour augmenter la capacité spécifique du PTCDA en réalisant une réaction de Diels-Alder avec de l’anhydride maléique.

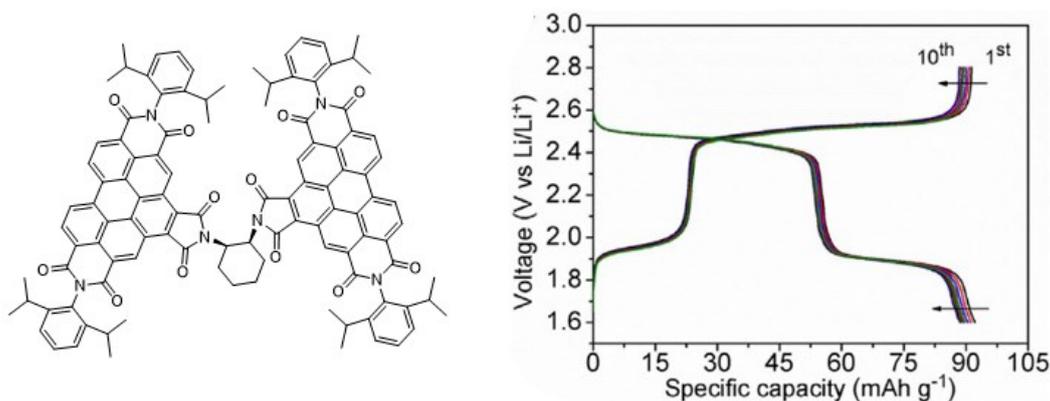


Figure 20 : Courbes galvanostatique de l’électrode de BPTI pendant les dix premiers cycles (vs Li⁺/Li⁰).

Dans l’étude de l’équipe du professeur M. Lin⁶⁸, l’extension verticale du système polyaromatique de différents diimides modifie les performances de cinétique électrochimique. En effet, l’élargissement de la conjugaison stabilise la charge radicalaire induite par la réduction

du matériau ce qui améliore grandement les performances de vitesses de réactions électrochimiques. Le térylène diimide (TDI) présente une meilleure rétention de capacité que ses homologues naphthalène et pérylene lorsqu’un haut régime de courant est appliqué à la cellule électrochimique (**figure 21**). Après 60 cycles, le TDI a conservé une meilleure capacité spécifique que le PDI qui lui-même s’est montré moins soluble que le NDI. Néanmoins, l’introduction de nombreux atomes ne participant pas directement au stockage d’énergie peut aussi devenir un facteur problématique pour la densité énergétique de l’électrode ($C_{\text{théorique}} \text{TDI} < \text{PDI} < \text{NDI}$). En outre, l’augmentation de la taille du cœur polyaromatique entraîne une augmentation des interactions π, π entre les molécules, ceci limite les phénomènes de solvation des molécules par l’électrolyte améliorant ainsi la stabilité de l’électrode au cours du cyclage.

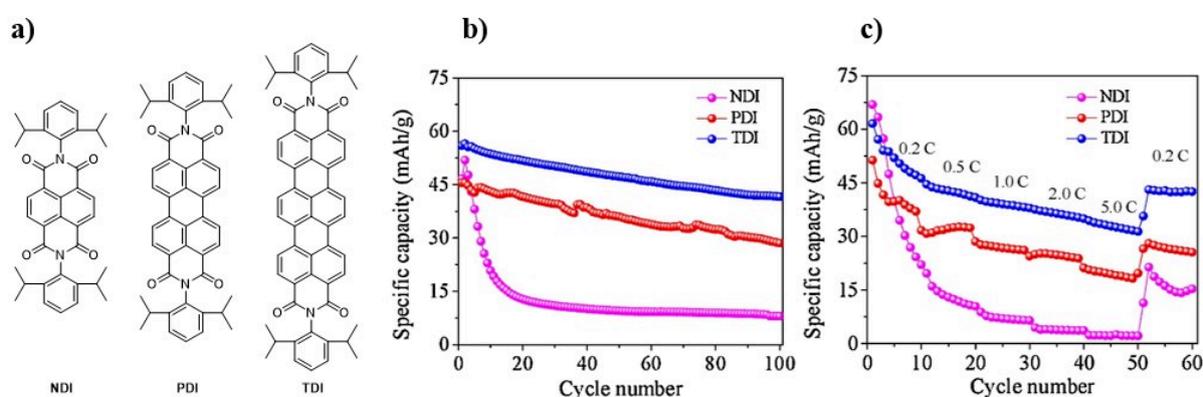


Figure 21 : a) tenue en cyclage des diimides à 1 C b) performances de cyclage à une densité de courant de 0,2 C, 0,5 C, 1,0 C, 2,0 C et 5,0 C.

Le potentiel électrochimique des électrodes est directement lié au niveau de la LUMO. Il est possible de modifier son niveau d’énergie par l’introduction de substituants électrodonneurs ou électroattracteurs sur le cœur aromatique lié aux fonctions électroactives. L’introduction d’un groupement électroattracteur ou électrodonneur induit une perturbation de la densité électronique. Un groupement électroattracteur (CN, Br) diminue le niveau d’énergie de LUMO qui se traduit par une augmentation du potentiel de réduction (**figure 22**).⁶⁹ A l’inverse, des groupements donneurs d’électrons auront tendance à diminuer le potentiel comme l’a démontré Vadehra *et al.* sur une série de naphthalène diimide.⁷⁰ Les potentiels des NDI synthétisés varient de 2,3 à 2,9 V vs Li^+/Li^0 .⁶⁴ Il y a donc un effet direct des groupements liés au cycle aromatique avec les fonctions électrochimiques sur le potentiel d’activité redox.

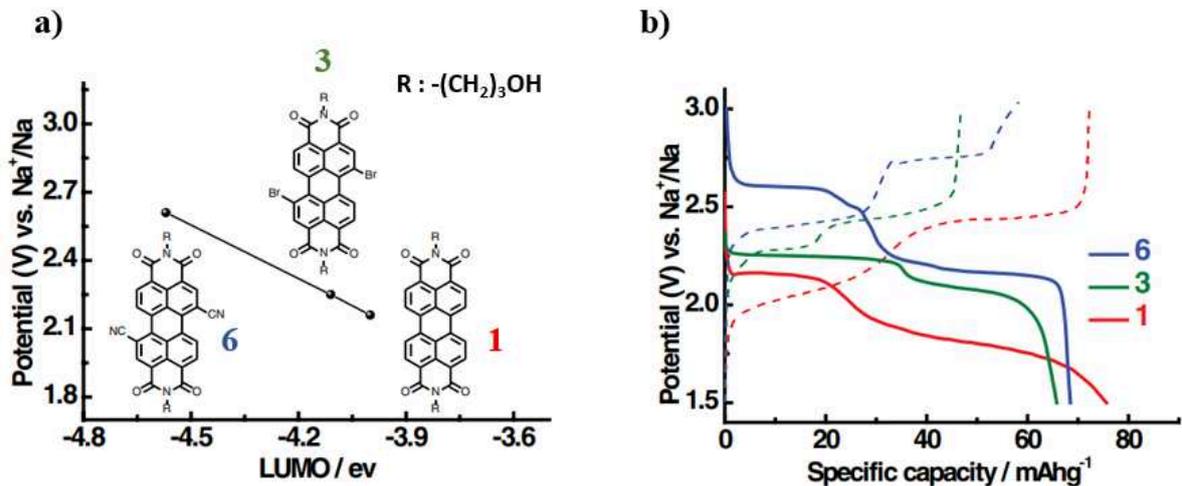


figure 22 : a) potentiel de réduction du premier cycle en fonction de la LUMO calculée (vs Na⁺/Na) b) profil de charge-décharge des PDIs à un régime de C/4.

Malgré des densités énergétiques très intéressantes, les petites molécules telles les quinones, les anhydrides et les imides sont très sujettes à la solvation par l'électrolyte induisant une diminution progressive de la capacité au cours des cycles. Les recherches se sont alors tournées vers deux différents axes : la polymérisation des monomères ou la formation de sel organique.

A.8. Les polymères type polycarboyles

Les polymères utilisés en tant que matériau d'électrode organique sont généralement synthétisés par oxydation chimique, par polymérisation électrochimique ou par polycondensation.⁷¹

En 1986, Foos *et al.* ont élaboré la première électrode à base de polybenzoquinone.⁷² Cette électrode montre une capacité extrêmement limitée avec seulement 0,5 e⁻ échangé sur une plage de potentiel allant de 1,5 à 4 V, ainsi qu'une mauvaise tenue en cyclage. Les auteurs attribuent ces mauvaises performances à un manque d'optimisation dans la formulation de l'électrode. Song *et al.* ont développé une électrode *via* la polymérisation de l'antraquinone (P14AQ).⁷³ Cette électrode peut échanger 2 électrons par motif, soit une capacité théorique maximale de 260 mAh.g⁻¹. Une excellente stabilité de cyclage à un régime de courant 1C et 2C a été obtenue, avec respectivement 248 et 235 mAh.g⁻¹. La bonne cinétique électrochimique du matériau est attribuée au fort degré de conjugaison du matériau puisque chaque unité de monomère d'antraquinone étant conjugué aux autres, la délocalisation des charges est donc plus importante. Il est aussi possible de réaliser la polymérisation des monomères par introduction de pont de méthylène,⁷⁴ d'imines,⁷⁵ d'éther ou soufre.⁷⁶ Cette méthode permet aussi d'élargir la

conjugaison à l'ensemble du polymère, améliorant ainsi les performances de cyclage, de cinétique électrochimique et de conductivité électronique de l'électrode.

En 2007, le groupe de Sun a étudié un polymère de PTCDA obtenue par traitement thermique à haute température en présence de soufre⁵⁹. Une meilleure stabilité de l'électrode a été obtenue avec une bonne rétention de capacité de 131 mAh.g⁻¹ à un régime de 100 mAh.g⁻¹ après 250 cycles. Ces performances n'ont pas été obtenues avec le monomère puisqu'après 90 cycles, 50% de la capacité spécifique a été perdue. Ce différentiel de stabilité des électrodes fût attribué à l'insolubilité du polymère pendant le cyclage dans l'électrolyte contrairement au monomère. Par ailleurs, les mesures de conductivité électrique relevées semblent indiquer une conductivité plus élevée pour le polymère. La résistivité électrique du PTCDA sur une courbe I-V est de $4.6 \times 10^9 \Omega$ tandis que son homologue de polymère soufré est de $1.5 \times 10^3 \Omega$. La conductivité électrique du polymère a été considérablement améliorée par rapport à celle du monomère. Par l'intermédiaire de l'empilement π - π entre les molécules de PTCDA, une conductivité électrique peut être apportée. Dans leur étude, le groupe attribue cela à un chemin de conductivité supplémentaire apporté par les ponts thioether, augmentant le degré de conjugaison favorisant ainsi la conductivité électrique.

Les dianhydrides sont des candidats intéressants pour la synthèse de matériaux d'électrode stables. En effet, ils peuvent être facilement polymérisés par une simple étape de polycondensation avec des amines primaires. Il en résulte la formation de polyimide très peu soluble dans les solvants d'électrolytes. De nombreux polyimide ont vu le jour par cette méthode de polymérisation. En 2010, le groupe de Zhan fut le premier à rapporter une gamme de polyimide en tant qu'électrode positive pour les batteries Li-ion.⁷⁷ Les polymères ont été obtenus à partir de pyromellitique dianhydride (PMDA) et de naphthalène dianhydride (NTCDA). Un potentiel électrochimique de 2,0 V (vs Li⁺/Li⁰) a été obtenu pour les pyromélitiques tandis qu'un potentiel de 2,35 V (vs Li⁺/Li⁰) a été obtenu pour les dérivés de naphthalène. Les calculs DFT associés aux énergies LUMO des deux cœurs polyaromatiques montrent une augmentation de la valeur de l'affinité électronique (EA) du naphthalène en comparaison à celui du pyromélitique. Une affinité électronique plus large signifie une meilleure « oxydabilité » de la molécule et donc un potentiel de réduction plus élevé. De même, une HOMO plus élevée indique un potentiel d'ionisation moins élevé, donc une meilleure réductibilité. Par ailleurs, l'écart d'énergie entre les deux orbitales est associé à la conductivité électronique du matériau, lorsque celui-ci se réduit, la conductivité augmente. Il y a donc un accroissement de la conductivité électrique du cœur avec l'augmentation de sa taille (**figure**

23). Il est donc possible de moduler les performances électrochimiques grâce à l’extension de la conjugaison de la charge durant la réduction du matériau. Une autre étude montre qu’il est aussi possible de modifier les propriétés mécaniques du polymère en changeant la chaîne séparant les motifs. L’introduction de chaîne PEO entre les cœurs de pyromellitique ou de naphthalène permet de s’affranchir de liant lors de la fabrication de l’électrode et donc d’améliorer la densité énergétique de l’électrode.⁷⁸

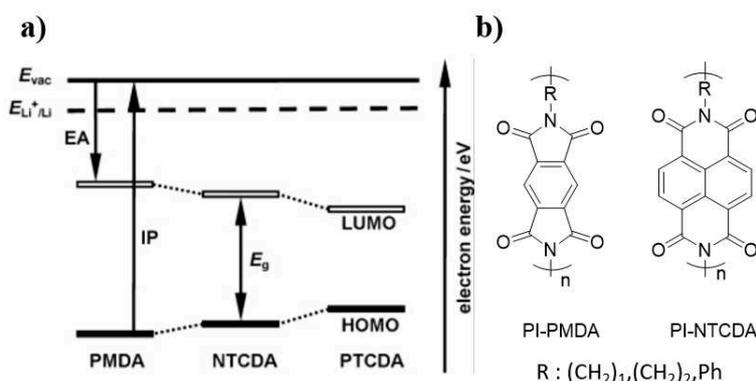


Figure 23 : Diagramme du niveau d'énergie des trois dianhydrides. E_{vac} : niveau d'énergie des électrons dans le vide, IP : potentiel d'ionisation, EA : affinité électronique, E_g : écart entre les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO.

Dans la même optique d'améliorer les performances des polyimides et de réduire la solubilité du matériau actif, des polyimides basés sur des noyaux type pérylène ont vu le jour. L'équipe de Sharma *et al.* a réalisé la synthèse de 3 polyimides basés sur un motif de pérylène.⁷⁹ Les polymères ont été synthétisés par polycondensation avec de l'hydrazine (HP), de l'éthylène diamine (EDP) ainsi que de l'urée (UP). Les polymères ont montré une meilleure stabilité électrochimique que le monomère de PTCDA permettant ainsi de conserver 110, 80 et 130 mAh.g⁻¹ après 50 cycles. En outre, l'introduction d'une nouvelle fonction carbonyle sur la chaîne a permis d'accéder à une capacité supplémentaire ce qui suggère que le carbonyle ajouté est électroactif pendant le cyclage et contribue donc au stockage (**figure 24**).

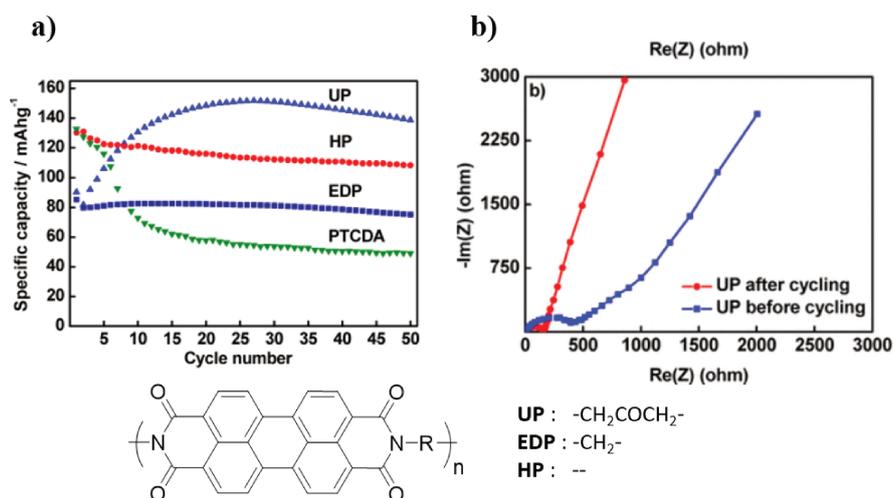


Figure 24 : a) Courbes de cyclages des différents PDIs et du PTCDA b) étude de la résistivité du PDI-UP avant et après cyclage par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Il est connu que la polymérisation est une méthode efficace pour réduire la solubilité des matériaux actifs dans le solvant de l'électrolyte. Néanmoins, les polymères présentent aussi de nombreux inconvénients, leur cinétique électrochimique est généralement plus faible, la vitesse de transport des charges est diminuée induisant une polarisation plus importante du matériau durant le cyclage dû à un effet isolant du polymère.⁸⁰ De plus, un mauvais contact avec l'électrolyte peut diminuer la capacité et certaines zones du polymère sont sujettes à des phénomènes d'agrégation, rendant plus difficile l'accès aux zones électroactives. Par ailleurs, la conductivité électronique des polymères est généralement plus faible que leurs homologues monomériques.

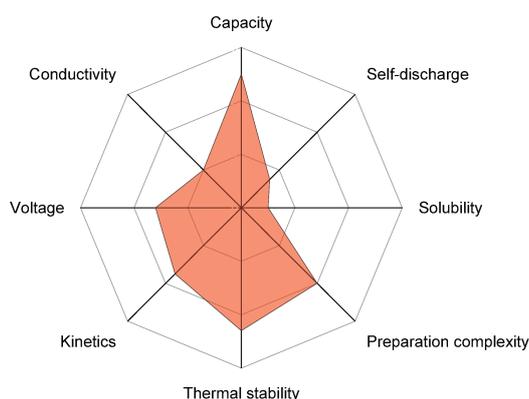


Figure 25 : propriétés fondamentales des électrodes de polymère de type quinone.

A.9. Les sels organiques

L’ajout d’une espèce ionique au sein de la charpente moléculaire est un moyen efficace pour réduire la solubilité d’une molécule dans un solvant organique. Au sein des batteries lithium-ion, elle est généralement associée au lithium mais peut aussi l’être avec d’autres éléments chimiques, tels que le sodium, le magnésium ou encore le potassium... De nombreuses recherches ont permis de synthétiser des molécules insolubles incluant des fragments ioniques de type énolate, sulfonate ou carboxylate. La polarité apportée par ces fonctions diminue la solvation de l’électrode dans un solvant d’électrolyte. Dans la littérature, il a été reporté diverses méthodes de préparation de ces matériaux d’électrode organique lithiés : La neutralisation chimique, la réduction chimique ou la réduction électrochimique.⁸¹

Le premier sel organique pour une application de stockage de l’énergie a vu le jour en 2008 par Poizot et ses collègues⁸² avec une étude portant sur un oxocarbonate lithié $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ synthétisé à partir d’un précurseur naturel, le myo-inositol, présent dans les plantes sous forme d’hexaphosphate. Une capacité spécifique de 580 mAh.g^{-1} correspondant à un échange de 3,5 électrons a été obtenue, et une bonne capacité a été conservée même à un régime de 1C. La densité gravimétrique calculée pour ce matériau le rend compétitif face à des matériaux minéraux commerciaux tels que le LiFePO_4 ou le LiCoO_2 . Inspirées par ces précédents travaux, les formes $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$ et $\text{Li}_6\text{C}_6\text{O}_6$ ont été étudiées. La réduction de $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ en $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$ se situe à un potentiel électrochimique de 2,7 V (vs Li^+/Li^0) tandis que la réduction de $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$ en $\text{Li}_6\text{C}_6\text{O}_6$ se situe quant à elle à 1,45 V. L’utilisation de cette molécule à l’électrode positive et négative a même permis d’élaborer la première cellule entièrement organique avec le couple d’électrode $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6/\text{Li}_6\text{C}_6\text{O}_6$.

Par la suite, de nombreux travaux se sont intéressés à la modulation du potentiel redox des sels organiques par ingénierie moléculaire. L’acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (H_4 -*p*-DHT) est une molécule modèle qui a été très étudiée, la version lithiée étant électroactive à un potentiel en réduction de 2,6 V vs Li^+/Li^0 . Bien que ce potentiel reste modeste au regard des références du domaine, un point intéressant est que la position du groupement carboxylate joue un rôle majeur sur le potentiel électrochimique du matériau. En effet, le passage de la Li_4 -*p*-DHT à Li_4 -*o*-DHT induit un gain en potentiel de +300 mV vs Li^+/Li^0 (figure 26).¹⁵

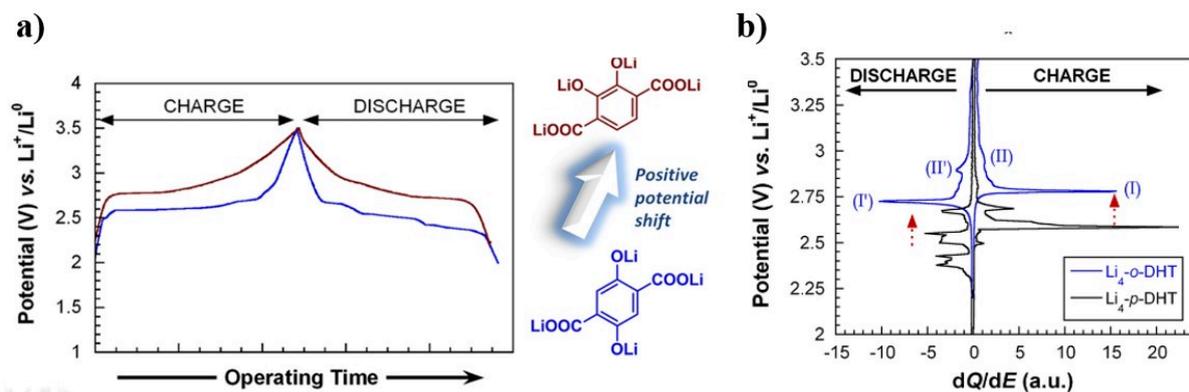


Figure 26 : superposition des courbes électrochimiques du $\text{Li}_4\text{-}o\text{-DHT}$ et $\text{Li}_4\text{-}p\text{-DHT}$.

Outre l’isomérisation de position, il a été montré récemment l’existence d’une nouvelle conformation structurale du $\text{Li}_4\text{-}o\text{-DHT}$. Cette dernière provoque aussi une montée du potentiel redox.⁸³ En effet, en changeant la méthode de synthèse précédemment utilisé pour l’obtention du $\text{Li}_4\text{-}o\text{-DHT}$, qui consistait à réaliser une réaction de rétro-Kolbe–Schmitt à partir du $\text{H}_4\text{-}o\text{-DHT}$, il est possible d’obtenir la forme $\text{Li}_3\text{H-}o\text{-DHT}$, qui, de par la formation d’une liaison hydrogène intramoléculaire conduit à une structure nouvelle à l’état solide. Une fois réduite en $\text{Li}_4\text{-}o\text{-DHT}$, le matériau prend une conformation différente (phase β) de celle obtenue par la voie de synthèse classique. Les résultats électrochimiques ont montré que la phase β présente un potentiel électrochimique plus élevé que la phase α de 240 mV vs Li^+/Li^0 , même si ce changement structural induit une hausse de la polarisation du matériau (figure 27).

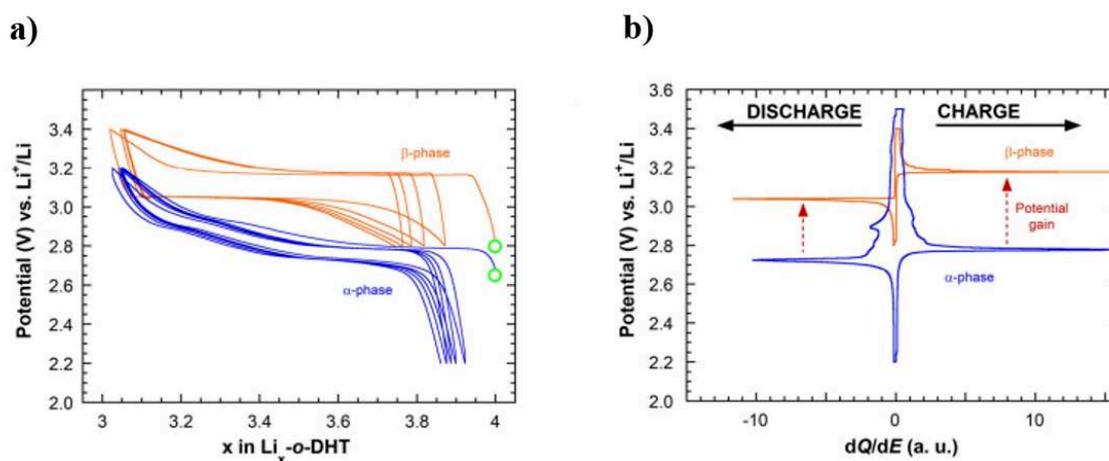


Figure 27 : a) superposition du potentiel électrochimique des deux polymorphes de $\text{Li}_4\text{-}o\text{-DHT}$ b) superposition des potentiels électrochimique en fonction du différentiel des courbes de capacités.

Mis à part les carboxylates, une autre fonction a été étudiée, les sulfonates lithiés (SO_3Li). L’intérêt de cette fonction est double puisque d’une part la charge rend le composé

insoluble mais d’autre part l’effet électronique de ce groupement sur le noyau provoque une nette augmentation du potentiel jusqu’à 3,1 V.⁸⁴ Ceci résulte du fait que les groupements sulfonate sont de meilleurs attracteurs d’électrons que ne le sont les groupements carboxylates.

La seconde voie a mis en évidence la relation entre la nature du cation et le potentiel électrochimique de l’électrode. Dans son étude, le groupe de P. Poizot a étudié l’influence de la nature du cation sur les performances électrochimiques de la Li_2M_2 -*p*-DHT.⁸⁵ Les atomes d’oxygène induisent un effet inductif donneur -I sur le cycle aromatique de la molécule. Cet effet inductif diminue le potentiel électrochimique de l’électrode. Cependant, il est possible de réduire leurs effets inductifs en changeant la nature du cation « spectateur ». Plus un cation sera électronégatif, plus l’interaction entre le cation et le groupement carboxylate sera forte, moins il y aura d’effet inductif donneur. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel électrochimique du matériau. Ainsi, le remplacement du lithium par le magnésium a permis un gain de + 900 mV (**figure 28**).

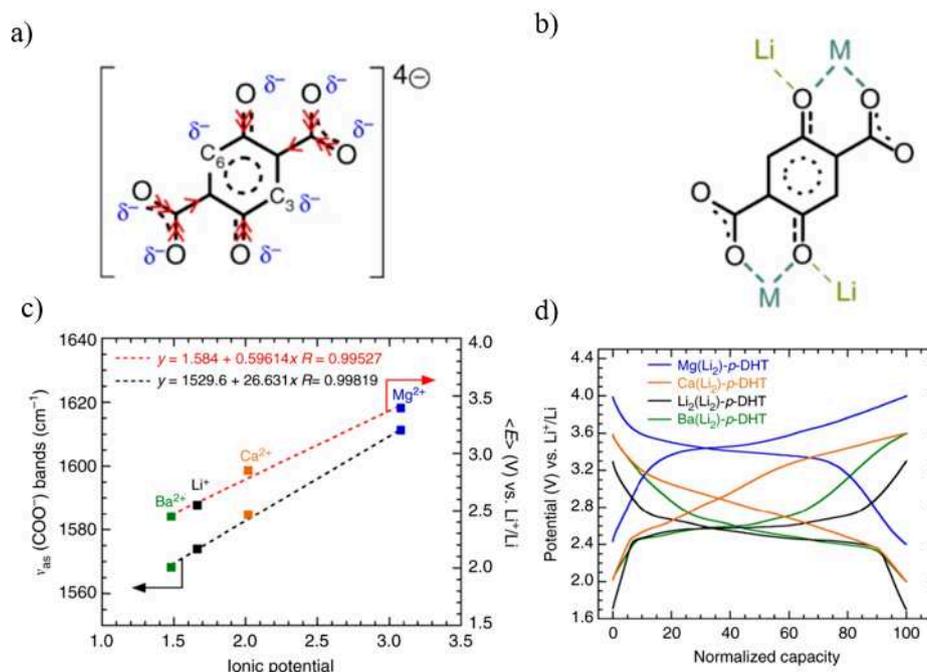


Figure 28 : a) Effet inductif donneur -I appliqués par les atomes d’oxygène des groupements phénolate et carboxylate dans le *p*-DHT b) illustration de la chélation entre le ligand tétranionique et les contre-ions métalliques c) corrélation entre les modes de vibrations antisymétrique des groupements carboxylates et le potentiel électrochimique ainsi que le potentiel ionique d) courbe du second cycle électrochimique de chaque sel organique à C/5.

L’intérêt des groupements carboxylates par rapport aux sulfonates, est qu’ils sont particulièrement connus pour présenter une activité électrochimique à bas potentiel (0,7 V vs Li⁺/Li⁰). Ils sont donc de bons candidats en tant qu’électrodes négatives. La molécule Li₂Mg₂-*p*-DHT présente donc une activité électrochimique à haut potentiel ainsi qu’à bas potentiel, ce qui a permis de réaliser une cellule électrochimique entièrement organique de 2,5 V à partir de ce matériau.

B. Les défis à relever des électrodes organiques

Nous venons de voir que les composés organiques sont de bons candidats pour être intégrés dans des systèmes de stockage. Il est aussi intéressant de noter que les composés organiques peuvent apporter des performances complémentaires par rapport aux métaux, mécaniques par exemple. En effet, des propriétés de flexibilité peuvent être obtenues permettant ainsi le développement de nouveaux appareils nécessitant des contraintes mécaniques particulières, offrant ainsi un large panel d’applications à ce type de technologie. Toutefois, ces aspects intéressants sont à mettre en relief avec les trois principaux problèmes dont souffrent la plupart des électrodes organiques. Le premier est lié à la solubilité de l’électrode pendant le cyclage. Ce verrou a été levé avec succès par optimisation de l’électrolyte, l’utilisation d’un sel organique ou par polymérisation du matériau actif, offrant une plus grande stabilité pendant le cyclage. Le second est lié à la nature même des molécules organiques, elles ont une faible densité volumétrique. En effet, les molécules organiques ont généralement des densités volumétriques inférieures à 2 g.cm⁻³ ce qui est considérablement inférieur au LiCoO₂ (5.1 g.cm⁻³) ou LiFePO₄ (3.6 g.cm⁻³). Par conséquent, le volume occupé par les électrodes organiques serait le double de leurs homologues inorganiques pour une capacité spécifique similaire. En revanche, les capacités théoriques gravimétriques de certains matériaux organiques sont considérablement plus élevées, ce qui les rend compétitifs avec les électrodes inorganiques d’un point de vue massique. Et le dernier frein, de loin le plus problématique, puisqu’il s’agit de la faible conductivité électronique des matériaux actifs d’électrode. En effet, la plupart des composés organiques sont des isolants, ce qui implique que pour pallier le manque de conductivité électrique, une quantité importante d’additif conducteur (généralement entre 20 de 80 %) (**tableau 1**) est nécessaire pour obtenir des performances satisfaisantes. Bien que la forte quantité d’additif ouvre la voie vers des cinétiques électrochimiques très attractives, il affecte considérablement la densité énergétique de l’électrode. A titre d’exemple, l’ajout de 50 % d’additif conducteur dans l’électrode réduit de moitié la densité énergétique.

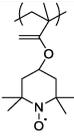
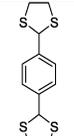
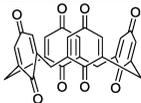
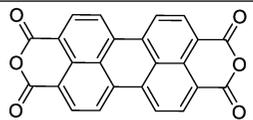
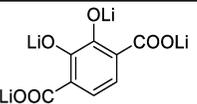
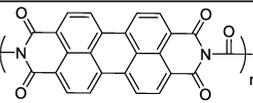
Molécule	Capacité théorique	Capacité spécifique / cycle / courant	Potentiel de réduction	Densité spécifique	Teneur de l'électrode en matériau actif	Capacité de l'électrode	Densité de l'électrode	Ref
	111 mAh.g ⁻¹	77 mAh.g ⁻¹ / 1 à 1 mA.cm ²	3,58 V vs Li ⁺ /Li ⁰	275 Wh.kg ⁻¹	10 %	7,7 mAh.g ⁻¹	27,5 Wh.kg ⁻¹	29
	374 mAh g ⁻¹	300 mAh g ⁻¹ / 11 à 50 mA g ⁻¹	2,4 V vs Li ⁺ /Li ⁰	720 Wh.kg ⁻¹	40 %	120 mAh.g ⁻¹	288 Wh.kg ⁻¹	36
	496 mAh g ⁻¹	221 mAh g ⁻¹ / 100 à 0,5C	2,5 V vs Li ⁺ /Li ⁰	552 Wh.kg ⁻¹	30 %	66,3 mAh g ⁻¹	165 Wh.kg ⁻¹	49
	136 mAh g ⁻¹	86 mAh g ⁻¹ / 100 à 0.1C	2.5 et 2.3V vs Li ⁺ /Li ⁰	206 Wh.kg ⁻¹	60 %	51,6 mAh g ⁻¹	123 Wh.kg ⁻¹	59
	241 mAh g ⁻¹	120 mAh g ⁻¹ /1 à C/10	3,05 V vs Li ⁺ /Li ⁰	366 Wh.kg ⁻¹	66 %	79,2 mAh g ⁻¹	241 Wh.kg ⁻¹	82
	180 mAh g ⁻¹	130 mAh g ⁻¹ / 50 à 50 mA g ⁻¹	2,5 V vs Li ⁺ /Li ⁰	325 Wh.kg ⁻¹	60 %	78 mAh g ⁻¹	195 Wh.kg ⁻¹	79

Tableau 1 : Exemples de performances électrochimiques de matériaux actifs présents dans la littérature. Les capacités et densités énergétiques ont été calculées en considérant la composition des électrodes.

C. Vers l’élaboration d’électrodes organiques sans additif conducteur ?

Comme représentées dans le tableau précédent, les capacités de stockage reportées dans la littérature se basent uniquement sur la proportion d’activité du matériau actif. Les valeurs de capacités indiquées dans les articles correspondent à des capacités spécifiques, propres au matériau actif. Idéalement, il faudrait recalculer cette valeur en prenant en compte la quantité d’additif pour obtenir les capacités de stockage des électrodes. En réalisant ses calculs, nous constatons que les valeurs des capacités des électrodes sont considérablement réduites par la faible teneur en matériau actif. Ces dernières années, une nouvelle alternative, tirant parti des propriétés semi-conductrices ou conductrices des matériaux parfaitement organisés, a vu le jour. Dans certains cas, l’organisation de molécules électroactives dans un système relativement bien cristallisé favorise le transfert d’électrons et dote le matériau organique de propriétés semi-conductrices. En conséquence, la conception d’électrodes à très forte conductivité ou sans additif conducteur supplémentaire est envisageable.

C.1. Li₂-DAnT

- Le Li₂-DAnT (2,5-(dianilino)téréphthalate de dilithium), qui présente une capacité d’électrode de 60 mAh.g⁻¹ à un potentiel d’oxydoréduction de 3,2 V par rapport au lithium, illustre très bien cette approche. Il s’agit d’une électrode p-type qui échange donc des anions. Ce matériau est particulièrement intéressant puisqu’il a montré des performances électrochimiques similaires sans additif carboné avec l’échange d’un électron entre 2,9 et 3,5 V (**figure 29**).⁸⁶ Une hypothèse émise par l’auteur attribue ce comportement à la similarité moléculaire entre le Li₂DAnT et la polyaniline (PANI). Une fois oxydée, la PANI prend la forme de la leucoméraldine qui présente des propriétés conductrices. L’oxydation du Li₂DAnT pendant la charge du matériau créerait ainsi une forme conductrice du monomère.

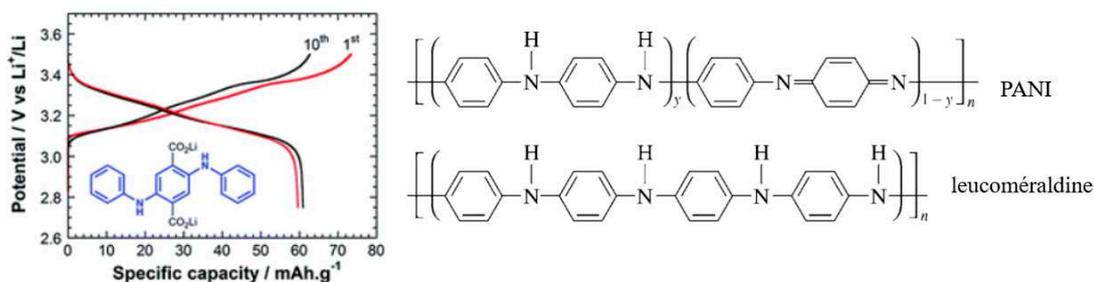


Figure 29 : courbes GCPL du Li₂DAnT sans additif conducteur (vs Li⁺/Li⁰) dans un électrolyte de PC/LiClO₄ à C/20.

C.2. Le complexe à transfert de charge TTF-TCNQ

- Les complexes de transfert de charge (CTC) tels que le célèbre TTF-TCNQ (TetraThiaFulvalen-TetraCyano-p-quinodimethane), actif sans carbone avec une électrolyte aqueux. Fujihara *et al.* ont fabriqué la première électrode sans additif conducteur pour une batterie aqueuse.⁸⁷ Le matériau d’électrode positive est un cocrystal de TTF et de TCNQ. Individuellement, ces molécules sont isolantes mais le mélange des deux molécules induit la création d’une interface conductrice.⁸⁸ Le TTF est par essence une molécule donneuse d’électrons et peut se complexer avec une molécule acceptrice d’électron tel que le TCNQ. Néanmoins, lorsque ces molécules sont respectivement oxydées⁸⁹ et réduite,⁹⁰ elles forment un sel radicalaire conducteur électronique. Ces sels radicalaires sont des molécules présentant une conductivité électrique améliorée par rapport aux molécules vierges (**figure 30**). Dans cette étude, il ne s’agit pas exactement d’un complexe à transfert de charge. Ici, les matériaux sont mélangés par broyage manuel au mortier conduisant à la formation d’un cocrystal. Le mélange obtenu est constitué de grain de TTF et de TCNQ. Le complexe à transfert de charge n’est donc présent qu’à l’interface entre les grains des deux cristaux. La conductivité n’est donc pas présente de façon homogène au sein du matériau. Cette approche permet de combiner les propriétés de conductivité du complexe à transfert de charge ainsi que celles des sels radicalaires lors de la réaction électrochimique. La comparaison des résultats électrochimiques obtenus pour le MCC/TTF/TCNQ montre l’intérêt de cette approche. Sans additif conducteur, l’électrode à couple de cristaux moléculaires (MCC) présente de meilleures performances de charge/décharge que les électrodes à préparées à base de TTF ou de TCNQ seuls.

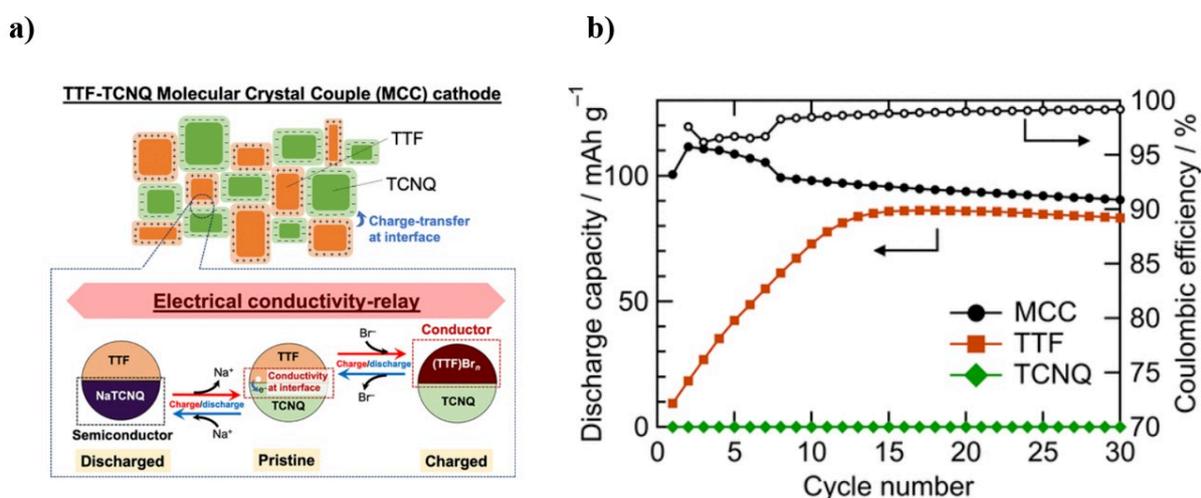


Figure 30 : a) Schéma d’illustration du phénomène de transfert de charge au sein du MCC (TTF/TCNQ) dans une batterie aqueuse contenant un sel de NaBr b) Rétention de la capacité des cathodes de MCC, TTF et TCNQ

C.3. Le 4,8,12-trioxotriangulène (TOT)

- Le 4,8,12-trioxotriangulène (TOT) autoorganisé sur un collecteur de courant, qui permettent d’obtenir une activité redox correcte sans additif au démarrage.⁹¹ Il s’agit d’une molécule discotique fortement conjuguée ayant des propriétés d’autoassemblage par l’intermédiaire des interactions π - π intermoléculaires. L’assemblage crée un système colonnaire induisant une anisotropie de la mobilité des charges le long de colonne. L’organisation moléculaire confère ainsi des propriétés conductrices au matériau (**Figure 31**).

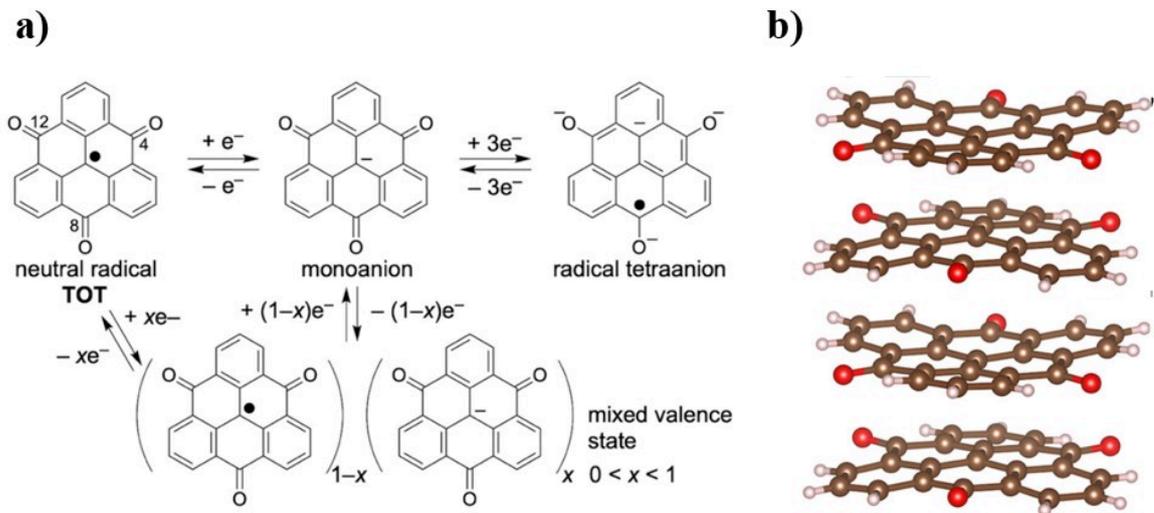


Figure 31 : a) structure de résonances pour les différentes espèces du TOT pendant le cyclage b) Représentation de l’organisation colonnaire du TOT déterminée par cristallographie.

Les précédents travaux de cette équipe ont porté sur l’optimisation de l’électrode à base de TOT.⁹² Une électrode à haute teneur en matériau actif (90%) a été réalisée qui conserve une capacité de 260 mAh.g^{-1} . Au cours de cette étude, ils ont démontré qu’une partie de la conductivité provenait directement du matériau actif. A la suite de ces recherches, ils ont réalisé une électrode par dépôt du matériau actif sur le collecteur de courant par une méthode de dépôt de vapeur chimique (CVD). Cette méthode a le bénéfice de réaliser une électrode sans additif conducteur ni liant apportant des propriétés de flexibilité à la cellule. De plus, la méthode CVD permet d’induire une orientation préférentielle du TOT sur le collecteur de courant en fonction du substrat utilisé. Pour un substrat d’ITO (L’oxyde d’indium-étain), le système colonnaire a une orientation parallèle au substrat dite « Edge-on ». À l’inverse, le graphite favorise une orientation perpendiculaire dite « Face on » au substrat. Les essais électrochimiques ont montré qu’une orientation Edge-on favorise les performances de la cellule

aussi bien en termes de capacité que de vitesse de réaction électrochimique. Des expériences sur des films de différentes épaisseurs (100 nm à 3,4 μm) ont montré que l’augmentation de l’épaisseur du film n’a aucune incidence sur l’orientation Face-on. Néanmoins, la chute de la capacité a été attribuée à un problème de stabilité du matériau actif dans l’électrolyte, induit par la solubilité de ce dernier.

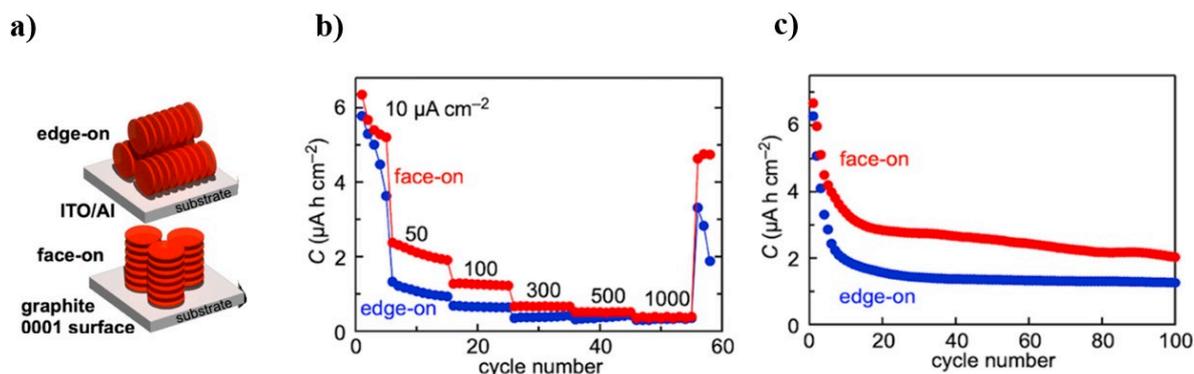


Figure 32 : a) représentation schématique de l’orientation du système colonnaire par rapport au substrat b) Performances électrochimique des électrodes de TOT de film de 100 nm d’épaisseur en orientation edge-on (bleu) et face-on (rouge) avec une densité de courant de 10 à 1000 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ c) Performances électrochimique en cyclage des électrodes de TOT de film de 100 nm d’épaisseur en orientation edge-on (bleu) et face-on (rouge) avec une densité de courant de 10 $\mu\text{A.cm}^{-2}$.

Même si le design de ces composés ne peut pas être appliqué largement (et que l’on ne connaît pas vraiment le potentiel applicatif), le dernier exemple révèle que la conductivité électronique est assurée par l’empilement de molécules riches électroniquement, en un système organisé facilitant la propagation de la charge dans la structure. Ce type d’approche a déjà été largement exploité dans les domaines des transistors organiques à effet de champ (OFET),⁹³ les panneaux photovoltaïque,⁹⁴ ainsi que les cristaux liquides.⁹⁵ Il s’agit à notre connaissance, du seul matériau d’électrode organique sans carbone utilisant ce type de technologie dans le domaine des batteries lithium-ion.

D. Conclusion et ouverture sur la thèse

Les molécules discotiques ont de nombreuses fois été employées en tant que matériau actif pour les batteries lithium-ions tel que le coronène ou le pérylène. Habituellement, les études qui portent sur le noyau aromatique de pérylène visent à améliorer la tenue en cyclage du PTCDA ou des PDIs en limitant leurs solubilités. Afin d’obtenir des performances convenables, ils sont souvent associés avec des quantités importantes d’additif conducteur (environ 30%). Deux

études ont eu pour objectif de réduire la quantité de cet additif sans nuire aux performances électrochimiques.

La première, réalisée par Wu *et al.*, vise à réaliser un mélange homogène par ultrasonication de PTCDA et de nanotubes de carbone (CNT) avec 1 à 10% en poids de CNT.⁹⁶ L’objectif était de rompre les interactions π,π entre les molécules de PTCDA dans le but de créer de nouvelles interactions π,π entre le PTCDA et les nanotubes. Les nanotubes de carbone sont des structures unidirectionnelles pouvant apporter une bonne conductivité électrique au composite. Les tests électrochimiques ont mis en évidence qu’à partir de 5% de CNT, il est possible de conserver une capacité spécifique de 125 mAh.g⁻¹ à un régime de 2C. Bien que ces résultats soient très encourageants, il faut prendre en considération que les électrodes ont été préparées avec une quantité de carbone plus importante. La formulation des électrodes a été réalisée par un mélange du composite avec 10 % d’additif conducteur et 5 % de liant. Par conséquent, la teneur en matériaux actifs de l’électrode n’est en réalité qu’à hauteur de 80 %. Bien qu’elle ait permis de réduire la quantité d’additif conducteur, cette approche consiste à rompre les interactions entre les molécules discotiques, par conséquent elle s’oppose à l’idée qu’une conductivité électrique provient du matériau actif lui-même.

Une deuxième étude est aussi parvenue à réduire considérablement la quantité d’additif conducteur au sein du tetra-lithium pérylène-3,4,9,10-tetracarboxylate (Li₄PTC).⁹⁷ Malgré une pensée commune que les molécules organiques soient peu conductrices, l’équipe de T. Gutel a mis en évidence qu’il n’est pas nécessaire pour le Li₄PTC d’ajouter une quantité conséquente d’additif conducteur. Dans son étude, la quantité d’additif conducteur a progressivement été réduite dans le but d’améliorer la densité énergétique de l’électrode. En abaissant le taux d’additif à 12% de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT), il a été possible de conserver une capacité spécifique proche de 150 mAh.g⁻¹ après 200 cycles. L’étude est allé jusqu’à réaliser une électrode contenant seulement 0,5% de MWCNT, offrant une capacité spécifique de 100 mAh.g⁻¹. Néanmoins il n’a pas été fait mention de l’origine de telles performances avec une quantité d’additif conducteur si faible.

L’objectif de cette thèse repose sur l’hypothèse que le cœur de pérylène est une molécule discotique riche en interactions de type $\pi-\pi$ stacking permettant la formation d’un auto-assemblage en système colonnaire. Les colonnes favorisent l’anisotropie unidirectionnelle des charges conférant ainsi des propriétés conductrices ou semi-conductrices au matériau d’électrode. Par conséquent, cette approche pourrait être un excellent moyen de diminuer le

taux d’additif conducteur au sein des électrodes organiques permettant l’augmentation de leurs densités énergétique pouvant ainsi donner des perspectives commerciales à celles-ci.

Après cet état de l’art, le deuxième chapitre de ce manuscrit porte sur l’étude d’un large panel de dérivés du pérylène diimide (PDI). Leurs performances électrochimiques ont été étudiées en fonction de la teneur en additif conducteur incorporé à l’électrode. Le dérivé PDI ayant obtenu les meilleures performances a été étudié afin d’approfondir notre compréhension des phénomènes mis en jeu pendant le cyclage. Cette étude a abouti sur des perspectives d’élargissement du cœur polyaromatique ou d’externalisation des fonctions oxydo réductrices hors du cœur. Ces aspects seront abordés au sein du chapitre III et IV.

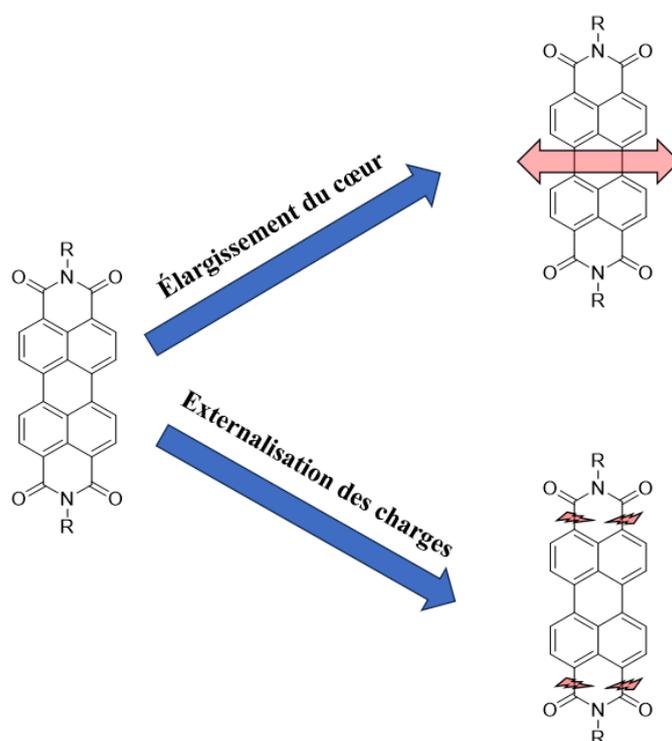


Figure 33 : Représentation schématique des grands axes de recherche développés dans la thèse.

Chapitre II - Etude de l'électrochimie de pérylènes diimides N-substitués

Avec l'objectif d'améliorer la conductivité électrique des matériaux d'électrode organiques, le concept des systèmes colonnaires obtenus par assemblage de molécules discotiques a attiré notre attention car elle permet de construire des édifices supramoléculaires dotés de propriétés semi-conductrices. Du fait que cette propriété ait déjà été exploitée au sein de diverses applications,^{93,94,95} cette approche pourrait être un moyen efficace pour lever le verrou du manque de conductivité des électrodes organiques.

Notre attention s'est portée sur la famille des pérylènes puisque d'une part, le laboratoire a déjà travaillé avec ce composé (Li₄-PTC pour électrode négative⁹⁸) et d'autre part, la modification de ce noyau est bien documentée pour une application en tant que matériau d'électrode positive. En effet, les pérylènes ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le but d'optimiser les performances électrochimiques de celui-ci (tenue en cyclage, capacité spécifique, cinétique électrochimique du matériau) mais dans tous les cas, il est important de préciser que la quantité d'additif carboné ajouté pour faire l'électrode est assez importante (entre 15 et 35%). Ainsi, il n'a jamais été mis en lumière la possibilité pour le noyau d'assurer par lui-même la conductivité électrique au sein du matériau dans une batterie organique même si l'équipe de T. Gutel (CEA Grenoble) montre que la quantité d'additif conducteur peut être abaissée.⁹⁹

A. Synthèse d'une gamme de pérylènes diimides N-substitués

Dans l'optique de déterminer le potentiel applicatif des matériaux colonnaires à base de pérylène, une première série de composés de type diimide a été synthétisée. De nombreux phénomènes tels que l'encombrement stérique, les effets électroniques, les liaisons faibles inter- ou intramoléculaire peuvent engendrer une modification dans l'organisation structurale du matériau. L'organisation colonnaire étant un point central dans cette étude, différents substituants ont été employés comme des chaînes aliphatiques, des aromatiques ou d'autres fragments pouvant impacter les performances électrochimiques.

La synthèse de PDIs est très bien documenté dans la littérature.¹⁰⁰ La conversion du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic acid dianhydride (PTCDA) a été menée par condensation d'une série de différentes amines dans l'imidazole liquide à 180 °C ($T^{\circ}_{\text{fusion}} = 90^{\circ}\text{C}$) pendant une nuit en présence de diacétate de zinc dont le rôle est de catalyser la réaction. L'ensemble des amines utilisées sont commercialement disponibles à l'exception de l'amine conduisant au dérivé **9**, qui a été synthétisées à partir de la diéthylène glycol monoéthyl éther en suivant les conditions décrites dans la littérature (Figure 34).¹⁰¹

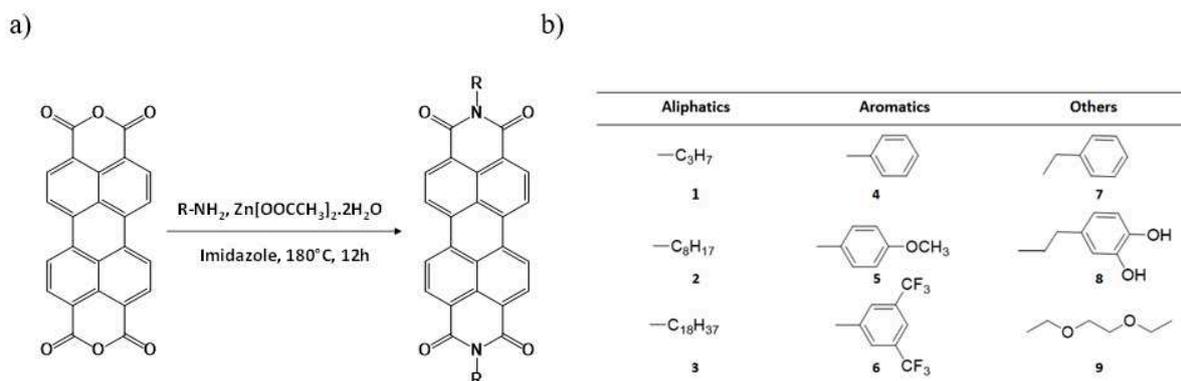


Figure 34 : (a) Synthèse de pérylènes diimides (b) N-substituents utilisés.

L'imidazole, l'acétate de zinc et l'excès d'amine sont aisément éliminés par un lavage abondant du précipité de PDI substitué avec un mélange d'une solution d' HCl_{aq} 2 M et d'éthanol. Les PDIs obtenus présentent une solubilité très faible dans la plupart des solvants organiques, par conséquent la conversion a été vérifiée par spectroscopie infrarouge (figure 35). La signature infrarouge du PTCDA (figure 35) est facilement reconnaissable avec des signaux à 1770, 1740, 1025 cm^{-1} correspondant respectivement à un étirement asymétrique, symétrique de la liaison anhydride $\text{C}=\text{O}$, et d'un étirement de la liaison $\text{OC}-\text{O}-\text{CO}$.¹⁰² Après la synthèse, les bandes de vibrations de ces signaux disparaissent au profit de nouveaux signaux correspondants aux fonctions diimides à 1693, 1652 and 1342 cm^{-1} attribuées respectivement à un étirement asymétrique et symétrique de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et un étirement symétrique de la liaison $\text{C}-\text{N}$.¹⁰³ Il est aussi intéressant d'observer que les liaisons $\text{C}=\text{C}$ du cœur aromatique de pérylène à 1585 et 1590 cm^{-1} demeurent inchangées.

