

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE POLYMÈRES REDOX CONDUCTEURS COMME MATÉRIAUX DE CATHODE
POUR DES BATTERIES AU LITHIUM

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAITRISE EN CHIMIE

PAR

LOVELINE DOMINGUE

DÉCEMBRE 2023

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mon directeur de recherche, le Professeur Ali Nazemi pour la confiance qu'il m'a accordé de faire partie de son équipe. Je le remercie pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son support constant.

Je remercie mon codirecteur de recherche le Professeur Steen Schougaard pour sa confiance. Je le remercie de m'avoir accompagné durant ce parcours. Je suis reconnaissante de l'avoir eu comme codirecteur.

J'adresse des remerciements spéciaux à mes parents Aline et Rolland, car ils ont toujours cru en moi. Ils peuvent être certains que je leur renverrai l'ascenseur au moment opportun. Je remercie également mon frère, ma sœur, mon époux, mes tantes, mes oncles, mon beau-frère, mes cousins et cousines, mes parrains et marraines ainsi que mon neveu.

Je remercie, sans distinctions, mes collègues du laboratoire Nazemi ainsi que ceux du laboratoire Schougaard. Je remercie également mes collègues de bureau : Ahmad, Asshala et Rebecca. Merci à tous ceux qui ont rendu mes journées uniques et agréables.

Je remercie tous mes enseignants du baccalauréat ainsi que les techniciennes Jacqueline Tieu, Marie-Claude Guiguère et Isabelle Cloutier. Les responsables du magasin Luc Arsenault et Chantal Soucy méritent toute ma gratitude. Des remerciements spéciaux à Alexandre Arnold, Gwénael Chamoulaud et Galyna Shul pour leurs précieux conseils. Un grand merci à Maziar Jafari de m'avoir grandement aidé pour les mesures sur le microscope à force atomique.

Je veux remercier les professeurs qui ont accepté de corriger ma mémoire.

Et pour finir, je veux remercier Dieu de m'avoir accompagné durant ce parcours.

DÉDICACE

À ma fille Esther

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES SCHÉMAS	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	xi
RÉSUMÉ.....	xvi
ABSTRACT	xvii
CHAPITRE I - MATÉRIAUX ORGANIQUES POUR LE STOCKAGE D'ÉNERGIE	1
1.1 Le stockage d'énergie.....	1
1.2 Composition et fonctionnement d'une batterie.....	2
1.3 Propriétés d'une batterie.....	4
1.4 Les batteries rechargeables	6
1.4.1 La batterie plomb-acide.....	7
1.4.2 La batterie Ni-Cd.....	8
1.4.3 La batterie Ni-MH	8
1.4.4 La batterie Li-ion	9
1.5 Les cathodes conventionnelles pour la batterie Li-ion	10
1.6 Les matériaux de cathode organique pour les batteries Li-ion	12
1.6.1 Les polymères conducteurs comme matériau de cathode.....	14
1.6.2 Les polymères radicaux comme matériau de cathode	14
1.6.3 Les carbonyles comme matériau de cathode	15
1.7 Introduction aux matériaux polymériques conducteurs	17
1.7.1 Polyaniline.....	19
1.7.2 Polypyrolle	20
1.7.3 Polythiophène.....	21
1.8 Propriétés électroniques des polymères conjugués	21
1.9 La Synthèse des matériaux conjugués	24
1.9.1 Oxydation électrochimique.....	24
1.9.2 Oxydation chimique.....	24
1.9.3 Métathèse de Grignard.....	26
1.9.4 Couplage de Stille.....	26

1.10 Développement de PEDOT:PSS.....	27
1.11 Objectif.....	29
CHAPITRE 2 MISE AU POINT D'UN FILM REDOX ORGANIQUE ET FLEXIBLE	30
2.1 Synthèse du copolymère de poly(catéchol- <i>r</i> -styrènesulfonate).....	31
2.2 Synthèse du copolymère naphthoquinone.....	36
2.3 Détermination de la masse moléculaire	40
2.4 Formation du matériau composite	41
2.4.1 Oxydation chimique en phase vapeur	41
2.4.2 Oxydation chimique en solution	43
2.5 Formation du film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone.....	44
2.6 Caractérisation du film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone	46
2.6.1 Analyse thermogravimétrique	46
2.6.2 Analyse morphologique	47
2.6.3 Analyse des propriétés mécaniques	48
2.6.4 Analyse de la cristallinité	50
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	53
ANNEXE A	55
BIBLIOGRAPHIE.....	lxxi

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Portrait de la consommation énergétique aux États-Unis par source d'énergie en 2021. Figure tirée de la référence 8.	2
Figure 2. Fonctionnement typique d'une batterie en mode décharge. Figure tirée de la référence 15.	3
Figure 3. Illustration schématique des différentes configurations de batteries rechargeable: A, pile bouton, B, cellule cylindrique, C, cellule prismatique et D, cellule de poche. Figure tirée de la référence 6. ...	4
Figure 4. Structure de moléculaire de quinone simple, a) benzoquinone , b) naphtoquinone , c) anthraquinone.	17
Figure 5. Structure chimique de différents polymères conjugués.	19
Figure 6. Structure chimique de PANI à différent état d'oxydation.....	20
Figure 7. Image de bande différenciant un isolant d'un semiconducteur et d'un métal. Figure tirée de la référence 7.	22
Figure 8. Diagramme schématique de la bande interdite du modèle non dopé dans les configurations sans charge, avec charge positive et négative. Figure tirée de la référence 70.....	23
Figure 9. Structure de PEDOT:PSS.	28
Figure 10. Structure protégée du copolymère poly(catéchol- <i>r</i> -styrènesulfonate).....	35
Figure 11. Dépôt du mélange PSS- <i>r</i> -polyquinone et tosylate de fer sur un substrat en aluminium (à gauche) et formation du film composite de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone (à droite).	43
Figure 12. Formation du film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone.	45
Figure 13. Structure des agents tensioactifs ; a) Zonyl Fs-300, b) Triton X-100.....	46
Figure 14. Analyse thermogravimétrique du film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone.	47
Figure 15. Morphologie de surface du film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone à différent grossissement.	48
Figure 16. Topographie et propriétés mécaniques de film de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone déterminés par microscopie à force atomique (AFM)	49
Figure 17. Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des films de PEDOT:PSS- <i>r</i> -polyquinone (trait noir) et de PEDOT:PSS commercial (trait rouge).....	51