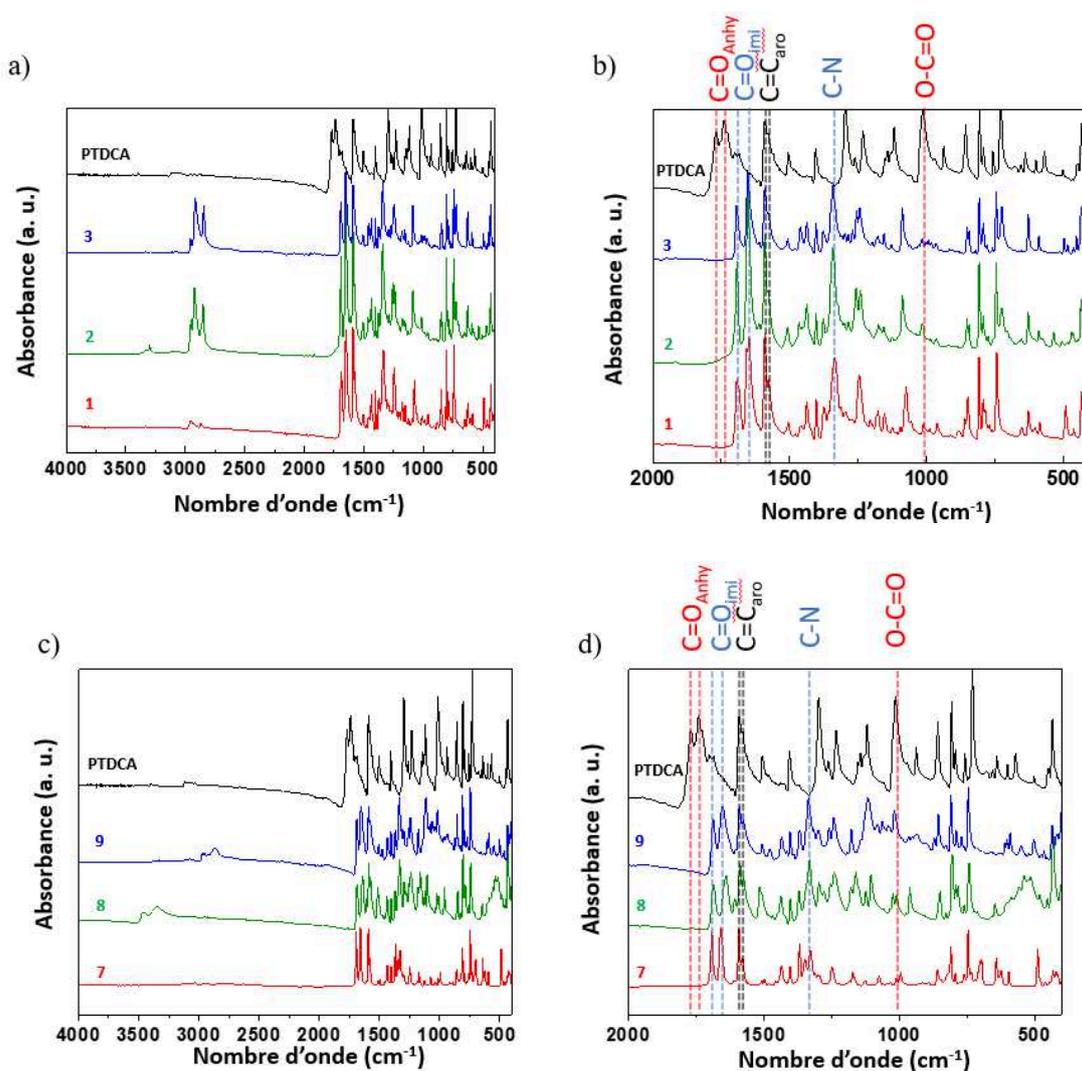


Figure 35 : (a,b) FTIR des PDIs (1/2/3/7/8/9), (c,d) Zoom des régions de 500 à 2000 cm^{-1}

Contrairement aux PDIs aliphatiques 1-3, les PDIs aromatiques (4-6) présentent un manque de réactivité. Ceci s'explique par la délocalisation du doublet non-liant de l'atome d'azote sur le cycle aromatique qui induit une diminution de la nucléophilie. De ce fait, un équivalent de $\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est nécessaire pour obtenir le PDI correspondant.¹⁰⁴ Il est possible d'observer des traces d'anhydride par FTIR sur les composés aromatiques, mais la RMN et la spectroscopie de masse confirment une présence majoritaire des fonctions imides. À la différence des autres PDIs (1-3 et 7-9), un cycle aromatique directement lié à l'atome l'azote de la fonction imide induit un léger décalage de la bande de vibration C-N à 1357 cm^{-1} selon la substitution présente sur le groupement aromatique. Le groupement méthoxy en *para* de l'azote du **PDI-5** ne semble pas perturber la bande de vibration de la liaison C-N. Toutefois, la présence de groupements électroattracteurs $-\text{CF}_3$ en *mé*ta de la substitution azoté de l'imide du **PDI-6** augmente le nombre d'onde à 1381 cm^{-1} . (figure 36 a et b)

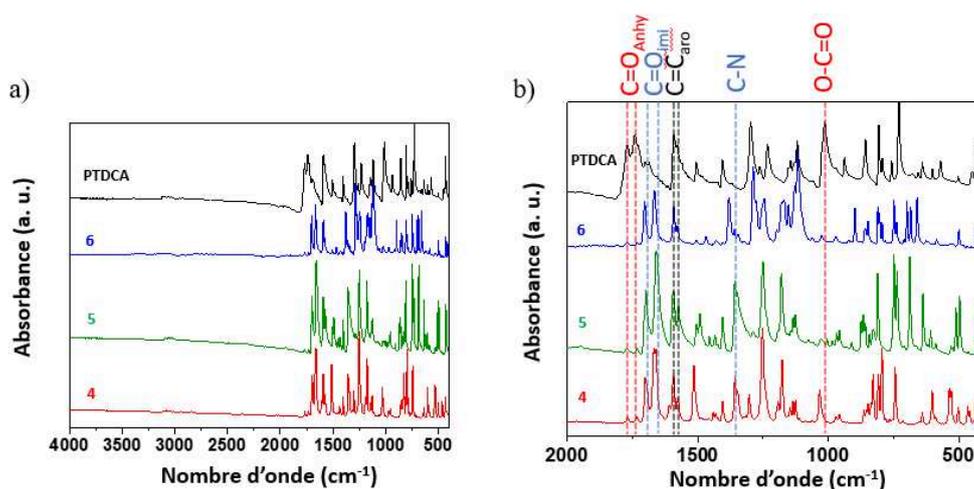


Figure 36 : (a) FTIR des PDIs aromatiques (4/5/6) (b) zoom des région 500 à 2000 cm^{-1}

En complément de la spectroscopie d'infrarouge, des analyses supplémentaires de RMN et de spectroscopie de masses ont été réalisées afin de s'assurer de l'obtention des PDIs (voir partie expérimentale). De par la très faible solubilité des pérylènes synthésés, les analyses RMN ont été réalisées dans l'acide sulfurique deutéré (D_2SO_4). Pour cette même raison, la spectroscopie de masse a été réalisée avec les échantillons à l'état solide par méthode ASAP (Atmospheric Solids Analysis Probe). Elle est généralement utilisée pour les échantillons insolubles dans les solvants. Cette méthode consiste à vaporiser l'échantillon à haute température (650°C) pour ensuite l'ioniser avec une décharge Corona.

B. Résultats électrochimiques

Dans un premier temps, les pérylènes diimides synthésés ont été testés classiquement par cyclage galvanostatique avec limite en potentiel (GCPL). Les électrodes positives composites ont été fabriquées par broyage manuel à partir du matériau actif (PDI) et de différentes quantités d'additif conducteur (Ketjen Black EC-600JD). Les cellules électrochimiques ont été ensuite assemblées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon ($\text{H}_2\text{O} < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$). Les électrodes composites ont été étudiées vis-à-vis du lithium métal qui sert à la fois d'électrode négative et d'indicateur. Un séparateur en fibre de verre (Whatman[®]), imbibé par une solution molaire de LiPF_6 dans un mélange de carbonate d'éthyle (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) 1 : 1 (w/w), sépare les deux électrodes. La masse de matériau actif au sein de l'électrode est comprise entre 8 et 10 mg. Les cellules ont été testées en cyclage galvanostatique à potentiel limité (GCPL) dans une cellule de type Swagelok. Les PDI présentent généralement un potentiel de 2,4 V vs Li^0 , par conséquent la fenêtre de potentiel choisie a été de 1,5 à 3 V (vs Li^+/Li^0). Les résultats de cyclage électrochimique ont été obtenus avec l'application d'un courant permettant

de réaliser une oxydation et réduction en 20 heures (C/20) basé sur le calcul de la capacité théorique de chaque PDI.

- Capacité théorique : $C_{theo} = \frac{n \cdot 26800}{M_w}$

Avec $C_{théo}$ en mAh.g^{-1} , MW (molecular Weight= le poids moléculaire en g.mol^{-1} du matériau actif et n le nombre d'électrons transférés pour chaque motif électroactif (2 électrons/molécule). Dans le cas des pérylène diimides, deux électrons sont généralement échangés (provoquant l'insertion consécutive de deux ions lithium).

- Densité de courant appliquée : $D = \frac{I}{m}$

Avec D en mA.g^{-1} , m la masse de matériau actif en mg et I le courant appliqué en mA.

Afin d'observer la participation du matériau actif dans la conductivité électrique la quantité d'additif conducteur a été graduellement diminuée de 30% à 0% dans la masse totale de l'électrode. Une analyse GCPL de l'additif conducteur seul a été réalisée afin de mieux interpréter les résultats électrochimiques des PDIs (**figure 37**). La participation de l'additif conducteur est de 35 mAh.g^{-1} à un régime de C/20.

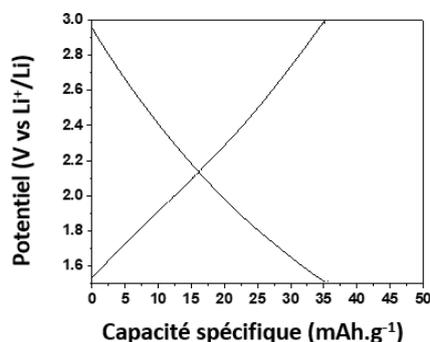


Figure 37 : Cyclage galvanostatique du premier cycle de l'additif conducteur Ketjen Black EC-600JD entre 1,5 et 3 V à un courant de charge C/20.

B.1. Electrode avec 70% de matériau actif

Les matériaux organiques sont considérés comme isolants, par conséquent, de grandes quantités d'additifs conducteurs sont généralement ajoutées. Les tests ont été réalisés dans un premier temps avec 30 % d'additif conducteur correspondant à une participation de $10,5 \text{ mAh.g}^{-1}$. La réactivité électrochimique des pérylènes diimides est déjà très documenté dans la littérature, ils peuvent échanger 2 électrons par molécule de PDI (**figure 38**). La première réduction d'un carbonyle implique la formation d'un anion radicalaire, stabilisé par une

délocalisation sur l'ensemble de la molécule. Cette réduction s'accompagne d'une insertion concomitante d'un ion lithium sur le carbonyle réduit (énolate de lithium). Lors de la deuxième réduction du PDI, le second électron s'apparie avec l'électron célibataire déjà présent sur le PDI, créant un dianion et permettant ainsi l'insertion d'un deuxième ion lithium.

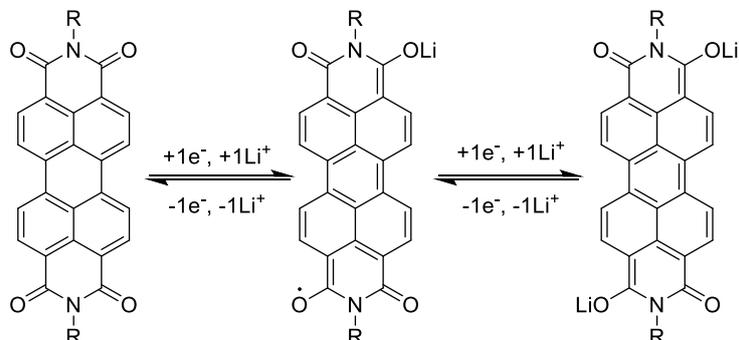


Figure 38 : Mécanisme suspecté de la réactivité électrochimique du PDI.

Lors des expériences, l'ensemble des autres composites ont montrés une capacité de 2 électrons par PDI ce qui est conforme avec la littérature. Seul le **PDI-8** portant un substituant dopamine n'a échangé que 0,5 électron. Ceci peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène intra/intermoléculaires entre les groupements hydroxyles -OH portée par le substituant aromatique avec les carbonyles des fonctions imides C=O. Les liaisons hydrogène perturbent l'insertion des ions lithium pendant la réduction du matériau. La modification de la longueur de la chaîne semble avoir un impact sur le profil électrochimique du PDI. Le **PDI-1** (R = propyl) présente 2 plateaux de potentiel bien distincts (un électron par plateau). Lorsque la taille de chaîne décroît, la démarcation entre ces deux plateaux diminue pour une chaîne intermédiaire **PDI-2** (R = octyle) jusqu'à s'effacer complètement pour le **PDI-3** (R = octadécyle) (**figure 39**). Ce type de comportement s'explique par le fait que l'entropie augmente à mesure que la longueur de chaîne augmente. L'augmentation du désordre créé par la réduction du PDI est donc plus importante pour une chaîne petite qu'il ne l'est avec une longue chaîne. En comparaison avec les substituants aliphatiques, la substitution de l'azote par un groupement aromatique (**PDI-4-6**) présente beaucoup moins de réversibilité lors du premier cycle malgré un potentiel redox similaire. La substitution du cycle aromatique par un groupement électroattracteur (CF₃) pour le **PDI-6** induit un changement du profil électrochimique, un seul plateau correspondant aux deux électrons est obtenu dans ce cas.

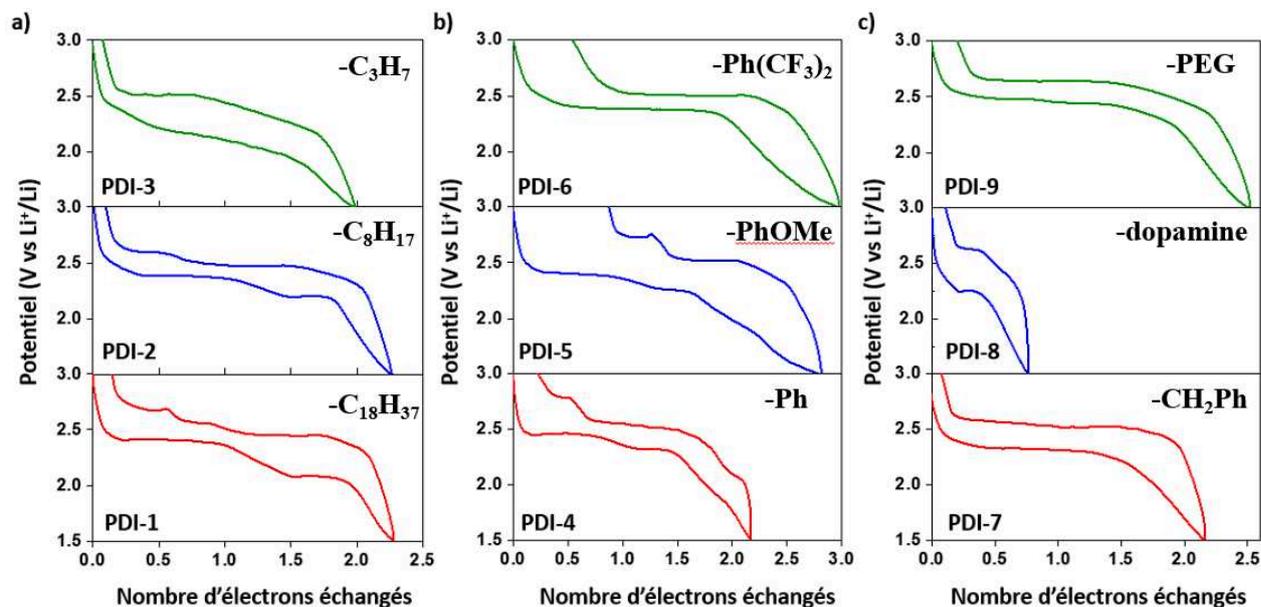


Figure 39 : profil galvanostatique du premier cycle entre 3,0-1,5 V (vs Li^+/Li^0) pour les pérylènes substitués par (a) une chaîne alkyle, (b) un cycle aromatique et (c) autres types. Électrodes composites contenant 70 % de matériau actif et 30 % d'additif conducteur à un courant de charge C/20.

L'insertion d'un méthylène CH_2 entre la fonction imide et le cycle aromatique (**PDI-4** vs **PDI-7**) ou le remplacement de carbone par les atomes d'oxygène au sein de la chaîne alkyle (**PDI-2** vs **PDI-9**) n'ont pas d'impact significatif sur l'activité électrochimique en dépit de l'obtention d'une courbe de type solution solide avec une très légère augmentation du potentiel électrochimique dans le cas du **PDI-9** (PEG).

B.2. Electrode avec 90% de matériau actif

Sauf exception (**PDI-8**), l'ensemble de la série des PDI synthétisés présente une activité électrochimique complète avec 30 % de carbone conducteur. Afin d'observer la participation du matériau actif sur la conductivité électrique de l'électrode, le taux d'additif conducteur a dans un premier temps été abaissé à 10 % (**figure 40**) correspondant donc à une contribution de seulement $3,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ de la part de l'additif.

De façon surprenante, mais espérée, certaines performances électrochimiques restent assez similaires avec celles obtenues avec 30% d'additif. Plus de la moitié des PDIs conservent d'excellentes capacités spécifiques (entre 1,7 - 2 électrons/motif). **PDI-6** ($\text{Ph}(\text{CF}_3)_2$), contrairement à **PDI-5** (PhOMe) et **PDI-4** (Ph), a perdu une part importante de sa capacité (0,7 électrons ont été échangés durant le premier cycle). Cette observation suggère des problèmes de

conductivité pour ce composé. Ce phénomène pourrait être attribué à un encombrement stérique trop important qui éloignerait les cœurs de pérylène ou d'un effet électronique causé par les groupements électroattracteurs CF_3 . Le **PDI-8** (dopamine) présente lui aussi une faible capacité spécifique, de 0,4 électron lors du premier cycle. De plus, nous pouvons constater que les formes des profils électrochimiques semblent s'accroître par comparaison avec ceux obtenus précédemment avec 30% d'additif conducteur. Des « rebonds » de potentiel sont plus nets pour le **PDI-1** (propyle), le **PDI-4** (Ph) et le **PDI-5** (PhOMe). Ce phénomène se distingue aussi pour le **PDI-3** (Octadécyle) malgré son absence lors du cyclage à 30 %. Avec ce contenu d'additif conducteur, il semble que la « vraie » activité électrochimique des matériaux organiques commence à se révéler. Par ailleurs, la polarisation du **PDI-9** (PEG) est considérablement augmentée après l'insertion d'un électron, ce qui suggère un processus électrochimique moins efficace possiblement attribué à un manque de conductivité électronique. Enfin, il est possible de constater que les plateaux de potentiel sont bien plus marqués pour les PDIs aliphatiques (1/2/3) qu'ils ne l'étaient pour les électrodes possédant 70 % de matière active. Ces premières observations suggèrent que la substitution des pérylènes diimides joue un rôle crucial dans l'activité électrochimique.

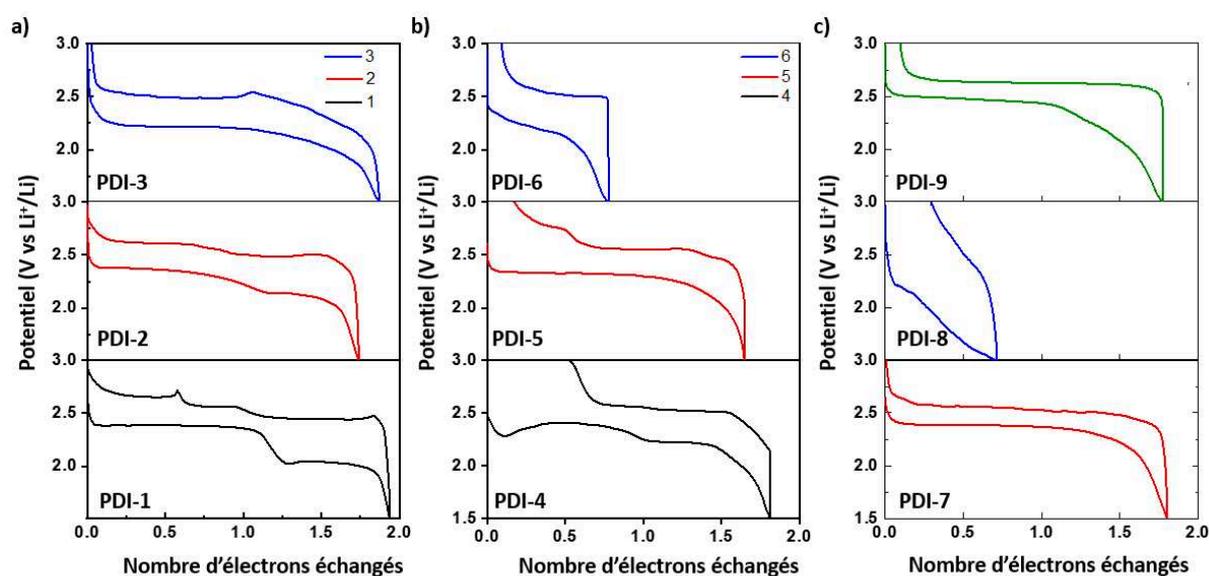


Figure 40 : profil galvanostatique du premier cycle entre 3.0-1.5 V (vs. Li^+/Li^0) pour les pérylènes substitués par (a) une chaîne alkyle (b) un cycle aromatique (c) autres types. Électrodes composite contenant 90% de matériau actif et 10% d'additif conducteur à un courant de charge C/20

B.3. Electrode sans additif conducteur

Dans le but de confirmer l'hypothèse que la conductivité de l'électrode pourrait provenir du matériau actif lui-même de par un arrangement colonnaire permettant aux électrons de se mouvoir dans le sens de la colonne, l'ensemble des PDIs ont été testés sans additif conducteur. Dans ce cas, les pérylènes ont été broyés manuellement au mortier afin d'obtenir une poudre homogène, qui a ensuite été directement placée dans la cellule électrochimique. Parmi les 9 PDIs testés, 4 ont montrés des activités électrochimiques intéressantes (**figure 41**). Le **PDI-1** (propyle) présente une activité électrochimique correspondant à un électron échangé dès le premier cycle (**figure 41 a**). Dans un premier temps, on ne constate pas de polarisation supplémentaire, néanmoins à la fin de l'insertion du premier électron, on constate une chute drastique du potentiel électrochimique. Les **PDI-4** (Ph), **PDI-5** (Ph-OMe) présentent des capacités spécifiques plus faible sur le premier cycle que sur le deuxième, avec environ 0,6 et 0,04 électron inséré pendant la décharge du matériau et une polarisation très importante (**figure 41b**). Il est intéressant d'observer un phénomène surprenant pour le **PDI-4** (Ph). En effet, une importante chute du potentiel électrochimique est observée suivie par une hausse drastique du potentiel atteignant 2,25 V, donnant ainsi une forme de cloche à la courbe électrochimique. Lors de la réoxydation du **PDI-4** (Ph), un important « rebond » du potentiel apparaît, s'accompagnant d'une diminution de la polarisation. Ce constat est aussi valable pour **PDI-3** (octadécyle). Malgré une capacité presque inexistante sur les 300 premiers cycles, nous pouvons constater une augmentation de plus en plus nette et rapide de la capacité spécifique jusque près de 500 cycles, atteignant 0,75 électron échangé (**figure 41a**). Les observations faites sur les **PDIs 1, 4 et 5** soulèvent deux hypothèses. La première est une réorganisation du matériau permettant un réarrangement colonnaire favorable à la conductivité des électrons dans le système colonnaire. La seconde serait une évolution de la taille des particules aux cours du cyclage (nucléation) facilitant ainsi l'accès des ions lithiums aux sites électroactifs au fur et à mesure des cycles électrochimiques.

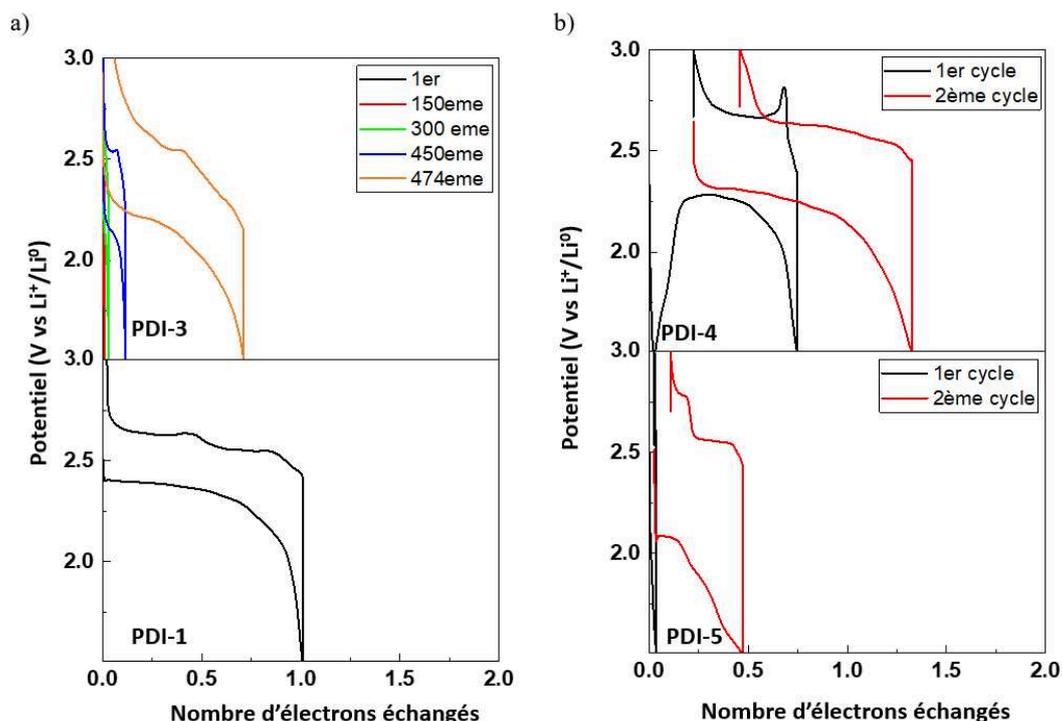


Figure 41 : profil galvanostatique entre 3.0-1.5 V (vs Li^+/Li^0) pour (a) les PDI-1 et PDI-3 (b) PDI-4 et PDI-5 à un courant de charge C/20

Afin de rationaliser ces observations, deux des molécules ont été modélisées par calculs de Density Functionnal Theory (DFT) avec l'aide de François Delattre (Professeur à l'ULCO). Les résultats préliminaires de modélisation indiquent un arrangement « trans » des chaînes propyle du **PDI-1** ainsi qu'un bon alignement des cœurs polyaromatiques les uns avec les autres. A l'inverse, **PDI-4** présente des groupements aromatiques latéraux éclipsés de 90° par rapport à au cœur de pérylène. Ce décalage pourrait être à l'origine de la réactivité électrochimique et limiter la propagation des charges au sein du matériau ce qui favorise la première hypothèse.

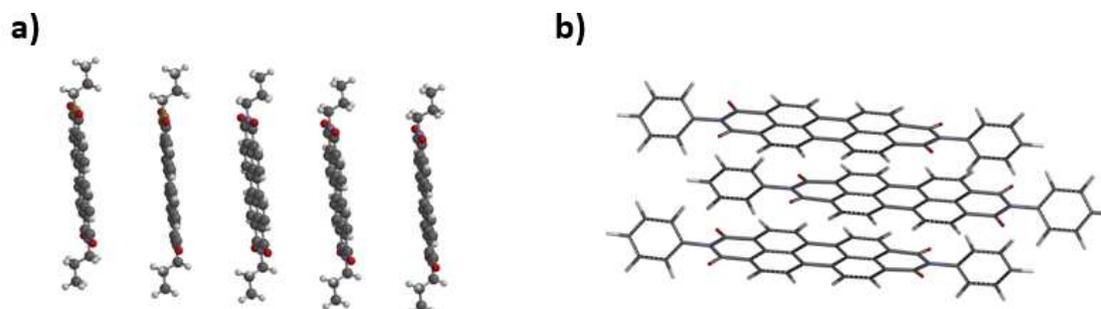


Figure 42 : Calculs théoriques préliminaires de chimie quantique pour illustrer l'empilement moléculaire. Vue latérale de PDI-1 (a) et PDI-4 (b) calculée par DFT base B3LP/6-31 G*.

Le **tableau 2** reprend l'ensemble des capacités réversibles observées au cours des tests galvanostatiques. Celui-ci révèle qu'en dépit d'un taux d'additif conducteur relativement faible, il est possible d'accéder à des capacités proches des valeurs théoriques pour une partie de la gamme de PDI synthétisés. Lorsque le matériau actif est utilisé sans additif conducteur, seuls, quatre d'entre eux montrent une activité électrochimique. Ces premiers résultats sont encourageants et démontrent qu'une conductivité électrique provient effectivement du matériau actif. La forme des profils électrochimiques est toutefois assez spécifique puisqu'elle contient des « rebonds » de potentiels, ce qui nous laisse supposer que des modifications structurales ont lieu pendant le cyclage. Ceci explique probablement pourquoi certains matériaux deviennent de plus en plus électroactif au cours du cyclage. Cette hypothèse est en partie confirmée pour le **PDI-3**, **PDI-4** et **PDI-5** qui ont montré des activités électrochimiques améliorées après plusieurs cycles. Il serait intéressant de poursuivre les investigations sur ces dérivés mais nous avons préféré nous focaliser sur un autre aspect lors de ce travail.

PDI	30 % d'additif conducteur	10 % d'additif conducteur	0% d'additif conducteur
1	x = 2,1	x = 2,0	x = 1,0
2	x = 2,1	x = 1,8	x = 0,014
3	x = 1,9	x = 1,5	x = 0,70 ^a
4	x = 1,9	x = 1,3	x = 0,84 ^b
5	x = 1,9	x = 1,5	x = 0,40 ^b
6	x = 2,4	x = 0,7	x = 0,002
7	x = 2,0	x = 1,8	x = 0,03
8	x = 0,6	x = 0,4	x = 0,005
9	x = 2,3	x = 1,6	x = 0,1

^a valeur reportée sur le 474^{ème} cycle, ^b valeur reportée sur le 2^{ème} cycle

Tableau 2 : Nombre d'électrons échangés réversible pendant le premier cycle.

De par son faible encombrement stérique, le **PDI-1** (propyle) est électrochimiquement actif sur un électron sans additif conducteur. Ce composé a donc été testé avec différents taux d'additif conducteur compris entre 0 et 10 % d'additif conducteur (**figure 43a**). L'augmentation progressive du taux d'additif induit l'apparition graduelle du deuxième plateau qui suggère vraiment que le 2^{ème} électron n'est pas accessible sans additif conducteur. 1,3e⁻, 1,7e⁻, 1,9e⁻, et enfin 2e⁻ ont été échangés en augmentant la quantité d'additif conducteur de 2 %, 5 %, 8 % à 10 % respectivement (**figure 43b**). La capacité théorique de **PDI-1** (propyle) correspond à 113 mAh.g⁻¹ pour deux électrons échangés. Sur cette base, il est possible de calculer la réelle capacité de l'électrode en fonction de la teneur en matériau actif au sein du composite. La teneur

à 10 % d'additif conducteur (correspondant à 102 mAh.g⁻¹) est le meilleur compromis dans le but d'accéder à une capacité maximale de l'électrode. Une teneur trop faible ne permet pas d'accéder entièrement au deuxième électron. A contrario, une teneur trop élevée induit une baisse importante de la capacité réelle de l'électrode (masse morte).

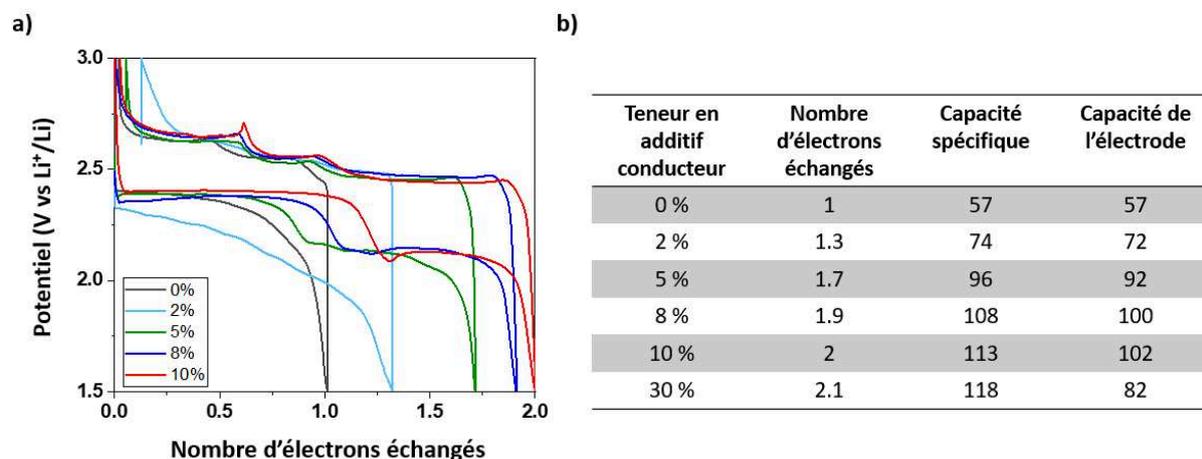


Figure 43 : (a) Profil galvanostatique du premier cycle entre 3,0-1,5 V (vs Li⁺/Li⁰) pour des composites de PDI-1/additif conducteur de 100/0 (en noir), 98/2 (en cyan), 95/5 (en vert), 92/8 (en bleu) et 90/10 (en rouge) à un courant de charge de C/20. (b) Tableau récapitulatif de la capacité spécifique et réelle des composites de l'électrode à base de PDI-1 en fonction du taux d'additif conducteur.

La conductivité électrique d'un système colonnaire de molécule organique est par nature, moins importante que ne peut l'être l'additif conducteur. Afin de vérifier l'hypothèse que le manque de capacité de **PDI-1** sans additif conducteur provient d'un manque de conductivité (limitation de la vitesse de réaction électrochimique), le régime de courant a été abaissé à C/200 puis à C/500 (**figure 44**). Pour un régime de C/20 la polarisation en décharge croît à partir de 0,6 e⁻ jusqu'à un maximum d'un électron échangé. En abaissant fortement le régime de courant à C/200 et C/500, il est possible d'accéder à une capacité supplémentaire à 1,25 e⁻ et 1,3 e⁻ respectivement. On peut aussi observer une plus faible polarisation du premier plateau lors de la réduction. En conséquence, cela suggère donc que la conductivité électrique du matériau décroît au fur et à mesure de l'insertion du premier électron.

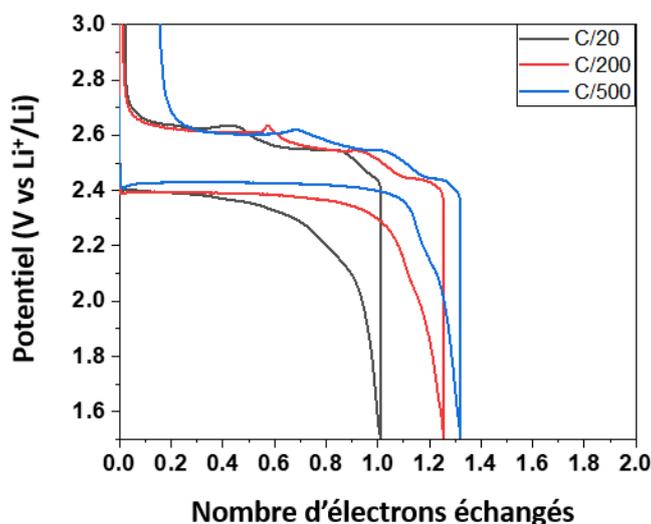


Figure 44 : Profil galvanostatique du premier cycle entre 3,0-1,5 V (vs. Li⁺/Li⁰) de PDI-1 à des régimes de courant de C/20 (en noir) C/200 (en rouge) et C/500 (en bleu).

Pour aller plus loin, un test électrochimique avec la méthode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été réalisée sur **PDI-1** et le composite **PDI-1/CB** (90 : 10) dans le but de confirmer que le profil électrochimique observé sans ajout de carbone correspond au cyclage du premier électron et non à une diminution de la capacité spécifique des deux électrons causés par un manque de conductivité électrique de l'électrode. La méthode GITT permet de s'affranchir des effets de polarisation induite par la vitesse de réaction électrochimique du matériau lors du cyclage. Cela se traduit par une modification du potentiel électrochimique entre les deux électrodes jusqu'à un état de quasi-équilibre (**figure 45 a,b**). Elle permet également de jauger la conductivité électronique des matériaux qui entraîne des temps d'équilibrage plus ou moins long. Les expériences GITT ont révélé la présence de 2 plateaux bien distincts séparés par une courte transition pour le **PDI-1/CB** (90 : 10) à 2,50 V et 2,37 V. Sans ajout de carbone, seul le plateau situé à 2,50 V vs Li⁺/Li⁰ a été obtenu. La superposition des profils thermodynamiques en circuit ouvert (Open Circuit Voltage) des deux expériences montre une bonne adéquation du premier plateau de potentiel à 2,50 V vs Li⁺/Li⁰ (**figure 45c**). Par ailleurs, le diagramme de capacité différentielle (DQ vs DV) permet d'analyser plus finement les plateaux de potentiel de réduction ou d'oxydation. **PDI-1@CB** présente 3 différents pics lors de l'oxydation à 2,65, 2,56 et 2,44 V et deux pics durant la réduction à 2,44 et 2,12 V. **PDI-1** possède 2 pics pendant son oxydation à 2,64 et 2,55 V et un seul pic de réduction à 2,39 V. Nous observons une excellente correspondance des deux pics d'oxydation et du pic de réduction de **PDI-1** avec **PDI-1@CB**. Ces tests permettent de confirmer que le **PDI-1** peut échanger un seul électron s'il ne bénéficie pas d'une conductivité électrique

apportée par l'additif conducteur. En conséquence, nous pouvons supposer que l'absence du deuxième électron provient d'un manque de conductivité électronique du **PDI-1**. Il est intéressant d'observer que l'intensité de la polarisation pendant le cyclage n'est pas uniforme en fonction de l'oxydation ou de la réduction ainsi que du plateau de potentiel impliqué (**figure 45a,b**).

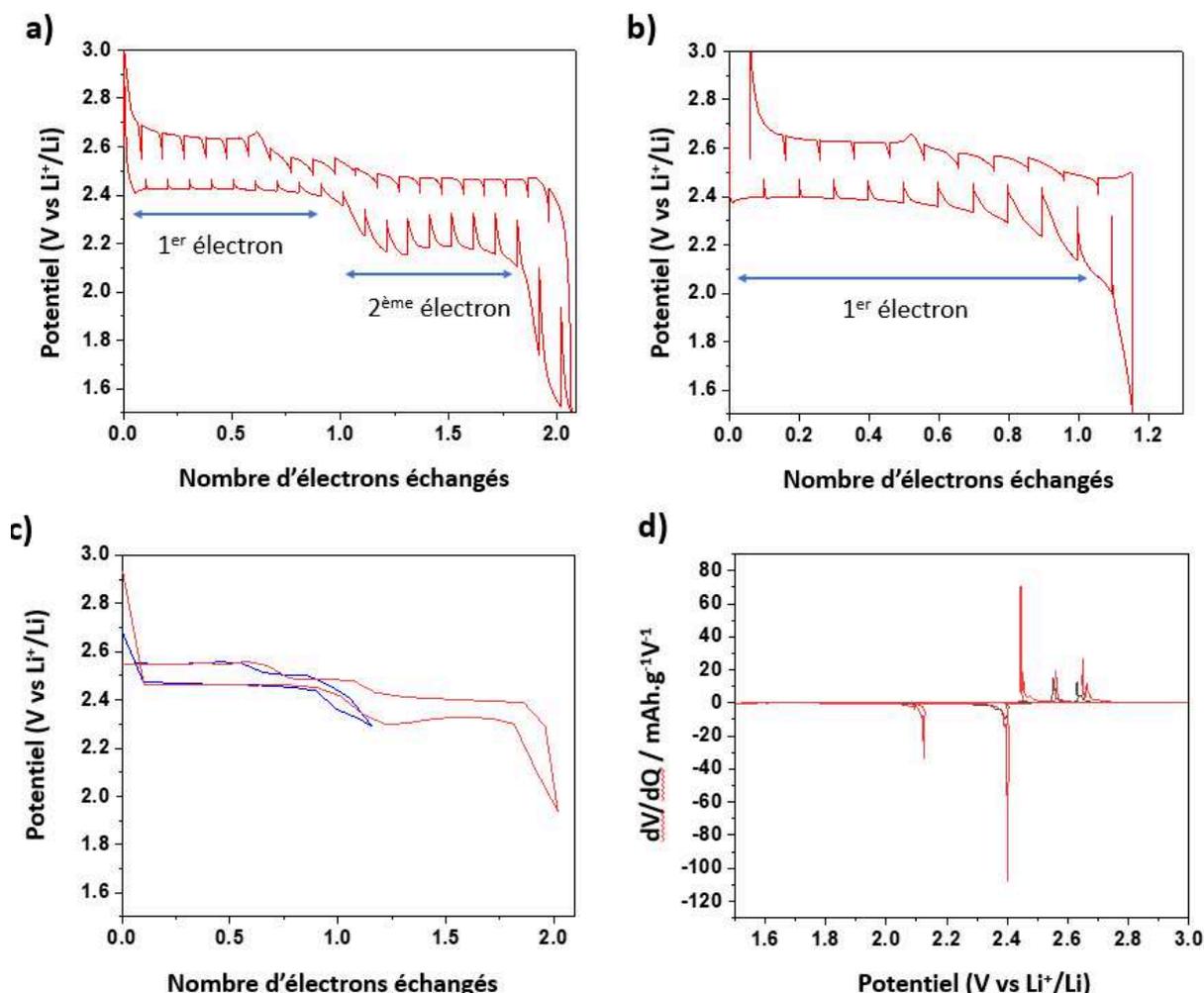


Figure 45 : Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) ont été réalisées à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation de 4 heures toutes les heures (a) PDI-1@10%CB et PDI-1 (b), c) superposition des deux courbes OCV (open circuit voltage), d) Courbe différentielle de la capacité vs voltage (dQ/dV) de PDI-1@10%CB (courbe rouge) et PDI-1 (courbe noire) pendant le premier cycle électrochimique.

En effet, lors de la réduction de **PDI-1/CB** une polarisation constante de 30 mV à un potentiel électrochimique de 2,50 V est observée. La polarisation induite par l'insertion du premier électron au sein de l'électrode de **PDI-1** débute avec une polarisation de 50 mV mais augmente progressivement jusqu'à 200 mV à la fin de l'insertion de celui-ci. L'insertion du

second électron abaisse le potentiel électrochimique à 2,37 V et augmente la polarisation entre le profil cinétique et le profil thermodynamique à 130 mV. A l'inverse, lors de l'oxydation, le **PDI-1/CB** montre une polarisation faible de 50 mV. Cette valeur apparaît plus faible que lors de la réduction de celui-ci. L'oxydation de **PDI-1-CB** avec $0,6 < x < 1,1$ s'accompagne d'une polarisation de 50 mV. Le « rebond » du potentiel électrochimique visible à 0,6 provoque une hausse de la polarisation à 80 mV entre $0 < x < 0,6$ ce qui suggère un changement structural du matériau. Ce phénomène est aussi observable sur **PDI-1**.

Afin d'affiner notre compréhension du mécanisme d'oxydoréduction et des probables phénomènes structuraux intervenant durant le cyclage de **PDI-1**, une série de caractérisation structurales et électrochimiques a été réalisée à différents états de charge sur le premier cycle (Microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET), Diffraction aux rayons X (DRX), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)) .

C. Caractérisation du **PDI-1** en mode *ex-situ* sur le premier cycle

C.1. A l'état natif **PDI-1** ($x = 0$)

Dans un premier temps, la morphologie et la microstructure du **PDI-1** ont été déterminées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (TEM). Les images de la **figure 46** ont été réalisées à partir de la forme native (oxydée) du **PDI-1** obtenue directement après la synthèse du composé. Le **PDI** est composé de plaquettes micrométriques, telles que de la paille broyée (**figure 46a**). La taille des particules est comprise entre 2 μm à plus de 10 μm de longueur, environ 50 nm à 5 μm de largeur (**figure 46b**).

Une étude approfondie par MET montre que les plaquettes sont composées de structures tubulaires (**Figure 46c**) qui s'associent progressivement pour former les plaquettes. Le matériau est très réactif sous le faisceau d'électrons, c'est pourquoi le mode faible dose a été utilisé pour réaliser les images à un grossissement plus élevé et permettre l'observation de la disposition en plan (zone carrée marquée sur la **figure 46d**). La transformée de Fourier rapide (FFT) effectuée sur cette zone, donnant une information équivalente à un diagramme de diffraction, indique un espacement $d \sim 1,35$ nm (encadré sur la **figure 46d**). Cette valeur est en accord avec la distance théorique séparant deux colonnes de PDI (1,38 nm) et confirme l'auto-assemblage des molécules de pérylène en phase colonnaire.¹⁰⁵

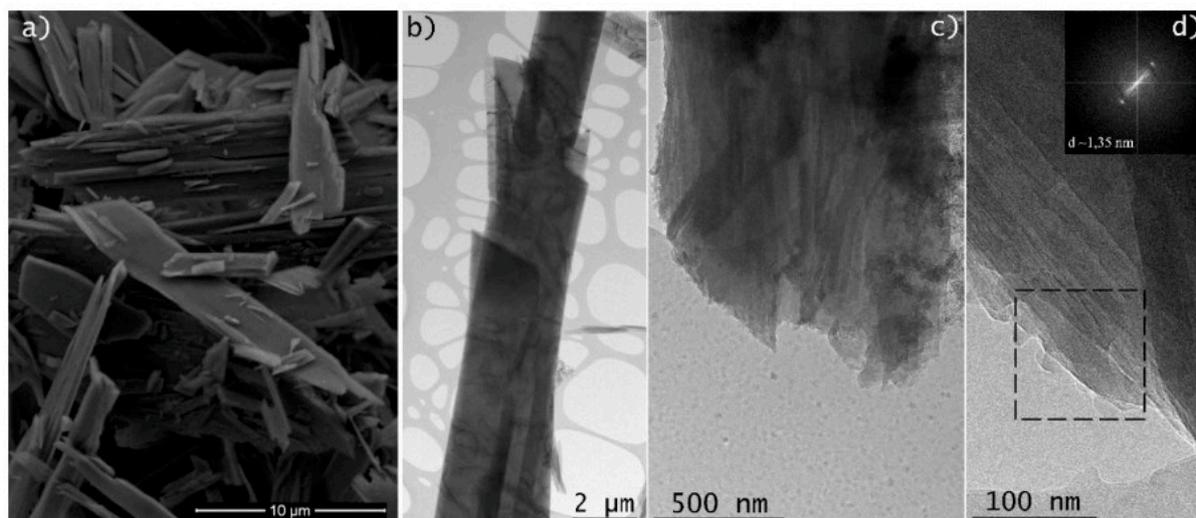


Figure 46 : a) Image MEB b-c) Image TEM montrant la morphologie et la microstructure de PDI-1.

C.2. Premier stade de réduction Li-PDI-1 ($x = 1$)

La réduction de **PDI-1** induit l'insertion d'un ion lithium sur l'oxygène d'un carbonyle réduit pour assurer l'électroneutralité de la structure. Cette réaction induit un changement dans la conjugaison entre le noyau polyaromatique et les sites électroactifs. (**Figure 47**). La première addition monoélectronique provoque l'apparition d'un énolate sur un autre carbonyle suite à la délocalisation des électrons π . Cet anion est stabilisé par délocalisation sur le cœur aromatique. Afin d'observer ces changements, **PDI-1/CB (90/10)** et **PDI-1** ont été étudiées par FTIR, EIS, MET et DRX.

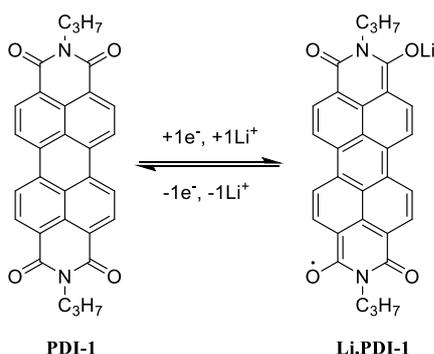


Figure 47 : Représentation schématique de la réduction de PDI-1 en Li-PDI-1.

La **figure 48** montre l'évolution des spectres infrarouges du **PDI-1/CB** et du **PDI-1** à différents états de réduction (0, 0,5 et 1 électron). La réduction par 0,5 électron n'induit pas de changement conséquent sur les spectres infrarouges de **PDI-1** et **PDI-1/CB**. La différenciation des spectres est observable lorsque la première réduction est complète. L'incorporation d'un ion lithium provoque l'apparition de bande vibrationnelle à 1625 et 1527 cm^{-1} correspondant à la

fonction C-O-Li. Les liaisons à 712 et 781cm^{-1} correspondent à des bandes de vibrations des liaisons C-H_{aro}. Les liaisons C=O présentent à 1693 et 1652cm^{-1} sur la forme native de **PDI-1** perdent en intensité au profit des nouvelles liaisons chimiques C-O-Li, confirmant que la réduction de la molécule est réalisée au niveau des carbonyles. Aucun changement n'est particulièrement visible pour la liaison C-N située à 1342cm^{-1} ni sur les liaisons C=C à 1585 et 1590cm^{-1} à ce stade de la réduction.

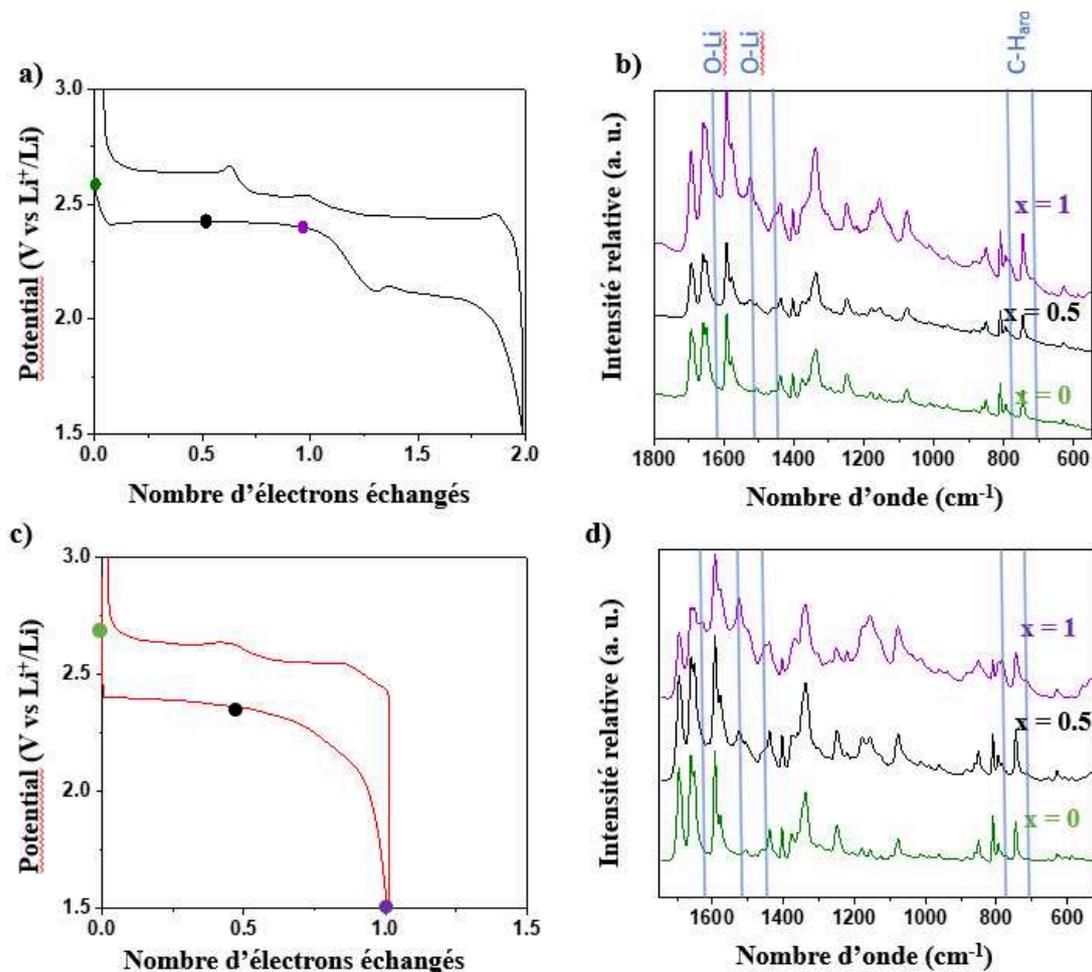


Figure 48 : (a) et (c) Profil de composition potentiel électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite obtenue par broyage manuel de PDI-1/CB (90/10) et de PDI-1 respectivement. (b) et (d) Comparaison des spectres FTIR réalisés en *ex-situ* de PDI-1/CB (90/10) et PDI-1 à différents états de charges représentés sur le profil galvanostatique par des marques colorées pendant la réduction du premier électron.

La comparaison des profils infrarouge de Li-PDI-1/CB et de Li-PDI-1 montre que les changements au niveau des bandes d'absorption imputées à l'insertion des ions lithium sur un carbonyle entraînent des changements similaires sur les deux électrodes. Toutefois, il est

intéressant de remarquer que les nouvelles bandes d'absorptions C-O-Li sont plus marquées sur l'électrode de **PDI-1** que sur celle de **PDI-1/CB** (**figure 49**). De la même manière, la diminution de l'intensité des signaux d'absorptions des liaisons C=O est plus importante sur l'électrode sans additif conducteur.

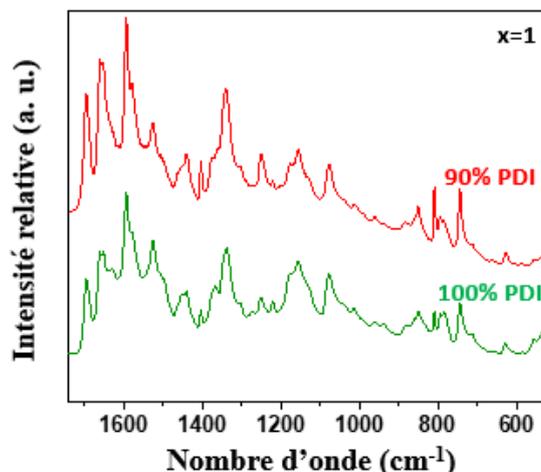


Figure 49 : Comparaison FTIR réalisée en *ex-situ* de Li-PDI-1/CB (90/10) et Li-PDI-1.

La mesure de la résistance de l'électrode a été obtenue en mode *in-situ* via des mesures de spectroscopie d'impédance à différents états de charge du **PDI-1** et **PDI-1/CB**. La réduction du **PDI-1/CB** par l'insertion d'un premier ion lithium entraîne une hausse progressive de la résistance du matériau. Bien que de nombreux phénomènes entre en compte dans la mesure de la résistivité électrique et ionique à partir de ces mesures, il est possible d'observer une tendance. Au fur et à mesure que le matériau actif **PDI-1/CB** se réduit, nous assistons à une légère augmentation graduelle de la résistance (**figure 50b**). Bien que les valeurs des résistivités soient considérablement plus élevées, cette tendance est exacerbée pour le **PDI-1**. La première valeur d'impédance relevée dans le cas de **PDI-1** ne montre pas de demi-arc de cercle mais l'insertion de 0,1 électron provoque l'apparition du demi-cercle avec une faible valeur de résistivité. Au-delà de 0,8 électron, la valeur de résistivité de l'arc de cercle augmente considérablement, dépassant les valeurs pouvant être relevées sur la fenêtre de fréquence de l'équipement. Il est intéressant de constater que l'augmentation conséquente de la polarisation de **PDI-1** durant la réduction qui a été relevée précédemment se traduit par une forte augmentation de la résistance du matériau (**figure 50d**).

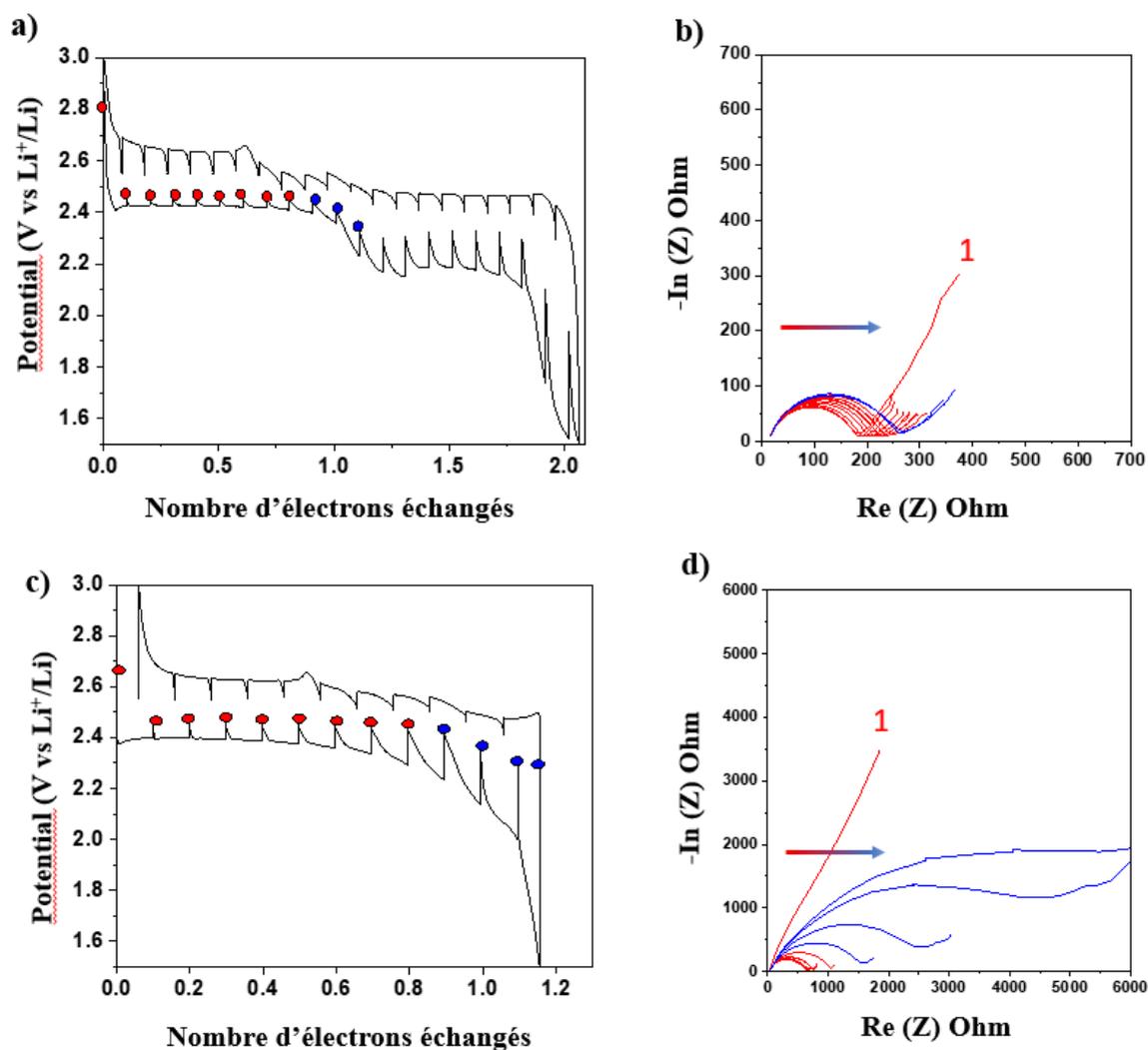


Figure 50 : (a) et (c) profil Galvanostatique Intermittent Titration Technique (GITT) réalisée à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation de 4 heures toutes les heures de l'électrode composite PDI-1/CB (90/10) et PDI-1 respectivement (b) et (d) évolution du profil Nyquist réalisé après chaque temps de relaxation de PDI-1/CB (90/10) et de PDI-1 respectivement

Lors de l'échange du premier ion lithium concomitant à l'insertion d'un électron, on observe que le matériau s'amorphise progressivement. En effet, les pics initialement présents à $10,85^\circ$, $14,28^\circ$, $21,75^\circ$, $26,34^\circ$ ($3,38 \text{ \AA}$), $38,32^\circ$, $43,01^\circ$ et $44,59^\circ$ s'estompent progressivement à 0,5 électron échangé puis disparaissent complètement pour laisser place à plusieurs petits pics larges de faible intensité à $9,34^\circ$ et $22,36^\circ$ suggérant une très petite taille de cristallite. L'apparition d'un pic plus intense à $23,8^\circ$ ($3,73 \text{ \AA}$) est également observée, suggérant une variation d'espacement d'empilement π,π entre chaque unité pérylène dans le matériau colonnaire (distance initiale de $3,38 \text{ \AA}$).¹⁰⁶ Toutes ces observations nous incitent à envisager fortement une réorganisation structurale de la colonne, provoquant une diminution de la

conductivité du matériau ce qui confirme les résultats d'impédance observés précédemment sur le matériau **PDI-1**. La perte de l'empilement colonnaire explique pourquoi l'électrode entièrement sans carbone est limitée en termes de capacité par rapport à un composite à 10%. Dans le même temps, la microstructure du **PDI** a subi de profondes modifications avec la disparition des plaquettes (**figure 51**) au profit d'une structure en forme d'aiguille d'une longueur maximale de 1 μm et d'une largeur d'environ 50 à 100 nm (**figure 51**). Ces aiguilles sont en partie cristallines, comme le montre l'image du bas de la **figure 51d** et la FFT associée pour laquelle un espacement d'environ 1,12 nm a été estimé. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de diffraction des rayons X puisque lors de l'échange du 1^{er} électron, la structure originale de taille micro se divise en un grand nombre de cristallites plus petites expliquant la disparition progressive et l'agrandissement des pics de rayons X sur le diffractogramme.

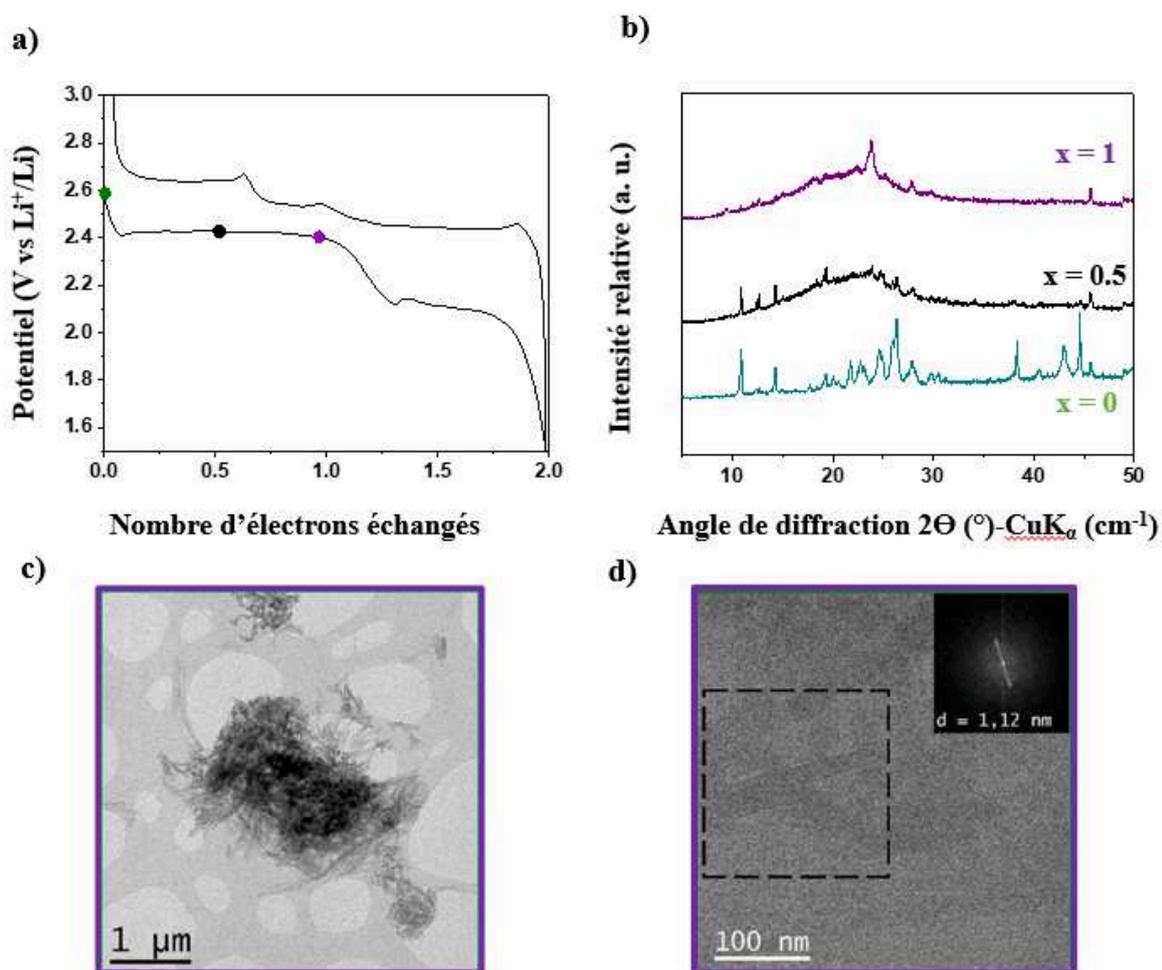


Figure 51 : (a) Profil de composition potentiel électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite obtenue par broyage manuel de PDI-1/CB (90/10). (b) Diffractogramme (2θ , 5-50°) obtenu en mode *in-situ* en utilisant une cellule électrochimique équipée d'une fenêtre de beryllium sur le composite 90/10 à différents degrés de réduction représenté par des

marques colorés sur le profil galvanostatique (c) Image de microscopie électronique à transmission TEM montrant la morphologie et la microstructure de Li₂PDI-1 (d) Image haute résolution avec la FFT sur la zone carré.

Pour conclure, l'insertion de l'ion lithium provoqué par la réduction du matériau provoque un changement dans la conjugaison du cœur poly aromatique. Ce phénomène diminue les interactions par « π,π -stacking » ce qui perturbe l'empilement colonnaire du matériau. Ceci se traduit par des changements structuraux, observables par DRX et par microscopie électronique, ainsi que par une augmentation considérable de la polarisation de **PDI-1** consécutive de l'augmentation de la résistivité de l'électrode. Ce phénomène inhibe la 2^{ème} réduction du composé en absence d'additif conducteur.

C.3. Second stade de réduction Li₂-PDI-1 (x = 2)

La réduction de **Li-PDI-1/CB** par un deuxième électron abouti à la forme **Li₂-PDI-1** consécutive à la réduction du radical en anion suivi de l'équilibrage de la charge par un deuxième ion lithium (**figure 52**). Les changements de propriété du matériau de **PDI-1/CB (90/10)** ont été observés par des analyses infrarouges, spectroscopie d'impédance électrochimique, imagerie de microscopie électronique et par diffraction aux rayons X.

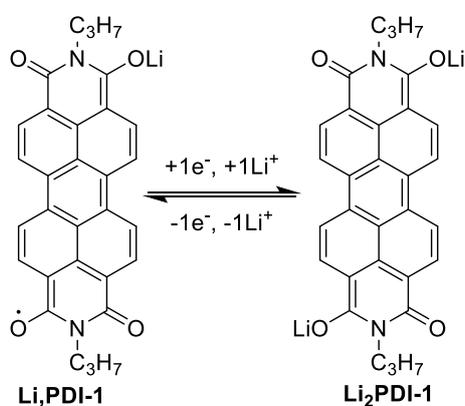


Figure 52 : Représentation schématique de la réduction du Li-PDI-1 en Li₂-PDI-1.

La 2^e réduction du matériau actif d'électrode provoque des changements sur les spectres infrarouges bien plus marqués que la première étape de réduction. La **figure 53** montre l'évolution des bandes de vibrations observable en infrarouge à différents états de charge de l'électrode (1, 1,5 et 2 électrons). Il est intéressant de constater une totale disparition des signaux correspondant aux carbonyles C=O présents sur les fonctions imides à 1693, 1652 cm⁻¹ au profit de nouveaux signaux à 1612, 1625, 1573, 1507, 1570 et 1420 cm⁻¹. La disparition totale des signaux C=O signifie que les quatre carbonyles sont affectés par la réduction et l'insertion de deux ions lithium. En 2017, Adriana Iordache⁹⁷ et son équipe ont démontré que contrairement

à la pensée commune que les dérivés du pérylène ne peuvent échanger 4 électrons même à des potentiels très bas, seulement deux sont engagés dans le processus d'oxydo-réduction. Notre observation signifie donc que l'ensemble des carbonyles sont impliqués dans le processus électrochimique lors d'une réduction à deux électrons et suggère que les ions lithium ont un effet « chélatant » entre les fonctions électroactives. Ils agiraient ainsi comme des ions « bidentates » et se lient en réalité à plusieurs carbonyles tel que C-O-Li-O-C. Contrairement à la première réduction, la liaison C-N est cette fois-ci impactée par la lithiation puisqu'une nouvelle bande de vibration à 1320 cm^{-1} apparaît progressivement tandis que le signal à 1338 cm^{-1} s'éteint progressivement. Ce phénomène s'explique ici aussi par la modification de la conjugaison entre les fonctions imide et le noyau polyaromatique. Il est également intéressant de noter que cela provoque l'affaiblissement du pic à 811 cm^{-1} , lié à la déformation C-H du noyau aromatique, au profit de deux signaux à 712 et 781 cm^{-1} . L'ensemble de ces observations explique pourquoi la 2^{ème} réduction n'est pas réalisable sans additif carboné.

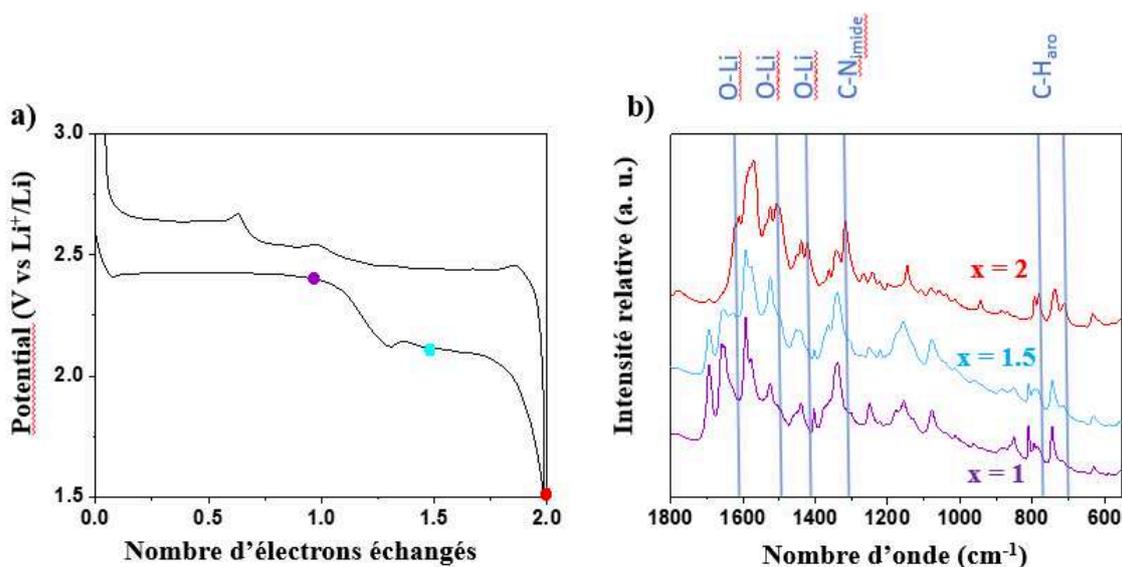


Figure 53 : (a) Profil composition-potential électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite de PDI-1/CB (90/10). (d) Comparaison des spectres FTIR réalisés en *ex-situ* de PDI-1/CB (90/10) à différents états de charges représentés sur le profil galvanostatique par des marques colorées pendant la réduction du deuxième électron.

La figure 54b montre la « transition » entre les deux plateaux de potentiel électrochimique et la réduction du matériau Li-PDI-1/CB en Li₂-PDI-1/CB. Le marquage bleu sur la courbe de GITT correspond à la zone de transition entre les deux plateaux et le marquage vert correspond au plateau du deuxième électron. L'augmentation graduelle de la résistance constatée précédemment est fortement accentuée après avoir dépassé le « rebond » de potentiel

électrochimique à 1,25 électrons. A partir de ce seuil, la spectroscopie d'impédance électrochimique montre une hausse brutale de la résistance du matériau. Ceci implique une augmentation considérable de la polarisation observable sur la **figure 54a** passant de 30 à 130 mV entre le premier et deuxième plateau de potentiel. Ce sursaut de la résistivité suggère que les changements structuraux affectent dramatiquement l'activité électrochimique.

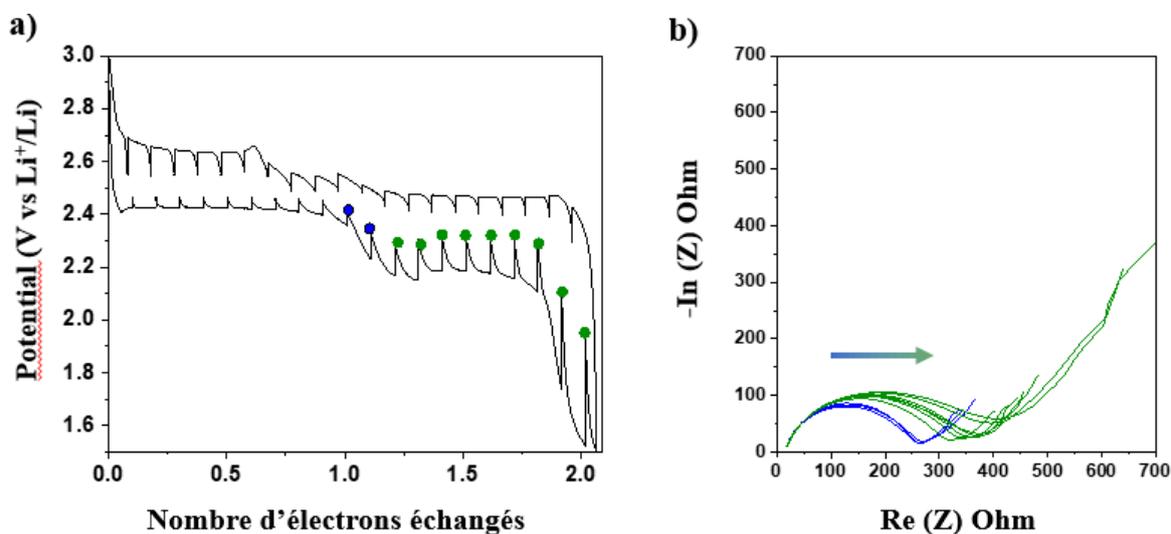


Figure 54 : (a) profil Galvanostatique Intermittent Titration Technique (GITT) réalisée à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation de 4 heures toutes les heures de l'électrode composite PDI-1/CB (90/10) b) évolution du profil Nyquist réalisé après chaque temps de relaxation de PDI-1/CB (90/10).

Pour confirmer les changements structuraux à partir de la première réduction, des acquisitions par diffraction de rayons X ont été réalisées à différents états de réduction (1, 1,5 et 2 électrons). Comme le montre la **figure 55b**, des changements structuraux s'opèrent au sein du matériau pendant la deuxième réduction. En effet, après la 1^{ère} réduction, le matériau a un profil amorphe mais de nouveaux pics de diffraction apparaissent (6,84°, 13,77°, 16,24°, 20,77°, et 25,24°) progressivement lors de la 2^{ème} réduction pour devenir très intenses en fin de celle-ci. La présence d'un pic à 24,57° correspondant à une distance de 3,62 Å pourrait correspondre à l'empilement de pérylène dans la colonne. La microstructure change ici également radicalement avec la réapparition d'une structure type « mikado collés » avec une taille d'environ quelques micromètres de long (jusqu'à 5-7 μm) et une largeur allant de 200 nm à 1,5 μm (**figure 55c**) résultant probablement d'une association progressive des petites aiguilles. Ce résultat est en accord avec l'apparition de pics fins sur le diffractogramme (**figure 55b**). La valeur moyenne de l'espacement *d* observé est d'environ ~ 1,32 nm et correspond au pic observé à 6,83° sur le diagramme RX. Ce résultat indique que le matériau est à nouveau bien organisé

probablement en raison de l'association d'ions lithiums insérés et de fonctions carbonyles réduites.

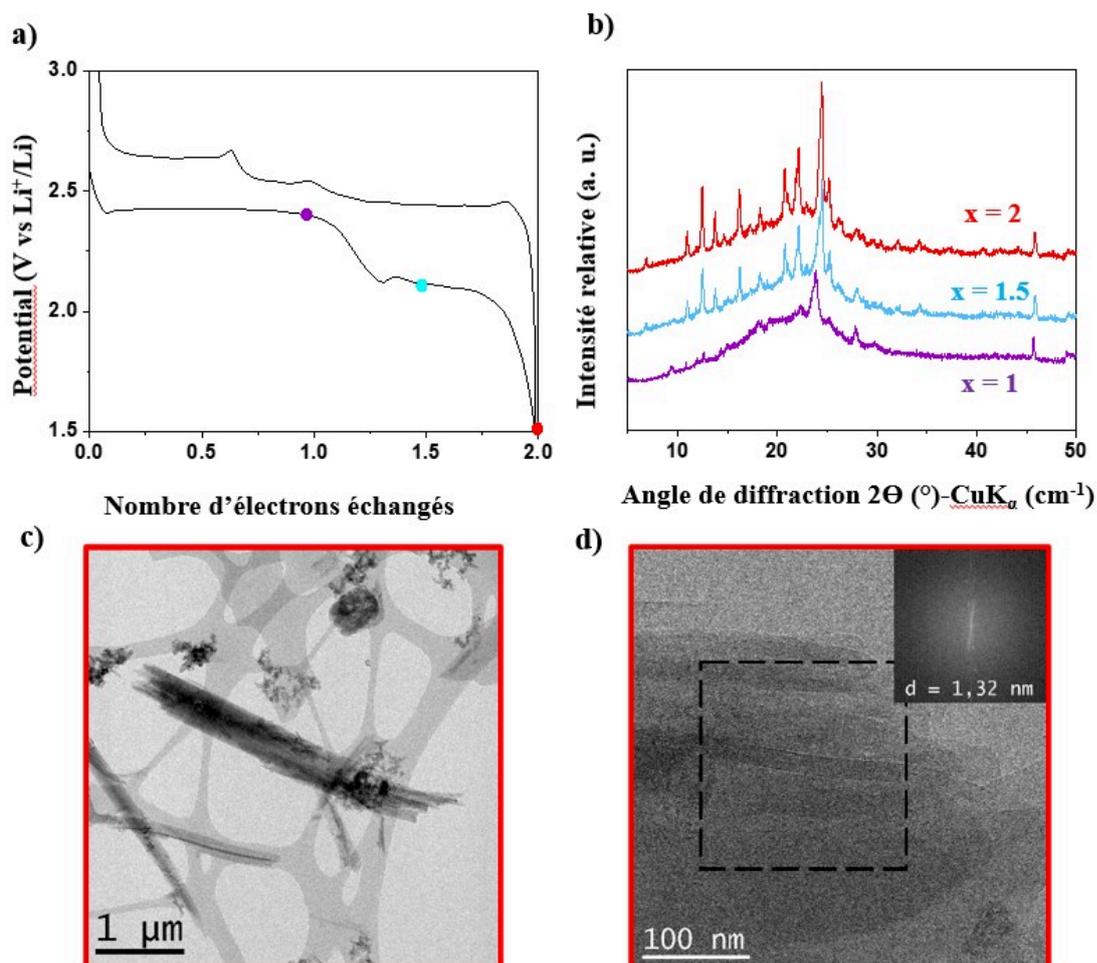


Figure 55 : (a) Profil de composition potentiel électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite obtenue par broyage manuel de PDI-1/CB (90/10). (b) Diffractogramme (2θ, 5-50°) obtenu en mode *in-situ* en utilisant une cellule électrochimique équipée d'une fenêtre de beryllium sur le composite 90/10 à différents degrés de réduction représenté par des marques colorés sur le profil galvanostatique (c) Image de microscopie électronique à transmission TEM montrant la morphologie et la microstructure de Li₂-PDI-1 (d) Image haute résolution avec la FFT sur la zone carrée.

C.4. Retour à l'état oxydé PDI-1 (x = 0)

Comme pour la réduction, l'oxydation du Li₂-PDI-1/CB et Li-PDI-1 a été suivi par infrarouge *ex-situ* (figure 56). L'oxydation de Li₂-PDI-1 entraîne la désinsertion des ions lithiums de la structure du matériau. Ce phénomène provoque une réapparition des carbonyles à 1693, 1652 cm⁻¹ ainsi que la disparition des bandes d'absorptions des liaisons C-O-Li à 1612,

1625, 1573, 1507, 1570 et 1420 cm^{-1} (**figure 56b**). La nouvelle liaison chimique C-N à 1320 cm^{-1} observée durant la réduction du matériau diminue à $x=1$ puis disparaît totalement au profit de la liaison C-N native à 1338 cm^{-1} . L'analyse infrarouge de l'électrode **PDI-1** produit des résultats comparables, l'oxydation de la forme **Li-PDI-1** provoque la disparition des nouvelles bandes d'absorptions C-O-Li et la réapparition des fonctions carbonyles C=O (**figure 56b**). L'excellente similarité des spectres infrarouges des électrodes de **PDI-1** à l'état oxydé avant et après cyclage montre que le processus d'oxydo-réduction est réversible et ne produit pas de dégradation affectant les fonctions chimiques.

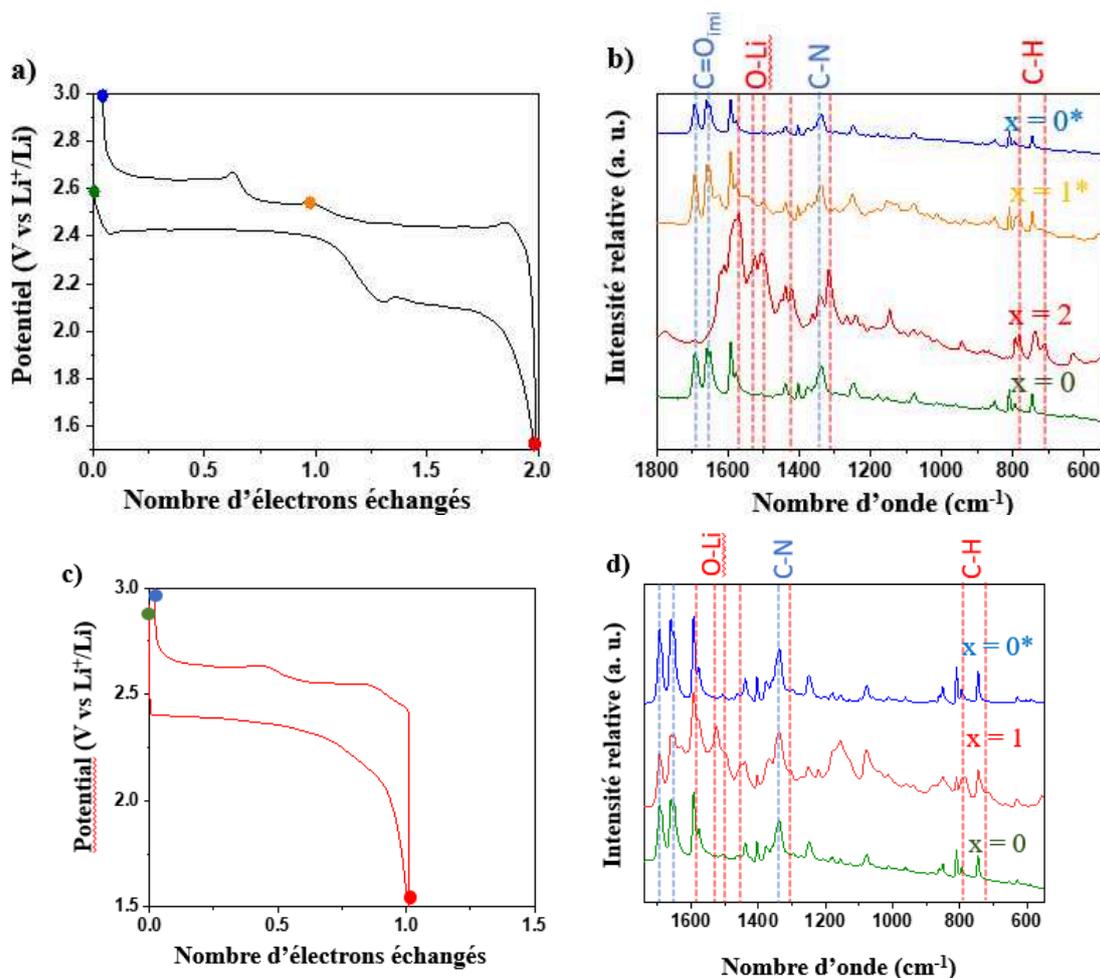


Figure 56 : (a) et (c) Profil de composition potentiel électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite obtenue par broyage manuel de PDI-1/CB (90/10) et de PDI-1 respectivement. (b) et (d) Comparaison des spectres FTIR réalisés en *ex-situ* de PDI-1/CB (90/10) et PDI-1 à différents états de charges ($x=0, 2, 1^*, 0^*$) représentés sur le profil galvanostatique par des marques colorées pendant la réduction du premier électron.

La restructuration du matériau suite au passage **Li₂-PDI-1/CB** en **Li-PDI-1/CB** entraîne une diminution graduelle de la résistivité ce qui est en adéquation avec l'augmentation de celle-ci durant la réduction. La transition entre les deux plateaux électrochimiques accélère la diminution de la résistivité jusqu'à un minimum à la fin de la transition. Fait surprenant, à 0.6 électron échangé, un nouveau rebond de potentiel est observable, se caractérisant par une hausse de la polarisation (80 mV) et une forte augmentation de la résistivité de l'électrode. Ces observations ont la même tendance sur le matériau **PDI-1** sans additif conducteur. Cela suggère qu'un phénomène structural provoque des changements dans le comportement du matériau rendant la désinsertion du lithium plus difficile à partir de 0,6 lithium restant dans la structure.

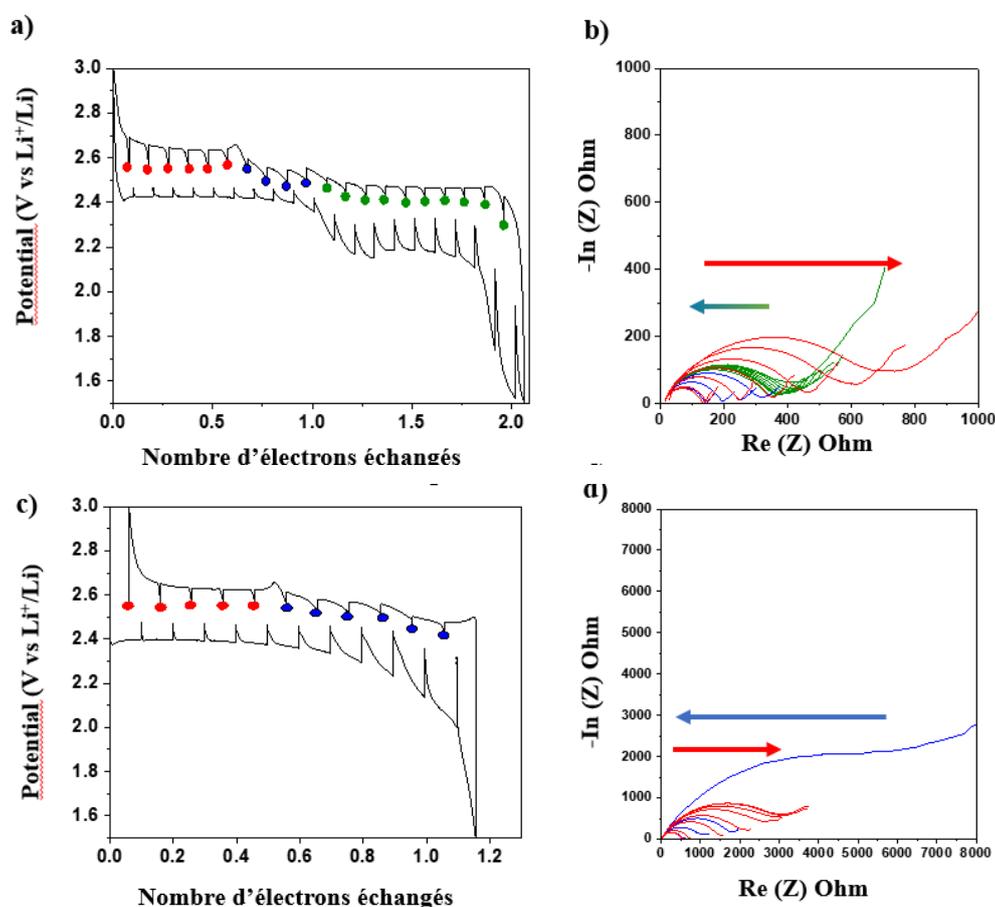


Figure 57 : (a) et (c) profil GITT réalisé à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation de 4 heures toutes les heures de l'électrode composite PDI-1/CB (90/10) et de PDI-1 respectivement (b) et (d) évolution du profil Nyquist réalisé après chaque temps de relaxation de PDI-1/CB (90/10) et de PDI-1 respectivement.

Lors de l'oxydation, et après l'élimination d'un peu plus d'un électron, le matériau retrouve un caractère amorphe avec les mêmes pics que ceux observés à mi-course mais aussi avec de nouveaux à 22,05° et 24,24°. Dans ce cas, on distingue deux sauts de potentiel à 2,54 V ($x =$

0,95) et 2,66 V ($x = 0,6$), attribués à des réarrangements structuraux. Une fois le matériau complètement oxydé, le diagramme de rayons X obtenu montre de nouveaux pics intenses à $9,26^\circ$ (0,95 nm), $18,68^\circ$, $23,55^\circ$, $26,58^\circ$, $30,34^\circ$ mais sous des angles différents du matériau de départ et du matériau réduit. Cela indique la formation d'une nouvelle phase cristallographique lors du cyclage dans une configuration plus stable que celle synthétisée. Malheureusement, la qualité des données n'a pas permis de résoudre la structure de **PDI-1** à l'état oxydé après un cycle, mais les pics les plus intenses situés à $18,68^\circ$, $23,55^\circ$, $26,58^\circ$ et $30,34^\circ$ donnent des valeurs de distance de 0,47 nm, 0,38 nm, 0,34 nm et 0,29 nm qui pourrait correspondre à une interaction intermoléculaire.¹⁰⁶ D'un point de vue microstructural, à l'état complètement oxydé, c'est la microstructure de type plaquette qui est visible (**figure 58c**) avec des particules allant jusqu'à 6-7 μm de long et jusqu'à 1-1,5 μm de large. Les multiples « tubes » présents à l'extrémité de la plaquette sont cohérents avec un réarrangement du matériau. Dans ces caractéristiques, les mesures moyennes d'espacement d sont d'environ 1,33 nm (**figure 58d**), ce qui est cohérent avec la valeur rapportée pour ce type de composés, mais n'est pas observé sur le diagramme de diffraction, probablement en raison de la fenêtre au béryllium.¹⁰⁵ Ces différentes analyses montrent clairement que le processus rédox provoque l'amorphisation de la colonne (à $x=1$) et la recristallisation du matériau lors de l'oxydation ($0 < x < 0,6$). A ce stade, la variation morphologique au cours du cycle est devenue claire mais sa force motrice reste inconnue.

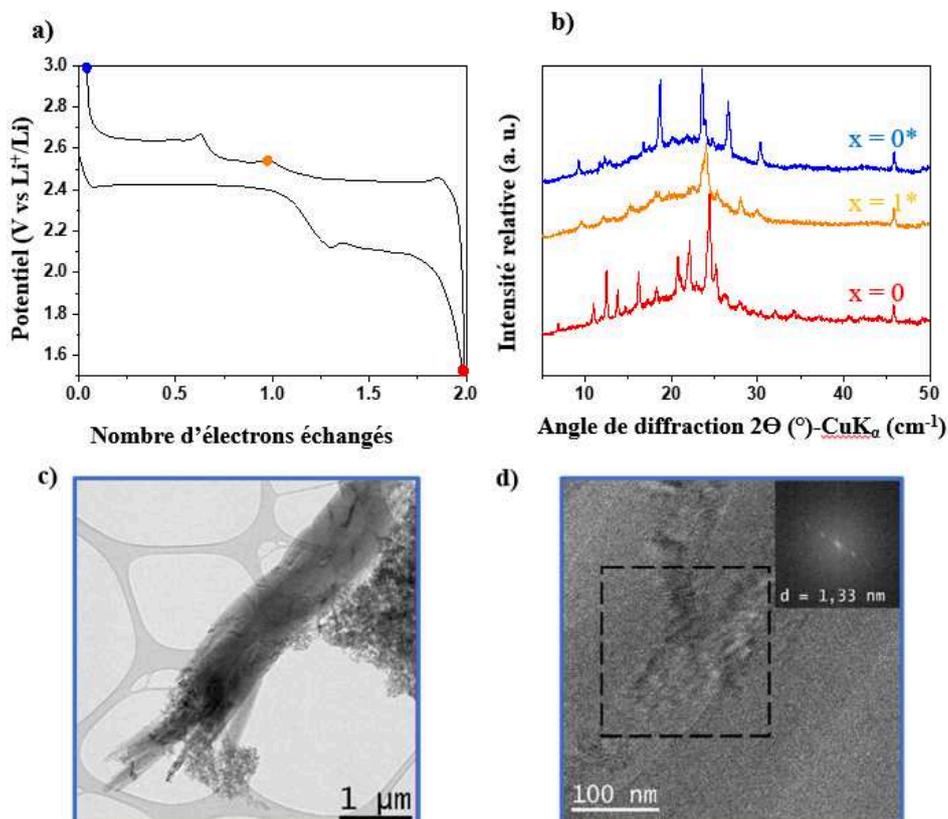


Figure 58 : (a) Profil de composition potentiel électrochimique au cours du premier cycle à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V pour une électrode composite obtenue par broyage manuel de PDI-1/CB (90/10). (b) Diffractogramme (2θ , 5-50°) obtenu en mode *in-situ* en utilisant une cellule électrochimique équipée d'une fenêtre de béryllium sur le composite 90/10 à différent degré de réduction représenté par des marques colorés sur le profil galvanostatique (c) Image de microscopie électronique à transmission TEM montrant la morphologie et la microstructure de PDI-1/CB (d) Image haute résolution avec la FFT sur la zone carrée.

On peut donc conclure que la structure cristalline a donc un rôle essentiel dans les performances ioniques et électroniques du PDI. L'ensemble des résultats de cette étude a mis en évidence l'hypothèse d'un mécanisme dans lequel, le PDI adoptant une forme oxydée colonnaire, est capable de conduire les électrons et peut donc être réduit sans l'ajout d'un additif carboné. Néanmoins, l'insertion de lithium et sa chélation entre deux carbonyles conduit à une altération de l'empilement π , entre le cœur polyaromatique ainsi que les centres redox imides. Par conséquent, une déstabilisation de l'empilement colonnaire conduit à une perte de conductivité empêchant la réduction complète de l'unité PDI sans additif conducteur. Cette réduction complète peut se produire si un additif carboné est ajouté au matériau en quantité relativement faible pour les composés organiques. Ces interprétations sont représentées dans la **figure 59** ci-dessous

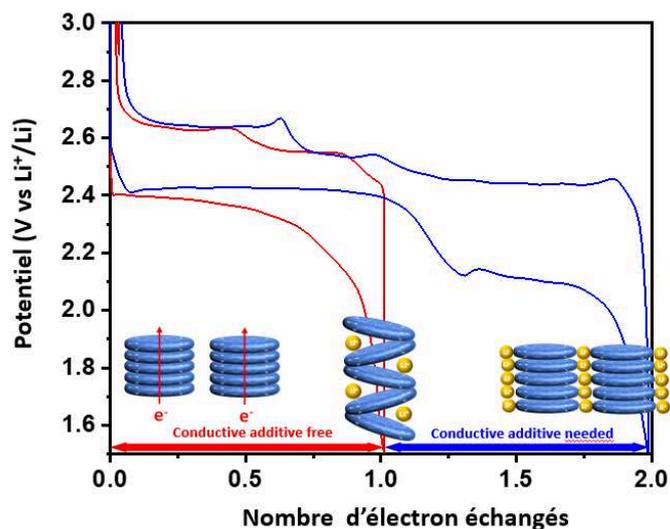


Figure 59 : Représentation schématique de l'évolution structurale du matériau lors du processus électrochimique.

C.5 Tests et observations complémentaires

C.5.1 La solubilité

La tenue en cyclage est un facteur primordial dans la conception d'une électrode pour les batteries Li-ion. Comme énoncé dans l'état de l'art, ce sujet est un problème récurrent dans la conception d'électrode organique puisqu'il affecte considérablement la capacité de l'électrode sur le long terme. La **figure 60a** montre l'évolution de la capacité de **PDI-1** (courbe rouge) et de **PDI-1/CB** (courbe bleue) en fonction du nombre de cycle. On peut observer une diminution graduelle de la capacité de **PDI-1/CB**, passant de 113 mAh.g⁻¹ au premier cycle à 75 mAh.g⁻¹ au quatorzième cycle. La perte de capacité est aussi observée sur l'électrode **PDI-1** mais de manière plus modérée, atteignant une certaine stabilité après 9 cycles. La capacité spécifique obtenue au premier cycle est de 60 mAh.g⁻¹ et de 50 mAh.g⁻¹ au quatorzième cycle soit une perte équivalente à 17% de la capacité initiale. La perte de capacité a été attribuée à un phénomène de solubilité du matériau dans l'électrolyte comme le montre la photo de la **figure 60b**. A l'état oxydé, **PDI-1** est insoluble dans l'électrolyte (EC : DMC, 1 : 1). Ceci est attribué aux interactions π,π entre les cœurs polyaromatiques qui rendent difficile la solvation du matériau par le solvant. La réduction de **PDI-1** en **Li-PDI-1** et **Li₂-PDI-1** perturbe ces interactions. En conséquence, le matériau d'électrode devient soluble lorsqu'il est sous ses formes réduites (**figure 60b**). Par ailleurs, on constate que la perte de la capacité spécifique est plus importante pour l'électrode de **PDI-1/CB** que celle de **PDI-1** (**figure 60a**). Cette observation suggère que la solubilité de la forme **Li₂-PDI-1** est plus importante que la forme **Li-PDI-1**. Ces observations expliquent la mauvaise stabilité en cyclage des électrodes à base de PDI souvent décrié dans la littérature.

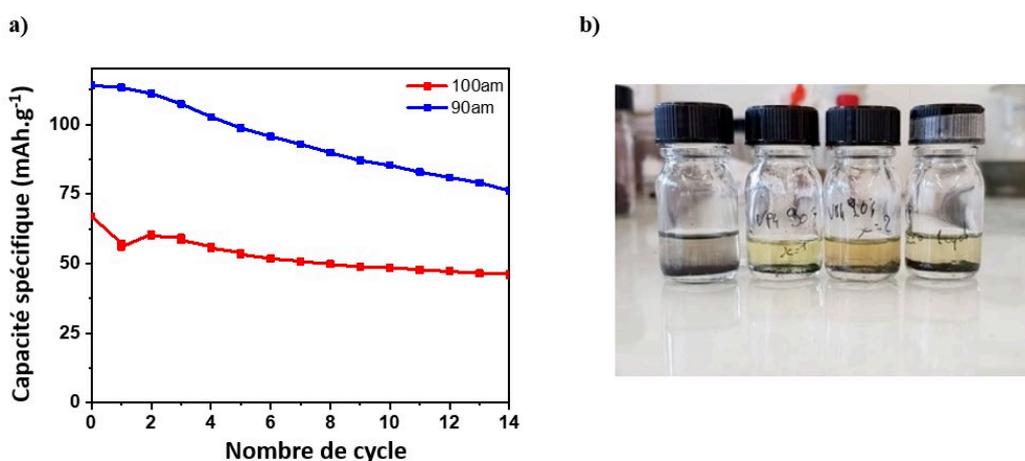


Figure 60 : (a) tests galvanostatique de PDI-1 (rouge) et PDI-1/CB (bleue) sur 14 cycles avec un régime de courant de C/20 sur une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3 V (vs Li⁺/Li⁰) (b)

photo de la solubilité de l'électrode PDI-1/CB dans 2 ml d'un mélange d'EC/DMC (1 :1) (de gauche à droite : $x = 0$ (natif), $x = 1$, $x = 2$, $x = 0$ (après un cycle)).

Bien que la solubilité de l'électrode dans l'électrolyte soit un frein pour la production d'électrode organique, il est possible de contourner ce phénomène sur **PDI-1** par l'utilisation d'un électrolyte sans solvant. Dans ce but, un électrolyte sans solvant (breveté en 2022), conçu par Junghan Son, doctorant du groupe Renault, a été utilisé avec le composite **PDI**. Trois cellules composées de cet électrolyte et d'électrode composite de **PDI-1** ont été réalisées. Une première demi-cellule C1 a été préparée à partir de **PDI-1** mélangé à du carbone conducteur selon un ratio 7:3 et de l'électrolyte polymère. Une deuxième demi-cellule C2 a été préparée à partir d'un ratio matériau de cathode:carbone conducteur égal à 5:5 et de l'électrolyte polymère. Une troisième demi-cellule C3 de référence a été préparée à partir d'un ratio matériau de cathode:carbone conducteur égal à 7:3 et d'une solution d'électrolyte LP30 (EC/DMC, 1:1 et 1M de LiPF_6). La capacité spécifique de la demi-cellule C3 s'effondre très rapidement puis se stabilise après une vingtaine de cycles. En cause, une forte solubilité du matériau actif dans un électrolyte liquide composé de carbonate. Toutefois, le remplacement de cet électrolyte par un polymère dans les cellules C1 et C2 permet de considérablement diminuer ce phénomène. Nous observons une diminution lente et progressive de la capacité dans ces cellules probablement en raison d'un effet de diffusion des molécules au sein de cet électrolyte. La solubilité du matériau actif dans l'électrolyte n'est donc pas obligatoirement un frein pour le développement de cellule organique mais nécessite de nombreux efforts de formulation notamment. La comparaison de l'électrode C1 et C2 montre que la diminution du taux d'additif conducteur entraîne une perte de la capacité spécifique. Il serait toutefois intéressant d'étudier le comportement structural de **PDI-1** dans une batterie à base d'électrolyte solide et de le comparer avec les observations faites sur un électrolyte liquide.

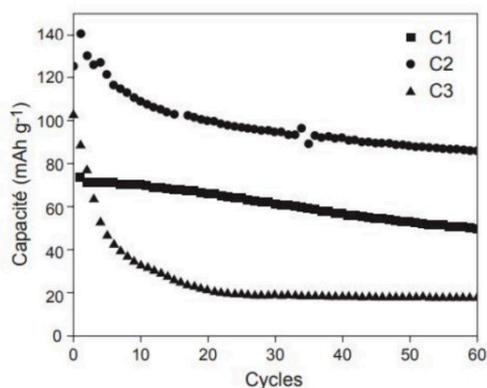


Figure 61 : tests galvanostatiques des cellules électrochimiques avec un électrolyte polymère dans une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3 V (vs Li^+/Li^0) à un régime de C/20.

C.5.2 La structure cristalline

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure cristalline et l'organisation des molécules à l'état solide à une incidence majeure sur l'activité électrochimique de l'électrode. Par conséquent, des essais de recristallisation dans différents solvants ont été réalisés même si **PDI-1** est insoluble dans la plupart des solvants organiques (DCM, acétonitrile, benzène, chloroforme, toluène, diéthyl éther...). Parmi les nombreux solvants testés, seul le 1,2 dichlorobenzène est parvenu à solubiliser entièrement **PDI-1** à reflux (180 °C). Des cristaux sous forme de « très fines paillettes » ont précipités lors du refroidissement du solvant. La **figure 61** montre les résultats du cyclage obtenu à partir du matériau **PDI-1** recristallisé sans ajout d'additif conducteur. Le matériau a été placé dans une Swagelok sans préparation préalable, afin d'être testé électrochimiquement face à une feuille de lithium en tant qu'électrode négative. Le premier cycle n'a donné qu'une capacité très limitée de 0,02 électron échangé, le deuxième cycle a atteint une capacité spécifique de 0,5 électron et enfin le troisième cycle a permis d'obtenir la capacité spécifique maximale attendue pour **PDI-1** sans additif conducteur de 1 électron. Il est intéressant d'observer ici aussi, un « rebond » de potentiel lors de la première oxydation de **PDI-1** ce qui suggère que des modifications structurales importantes ont lieu lors du cyclage du matériau. Ces résultats rappellent les observations faites sur les matériaux **PDI-3**, **PDI-4** et **PDI-5** qui ont nécessité une « activation » en cyclage afin d'atteindre leurs performances optimales. La comparaison de ces trois PDI par microscopie électronique, au stade initial et après quelques cycles, nous permettrait de mieux interpréter la nécessité pour ces derniers de se réarranger sous une structure favorable à la conduction des électrons.

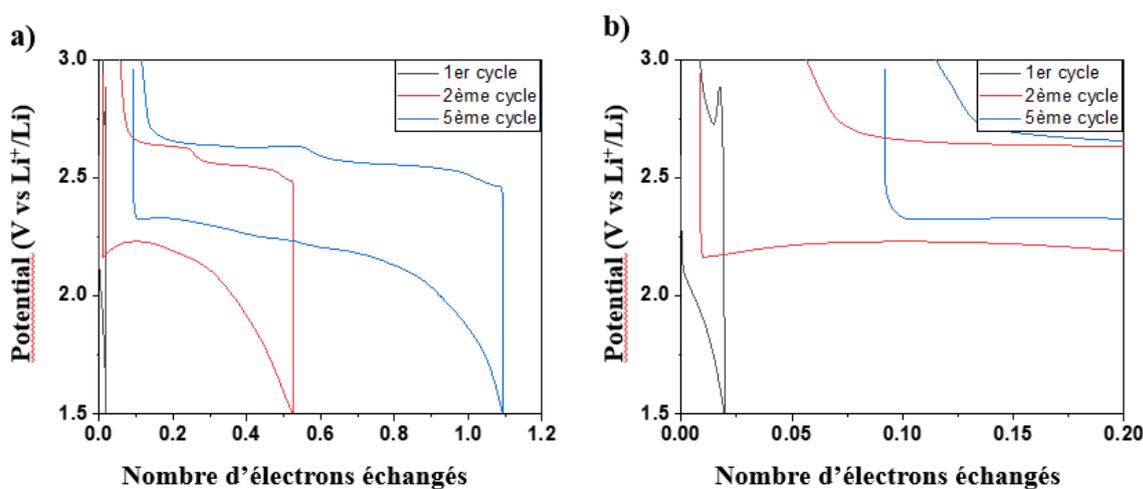


Figure 61 : (a) Profil de composition potentiel électrochimique des cinq premiers cycles à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V de l'électrode PDI-1 recristallisé dans le 1,2-dichlorobenzène. (b) zoom sur le premier cycle électrochimique

Les photos de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que le **PDI-1** s'est agrégé sous forme de feuillets superposés les uns aux autres, d'une longueur pouvant être de plusieurs centaines de micromètre. La diffraction aux rayons X montre des signaux de diffraction très fins ce qui suggère une structure organisée avec des pics de diffractions présentant une intensité relative importante à $2\theta = 11,19 ; 12,93 ; 14,50 ; 19,32 ; 25,03$ attribués respectivement à des distances de $7,89 \text{ \AA} ; 6,84 \text{ \AA} ; 6,10 \text{ \AA} ; 4,50 \text{ \AA}$ et $3,55 \text{ \AA}$. Après cinq cycles, un diffractogramme du matériau a été réalisé, **PDI-1** présente des signaux de diffraction à $10,85^\circ, 14,28^\circ, 21,75^\circ, 26,34^\circ (3,38 \text{ \AA}), 38,32^\circ, 43,01^\circ$ et $44,59^\circ$. Ce sont les mêmes signaux de diffractions que ceux relevés sur **PDI-1** à l'état oxydé avant cyclage présenté dans la partie précédente. Ce résultat est particulièrement troublant puisqu'une différence significative avait été observée entre les diffractogrammes avant et après cyclage à l'état oxydé. A la différence de l'étude précédente, il n'a pas été possible de réaliser le cyclage à partir d'une cellule de béryllium, par conséquent les DRX ont été obtenues sous air. On peut donc supposer que soit l'exposition à l'air change la cristallinité du matériau PDI à l'état oxydé, soit la fenêtre de béryllium a une influence sur l'organisation structurale du matériau en contact avec la fenêtre.

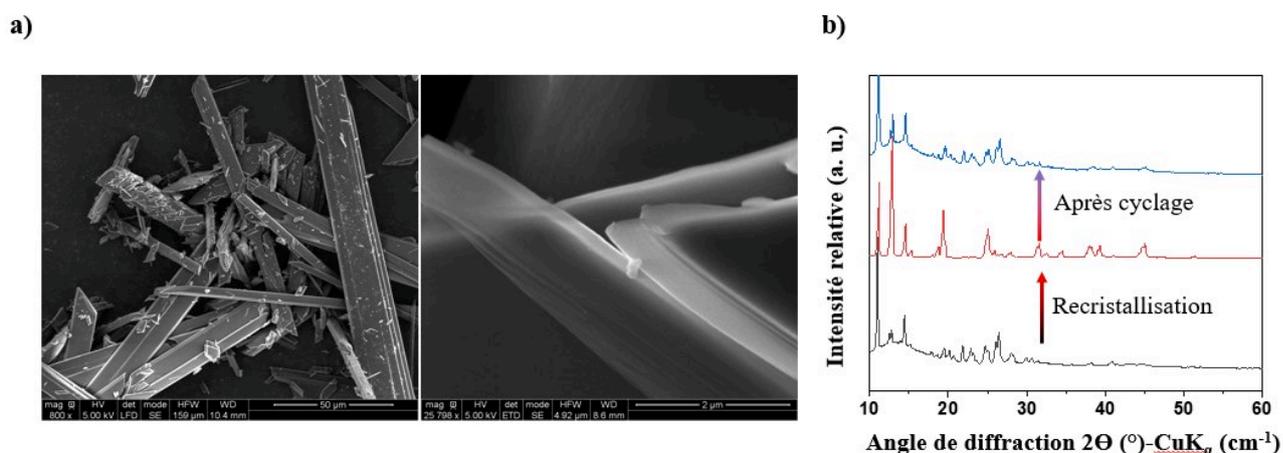


Figure 62 : (a) Images MEB de PDI-1 cristallisé dans du 1,2-dichlorobenzène à 180°C (b) Diffractogramme ($2\theta, 5-50^\circ$) du matériau avant cristallisation PDI-1 (courbe noire), du matériau après cristallisation (courbe rouge) et du matériau cristallisé après 5 cycles (courbe bleue)

Cette expérience confirme que la structure cristalline du matériau de PDI a une importance majeure dans le mécanisme de cyclage des matériaux colonnaires. Si elle n'est pas adaptée à la formation d'une structure colonnaire permettant l'apport d'une conductivité électrique, l'insertion de quelques atomes de lithium favorise le mouvement et oriente les autres molécules sous forme d'un empilement colonnaire. D'autre part, une cristallinité trop importante rend

difficiles l'insertion du lithium ainsi que la faculté des molécules de PDI à se mouvoir. Ceci explique que dans ce cas précis, plusieurs cycles ont été nécessaire afin d'obtenir une capacité de 1 électron par PDI tandis que le PDI formé en sortie de synthèse, plus amorphe, n'a pas eu besoin de cycles d'activation. Ces observations pourraient être complétées par des analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) du matériau **PDI-1** recristallisé. En effet, l'impossibilité pour le matériau d'obtenir 1 électron lors du premier cycle suggère que la conformation structurale du matériau n'est pas propice à l'obtention d'une bonne activité électrochimique.

A l'inverse de la cristallisation, il est possible de réduire la cristallinité d'un matériau par la méthode d'un broyage à bille. L'énergie induite par le choc entre les billes et la poudre peut provoquer des échauffements locaux très importants, pouvant induire une diminution de la cristallinité du matériau. Dans ce contexte, la poudre **PDI-1** a été broyée par un broyeur à bille Mixer Mill 8000M dans une jarre en acier inoxydable contenant 3 billes pendant 30 minutes. Cette méthode a permis l'obtention d'une fine poudre qui a été analysée par diffraction aux rayons X (**Figure 63, b**). Le diffractogramme du matériau broyé indique une diminution nette de la cristallinité de **PDI-1**. Néanmoins, les angles de diffraction des signaux de diffractions sont inchangés. Il y a donc une augmentation du caractère amorphe de **PDI-1** sans modification des plans cristallins au sein de celui-ci. Ce matériau a par la suite été testé par électrochimie dans une demi-cellule (vs Li^+/Li^0).

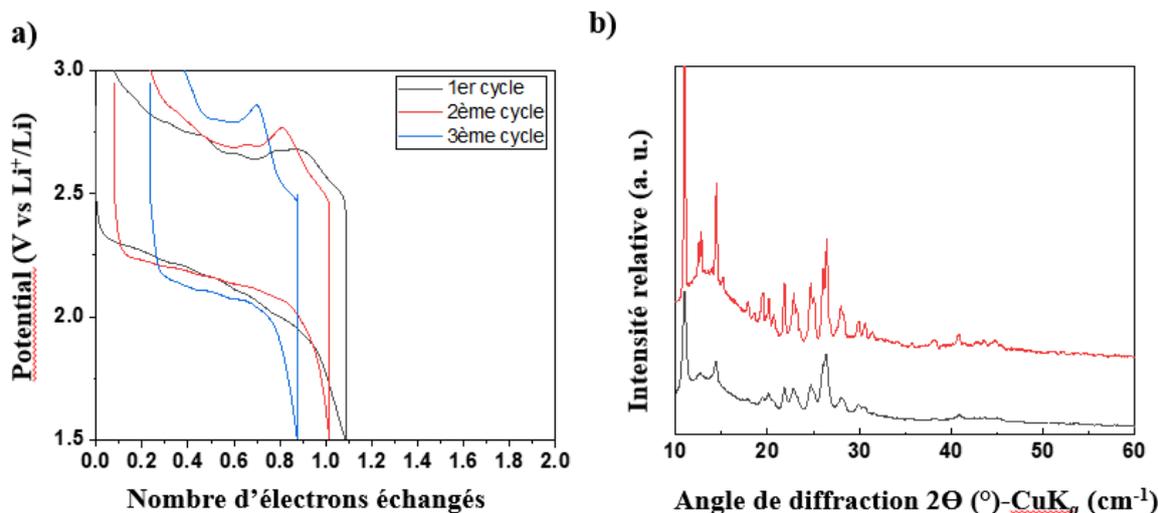


Figure 63 : (a) Profil de composition potentiel électrochimique des trois premiers cycles à un régime de C/20 et sur la plage de potentiel de 1,5 à 3 V de l'électrode PDI-1 obtenu par broyage à bille pendant 30 minutes. Diffractogramme (2θ , $5-50^\circ$) du matériau PDI-1 obtenu par broyage à bille (courbe noire) et du matériau PDI-1 par voie synthèse (courbe rouge).

La capacité spécifique obtenue pendant le premier cycle est très semblable à celle du matériau broyé manuellement avec un électron échangé durant la décharge. Toutefois, nous pouvons constater une hausse considérable de la polarisation entre la charge et la décharge de ce matériau. Un écart de 520 mV a été relevé entre la charge et la décharge du matériau broyé par ball-milling, ce qui est bien supérieur à la valeur de 220 mV du matériau broyé manuellement. La capacité et la polarisation de **PDI-1** sont réduites lors du deuxième et troisième cycle. Lors de l'ouverture de la cellule électrochimique, le séparateur a été coloré par le matériau d'électrode ce qui indique une dissolution partielle de **PDI-1** par l'électrolyte pendant le cyclage. Cette observation explique ainsi la perte de capacité spécifique de l'électrode et la hausse de polarisation résultant d'une altération de l'électrolyte. Ce résultat met en évidence que la technique de préparation de l'électrode peut avoir une incidence sur les performances de celui-ci. Un broyage manuel n'altérant pas la structure cristalline est donc privilégié afin d'optimiser les performances du matériau d'électrode.