Figure 18. Illustration d'un film mince de PEDOT:PSS avec un agent tensioactif illustrant l'empilement moléculaire du PEDOT en nanofibrilles. Figure tirée de la référence 124. 52

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1. Oxydation et réduction du PTMA.	15
Schéma 2. Mécanisme d'oxydoréduction électrochimique des polyimides à base de pyromellitique dianhydride.	16
Schéma 3. Mécanisme d'oxydation du pyrrole.	25
Schéma 4. Polymérisation du 3-hexylthiophène par la métathèse de GRIM.	26
Schéma 5. Synthèse du 3,4-dibenzyloxybenzaldéhyde.	31
Schéma 6. Formation de l'ylure de phosphore.	32
Schéma 7. Formation du 3,4-dibenzyloxystyrène.	32
Schéma 8. Initiation des monomères de catéchol et de styrène sulfonate par l'AIBN.	33
Schéma 9. Étape de propagation menant à l'obtention du copolymère poly(catéchol- <i>r</i> -styrènesulfonate).	34
Schéma 10. Déprotection du groupement benzylique par le thioanisole en milieu acide.	36
Schéma 11. Synthèse du naphthohydroquinone.	36
Schéma 12. Synthèse du 1,4-diméthoxynaphtalène.	37
Schéma 13. Mécanisme de la formylation de Vilsmeier menant à la formation du 1,4-diméthoxy-2-naphthalenecarboxaldéhyde.	38
Schéma 14. Synthèse du 2-vinyl-1,4-diméthoxynaphtalène.	39
Schéma 15. Synthèse du copolymère protégé de PSS- <i>r</i> -polynaphtoquinone.	39
Schéma 16. Déprotection du copolymère de PSS- <i>r</i> -polynaphtoquinone.	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques de quatre batteries rechargeables commercialisées. Les informations de la table sont tirées de la référence 6.....	7
Tableau 2. Mesure des masses moléculaires moyenne en nombre de polymères formés à partir de différentes concentrations monomères.....	40

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AFM	Microscopie à force atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AlEt ₃	Triéthyle d'aluminium
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
CB	Bande de conduction
CE	Efficacité coulombique
Cd	Cadmium
cm	Centimètre
Co	Cobalt
CVD	Déposition chimique en phase vapeur
\mathcal{D}	Indice de dispersité
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EDOT	3,4-ethylènedioxythiophène
E _g	Bande interdite

GRIM	Métathèse de Grignard
h	Heure
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
KOH	Hydroxyde de potassium
LCO	Dioxyde de cobalt et de lithium
LFP	Lithium fer phosphate
Li-ion	Lithium-ion
LMO	Dioxyde de manganèse et de lithium
LNO	Dioxyde de nickel et de lithium
LUMO	Orbitale moléculaire non-occupé la plus basse en énergie
M	Masse moléculaire en g mol ⁻¹ ou molarité en mol L ⁻¹
Mn	Manganèse
<i>M_n</i>	Masse moléculaire moyenne en nombre de chaînes en g mol ⁻¹
<i>M_w</i>	Masse moléculaire moyenne par masse de chaînes en g mol ⁻¹
NCA	Dioxyde de nickel cobalt aluminium et de lithium

Ni-Cd	Nickel-cadmium
Ni-MH	Nickel-hydrure de métal
NiO(OH)	Oxyhydroxyde de nickel
nm	Nanomètre
NMC	Dioxyde de nickel manganèse cobalt et de lithium
NTC	Nanotubes de carbone
PA	Polyacétylène
PANI	Polyaniline
Pb	Plomb
PbO ₂	Oxyde de plomb
Pd	Palladium
PEDOT	Poly (3,4-ethylènedioxythiophène)
pH	Potentiel d'hydrogène
PMMA	Polymétacrylate de méthyle
Ppy	Polypyrrole
PROXYL	2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine- 1-oxyle

PTh	Polythiophène
PTMA	Poly (2,2,6,6-tétraméthyl-piperidinyloxy-4-yl méthacrylate)
PTVE	Poly (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl-1-oxyl éther vinylique)
PSS	Acide polystyrène sulfonique
Q	Capacité théorique en mAh g ⁻¹
RAFT	Polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible
RAP	Polymère redox-actif
RI	Indice de réfraction
S	Mesure de conductivité en siemens
SEM	Microscopie électronique à balayage
Sn	Étain
S _N 2	Substitution nucléophile bimoléculaire
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridine- 1-oxyle
TFA	Acide trifluoroacétique
TGA	Analyse thermogravimétrique
TiCl ₃	Trichlorure de titane

V	Volt
VB	Bande de valence
XRD	Diffraction au rayon X

RÉSUMÉ

Les dispositifs de stockage électrochimique ont pour objectif d'emmagasiner de l'énergie afin qu'il soit utilisable au besoin. Les dispositifs actuellement commercialisés sont à base de métaux. Les matériaux à base métalliques, selon leur nature, peuvent être rares, coûteux et parfois toxiques. Des matériaux de stockage organiques sont en cours de développement. Certains matériaux organiques sont des conducteurs électroniques, alors que d'autres, dites redox actifs, peuvent emmagasiner des charges, mais ne sont ni conducteur ionique ni électronique. Ces composés organiques simples peuvent être convertis en polymères. Ils auront ainsi l'avantage d'être flexibles et de toxicité faible. Le but de ce mémoire est de combiner trois composés organiques en un matériau composite qui est à la fois redox actif, conducteur ionique et électronique. Le composite est présenté sous forme d'un film polymérique facilement manipulable, flexible et organique. Ce film représente un matériau de cathode potentiel pouvant être utilisé dans des batteries de type métal-ion et d'autres applications de l'électronique flexible.