C.5.3 Tenue de la capacité en fonction du régime de courant

Une question sous-jacente concernant les matériaux à base de PDI est leur tenue en fonction du régime de courant appliqué. Les études reportées sur les pérylènes indiquent que ces composés ont plutôt une bonne tenue en régime grâce aux noyaux aromatiques très conjugués. Bien que la formulation des électrodes en swagelok soit très discutable en comparaison avec des électrodes formulées par des encres sur des collecteurs de courant, donnant ainsi une meilleure homogénéité à l'électrode, **PDI-1** et **PDI-1/CB (9/1)** ont été testés en demi-cellule face à une électrode de lithium. Les régimes de courant appliqués furent : une charge/décharge à C/10, C/5, C/2, C, 2C et un retour à C/10 (**figure 64**). L'électrode **PDI-1** n'a été que très peu performante avec une perte considérable de la capacité spécifique à un régime de C/10 avec 0,4 électron conservé en comparaison avec la valeur de 1 électron à C/20. Lorsque le régime est augmenté à C/5, la perte de la capacité s'accroît avec 0,1 électron échangé, soit une capacité de 13 mAh.g⁻¹. Au-delà d'un régime d'une charge en 5 heures (C/5), la capacité spécifique reportée est pratiquement nulle. L'électrode **PDI-1/CB (9/1)** débute le cyclage avec une capacité spécifique de 1,8 électrons échangés à C/10, la capacité spécifique diminue très rapidement pour ce régime de courant attribuée à la solubilité du matériau dans l'électrolyte. Pour une augmentation de l'intensité du courant à une charge en 5 heures, la capacité spécifique de l'électrode est de 1 électron échangé. Pour des régimes de courant élevés tel que C/2, C et 2C, des capacités spécifiques de 0,4, 0,21 et 0,19 ont été relevées. Le retour à un courant plus faible

n'a pas permis de récupérer la capacité spécifique du premier compte tenu de l'importante solubilité du matériau pendant le cyclage.

Généralement, une quantité importante d'additif conducteur est incorporé au sein des électrodes organiques, cela permet de conserver une forte capacité spécifique malgré des régimes de courants élevés¹⁰⁷ mais cet ajout se fait au détriment de la densité énergétique de l'électrode. Dans le cas de **PDI-1**, la tenue à haut régime de courant est médiocre y compris pour l'ajout d'une petite quantité de carbone conducteur (10%). Toutefois, la densité énergétique de l'électrode peut être conséquemment plus élevée pour des régimes faibles. Une meilleure formulation de l'électrode ou l'utilisation de matériau semi-conducteur plus performant pourrait être un moyen efficace de pallier ce problème.

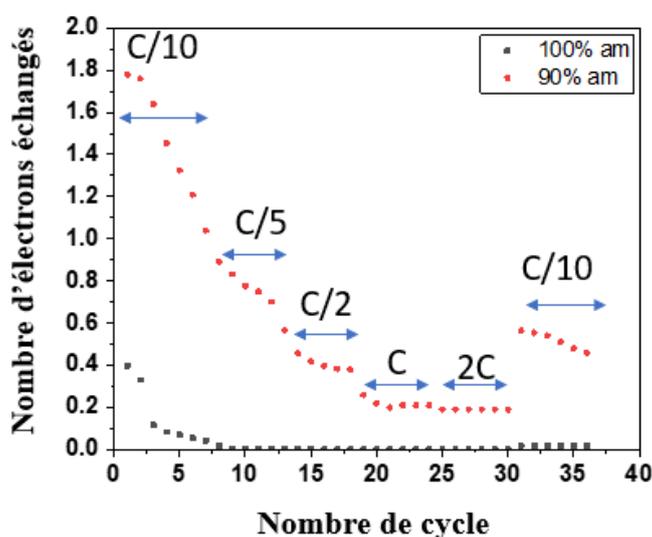


Figure 65 : tests galvanostatique de PDI-1/CB (rouge) et PDI-1 (noire) sur une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3 V (vs Li^+/Li^0) à différents régimes de courant.

D. Conclusion

Les résultats de cette étude ont mis en évidence l'hypothèse d'un mécanisme dans lequel le PDI, se présentant sous la forme d'un autoassemblage colonnaire ($x=0$), est capable de conduire des électrons et peut donc être réduit sans ajout d'additif carboné. Néanmoins, la réduction de ce matériau en **Li-PDI** ($x = 1$) provoque une modification de la conjugaison entre le noyau aromatique et les fonctions électroactives. Ce phénomène provoque aussi la suppression des liaisons faibles π,π entre les noyaux polyaromatiques induisant une amorphisation de la structure cristalline. Il en résulte une déstructuration du système colonnaire et la perte de la conductivité électrique de l'électrode. Ceci se traduit par une augmentation de la polarisation du signal électrochimique ainsi que d'une augmentation de la solubilité du

matériau actif dans l'électrolyte. Pour accéder à la capacité spécifique du deuxième électron (**Li₂-PDI**), il est nécessaire d'ajouter une faible quantité d'additif conducteur, les performances optimales ont été obtenues pour un ratio 9 : 1 (matériau actif : électrode) permettant d'obtenir une capacité réelle de l'électrode de 102 mAh.g⁻¹. Lors de l'insertion du second ion lithium, un rebond du potentiel est visible sur les tests électrochimiques indiquant qu'une réorganisation du matériau a lieu provoquant vraisemblablement l'apparition d'un nouveau système colonnaire (**Figure x**).

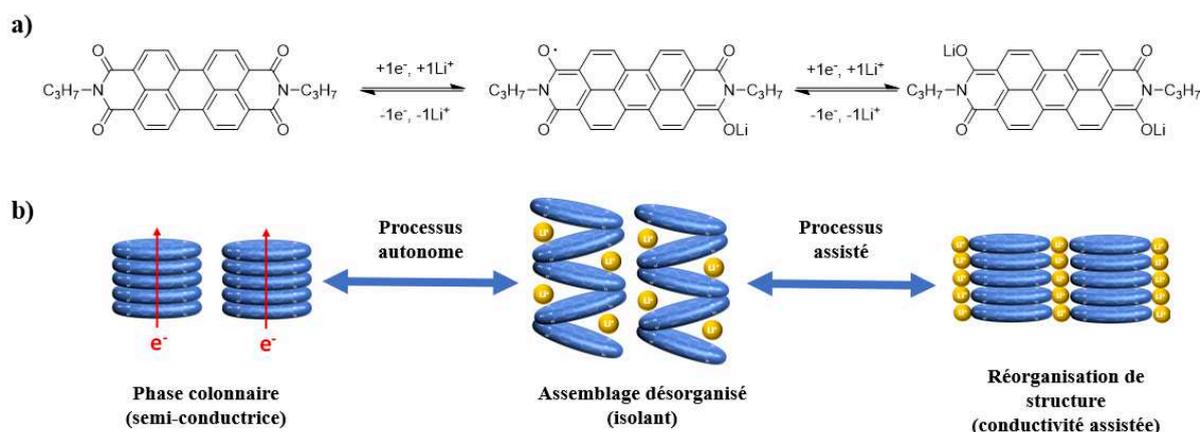


Figure 66 : (a) Mécanisme électrochimique probable pour le PDI-1 (b) interprétation schématique de l'évolution structurale du matériau durant le processus électrochimique.

Pour conclure, l'utilisation de molécules discotiques polyaromatique à base de pérylène capables de s'auto-assembler sous forme d'un système colonnaire pour former des matériaux actifs d'électrode organique semble être une voie prometteuse pour contourner les problèmes de conductivité des matériaux organiques. L'anisotropie de la mobilité des charges créée par les colonnes permet aux électrons de traverser les cœurs polyaromatiques de façon intermoléculaire. Cette étude démontre qu'il est possible de considérablement diminuer la quantité d'additif conducteur sans pour autant perdre en capacité spécifique. En effet, les résultats obtenus à 10 % d'additif conducteur ont conduit à des performances supérieures à celles rapportées dans la littérature. Il a même été possible d'observer une activité électrochimique prometteuse (la moitié de la capacité théorique) sans additif conducteur. Toutefois, les transformations structurales opérées pendant le cyclage limitent ce type de molécule et ne permet pas d'accéder à la capacité théorique complète du matériau actif.

Ainsi, si l'on se projette sur les possibles améliorations à apporter à ce système, deux options sont envisageables : l'augmentation de la taille du cœur aromatique, ou l'externalisation

les fonctions électrochimiques. La première hypothèse peut permettre d'accéder à des conductivités électriques supérieures. En effet, une molécule discotique présentant un cœur polyaromatique plus large est généralement accompagnée de meilleures interactions π, π provoquant ainsi un empilement structural plus robuste, plus stable et avec moins de défauts.⁹⁵ L'autre hypothèse consiste à externaliser les fonctions d'oxydo-réduction en dehors du cœur aromatique, l'avantage de cette méthode est qu'elle devrait théoriquement conserver l'empilement colonnaire tout au long du cyclage puisque l'insertion du lithium ne provoquera pas de changement dans la conjugaison du cœur. Ceci présentera aussi l'avantage d'éviter les phénomènes de solvation des molécules par le solvant d'électrolyte.

Dans le chapitre suivant, nous nous focaliserons sur l'élargissement du cœur polyaromatique, responsable des propriétés semi-conductrices du matériau actif. L'élargissement du cœur peut être réalisé verticalement ou horizontalement, par conséquent plusieurs cibles ont été choisies. Il y sera présenté leurs synthèses et leurs caractérisations ainsi que les tests électrochimiques réalisés sur celles-ci.

Chapitre III – Conception et synthèse de larges molécules discotiques

Les résultats présentés précédemment ont mis en évidence la possibilité d'améliorer les propriétés de conduction des matériaux organiques par auto-assemblage des molécules discotiques sous la forme d'un matériau colonnaire. Ceci a permis de réduire considérablement la quantité d'additif conducteur et ainsi d'améliorer la densité énergétique de l'électrode. Toutefois, l'étape de réduction des matériaux de PDI entraîne des changements structuraux qui ont pour effet une perte de la conductivité électrique initialement apportée par l'organisation colonnaire du matériau actif. Ainsi, dans un objectif d'améliorer les performances des matériaux, nous allons traiter dans ce chapitre les deux grands axes de recherche pour contrer la désorganisation du matériau. Le premier consiste à élargir le cœur polyaromatique du pérylène, ayant pour effet un renforcement des interactions π,π entre les systèmes aromatiques. Le deuxième axe consiste à conserver le cœur de pérylène mais à externaliser les sites électroactifs afin de rompre la conjugaison entre le site d'électroactivité et les cycles aromatiques engagés dans la phase colonnaire. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que la formation d'énolate provoque une déstructuration du système colonnaire entraînant une rupture de la conductivité électrique apporté par l'empilement des molécules discotiques.

L'objectif de ce chapitre est d'explorer plusieurs pistes pour améliorer et renforcer les interactions entre les noyaux aromatiques formant le matériau colonnaire et portant des fonctions imides, et de déterminer leurs comportements électrochimiques en demi-cellule. Les cibles moléculaires envisagées sont les suivantes : Bis-adduit, pérylène triimide (PTI), dipérylène diimide (DPDI), quaterylène diimide (QDI) (Figure 67).

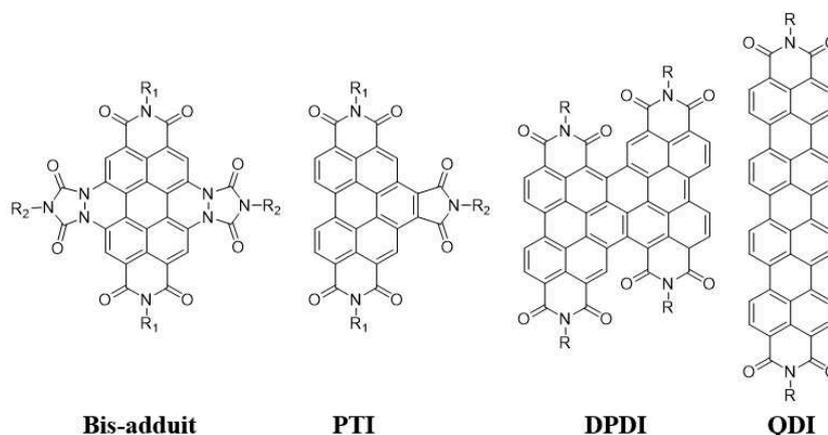


Figure 67 : dérivés d'hydrocarbure polyaromatiques polyimide

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été l'objet de nombreuses études pour leurs propriétés semi-conductrices. A l'état solide, ils sont considérés comme des échafaudages constitués de molécules superposées les unes aux autres permettant aux électrons de passer de molécules en molécules par « hopping » apportant ainsi des propriétés semi-conductrices au matériau. Leurs squelettes de carbone peuvent être ainsi considérés comme de petits morceaux de graphène. Théoriquement, l'extension du cœur d'une molécule discotique devrait renforcer voire accentuer les interactions π - π entre les molécules ce qui permettrait de stabiliser l'assemblage colonnaire. Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons la synthèse et nous commenterons les tests électrochimiques préliminaires sur ces composés.

A. Introduction

La littérature reporte un certain nombre de stratégies permettant de modifier structurellement le pérylène. Comme le montre la **Figure 68**, le pérylène présente différentes zones de substitution, les positions *péri*-, *ortho*- et les régions dites de « Bay ». Par soucis d'encombrement stérique, l'extension du squelette a été dans un premier temps réalisée au niveau des régions « Bay ». Les liaisons C-H aromatiques sont par nature peu réactives et nécessitent donc une activation préalable afin de pouvoir être substituées. Il existe deux méthodes principales pour modifier chimiquement les régions « Bay » afin d'ajouter par la suite des groupements fonctionnels : une halogénéation des carbones en position 1, 6, 7 et 12 ou une réaction de Diels-Alder suivi d'une aromatisation oxydante.

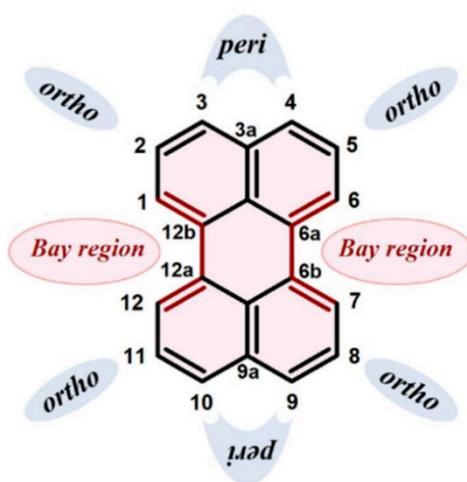


Figure 68 : Structure et position spécifique du pérylène.¹⁰⁸

B. Bis-adduit-2

La capacité théorique de stockage électrochimique des molécules organiques est intrinsèquement liée au poids moléculaire ainsi qu'au nombre d'électrons que cette molécule peut stocker. Par conséquent, une augmentation du poids moléculaire pour un nombre de site électrochimique constant entraînera une diminution de la capacité théorique de stockage. Dans ce contexte, nous avons dans un premier temps fait le choix d'augmenter à la fois le nombre de site électroactif ainsi que la taille du squelette carboné. Notre choix s'est porté sur un dérivé analogue du coronène, synthétisé à partir d'un noyau de pérylène, le « *n*-fused » coronène (**figure 69**). Ce type de molécule possède 2 nouvelles fonctions imides supplémentaires au pérylène diimide. Comme nous avons pu le voir précédemment, malgré la présence de 4 groupements carbonyles, le PDI ne peut échanger que deux électrons, par conséquent l'ajout de 4 nouveaux carbonyles laisserait présager un doublement du nombre d'électrons échangé (4 au lieu de 2). Par ailleurs, la présence d'atome d'azote à proximité du cœur de pérylène peut être sujette à une oxydation opérant comme un système de type-p.

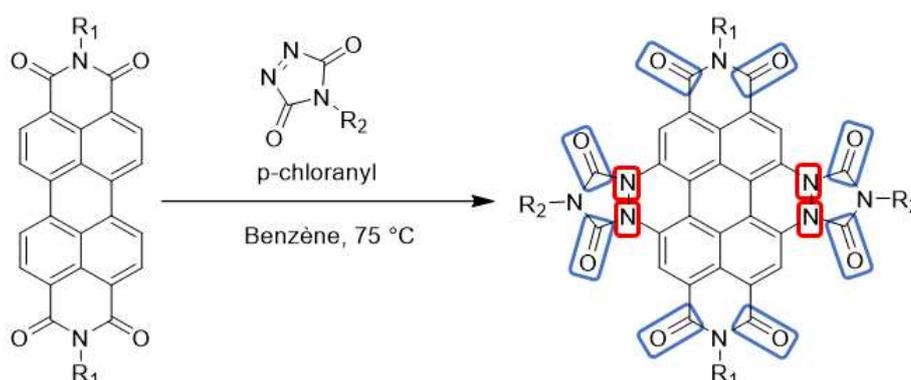


Figure 69 : Structure du « *n*-fused » coronène obtenu par réaction de Diels Alder avec une addition de triazoline dione sur les régions de baies du pérylène diimide

B.1 Synthèse du Bis-adduit

Pour obtenir cette molécule, nous avons opté pour la réaction de Diels-Alder entre le pérylène diimide et d'une triazoline dione. Comme nous avons pu le constater précédemment, la substitution des fonctions imides du PDI a une influence sur l'activité électrochimique (potentiel redox et capacité réversible). De ce fait, nous avons choisi un substituant peu volumineux : le groupement propyle (**figure 70**). La synthèse de l'urazole a été réalisée en plusieurs étapes au sein d'un même réacteur sans purification intermédiaire, dite méthode « one-pot » décrite dans la littérature.¹⁰⁹ Cette synthèse est effectuée en l'absence de solvant. Dans un premier temps, la propylamine réagit en présence de diphenyle carbonate à 80 °C pendant 10

minutes formant l'intermédiaire carbamate **1** et un équivalent de phénol. L'ajout d'éthyle carbazate dans le milieu réactionnel qui réagit avec le composé carbamate **1** forme ainsi un intermédiaire semi-carbazide **2** et un équivalent de phénol. A une température de 250 °C, le semi-carbazide **2** se cyclise formant ainsi l'urazole **3** correspondant et un équivalent d'éthanol. La dernière étape a été réalisée avec une colonne de distillation permettant ainsi de séparer les produits secondaires formés tel que le phénol et l'éthanol tout en purifiant le produit désiré. L'urazole a été obtenu avec un excellent rendement de 95 %. Un solide blanc correspondant au composé **3** a été obtenu, aucune étape de purification n'a été nécessaire.

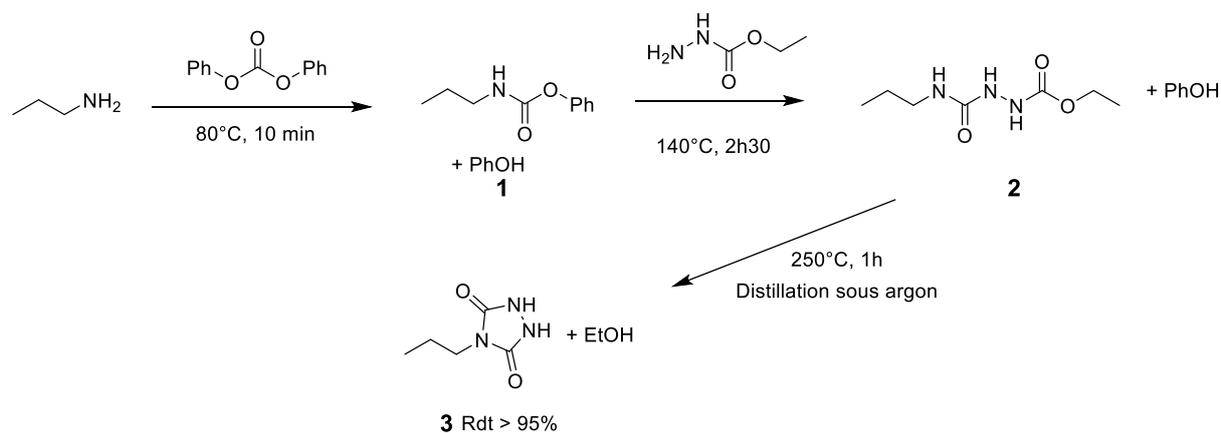


Figure 70 : Synthèse « one-pot » du composé 4-propylurazole

Afin de procéder à l'opération de couplage par méthode Diels-Alder, l'urazole doit être oxydé préalablement en triazolone dione. Pour réaliser cette synthèse, l'urazole a été oxydé par une association d'acide périodique et d'une quantité catalytique de bromure de potassium en présence d'eau permettant ainsi la génération *in-situ* d'ions Br^+ agissant comme un agent oxydant pour l'oxydation des urazoles en triazolinediones.¹¹⁰ La synthèse de la triazolone dione **4** a été réalisée dans du dichlorométhane à température ambiante pendant 30 minutes, la suspension résultante a été filtrée, le filtrat a par la suite été concentré à l'évaporateur rotatif produisant un liquide rouge (**figure 71**). Conformément à la littérature, le produit cristallise à une température de 14 °C. La transformation de l'urazole en triazolone dione a été confirmée par une analyse RMN ^1H montrant la disparition des protons portés par les azotes de l'urazole à un déplacement chimique de 10 ppm suite à l'oxydation de la molécule. (**Figure 72**)

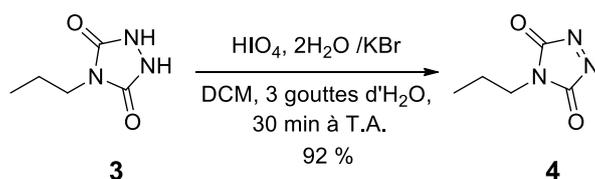


Figure 71 : Synthèse du composé 4-propyl-1,2,4-triazolone-3,5-dione

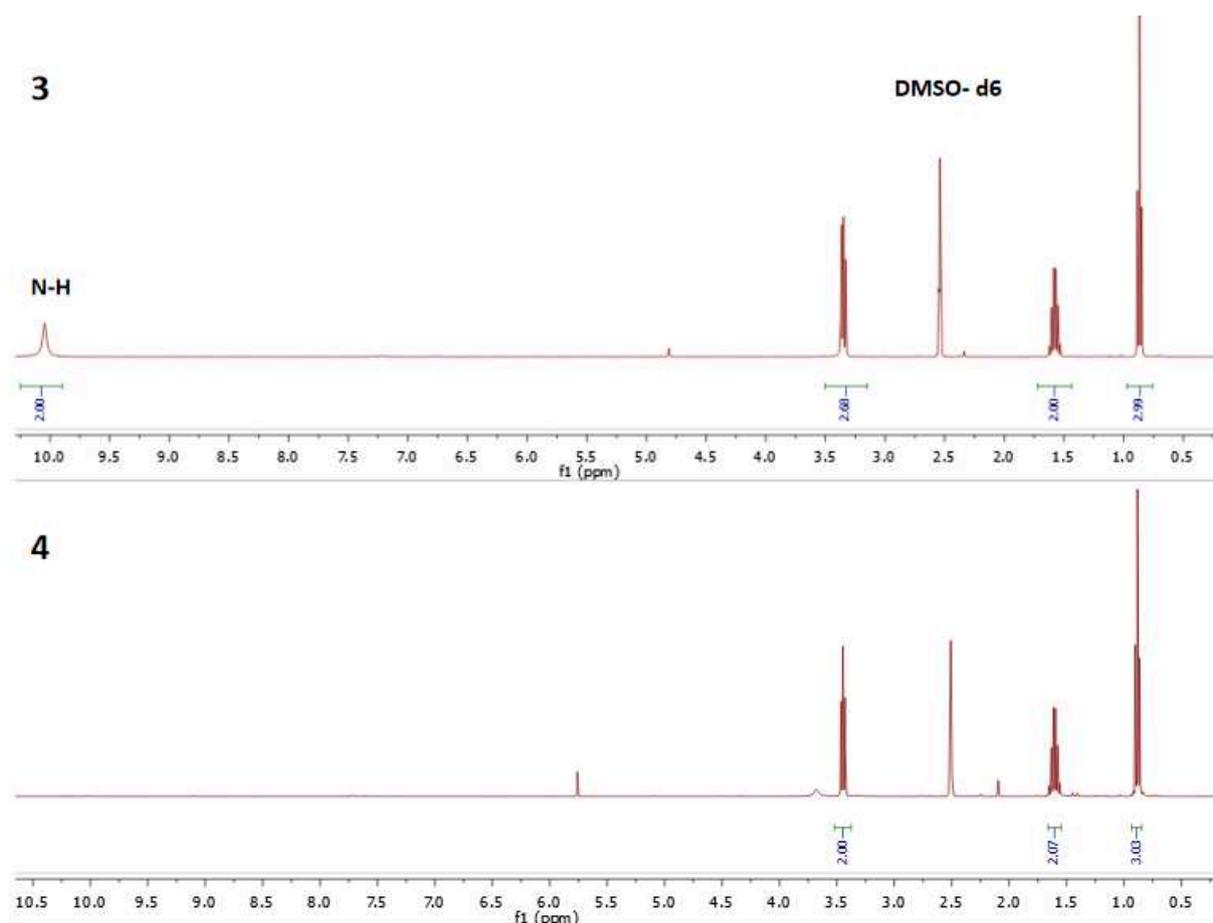


Figure 72 : Comparaison du spectre RMN du composé 3 et du composé 4

La réactivité du pérylène diimide pour la réaction de Diels-Alder est généralement assez mauvaise. Jung Yun Do *et al.* ont déterminé qu'un excès de 10 équivalents du diénophile permet d'obtenir de bons rendements des produits désirés (74 à 92%).¹¹¹ Le cycloadduit résultant est thermiquement réversible, une oxydation de la molécule intermédiaire est nécessaire. Ceci peut être effectué par l'ajout d'un large excès du diénophile, ou par l'ajout de *p*-chloranil dans le réacteur. La triazoline dione est instable en présence d'eau et de chaleur, pour une réaction aussi lente, le *p*-chloranyl agit comme un stabilisant. Il entre en compétition avec la triazoline dione dans l'oxydation de l'intermédiaire réactionnel permettant ainsi l'accès à des rendements considérablement améliorés (5 fois plus élevés).¹¹² Par conséquent, la synthèse du **bis-adduit-1** a été réalisée par une réaction entre le diène **PDI-1** et le diénophile **4** en suivant les conditions décrites dans la littérature.¹¹¹ (**figure 73**) La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) avec un éluant Acétone/DCM (1:9). Aucun produit n'a été obtenu au cours de cette expérience. Le milieu réactionnel était noir et très trouble ce qui suggérait une suspension du **PDI-1** dans le milieu plutôt qu'une dissolution dans le solvant. Des tests de solubilités ont été réalisés entre le **PDI-1** et différents solvants (dichlorométhane, chloroforme, cyclohexane,

hexane, tétrahydrofurane, dichlorobenzène). Seul le 1,2-dichlorobenzène à reflux (180 °C) est parvenu à solubiliser **PDI-1**. Dans son article, J. Yun do précise qu'au-delà de 80°C le triazoline dione souffre d'une dégradation thermique conduisant à une perte du rendement de la réaction. En conséquence, le 1,2-dichlorobenzène à reflux n'a pu être utilisé comme solvant de réaction. Dans le but de pallier ce problème, la seule option envisageable est donc d'améliorer la solubilité du substrat de pérylène.

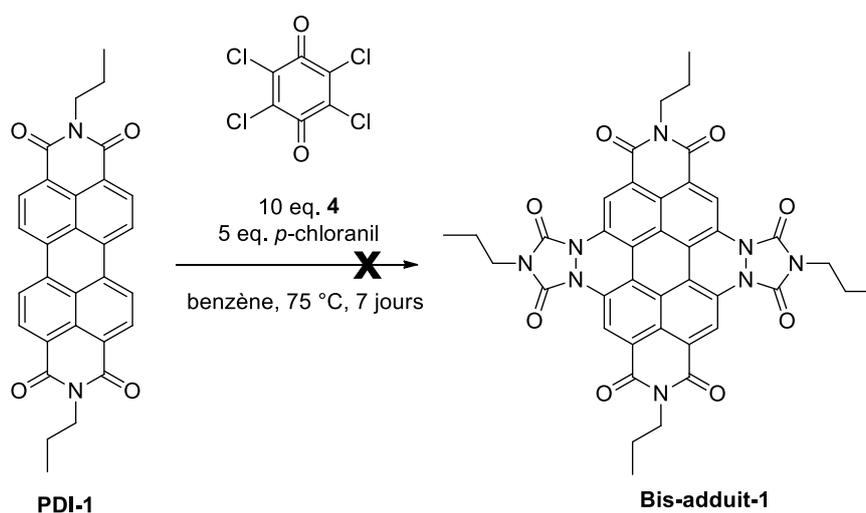


Figure 73 : Synthèse du composé bis-adduit-1 par réaction de Diels-alder

Il est possible d'améliorer la solubilité des composés de pérylène diimide par modification des chaînes latérales. L'augmentation de l'entropie facilite la solvation des molécules, ce qui améliore donc la solubilité du PDI. La stratégie communément employée pour promouvoir la solubilité des pérylènes est l'utilisation d'une chaîne alkyle liée à l'atome d'azote des fonctions imides.¹¹³ Ce type de substitution est surnommée « queue d'hirondelle » dans la littérature. Dans ce cas, et pour limiter l'augmentation de la masse molaire, une petite chaîne en queue d'hirondelle a été choisie : la 4-heptyle. **PDI-10** est un solide rouge qui a été synthétisé par condensation de la 4-heptylamine avec le PTCDA (figure 74).

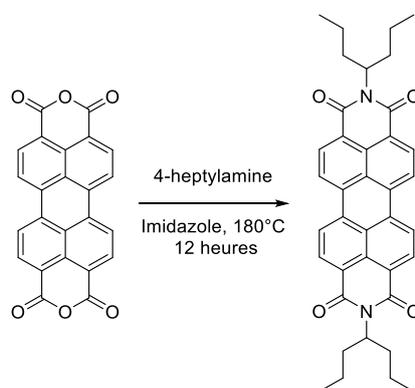


Figure 74 : Synthèse du composé PDI-10

La **figure 75** montre la disparition des signaux à 1770, 1740, 1025 cm^{-1} correspondant aux liaisons anhydride C=O, et d'un étirement de la bande de vibration associée à la fonction anhydride OC-O-CO. Après la synthèse, ces signaux disparaissent au profit de nouveaux correspondant aux fonctions diimides à 1697, 1655 and 1339 cm^{-1} attribués aux liaisons C=O et C-N. L'analyse par spectroscopie infrarouge montre une transformation complète du PTCDA en **PDI-10**. Le matériau présente une solubilité accrue dans les solvants organiques tels que le chloroforme, le dichlorométhane et le toluène. Ceci a permis de réaliser une analyse RMN ^1H de PDI-10 dans du chloroforme deutéré afin de confirmer l'obtention du produit.

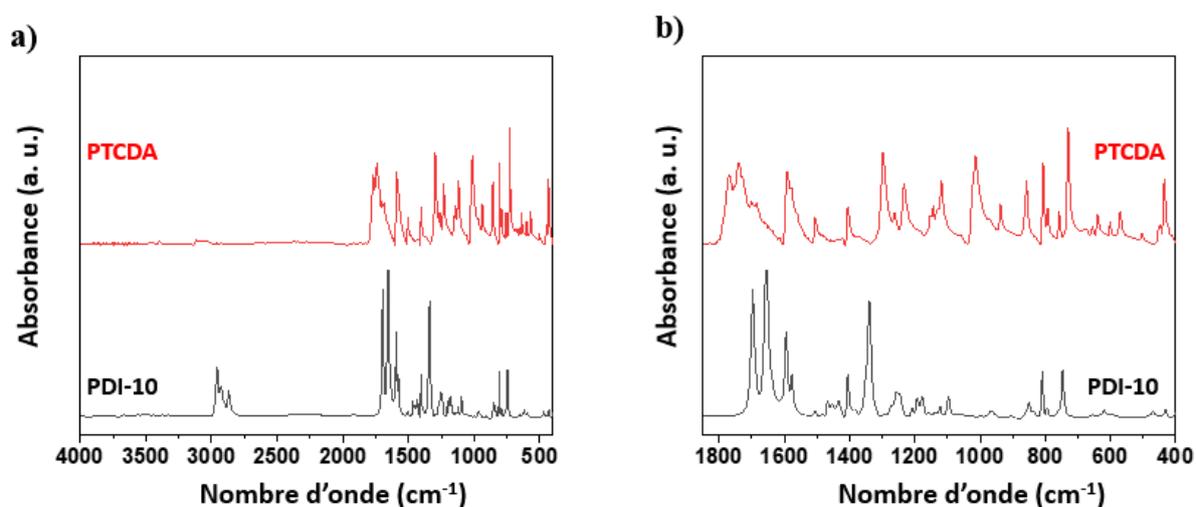


Figure 75 : (a) Comparaison FTIR du PTCDA et de PDI-10 (b) zoom sur la région 400 à 1800 cm^{-1} .

La solubilité de **PDI-10** a permis de réaliser la synthèse du **bis-adduit-2** à partir des conditions de synthèse décrite dans la littérature (**figure 76**).

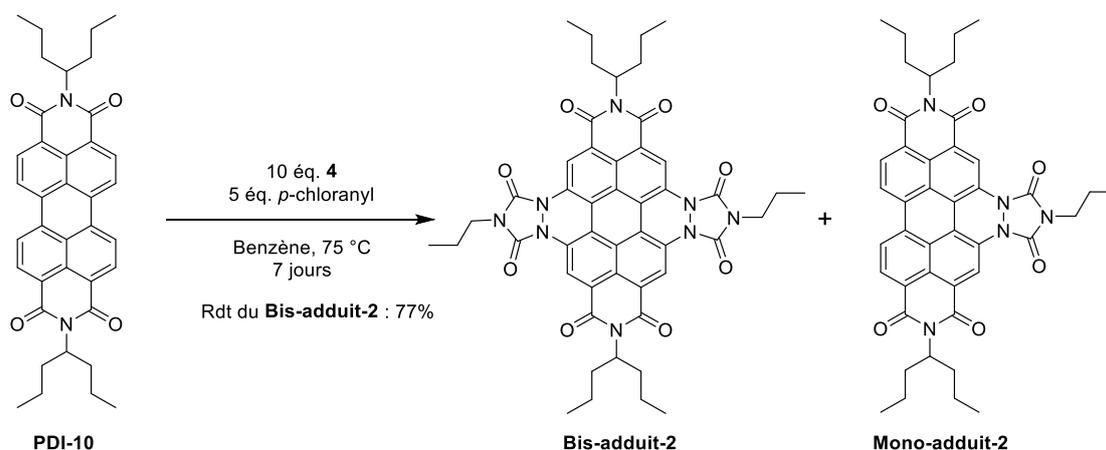


Figure 76 : Synthèse du composé bis-adduit-2 par réaction de Diels-Alder

En présence de 5 équivalents de *p*-chloranil dans du benzène à 75°C, **PDI-10** réagit progressivement avec la triazoline dione **4** précédemment synthétisée. La réaction a été suivie

par CCM (acétone/chloroforme 1/10). Après 7 jours de réaction, le réactif triazoline dione a totalement disparu, **PDI-10**, le **mono-adduit-2** et le **bis-adduit-2** étaient présents dans le milieu réactionnel. La réaction a été stoppée, le précipité a été filtré et purifié par chromatographie sur colonne de silice. Le produit **bis-adduit 2** a pu être isolé et caractérisé par spectroscopie RMN (figure 77, c). Le **mono-adduit-2** est un solide vert sombre tandis que **bis-adduit-2** est un solide bleu sombre.

L'analyse par spectroscopie infrarouge du **bis-adduit-2** révèle la présence de 2 nouveaux signaux correspondant aux liaisons C=O à 1774, 1722 cm^{-1} . Les liaisons C=O portées par les fonctions imides du pérylène se décalent, passant de 1697 et 1656 cm^{-1} sur **PDI-10** à 1702 et 1660 cm^{-1} pour le **bis-adduit-2**. La création d'un nouveau cycle imide porté par la molécule engendre l'apparition de deux nouveaux signaux à 1296 cm^{-1} et 1364 cm^{-1} correspondant à la liaison C-N remplaçant la bande d'absorption à 1339 cm^{-1} initialement présente sur **PDI-10**. La présence des hétéroatomes en région de Bay du cœur polyaromatique engendre un léger espacement des deux bandes caractéristiques des liaisons C=C. **PDI-10** présente des bandes d'absorption à 1577 et 1594 cm^{-1} tandis que celles **bis-adduit-2** sont à 1571 et 1603 cm^{-1} . De plus, la bande présente à 746 cm^{-1} de **PDI-10** a été reportée dans la littérature comme étant une bande de vibration de la déformation du cycle imide.¹¹⁴ Ce signal augmente considérablement pour le produit **bis-adduit-2** confirmant la présence d'un nombre plus important de cycle imide sur la molécule.

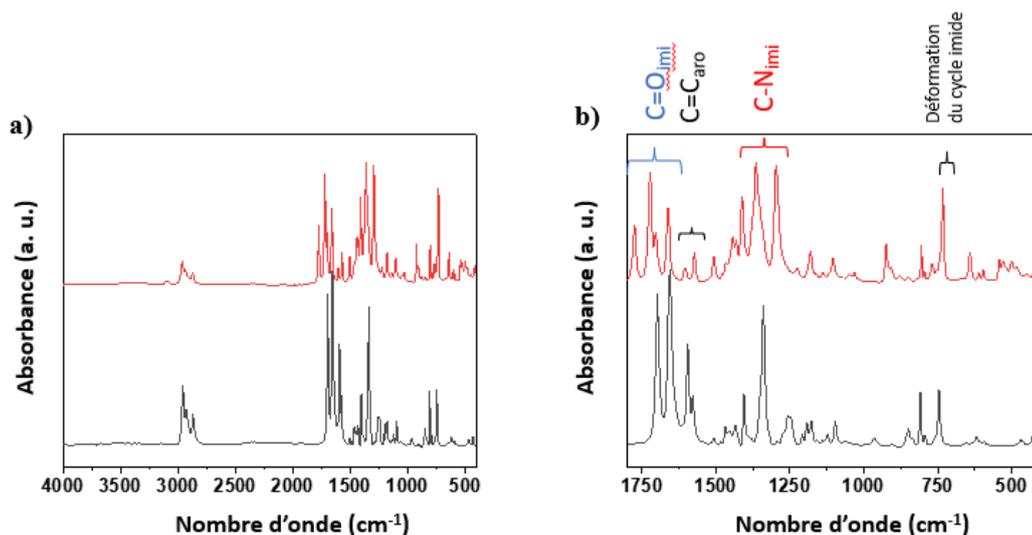


Figure 77 : (a) Comparaison FTIR de PDI-10 et bis-adduit-2 (b) zoom sur la région 400 à 1800 cm^{-1}

L'obtention de la molécule cible **Bis-adduit-2** a pu être confirmée par RMN¹H. En effet, les protons aromatiques présents sur la molécule apparaissent comme un singulet intégrant pour

4 protons et l'intégration des protons des chaînes propyles nouvellement ajoutées indiquent le succès de la double addition sur le **PDI-10** (figure 78).

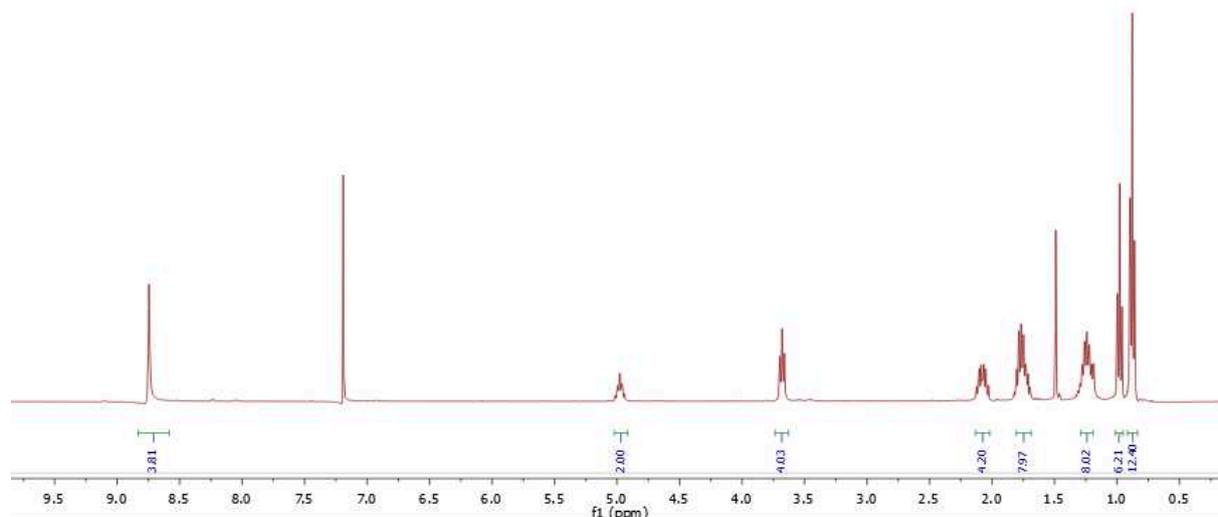


Figure 78 : Spectre RMN ^1H du composé bis-adduit-2 obtenu dans le CDCl_3

B.2 Caractérisation électrochimique du Bis-adduit et de PDI-10

Comme nous avons pu le constater précédemment, tous les pérylènes ne présentent pas obligatoirement une activité électrochimique sans l'ajout d'additif conducteur. Par conséquent, afin de s'assurer qu'une conductivité électrique puisse être apportée par un système colonnaire, **PDI-10** a été testé en demi-cellule. Des électrodes composites ont été réalisées avec différents taux d'additif conducteurs (30 %, 10 %, 0 %). Comme attendu, les chaînes alkyles de type « queue d'hirondelle » améliore la solubilité dans les solvants organiques. En conséquence, une importante perte de capacité spécifique est observée pour **PDI-10** lors des 10 premiers cycles et indépendamment du taux d'additif conducteur de l'électrode. Ceci pourrait être attribué à une importante solubilité du matériau actif dans l'électrolyte.

L'ajout d'additif conducteur (30 et 10 %) permet d'accéder au maximum de la capacité théorique attendu de deux électrons par molécule, soit 91 mAh.g^{-1} (figure 79 a, b). Un léger excès de capacité est observé lorsqu'un taux conséquent d'additif conducteur est incorporé au sein du composite (30 %). Cet excès est vraisemblablement apporté par l'additif conducteur lui-même, correspondant à $10,5 \text{ mAh.g}^{-1}$. L'abaissement de la quantité d'additif conducteur à 10 % efface cet excès mais permet tout de même de conserver la réactivité à deux électrons par motif électroactif à des potentiels redox de 2,46 et 2,27 V vs Li^0 . Il est intéressant de noter une polarisation plus importante lors de l'échange du premier électron (190 mV) sur le matériau actif que celle du deuxième électron (40 mV). Au même titre que **PDI-1**, des singularités sont observables sur les profils électrochimiques. Pendant l'oxydation un rebond de potentiel a lieu

à 1,5 électrons insérés, et un autre durant la réduction du matériau actif à 0,9 électrons donnant ainsi une allure très similaire au **PDI-1** suggérant ainsi un réarrangement du matériau lors de la réaction électrochimique. Il est intéressant de noter que le matériau actif seul est électroactif sans additif conducteur avec une réduction de 0,88 électrons. Néanmoins, à la différence de **PDI-1**, une importante irréversibilité à lieu puisqu'uniquelement 0,55 électrons a été désinséré du matériau. Une importante chute de potentiel est observable lors de la réduction du matériau suivi d'une remontée à 0,20 électrons (**figure 79, c**). Cette observation est assez similaire à celle faite sur **PDI-4**. Le matériau n'aurait donc pas une structuration colonnaire propice à la mobilité des électrons après la synthèse. Toutefois, l'insertion des premiers ions lithiums agissent comme un effet activateur ou structurant du système colonnaire facilitant ainsi la mobilité des électrons.

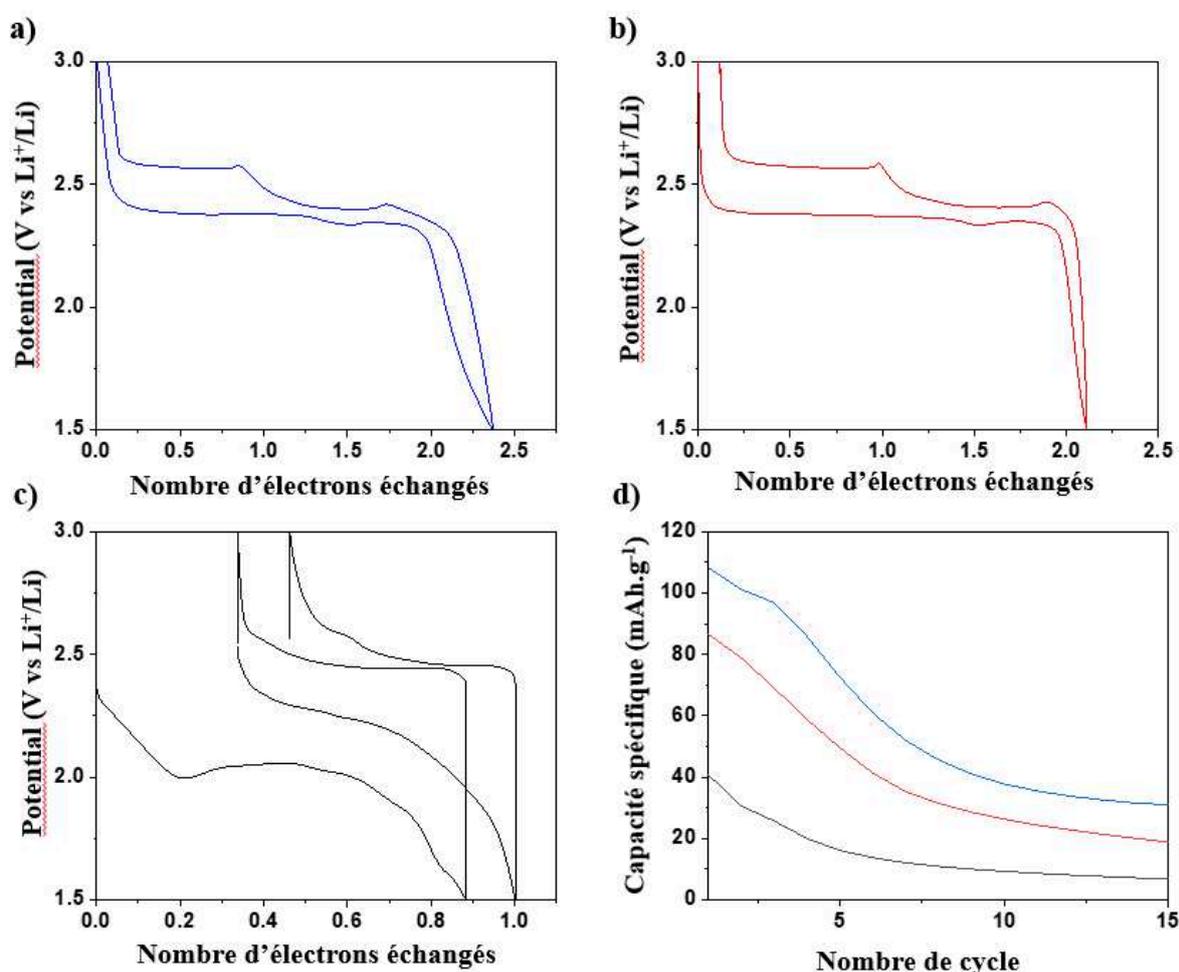


Figure 79 : Profil galvanostatique du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 (a) électrode composite PDI-10/CB (70-30) (b) électrode composite PDI-10/CB (90-10) (c) électrode de PDI-10 sans additif conducteur (d) évolution de la capacité spécifique des trois électrodes en fonction du nombre de cycle.

La **figure 80** présente le profil galvanostatique associée au matériau **bis-adduit-2** au sein d'électrode composite contenant 30 % (**Bis-adduit-2/CB (70/30)**) et 10 % d'additif conducteur (**Bis-adduit-2/CB (90/10)**). Le matériau actif possède une capacité de deux électrons par molécule de **Bis-adduit-2** sur une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3,8 V, soit une capacité de 66 mAh.g⁻¹. L'échange du premier électron présente un plateau de potentiel de 2,65 V (*vs* Li⁺/Li⁰) et un deuxième électron dont le signal se présente sous la forme d'une solution solide à un potentiel de 2,35 V (*vs* Li⁺/Li⁰). L'abaissement du taux d'additif conducteur à 10% n'impacte pas négativement la capacité spécifique du matériau actif. Il est intéressant de noter que la polarisation du profil électrochimique est inchangée et n'augmente pas malgré une forte baisse du taux d'additif conducteur dans l'électrode (**figure 80, b**). Toutefois, il semblerait que les nouveaux groupements triazoline dione présents sur les régions Bay ne sont pas électrochimiquement actifs dans cette fenêtre de potentiel.

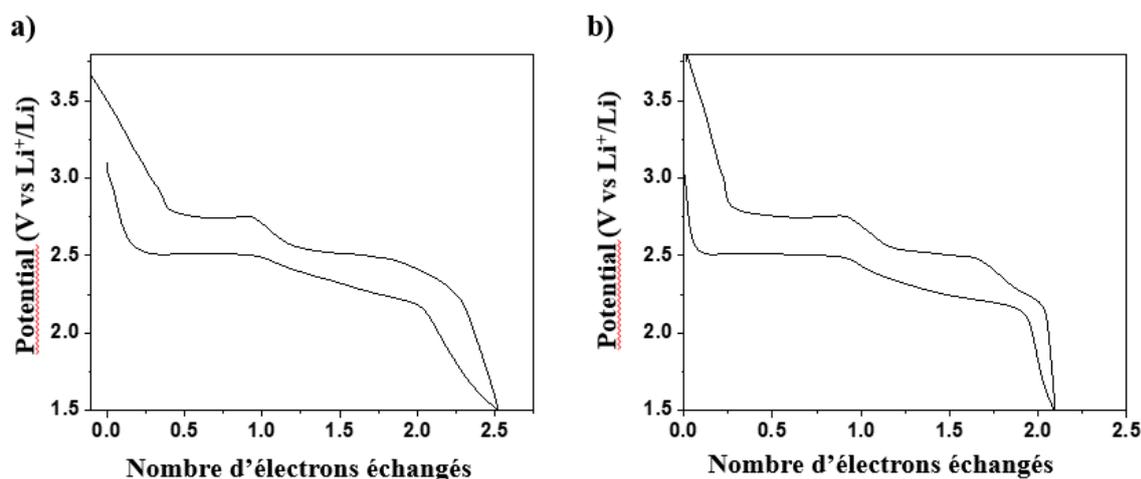


Figure 80 : Profil galvanostatique du premier cycle entre 1.5-3.8 V (*vs* Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 (a) électrode composite Bis-adduit-2/CB (70-30) (b) électrode composite Bis-adduit-2/CB (90-10)

Ces potentiels électrochimiques suggèrent que seules les fonctions carbonyles portées par les imides sont actives électrochimiquement. La superposition des profils électrochimiques de **PDI-10** et du **Bis-adduit-2** en présence de 10 % d'additif conducteur montre que la présence d'azote à proximité du cœur polyaromatique dans les régions Bay implique une légère hausse du potentiel électrochimique du premier électron de 2,65 V à 2,46 V, soit une hausse moyenne de 190 mV. A l'inverse, même s'il s'apparente plus à une solution solide qu'à un réel plateau électrochimique, le deuxième électron du **bis-adduit-2** présente un potentiel électrochimique plus proche de celui du **PDI-10** avec un potentiel de 2,35 et 2,27 V respectivement soit une hausse de seulement 80 mV. Il semblerait donc que les azotes portés par les régions « Bay »

aient une influence sur l'activité électrochimique des fonctions imides initialement présentes sur les positions *peri* du pérylène. En effet, l'augmentation du potentiel électrochimique indique que les groupements urazoles ont un effet électroattracteur sur l'ensemble du système.

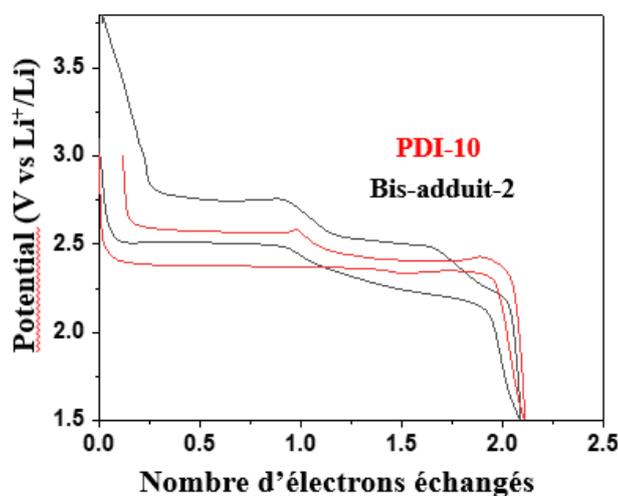


Figure 81 : Superposition des profils galvanostatiques du premier cycle entre 1,5-3,8 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 de l'électrode bis-adduit-2/CB (9/1) (en noire) et de l'électrode PDI-10/CB (9/1) (en rouge)

Pour aller plus loin, le **bis-adduit-2** a été testé sans ajout d'additif conducteur (**figure 82**). Le matériau présente un profil électrochimique marqué par la réduction du composé (0,7 électron échangé) lors de la première réduction. De façon surprenante, une capacité spécifique très importante lors de l'oxydation a été relevée (2,9 électrons). Ce résultat est assez surprenant puisqu'aucune capacité additionnelle n'a été relevée entre la charge et la décharge des électrodes **Bis-adduit-2/CB** (9/1 et 7/3) de la **figure 80** laissant supposer l'insertion d'anion sur cette fenêtre de potentiel électrochimique.

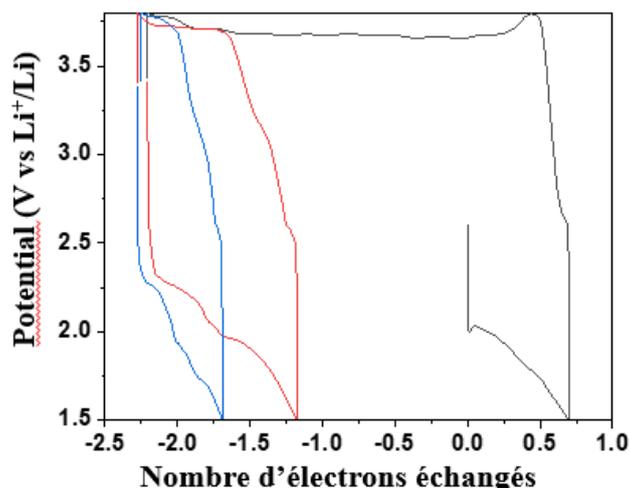


Figure 82 : Profil galvanostatique entre 1.5-3.8 V (vs Li^+/Li^0) de l'électrode Bis-adduit-2 sur le premier cycle (courbe noire), deuxième cycle (courbe rouge) et troisième cycle (courbe bleue) à un courant de charge $C/20$.

Par ailleurs, nous pouvons constater qu'une importante perte de capacité a été relevée sur le deuxième cycle (courbe rouge) et le troisième cycle (courbe bleue). Cette perte est attribuée à l'importante solubilité du matériau dans le solvant de l'électrolyte de par la présence des chaînes en « queue d'hirondelle ». A noter également, la présence d'un saut du potentiel électrochimique à 3,8 V suggérant une modification de l'organisation du matériau.

A ce stade, la fenêtre de potentiel de l'électrode **Bis-adduit-2/CB** (9/1) a donc été élargie de 1,2 V à 4,2 V afin de confirmer ou infirmer une éventuelle activité électrochimique qui n'aurait pas été visible entre 1,5 et 3,8 V. La **figure 83** présente le profil galvanostatique des quatre premiers cycles de l'électrode. La première réduction du matériau ajoute 1,5 électrons supplémentaires pour un potentiel de 1,3 V, offrant ainsi une capacité de stockage supplémentaire au matériau, soit 116 mAh.g^{-1} lors de cette décharge. Néanmoins, l'oxydation qui suit montre une polarisation très importante du matériau de 1,2 V. Cette polarisation importante a lieu pendant l'ensemble du processus d'oxydation de l'électrode. Au-delà de 4 V nous pouvons constater la présence d'un nouveau plateau de potentiel électrochimique correspondant à deux électrons. Ce résultat converge avec la figure précédente (**figure 82**) laissant présager l'insertion d'anion PF_6^- au sein de la structure. La première oxydation du matériau correspond à un départ de 5 électrons du **bis-adduit-2** soit une capacité de 165 mAh.g^{-1} avec un faible taux d'additif conducteur au sein de l'électrode. Néanmoins seulement 3,39 électrons sont échangés lors de la décharge suivante ce qui amène à une réversibilité de 67 %

de l'efficacité coulombienne. De plus, une diminution progressive de la capacité survient lors des cycles 3 et 4 en partie provoquée par la forte solubilité du matériau actif dans l'électrolyte.

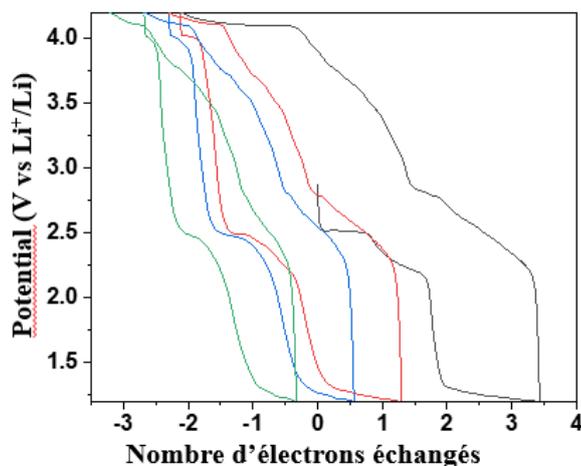


Figure 83 : profil galvanostatique entre 1,2-4,2 V (vs Li^+/Li^0) à un courant de charge C/20 de l'électrode bis-adduit-2/CB (9/1) des quatre premiers cycles (courbe noire, rouge, bleue, verte respectivement).

C. Pérylène tri-imide (PTI)

C.1 Synthèse du PTI

Le pérylène tri-imide peut être synthétisé par une réaction de Diels-Alder à partir des régions « Bay » à partir d'un pérylène diimide et d'un maléimide. Cette réaction a été couramment employée dans la littérature. De par l'absence des fonctions azotés présente sur les triazoline dione évoqué précédemment, le maléimide est un dienophile beaucoup moins réactif.¹¹² Par conséquent l'obtention de pérylène tétra-imide n'a jamais été reportée par cette méthode dans la littérature. Le pérylène tri-imide présente une structure similaire à celui du **Bis-adduit** synthétisé précédemment, néanmoins, l'absence des azotes ainsi que la proximité directe des fonctions imides sur le cœur aromatique peut avoir une incidence directe sur l'activité électrochimique associée au matériau moléculaire.

Afin de réaliser la synthèse du composé, nous avons fait le choix d'employer le propyl maléimide en tant que dienophile et le **PDI-10** en tant que réactif diène. Ce dernier nous permet de nous affranchir des problèmes de solubilité évoqués précédemment. Le choix de la fonction propyle sur le maléimide permet aussi d'éviter un encombrement stérique pouvant nuire aux bonnes performances électrochimiques du matériau.

La synthèse du composé **PTI-1** a été réalisée en deux étapes successives en suivant la méthode décrite dans la littérature par l'équipe de Viswanath.¹¹⁵ Dans un premier temps, **PDI-**

10 est mis en solution dans du nitrobenzène en présence de 8 équivalents de *p*-chloranil ainsi que d'un large excès d'anhydride maléique à 220°C pendant 24 heures sous argon. Après traitement et séchage du composé, le **mono-adduit-3** obtenu est un solide jaune-orangé ce qui est un bon indicateur du changement d'aromaticité du cœur de pérylène. De la même manière que la synthèse des pérylène diimide précédemment étudiés dans le chapitre II, la deuxième étape est un processus de condensation du **mono-adduit-3** par la propylamine. Le **mono-adduit-3** est mis en solution dans du DMF à 180°C. La réaction de la fonction anhydride avec 10 équivalents d'amine induit un départ d'H₂O permettant la formation de la fonction imide. Le produit **PTI** a ensuite été caractérisé par spectroscopie infrarouge et RMN ¹H afin de s'assurer de la présence du produit. Aucune purification n'a été nécessaire lors de cette étape. Le produit **PTI** est un solide de couleur jaune.

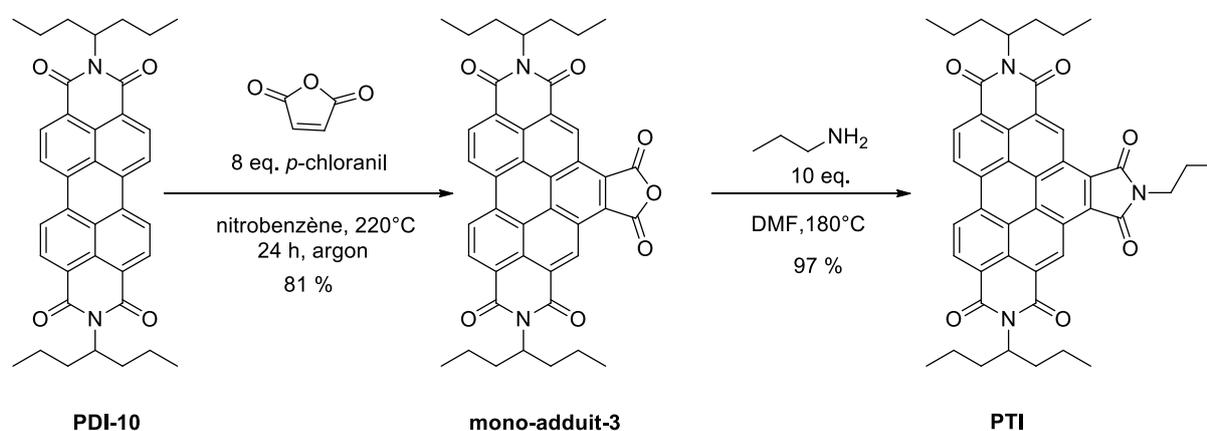


Figure 84 : synthèse du PTI à partir du PDI-10

La figure 85 montre l'évolution de la signature infrarouge lors de la conversion du **mono-adduit-3** en **PTI**. Suite à la première réaction, les bandes de vibration à 1830, 1768, 1704 et 1659 cm⁻¹, caractéristiques des liaisons C=O présents sur les fonctions imides et anhydride du **mono-adduit-3** sont observés, ce qui indique d'une part la préservation des imides de départ et d'autre part, le greffage de l'anhydride sur la région « Bay » du pérylène.¹¹² A la suite de la condensation de l'amine avec la fonction anhydride, il est à noter la disparition de deux des bandes de vibration à 1830 et 1768 cm⁻¹ suite à la conversion complète des fonctions anhydride en fonction imide. Une autre preuve de cette conversion est la perte de bande d'absorption dans la région 1000/1200 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-O-C des fonctions anhydride. Le spectre RMN ¹H montre également le succès de la réaction. En effet, la présence de 6 protons portés par le cœur de pérylène et l'intégration de la chaîne propyle nouvellement ajoutée montre l'addition d'un maléimide sur la région de Bay ainsi que la pureté du **PTI** obtenu (figure 84, c).

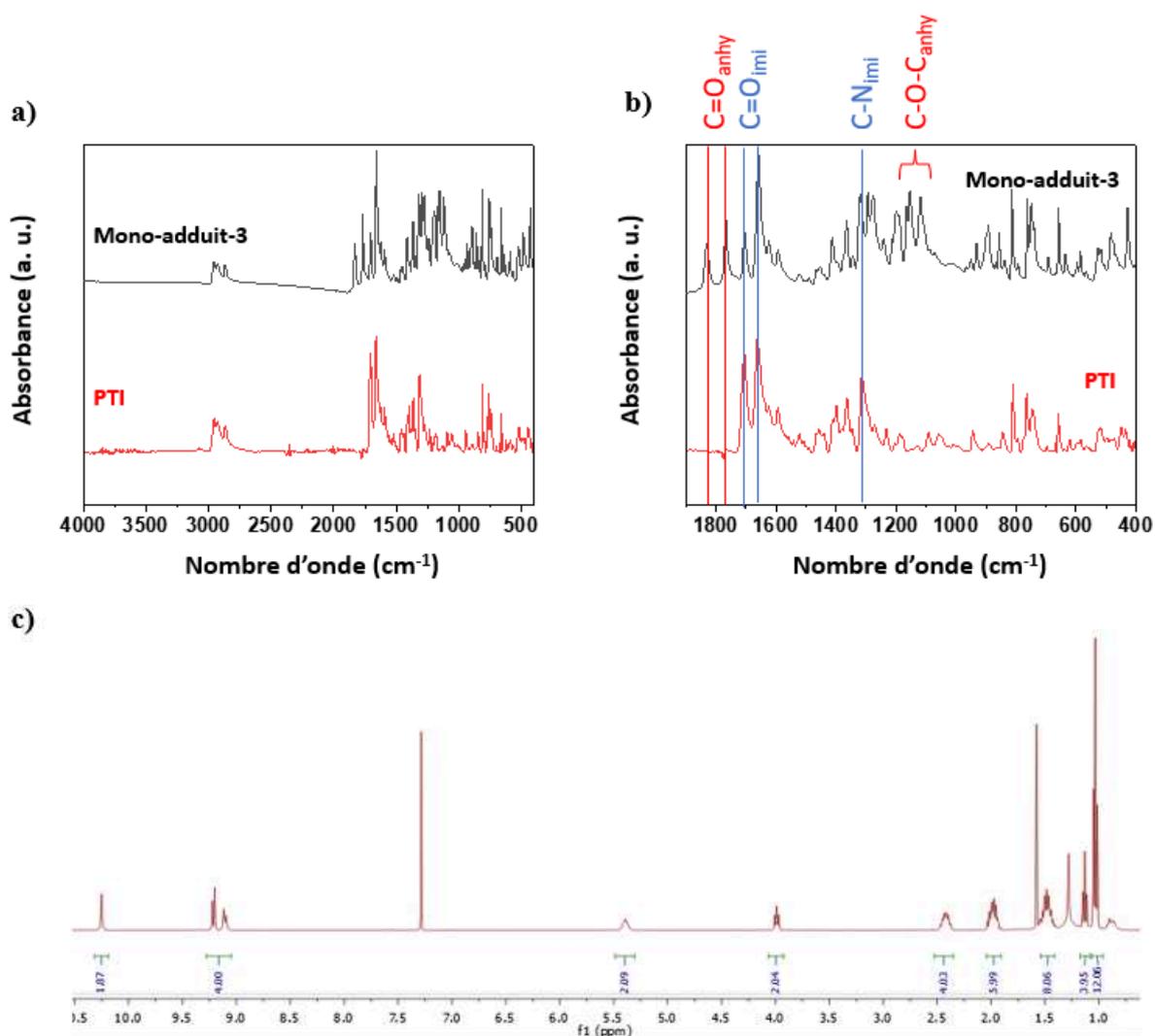


Figure 85 : (a) Comparaison FTIR du mono-adduit-3 et du PTI (b) zoom sur la région 400 à 1900 cm⁻¹ (c) spectroscopie RMN ¹H du composé PTI dans le CDCl₃ (400 MHz).

C.2 Caractérisation électrochimique du PTI

L'équipe de Li a travaillé sur un **PTI (2)** pour des applications en batteries lithium-ion.⁶⁷ Fortement encombré par des substituants *N*-2,6-diisopropylphenyl en position *peri* et un substituant *N*-cyclohexyl en région « Bay », nous pouvons supposer que le choix des groupements isopropyles a été fait dans l'optique d'augmenter la solubilité du PDI afin de pouvoir réaliser la cycloaddition de Diels-Alder. Toutefois, le poids élevé de la masse moléculaire du diisopropylphenyl limite la capacité théorique du **PTI (2)** (90 mAh.g⁻¹). De plus, la capacité spécifique obtenue par l'électrode n'est que de 50 mAh.g⁻¹, soit 55 % de la capacité théorique. Le manque de conductivité au sein de l'électrode ne peut être la raison de cette perte de capacité puisque la quantité d'additif conducteur est très importante. Dans leur article, les auteurs expliquent que l'ajout de deux centres chiraux induit un espacement intermoléculaire

facilitant la pénétration du solvant, et concluent que ceci facilite la diffusion des ions lithium au sein de l'électrode.

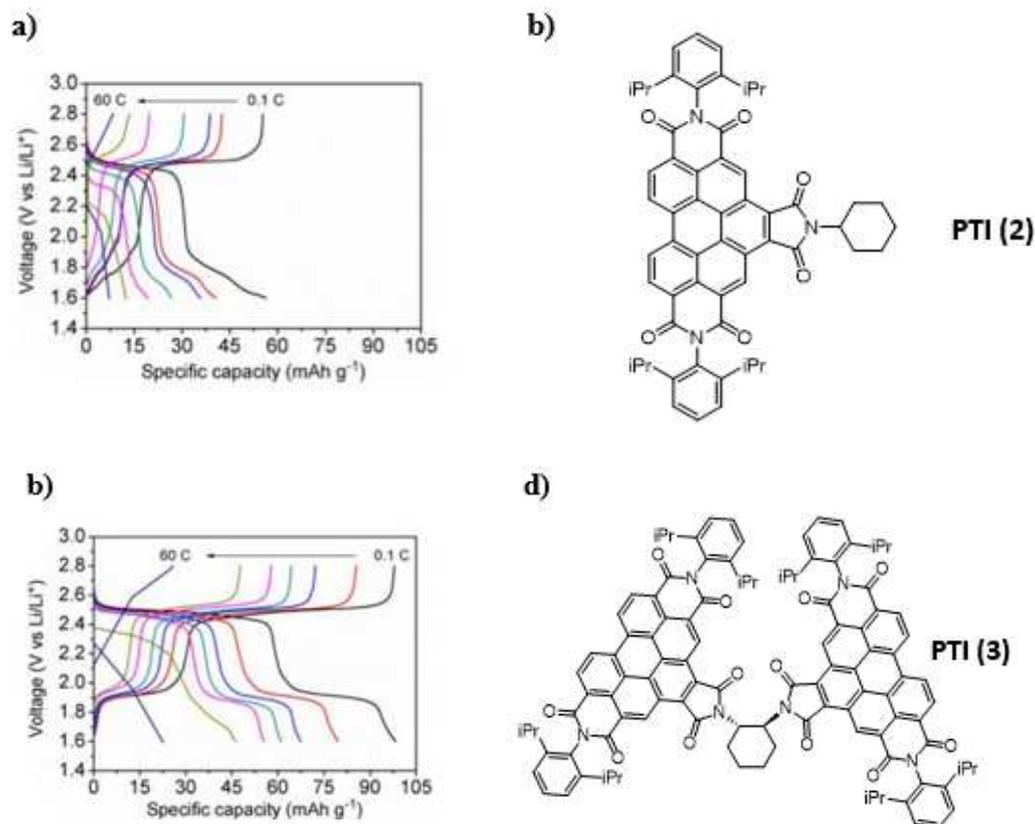


Figure 86 : Profil galvanostatique entre 1,6-2,8 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge 0,1 C, 0,3 C, 1 C, 3 C, 10 C, 30 C and 60 C de l'électrode (a) 2/SuperP/PVDF (5/4/1) (c) 2/SuperP/PVDF (5/4/1) Schéma du matériau actif de l'électrode (b) 2 et (d) 3.

La **figure 87,a** présente l'activité électrochimique associée à notre électrode préparée à base de **PTI** et de 30 % d'additif conducteur. Lors de la première réduction du **PTI**, deux plateaux distincts sont observés avec un premier à 2,22 V, soit un potentiel de 100 mV inférieur à celui observé lors de la décharge du **PDI-10**, et un deuxième à 1,67 V attribué au maléimide. Chaque plateau correspond à l'insertion de deux ions lithium (capacité spécifique de 148 mAh.g⁻¹) soit la totalité de la capacité spécifique attendue. Ceci indique que le fragment maléimide en région « Bay » est électrochimiquement actif lors de la première réduction du matériau. Lors de l'oxydation, une remontée du potentiel électrochimique à 2,36 V et sans plateau distinct est observée. Sur les cycles suivants, la forme du signal électrochimique est celui d'une solution solide avec une forte polarisation et une perte de capacité progressive provenant de la solubilisation du composé. Lorsque le taux d'additif conducteur est abaissé à 10 %, on observe

un profil électrochimique similaire mais avec une capacité spécifique plus faible (-25 %) (figure 87 b).

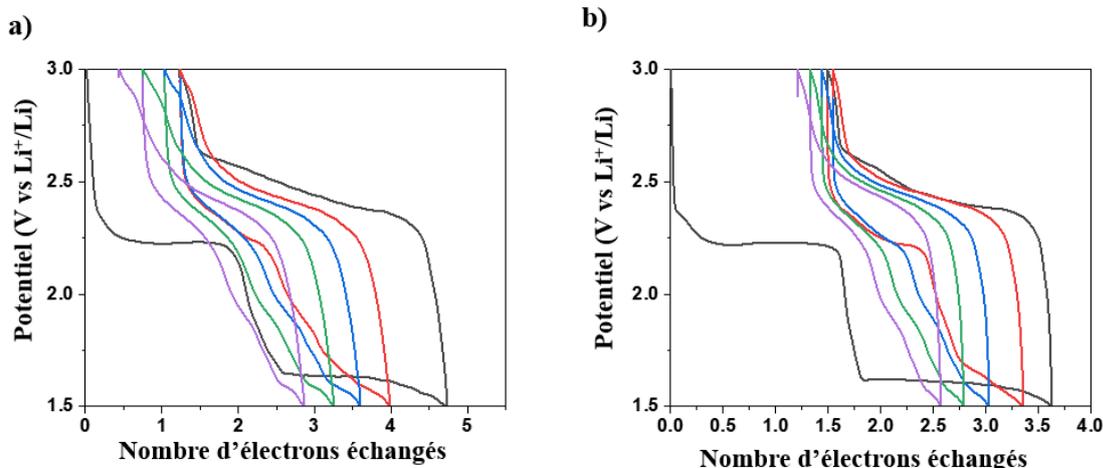


Figure 87 : Profil galvanostatique entre 1,5-3,0 V (vs Li^+/Li^0) à un courant de charge $C/20$ des cinq premiers cycles (courbe noire, rouge, bleue, verte, violette respectivement) (a) de l'électrode PTI/CB (9/1) (b) de l'électrode PTI/CB (7/3).

L'utilisation du PTI dans une demi-cellule sans l'ajout d'additif conducteur pour assurer la conductivité électrique dans l'électrode est présentée dans la figure 88. L'électrode présente une capacité faible avec seulement 0,22 électron échangé (8 mAh.g^{-1}) et une absence de rebond de potentiel comme ce fût le cas sur les précédentes électrodes.

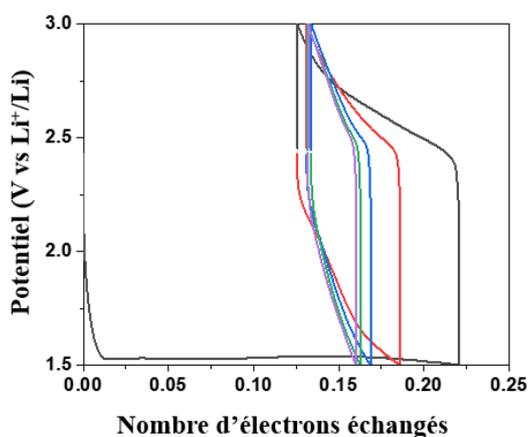


Figure 88 : Profil galvanostatique entre 1,5-3,0 V (vs Li^+/Li^0) à un courant de charge $C/20$ des cinq premiers cycles (courbe noire, rouge, bleue, verte, violette respectivement) de l'électrode PTI

L'élargissement du cœur de pérylène à partir des régions « Bay » par une réaction de Diels-Alder a montré des résultats mitigés. En effet, la capacité spécifique apportée par le motif maléimide latérale ne semble pas être réversible. D'autre part, le PTI n'a pas été en mesure de présenter une activité électrochimique sans ajout d'additif conducteur ce qui ne répond pas à

l'objectif d'une électrode à haute densité énergétique. Les résultats préliminaires obtenus avec le **bis-adduit-2** semblent être proche de cet objectif. Bien que l'activité électrochimique des motifs triazoline dione latérales reste à démontrer, l'obtention d'une capacité spécifique de l'électrode sans additif conducteur est un résultat encourageant. Il pourrait être intéressant d'approfondir la caractérisation chimique et électrochimique du matériau pendant le cyclage à l'aide de diffraction aux rayons X, de microscopie électronique et de spectroscopie infrarouge. Celles-ci pourraient nous aider à mieux interpréter les profils électrochimiques observés et ainsi comprendre les mécanismes entrant en jeu.

D. Dimère de pérylène diimide (DPDI)

Une autre voie explorée dans le cadre de ce travail de thèse est la dimérisation du **PDI**. Cette méthode permet d'élargir considérablement la conjugaison du cœur polyaromatique apportant ainsi une meilleure délocalisation et stabilisation de la charge au sein de la molécule. Ceci a aussi pour effet une diminution du niveau d'énergie LUMO accentuant leurs propriétés semi-conductrices de type n comparé au simple pérylène diimide. Cette réaction est réalisée à partir de composés halogénés sur les régions « Bay » *via* la réaction d'Ullmann à l'aide d'une catalyse au cuivre. Selon les conditions de réaction ainsi que le degré d'halogénéation des PDI de départ, il est possible d'accéder à des dimères liés par une, deux ou trois liaisons C-C (**figure 89**)

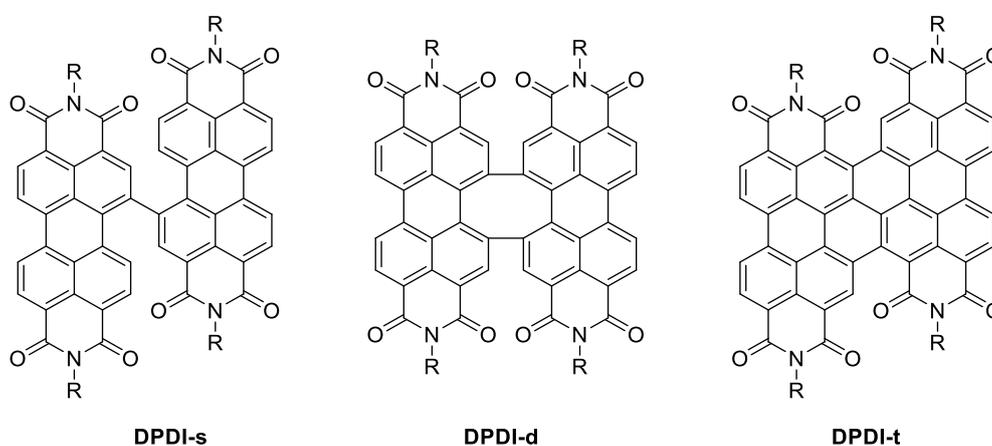


Figure 89 : Dimère de Pérylène diimide reliés en région Bay par des liaisons C-C

L'équipe du Dr Wei Jiang a étudié des dimères de PDI présentant une substitution de l'imide par un groupement *N*-2,6-diisopropylphényl.¹¹⁶ Les calculs optimisés de DFT obtenus dans cette étude montrent une distorsion plus ou moins prononcée en fonction du nombre de liaison entre les deux monomères de PDI (**figure 90**). La présence d'une simple liaison crée une structure « torsadée », une structure quasi-orthogonale lorsqu'il est doublement lié et enfin une structure « escalier » presque planaire dans le cas où les deux monomères sont liés par trois

liaisons C-C. Les résultats expérimentaux et les calculs DFT ont montré que l'écart d'énergie entre la haute orbitale moléculaire occupé (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) ΔE_{H-L} augmente tel que : ΔE_{H-L} **DPDI-t** \gg ΔE_{H-L} **DPDI-d** $>$ ΔE_{H-L} **DPDI-s**. Les auteurs expliquent que la torsion entre les deux PDI joue un rôle primordial sur la délocalisation de la charge dans la structure. La quasi planarité de la superstructure de **DPDI-t** présente une meilleure délocalisation de la charge sur l'ensemble de la structure contrairement aux deux autres molécules.

Suite aux résultats de cette étude, notre choix s'est naturellement porté sur l'utilisation de trois liaisons entre les deux molécules de PDI. Par ailleurs, une substitution des fonctions imides par une chaîne alkyle à la place du groupement *N*-2,6-diisopropylphényl utilisé par les auteurs de l'étude serait une option bénéfique pour l'obtention d'un meilleur degré planaire pour ce type de macromolécule.

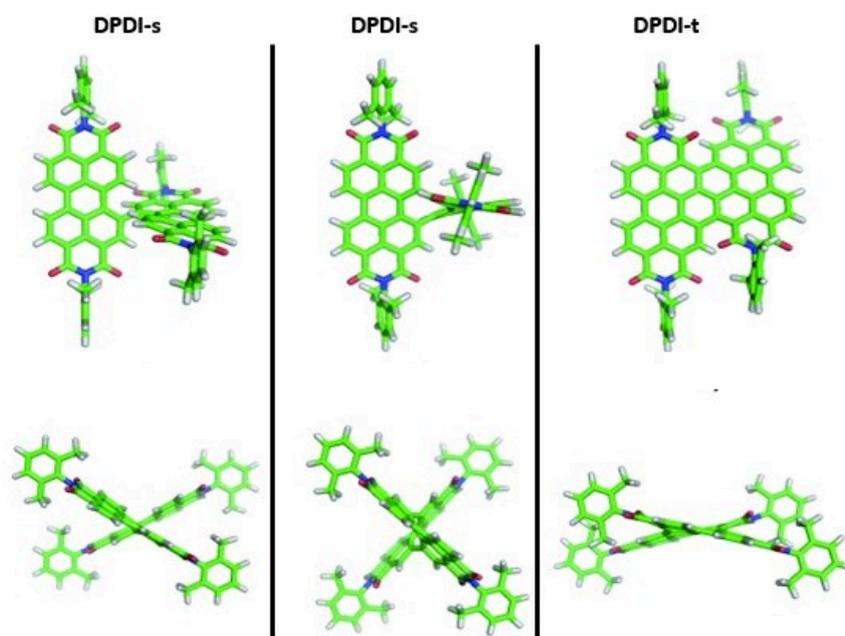


Figure 90 : Structures d'équilibre (CAM-B3LYP/6-31G*) de la forme neutre du DPDI¹¹⁶

D.1 Synthèse de DPDI-1 et DPDI-10

La synthèse de DPDI a été réalisée en deux étapes à partir des précurseurs **PDI-1** et **PDI-10** qui ont démontré des activités électrochimiques sans ajout d'additif conducteur. La première étape consiste à effectuer une chloration des quatre carbones situés dans la région Bay du pérylène (**figure 91**). Cette réaction a été réalisée en suivant le protocole décrit dans la littérature.¹¹⁷ Le **PDI-1** et le **PDI-10** ont été dissous dans du nitrobenzène en présence de diiode, d'iodobenzène et de chlorure de sulfonyle à 85 °C pendant 8 h. L'ajout de méthanol dans le

milieu réactionnel a permis la précipitation des produits **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** qui ont par la suite été purifiés par chromatographie sur colonne de silice.

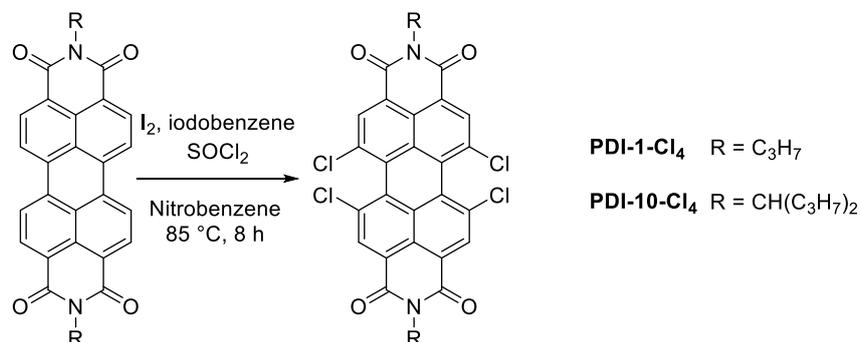


Figure 91 : Schéma de synthèse de chloration des régions Bay des pérylène diimide

La chloration des PDI a été confirmée par spectroscopie infrarouge (**figure 92**), mais la faible solubilité des composés obtenus n'a pas permis la caractérisation de ces produits par RMN ¹H. Les liaisons C-Cl induisent des bandes de vibrations aux faibles nombres d'onde. En effet, **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** possèdent trois bandes d'absorption à 510, 543 et 682 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-Cl. Nous ne constatons aucun effet des atomes de chlores sur les bandes d'absorptions des liaisons C=O. Les liaisons C=C situées à 1585 et 1590 cm⁻¹ demeurent identiques également mais il est à noter que la liaison à 1585 cm⁻¹ diminue en intensité pour les deux composés chlorés. Enfin, nous constatons une augmentation du nombre d'onde de la liaison C-N situé initialement à 1342 cm⁻¹ sur les composés **PDI-1** et **PDI-10** (1370 cm⁻¹ après l'étape de chloration).

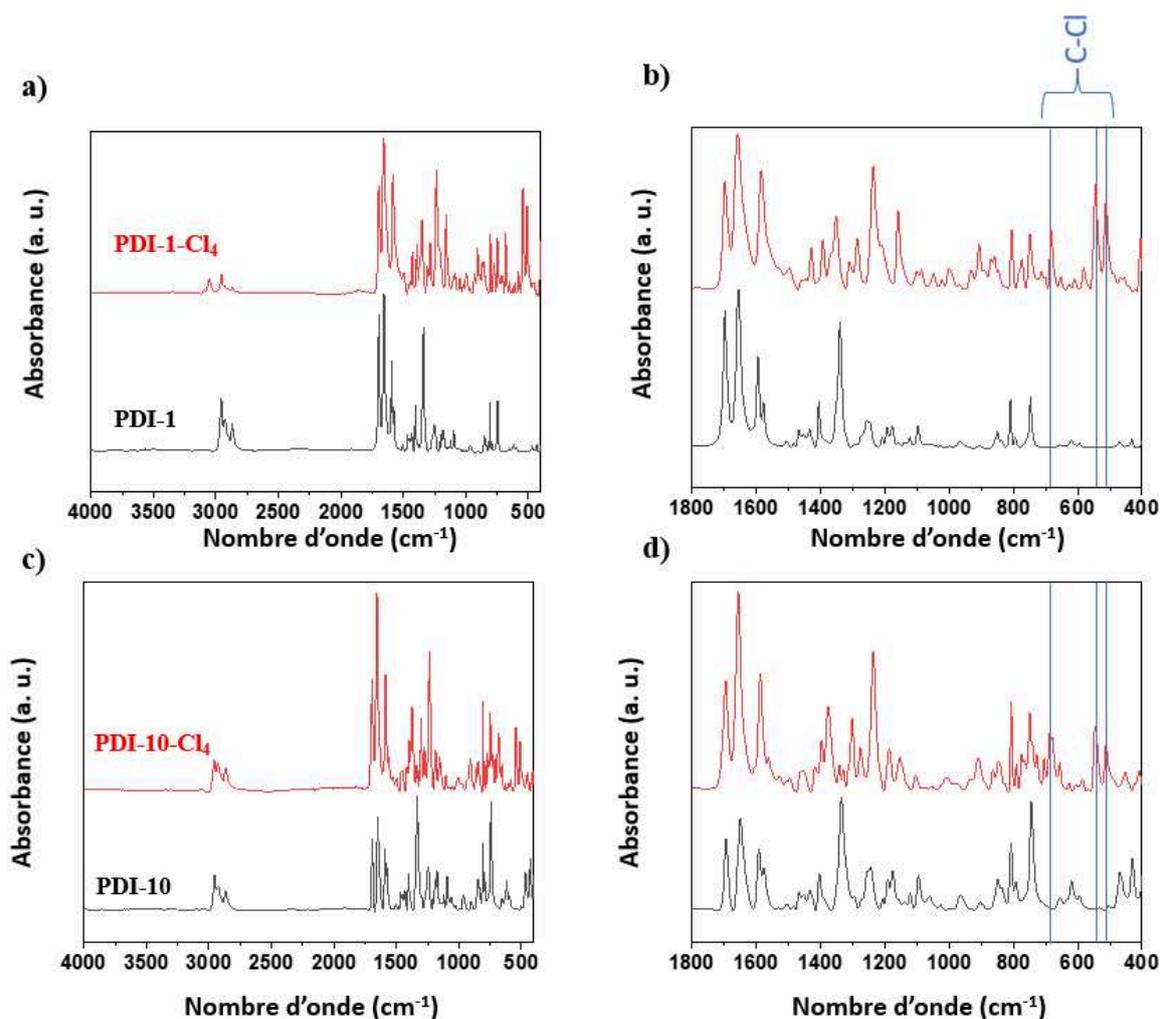


Figure 92 : (a) Comparaison FTIR de PDI-1 et PDI-1-Cl₄ entre 400 et 4000 cm⁻¹ (b) zoom sur la région 400 à 1900 cm⁻¹ (c) Comparaison FTIR de PDI-10 et PDI-10-Cl₄ entre 400 et 4000 cm⁻¹ (d) zoom sur la région 400 à 1900 cm⁻¹.

La synthèse du dimère de pérylène diimide (DPDI) a été réalisée avec **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** en suivant la réaction d'Ullmann établit dans la littérature (**figure 93**).¹¹⁸ Les précurseurs ont été mis en solution en présence d'un large excès de d'iodure de cuivre et de ligand L-proline dans du DMSO à 110 °C. Le milieu réactionnel initialement orange (coloration des précurseurs chlorés) devient rapidement violet suggérant la formation de **DPDI-Cl₄**.¹¹⁹ Dans la littérature, il a été démontré que réaliser cette réaction à une température plus faible (70°C), permet d'éviter la déhalogénéation des liaisons C-Cl en région Bay, permettant ainsi l'obtention de molécule de **DPDI-Cl₄**. Lorsque la réaction est réalisée à haute température, il y a une déhalogénéation des liaisons C-Cl au profit de liaison C-H produisant un précipité noir indiquant la consommation de ce produit intermédiaire. Contrairement au substituant *N*-2,6-diisopropylphényl couramment employé lors de la synthèse de dimère de pérylène^{116,120,119,121,118} permettant une meilleure solubilité de par l'encombrement stérique du

substituant, les produits **DPDI-1** et **DPDI-10** présentent une totale insolubilité dans les solvants organiques testés (benzène, chloroforme, dichlorométhane, toluène, acétate d'éthyle, ...) ni dans les solvants aqueux (NaOH_{aq} , $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc}}$). Par conséquent, il n'a pas été possible de réaliser une purification des produits par recristallisation ou par chromatographie sur colonne de silice. Toutefois, le précipité a été lavé abondamment avec de l'eau afin de retirer l'excès de K_2CO_3 et de L-Proline ainsi qu'avec de l'acétonitrile pour retirer d'iodure de cuivre ou de chlorure de cuivre formé durant la réaction. Un lavage avec de l' H_2SO_4 a aussi été réalisé avec de s'assurer de l'absence de **PDI-1** ou de **PDI-10** pouvant être le produit d'une déshalogénéation des réactifs de départ.

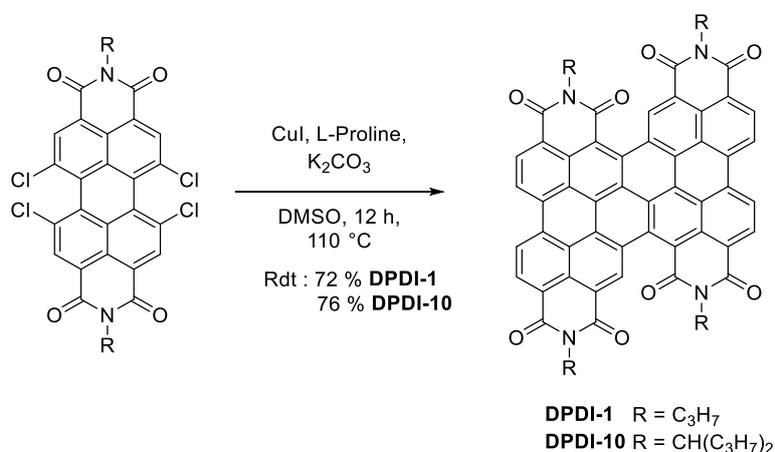


Figure 93 : Synthèse de **DPDI-1** et **DPDI-10** par la réaction d'Ullmann

Les propriétés de solubilité ont aussi rendu la caractérisation des produits particulièrement délicate, il n'a pas été possible de réaliser une caractérisation RMN dans les solvants deutérés. Néanmoins, la réaction à haute température induit la réduction des liaisons C-Cl dans les régions « Bay » au profit de liaison C-H. Ces liaisons ont été observées par spectroscopie infrarouges sur les composés **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄**. La **figure 93** est une comparaison entre les spectres infrarouges des composés chlorés ainsi que des composés **DPDI-1** et **DPDI-10** obtenus après la réaction d'Ullmann. Tout d'abord, la disparition des bandes de vibration initialement présentes à 510 , 543 et 682 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-Cl. Il n'y a donc plus d'atome de chlore sur la molécule. Les spectres infrarouges des dimères montrent un élargissement conséquent des pics correspondant aux liaisons C=C situées à 1595 et 1560 cm^{-1} pour **DPDI-10** et **DPDI-1**, résultant de l'élargissement du cœur poly aromatique. Toutefois, l'analyse infrarouge reste très sommaire et ne caractérise ni la pureté ni la structure des molécules obtenus. Par conséquent, nous ne pouvons pas exclure la présence de trimères ou d'oligomères plus important.

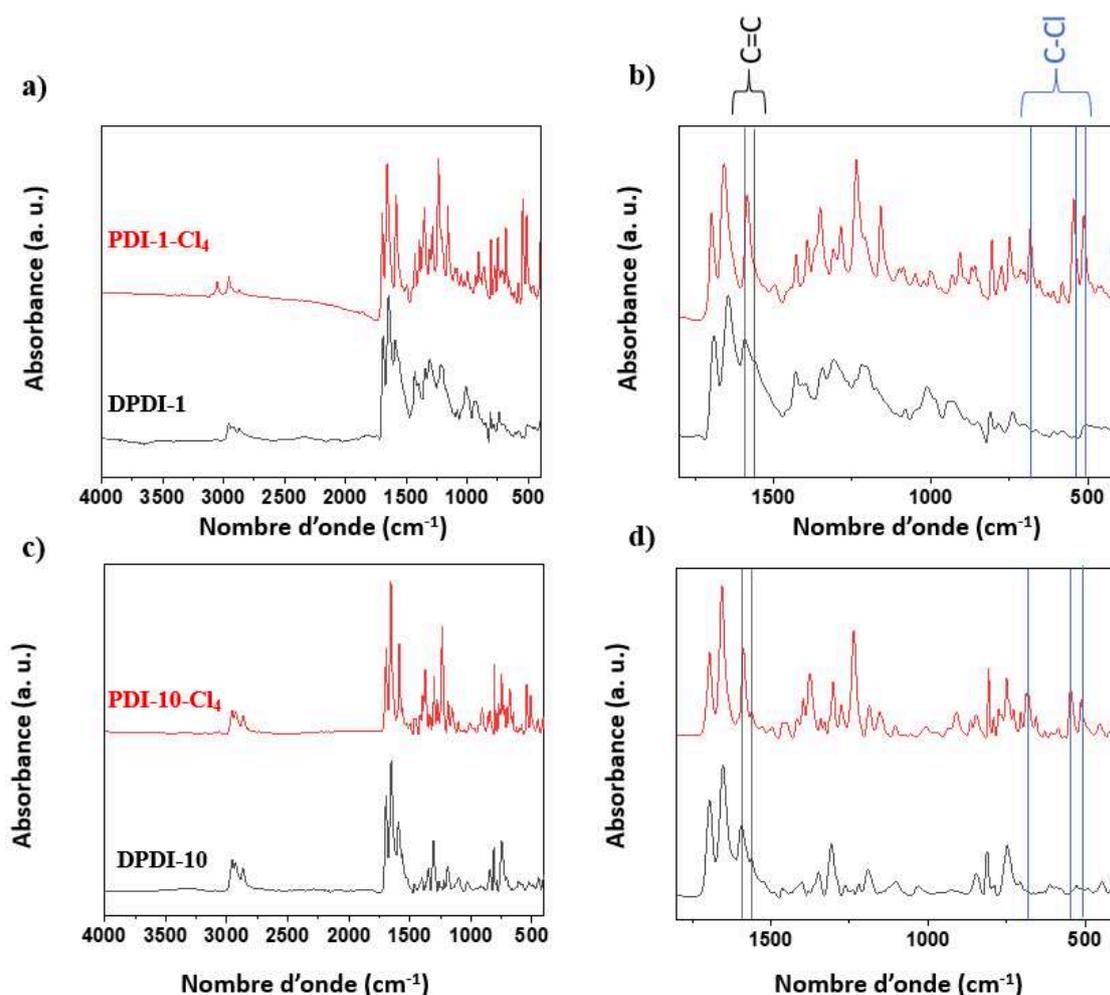


Figure 94 : (a) Comparaison FTIR de DPDI-1 et PDI-1-Cl₄ entre 400 et 4000 cm⁻¹ (b) zoom sur la région 400 à 1900 cm⁻¹ (c) Comparaison FTIR de DPDI-10 et PDI-10-Cl₄ entre 400 et 4000 cm⁻¹ (d) zoom sur la région 400 à 1900 cm⁻¹.

D.2 Caractérisation électrochimique de DPDI et des PDI-Cl₄

Même si la présence d'halogène sur la molécule induit une augmentation significative de la masse molaire (et donc diminution de la capacité spécifique), les intermédiaires chlorés synthétisés sont des molécules intéressantes d'un point de vue de la mobilité des charges. En effet, à la différence des PDI non substitués aux régions « Bay », la présence de chlore crée une répulsion stérique provoquant une torsion du cœur de pérylène en région « Bay » formant ainsi un angle dièdre de 36,7° (**figure 95, a**). Cette torsion modifie l'aptitude du matériau à conduire les charges. La structure « torsadée » permet des contacts étroits bidimensionnels au lieu de colonne unidimensionnelle comme c'est le cas pour le PDI. Dans son étude, Z. Chen et ses collègues ont comparé la mobilité des charges de trois PDI-Cl₄ et d'un PDI présentant différentes substitutions.¹²² Des valeurs de mobilité trois fois supérieures ont pu être obtenues en raison de la présence des chlores. En outre, l'encombrement stérique porté par la fonction

imide provoque un éloignement des systèmes π ce qui diminue fortement la mobilité des porteurs de charges (**figure 95, c**).

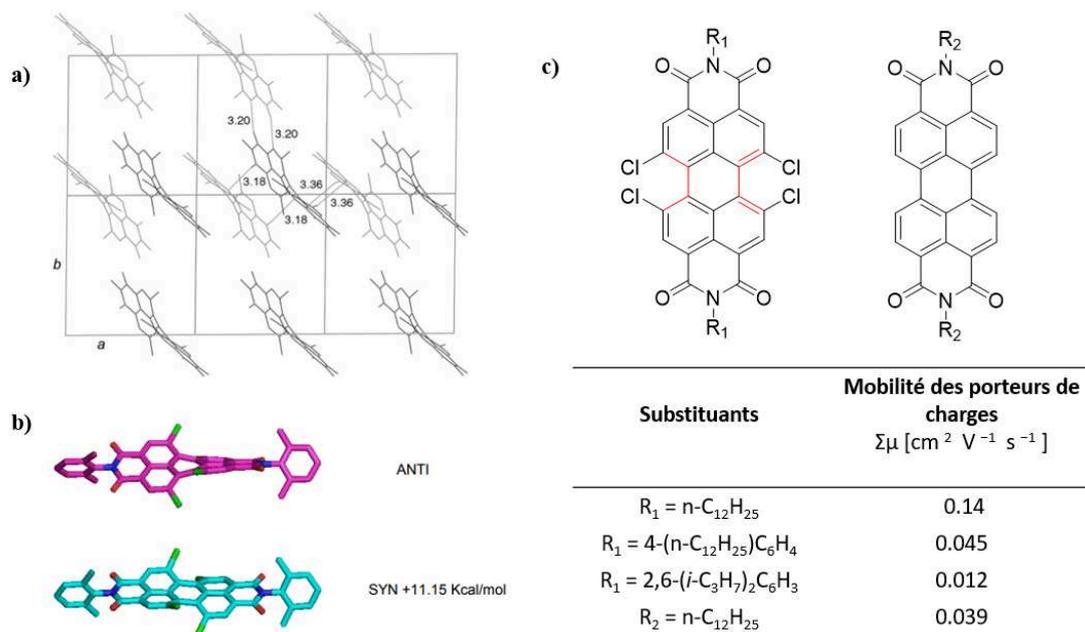


Figure 95 : (a) Assemblage cristallin des cœurs de PDI-Cl₄ dans le plan ab¹²² (b) mobilités des porteurs de charges de trois 4Cl-PBI et d'un PBI¹²² (c) B3LYP/3-21G* calculé sur les structures *syn* et *anti* ainsi que la différence d'énergie de 4Cl-PBI¹²⁰

Dans ce contexte, les molécules **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** ont été broyées manuellement en présence de 10% d'additif conducteur. Les électrodes composites ont ensuite été analysées par cyclage galvanostatique face à une électrode de lithium métal. La **figure 96** montre la comparaison entre les résultats obtenus avec leurs homologues non chlorés **PDI-1** et **PDI-10**. Il est intéressant de noter l'obtention de la capacité spécifique totale des matériaux lors de la première réduction malgré le faible taux d'additif conducteur. Pour les deux matériaux chlorés, 2 électrons sont échangés mais ne sont pas récupérés lors de l'oxydation ce qui indique que la réaction électrochimique n'est pas entièrement réversible (0,5 et 0,75 électrons ont été perdus pour les électrodes **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** respectivement).

L'analyse des courbes différentielles de la capacité par rapport au potentiel redox (**figure 96, c et d**) montre que **PDI-1-Cl₄** présente un seul pic anodique à 2,62 V et un seul pic cathodique à 2,49 V avec une polarisation de 130 mV. Par comparaison avec son homologue, le potentiel électrochimique est 40 mV supérieur à **PDI-1**, probablement en raison de l'effet inductif attracteur de l'atome de chlore. Le profil électrochimique de **PDI-10-Cl₄** est légèrement différent de **PDI-1-Cl₄** puisque le matériau possède un plateau en réduction à 2,38 V (soit 1,5 électrons) puis adopte un comportement de type solution solide pour l'insertion du 0,5 ion

lithium restant, ce qui suggère une déstructuration du matériau lors de la réaction électrochimique. Dans ce cas, la courbe différentielle montre 2 pics anodiques de faible intensité à 2,56 et 2,72 V ce qui indique une réactivité électrochimique en deux étapes, et comme pour le **PDI-1**, le potentiel électrochimique moyen de **PDI-10-Cl₄** est 160 mV supérieur à celui de la version non chlorée.

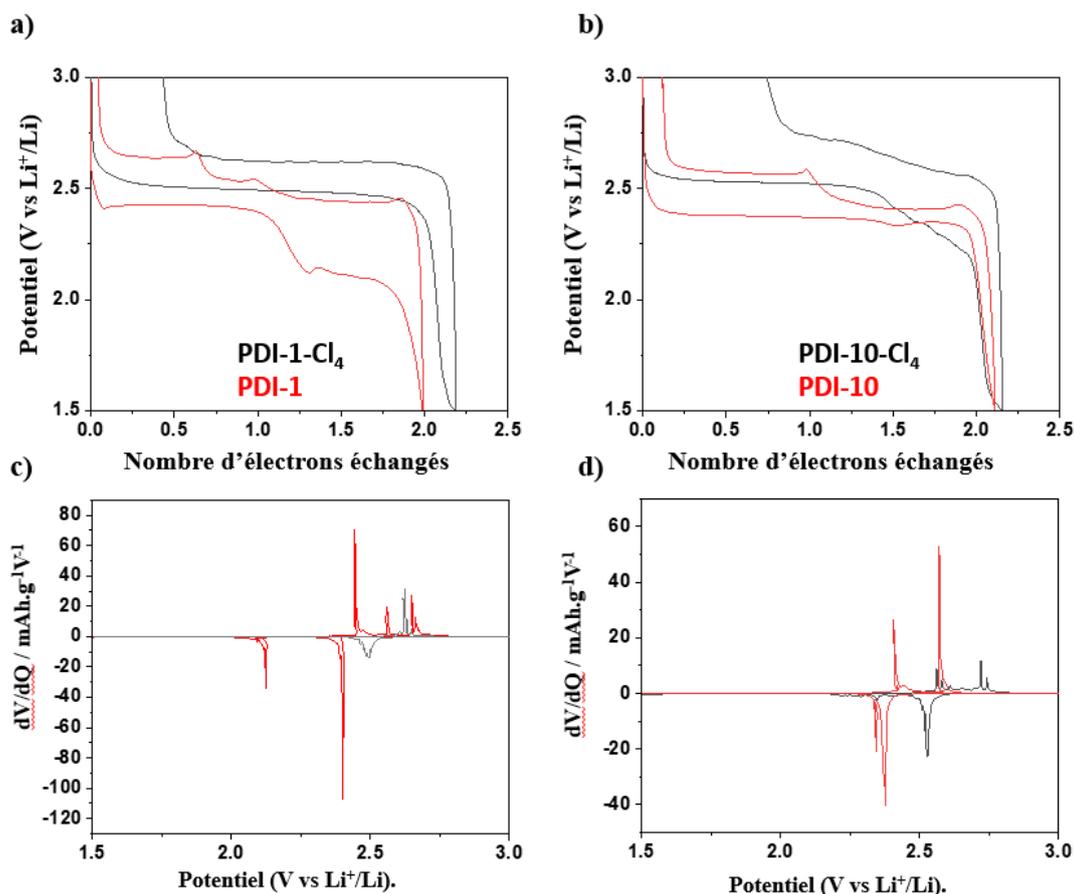


Figure 96 : Comparaison du profil galvanostatique du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 des électrodes (a) PDI-1-Cl₄ et PDI-1 (b) PDI-10-Cl₄ et PDI-10 contenant 10 % d'additif conducteur (c) et (d), Comparaison des courbes différentiel de la capacité vs voltage (dQ/dV) de PDI-1 et PDI-10 (courbe rouge) avec PDI-1-Cl₄ et PDI-10-Cl₄ (courbe noire) pendant le premier cycle électrochimique

La distorsion provoquée par les atomes de chlore modifie le profil électrochimique des matériaux. **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** ne présentent qu'un seul plateau de potentiel contrairement aux électrodes **PDI-1** et **PDI-10**. De plus, il n'y a pas de « rebond » du potentiel électrochimiques observable sur les cœurs de pérylènes non chlorés. L'étude sur **PDI-1** a montré que ces observations sur le profil électrochimique est la résultante de changements structuraux qui s'opère lors du processus de lithiation/délithiation. Par conséquent, l'absence de ces phénomènes sur la courbe des deux électrodes à base de composés chlorées suggère que la

distorsion du cœur affecte l'arrangement structural et conséquemment l'activité électrochimique du matériau. Nous pouvons donc supposer que les processus de réarrangement au sein des électrodes **PDI-1-Cl₄** et **PDI-10-Cl₄** ne sont pas aussi marqués pendant le cyclage que les électrodes non-chlorés.

L'absence d'additif conducteur au sein des électrodes affecte considérablement leurs performances électrochimiques. L'électrode **PDI-1-Cl₄** n'a démontré presque aucune activité électrochimique (0,1 électron échangé) ainsi qu'une importante polarisation. A l'inverse, pour le **PDI-10-Cl₄**, une activité électrochimique est observée sans additif à hauteur de 0,8 électron échangé lors de la réduction. Lors de celle-ci, le potentiel redox varie constamment donnant une forme « d'onde » à la courbe ce qui suggère un réarrangement du matériau en cours de réaction. Lors de l'oxydation, uniquement 0,4 électron sont extraits du matériau. Il est intéressant de constater que parmi les deux électrodes chlorées, seule la chaîne « en queue d'hirondelle » a montré une activité électrochimique concrète sans additif conducteur. Ici aussi, il semblerait que la substitution de la fonction imide impacte fortement les performances électrochimiques du matériau. De plus, malgré une torsion au sein du cœur aromatique, il est possible pour le matériau d'obtenir une activité électrochimique sans ajout d'additif conducteur.

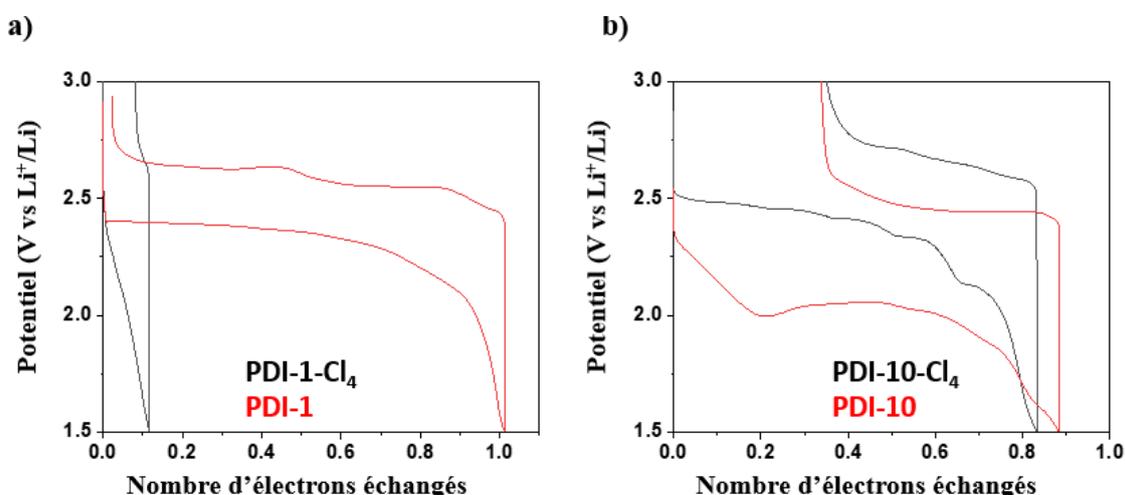


Figure 97 : Comparaison des profils galvanostatiques lors du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 des électrodes (a) PDI-1-Cl₄/PDI-1 et (b) PDI-10-Cl₄ et PDI-10 sans additif conducteur.

Ce résultat très encourageant ouvre la voie à de nombreuses nouvelles molécules polyaromatiques pour le stockage de l'énergie à partir de molécule organique sans additif conducteur.

Finalité de cette partie, les dimères synthétisés ont été testés dans un premier temps au sein d'une électrode composite incluant 10 % d'additif conducteur. Les tests électrochimiques ont

été réalisés dans des demi-cellules de type Swagelock face à une feuille de lithium en présence d'électrolyte LP30 (EC : DMC (1 : 1) possédant une concentration de LiPF_6 de 1 M). La **figure 98** représente la capacité spécifique des cinq premiers cycles électrochimiques à un régime de C/20 pour une fenêtre de potentiel comprise entre 1,5 et 3 V.

DPDI-1 et **DPDI-10** sont des dimères de PDI, nous pourrions nous attendre à ce que la capacité théorique soit de 4 électrons par molécule (113 et 91 mAh.g^{-1} respectivement). Les capacités spécifiques observées lors de la première décharge sont proches des valeurs théoriques avec 100 et 80 mAh.g^{-1} soit approximativement 3,5 électrons échangés pour les deux électrodes. En revanche, lors de l'oxydation, il est à noter que la réaction électrochimique n'est pas totalement réversible. En effet, une perte de 42 mAh.g^{-1} pour **PDI-1** et 22 mAh.g^{-1} pour **PDI-10** soit 1,5 et 1 ion lithium restent « piégés » au sein des électrodes dans cette fenêtre de potentiel. Ces pertes peuvent potentiellement être attribuées à l'impossibilité pour un électron de se désinsérer de la structure dans cette fenêtre de potentiel (hypothèse préférentielle).

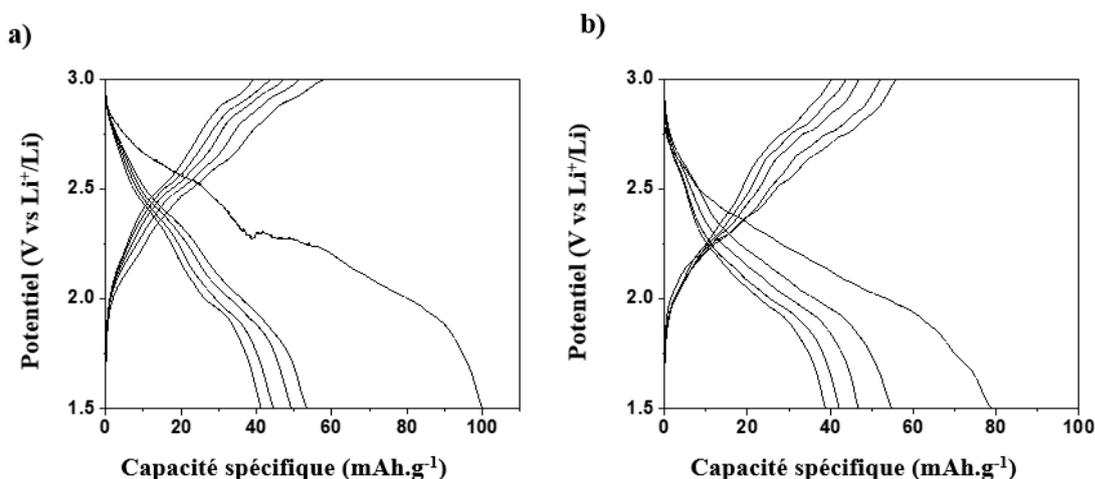


Figure 98 : Profil galvanostatique entre 1,5-3,0 V (vs Li^+/Li^0) à un courant de charge C/20 des cinq premiers cycles (a) de l'électrode DPDI-1/CB (b) de l'électrode DPDI-10/CB (9/1).

A la différence des monomères **PDI** et **PDI-Cl₄**, les dimères ne semblent pas présenter de plateaux de potentiel électrochimique bien défini. Ce constat rejoint les observations faites dans la publication de l'équipe de Li portant sur l'utilisation d'une électrode positive à base de dimère de pérylène dans une cellule zinc-ion.¹²³ Les cycles électrochimiques suivants ne présentent pas de capacité irréversible entre la charge et la décharge permettant d'afficher une efficacité coulombienne proche de 100 %. Néanmoins, nous assistons à une diminution progressive de la capacité spécifique des deux électrodes au fur et à mesure des cycles. L'origine de cette diminution n'est pas encore clairement établie mais l'on pourrait aisément imaginer que le matériau se délamine au fur et à mesure des cycles.

Dans l'optique d'obtenir une électrode sans additif conducteur, les deux composés ont été testés sans l'ajout d'additif conducteur (**figure 99**). A nouveau, l'activité électrochimique est très impactée en fonction du substituant utilisé. Dans le cas du **DPDI-10** une capacité spécifique pratiquement nulle a été obtenue alors que pour l'électrode à base de **DPDI-1**, l'échange de plus d'un électron est visible soit une capacité de 28 mAh.g⁻¹. Dans les deux cas, la réversibilité de la réaction électrochimique est médiocre avec 0,1 électron est extrait uniquement.

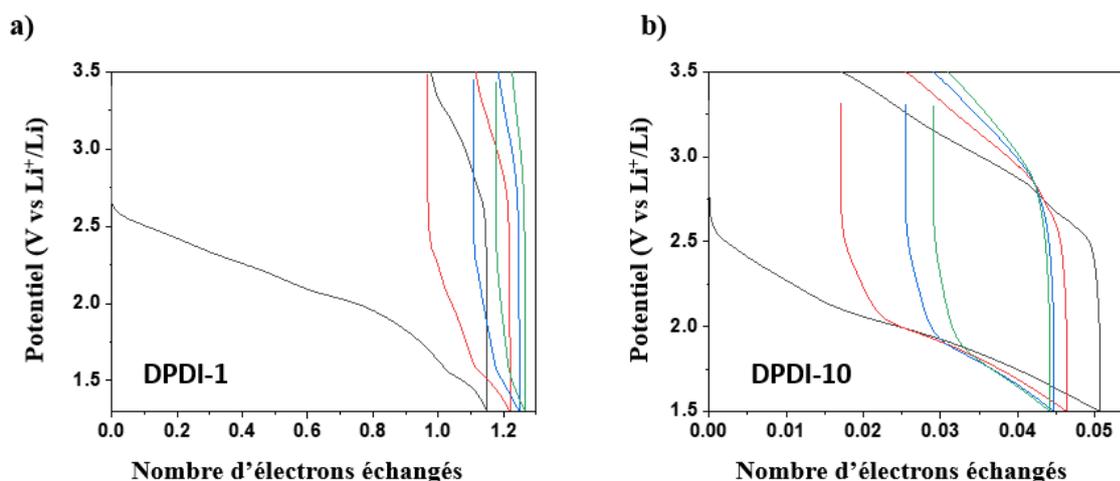


Figure 99 : Comparaison du profil galvanostatique du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 des électrodes (a) DPDI-1 et (b) DPDI-10.

Au regard de l'absence de capacité pour l'électrode sans additif conducteur et à la difficulté de caractériser efficacement les molécules de DPDI, les recherches sur ces deux matériaux n'ont pas été poursuivies. Toutefois, nos observations confirment ce qui a été démontré lors du chapitre II. La substitution des fonctions imide joue un rôle crucial dans l'activité électrochimique du matériau et la possibilité qu'une substitution différente de celles déjà testées puisse améliorer les performances électrochimiques de ce type de structure reste envisageable.