Mots clés : énergie, polymère, film, organique, cathode

ABSTRACT

Electrochemical energy storage devices are designed to store energy for use when needed. The devices currently on the market are metal-based. Metal-based materials, depending on their nature, can be rare, expensive and sometimes toxic. Organic storage materials are currently being developed. Some organic materials are electronic conductors, while others, known as redox-active, can store charges, but are neither ionic nor electronic conductors. Simple organic compounds can be converted into polymers. This will give them the advantage of being flexible, lightweight and of low toxicity. The aim of this thesis is to combine three organic compounds into a composite material that is redox active, ionically conductive and electronically conductive. The composite is presented in the form of an easily handled, flexible and organic polymeric film. The film represents a potential cathode material for use in metal-ion batteries and other flexible electronics applications.

Keywords: energy storage, polymer, film, organic, cathode

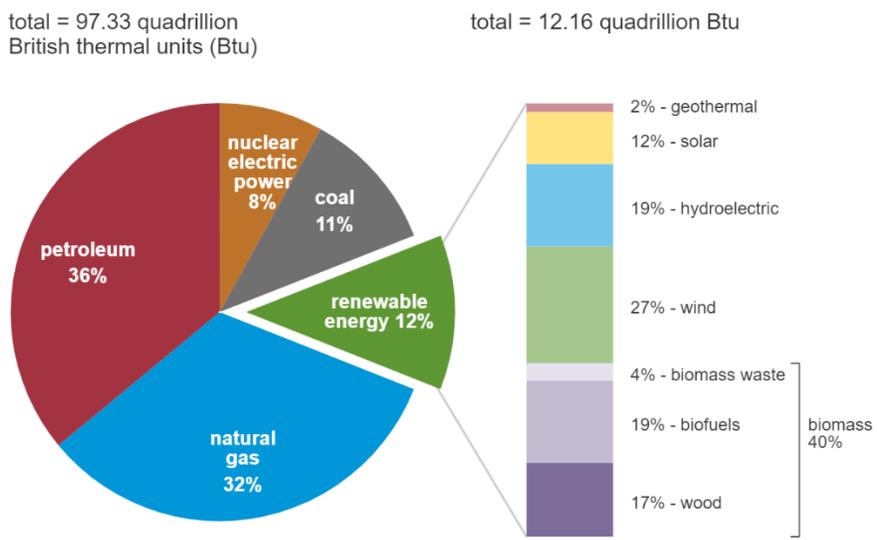
CHAPITRE I - MATÉRIAUX ORGANIQUES POUR LE STOCKAGE D'ÉNERGIE

1.1 Le stockage d'énergie

Pourquoi stocker de l'énergie? L'énergie est utilisée dans plusieurs secteurs de la vie courante : l'industrie alimentaire[1], l'industrie du transport[2], le secteur hospitalier[3, 4], le secteur technologique[5], les dispositifs électroniques portables[6] et beaucoup d'autres. La demande énergétique ne cesse d'augmenter.[1, 4, 5] Cependant, les sources d'énergies les plus utilisées mondialement sont les combustibles fossiles, à savoir, le pétrole, le charbon et le gaz naturel (Figure 1).[7, 8] L'énergie produite à base de combustibles fossiles a l'avantage d'être fiable et peu coûteuse.[9] Cependant, les combustibles fossiles ne sont pas renouvelables et leur utilisation émet des gaz à effet de serre. La combustion du charbon, à elle seule, a contribué à hauteur de 0,3 °C à l'augmentation de 1 °C de la température mondiale.[9] Ce réchauffement climatique affecte la santé humaine, car elle peut provoquer des vagues de chaleur, de la sécheresse, des inondations, une pénurie alimentaire, une baisse de la disponibilité de l'eau et d'autres méfaits.[10] Il y a ainsi une nécessité de vaincre la dépendance aux énergies fossiles. Il existe d'autres sources d'énergie, dites renouvelables, comme l'énergie solaire, hydroélectrique, éolienne, géothermique, la biomasse, etc.[8] Cependant, l'intermittence des sources renouvelables, notamment éoliennes et solaires, constitue un obstacle majeur à leur intégration dans les réseaux électriques.[11] Il faut faire appel aux dispositifs de stockage afin d'emmagasiner l'énergie lorsqu'elle est produite afin de l'utiliser au besoin. Parmi les dispositifs de stockage d'énergie, on peut citer les batteries et les condensateurs. Les batteries ont une densité énergétique élevée. Elles sont généralement utilisées pour des applications qui fournissent l'énergie sur une longue période, et en contrepartie elles exigent beaucoup de temps pour se recharger.[12-14] Les condensateurs, de leur côté, se rechargent et se déchargent rapidement en fournissant beaucoup d'énergie sur une courte durée, donc, ils ont une densité de puissance élevée.[12-14] Cette différence dans le processus de charge-décharge des batteries et des condensateurs provient de leur mécanisme de fonctionnement. Les condensateurs stockent la charge par adsorption des ions de l'électrolyte sur la surface des matériaux de l'électrode. Aucune réaction d'oxydoréduction n'est nécessaire, de sorte que la réponse aux changements de

potentiel est rapide et permet d'obtenir une puissance élevée. Toutefois, la charge étant confinée à la surface, la densité énergétique est inférieure à celle des batteries.[12-14] Dans le cas des batteries, l'énergie est libérée par des réactions chimiques d'oxydation et de réduction des matériaux d'électrodes.[14] Étant donné que ce projet se focalise sur les batteries comme dispositifs de stockage d'énergie, leur composition et leur fonctionnement de base sont détaillés dans la sous-section suivante.