E. Modification verticale de l'aromaticité

De par leur organisation colonnaire, les matériaux à base de pérylène diimide ont permis de réduire considérablement la teneur en additif conducteur des électrodes organiques. Leur nature polyaromatique joue un rôle essentiel dans cette optique. La forte délocalisation du cœur donne une organisation planaire des molécules favorisant leur auto assemblage sous forme colonnaire. Cette organisation permet aux électrons de naviguer librement entre les cœurs aromatiques et ainsi apporter des propriétés semi-conductrices au matériau. Logiquement, l'extension de

l'aromaticité devrait provoquer une diminution de l'écart énergétique entre la LUMO et l'HOMO et ainsi améliorer la conductivité électrique du matériau.

L'étude de l'équipe du professeur Meijin Lin,⁶² décrite dans l'état de l'art de cette thèse a montré que l'élargissement de la conjugaison stabilise la charge radicalaire induite par la réduction du matériau ce qui améliore grandement les performances électrochimiques (cinétique électrochimique, stabilité) de l'électrode.

La conductivité électrique d'un semi-conducteur organique est dépendante de la mobilité des charges, qui peuvent être des électrons, des trous ou des ions. La mobilité des porteurs de charges des pérylènes diimides est influencée par le nombre de motifs de répétition que possède la molécule. La périculation avec des unités de naphthalène supplémentaires devrait augmenter le niveau d'énergie HOMO et abaisser le niveau d'énergie LUMO. La diminution de l'écart d'énergie entre ces orbitales moléculaire doit améliorer le caractère semi-conducteur du matériau. Ceci facilite alors l'injection de trous, conduisant potentiellement à un transport ambipolaire (de trous et d'électrons).¹²⁴ L'augmentation de la mobilité des porteurs de charges pourrait ainsi jouer un rôle dans l'amélioration des performances de la conductivité électronique et ionique de l'électrode.

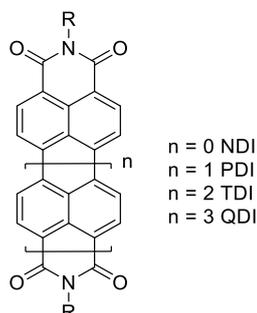


Figure 100 : représentation schématique de l'extension des diimides polycycliques en fonction du nombre de répétition.

La synthèse d'un terpérylène diimide (**TDI**) nécessite la préparation d'un pérylène mono imide mono-halogéné ainsi que d'un naphthalène mono-imide et borée afin d'effectuer un couplage entre ces deux synthons. Ce type de synthèse présente un nombre d'étape considérable avec des rendements variables. Dans le but d'alléger la synthèse de ce type de molécule, tout en préservant notre objectif d'étude, notre choix s'est porté sur le quaterrylène diimide (**QDI**). Le quaterrylène possède un noyau aromatique composé de quatre unités naphthalènes assemblés verticalement, soit un couplage de deux monomères de pérylène.

Afin d'étudier l'influence de l'extension verticale du cœur sur les performances électriques et électrochimiques, la première partie abordera le cas du naphthalène diimide et la deuxième partie sera sur le quaterrylène diimide.

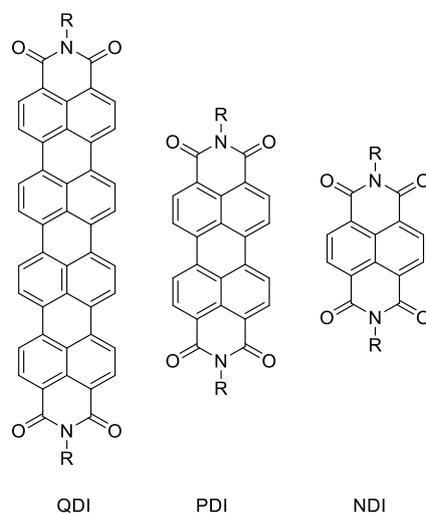
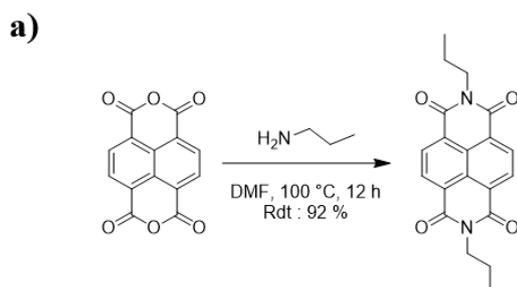


Figure 101 : Extension verticale de molécule diimide polyaromatique de gauche à droite, quaterrylène diimide, pérylène diimide et naphthalène diimide

E.1. Synthèse et caractérisation électrochimique du Naphthalène Diimide (NDI)

Comme pour la synthèse de perylène diimide, celle-ci a été menée par condensation du naphthalène dianhydride tétracarboxylique (NTCDA) commercial avec la propyl amine, donnant ainsi le *N,N'*-bis[propyl]-1,8,4,5-naphthalénetétracarboxydiimide (**NDI-1**) désiré. La synthèse a été réalisée en adaptant le protocole de synthèse utilisé pour la synthèse des PDI ainsi qu'en se basant sur les protocoles de synthèse NDI présent dans la littérature.¹²⁵ Le solvant réactionnel (imidazole) a été remplacé par le DMF et la température initiale de 180 °C a été abaissée à 100 °C (**figure 102**). En fin de réaction, la majeure partie du DMF a été évaporée sous pression réduite et le produit a été précipité dans l'éthanol. Le solide obtenu a été filtré, lavé abondamment avec de l'eau puis de l'acétone et séché à 60 °C sous pression réduite. Cette réaction aboutit à l'obtention de **NDI-1** avec un rendement de 92 %.



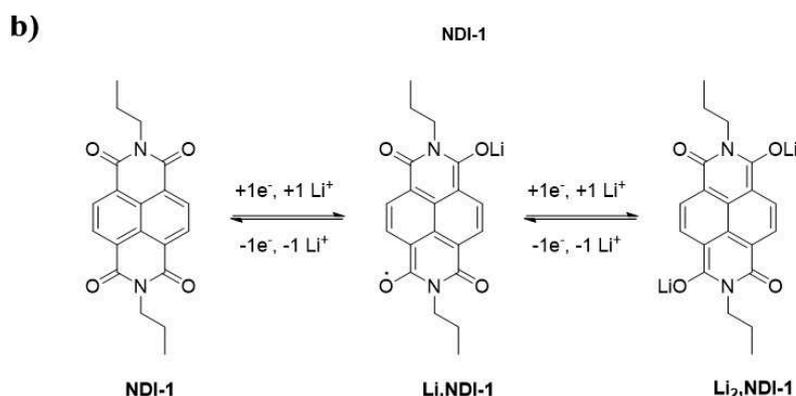


Figure 102 : a) Synthèse du composé NDI-1 à partir d'une condensation du NTCDA avec de la propylamine b) Représentation schématique de l'oxydoréduction de NDI-1 par deux ions lithium.

Deux électrodes à base du matériau **NDI-1** ont été préparées, l'une contenant 90 % de matériau actif et 10 % d'additif conducteur, la seconde constituée uniquement du matériau actif. La courbe électrochimique de l'électrode contenant 10 % d'additif conducteur présente deux plateaux électrochimiques distincts à 2,61 V et 2,30 V (différence de 0,31 V entre les deux plateaux). Cet écart est deux fois plus important que celui qui sépare les deux plateaux de **PDI-1** (figure 103). Au cours du premier cycle électrochimique l'électrode composite **NDI-1/CB** (9/1) échange 1,4 électrons (107 mAh.g^{-1}) sur les deux électrons attendus, soit 70 % de sa capacité théorique. Chaque plateau correspond à 0,7 électron échangé avec une polarisation très importante pour chacun des électrons échangés. L'oxydation de **Li₂-NDI-1** en **Li-NDI-1** se traduit par un saut de potentiel à 0,7 électron qui rappelle les observations de **PDI-1**. Cette particularité a été attribuée à un phénomène de réorganisation structurale qui se caractérise par des réarrangements moléculaires des molécules sous formes de colonnes.

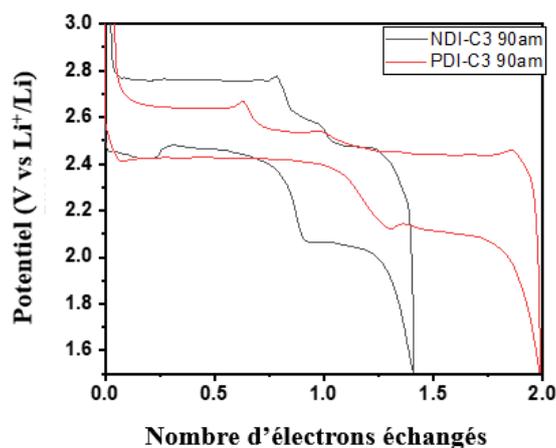


Figure 103 : Comparaison du profil galvanostatique du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li^+/Li^0) à un courant de charge C/20 des électrodes **PDI-1/CB** (9/1) (rouge) et **NDI-1/CB** (9/1) (noire)

Afin d'approfondir la compréhension du profil électrochimique du matériau actif **NDI-1**, des mesures par GITT et par impédance électrochimique pendant le cyclage ont été menées sur l'électrode **NDI-1/CB (9/1)**.

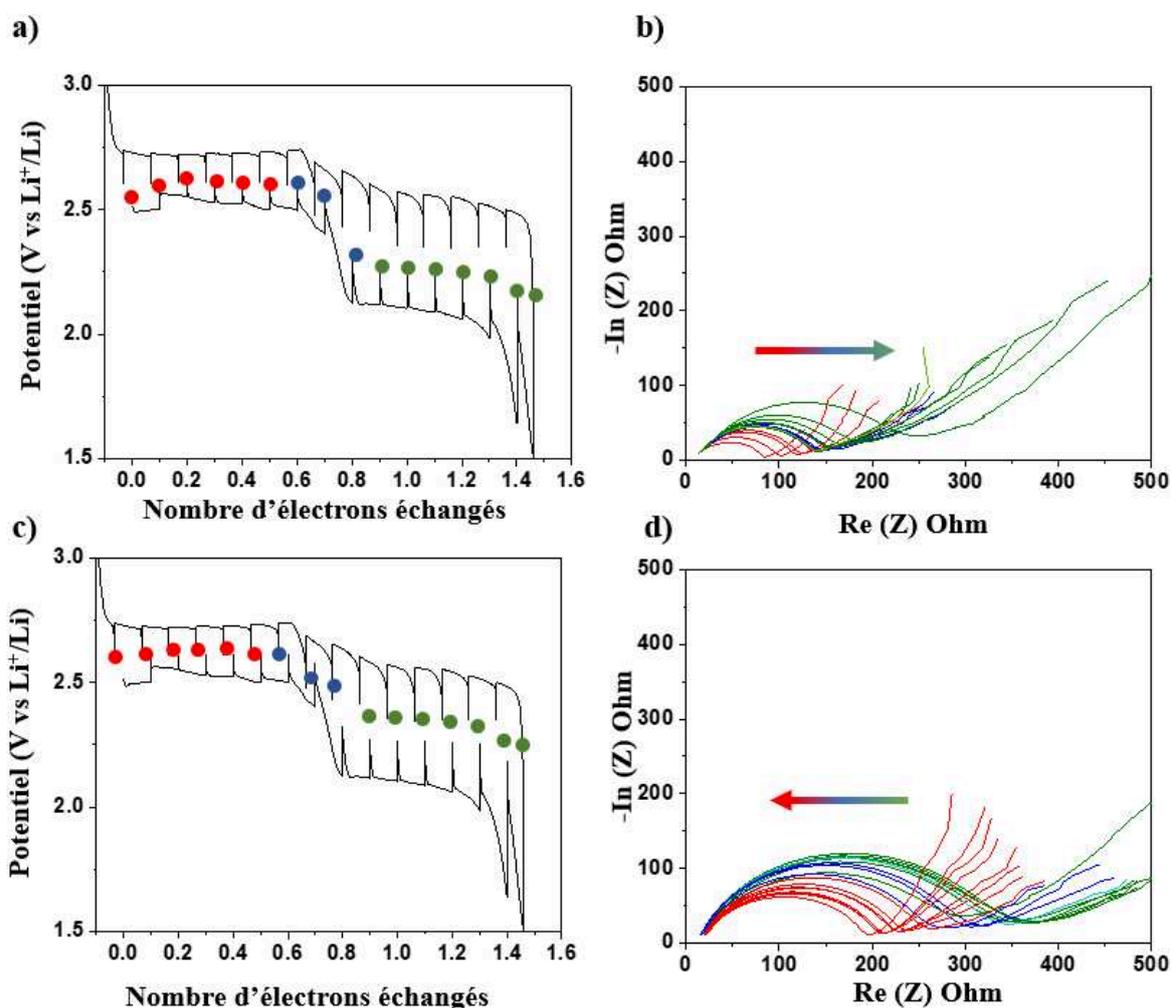


Figure 104 : (a) et (c) Mesure par méthode de titration électrochimique utilisant des pulses de courant (GITT) réalisée à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation de 4 heures toutes les heures de l'électrode composite NDI-1/CB (90/10) pendant la décharge et la charge respectivement (b) et (c) évolution du profil Nyquist réalisé après chaque 4 heures de relaxation de NDI-1/CB (90/10) pendant la décharge et la charge respectivement.

Au cours de la première réduction, un processus en deux étapes correspondant au passage du **NDI-1** vers le **Li-NDI-1**, puis vers le **Li₂-NDI-1** lors de l'insertion du second électron. Nous observons un écart de 100 mV et 150 mV entre le potentiel cinétique relevé lors du passage du courant électrique et le potentiel relevé après la relaxation en circuit ouvert lors de l'insertion du premier électron et du second électron respectivement. Ceci indique une forte polarisation dans la cellule électrochimique, nettement supérieure à celle de l'électrode **PDI-**

1/CB (9/1) reportés dans le chapitre II (30 et 130 mV). Les mêmes observations sont faites lors de l'oxydation du matériau actif. Les écarts entre le potentiel cinétique et le potentiel du circuit ouvert sont de 200 et 100 mV (correspondant au départ du premier puis du second électron), sont bien plus élevés que les valeurs de 50 et 80 mV de l'électrode à base de pérylène. La réduction par un électron du matériau actif **NDI-1** engendre une augmentation progressive de la résistance passant de 85 Ohm à 150 Ohm pour **Li-NDI-1** (figure 104,b). L'augmentation se poursuit et s'accroît pendant de l'insertion du second électron, atteignant 250 Ohm pour la forme **Li₂-NDI-1**. A l'inverse, l'oxydation de **Li₂-NDI-1** provoque une diminution graduelle de la résistance qui suggère une récupération de conduction, possiblement suite à la réorganisation du matériau. L'oxydation du matériau actif provoque une diminution graduelle de la résistance jusqu'à 200 Ohm. Il est intéressant d'observer qu'à la différence de l'électrode **PDI-1/CB** (9/1) étudiée dans le chapitre II, le saut de potentiel observé à 0,6 électron n'induit pas une hausse soudaine de la résistance provoquée par un réarrangement des molécules en colonnes.

La **Figure 105** montre le profil du premier cycle électrochimique de l'électrode **NDI-1** sans ajout d'additif conducteur. Contrairement au **PDI**, le composé à base de naphthalène n'est pas électroactif sans additif conducteur. En effet, dans ce cas, nous observons uniquement l'échange de 0,3 électrons lors de la première réduction et une absence totale d'oxydation. Ces résultats semblent indiquer que les interactions entre les noyaux naphthalène ne sont pas suffisantes pour permettre au **NDI** d'assurer des échanges électrochimiques sans l'apport d'une conductivité électrique supplémentaire à l'électrode.

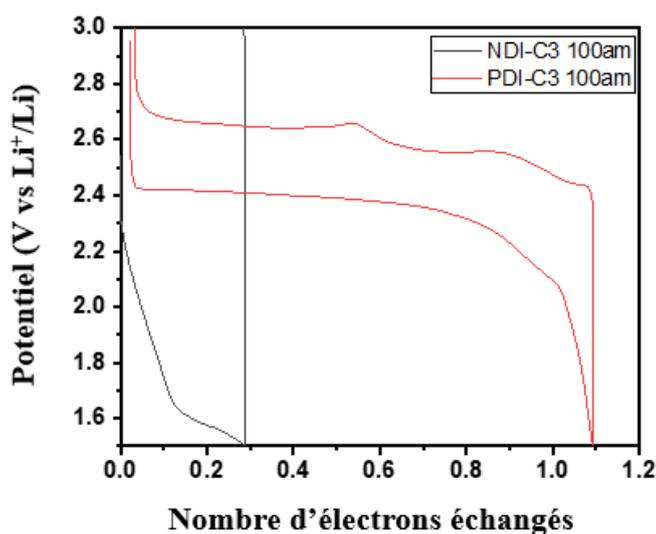


Figure 105 : Comparaison du profil galvanostatique du premier cycle entre 1,5-3,0 V (vs Li⁺/Li⁰) à un courant de charge C/20 des électrodes PDI-1 (rouge) et NDI-1 (noire)

E.2. Synthèse du quaterrylène diimide (QDI)

La première étape de la synthèse d'un QDI est une hydrolyse contrôlée d'une des deux chaînes du **PDI-10** afin d'obtenir la forme mono-imide et mono-anhydride du pérylène **5** (**figure 106**). La procédure de cette réaction a été décrite dans la littérature par Yu Hu.¹²⁶ Nous avons dans un premier temps expérimenté cette réaction sur **PDI-1** mais l'absence de solubilité dans le *tert*-butanol (*t*-BuOH) à reflux n'a pas permis l'obtention du composé désiré. Afin de pallier ce problème, la réaction a été réalisée sur le **PDI-10**. La réaction se déroule pendant 1 heure à reflux en présence de 3 équivalents d'hydroxyde de potassium dans le *t*-BuOH. Puis de l'acide acétique dilué est ajouté au réacteur afin de neutraliser la réaction. Après avoir extrait le produit par du dichlorométhane, il a été purifié par une chromatographie sur colonne de silice avec un rendement de 53 % pour le produit désiré. Deux autres produits ont été séparés lors de cette étape, un premier correspondant au **PDI-10** n'ayant pas réagi et un deuxième correspondant vraisemblablement à un produit secondaire **5'** qui n'a pas été identifié. Dans le but d'améliorer les conditions de réaction, deux autres expériences ont été menées. La première a été réalisée en 5 heures plutôt que 1 h de réaction et la seconde a été faite avec 5 équivalents de base. Ces deux expériences ont entraîné la chute du rendement de la réaction à moins de 5 % pour le composé **5** avec une disparition totale de **PDI-10** en fin de réaction. Le produit majoritaire récupéré en fin de réaction est le produit **5'** qui pourrait correspondre à la forme dicarboxylate du composé **5**.

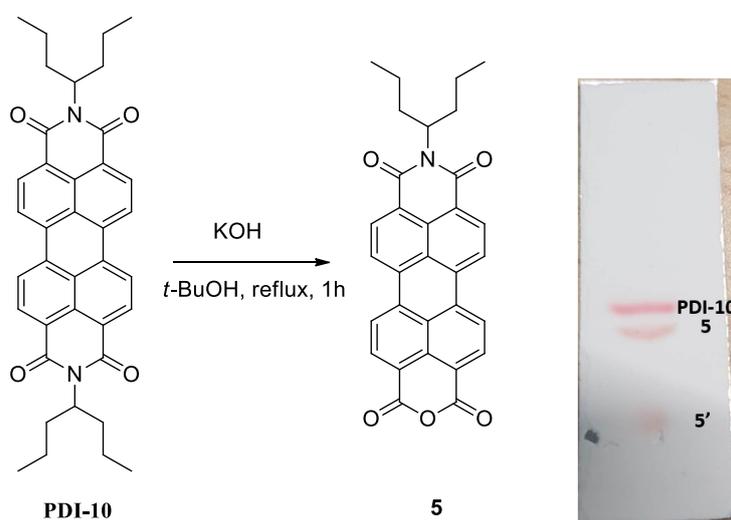


Figure 106 : Synthèse du composé 5 par réaction d'hydrolyse du PDI-10

L'obtention du composé **5** a été confirmée par analyse infrarouge avec l'apparition de nouveaux signaux attribués à l'apparition de la fonction anhydride au sein de la molécule. Le composé **5** présente deux pics de vibration à 1766 et 1695 cm^{-1} correspondant respectivement à des mouvements de déformation-étirement asymétrique et symétrique de la liaison anhydride

C=O. Par ailleurs, l'apparition du signal à 1015 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons O-C-O conforte la présence de fonction anhydride dans le composé isolé (**figure 107**). Enfin, l'obtention du composé **5** a été confirmée par spectroscopie RMN du proton, la comparaison de l'intégration des protons aliphatiques avec les protons aromatiques du cœur de pérylène confirme la présence d'une seule chaîne à queue d'hirondelle au sein de la molécule.

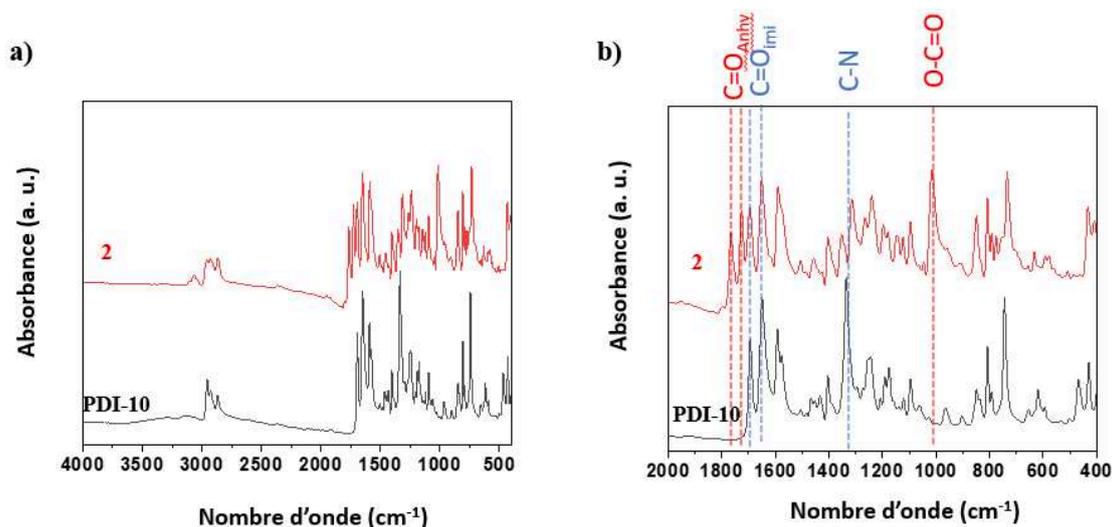


Figure 107 : (a) FTIR du composé **2** et du PDI-10 (b) zoom sur les régions de 400 à 2000 cm^{-1} .

La seconde étape de synthèse est un couplage entre deux molécules pérylène catalysé par du cuivre⁰. Historiquement, l'obtention du composé **8** nécessite un minimum de quatre étapes à partir du composé **5**.¹²⁷ Dans un premier temps, l'anhydride réagit *via* une décarboxylation à l'aide de cuivre permettant l'accès à un composé de pérylène mono-imide **6**. Ensuite, une réaction de mono-halogénéation en présence de dibrome sur une position *peri* du cœur de pérylène pour conduire au composé **7**. Enfin, une dimérisation par un couplage de Yamamoto est réalisée entre deux bromures de pérylène pour obtenir le composé **8** (**figure 108, a**).

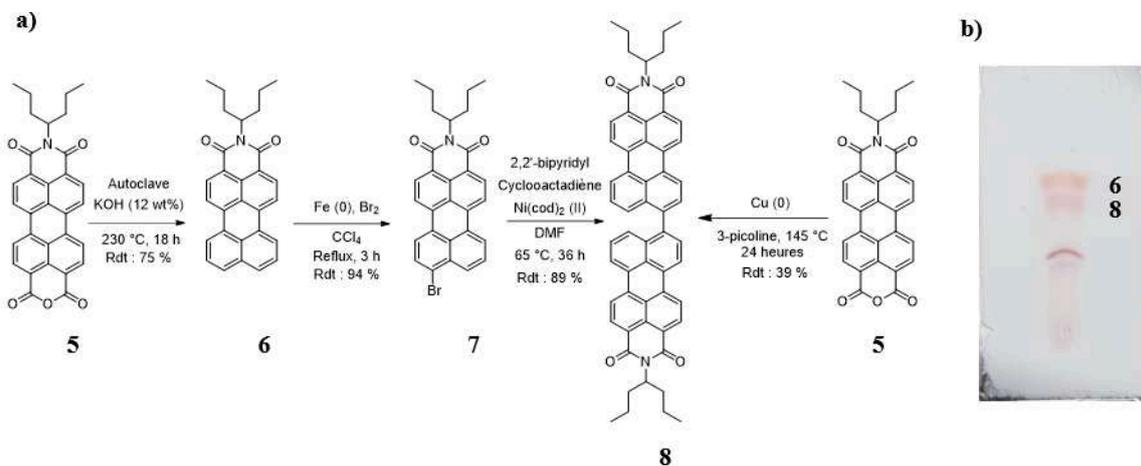


Figure 108 : a) Voie de synthèses originale pour l'obtention du composé **5** b) relevé CCM du milieu réactionnel de l'étape de décarboxylation en présence de 10 éq. de cuivre (0).

Toutefois, l'équipe de Langhals¹²⁸ a fait l'observation que l'augmentation de la concentration en cuivre⁰ réalisée pendant l'étape de décarboxylation du pérylène peut induire la formation d'une liaison C-C entre deux monomères produisant le composé **8** dès la première étape. Afin de faciliter la synthèse, notre choix s'est porté sur cette méthode afin d'obtenir le composé désiré. Le cuivre⁰ est obtenu par réduction d'un complexe de sulfate de cuivre dihydraté (CuSO₄) avec du zinc.¹²⁶ La réaction de décarboxylation a été réalisée avec 100 mg du composé **5** dissous dans 2 mL de 3-méthylpyridine en présence de 10 équivalents de cuivre (0) à 175 °C pendant 24 heures. Une fois la réaction terminée, les composés organiques sont extraits du cuivre par extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane.

Le composé **8** est un solide de couleur magenta qui a pu être isolé par chromatographie sur colonne de silice avec un rendement de 38% soit 29 mg. La montée en échelle de la réaction à partir d'un gramme du composé **5** s'est malheureusement montrée infructueuse. Malgré l'apparition du produit dans le milieu réactionnel et la disparition du produit de départ, l'extraction de la phase organique par des solvants chlorés s'est montrée peu favorable à la récupération du produit. Des rendements inférieurs à 3% ont été obtenus avec les lots de 1g. Il semblerait que le composé **8** n'a qu'une solubilité très partielle dans les solvants organiques rendant la séparation des composés organiques du milieu réactionnel et du cuivre très difficile sur des quantités importantes. Malgré la faible quantité de matière obtenue lors de l'étape précédente, le composé **8** a été oxydé afin d'obtenir le cœur aromatique ciblé à savoir le quaterrylène diimide (QDI). L'oxydation a été réalisée en suivant le protocole décrit par l'équipe de Langhals (**figure 109**). Le composé **8** a été mis en solution dans du diglyme sous argon en présence de 4 équivalents de diazabicyclo[4.3.0]non-5ène (DBN) et de 3 équivalents de tert-butanolate de potassium à 120 °C pendant 12 heures. Le milieu réactionnel, initialement magenta est rapidement devenu turquoise. Le changement de couleur est un bon indicateur qu'un changement dans l'aromaticité est en train de s'opérer. Une fois refroidit, le produit QDI a été précipité par du méthanol. Le solide turquoise a été séché et pesé, pour une masse de moins de 20 mg soit un rendement de 82 %.

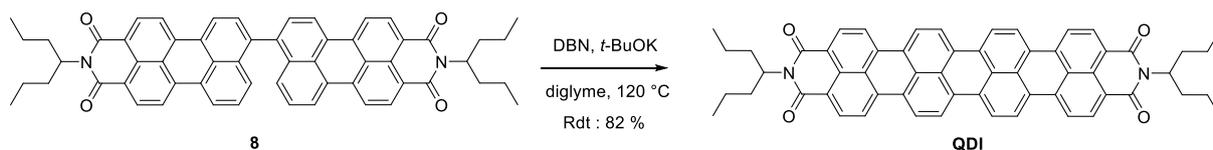


Figure 109 : Réaction de transformation du composé 5 par oxydation en QDI

La solubilité du QDI dans les solvants chlorés est très faible ce qui n'a pas permis une caractérisation RMN approfondie de la molécule. Toutefois, les analyses FTIR ont montré des

signaux d'absorption d'absorptions 1686 et 1647 cm^{-1} correspondant respectivement à un étirement asymétrique et symétrique des liaisons C=O des fonctions imides, des bandes de vibrations à 1594 et 1573 cm^{-1} correspondant aux liaisons C=C du cœur polyaromatique, un pic d'absorption à 1348 cm^{-1} pour la liaison C-N. Enfin, on observe 5 signaux distincts à 718, 751, 787, 807 et 838 cm^{-1} pour les liaisons C-H portées par les carbones du cœur aromatique (**figure 110**). Les nombre d'onde de ces signaux d'absorption sont significativement proche des valeurs reportées dans l'article de Langhals pour la synthèse du QDI.

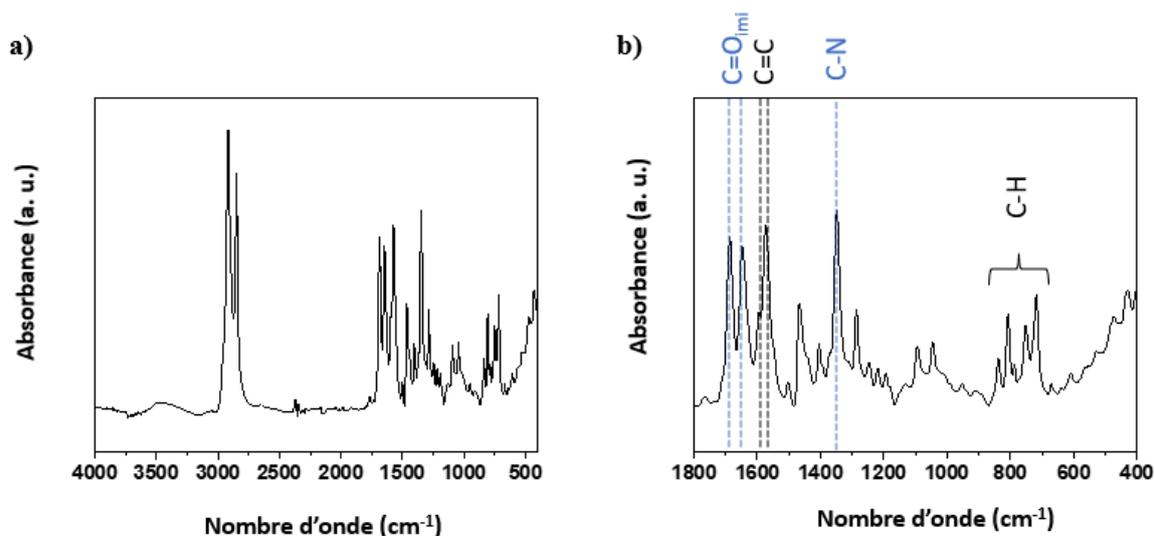


Figure 110 : (a) FTIR du Quaterrylène diimide (b) zoom sur les régions de 400 à 2000 cm^{-1} .

Malgré tous nos efforts pour améliorer la synthèse du QDI, nous n'avons pas été en mesure de réaliser les tests électrochimiques sur celui-ci en raison d'une trop faible quantité de matériau obtenue. A l'avenir, il serait nécessaire de perfectionner la synthèse de ce composé en choisissant une autre voie de synthèse afin d'obtenir des rendements plus adéquats. Les résultats préliminaires sur le **NDI-1** ont montrés des performances moindres que celle du **PDI-1** ce qui suggère que la taille du cœur joue un rôle essentiel dans l'activité électrochimique de l'électrode sans additif conducteur. Les résultats d'une électrode à base de quaterrylène pourraient confirmer cette tendance.

F. Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif a été de réaliser l'élargissement du cœur de pérylène par diverses méthodes. Afin de pouvoir mener à bien les synthèses pour l'obtention de ces nouvelles molécules, il a été nécessaire d'améliorer la solubilité du PDI. Ceci a été possible de par l'utilisation de substitution en « queue d'hirondelle » sur les fonctions imides. **PDI-10** a montré

une activité électrochimique sans l'ajout d'additif conducteur suggérant donc une conductivité électrique provenant d'un empilement colonnaire.

Divers axes d'élargissement ont été envisagés. Des réactions de Diels-Alder sur les régions « Bay » du pérylène ont permis l'obtention du **bis-adduit-2** et du **PTI**. Ces derniers ont démontré des résultats mitigés sur leurs performances électrochimiques. En effet, l'ajout d'une nouvelle fonction imide a augmenté la capacité spécifique de l'électrode lors de la réduction du matériau, qui ne semble pas être réversible. Par ailleurs **PTI** n'a montré aucune activité électrochimique sans additif conducteur, suggérant un matériau isolant. A l'inverse, les carbonyles présents sur les groupements triazoline dione latéraux n'ont pas été en mesure d'être réduits mais le **bis-adduit-2** a montré une activité électrochimique sans additif conducteur. Il est essentiel de poursuivre les investigations sur ces deux matériaux afin d'affiner la compréhension de ces systèmes.

D'autre part, nous avons tenté de réaliser la dimérisation de deux **PDI** par une réaction d'Ullmann *via* la formation de trois liaisons entre les deux monomères. Ici aussi, les performances électrochimiques des deux **DPDI** ne se sont pas montrées très pertinentes et la caractérisation de ces molécules reste difficile. Toutefois, les résultats électrochimiques obtenus sur les intermédiaires de synthèse **PDI-Cl₄** ont été très intéressants. En effet, la répulsion stérique générée par les chlores provoque une torsion d'angle au niveau du cœur confère une mobilité des charges au matériau de façon « bidirectionnelles » au lieu du système colonnaire « monodirectionnelle » que nous avons observé pour le cas de **PDI-1**. Les résultats électrochimiques ont montré qu'il est possible pour ce type de matériau d'obtenir des performances électrochimiques comparables sans l'ajout d'additif conducteur signifiant qu'ils possèdent aussi une conductivité électrique suffisante. Ceci élargit le spectre des électrodes à bas taux de carbone. Il serait donc envisageable que des molécules types **DPDI-Cl₄** puissent parvenir à nos objectifs. Enfin, la modification de conjugaison verticale du cœur est en cours de réalisation. Les résultats préliminaires obtenus avec le **NDI-1** montrent qu'une taille minimale au cœur est nécessaire pour la conductivité électrique de l'électrode. Il serait pertinent de parvenir à élargir verticalement le cœur pour confirmer cette observation.

Chapitre IV – Conception et synthèse de nouvelles molécules discotiques aux fonctions électroactives externalisées

D.1 Introduction

L'étude de **PDI-1** réalisée dans le deuxième chapitre a montré la capacité d'un cœur polyaromatique discotique à permettre la conduction des électrons au sein d'un système colonnaire, formé par l'empilement supramoléculaire des molécules. Toutefois, la réduction d'une fonction électroactive entraîne une modification de la délocalisation électronique du cœur aromatique induisant une désorganisation de l'empilement et donc une perte des propriétés semi-conductrices et de l'activité électrochimique. Dans le but de maintenir l'organisation structurale, une voie d'amélioration de nos systèmes serait de supprimer la conjugaison électronique entre les fonctions électroactives et le cœur polymaromatique. Cette approche innovante, non encore proposée dans la littérature, permettrait ainsi d'assurer le maintien du système colonnaire pendant la réduction et l'oxydation des fonctions électroactives. Il faut néanmoins garder à l'esprit que la majorité des fonctions électroactives présentes dans la littérature nécessitent d'être liées à un ou plusieurs cycles aromatiques afin de permettre une délocalisation de la charge insérée au cours du processus d'oxydoréduction. Par conséquent, notre approche nécessite une conception moléculaire minutieuse de cœurs polyaromatiques fonctionnalisés par des fonctions électroactives sans conjugaison possible avec ce dernier. Pour cela, il est nécessaire d'introduire un carbone hybridé sp^3 en position benzylique qui aura pour rôle de stopper la conjugaison entre la phase colonnaire et la fonction électroactive. (**figure 112**)

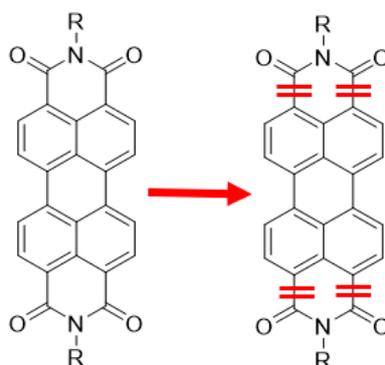


Figure 111 : Externalisation des fonctions électroactives par rupture de la conjugaison avec le cœur polyaromatique

D.2 Voie de synthèse pour l'obtention d'une base moléculaire

Sur la base de nos précédents travaux, il apparaît opportun d'utiliser un noyau à base de pérylène pour concevoir une molécule servant de « plateforme » pour le greffage de molécules présentant des fonctions électroactives. Dans cette approche, les molécules greffées ne doivent pas être conjuguées à la plateforme afin de maintenir l'organisation colonnaire du cœur de pérylène pendant le processus d'oxydoréduction. Dans un premier temps, nous avons fait le choix de réaliser la synthèse d'un pérylène possédant des chaînes périphériques monohalogénées. De cette manière, la plateforme peut être aisément fonctionnalisée avec une variété de dérivés électroactifs déjà présents dans la littérature *via* une réaction de couplage. Notre choix d'électrode s'est porté sur la phénothiazine et le carbazole pour leur haut potentiel électrochimique,¹²⁹ (3,7 V *vs* Li⁺/Li⁰) et sur la 9-amino-anthraquinone pour sa bonne capacité théorique (240 mAh.g⁻¹). Malgré un poids moléculaire élevé par la présence des atomes du cœur de pérylène ne participant pas au stockage des électrons, la possibilité d'ajouter plusieurs motifs périphériques permet de limiter la perte de capacité spécifique théorique des molécules finales cibles. A titre d'exemple, la phénothiazine seule peut échanger 1 électron offrant une capacité de 134 mAh.g⁻¹, notre molécule cible comporterait 4 motifs phénothiazine lui offrant ainsi une capacité théorique de 97 mAh.g⁻¹. Malgré une légère perte de capacité théorique, la diminution du taux d'additif conducteur pourrait amener à améliorer la densité énergétique globale de l'électrode. Si notre approche est validée, des motifs électroactifs à plus forte capacité spécifique (phénothiazine fonctionnalisée) seront employés.

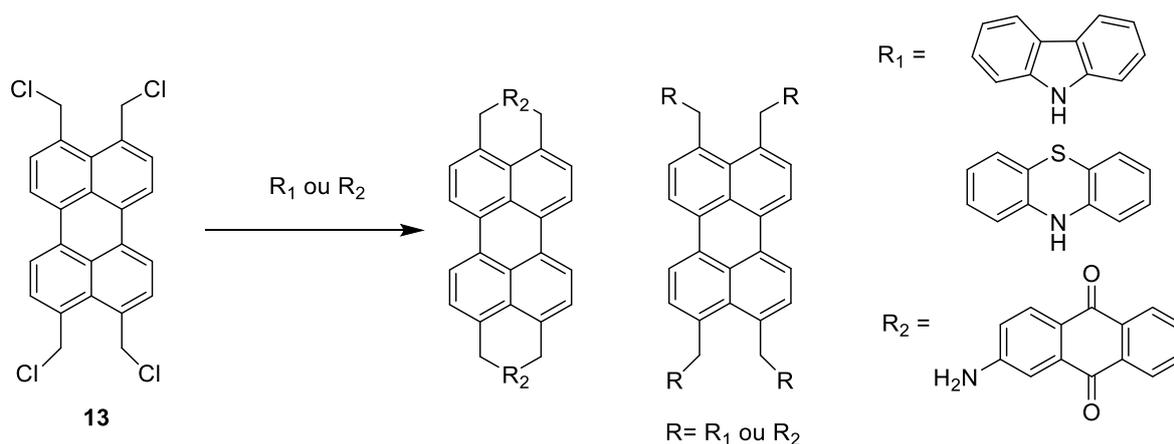


Figure 112 : Cibles moléculaires envisagées pour l'externalisation des fonctions rédox sur un noyau de type pérylène

La synthèse du 3, 4, 9, 10- tétrakis(chlorométhyl)peryène **13** a été réalisée en suivant un protocole précédemment décrit dans la littérature par l'équipe de M. Takahashi en 2007

(figure 113).¹³⁰ Cette synthèse multi-étape débute par une ouverture des fonctions anhydrides sur les positions « *peri* » en présence de 3 équivalents de KOH pendant 12 heures. Les fonctions carboxylates sont par la suite protonées en présence d'une large quantité d'acide sulfurique dilué. A pH acide les fonctions carboxylates se protonent ($\text{pH} < 4$)¹³¹ et l'acide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique **7** précipite, puis est filtré et séché à l'étuve (pendant une nuit à 60 °C). Les données infrarouges révèlent la disparition des étirements asymétriques et symétriques des liaisons C=O des fonctions anhydrides à 1770 et à 1740 cm^{-1} ainsi que l'étirement des liaisons O-C-O à 1025 cm^{-1} au profit d'un pic à 1693 cm^{-1} correspondant à une vibration de la liaison C=O de la fonction acide carboxylique. La molécule **9** est insoluble dans les solvants organiques couramment utilisés. Par conséquent, pour réaliser une réduction des fonctions acides carboxyliques, une étape d'estérification préalable fût nécessaire afin d'augmenter la solubilité de la molécule. L'acide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique **9** a été broyé et mit en suspension dans une solution de DMF en présence d'un large excès de chlorure de benzyle (20 éq.), de carbonate de potassium (10 éq.), de DMAP et d'une quantité équimolaire d'éther couronne (18-crown-6). Le milieu réactionnel a été chauffé à 80 °C pendant 12 heures. Une fois estérifiée, la molécule **10** devient soluble dans le DMF. L'ajout d'éthanol au milieu réactionnel a permis de précipiter le tétrabenzyl pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate **10**, qui a par la suite été purifié par recristallisation avec un rendement isolé de 89 %. La molécule **10** est très soluble dans les solvants chlorés ce qui a permis de confirmer l'obtention de la molécule par RMN ¹H. La réduction des fonctions ester a pu être réalisée à l'aide d'une solution d'1,5 M d'hydrure de diisobutylaluminium dans le toluène (DIBAL-H) à basse température. Le tétrabenzyl pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylate **10** a dans un premier temps été dissous dans du dichlorométhane à -78 °C, puis, 9 équivalents de DIBAL-H ont été ajoutés progressivement en maintenant la température à -78 °C. Après le retour à température ambiante, le milieu réactionnel a été agité pendant 48 heures. La molécule **11** obtenue présente une totale insolubilité dans les solvants organiques, l'analyse RMN n'a donc pas pût être faite. Toutefois, l'analyse infrarouge montre une absence de signal dans la région des liaisons carbonyles et la présence d'un large signal d'absorption à 3220 cm^{-1} correspondant à la région des fonctions hydroxyles. Nous pouvons donc conclure que la réduction des fonctions esters a bien été réalisée. Les fonctions hydroxyles ont par la suite été acétylés *via* de l'anhydride acétique en présence de triméthylamine à 80 °C. La réaction a été arrêtée après 12 heures par addition d'une solution saturée de bicarbonate de soude précipitant le produit d'intérêt. Une fois lavé et séché, le 3,4,9,10-tétra(acétoxyméthyl)pérylène **12** n'a pas nécessité de purification supplémentaire. Il présente une bonne solubilité dans le chloroforme ce qui a permis l'obtention d'une analyse RMN ¹H

nous assurant de la pureté de la molécule. Enfin, la transformation de la molécule **12** en 3,4,9,10-tétra(chlorométhyl)pérylène **13** a été effectuée avec succès grâce à une solution HCl_{aq} 10 M. L'ajout goutte à goutte de l'acide chlorhydrique entraîne une précipitation du composé **13** qui a pu être aisément isolée du milieu par filtration avec un rendement de 72 %. Cette synthèse multi-étape a permis d'obtenir la molécule **13** à partir du PTCDA en cinq étapes avec un rendement globale de 38 %.

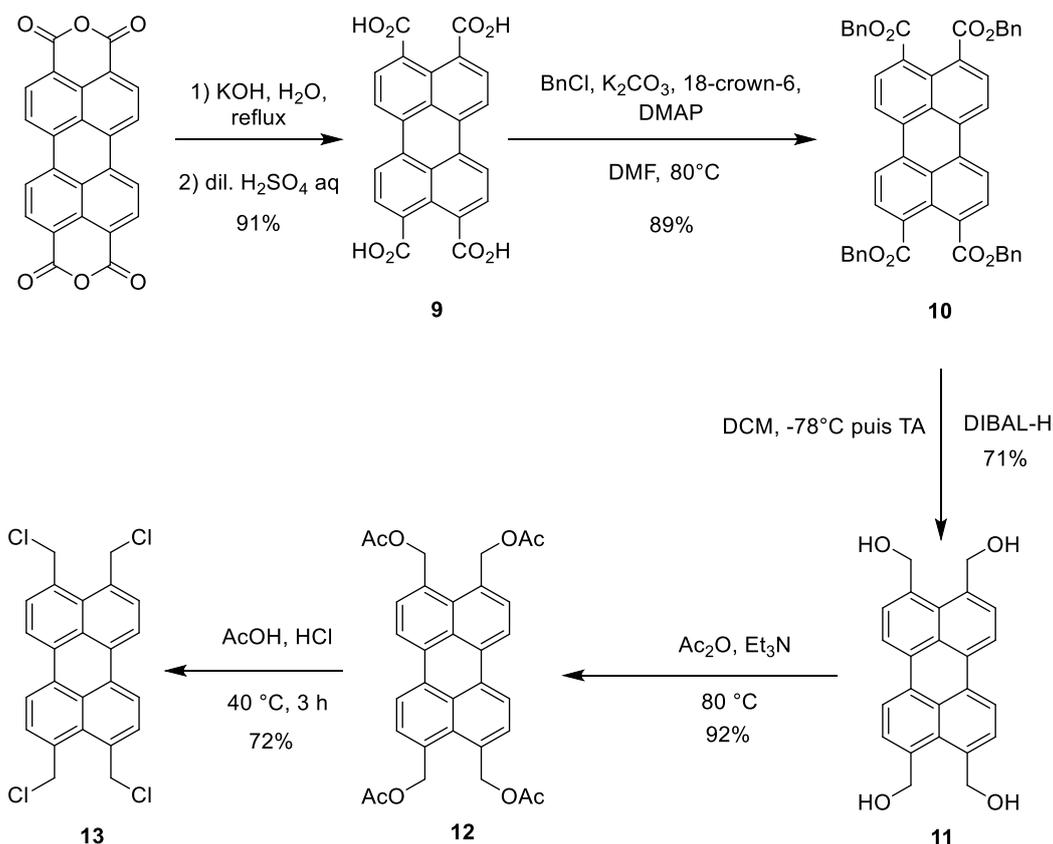
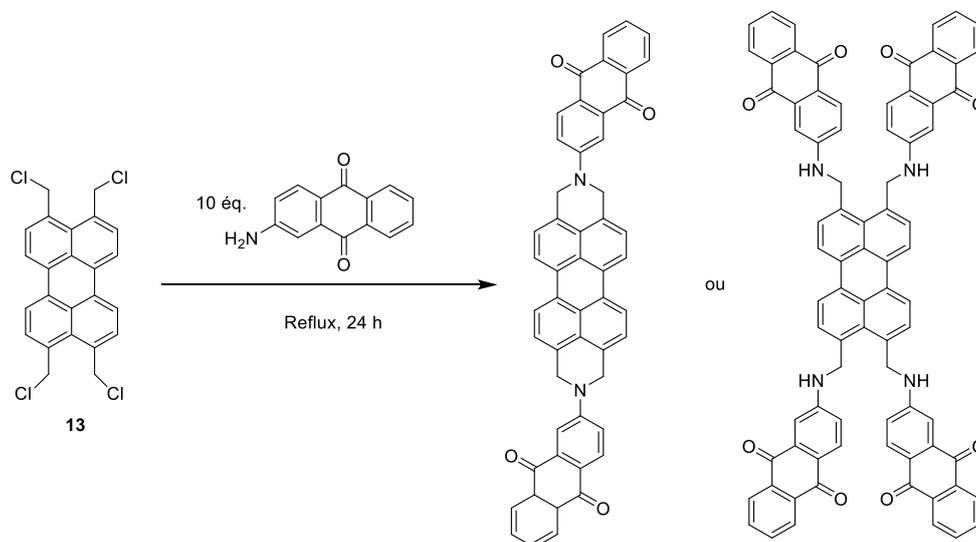


Figure 113 : synthèse multi-étape pour l'obtention de la plateforme moléculaire 3,4,9,10-tétra(chlorométhyl)pérylène.

Au travers de cette synthèse, il est intéressant de constater que la solubilité du pérylène peut considérablement varier selon la nature des fonctions et du degré d'encombrement stérique des branches. Les molécules **9**, **11**, et **13** présentant respectivement des fonctions acides carboxyliques, hydroxyles ou halogénées sont presque insolubles dans les conditions testées tandis que les molécules estérifiées **10** et **12** sont très solubles dans les solvants organiques. Cette observation amène à penser que la nature des branches peut modifier les interactions entre les cœurs polyaromatiques provoquant ainsi une modification de la solubilité. L'organisation colonnaire nécessite de fortes interactions entre les cœurs, par conséquent, le choix de la nature des substituants est primordial pour les performances électrochimiques du matériau d'électrode.

Des essais de couplage ont ensuite été menés à partir de la 9-aminoanthraquinone et du composé plateforme **13**. Dans la publication de l'équipe de Takahashi, les réactions ont été réalisées à partir de petites amines liquides faisant office de solvant et de réactif. Dans notre cas, la 9-amino-anthraquinone est un composé solide, il a donc été nécessaire de choisir un solvant. Ce dernier doit être capable de solubiliser le dérivé aminé ainsi que la molécule **13**. Parmi la variété de solvants testés (benzène, toluène, chloroforme, eau, méthanol, éthanol, THF, DMF), deux ont retenu notre attention. Le tétrahydrofurane (THF) est parvenu à solubiliser entièrement la 9-aminoanthraquinone et partiellement le composé **13** à reflux et le *N,N*-diméthylformamide (DMF) a répondu à ces deux critères à chaud et à froid. Les autres solvants n'ont pas solubilisé le composé **13**. Les réactions réalisées dans ces deux solvants en présence de 10 équivalents de 9-aminoanthraquinone à reflux pendant 12 heures ont été résumées dans le **tableau 3**. Les essais sans ajout de catalyseur n'ont pas abouti à la formation du produit désiré (**entrée 1 et 4**). Dans l'étude de Takahashi, les amines utilisées sont toutes des amines aliphatiques, or la 9-aminoanthraquinone est une amine aromatique, par conséquent, la nucléophilie est amoindrie en raison de la stabilisation du doublet non liant par le cycle aromatique. Dans le chapitre II, la faible nucléophilie des amines aromatiques avait été résolue par l'ajout de deux équivalents de $Zn[OOCCH_3]_2 \cdot 2H_2O$ facilitant la réaction entre les fonctions anhydrides et amines. Toutefois, aucun produit n'a été obtenu avec ce catalyseur zincique entre les atomes chlorés et la 9-aminoanthraquinone (**entrée 2 et 5**). Une autre approche a été essayée, la substitution d'halogène dans le milieu réactionnel. La liaison C-Cl est peu polarisable en comparaison avec la liaison C-I, par conséquent, la rupture de liaison C-I est plus facile que la liaison C-Cl facilitant ainsi la réaction. Néanmoins, l'ajout de deux équivalents d'iodure de sodium (NaI) dans le milieu réactionnel n'a pas abouti à la formation du produit de couplage (**entrée 3 et 6**).



Entrée	Solvant	Additif	Rendement
1	THF	-	0%
2	THF	Zn[OOCCH ₃] ₂ -2H ₂ O	0%
3	THF	NaI	0%
4	DMF	-	0%
5	DMF	Zn[OOCCH ₃] ₂ -2H ₂ O	0%
6	DMF	NaI	0%

Tableau 3 : essais de couplage entre la plateforme moléculaire 6 et la 9-aminoanthraquinone.

A ce jour, aucune des tentatives faites n'a abouti à la réaction de couplage. Les solvants que nous avons utilisés sont aprotiques, toutefois, si cette réaction est régie par une substitution nucléophile d'ordre 1, il serait pertinent d'utiliser un solvant protique. Néanmoins, la solubilité des réactifs, particulièrement la plateforme moléculaire est un frein à la mise en œuvre de cette réaction. Il serait donc pertinent d'essayer cette réaction par des méthodes de chimie moins répandues, ne nécessitant pas la solubilisation des réactifs tels que la mécanochimie ou d'explorer d'autres approches sur la synthèse en amont. En effet, la molécule **11** présente 4 groupes hydroxyles qui pourraient être transformés en nucléofuge par le biais de l'ajout d'un tosyle (-OTs) ou d'un triflate (-OTf).

De par la complexité de la réaction, nous avons procédé à un changement d'approche pour réaliser l'externalisation des charges hors du cœur central. Dans ce cas, nous avons opté pour la conservation des fonctions imides avec l'ajout de nouvelles fonctions électroactives opérant au-dessus du potentiel de réactivité électrochimiques des fonctions imides. De ce fait, la conjugaison du pérylène restera inchangée pendant la réaction électrochimique sur les fonctions électroactives nouvellement ajoutées.

D.3. PDI-11 (PDI-tempo)

Au cours du chapitre I, nous avons fait la mention des matériaux actifs d'électrode de type p. Ce type de matériau a un potentiel d'activité électrochimique élevée et supérieur au matériau de type n tel que les imides. Notre choix s'est porté sur une molécule modèle, le TEMPO, qui présente une vitesse de réaction électrochimique très importante mais souffre d'un manque de conductivité électronique. Comme pour les matériaux de type n, l'ajout d'une quantité très importante d'additif conducteur (généralement plus de 50% dans les électrodes) est nécessaire et donc l'approche que nous étudions pourrait être une plus-value considérable

pour ce type d'électrode. D'autre part, l'intérêt de cette molécule est qu'elle est basée sur une fonction nitroxyde (N-O[•]) qui est électroactive à un potentiel de 3,6 V vs Li⁺/Li⁰, potentiel parfaitement adapté puisqu'il n'interfère pas avec le potentiel de réduction des fonctions imides situé à 2,5 V vs Li⁺/Li⁰ (**Figure 114**).

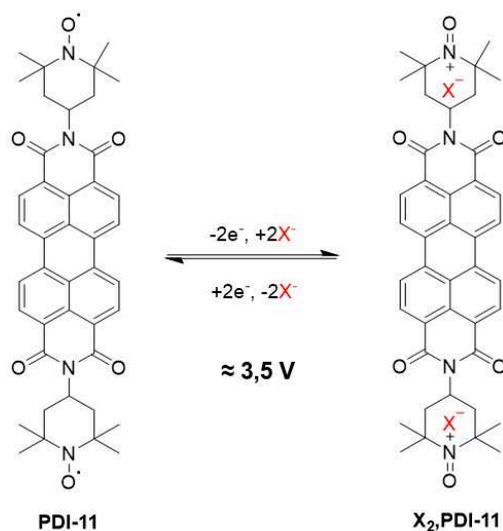


Figure 114 : oxydoréduction du PDI-11 à haut potentiel

La synthèse de **PDI-11** nécessite la préparation préalable de la molécule radicalaire (4-amino-TEMPO). Cette molécule a pu être obtenue à partir du précurseur commercial, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, en trois étapes avec le protocole décrit dans la littérature¹³². Tout d'abord, une étape de protection de l'amine primaire de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec l'utilisation d'anhydride acétique pour aboutir au produit *N*-acétyl **14** correspondant. Au cours de la transformation, le produit amide précipite dans le solvant et n'a pas nécessité de purification supplémentaire. Cette synthèse a permis l'obtention de la molécule **14** avec un rendement de 92 %, la pureté a pu être confirmée par spectroscopie RMN. L'amine secondaire a par la suite été oxydée par du tungstate de sodium, de l'EDTA et du peroxyde d'hydrogène créant ainsi un groupement aminoxyle R₂NO[•]. Le composé solide **15**, d'aspect orangé a été obtenu avec un rendement de 84 %. Enfin, l'amine primaire a été libérée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (15%), permettant l'obtention du produit désiré **16**, un liquide rouge cristallisant à 14 °C avec un rendement de 93%.

Les composés **15** et **16** étant sous forme radicalaire, il n'a pas été possible d'obtenir des analyses RMN de ces composés. Une réduction préalable du groupe aminoxyle de (1-oxyl-2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4-amine **16** sous forme d'oxyme serait nécessaire pour supprimer l'effet

parasitaire de l'électron non apparié sur les analyses RMN. Toutefois, le point de fusion du composé **16** et son aspect sont semblable à ce qui a été précédemment décrit dans la littérature.

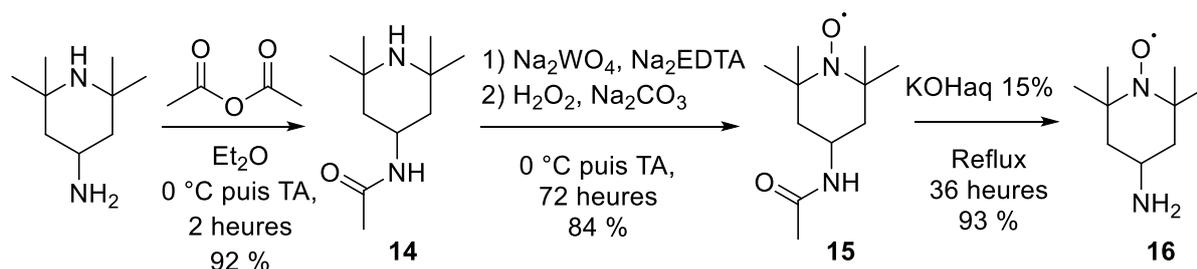


Figure 115 : Voie de synthèse de la molécule 4-amino-TEMPO **13** à partir du précurseur la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

PDI-11 (PDI-TEMPO) a été synthétisé par une condensation de l'amine primaire du 4-amino-TEMPO avec les fonctions anhydrides portées par le pérylène du PTCDA en suivant un protocole similaire à celui utilisé dans le chapitre II. Afin d'éviter une étape d'extraction à l'aide d'une solution d'HCl 2M pouvant endommager les radicaux portés par le TEMPO, le solvant d'imidazole a été remplacé par de la pyridine. La réaction a été effectuée à 115 °C avec 3 équivalents de 4-amino-TEMPO. Une fois la réaction terminée, celle-ci a été filtrée, permettant ainsi de séparer l'excès du 4-amino-TEMPO solubilisé, et du **PDI-11** en suspension dans le milieu réactionnel.

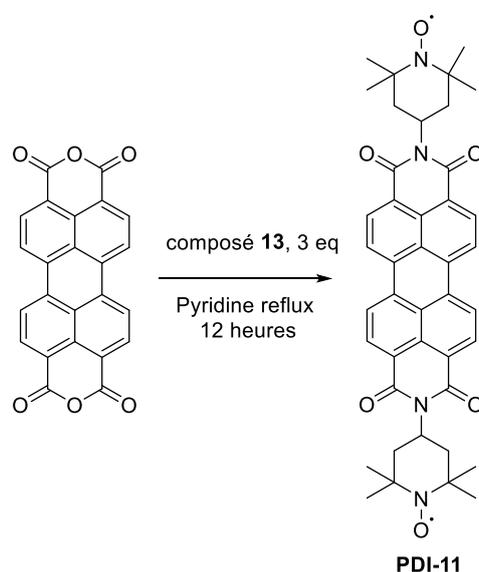


Figure 116 : voie de synthèse du PDI-11 par condensation à partir du PTCDA et du 4-amino-TEMPO **13** précédemment synthétisé.

Dans un premier temps, un test électrochimique de type cyclage galvanostatique a été effectué avec une électrode composite contenant 70 % de **PDI-11** et 30 % d'additif conducteur. Dans l'optique d'observer une activité électrochimique sur l'ensemble des fonctions

électroactives présentes sur **PDI-11**, une fenêtre de 1,5 à 4 V a été choisie pour ce premier test (**figure 117a**). A son état initial, l'électrode possède un potentiel électrochimique de 3,0 V et a été soumise à un processus d'oxydation jusqu'à 4 V, un peu plus de deux électrons ont été soustraits à celle-ci à un potentiel de 3,8 V avec une insertion concomitante de deux ions PF_6^- provenant de l'électrolyte liquide employé, ce qui confirme bien la présence des dérivés de TEMPO. La première réduction s'est traduite par l'insertion de six électrons. Un plateau d'un seul électron est observable à un potentiel de 3,6 V et un deuxième correspondant à cinq électrons entre 2,3 et 1,5 V. Le deuxième et le troisième cycle se caractérisent par une forte polarisation du profil électrochimique et d'une perte de la capacité spécifique de l'électrode. La suppression de l'activité électrochimique des fonctions imides par modification du potentiel électrochimique entre 3,0 et 4,0 V (**figure 117b**) se traduit par une diminution considérable de la perte de la capacité spécifique de l'électrode que celle observée lors du cyclage de l'électrode qu'entre 1,5 et 4 V. De plus, on constate que la polarisation du profil électrochimique de **PDI-11** est nettement moins importante, qui plus est, elle diminue lors du deuxième et du troisième cycle. Il semblerait donc que l'insertion des ions lithiums au potentiel de 2,3 V dans la structure ait un effet négatif sur les performances de l'électrode. Cette observation confirme les résultats précédemment obtenus à propos de la déstructuration du matériau lors de la réduction des diimides.

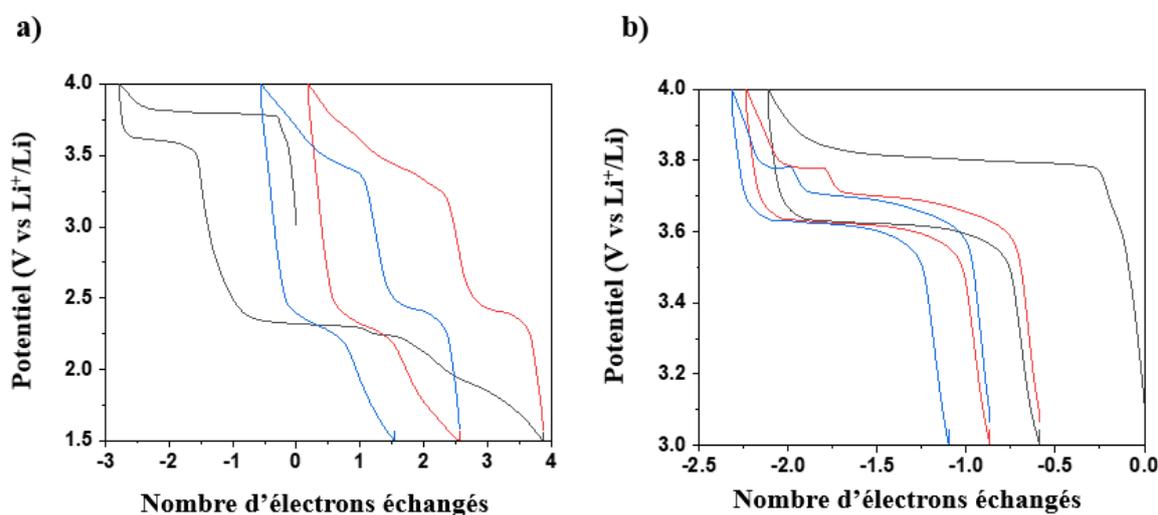


Figure 117 : profil galvanostatique des trois premiers cycles pour une électrode composite PDI-11 contenant 70% de matériau actif et 30% d'additif conducteur à un courant de charge C/20 (a) entre 4,0-1,5 V (vs. Li^+/Li^0) (b) entre 4,0-3,0 V (vs. Li^+/Li^0).

Logiquement, les investigations se sont poursuivies avec une électrode composite contenant 10% d'additif conducteur et une électrode sans additif. Des cyclages électrochimiques de type

galvanostatique ont été menés sur ces deux électrodes dans une fenêtre de potentiel de 3,0 à 4,0 V (vs Li^+/Li^0) à un régime de C/20. De même que l'électrode contenant 30% de matériau conducteur, la première oxydation de l'électrode 90 :10 présente un plateau de situé à 3,8 V correspondant à l'extraction de 2 électrons, soit la capacité spécifique théorique (**figure 117a**). Toutefois, une forte perte de la capacité spécifique est observable lors de la première réduction avec la récupération de seulement 2 0% de la capacité théorique spécifique. La différence de capacité entre la charge et la décharge s'atténue par la suite au cours du deuxième et troisième cycle. L'électrode **PDI-11** sans additif conducteur n'a montré presque aucune capacité spécifique lors des premiers cycles (**figure 118b**).

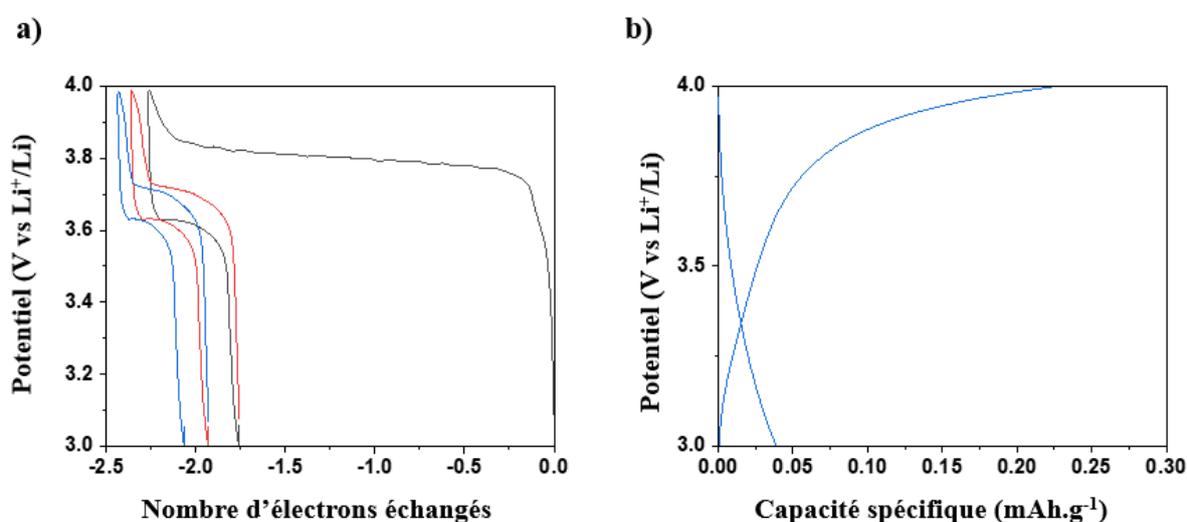


Figure 118 : profil galvanostatique des trois premiers cycles entre 3,0-4,0 V (vs. Li^+/Li^0) pour (a) une électrode composite PDI-11 contenant 90 % de matériau actif et 10% d'additif conducteur (b) une électrode de PDI-11 à un courant de charge C/20.

Ces tests électrochimiques semblent indiquer que les performances électrochimiques de **PDI-11** sont fortement dépendantes de la quantité d'additif conducteur contenu dans l'électrode. Toutefois, il a été possible d'accéder à la capacité maximale théorique lors de la première oxydation de l'électrode 90 : 10, ce qui est un bon point mais qu'il faudrait approfondir pour comprendre l'origine de la baisse de capacité et y remédier. Par ailleurs, il est intéressant d'observer qu'il n'y pas d'augmentation significative de la polarisation, ce qui signifie qu'une bonne cinétique électrochimique des fonctions aminoxyyles est conservée avec un faible taux d'additif à un régime de courant de C/20. Par curiosité, les électrodes 90 : 10 et 70 : 30 ont été soumises à un régime de courant plus important, C/2 (**Figure 119**). L'électrode composite 70 : 30 présente un profil électrochimique à C/2 similaire à celui observé à C/20. Il n'y a pas d'augmentation significative de la polarisation du signal entre le plateau d'oxydation et de

réduction de l'électrode. En outre, aucune perte de capacité spécifique supplémentaire n'est observable à ce régime de courant. En revanche, l'électrode 90 : 10 souffre d'une augmentation considérable de la polarisation (400 mV au lieu de 30 mV) et seulement la moitié de la capacité théorique a été obtenue avec cette électrode à C/2.

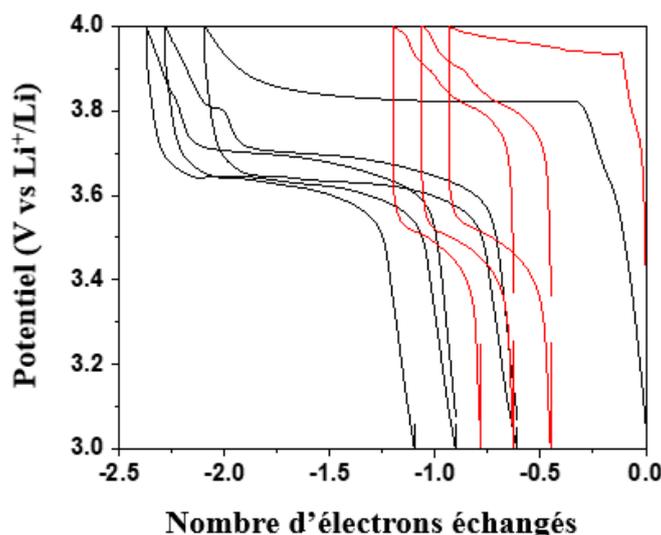


Figure 119 : profil galvanostatique des trois premiers cycles entre 4,0-3,0 V (vs. Li⁺/Li⁰) pour une électrode composite PDI-11 contenant 70 % de matériau actif et 30 % d'additif conducteur (Courbe noire). Electrode de PDI-11 contenant 90 % de matériau actif et 10 % d'additif conducteur à un courant de charge C/2 (Courbe rouge).

Ces quelques essais de cyclage semblent indiquer que l'activité électrochimique de la fonction aminoxyle radicalaire est dépendante de la conductivité électrique apportée par l'additif conducteur. En effet, à un régime de courant faible, aucune capacité spécifique remarquable n'a été observée. En outre, lorsque le régime de courant augmente, l'électrode contenant une faible quantité d'additif conducteur est plus affectée que celle à 30 %. De plus amples investigations seront menées à l'avenir pour comprendre et améliorer ces résultats préliminaires qui confirment tout de même l'intérêt de notre démarche.

D.4. Conclusion et perspectives

La rupture de la conjugaison entre les fonctions électroactives et le cœur polyaromatique est une tâche complexe, les pistes examinées dans ce chapitre sont encore exploratoires. Néanmoins, nous avons été en mesure de synthétiser un cœur de pérylène susceptible de servir d'ancrage pour de petites molécules électroactives. Les essais de couplage entre le 3,4,9,10-tétra(chlorométhyl)pérylène **13** et le 9-aminoanthraquinone ont été infructueux en raison du manque de nucléophilie du dérivé aminé. De plus, le frein engendré par la faible solubilité des

réactifs rend la réaction particulièrement complexe. Des pistes de couplage de Stille sont actuellement à l'étude, et l'option de la mécanochimie n'est pas écartée. Dans le but de trouver une alternative à ce problème, une autre approche a été envisagée, l'ajout d'un groupe électroactif externalisé du **PDI**, le TEMPO. Avec une faible teneur en additif conducteur (10 %) **PDI-11** (PDI-TEMPO) a montré des performances intéressantes à faible régime de courant. Néanmoins, cette électrode semble souffrir d'un manque de conductivité électrique observable lors d'une augmentation du régime du courant. L'électrode fabriquée sans additif conducteur n'a montrée aucune activité électrochimique, signe que les électrons ne semblent pas être acheminés depuis le cœur polyaromatique vers les centres électroactifs situés en périphérie de la molécule. Le TEMPO est une molécule très volumineuse, encombrée par les quatre groupements méthyles situés en position alpha de la fonction aminoxyle radicalaire. Cette particularité est susceptible de nuire à une bonne superposition des cœurs polyaromatiques. Il serait donc intéressant et important de mener une étude sur l'organisation structurale de **PDI-11** afin d'observer si une organisation colonnaire est présente.

L'externalisation des charges est une approche nouvelle dans le domaine des électrodes organiques. Afin de réduire la complexité de cette approche, il pourrait être pertinent de mener une étude de conception moléculaire au travers des calculs de DFT afin de cibler les molécules planaires présentant de fortes interactions intermoléculaire π,π entre les cœurs polyaromatiques pouvant conduire à une organisation colonnaire du matériau à l'échelle nanométrique et ainsi, apporter de la conductivité électrique.

Conclusion finale et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit a été co-financé par L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la région Hauts-de-France et s'inscrit dans le cadre de la collaboration entre Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) et le Laboratoire de Glycochimie et des Agroressources d'Amiens (LG2A).

Le premier chapitre fait un bilan sur les différents types d'électrodes organiques développées dans la littérature avec une mise en exergue de la principale limitation qui empêche leurs extensions à l'échelle industrielle : la faible conductivité électronique. Celle-ci impose l'ajout de grande quantité d'additif conducteur dans leur fabrication ce qui nuit à leur densité énergétique.

Les molécules organiques discotiques possédant des propriétés d'auto-assemblages sous forme colonnaire créent une anisotropie des charges dans le sens de la colonne. Cette particularité attribue des propriétés semi-conductrices à ces molécules. Cette approche a déjà fait ces preuves dans le domaine des cellules photovoltaïques, des transistors à effet de champs et des cristaux liquides mais n'a pour le moment pas été approfondie dans le stockage de l'énergie.

Le second chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation électrochimiques un large panel de pérylènes diimides présentant divers substituants. Les électrodes ont été fabriquées avec une composition décroissante d'additif conducteur. Les tests réalisés sans additif conducteur ont fait ressortir quatre candidats intéressants : **PDI-1** (propyl), **PDI-3** (octadécyl), **PDI-4** (phenyl), **PDI-5** (-PhOMe). Ces matériaux présentent des profils électrochimiques atypiques de par la présence de « rebonds » du potentiel électrochimique à différents stades du cyclage. Sans additif conducteur, les résultats de la GITT ont montré que **PDI-1** n'échange qu'un seul électron par molécule. Une combinaison d'analyses (DRX, FTIR, TEM, EIS) pendant le cyclage ont permis d'établir une compréhension fine des mécanismes mis en jeu dans les processus électrochimique de ce matériau. Les analyses ont montré que les « rebonds » de potentiel représentent la signature électrochimique de la réorganisation du matériau pendant le cyclage. Les analyses par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission ont montré que le matériau se déstructure lors de l'insertion du premier électron, se caractérisant pas une hausse de la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces observations s'expliquent par les modifications des orbitales moléculaire lors de la réduction des molécules

. De ce fait, l'organisation colonnaire du matériau se trouve considérablement affecté pendant la réduction du matériau entraînant une perte de la conductivité apportée par celles-ci (**figure 120**).

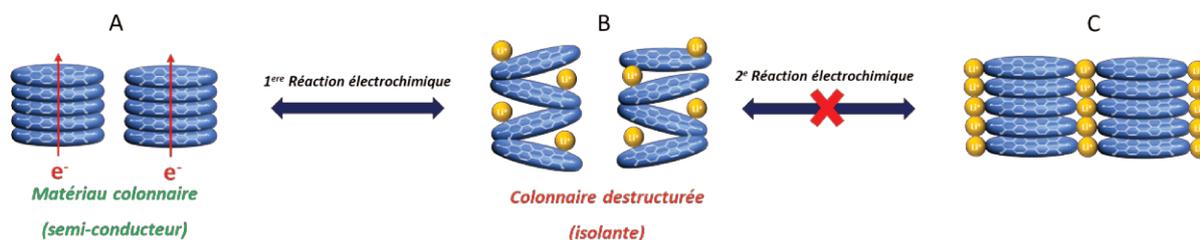


Figure 120 : Schéma illustratif du comportement du matériau actif PDI-1 pendant le processus d'oxydo-réduction.

Cette étude a permis de dégager deux grands axes de recherche pour conserver la structure intacte pendant le processus électrochimique : améliorer les interactions moléculaires π,π entre les cœurs ou externaliser les fonctions d'oxydoréductions en dehors du cœur (**figure 121**).

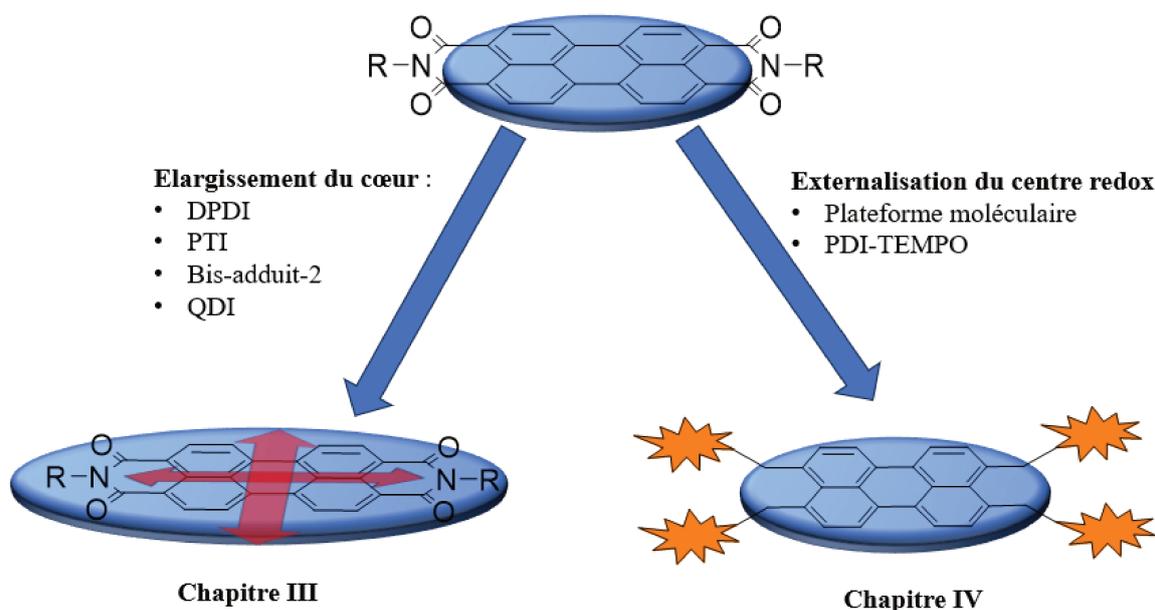


Figure 121 : Les deux axes de recherches développés dans la thèse destinés à pallier le phénomène de désorganisation structurale du pérylène diimide pendant le cyclage.

Le premier point a été traité au sein du troisième chapitre au travers de 4 cibles moléculaires : un analogue du coronène (**mono-adduit-2**), un pérylène triimide (**PTI**) des dimères de pérylènes (**DPDI**) et un quaterrylène diimide (**QDI**). Compte tenu de la difficulté de réaliser des synthèses avec **PDI-1** qui présente une forte insolubilité dans la plupart des solvants, le

substituant propyle a été remplacé par « une queue d'hirondelle » **PDI-10** pour servir de base à la synthèse des cibles moléculaires. Ce matériau présente une activité électrochimique de 0,9 électron sans ajout d'additif conducteur ce qui indique des propriétés semi-conductrices.

L'extension de ce pérylène par les régions « Bay » *via* une réaction de Diels-Alder a permis de réaliser la synthèse du **PTI** et du **bis-adduit-2**. Le **PTI** a été en mesure d'échanger 4 électrons, 2 au potentiel électrochimique de 2,22 V (*vs* Li⁺/Li⁰) et 2 au potentiel de 1,6 V (*vs* Li⁺/Li⁰) correspondant au maléimide ajouté. Toutefois, les électrons insérés sur le maléimide semblent être irréversibles. De plus, ce matériau n'a présenté aucune activité électrochimique sans l'ajout d'un minimum d'additif conducteur. Les carbonyles des groupements urazoles de la molécule **bis-adduit-2** n'ont présenté aucune activité électrochimique en raison de l'absence de délocalisation de la charge sur les carbonyles nouvellement ajoutés. L'élargissement de la fenêtre de potentiel électrochimique semble permettre l'insertion d'anion PF₆⁻ dans la structure du matériau y compris sans l'ajout d'additif conducteur.

L'extension du cœur par l'utilisation d'un dimère de pérylène *via* trois liaisons (**DPDI**) a nécessité la synthèse préalable d'un intermédiaire : **PDI-Cl₄**. Il a été démontré dans la littérature que l'encombrement provoqué par les chlores présents sur les carbones des régions « Bay » provoquent une distorsion du cœur, perdant ainsi sa planarité nécessaire à l'auto-assemblage colonnaire. Toutefois, ce type de matériaux présente une mobilité des charges de façon « bidirectionnelle ». Cette propriété a été confirmée, **PDI-10-Cl₄** a été en mesure d'échanger 1 électron sans l'ajout d'additif conducteur. Par ailleurs, l'effet électroattracteur des chlores sur l'ensemble du système entraîne une élévation des plateaux de potentiel de plus de 160 mV. Les **DPDI** ont par la suite été synthétisés. De par l'insolubilité de ce type de matériau, la confirmation de leur obtention et de leur pureté restent très incertaines. La signature électrochimique des **DPDI** est semblable à des solutions solides, aucun plateau de potentiel électrochimique n'est observable. L'ajout de 10 % d'additif conducteur a permis l'insertion de 3,5 électrons dans la structure mais aucune capacité n'a été observée sans l'ajout de celui-ci. Enfin, nous avons pour objectif de comparer l'impact de l'extension verticale du cœur polyaromatique. Pour cela, un naphthalène diimide (**NDI-1**) a été synthétisé. Comme attendu, aucune activité électrochimique n'a été observée sans ajout d'additif. La synthèse du quaternylène diimide (**QDI**) a pu être réalisée en 4 étapes mais les rendements obtenus n'ont pas permis l'obtention d'une quantité de matière suffisante pour parvenir à le caractériser.

Enfin, le quatrième chapitre traite de l'externalisation des charges en dehors du cœur polyaromatique. Afin de parvenir à cet objectif, nous avons réalisé la synthèse d'une molécule

« plateforme » en cinq étapes à partir du PTCDA : 3,4,9,10-tétra(chlorométhyl)pérylène **13**. De par la faible solubilité de cette molécule et de la 9-aminoanthraquinone, les tentatives de couplages de ces deux molécules se sont montrées infructueuses. Afin de parvenir à l'objectif initial, une approche différente a été employée : conserver le pérylène diimide avec l'ajout d'un substituant électroactif non lié au cœur et opérant à un régime de potentiel n'affectant pas les fonctions imides (<3,0 V). Dans ce contexte, le choix s'est porté sur un substituant TEMPO. L'amino-TEMPO **16** a été synthétisé en trois étapes et a été couplé avec le PTCDA avec succès (**PDI-TEMPO**). Les fonctions nouvellement ajoutées présentent une activité électrochimique à 3,8 V (vs Li^+/Li^0) avec deux électrons échangés pour une électrode contenant 30% d'additif conducteur, mais la diminution du taux d'additif dans l'électrode entraîne une perte de la capacité spécifique ce qui semble être antagoniste à notre approche.

Ce travail exploratoire abouti à certaines perspectives :

- Le **bis-adduit-2** présente une activité électrochimique sans l'ajout d'additif conducteur. Il semblerait qu'un échange d'anion soit en cause. Il serait intéressant d'établir une compréhension plus fine des mécanismes intervenant dans les processus d'oxydoréduction de celui-ci. Par ailleurs, un anion plus petit, tel que ClO_4^- pourrait améliorer les performances en cyclage.
- La synthèse du quaterrylène diimide s'est montrée particulièrement difficile, il serait pertinent d'explorer une nouvelle voie de synthèse afin d'étudier l'impact de l'extension verticale sur les performances de conductivité du matériau
- Enfin, il serait judicieux de mener une étude DFT des molécules présentant des fonctions redox à l'extérieur du cœur. En effet, ce type de macromolécules volumineuses pourrait présenter des conformations non planaire ce qui pourrait créer une barrière aux performances du matériau. Un travail de modélisation permettrait de mieux cibler les molécules pertinentes.

Ces perspectives seront traitées dans le cadre du projet STIMULE « SYLEX », coordonné par le Dr. Sylvestre TOUMIEUX (LG2A), qui a également pour objectif nouvelles approches de synthèse de la plateforme moléculaire pour l'accueil de motifs électroactifs.

Chapitre V – Partie Expérimentale

A. Produit chimique et solvants

Les réactifs de départ et les solvants proviennent de différents fournisseurs, tels que Sigma-Aldrich, Fluka, Alfa aesar, TCI chemicals et Acros organics, et ont été utilisés sans purification préalable.

L'acide dianhydride Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA, 98%), 1,4,5,8-Naphthalénetétracarboxylique dianhydride (NTCDA, 99%), la propylamine (99%), l'octylamine (99%), l'octadecylamine (99%), l'aniline (99%), la *p*-anisidine (99%), le 3,5-Bis(trifluorométhyl)aniline (97%), la dopamine hydrochloride, la benzylamine (99%), Di(éthylène glycol) éthyl éther (99%), L'acétate de zinc dihydrate (98%), diphényle carbonate (99%), éthyle carbazate (97%), l'acide périodique (99%), *p*-Toluenesulfonyl chloride (99%), l'azoture de sodium (99%), triphénylphosphine (99%), iodobenzène (97%), iode (99%), anhydride maléique (99%), chlorure de sulfuryle (97%), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (98%), d'hydruure de diisobutylaluminium (1,5 M dans du toluène), 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (98%), Ketjen Black EC-600JD (Alfa-Aesar), Electrolyte 1M LiPF₆ dans un mélange EC :DMC (1 :1 w/w) (Merck, Germany) sont des produits commerciaux.

Les suivis par CCM ont été réalisés sur des plaques de gel de silice 60 F254, et les purifications par chromatographie sur colonne de silice avec des particules d'une granulométrie de 40-63 µm et des tailles de pores 60 Å.

B. Instruments de caractérisation

B.1. Spectroscopie Infrarouge

Le spectromètre Nicolet Avatar 370DTGS a été utilisé pour l'infrarouge transformé de Fourier (FTIR). Les analyses ont été réalisées en réflexion totale atténuée (ATR). L'analyse FTIR a été réalisée entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec un pas de 0,482 cm⁻¹.

B.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés sur le spectromètre Synapt G2Si Q-TOF de la Plateforme Analytique (PFA). Pour analyser les molécules référencées PDI-1 à PDI-9, la source ASAP (Atmospheric Solids Analysis Probe) a été utilisée en mode ionisation positive. Un étalonnage externe du spectromètre de masse a été réalisé au préalable en ESI en mode positif et négatif avec une solution de formiate de sodium. Pour améliorer la précision de la masse, une correction de masse pour tous les spectres a été effectuée en centrant les spectres par rapport au [M+H]⁺ à m/z 556,2771 de notre étalon interne, la leu-enkephalin. Par la suite, tous les ions pour lesquels des mesures de masse précises ont été effectuées sont des ions radicaux de type M⁺.

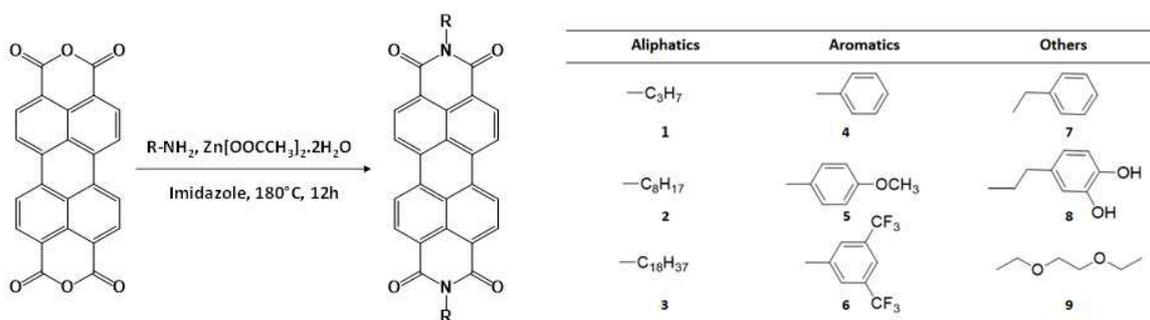
B.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés à 298 K à l'aide d'un spectromètre BRUKER Avance III HD 400 MHz ou 600 MHz, équipé d'une cryosonde à azote de 5 mm Prodigy BBO + F et d'un

aimant Ascend SB équipé d'un passeur d'échantillons SampleXpress 60. Tous les déplacements chimiques (δ) sont rapportés en ppm. Les échantillons ont été préparés en dissolvant 5 à 10 mg de produit dans environ 1 ml de solvant deutéré. (s= singulet, d = doublet, t = triplet, q= quadruplet, dd = doublet de doublets, sx = sextuplet, ppm = partie par million, J ~ constante de couplage en Hz).

C. Synthèse et caractérisation des molécules

C.1. Procédure générale pour la synthèse des PDI



Procédure générale pour la synthèse des PDI-1,2,3,7,8 et 9

Dans un ballon de 250 ml, l'acide dianhydride Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA) (500 mg, 2,55 mmol, 1 eq.) et l'amine correspondante (3,78 mmol, 3 eq.) sont ajoutés à l'imidazole (solvant) (5 g, $c = 0.50 \text{ mol.l}^{-1}$). Le milieu réactionnel est chauffé et mélangé sous argon à 180 °C pendant une nuit (15 h). Après retour à TA, de l'éthanol (100 ml) et une solution d' HCl_{aq} 2 M (100 ml) sont ajoutés au milieu. Le précipité obtenu est filtré puis lavé avec une large quantité d'eau jusqu'à l'obtention d'un filtrat de pH neutre. Le produit brut, sous forme de poudre/cristaux colorés, est séché sous vide à 100 °C pendant une nuit et a été utilisé sans autre purification.

PDI-1

RMN ^1H (600 MHz, D_2SO_4) δ (ppm) 8,39-8,29 (m, 8H, $J \sim 8,0$ Hz), 3,66 (t, 4H, $J \sim 7,5$ Hz), 1,14 (m, 4H), 0,32 (t, 6H, $J \sim 7,2$ Hz). **RMN ^{13}C (150 MHz, D_2SO_4)** δ (ppm) 166,0 (Cq, C=O), 138,1 (Cq, C) 136,1 (CH), 128,0 (Cq, C), 126,8 (Cq, C), 125,2 (Cq, C), 117,7 (Cq, C), 46,2 (CH₂), 19,7 (CH₂), 9,9 (CH₃). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2959 (ν_{s} , C-H), 2872 (ν_{s} , C-H), 1694 (ν_{s} , C=O), 1660 (ν_{s} , C=O), 1592 (ν_{s} , C=C), 1577 (ν_{s} , C=C), 1337 (ν_{s} , C-N), 1248 (ν_{w} , C-H), 1077 (ν_{s} , C-C), 809 (ν_{s} , C-H), 745 (ν_{t} , C-N).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ MS : m/z 474,1602 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ masse calc. m/z 474,1580.

PDI-2

RMN ^1H (600 MHz, D_2SO_4) δ 8,37-8,29 (m, $J \sim 8,0$ Hz, 8H), 3,69 (s, 4H), 1,11 (m, 4H), 0,71-0,48 (m, 20H), 0,06 (s, 6H). **RMN ^{13}C (150 MHz, D_2SO_4)** δ 166,0 (Cq, C=O), 138,1 (Cq, C), 136,0 (CH), 127,9 (Cq, C), 126,8 (Cq, C), 125,2 (Cq, C), 117,7 (Cq, C), 30,3 (CH₂) 27,5 (CH₂), 25,3 (CH₂), 21,2 (CH₂), 12,4 (CH₃). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2924 (ν_{s} , C-H),

2851 (ν_s , C-H), 1692 (ν_s , C=O), 1651 (ν_s , C=O), 1590 (ν_s , C=C), 1577 (ν_s , C=C), 1338 (ν_s , C-N), 1256 (ν_w , C-H), 1241 (ν_w , C-H), 1088 (ν_s , C-C), 807 (ν_s , C-H), 745 (ν_t , C-N).

$C_{40}H_{42}N_2O_4$ MS : m/z 614,3159 [M + Na]⁺ , masse calc. m/z 614,3145

PDI-3

FTIR ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2922 (ν_s , C-H), 2847 (ν_s , C-H), 1697 (ν_s , C=O), 1655 (ν_s , C=O), 1593 (ν_s , C=C), 1343 (ν_s , C-N), 1257 (ν_w , C-H), 1245 (ν_w , C-H), 1090 (ν_s , C-C), 808 (ν_s , C-H), 746 (ν_t , C-N).

$C_{60}H_{82}N_2O_4$ MS : m/z 894,6262 [M + Na]⁺ , masse calc. m/z 894,6275

PDI-7

FTIR ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 1692 (ν_s , C=O), 1659 (ν_s , C=O), 1592 (ν_s , C=C), 1328 (ν_s , C-N), 1248 (ν_w , C-H), 809 (ν_s , C-H), 745 (ν_t , C-N), 695 (ν_s , C-H), 641 (ν_s , C-H).

$C_{38}H_{22}N_2O_4$ MS : m/z 570,1574 [M + Na]⁺ , masse calc. m/z 570,1580.

PDI-8

FTIR ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 1692 (ν_{as} , C=O), 1659 (ν_s , C=O), 1592 (ν_s , C=C), 1328 (ν_s , C-N), 1248 (ν_w , C-H), 809 (ν_s , C-H), 745 (ν_t , C-N), 695 (ν_s , C-H), 641 (ν_s , C-H).

PDI-9

RMN ¹H (600 MHz, D₂SO₄) δ 8,30-8,21 (*m*, 8H), 4,76 (*s*, 4H), 3,97 (*dd*, *J* ~ 9,7, 5,2 Hz, 4H), 3,79 (*dd*, *J* ~ 9,1, 5,2 Hz, 4H), 3,69-3,61 (*m*, 8H), 0,67 (*t*, *J* ~ 7,1 Hz, 3H), 0,57 (*t*, *J* ~ 7,1 Hz, 3H)

FTIR ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 1687 (ν_s , C=O), 1654 (ν_s , C=O), 1591 (ν_s , C=C), 1336 (ν_s , C-N), 1243 (ν_w , C-H), 809 (ν_s , C-H), 745 (ν_t , C-N)

$C_{36}H_{34}N_2O_8$ MS : m/z 622,2309 [M + Na]⁺ , masse calc. m/z 622,2315.

PDI-10

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ 8,73 (*m*, 8H), 5,26 (*m*, 2H), 2,40-2,21 (*m*, 4H), 1,86 (*m*, 4H), 1,46-1,24 (*m*, 4H), 0,95 (*t*, *J* ~ 7,4 Hz, 12H). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2957 (ν_s , C-H), 2928 (ν_s , C-H), 2870 (ν_s , C-H), 1697 (ν_{as} , C=O), 1655 (ν_s , C=O), 1594 (ν_s , C=C), 1577 (ν_s , C=C), 1339 (ν_s , C-N), 1257 (ν_w , C-H), 808 (ν_s , C-H), 746 (ν_t , C-N).

Procédure de synthèse des PDI-4,5,6

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant, l'acide dianhydride Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA) (500 mg, 2,55 mmol, 1 eq.), le Zn[OOCCH₃]₂·2H₂O (275 mg, 2,55 mmol, 1 eq.) et d'amine correspondante (3,78 mmol, 3 eq.) sont ajoutés à l'imidazole (solvant) (5 g, *c* = 0,50 mol.l⁻¹). Le milieu réactionnel est chauffé et mélangé sous argon à 180 °C pendant une nuit. Après refroidissement, l'éthanol (100 ml) et une solution d'HCl_{aq} (2M, 100 ml) sont

ajoutés au milieu. Le produit est collecté par une filtration et lavé avec une large quantité d'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le produit est séché sous vide à 100 °C pendant une nuit et a été utilisé sans autre purification.

PDI-4

RMN ¹H (600 MHz, D₂SO₄) δ 8,41-8,36 (m, 8H), 7,03 (m, 6H), 6,78 (d, *J* ~ 7,2 Hz, 4H). **RMN ¹³C (150 MHz, D₂SO₄)** δ 165,7 (Cq, C=O), 138,5 (Cq, C), 137,1 (CH), 132,9 (Cq, C), 131,4 (CH), 128,8 (Cq, C), 127,0 (CH), 126,9 (CH), 125,2 (Cq, C), 117,9 (Cq, C). **FTIR** ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 1698 (ν_s, C=O), 1659 (ν_s, C=O), 1593 (ν_s, C=C), 1574 (ν_s, C=C), 1378 (ν_s, C-N), 1257 (ν_w, C-H), 1250 (ν_w, C-H), 1179 (ν_s, =C-N), 811 (ν_s, C-H), 748 (ν_t, C-N), 736 (ν_s, C-H), 687 (ν_s, C-H), 637 (ν_s, C-H).

C₃₆H₁₈N₂O₄ MS : *m/z* 542,1264 [M + Na]⁺ , masse calc. *m/z* 542,1267.

PDI-5

RMN ¹H (600 MHz, D₂SO₄) δ 8,41-8,33 (m, 8H), 7,32 (s, 4H), 7,12 (s, 4H), 3,35 (s, 6H). **RMN ¹³C (150 MHz, D₂SO₄)** δ 165,8 (Cq, C=O), 159,4 (Cq, C), 138,5 (Cq, C), 136,9 (CH), 136,2 (CH), 129,0 (Cq, C), 128,8 (CH), 126,8 (CH), 125,3 (Cq, C), 124,6 (Cq, C), 120,2 (Cq, C), 118,0 (Cq, C), 56,5 (CH₃). **FTIR** ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 1700 (ν_s, C=O), 1660 (ν_s, C=O), 1593 (ν_s, C=C), 1576 (ν_s, C=C), 1377 (ν_s, C-N), 1251 (ν_w, C-H), 1176 (ν_s, =C-N), 1179 (ν_s, =C-N), 828 (ν_s, C-H), 808 (ν_s, C-H), 794 (ν_s, C-H), 744 (ν_t, C-N).

C₃₈H₂₂N₂O₆ MS : *m/z* 602,1467 [M + Na]⁺ , masse calc. *m/z* 602,1478.

PDI-6

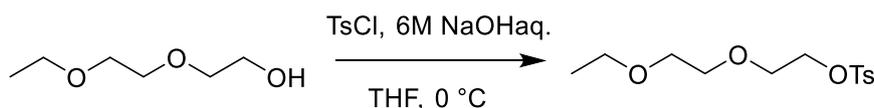
FTIR ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 1702 (ν_s, C=O), 1664 (ν_s, C=O), 1591 (ν_s, C=C), 1578 (ν_s, C=C), 1378 (ν_s, C-N), 1243 (ν_w, C-H), 1116 (ν_s, -C-F), 897 (ν_s, C-H), 847 (ν_s, C-H), 810 (ν_s, C-H), 803 (ν_s, C-H), 793 (ν_s, C-H), 747 (ν_t, C-N).

C₄₀H₁₄N₂O₄F₁₂ MS : *m/z* 814,0744 [M + Na]⁺ , masse calc. *m/z* 814,0762.

C.2. Procédure de synthèse du 2-(2-Ethoxyéthoxy)éthylamine

Le composé **PDI-9** a nécessité la synthèse préalable de la molécule **2-(2-Ethoxyéthoxy)éthylamine**. Ce composé a été synthétisé en suivant les procédures décrites dans la littérature.¹³³

Étape 1 : synthèse du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl tosylate

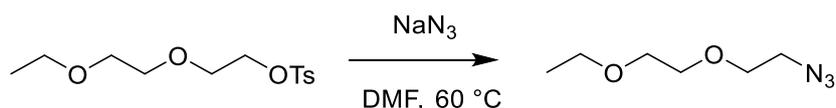


Dans un ballon de 100 ml, (2 g, 15 mmol) le diéthylène glycol monoéthyle éther est mélangé avec le THF (5 ml *c* = 3 mol.l⁻¹) à 0 °C. Une solution de NaOHaq 6 M (5 ml) est ajoutée au milieu réactionnel. Une solution de TsCl (5,4 g, 284 mmol, 19 eq.) dissous dans le THF (8 ml) est ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel en maintenant la température du milieu à 0 °C

pendant 1 heure. Une fois le milieu revenu à température ambiante, le mélange est agité pendant encore 1 heure puis de diéthyle éther est ajouté (40 ml). La phase organique est extraite et lavée avec une solution de NaOH_{aq} 1 M puis séchée avec du Na₂SO₄, filtré sur coton puis concentré à l'évaporateur rotatif. Le produit est une huile incolore obtenue avec un rendement de 92 % (4,29 g).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,82 (d, *J* ~ 8.0 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* ~ 8.5 Hz, 2H), 4.19 (t, *J* ~ 5.0 Hz, 2H), 3.70 (t, *J* ~ 5.0 Hz, 2H), 3.64-3.46 (m, 6H), 2.47 (s, 3H), 1.21 (t, *J* ~ 7.0 Hz, 3H).

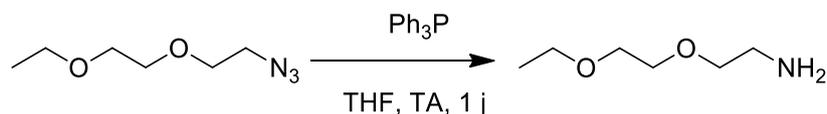
Etape 2 : synthèse du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl azide



Dans un ballon de 100 ml sous argon, le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl tosylate (4 g, 14 mmol) est dissous dans du DMF (25 ml, c = 0,56 mol.L⁻¹). de l'azoture de sodium NaN₃ (2,7g, 41 mmol, 3 éq.) est ajouté au milieu réactionnel. Le milieu est agité et chauffé à 60 °C pendant 24 heures puis refroidit à température ambiante. Le milieu est dilué avec de l'eau (40 ml) et de l'éther diéthylique (20 ml). La phase organique est lavée et séchée, puis concentré à l'évaporateur rotatif. Le 2-(2-Ethoxyéthoxy)éthyl azide est une huile jaune obtenue avec un rendement de 88 % (1,94g).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 3,72-3,60 (m, 6H), 3,54 (q, *J* ~ 7.5 Hz, 2H), 3,41 (t, *J* ~ 5,0 Hz, 2H) 1.23 (t, *J* ~ 7.0 Hz, 3H).

Etape 3 : synthèse du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthylamine



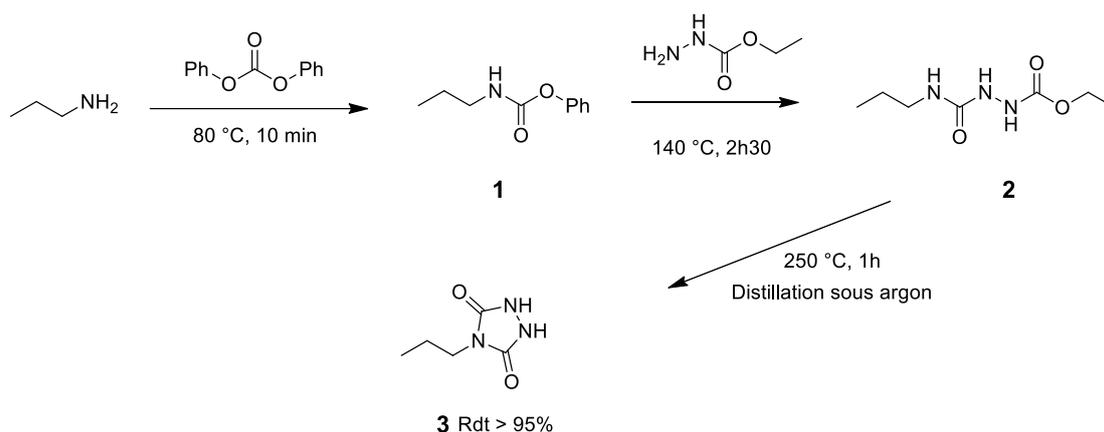
Dans un tricol de 50 ml sous argon, du 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl azide (1,5 g, 9,43 mmol) est mélangé avec du THF (12 ml, c = 0,78 mol.l⁻¹). La triphénylphosphine (PPh₃) (3 g, 11,2 mmol, 1,1 éq.) est ajouté au milieu. Le milieu réactionnel est agité pendant 12 h à température ambiante. Le milieu est quenché par l'ajout d'eau (20 ml), le tout est mélangé pendant 24 heures. La solution est extraite avec du dichlorométhane, séché sur MgSO₄, filtré et évaporée sous pression réduite. Le 2-(2-éthoxyéthoxy)éthylamine est une huile jaune, obtenue avec un rendement de 65 % (815 mg).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 3,62-3,38 (m, 8H), 2,65 (t, *J* ~ 5,8 Hz, 2H), 1,48 (s, 2H) 1.10 (t, *J* ~ 7.0 Hz, 3H).

C.3. Procédure de synthèse du 4-propyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione

Le composé bis-adduit a nécessité la synthèse préalable de la molécule **4-propyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione**. La synthèse de ce composé a été réalisée en deux étapes, la synthèse de l'urazole¹³⁴ suivie par l'oxydation pour obtenir la triazoline dione¹¹⁰ correspondante.

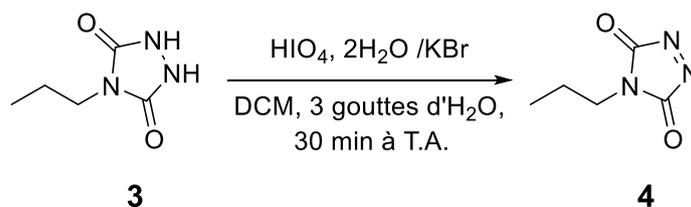
Etape 1 : synthèse du 4-propylurazole



Dans un ballon de 50 ml munie d'un appareil de distillation sous argon, du diphenyle carbonate (500 mg, 2,33 mmol, 1 eq.) et de la prolamine (0,192 mL, 2,33 mmol, 1 eq.) sont mélangés. Le milieu réactionnel est chauffé et mélangé à 80 °C. Après 10 minutes, de l'éthyle carbazate (242 mg, 2,33 mmol, 1 éq.) est ajouté au mélange. Le milieu est chauffé pendant 2h30 sous agitation à 140 °C. Enfin, l'intermédiaire semi-carbazine réalise une réaction de cyclisation à 250 °C. A cette température, l'éthanol et le phénol produit durant la synthèse sont éliminés *via* l'appareil de distillation. Le produit 4-propylurazole **3** est un solide blanc obtenu avec un rendement de 95% (317 mg) qui n'a pas nécessité de purification particulière.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ 10,01 (s, 2H), 3,32 (t, *J* ~ 7,2 Hz, 2H), 1,55 (h, *J* ~ 7,2 Hz, 2H), 0,83 (t, *J* ~ 7,2 Hz, 3H).

Etape 2 : synthèse du 4-propyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione

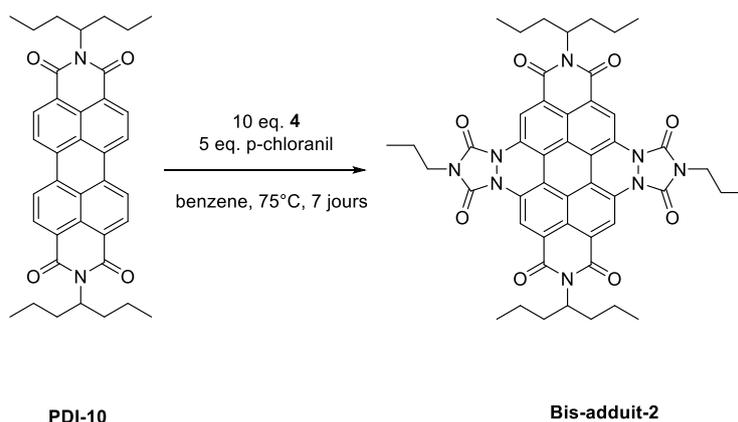


Dans un ballon de 50 ml, le composé **3** (300 mg, 2,0 mmol), l'acide périodique (952 mg, 4 mmol, 2 éq.) et le KBr (47,6 mg, 0,4 mmol, 0,2 éq.) sont dissous dans 20 ml de dichlorométhane (20 ml, *c* = 0,1 mol.L⁻¹). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 20 minutes. Trois gouttes d'eau sont ajoutées au milieu qui est mélangé 20 minutes supplémentaires. Puis, le milieu est filtré, extrait avec du dichlorométhane. Le filtrat est séché avec du Na₂SO₄ anhydre, filtré et concentré sous pression réduite. Le composé **4** est un solide rouge obtenu avec un rendement de 92 % (272 mg)

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3,45 (t, *J* ~ 7,1 Hz, 2H), 1,60 (s, *J* ~ 7,4 Hz, 2H), 0,88 (t, *J* ~ 7,4 Hz, 3H).

C.4. Procédure pour la synthèse du bis-adduit-2

Le composé **bis-adduit-2** a été synthétisé en suivant les procédures décrites dans la littérature.¹¹¹



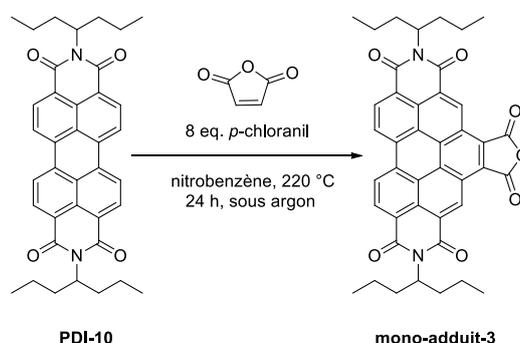
Dans un ballon de 50 ml sous argon, le PDI-10 (100 mg, 0,17 mmol), le 4-propyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (**4**) (245 mg, 1,7 mmol, 10 éq.) et le *p*-chloranil (209 mg, 0,85 mmol, 5 éq.) sont dissous dans 2 ml de benzène anhydre (2 ml, $c = 0,085 \text{ mol.l}^{-1}$). Le milieu réactionnel est chauffé sous agitation magnétique pendant 7 jours. Une fois refroidit à TA, le benzène est évaporé et le solide résultant est dilué dans 15 ml d'hexane. La solution est filtrée, puis le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif. Le milieu brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (acétone/chloroforme, 1/10). Le composé vert correspond au mono-adduit et le composé bleu profond correspond au composé **bis-adduit-2** qui a été isolé avec un rendement de 77 % (113 mg)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,84 (s, 4H), 5,07 (tt, $J \sim 8,8, 6,1$ Hz, 2H), 3,77 (t, $J \sim 7,4$ Hz, 4H), 2,17 (m, 4H), 1,94-1,75 (m, 8H), 1,33 (m, 4H), 1,07 (t, $J \sim 7,4$ Hz, 6H), 0,97 (t, $J \sim 7,3$ Hz, 12H). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2872 (ν_{s} , C-H), 1687 (ν_{s} , C=O), 1654 (ν_{s} , C=O), 1591 (ν_{s} , C=C), 1577 (ν_{s} , C=C), 1336 (ν_{s} , C-N), 1116 (ν_{s} , N-N), 836 (ν_{s} , C-H), 809 (ν_{s} , C-H), 745 (ν_{t} , C-N).

C.5. Procédure pour la synthèse du PTI

Le composé PTI a été synthétisé en deux étapes en suivant les procédures décrites dans la littérature.¹¹⁵ Dans un premier temps, la synthèse d'un mono-adduit présentant deux fonctions imide et une fonction anhydride. Puis, la condensation de la propylamine avec la fonction anhydride permettant d'accéder au PTI.

Etape 1 : Synthèse du mono-adduit-3

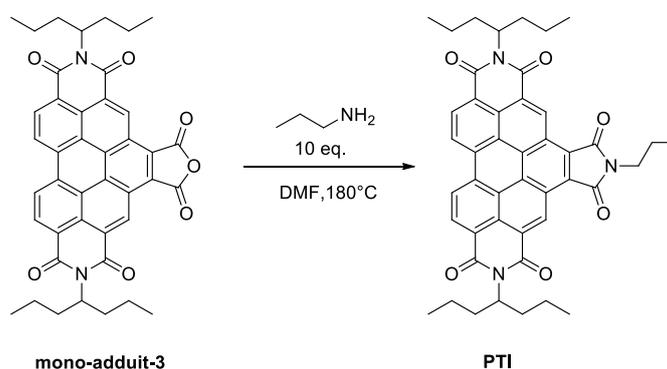


Dans un ballon de 50 ml sous argon, PDI-10 (500 mg, 0,85 mmol), du *p*-chloranil (1,67 g, 6,8 mmol, 8 éq.) et de l'anhydride maléique (1,3 g, 13 mmol, 15 éq.) sont dissous dans du

nitrobenzène (10 ml, $c = 0,085 \text{ mol.L}^{-1}$). Le milieu réactionnel est chauffé à 220 °C pendant 24 heures. Une fois refroidit, le milieu est filtré. Le solide est mis en suspension dans une solution de méthanol et d'acétate d'éthyle (1/1). La solution est ensuite filtrée et le solide est lavé avec de l'acétone. Le produit PTI est un solide de couleur jaune, obtenu avec un rendement de 81 % (469 mg). Aucune purification supplémentaire n'a été réalisée.

FTIR ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2958 (ν_{s} , C-H), 2928 (ν_{s} , C-H), 2869 (ν_{s} , C-H), 1830 (ν_{s} , C=O), 1768 (ν_{s} , C=O), 1704 (ν_{s} , C=O), 1659 (ν_{s} , C=O), 1654 (ν_{s} , C=O), 1593 (ν_{s} , C=C), 1577 (ν_{s} , C=C), 1319 (ν_{s} , C-N), 1153 (ν_{s} , C-O), 1118 (ν_{s} , C-O), 813 (ν_{s} , C-H), 809 (ν_{s} , C-H), 762 (ν_{s} , C-H), 749 (ν_{t} , C-N), 658 (ν_{s} , C-H).

Etape 2 : Synthèse du PTI



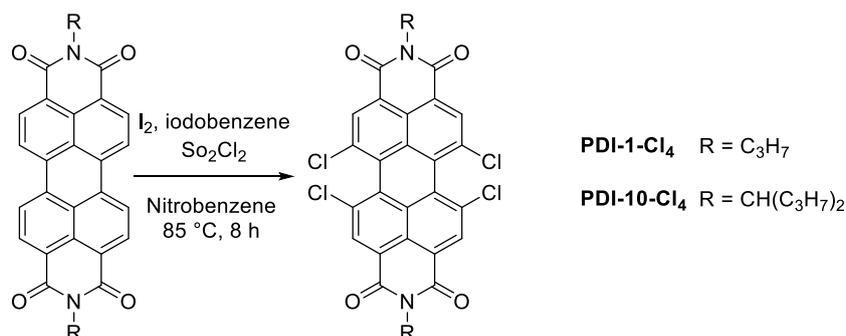
Dans un ballon de 50 ml, le **mono-adduit-3** (300 mg, 0,44 mmol) et de la propylamine (1,3 mmol, 0.1 ml, 3 éq.) sont dissous dans du DMF (5 ml, $c = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$). Le milieu est agité et chauffé à 180 °C pendant 12 heures. Une fois refroidit, 20 ml d'éthanol est ajouté, précipitant le produit d'intérêt. Le milieu est filtré et le solide est lavé avec de l'éthanol. Le PTI est un solide jaune obtenu avec un rendement de 97 % (308 mg). Aucune purification supplémentaire n'a été nécessaire.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 10,25 (s, 2H), 9,21 (d, $J \sim 8,4 \text{ Hz}$, 2H), 9,11 (d, $J \sim 8,4 \text{ Hz}$, 2H), 5,40 (m, 2H), 3,99 (dd, $J \sim 8,0$ et $6,6 \text{ Hz}$, 2H), 2,35-2,47 (m, 4H), 1,98 (m, 6H), 1,49 (m, 8H), 1,13 (t, $J \sim 7,4 \text{ Hz}$, 4H), 1,03 (t, $J \sim 7,3 \text{ Hz}$, 12H). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2957 (ν_{s} , C-H), 2928 (ν_{s} , C-H), 2870 (ν_{s} , C-H), 1705 (ν_{s} , C=O), 1662 (ν_{as} , C=O), 1593 (ν_{s} , C=C), 1363 (ν_{s} , C-N), 1313 (ν_{s} , C-N), 1294 (ν_{w} , C-H), 810 (ν_{s} , C-H), 764 (ν_{s} , C-H), 747 (ν_{t} , C-N), 659 (ν_{s} , C-H).

C.6. Synthèse DPDI-1/DPDI-2

Les dimères de PDI ont été synthétisés à partir des PDI correspondant en deux étapes. La première consistant à réaliser la chloration des carbones situés en région Bay.¹¹⁷ La seconde est une réaction d'Ullmann permettant un couplage entre deux monomères PDI-Cl₄.¹¹⁸

Etape 1 : Synthèse des PDI-Cl₄



Dans un ballon de 50 ml, PDI (1g), de l'iode (0,5 éq.), d'iodobenzène (0,5 éq.) sont mis en solution dans 10 ml de nitrobenzène. Le mélange est agité et chauffé à 85 °C pendant 30 minutes. 1,28 ml de SO₂Cl₂ sont ajoutés au goutte à goutte, le milieu réactionnel est chauffé pendant une nuit à 85 °C. Une fois refroidit, l'addition de 15 ml de méthanol entraîne la précipitation du produit. Le milieu est ensuite filtré et le solide est lavé abondamment avec du méthanol puis séché sous vide. Les **PDI-Cl₄** obtenus sont des solides de couleur orange vif. **PDI-1-Cl₄** a été obtenu avec un rendement de 92 % (1,18 g) et **PDI-10-Cl₄** avec un rendement de 90 % (1,11 g).