U.S. primary energy consumption by energy source, 2021



Data source: U.S. Energy Information Administration, *Monthly Energy Review*, Table 1.3 and 10.1, April 2022, preliminary data
 Note: Sum of components may not equal 100% because of independent rounding.

Figure 1. Portrait de la consommation énergétique aux États-Unis par source d'énergie en 2021. Figure tirée de la référence 8.

1.2 Composition et fonctionnement d'une batterie

Que contient une batterie ? Peu importe sa forme ou sa taille, quatre éléments sont nécessaires pour la construction d'une batterie, soit deux électrodes, un électrolyte, un séparateur et un circuit externe.[15] Les deux électrodes sont des conducteurs électriques, elles ont différents potentiels chimiques selon leur nature. Lorsqu'elles sont connectées au moyen d'un dispositif externe, les électrons circulent spontanément du potentiel le plus négatif vers le potentiel le plus positif. [16] L'électrode négative est appelée anode, lors de la décharge, elle subit une oxydation, ce qui génère des électrons. L'électrode positive est appelée cathode, lors de la décharge, elle

subit une réduction et récupère les électrons générés par l'anode. Les ions sont transportés à travers l'électrolyte, ce qui maintient l'équilibre des charges et l'énergie électrique peut être captés par le circuit externe.[16, 17] L'électrolyte doit avoir une bonne conductivité ionique, mais ne doit pas être conducteur électronique, car cela provoquerait des courts-circuits internes.[17] En ce qui concerne le séparateur, il permet de séparer physiquement les électrodes afin d'empêcher un passage direct des électrons de l'anode à la cathode, cela provoquerait un court-circuit. [15] La Figure 2 représente une batterie typique en mode décharge.[15]

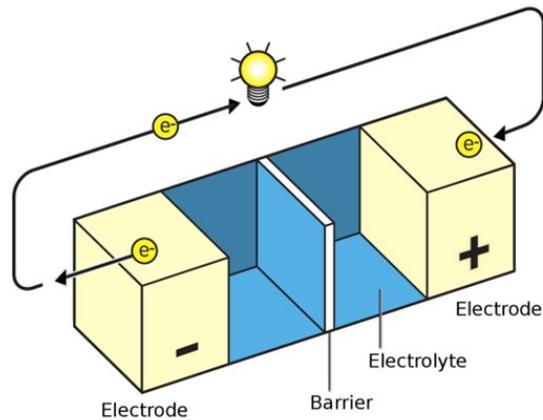


Figure 2. Fonctionnement typique d'une batterie en mode décharge. Figure tirée de la référence 15.

Il existe deux sortes de batteries, les batteries primaires et les batteries secondaires.[18] Les réactions d'oxydoréduction ne sont pas réversibles pour les batteries primaires, ils sont à usage unique.[17] Pour les batteries secondaires, les réactions d'oxydoréduction sont réversibles et une tension plus élevée appliquée dans la direction opposée de celui de décharge peut entraîner la recharge de la batterie. [18] Les batteries rechargeables adoptent souvent quatre types de forme, à savoir en forme de pièce de monnaie, les piles cylindriques, les piles prismatiques et les piles en forme de poche (Figure 3).[6] Les performances requises pour qu'une batterie alimente une montre sont différentes de celles requises pour alimenter une voiture. Les différentes propriétés qui distinguent les batteries entre elles sont discutées dans la prochaine section.

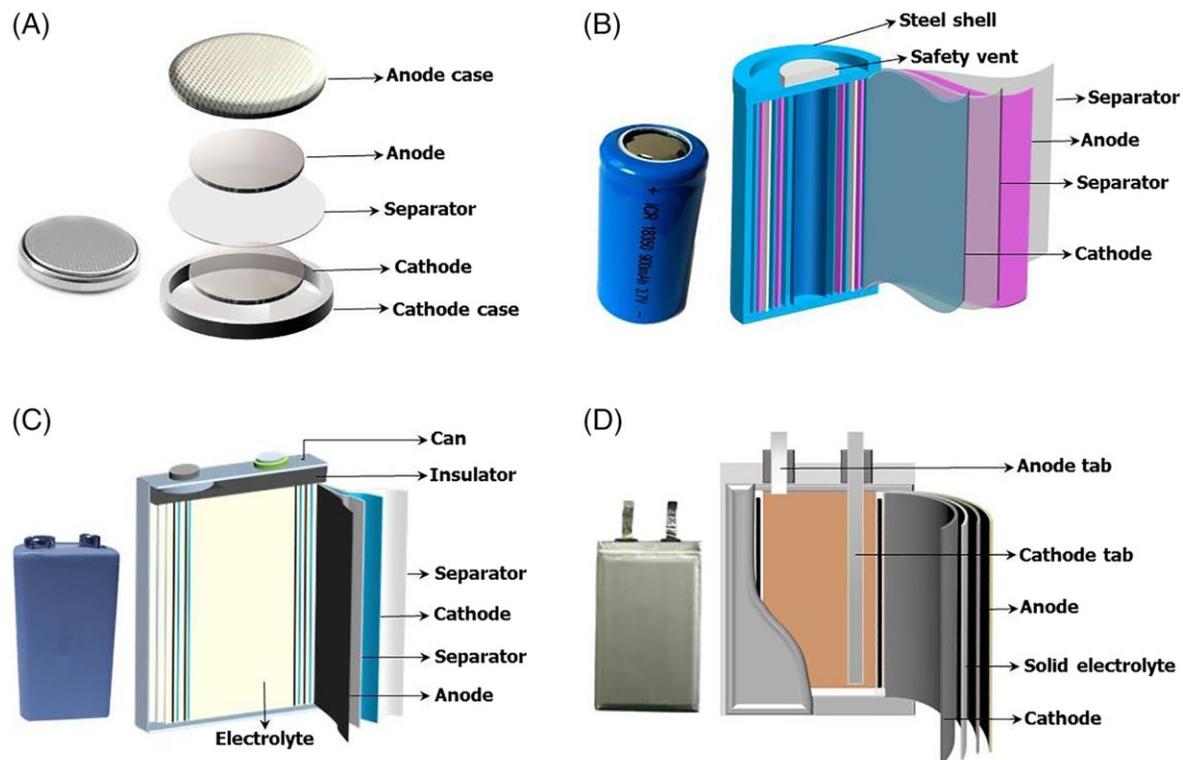


Figure 3. Illustration schématique des différentes configurations de batteries rechargeable: A, pile bouton, B, cellule cylindrique, C, cellule prismatique et D, cellule de poche. Figure tirée de la référence 6.

1.3 Propriétés d'une batterie

Qu'est-ce qui différencie une batterie d'une autre? Les batteries se distinguent par leur potentiel standard de cellule, leur énergie spécifique, leur capacité théorique, leur efficacité coulombique, leur durabilité, leur densité énergétique, etc. Le potentiel d'une cellule est déterminé par la nature des matériaux de cathodes et d'anodes. [17] Elle est exprimée en volt (V) et est calculé à partir du potentiel de réduction des électrodes respectives (**Équation 1**). Pour déterminer le potentiel de chaque électrode aussi appelé potentiel de demi-cellule, une référence est définie.[19] Il a été décidé arbitrairement que le potentiel de l'électrode d'hydrogène dans une solution acide 1M devait être égal à 0 V à une température de 25 °C et à une pression de 101,3 kPa.[19] Ces conditions sont dites standards. [19] Le potentiel d'électrode de la référence étant fixée, la mesure de la tension de la cellule permet de calculer le potentiel de la seconde électrode

à l'aide de l'équation 1. Cela permet de construire une échelle de potentiel de réduction d'électrode relatif à la référence.[17] Lorsqu'on associe deux électrodes, celle ayant le potentiel de réduction le plus élevée correspond à la cathode et celle ayant le potentiel de réduction la plus faible à l'anode. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode correspond à la tension de la cellule. [19]

$$\text{Tension de la cellule (V)} = \text{potentiel de la cathode} - \text{potentiel de l'anode}$$

Équation 1. Calcul du potentiel standard d'une batterie.

Le potentiel de la cellule permettra de calculer la quantité maximale d'énergie qu'elle peut contenir, c'est-à-dire son énergie spécifique. Plus le potentiel de cellule est élevé, plus l'énergie spécifique sera élevée (Équation 2).[17]

$$\text{Énergie spécifique (Wh/kg)} = \text{capacité (Ah/kg)} \times \text{potentiel (V)}$$

Équation 2. Calcul de l'énergie spécifique d'une cellule.

Afin de calculer l'énergie spécifique, il faut une valeur de capacité. La capacité théorique d'une cellule est déterminée par la quantité de matériaux actifs dans la cellule. Elle se traduit par la quantité d'électricité que peut stocker un gramme de matériaux actifs de la batterie. La capacité théorique est définie en termes de coulombs ou d'ampères-heure. Il est possible de calculer la capacité théorique avec la formule $Q = nF.M^{-1}$ où n représente le nombre d'électrons échangés par unité de formule, F représente la constante de Faraday soit $96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$ et M représente la masse molaire en g.mol^{-1} du matériau redox-actif [17]. La capacité peut être exprimée de deux manières, en poids ou en volume. Lorsque la capacité de la batterie est exprimée en poids (Wh/kg), le terme énergie spécifique ou densité énergétique est utilisé. Lorsque la capacité est exprimée en volume (Wh/l), les termes densité énergétique ou densité énergétique volumétrique sont utilisés.[17] Un autre facteur important est l'efficacité coulombique de la batterie (CE). C'est le rapport entre la quantité de charge électrique accumulée durant la charge qui est récupéré

durant la décharge (**Équation 3**). La quantité de charge nécessaire pour charger une batterie est toujours supérieure à la quantité de charge qu'elle va libérer. Cela est dû à des réactions secondaires pouvant avoir lieu dans la cellule.[19]

$$CE = \frac{Q_{décharge}}{Q_{charge}}$$

Équation 3. Calcul de l'efficacité coulombique d'une cellule.

L'efficacité coulombique dépend de plusieurs paramètres tels que la température, l'épaisseur des électrodes, la porosité du séparateur et l'âge de la cellule et autres.[19] Pour des raisons écologiques et économiques, les batteries avec une bonne durée de vie sont privilégiées. La durée de vie d'une batterie est souvent traduite par sa stabilité au cyclage, c'est-à-dire le nombre de fois dont elle peut être chargée et déchargée avant de perdre 20% de sa capacité initiale. La détérioration des batteries est souvent due à des réactions chimiques secondaires pouvant avoir lieu durant la charge et la décharge, mais aussi durant le stockage.[19] Tous ces facteurs permettent de juger les performances d'une batterie, il existe évidemment plusieurs autres critères pour évaluer les batteries telles que : la sécurité, le coût, la toxicité, le taux de charge maximale, la fiabilité et autres qui ne sont pas discutés dans cette section. [20] Dans la section suivante, une brève comparaison entre les batteries rechargeables les plus utilisés est effectuée. La composition des matériaux de cathodes et d'anodes de ces batteries est mise de l'avant ainsi que leur performance. Les avantages et les inconvénients de chaque système sont aussi discutés.