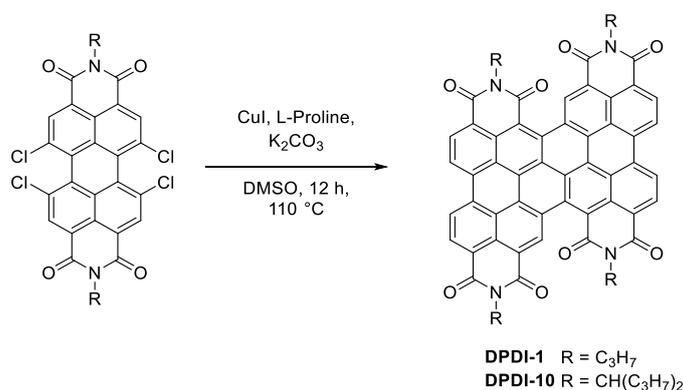
PDI-1-Cl₄

FTIR ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 3052 (v_s, C-H), 2956 (v_s, C-H), 1697 (v_s, C=O), 1657 (v_s, C=O), 1584 (v_s, C=C), 1351 (v_s, C-N), 1236 (v_w, C-H), 805 (v_s, C-H), 748 (v_t, C-N), 682 (v_s, C-Cl), 543 (v_s, C-Cl), 512 (v_s, C-Cl).

PDI-10-Cl₄

FTIR ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 2957 (v_s, C-H), 2933 (v_s, C-H), 2864 (v_s, C-H), 1696 (v_s, C=O), 1656 (v_s, C=O), 1587 (v_s, C=C), 1376 (v_s, C-N), 1236 (v_w, C-H), 807 (v_s, C-H), 749 (v_t, C-N), 685 (v_s, C-Cl), 546 (v_s, C-Cl), 512 (v_s, C-Cl).

Etape 2 : Synthèse des DPDI



Dans un ballon de 100ml sous argon, **PDI-Cl₄** (500 mg), de l'iodure de cuivre (CuI) (6 éq.), de la L-Proline (7 éq.) et du carbonate de potassium de (K₂CO₃) (10 éq.) sont mis en suspension dans 30 ml de DMSO. Le mélange est agité et chauffé à 110 °C pendant 12 heures. Une fois refroidit, une solution HCl_{aq} 1M est ajoutée jusqu'à neutralisation du milieu. Le milieu réactionnel est ensuite filtré, le solide est lavé abondamment avec de l'eau puis avec de

l'acétonitrile afin d'éliminer les sels présents. **DPDI-1** et **DPDI-10** sont des solides noirs obtenus avec des rendements respectifs de 72 % (360 mg) et 76 % (380 mg)

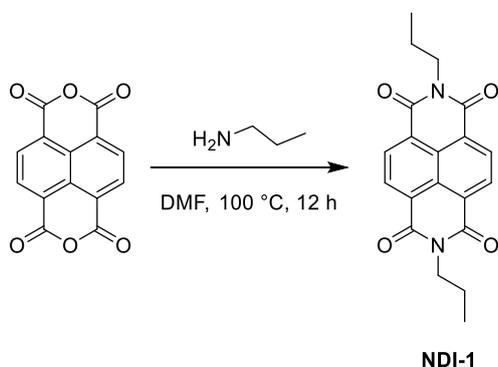
DPDI-1

FTIR ν_{\max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2957 (ν_s , C-H), 2928 (ν_s , C-H), 2870 (ν_s , C-H), 1689 (ν_s , C=O), 1645 (ν_s , C=O), 1592 (ν_s , C=C), 1344 (ν_s , C-N), 1309 (ν_s , C-N), 1219 (ν_w , C-H), 810 (ν_s , C-H), 739 (ν_t , C-N)

DPDI-10

FTIR ν_{\max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2959 (ν_s , C-H), 2928 (ν_s , C-H), 2870 (ν_s , C-H), 1694 (ν_s , C=O), 1653 (ν_s , C=O), 1593 (ν_s , C=C), 1350 (ν_s , C-N), 1307 (ν_s , C-N), 1192 (ν_w , C-H), 811 (ν_s , C-H), 747 (ν_t , C-N)

E.3.g. Synthèse NDI-1



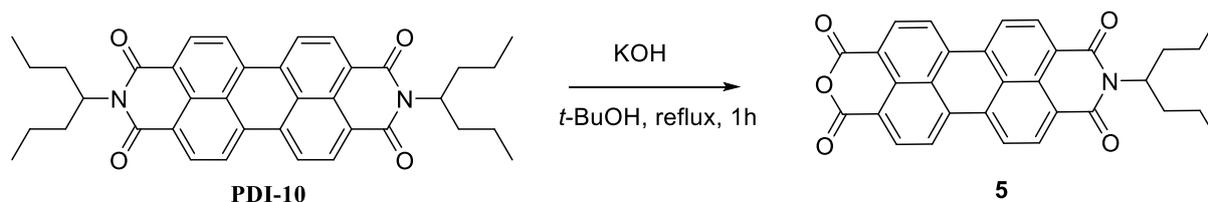
Dans un ballon de 250 ml, 1,4,5,8-Naphthalenetétracarboxylic dianhydride (NTCDA) (1 g, 3,73 mmol) et de propylamine (11,1 mmol, 0,93 ml, 3 eq.) sont mis en solution dans de DMF (50 ml). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 100 °C pendant une nuit. Après refroidissement à TA, l'éthanol (100 ml) est ajouté au milieu ce qui entraîne la précipitation du produit. Le produit est ensuite collecté par filtration et lavé avec une large quantité de l'éthanol. Le produit est séché sous vide à 100 °C pendant une nuit et a été utilisé sans autre purification.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,77 (s, 4H), 4,19 (t, $J \sim 7,5$ Hz, 4H), 1,81 (h, $J \sim 7,5$ Hz, 4H), 1,05 (t, $J \sim 7,5$ Hz, 6H).

C.7. Synthèse du quaterrylène diimide (QDI)

La synthèse du quaterrylène diimide a été réalisée en trois étapes en suivant les protocoles décrits dans la littérature.¹²⁸ Le cuivre (0) utilisé lors de la première étape a été préparé *via* la réduction du sulfate de cuivre pentahydraté par du zinc.¹²⁶

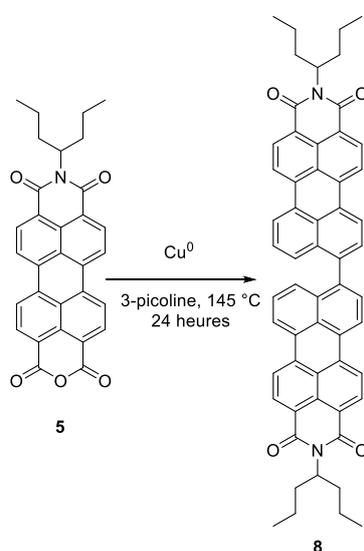
Etape 1 : Synthèse du pérylène mono-anhydride/mono-imide 5



Dans un ballon de 250 ml, **PDI-10** (2 g, 3,41 mmol), des pastilles de KOH (570 mg, 10 mmol, 3 éq.) sont mis en suspension dans du *t*-BuOH (80 ml, $c = 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$). Le milieu est mélangé à reflux pendant 1, 5 h. Une solution d'acide acétique/eau (1/4, 80 ml) est ensuite ajouté au milieu réactionnel qui est agité pendant 30 minutes supplémentaire. Après refroidissement, le produit est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de l'eau puis séchée avec du Na_2SO_4 et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le milieu brut est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice avec du dichlorométhane comme éluant. Le composé **5** est un solide rouge obtenu avec un rendement de 62 % (1,03 g).

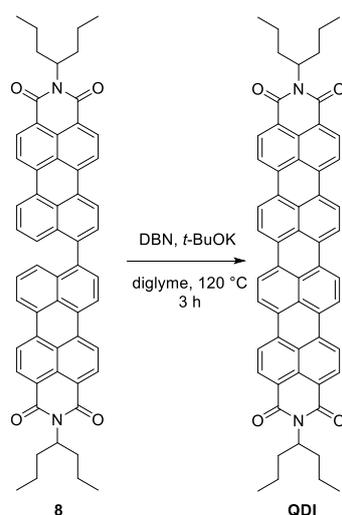
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,73 (m, 8H), 5,26 (m, 1H), 2,21-2,40 (m, 2H), 1,86 (m, 2H), 1,24-1,46 (m, 2H), 0,95 (t, $J \sim 7,4 \text{ Hz}$, 6H). **FTIR** ν_{max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2928 (ν_{s} , C-H), 2958 (ν_{s} , C-H), 2865 (ν_{s} , C-H), 1766 (ν_{s} , C=O), 1726 (ν_{s} , C=O), 1695 (ν_{s} , C=O), 1650 (ν_{s} , C=O), 1590 (ν_{s} , C=C), 1314 (ν_{s} , C-N), 1240 (ν_{w} , C-H), 1015 (ν_{s} , C-O), 848 (ν_{s} , C-H), 807 (ν_{s} , C-H), 734 (ν_{t} , C-N).

Etape 2 : Synthèse du composé 6



Dans un ballon de 50ml, du cuivre (0) (100 mg, 1,78 mmol) est dispersé dans la 3-picoline (3,5 ml). Le milieu est chauffé à 80 °C et agité pendant 24 heures. Le composé **5** (0,17 mmol, 100 mg) est ensuite ajouté, et le milieu est chauffé à 145 °C pendant 24 heures supplémentaires. Après refroidissement, le mélange est dilué dans le dichlorométhane (25 ml) et HCl_{aq} 3 M (80 ml). La phase aqueuse est lavée 3 fois avec du dichlorométhane, les phases organiques sont rassemblées, séchées, filtrées et concentrées à l'évaporateur rotatif. Après séchage sous vide, le solide est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec du dichlorométhane seul comme éluant. Le composé **8**, de couleur magenta a été obtenu avec un rendement isolé de 38% (29 mg).

Etape 2 : Synthèse du QDI



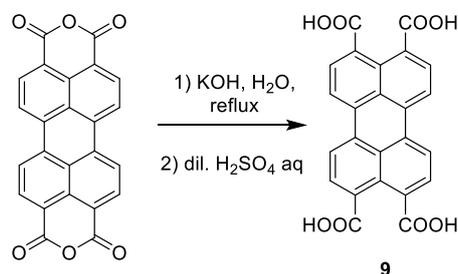
Dans un ballon de 25 ml sous argon, 25 mg du composé **8** (0.03 mmol), 3 équivalents de *t*-BuOK (0.09 mmol, 10 mg), 4 équivalents de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (15 mg, 0,12 mmol) sont mis en solution dans le diglyme (1 ml). Le milieu réactionnel est chauffé à 120 °C sous agitation. Le milieu réactionnel, initialement de couleur magenta, devient progressivement turquoise. Après 3 heures, la réaction est arrêtée, le méthanol (20 ml) est ajouté au milieu réactionnel, entraînant la précipitation du **QDI**. Le solide est filtré et séché sous vide. Le **QDI** est un solide turquoise obtenu avec un rendement de 82 % (20 mg)

FTIR ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 2917 (ν_s , C-H), 2849 (ν_s , C-H), 2865 (ν_s , C-H), 1686 (ν_s , C=O), 1647 (ν_s , C=O), 1594 (ν_s , C=C), 1573 (ν_s , C=C), 1348 (ν_s , C-N), 1246 (ν_w , C-H), 848 (ν_s , C-H), 807 (ν_s , C-H), 734 (ν_t , C-N).

C.8. Synthèse plateforme externalisation des fonctions

La plateforme moléculaire a été synthétisée en 5 étapes à partir du PTCDA en suivant les protocoles décrits dans la littérature.¹³⁰

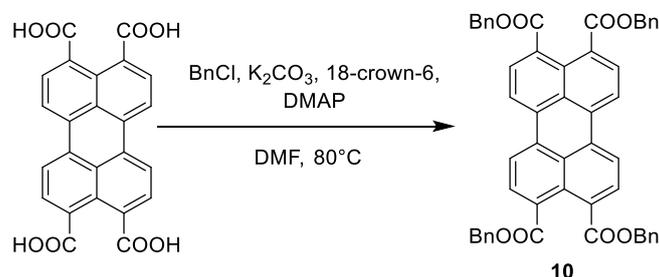
Etape 1 : Synthèse de l'acide pérylène tétracarboxylique 9



Dans un ballon de 500 ml, du PTCDA (12,75 mmol, 5 g) et du KOH (89 mmol, 5g, 7 éq.) sont dissous dans de l'eau (100 ml, $c = 12.75 \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est chauffé et agité à reflux pendant 12 heures. Une fois refroidit, 100 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 10% est ajoutée au milieu réactionnel permettant la précipitation du tétraacide **9**. Le solide est filtré, lavé abondamment avec de l'eau puis de l'éthanol et séché sous vide. Le composé **9**, de couleur orange a été obtenu avec un rendement 97% (5,29 g)

FTIR ν_{\max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 2992 (ν_s , O-H) 1685 (ν_s , C=O), 1591(ν_s C=C), 1297 (ν_w , O-H), 1278 (ν_w , C-H), 849 (ν_s , C-H), 806 (ν_s , C-H), 731 (ν_s , C-H).

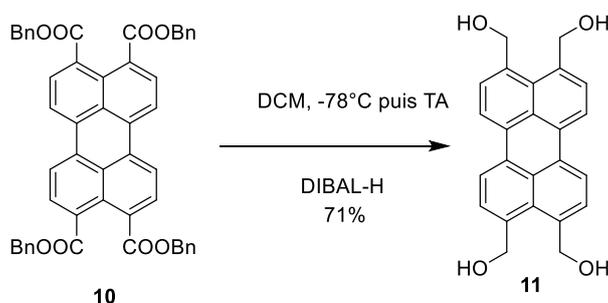
Étape 2 : Synthèse du tetrabenzyl perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate 10



Dans un ballon de 250 ml sous argon, le composé **9** (5 g, 11,6 mmol), du chlorure de benzyle (25 ml, 217 mmol), du K_2CO_3 (16 g, 116 mmol), de l'éther couronne 18-6 (3,06 g, 11,6 mmol, 1 éq.) et de la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP) (1,41 g, 11,6 mmol, 1 éq.) sont dissous dans du DMF (60 ml, $c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est chauffé et agité à 80°C pendant 12 heures. Une fois refroidit, le milieu est filtré au travers d'un pad de célite. 1 L d'une solution éthanol/eau (1 : 1) est ajoutée au filtrat ce qui entraîne la précipitation d'une poudre orange. Le solide est filtré puis lavé avec de l'éthanol. La poudre est séchée sous vide puis purifiée par chromatographie sur colonne de silice avec du dichlorométhane comme éluant. Le composé **10** a été obtenu avec un rendement isolé de 89% (8,19 g)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,91-7,82 (m, 8H), 7,53-7,46 (m, 8H), 7,44-7,29 (m, 12H) 5,35 (s, 8H).

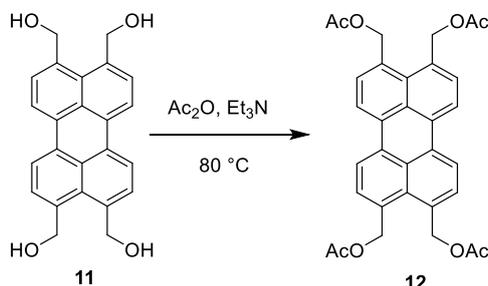
Étape 3 : Synthèse du composé 3,4,9,10-tetra(hydroxyméthyl)perylene 11



Dans un ballon tricol de 250 ml sous argon, le composé **10** (5 g, 6,34 mmol) est dissous dans du dichlorométhane (50 ml, $c = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$), la température du mélange est abaissée à -78°C . Une solution d'hydru de diisobutylaluminium (1,5 M dans du toluène) (60 ml, 55 mmol, 8,7 eq.) est ajoutée au goutte à goutte en maintenant la température à -78°C . La température du milieu réactionnelle est ensuite remontée progressivement à température ambiante et la solution est agitée pendant 48 heures. L'addition au goutte à goutte de 50 ml d'éthanol est réalisée pour quencher l'excès de DIBAL-H. La solution est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif. Le solide résultant est mis en suspension dans une solution $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ 10% (100 ml). Le solide rouge **11** est ensuite filtré, lavée à l'eau et séché sous vide, le rendement obtenu avec un rendement de 83 % (1,93 g)

FTIR ν_{\max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 3219 (ν_s , O-H), 1589 (ν_s C=C), 1030 (ν_s , C-O), 839 (ν_s , C-H), 832 (ν_s , C-H), 735 (ν_s , C-H)

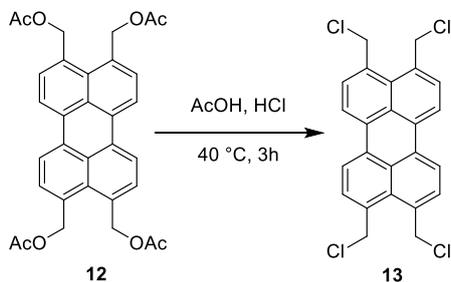
Etape 4 : Synthèse du composé 3,4,9,10-tétra(acétoxyméthyl)pérylène 12



Dans un ballon de 100 ml, le composé **11** (1,5 g, 4 mmol) est mis en suspension dans une solution d'anhydride acétique et de triéthylamine (60 ml, V/V 1:4). Le milieu est chauffé à 80 °C et agité pendant 12 heures. Après refroidissement à TA, la solution est versée dans 400 ml d'une solution aqueuse de NaHCO₃ saturée entraînant la précipitation du produit. Le solide est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec du dichlorométhane comme éluant. Le composé **12** est un solide orange obtenu avec un rendement de 65 % (1,41 g).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,14-8,06 (m, 4H), 7,69-7,62 (m, 4H), 5,57 (s, 8H), 2,12 (s, 12H).

Etape 5 : Synthèse du composé 3,4,9,10-tétra(chlorométhyl)pérylène 13



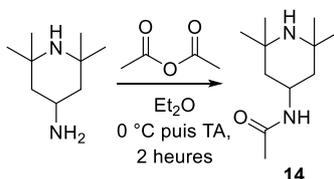
Dans un ballon bicol de 500 ml, le composé **12** (500 mg, 0,9 mmol) est mis en suspension dans d'acide acétique (200 ml). Le milieu réactionnel est chauffé et agité à 40 °C pendant 1 heure. Une solution d'HCl_{aq} (10 M) est ajoutée goutte à goutte, le mélange est ensuite chauffé pendant 2 heures supplémentaires. Une fois refroidit à TA, le milieu est versé dans 500 ml d'eau entraînant la précipitation d'un solide jaune. La solution est filtrée et le solide est lavé avec de l'eau, de l'éthanol puis de l'acétone. Le produit **13** est ensuite séché sous vide, et présente un rendement de 72% (296 mg).

FTIR ν_{\max} (cm^{-1}) bandes sélectionnées : 1586 (ν_s C=C), 1280, 1254 (ν_w , C-H), 853 (ν_s , C-H), 841 (ν_s , C-H), 806 (ν_s , C-H), 699 (ν_s , C-Cl), 652 (ν_s , C-Cl), 608 (ν_s , C-Cl), 549 (ν_s , C-Cl).

C.9. Synthèse PDI-TEMPO

Le composé **PDI-TEMPO** a nécessité la synthèse préalable de la molécule **4-amino-TEMPO** qui a été réalisée à partir du précurseur commerciale 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine en trois étapes avec le protocole décrit dans la littérature.¹³²

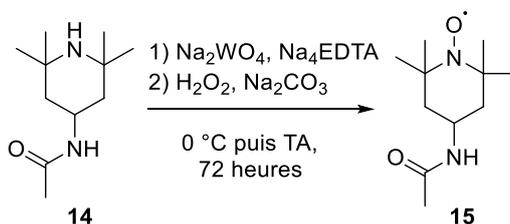
Etape 1 : Synthèse du composé 2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4- acétamide acétate 14



Dans un ballon bicol de 50 ml, la 4-amino-2,2,6,6- tétraméthylpipéridine (2 g, 12,6 mmol) est dissous dans de l'éther diéthylique (20 ml, $c = 0,63 \text{ mol.L}^{-1}$). La solution est refroidie à 0 °C et de l'anhydride acétique (2,16 ml, 30,72 mmol, 2,43 éq.) est ajouté goutte à goutte à cette température. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2 heures à température ambiante durant lesquelles un précipité blanc se forme peu à peu. La solution est ensuite évaporée et le résidu est lavé avec de l'acétone et séché sous vide. Le composé **14** a été obtenu avec un rendement de 92 % (2,3 g) et n'a pas nécessité de purification supplémentaire.

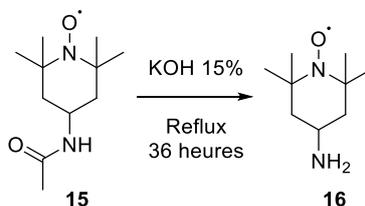
RMN ¹H (400 MHz, D₂O) δ 4,17 (tt, $J \sim 12,5$ et 3,8 Hz, 1H), 1,97 (m, 2H) 1,90 (s, 3H), 1,82 (s, 3H), 1,48-1,35 (m, 5H), 1,34 (s, 6H).

Etape 2 : Synthèse du 1-oxyl-2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4-acétamide 15



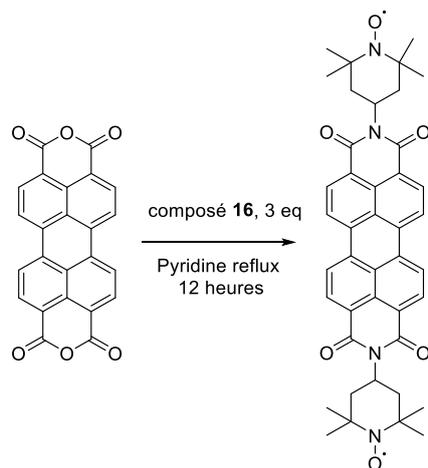
Dans un ballon tricol de 500 ml muni d'un thermomètre, le composé **14** (1 g, 3,84 mmol), de l'EDTA-4Na⁺ (158 mg, 0,48 mmol, 0,12 éq.) et du tungstate de sodium (Na₂WO₄) (158 mg, 0,54 mmol, 0,14 éq.) sont dissous dans une solution aqueuse de Na₂CO_{3(aq)} (5%, 40 ml). Le mélange est agité à 0 °C et une solution de peroxyde d'hydrogène 30 % (3,12 ml, 0,93 mmol, 0,24 éq.) est ajouté goutte à goutte. Une fois l'addition terminé, le milieu est agité à TA pendant 3 jours. Le milieu réactionnel change progressivement de couleur et un précipité orange se forme. La solution résultante est filtrée, le solide est séché sous vide à TA pendant une nuit. Le composé 1-oxyl-2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4-acétamide **15** est un cristal orange obtenu avec un rendement de 84 % (825 mg).

Etape 3 : Synthèse du 1-oxyl-2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4-amine 16



Dans un ballon de 100 ml, le composé **15** (500 mg, 2,3 mmol) est solubilisé dans une solution aqueuse de KOH (15%). Le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 2 jours. Après refroidissement à température ambiante, le milieu est saturé par du carbonate de potassium et de l'éther diéthylique (50 ml). La phase organique est séchée avec du Na₂SO₄, filtrée et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le composé 1-oxyl-2,2,5,5-tétraméthylpipéridin-4-amine **16** est un liquide visqueux rouge à température ambiante qui cristallise à basse température (14 °C). Le produit a été obtenu avec un rendement de 93 % (370 mg)

Etape 4 : Synthèse de PDI-TEMPO



Dans un ballon de 100 ml sous argon, le PTCDA (100 mg, 0.255 mmol) et le composé **16** (130 mg, 0,76 mmol, 3éq.) sont mis en suspension dans la pyridine (20 ml). Le mélange est porté à reflux pendant 12 heures sous agitation magnétique. Après refroidissement à température ambiante, le produit est filtré et séché sous vide pendant 24 heures. **PDI-tempo** est un composé de couleur rouge vif obtenu avec un rendement de 82 % (146 mg)

FTIR ν_{\max} (cm⁻¹) bandes sélectionnées : 2989 (ν_s , C-H), 2938 (ν_s , C-H), 1687 (ν_{as} , C=O), 1650 (ν_s , C=O), 1591 (ν_s , C=C), 1574 (ν_s , C=C), 1336 (ν_s , C-N), 1241 (ν_w , C-H), 809 (ν_s , C-H), 745 (ν_t , C-N).

D. Préparation des électrodes et cyclage des demi-cellules électrochimiques

D.1. Préparation des électrodes et assemblage des demi-cellules

Les électrodes sont préparées par broyage manuelle avec un mortier à partir de divers mélanges de matériaux actifs et d'additif conducteur de type KB600. Les ratios des mélanges matériau actif/KB600 (en % wt) sont 70/30, 90/10, 100/0. Les poudres sont ensuite séchées sous vide à une température de 60 °C pendant une nuit. Les demi-cellules sont assemblées dans une boîte à gants rempli d'argon (< 0,1 ppm H₂O, < 0,1 ppm O₂). Elles sont constituées du matériau d'électrode (8 à 10 mg), de deux séparateurs en fibre de verre (Whatman®) imbibé d'électrolyte (1M LiPF₆ dans de l'éthyle carbonate (EC) et du diméthyle carbonate (DMC) 1:1 (w/w)) et d'une feuille de lithium métal.

D.2. Cyclage galvanostatique/GITT

Les demi-cellules sont cyclées en mode galvanostatique avec un appareil MacPile automatic cycling/data record system (Bio-Logic SAS, Claix, France) dans une fenêtre de potentiel de 1,5-3,0 V vs Li^+/Li^0 avec un courant de C/20 (basée sur un électron transféré par unité de pérylène). Le mode Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) est réalisé à un régime de courant de C/20 avec un temps de relaxation en circuit ouvert de 4 heures toutes les heures avec une acquisition toutes les 20 secondes.

E. Techniques de caractérisation de l'électrode PDI-1

E.1. Microscopie électronique

La morphologie des électrodes à différents états de charge a été déterminée par microscopie électronique à transmission travaillant à 200 kV. Les échantillons cyclés ont été transférés de la boîte à gant au microscope sans exposition à l'air.

E.2. Diffraction aux rayons X

La caractérisation structurale des électrodes a été obtenue par diffraction aux rayons X avec un diffractomètre D8 Cuivre opérant à 40 kV et 40 mA dans une fenêtre de $2\theta = 5-50^\circ$ avec un pas de 2θ de 0.021° en réflexion géométrique. Les mesures ont été faites *in-situ* à l'aide d'une cellule électrochimique possédant une fenêtre de béryllium.

E.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les mesures FTIR *ex-situ* ont été réalisées à partir du matériau actif **PDI-1** ou du composite **PDI-1/CB** (90/10) à différents états de charges. L'électrode a été retirée de la Swagelok en boîte à gants puis lavée par de l'EC : DMC (1 : 1) et séchée pendant une nuit sous vide. Le matériau d'électrode a ensuite été pressée sous forme d'une pastille avec du bromure de potassium. Les mesures FTIR ont été faites en transmission de 400 à 4000 cm^{-1} avec un pas de 0.482 cm^{-1} .

E.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de spectroscopie d'impédances électrochimique (EIS) ont été réalisées simultanément avec les expériences de GITT. Un régime de courant de C/20 a été appliqué, après chaque heure de courant appliqué, un temps de repos en circuit ouvert (OCV) de 4 heures. Une fois l'équilibre atteint, une mesure d'impédance électrochimique a été réalisée entre 0.01 Hz et 10 000 Hz à la valeur de potentiel mesurée.

Bibliographie

1. He, P. & Ni, X. Renewable Energy Sources in the Era of the Fourth Industrial Revolution: a Perspective of Civilization Development. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2301**, 012030 (2022).
2. The Discovery of Global Warming. <https://history.aip.org/climate/index.htm>.
3. Tyndall, J. *Contributions to Molecular Physics in the Domain of Radiant Heat: A Series of Memoirs Published in the 'Philosophical Transactions' and 'Philosophical Magazine', with Additions.* (publisher not identified, Place of publication not identified, 1872).
4. Tout savoir sur l'interdiction de l'UE concernant la vente de voitures neuves à essence et diesel à partir de 2035. *Thèmes | Parlement européen* <https://www.europarl.europa.eu/topics/fr/article/20221019STO44572/interdiction-de-l-ue-sur-la-vente-de-voitures-neuves-a-partir-de-2035-expliquee> (2022).
5. Key World Energy Statistics 2020.
6. Larcher, D. & Tarascon, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chem* **7**, 19–29 (2015).
7. Doublet, M.-L. Batteries Li-ion - Conception théorique. *Chimie verte* (2009) doi:10.51257/a-v1-af6612.
8. Sun, Y.-K. Promising All-Solid-State Batteries for Future Electric Vehicles. *ACS Energy Lett.* **5**, 3221–3223 (2020).
9. Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I. & Nwanya, A. C. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances* **9**, 100233 (2022).
10. Sharing insights elevates their impact. *S&P Global* <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/research-analysis/lithiumion-battery-materials-evolve-suppliers-face-new-challenges.html> (2021).
11. Mitchell, A. Nickel and copper: building blocks for a greener future. <https://www.woodmac.com/news/opinion/nickel-and-copper-building-blocks-for-a-greener-future/> (2022).
12. Nickel • NickelSearch Limited. *NickelSearch Limited* <https://nickelsearch.com/nickel/>.
13. Poizot, P. *et al.* Opportunities and Challenges for Organic Electrodes in Electrochemical Energy Storage. *Chem. Rev.* **120**, 6490–6557 (2020).
14. Nigrey, P. J., MacInnes, D., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G. & Heeger, A. J. Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)_x as the Cathode-Active Material. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1651 (1981).
15. Gottis, S., Barrès, A.-L., Dolhem, F. & Poizot, P. Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10870–10876 (2014).
16. Lakraychi, A. E. & Vlad, A. Organic Batteries-the route towards sustainable electrical energy storage technologies. *Chim. Nouv* **127**, 1–9 (2018).
17. Asadi, K. *et al.* Polaron hopping mediated by nuclear tunnelling in semiconducting polymers at high carrier density. *Nat Commun* **4**, 1710 (2013).
18. Miller, J. S. Conducting polymers?materials of commerce. *Adv. Mater.* **5**, 671–676 (1993).
19. Lu, Y. & Chen, J. Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries. *Nat Rev Chem* **4**, 127–142 (2020).
20. Shinozaki, K., Tomizuka, Y. & Nojiri, A. Performance of Lithium/Polyacetylene Cell. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L892 (1984).
21. Lyu, H., Sun, X.-G. & Dai, S. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2**, 2000044 (2021).

22. Xu, L., Yang, F., Su, C., Ji, L. & Zhang, C. Synthesis and properties of novel TEMPO-contained polypyrrole derivatives as the cathode material of organic radical battery. *Electrochimica Acta* **130**, 148–155 (2014).
23. Amaike, M. & Iihama, T. Chemical polymerization of pyrrole with disulfide structure and the application to lithium secondary batteries. *Synthetic Metals* **156**, 239–243 (2006).
24. Zhao, L. *et al.* A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 23–27 (2013).
25. Robitaille, A., Perea, A., Bélanger, D. & Leclerc, M. Poly(5-alkyl-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione): a study of π -conjugated redox polymers as anode materials in lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 18088–18094 (2017).
26. Jia, X., Ge, Y., Shao, L., Wang, C. & Wallace, G. G. Tunable Conducting Polymers: Toward Sustainable and Versatile Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7**, 14321–14340 (2019).
27. Cowen, L. M., Atoyo, J., Carnie, M. J., Baran, D. & Schroeder, B. C. Review—Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, N3080 (2017).
28. Nishide, H. *et al.* Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material. *Electrochimica Acta* **50**, 827–831 (2004).
29. Nakahara, K. *et al.* Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chemical Physics Letters* **359**, 351–354 (2002).
30. Nakahara, K., Oyaizu, K. & Nishide, H. Organic Radical Battery Approaching Practical Use. *Chem. Lett.* **40**, 222–227 (2011).
31. Nishide, H. & Suga, T. Organic Radical Battery. *Electrochem. Soc. Interface* **14**, 32 (2005).
32. Oyaizu, K., Kawamoto, T., Suga, T. & Nishide, H. Synthesis and Charge Transport Properties of Redox-Active Nitroxide Polyethers with Large Site Density. *Macromolecules* **43**, 10382–10389 (2010).
33. Visco, S. J. & DeJonghe, L. C. Ionic Conductivity of Organosulfur Melts for Advanced Storage Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2905 (1988).
34. Visco, S. J., Liu, M. & Jonghe, L. C. D. Ambient Temperature High-Rate Lithium/Organosulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1191 (1990).
35. Shadik, Z. *et al.* Review on organosulfur materials for rechargeable lithium batteries. *Mater. Horiz.* **8**, 471–500 (2021).
36. Zhang, J. Y. *et al.* Sulfides organic polymer: Novel cathode active material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **168**, 278–281 (2007).
37. Inatomi, Y., Hojo, N., Yamamoto, T., Watanabe, S. & Misaki, Y. Construction of Rechargeable Batteries Using Multifused Tetrathiafulvalene Systems as Cathode Materials. *ChemPlusChem* **77**, 973–976 (2012).
38. Yoshimura, A. *et al.* Synthesis and properties of tetrathiafulvalenes bearing 6-aryl-1,4-dithiafulvenes. *Beilstein J. Org. Chem.* **16**, 974–981 (2020).
39. Kato, M., Senoo, K., Yao, M. & Misaki, Y. A pentakis-fused tetrathiafulvalene system extended by cyclohexene-1,4-diylidenes: a new positive electrode material for rechargeable batteries utilizing ten electron redox. *J. Mater. Chem. A* **2**, 6747–6754 (2014).
40. 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* **4**, 2786–2813 (2018).
41. Matsunaga, T., Kubota, T., Sugimoto, T. & Satoh, M. High-performance Lithium Secondary Batteries Using Cathode Active Materials of Triquinoxalinylenes Exhibiting Six Electron Migration. *Chem. Lett.* **40**, 750–752 (2011).

42. Peng, C. *et al.* Reversible multi-electron redox chemistry of π -conjugated N-containing heteroaromatic molecule-based organic cathodes. *Nat Energy* **2**, 17074 (2017).
43. Zhao, H. *et al.* A novel covalent organic framework with high-density imine groups for lithium storage as anode material in lithium-ion batteries. *J Mater Sci* **57**, 9980–9991 (2022).
44. A Truxenone-based Covalent Organic Framework as an All-Solid-State Lithium-Ion Battery Cathode with High Capacity - Yang - 2020 - *Angewandte Chemie International Edition* - Wiley Online Library.
45. Sun, T. *et al.* Imine-Rich Poly(o-phenylenediamine) as High-Capacity Trifunctional Organic Electrode for Alkali-Ion Batteries. *CCS Chemistry* **1**, 365–372 (2019).
46. Man, Z. *et al.* High-performance lithium–organic batteries by achieving 16 lithium storage in poly(imine-anthraquinone). *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 2368–2375 (2019).
47. Luo, C. *et al.* Azo compounds as a family of organic electrode materials for alkali-ion batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115**, 2004–2009 (2018).
48. Yokoji, T., Kameyama, Y., Maruyama, N. & Matsubara, H. High-capacity organic cathode active materials of 2,2'-bis-p-benzoquinone derivatives for rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5457–5466 (2016).
49. Huang, W. *et al.* Calix[8]quinone: A new promising macrocyclic molecule as an efficient organic cathode in lithium ion batteries with a highly-concentrated electrolyte. *EcoMat* **4**, e12214 (2022).
50. Siew, L. *et al.* A H-bond stabilized quinone electrode material for Li–organic batteries: the strength of weak bonds. *Chem. Sci.* **10**, 418–426 (2019).
51. Huang, W. *et al.* Synthesis and application of Calix[6]quinone as a high-capacity organic cathode for plastic crystal electrolyte-based lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **26**, 465–471 (2020).
52. Wang, X. *et al.* Combining Quinone Cathode and Ionic Liquid Electrolyte for Organic Sodium-Ion Batteries. *Chem* **5**, 364–375 (2019).
53. Huang, W. *et al.* Quasi-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Calix[4]quinone Cathode and Gel Polymer Electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 9162–9166 (2013).
54. Yao, M., Yamazaki, S., Senoh, H., Sakai, T. & Kiyobayashi, T. Crystalline polycyclic quinone derivatives as organic positive-electrode materials for use in rechargeable lithium batteries. *Materials Science and Engineering: B* **177**, 483–487 (2012).
55. Zhu, L. *et al.* Conjugated Carbonyl Compounds as High-Performance Cathode Materials for Rechargeable Batteries. *Chem. Mater.* **31**, 8582–8612 (2019).
56. Tobishima, S., Yamaki, J. & Yamaji, A. Cathode Characteristics of Organic Electron Acceptors for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 57 (1984).
57. Pasquali, M., Pistoia, G., Boschi, T. & Tagliatesta, P. Redox mechanism and cycling behaviour of nonylbenzo-hexaquinone electrodes in Li cells. *Solid State Ionics* **23**, 261–266 (1987).
58. Liang, Y., Zhang, P., Yang, S., Tao, Z. & Chen, J. Fused Heteroaromatic Organic Compounds for High-Power Electrodes of Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials* **3**, 600–605 (2013).
59. Han, X., Chang, C., Yuan, L., Sun, T. & Sun, J. Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials. *Adv. Mater.* **19**, 1616–1621 (2007).
60. Wang, J., Wang, X., Li, H., Yang, X. & Zhang, Y. Intrinsic factors attenuate the performance of anhydride organic cathode materials of lithium battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **773**, 22–26 (2016).
61. Han, X., Qing, G., Sun, J. & Sun, T. How Many Lithium Ions Can Be Inserted onto Fused C6 Aromatic Ring Systems? *Angewandte Chemie* **124**, 5237–5241 (2012).

62. Renault, S. *et al.* Superlithiation of Organic Electrode Materials: The Case of Dilithium Benzenedipropiolate. *Chem. Mater.* **28**, 1920–1926 (2016).
63. Lee, H. H. *et al.* Mechanistic Studies of Transition Metal-Terephthalate Coordination Complexes upon Electrochemical Lithiation and Delithiation. *Advanced Functional Materials* **25**, 4859–4866 (2015).
64. Zhao, Q., Zhu, Z. & Chen, J. Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* **29**, 1607007 (2017).
65. Medabalmi, V. & Ramanujam, K. Glycination: A Simple Strategy to Enhance the Cycling Performance of Perylene Dianhydride for Secondary Li–Ion Battery Applications. *ChemistrySelect* **3**, 10657–10662 (2018).
66. Bhosale, M. E. & Krishnamoorthy, K. Chemically Reduced Organic Small-Molecule-Based Lithium Battery with Improved Efficiency. *Chem. Mater.* **27**, 2121–2126 (2015).
67. Li, L., Hong, Y., Chen, D. & Lin, M. Molecular Engineering of Perylene Imides for High-Performance Lithium Batteries: Diels–Alder Extension and Chiral Dimerization. *Chemistry A European J* **23**, 16612–16620 (2017).
68. Li, L. *et al.* The impact of vertical π -extension on redox mechanisms of aromatic diimide dyes. *Chinese Chemical Letters* **30**, 2254–2258 (2019).
69. Banda, H. *et al.* Twisted Perylene Diimides with Tunable Redox Properties for Organic Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **7**, 1701316 (2017).
70. Vadehra, G. S., Maloney, R. P., Garcia-Garibay, M. A. & Dunn, B. Naphthalene Diimide Based Materials with Adjustable Redox Potentials: Evaluation for Organic Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **26**, 7151–7157 (2014).
71. Lyu, H., Sun, X.-G. & Dai, S. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2**, 2000044 (2021).
72. 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.* **133**, 836 (1986).
73. Song, Z. *et al.* Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 13947–13951 (2015).
74. Le Gall, T., Reiman, K. H., Grossel, M. C. & Owen, J. R. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone-3,6-methylene): a new organic polymer as positive electrode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **119–121**, 316–320 (2003).
75. Zhao, L. *et al.* A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 23–27 (2013).
76. Liu, K., Zheng, J., Zhong, G. & Yang, Y. Poly(2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinonyl sulfide) (PDBS) as a cathode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 4125–4131 (2011).
77. Song, Z., Zhan, H. & Zhou, Y. Polyimides: Promising Energy-Storage Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 8444–8448 (2010).
78. Hernández, G. *et al.* Redox-active polyimide–polyether block copolymers as electrode materials for lithium batteries. *RSC Adv.* **5**, 17096–17103 (2015).
79. 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.* **4**, 3192–3197 (2013).
80. Song, Z. & Zhou, H. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2280 (2013).
81. Lu, Y., Zhang, Q., Li, F. & Chen, J. Emerging Lithiated Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Full Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **62**, e202216047 (2023).

82. Chen, H. *et al.* From Biomass to a Renewable LiXC₆O₆ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. *ChemSusChem* **1**, 348–355 (2008).
83. Bernard, L. *et al.* Influence of Polymorphism on the Electrochemical Behavior of Dilithium (2,3-Dilithium-oxy)-terephthalate vs. Li. *Inorganics* **10**, 62 (2022).
84. E. Lakraychi, A. *et al.* An air-stable lithiated cathode material based on a 1,4-benzenedisulfonate backbone for organic Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 19182–19189 (2018).
85. Jouhara, A. *et al.* Raising the redox potential in carboxyphenolate-based positive organic materials via cation substitution. *Nat Commun* **9**, 4401 (2018).
86. Jouhara, A. *et al.* Tuning the Chemistry of Organonitrogen Compounds for Promoting All-Organic Anionic Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 15680–15684 (2019).
87. Fujihara, Y. *et al.* Electrical Conductivity-Relay between Organic Charge-Transfer and Radical Salts toward Conductive Additive-Free Rechargeable Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 25748–25755 (2020).
88. Yuge, R. *et al.* Fabrication of TTF–TCNQ Charge-Transfer Complex Self-Assembled Monolayers: Comparison between the Coadsorption Method and the Layer-by-Layer Adsorption Method. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6894–6901 (2002).
89. Shaw, S. J., Marken, F. & Bond, A. M. Detection of new features associated with the oxidation of microcrystalline tetrathiafulvalene attached to gold electrodes by the simultaneous application of electrochemical and quartz crystal microbalance techniques. *Electroanalysis* **8**, 732–741 (1996).
90. Scott, B. A., La Placa, S. J., Torrance, J. B., Silverman, B. D. & Welber, B. The crystal chemistry of organic metals. Composition, structure, and stability in the tetrathiafulvalinium-halide systems. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6631–6639 (1977).
91. Murata, T. *et al.* Rechargeable Batteries with 100% Cathode Active Materials—Conductive Vapor-Deposited Films of a Stable Organic Neutral Radical. *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 1218–1225 (2022).
92. Ito, H., Murata, T., Fujisaki, M., Tsuji, R. & Morita, Y. High Capacity and Energy Density Organic Lithium-Ion Battery Based on Buckypaper with Stable π -Radical. *ChemSusChem* **14**, 1377–1387 (2021).
93. Malenfant, P. R. L. *et al.* *N*-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2517–2519 (2002).
94. Hesse, H. C. *et al.* Discotic materials for organic solar cells: Effects of chemical structure on assembly and performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 560–567 (2010).
95. Discotic Liquid Crystals | Chemical Reviews.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.
96. 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* **1**, 6366–6372 (2013).
97. Iordache, A. *et al.* From an Enhanced Understanding to Commercially Viable Electrodes: The Case of PTCLi₄ as Sustainable Organic Lithium-Ion Anode Material. *Advanced Sustainable Systems* **1**, 1600032 (2017).
98. Fédèle, L., Sauvage, F. & Bécuwe, M. Impact of Aromatic Extension on the Electrochemical Properties of Lithium Carboxylates As Negative Organic Electrode for Lithium-Ion Battery. *Meet. Abstr.* **MA2015-01**, 345 (2015).

99. Iordache, A. *et al.* From an Enhanced Understanding to Commercially Viable Electrodes: The Case of PTCLi₄ as Sustainable Organic Lithium-Ion Anode Material. *Advanced Sustainable Systems* **1**, 1600032 (2017).
100. Handa, N. V., Mendoza, K. D. & Shirtcliff, L. D. Syntheses and Properties of 1,6 and 1,7 Perylene Diimides and Tetracarboxylic Dianhydrides. *Org. Lett.* **13**, 4724–4727 (2011).
101. Wei, T., Jung, J. H. & Scott, T. F. Dynamic Covalent Assembly of Peptoid-Based Ladder Oligomers by Vernier Templating. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 16196–16202 (2015).
102. Zhanpeisov, N. U., Nishio, S. & Fukumura, H. Density functional theory study of vibrational properties of the 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecule: IR, Raman, and UV-vis spectra. *International Journal of Quantum Chemistry* **105**, 368–375 (2005).
103. Tilmann, R. *et al.* Highly Selective Non-Covalent On-Chip Functionalization of Layered Materials. *Advanced Electronic Materials* **7**, 2000564 (2021).
104. Langhals, H. Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability. Novel Developments in Perylene Dye Chemistry. *HETEROCYCLES* **40**, 477 (1995).
105. Yasuda, T. & Sakamoto, K. Influence of the alkyl chain lengths in perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) derivatives on the photovoltaic properties of planar organic solar cells. *Organic Electronics* **62**, 429–433 (2018).
106. Graser, F. & Hädicke, E. Kristallstruktur und Farbe bei Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-Pigmenten. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994–2011 (1980).
107. Zhu, Z. & Chen, J. Review—Advanced Carbon-Supported Organic Electrode Materials for Lithium (Sodium)-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2393–A2405 (2015).
108. Kurpanik, A. *et al.* Diels–Alder Cycloaddition to the Bay Region of Perylene and Its Derivatives as an Attractive Strategy for PAH Core Expansion: Theoretical and Practical Aspects. *Molecules* **25**, 5373 (2020).
109. Mallakpour, S. & Rafiee, Z. A Novel One-Pot Synthesis of 4-Substituted 1,2,4-Triazolidine-3,5-diones. *Synlett* **2007**, 1255–1256 (2007).
110. Zolfigol, M. A. *et al.* The first report on the catalytic oxidation of urazoles to their corresponding triazolinediones via in situ catalytic generation of Br⁺ using periodic acid or oxone®/KBr system. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **270**, 219–224 (2007).
111. Do, J. Y. & Jang, B. The efficient synthesis of N-fused coronene analogs and a related polyimide with near-infrared absorption. *Polym J* **45**, 1177–1182 (2013).
112. Choi, M. & Do, J. Y. Synthesis of perylene dianhydride-incorporated main chain polyimides and sequential structural transformation through a dipolar cycloaddition. *Reactive and Functional Polymers* **84**, 37–44 (2014).
113. Wicklein, A., Lang, A., Muth, M. & Thelakkat, M. Swallow-Tail Substituted Liquid Crystalline Perylene Bisimides: Synthesis and Thermotropic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14442–14453 (2009).
114. 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* **9**, 15631–15637 (2017).
115. Viswanath, L. C. K. *et al.* Alkyl- and aryl-substituted benzo[ghi]perylene triimides: Synthesis, characterization and comparison of electrochemical and spectroscopic properties. *Dyes and Pigments* **134**, 453–458 (2016).
116. Jiang, W. *et al.* Localization/Delocalization of Charges in Bay-Linked Perylene Bisimides. *Chemistry – A European Journal* **18**, 6764–6775 (2012).

117. Perrin, L. & Hudhomme, P. Synthesis, Electrochemical and Optical Absorption Properties of New Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and Perylene-3,4:9,10-bis(benzimidazole) Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, 5427–5440 (2011).
118. Qian, H., Wang, Z., Yue, W. & Zhu, D. Exceptional Coupling of Tetrachloroperylene Bisimide: Combination of Ullmann Reaction and C–H Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10664–10665 (2007).
119. Zhen, Y., Wang, C. & Wang, Z. Tetrachloro-tetra(perylene bisimides): an approach towards N-type graphenenanoribbons. *Chem. Commun.* **46**, 1926–1928 (2010).
120. Zhen, Y. *et al.* Chiral nanoribbons based on doubly-linked oligo-perylene bisimides. *Chem. Commun.* **46**, 6078–6080 (2010).
121. Lu, X. *et al.* A Ligand-free Copper-promoted Dimerization of Perylene Bisimide by Aromatic C–C Homocoupling and C–H Activation. *Asian Journal of Organic Chemistry* **2**, 558–560 (2013).
122. Chen, Z., Debije, M. G., Debaerdemaeker, T., Osswald, P. & Würthner, F. Tetrachloro-substituted Perylene Bisimide Dyes as Promising n-Type Organic Semiconductors: Studies on Structural, Electrochemical and Charge Transport Properties. *ChemPhysChem* **5**, 137–140 (2004).
123. Li, L. *et al.* Building stable small molecule imide cathodes toward ultralong-life aqueous zinc-organic batteries. *Chemical Engineering Journal* **465**, 142824 (2023).
124. Xue, N., Chen, K., Liu, G., Wang, Z. & Jiang, W. Molecular Engineering of Rylene Diimides via Sila-Annulation Toward High-Mobility Organic Semiconductors. *Small* e2307875 (2023) doi:10.1002/sml.202307875.
125. Sorrentino, R. *et al.* An N-type Naphthalene Diimide Ionene Polymer as Cathode Interlayer for Organic Solar Cells. *Energies* **14**, 454 (2021).
126. Hu, Y. *et al.* Facile Approach to Perylenemonoimide with Short Side Chains for Nonfullerene Solar Cells. *J. Org. Chem.* **82**, 5926–5931 (2017).
127. Geerts, Y. *et al.* Quaterrylenebis(dicarboximide)s: near infrared absorbing and emitting dyes. *J. Mater. Chem.* **8**, 2357–2369 (1998).
128. Langhals, H., Büttner, J. & Blanke, P. A Two-Step Synthesis of Quarterrylene Bisimides: Application of the ‘Green Route’ Method. *Synthesis* **2005**, 364–366 (2005).
129. Rajesh, M., Dolhem, F., Davoisne, C. & Becuwe, M. Reversible Anion Insertion in Molecular Phenothiazine-Based Redox-Active Positive Material for Organic Ion Batteries. *ChemSusChem* **13**, 2364–2370 (2020).
130. Takahashi, M., Suzuki, Y., Ichihashi, Y., Yamashita, M. & Kawai, H. 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diazadibenzo[*cd,lm*]perylens: synthesis of reduced perylene bisimide analogues. *Tetrahedron Letters* **48**, 357–359 (2007).
131. Wang, M., Xiao, F.-N., Wang, K., Wang, F.-B. & Xia, X.-H. Electric field driven protonation/deprotonation of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid immobilized on graphene sheets via π – π stacking. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **688**, 304–307 (2013).
132. Guo, J., Abdinejad, M., Farzi, A., Salehi, M. & Seifitokaldani, A. Effective electro-oxidation of hydroxymethylfurfural using the electrografted immobilized aminoxyl radical. *Energy Adv.* **2**, 877–885 (2023).
133. Wei, T., Jung, J. H. & Scott, T. F. Dynamic Covalent Assembly of Peptoid-Based Ladder Oligomers by Vernier Templating. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 16196–16202 (2015).
134. Vlaminck, L., Voorde, B. V. de & Prez, F. E. D. Sustainable synthesis routes towards urazole compounds. *Green Chem.* **19**, 5659–5664 (2017).

Abréviations

ACV : Analyse du Cycle de Vie

GES : Gaz à effet de serre

NMC : Nickel Manganèse Cobalt

PCs : Polymères semi-conducteurs

PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

ORB : Organic Radical Battery

PTMA : poly 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate

TEMPO : (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

DPPH : Diphenylpicrylhydrazyl

PROXYL : 2,2,5,5-tétraméthyl-3-pyrrolin-1-oxyle

TETD : tetraethyl thiuram disulfide

TTF : tétrathiofulvalène

3Q : Triquinoxalinylenes

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

DRX : Diffraction des Rayons X

DFT : Density Functional Theory

COF : Covalent Organic Framework

LTO : Lithium Titane Oxide

BBQ : 2,2'-bis-*p*-benzoquinone

BQ : benzoquinone

AQ : 9,10-anthraquinone

PT : 5,7,12,14-pentacenetetrone

LUMO : lowest unoccupied molecular orbital

HOMO : highest occupied molecular orbital

BDTD : benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-4,8-dione

BFFD : benzofuro[5,6-*b*]furan-4,8-dione

PID : pyrido[3,4-*g*]isoquinoline-5,10-dione

PTCDA : dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique

NTCDA : 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride

Liste des abréviations

NAD : 1,8-naphthalic anhydride

SAD : Succinic anhydride

Li₂-BDP : dilithium BenzeneDiPropiolate

Li₂TP : TéréPhtalate de dilithium

BPTI : Bis Pérylène TriImide

NDI : Naphtalène DiImide

PDI : Pérylène DiImide

TDI : Terryène diimide

P14AQ : Poly-1,4-anthraquinone

PMDA : Pyromélitique dianhydride

H₄-p-DHT : 2,5-dihydroxyterephthalic acide

Li₂-DAnT : 2,-5-(dianilino)téréphtalate de dilithium

PANI : PolyAniline

TCNQ : TetraCyano-p-quinodimethane

MCC : Mixed Couple Cristals

TOT : 4,8,12-trioxotriangulène

CVD : Chemical Vapor Deposition

OFET : Organic Field Effect Transistor

Li₄PTC : tetra-lithium Pérylène-3,4,9,10-TetraCarboxylate.

MWNCT : Multi-walled carbon nanotubes

FTIR : Fourier-transform infrared spectroscopy

ASAP : Atmospheric Solids Analysis Probe

GCPL : Galvanostatic cycling with potential limitation

DMC : DiMéthyle Carbonate

EC : Carbonate d'Ethyle

GITT : Galvanostatic Intermittent Titration Technique

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

QDI : Quaterryène DiImide

DPDI : DiPérylène DiImide

PTI : Pérylène TriImide

Liste des abréviations

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

EDTA-4Na⁺ : Tetrasodium Ethylenediaminetetraacetate

Résumé

Dans un contexte de transition énergétique, la demande de dispositif de stockage de l'énergie s'est considérablement accrue. La batterie à ions lithium est devenue un acteur emblématique de la transition énergétique. Toutefois, les électrodes constitutives de ces dernières sont exclusivement composées d'éléments métalliques et donc non renouvelables. Afin de rendre la transition énergétique pérenne, il est nécessaire de développer de nouvelles technologies moins impactantes et moins coûteuses environnementalement parlant. Les électrodes organiques ont fait l'objet de nombreuses recherches et semblent être une alternative intéressante pour parvenir à cet objectif. Toutefois, un frein reste à lever : la faible conductivité électrique des matériaux organiques. Ce problème induit la nécessité d'ajouter de grandes quantités d'additif conducteur au sein de l'électrode, diminuant sa densité énergétique. Cette thèse a eu pour objectif de développer un nouveau type de matériaux organiques d'électrodes pouvant surmonter cette difficulté. Notre première piste de recherche s'est portée sur les pérylènes diimide (PDI), dont leurs cœurs polyaromatiques induisent une conformation planaire à la molécule. Cette propriété permet à ce type de molécules de « s'auto-assembler » sous la forme d'un matériau colonnaire par le biais de fortes interactions π,π . Cette organisation dote le matériau de propriétés semi-conductrices. Le premier chapitre de cette thèse a été marqué par la synthèse d'une large gamme de PDI et l'étude de leurs propriétés électrochimiques en configuration demi-pile. Par la suite, une étude approfondie de la réactivité électrochimique du meilleur candidat a été menée par diverses méthodes de caractérisation (Microscopie électronique, infrarouge, diffractions aux rayons X, ...) afin de comprendre le mécanisme électrochimique de ce matériau pendant un cycle de charge/décharge. Il a été observé que la réduction du matériau engendre un phénomène de déstructuration de l'empilement colonnaire du matériau induisant une perte progressive de la conductivité électronique. Sur cette base, deux grands axes se sont ouverts, l'augmentation de la taille du cœur et l'externalisation de fonction électroactive. Le troisième chapitre traite de l'élargissement du cœur polyaromatique avec 4 nouvelles cibles moléculaires pouvant présenter des propriétés intéressantes. Ce chapitre y décrit leurs synthèses ainsi que les résultats électrochimiques préliminaires obtenus. Enfin le dernier chapitre porte sur l'externalisation des fonctions électroactives en dehors du cœur de pérylène à travers deux approches. La première consiste à conserver la structure du PDI avec une substitution TEMPO permettant de travailler à haut potentiel et ainsi ne pas affecter les fonctions imides liées au cœur. La seconde est la création d'une plateforme moléculaire à partir d'un cœur de pérylène présentant des extrémités

chlorées pouvant être modifiées par l'ajout de molécule organique électroactive déjà présentent dans la littérature.

Abstract

In a context of energy transition, the demand for energy storage devices has increased considerably. The lithium-ion battery has become an emblematic player in the energy transition. However, the constituent electrodes of the latter are exclusively composed of metallic elements and therefore non-renewable. In order to make the energy transition sustainable, it is necessary to develop new technologies that are less impactful and less costly environmentally speaking. Organic electrodes have been the subject of much research and seem to be an interesting alternative to achieve this objective. However, an obstacle remains to be removed: the low electrical conductivity of organic materials. This problem induces the need to add large quantities of conductive additive within the electrode, reducing its energy density. This thesis aimed to develop a new type of organic electrode materials that could overcome this difficulty. Our first line of research focused on perylene diimide (PDI), whose polyaromatic cores induce a planar conformation to the molecule. This property allows this type of molecules to “self-assemble” in the form of a columnar material through strong π,π interactions. This organization endows the material with semiconductor properties. The first chapter of this thesis was marked by the synthesis of a wide range of PDIs and the study of their electrochemical properties in half-cell configuration. Subsequently, an in-depth study of the electrochemical reactivity of the best candidate was carried out by various characterization methods (electron microscopy, infrared, X-ray diffractions, etc.) in order to understand the electrochemical mechanism of this material during a charge/discharge cycle. It was observed that the reduction of the material generates a phenomenon of destructuring of the columnar stack of the material, inducing a progressive loss of electronic conductivity. On this basis, two main axes have opened up, the increase in the size of the core and the externalization of electroactive function. The third chapter deals with the enlargement of the polyaromatic core with 4 new molecular targets that may present interesting properties. This chapter describes their syntheses as well as the preliminary electrochemical results obtained. Finally, the last chapter focuses on the externalization of electroactive functions outside the perylene core through two approaches. The first consists of retaining the structure of the PDI with a TEMPO substitution allowing it to work at high potential and thus not affect the imide functions linked to the heart. The second is the creation of a molecular platform from a perylene core with chlorinated ends that can be modified by the addition of electroactive organic molecules already present in the literature.