1.4 Les batteries rechargeables

Les batteries rechargeables actuellement commercialisées sont inorganiques. Les plus utilisées sont : le plomb-acide, le nickel-cadmium (Ni-Cd), le nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et la batterie lithium-ion (Li-ion). Un bref descriptif des avantages et inconvénients reliés à chacun des systèmes est donné dans cette section. Les différentes propriétés de chacune des batteries sont résumées.(**Tableau 1**)[6]

Tableau 1. Caractéristiques de quatre batteries rechargeables commercialisées. Les informations de la table sont tirées de la référence 6.

Caractéristiques	Batterie plomb-acide	Batterie Ni-Cd	Batterie Ni-MH	Batterie Li-ion
Énergie spécifique (Wh kg ⁻¹)	30-50	40-60	60-120	170-250
Densité énergétique (Wh L ⁻¹)	60-110	150-190	140-300	350-700
Potentiel de cellule (V)	2	1,2	1,2	3,7
Cycle de vie (80% de la capacité initiale)	300	1500	1000	500-2000
Autodécharge/mois (%)	5	20	30	< 10
Temps de charge rapide (h)	8-16	1	1-4	1 ou moins
Date de commercialisation	Fin 1800	1950	1990	1991
Toxicité	Élevée	Élevée	Faible	Faible
Température d'opération (°C)	-20 à 60	-40 à 60	-20 à 60	-20 à 60

1.4.1 La batterie plomb-acide

La batterie au plomb est la plus ancienne technologie rechargeable, elle est aussi la batterie la plus utilisée puisqu'elle sert à alimenter la majorité des véhicules routiers.[6, 15] Dans une batterie plomb-acide standard, le plomb (Pb), l'oxyde de plomb (PbO₂) et une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique (H₂SO₄) sont utilisés respectivement comme anode, cathode et électrolyte.[6] La batterie plomb acide a l'avantage d'être de faible coût, possède un faible taux d'autodécharge et a une bonne tolérance aux basses températures.[6] Cependant le plomb est un métal à haute densité, ce qui rend la batterie pesante, elle n'est pas adaptée aux dispositifs électroniques portables.[6] De plus, le plomb est une substance toxique notamment neurotoxique. À des niveaux élevés, le plomb peut endommager tous les organes du corps.[21] D'autres inconvénients de la batterie au plomb sont sa courte durée de vie (300-500 cycles) et sa faible densité énergétique gravimétrique d'environ 40 Wh kg⁻¹. [6] Le potentiel de la cellule est d'environ 2 V et une batterie de voiture typique de 12 V est composée de six cellules connectées en série.[15] Leur processus de recyclage comprend des étapes de fusion au cours de laquelle les batteries sont craquées, lavées, pulvérisées et fondues dans un four. À noter que la fumée est

rejetée dans l'environnement polluant l'air ambiant.[21] Des concentrations de plomb ont été retrouvées dans le sol et dans les dents de lait d'enfants habitant à proximité d'une usine de recyclage du plomb en Californie. Cette usine qui autrefois recyclait environ 11 millions de batteries au plomb par an a dû fermer ses portes en mars 2015 pour des raisons de santé publique.[21]

1.4.2 La batterie Ni-Cd

Les piles Ni-Cd, bien que maintenant considérées comme obsolète, sont utilisées dans les avions, les voitures hybrides et électriques, les appareils électroniques portables, les équipements motorisés, les instruments médicaux et autres applications.[22] Une batterie Ni-Cd se compose généralement de l'oxyhydroxyde de nickel ($\text{NiO}(\text{OH})$) comme cathode, du cadmium (Cd) comme anode et d'une solution alcaline KOH comme électrolyte.[6] La batterie Ni-Cd l'avantage d'être très fiable, abordable, robuste, durable et nécessite peu d'entretien.[17] Le principal désavantage des batteries nickel-cadmium est leur effet mémoire. Cela est causé lorsque la batterie est rechargée sans qu'elle soit complètement déchargée. La batterie va se rappeler de son point initial de décharge et sera complètement déchargée lorsqu'elle l'atteindra à nouveau. Il est possible de reconditionner la batterie en la déchargeant complètement une fois par mois pour éliminer cet effet mémoire.[22, 23] L'autre inconvénient de la batterie Ni-Cd est la toxicité du cadmium. Une élimination inappropriée de cette batterie peut entraîner la pollution des sols et des lacs.[24] La pyrométallurgie est utilisée comme technique de recyclage, ce qui est dangereux pour l'environnement, car une grande partie des vapeurs de métaux est rejetée dans l'atmosphère et contamine des zones éloignées. D'autres techniques de recyclage sont étudiées afin de mieux recycler la batterie Ni-Cd.[24]

1.4.3 La batterie Ni-MH

Pour pallier la toxicité du cadmium, la batterie Ni-MH a fait son entrée sur le marché. [6] En raison de sa densité énergétique plus élevée et d'autres caractéristiques de performance comparables, la batterie Ni-MH remplace la batterie Ni-Cd dans les ordinateurs, les téléphones cellulaires et d'autres applications électroniques grand public.[17] Sa configuration est très similaire à celle de la batterie Ni-Cd. Les deux utilisent les mêmes matériaux de cathode et le même électrolyte, mais

à la place du Cd, un alliage absorbant l'hydrogène est utilisé comme anode.[6] Les batteries Ni-MH ont des anodes présentes sous forme d'alliage de type AB_5 dans lequel A correspond à un composé d'éléments de terres rares tels que le lanthane et le cérium tandis que la partie B est un alliage composé de Ni, Co, Al et Mn.[25] La source d'approvisionnement en terres rares est très limitée, car plus de 90% sont extraites en Chine qui préfère les utiliser à l'interne.[25] Les batteries Ni-MH sont coûteuses à cause du prix élevé du nickel et des matériaux d'anodes.[26] Cependant, elles ont l'avantage d'être durables, ont une densité énergétique élevée, un faible besoin de maintenance et sont durables.[17] En raison de sa forte teneur en métaux précieux, les procédés de recyclage des batteries Ni-MH sont très étudiés et il est possible avec l'hydrométallurgie de récupérer 96% des éléments de terres rares utilisés.[25]

1.4.4 La batterie Li-ion

La batterie Li-ion est la pile rechargeable la plus utilisée de nos jours.[6] Elle sature le marché des électroniques portables[20] et gagne en popularité pour les applications militaires, les véhicules électriques et l'aérospatiale [6]. La batterie Li-ion a une énergie spécifique élevée, un faible taux d'autodécharge, une tension élevée d'environ 3,6 V, requiert peu d'entretien et possède d'excellentes performances de cyclage. [6, 27] En 2019, le prix Nobel en chimie a été attribué à Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino pour le développement des batteries Li-ion.[15] Stanley Whittingham a développé la première batterie Li-insertion avec une cathode de titanium disulfide et une anode de lithium métallique dans les années 70. Cette batterie avait un potentiel de 2V, cependant le lithium métallique était trop réactif et la batterie était trop explosive. Cette explosivité était due à la formation de dendrites de lithium. Les dendrites sont formées lorsque des ions lithium métalliques se déposent de façon non uniforme sur l'anode. Les dendrites peuvent percer le séparateur et entrer en contact avec la cathode provoquant un court-circuit.[15] Par la suite John Goodenough a prédit qu'une cathode à base d'oxyde de métal aurait un plus grand potentiel que celle à base de sulfide. Il assembla une batterie ayant l'oxyde de cobalt comme matériau de cathode et le lithium métallique comme anode. Le potentiel de cette batterie pouvait atteindre 4 V. En 1985, Akira Yoshino créa la première batterie de lithium commercialisable en utilisant la cathode d'oxyde de cobalt et en substituant le lithium métallique à l'anode par du coke de pétrole, un matériau à base de carbone qui permet l'intercalation des

ions lithium.[15] Les défis associés aux piles Li-ion sont la perte de leur capacité et leur durée de vie lorsqu'elles sont stockées à des températures supérieures à 30°C pour une période prolongée.[6] Elles n'ont pas de mécanisme chimique pour gérer la surcharge. Par conséquent, elles utilisent généralement des circuits de gestion et des dispositifs de déconnexion mécaniques pour assurer la protection contre la surdécharge, la surcharge ou la surchauffe.[17] Un autre défi de la batterie lithium ion est l'approvisionnement en matière première à cause de la rareté et de la répartition géopolitique de certain minerai utilisé pour la fabrication de la cathode.[28, 29] Pour ce qui est du recyclage des batteries Li-ion, des processus de calcination et de lixiviation acide sont utilisés, ce qui génère soit des gaz toxiques ou une grande quantité d'eau contaminée qu'il faut par la suite traiter.[29] En conclusion, parmi les batteries actuellement commercialisées, la Li-ion possède la densité énergétique, l'énergie spécifique la plus élevée, le potentiel de cellule le plus élevé et le plus long cycle de vie.[6] Malgré ses défis, les batteries Li-ion sont très prometteurs et très utilisées dans les appareils électroniques portables, dans les véhicules automobiles et sont même considérés pour stocker l'énergie de réseau.[20] Afin d'améliorer les performances et les coûts de la Li-ion, la composition de ses matériaux de cathodes ne cesse d'évoluer.[20] Dans la section suivante, les principaux avantages et inconvénients des matériaux de cathodes les plus utilisés pour les piles Li-ion conventionnelles sont présentés.

1.5 Les cathodes conventionnelles pour la batterie Li-ion

Les matériaux de cathode utilisés pour les batteries Li-ion conventionnelles sont des matériaux d'intercalation. C'est-à-dire que ces matériaux constituent un réseau hôte pouvant stocker de manière réversible des ions invités. Dans le cas de la batterie Li-ion, l'ion Li est l'ion invité.[30] Ainsi durant le processus de la charge, les ions lithium vont quitter la cathode pour s'intercaler dans les sites vacants de l'anode, lors de la décharge, le processus inverse a lieu.[31] La première batterie Li-ion commercialisée avait le dioxyde de cobalt et de lithium (LCO; LiCoO_2) comme cathode d'intercalation.[15] La LCO a pour avantage d'avoir une capacité spécifique théorique relativement élevée (274 mA h g^{-1}), un faible taux d'autodécharge et de bonnes performances en matière de cyclage.[30] En raison de sa bonne densité énergétique, la LCO est principalement utilisée sur le marché de l'électronique portable, ce qui permet de réduire la taille des téléphones

cellulaires et des ordinateurs portables.[28] Cependant, l'intercalation réversible de Li^+ est pratiquement limitée à $x = \sim 0,5$, ce qui donne une capacité pratique de 140 mAh g^{-1} . Cette baisse de la capacité est attribuée à la décomposition du matériau. [31] En effet, les cathodes LCO ont une faible stabilité thermique et dégagent de l'oxygène lorsqu'elles sont chauffées à un certain point.[30] De plus, le cobalt est un métal rare et coûteux, ce qui se traduit par un coût élevé de la batterie Li-ion.[28] Ainsi beaucoup de tentatives ont eu lieu pour remplacer le cobalt par d'autre métal tel que le nickel ou le manganèse. Cela a mené à la création du dioxyde de nickel et de lithium (LNO; LiNiO_2) comme matériau de cathode pour les Li-ion.[27] La LNO a une capacité spécifique théorique de 275 mAh g^{-1} , une densité énergétique élevée et un coût inférieur à celui des matériaux à base de cobalt. Cependant, les cathodes de LNO pur ne sont pas favorables, car les ions Ni^{2+} ont tendance à se déplacer vers les sites Li^+ pendant la synthèse et la désintercalation, bloquant les voies de diffusion du Li.[30] Lorsque le cobalt est substitué par le manganèse (Mn), une cathode de dioxyde de manganèse et de lithium (LMO; LiMn_2O_4) est formée. La LMO a une capacité théorique de 285 mAh g^{-1} [27] et est beaucoup moins chère et moins toxique que la LCO ou la LNO.[30] Cependant ses performances-sont médiocres en raison d'un changement de la structure cristalline de la cathode durant le cyclage et de la dissolution du Mn dans l'électrolyte.[30] La LMO était utilisée dans les débuts des véhicules électriques, mais est en processus de discontinuation en raison des problèmes de stabilité. [28] Par la suite une autre classe de matériau de cathode mélangeant les métaux de transitions est apparu, un mélange d'oxyde de nickel cobalt aluminium et de lithium permet d'obtenir la cathode appelée NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$).[27, 30, 31] La cathode NCA présente une capacité de décharge utilisable élevée ($\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$) et un faible taux d'autodécharge. Cependant, il a été rapporté que la perte de capacité peut être grave à des températures élevées ($40\text{-}70^\circ\text{C}$) dues à l'apparition de microfracture dans la cathode.[30] La NCA a trouvé une utilisation commerciale répandue, par exemple dans les batteries Panasonic pour les véhicules électriques Tesla.[20, 30] Parmi les autres matériaux de cathodes très utilisés pour les batteries Li-ion, il y a l'oxyde de nickel manganèse cobalt et de lithium (NMC) ou le lithium fer phosphate (LFP). [27, 30, 31] La composition stœchiométrique des métaux de transitions de la NMC sont variables, la forme la plus courante est la NMC-111 ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$). La NMC a une capacité spécifique réalisable similaire ou

supérieure à celle du LCO tout en étant moins cher puisque la teneur en Co est réduite.[30] Bien que le NMC possède une capacité théorique d'environ 275 mAh g⁻¹, les ions Li⁺ dans le composé NMC ne peuvent pas être complètement extraits lors de la charge en raison d'instabilités structurelles survenant à un état de charge élevé. Ainsi, la capacité accessible est généralement de 160 mAh g⁻¹ pour le NMC-111, ce qui est bien inférieur à sa valeur théorique.[20] De son côté, la LFP possède une excellente stabilité thermique, une longue durée de vie, une tolérance accrue en cas d'utilisation abusive et un faible coût.[27] Malheureusement, ce matériau possède une faible conductivité électronique ($\sim 10^{-9}$ S. cm⁻¹) par rapport aux oxydes métalliques de lithium, requérant d'un recouvrement "couche mince" de carbone conducteur.[20] La technologie LFP a été largement utilisée dans de nombreuses voitures électriques, telles que les séries 3 et 5 de la BMW Active Hybride et la Chevrolet Spark.[20] Pour conclure, bien que les matériaux de cathodes inorganiques permettent l'utilisation des batteries Li-ion pour de nombreuses applications, ils restent limités. La densité énergétique des batteries lithium-ion est limitée par la capacité des cathodes actuellement utilisées, il y a peu de place à l'amélioration due à la structure rigide du réseau des oxydes de métaux de transition.[32, 33] Un changement indésirable de la structure cristalline peut être induit pendant le cyclage, ce qui se traduit par une faible stabilité thermique et une perte de capacité.[30] De plus, la production et l'utilisation massive de matériaux cathodiques à base de métaux de transition suscitent des inquiétudes quant à la disponibilité des ressources et aux problèmes environnementaux.[34] Outre les cathodes inorganiques, des matériaux cathodes organiques sont étudiés pour la batterie Li-ion. Contrairement aux matériaux inorganiques qui sont déjà commercialisés, la recherche sur les matériaux de cathodes organiques est encore à ses débuts due au succès rapide des cathodes d'intercalation. [35] Dans la section suivante, les avantages et les inconvénients à utiliser des cathodes organiques pour les batteries Li-ion seront discutés.

1.6 Les matériaux de cathode organique pour les batteries Li-ion

Tout comme les métaux qui peuvent s'oxyder et se réduire, certains composés organiques dits redox actifs peuvent gagner et perdre des électrons de façon réversible. Parmi cette classe de composé organique se trouve : les polymères conducteurs, les organosoufres, les polymères radicaux, les imines et les composés carbonylés.[27, 36] Théoriquement, les composés organiques

peuvent avoir des capacités spécifiques de stockage beaucoup plus élevées que les composés inorganiques. C'est pourquoi ils ont été étudiés pour leur aptitude à servir de matériaux d'électrode, en particulier de matériau de cathode.[37] La recherche sur les cathodes organiques pour les systèmes Li a débuté dès 1969.[38] Cependant, dû au grand succès des cathodes inorganiques sur le plan commercial, les matériaux de cathodes organiques ont reçu peu d'attention.[35] Cependant, contrairement aux matériaux de cathodes inorganiques composés de métaux de transition, de ressources rares et limitées, les ressources pour construire des cathodes organiques sont illimitées.[27, 39] Les matériaux organiques sont constitués d'éléments abondant dans la nature tels que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.[36] Ils ont pour sources de matières premières la biomasse, les matériaux organiques recyclés, ou des matières organiques synthétiques provenant de source pétrochimique ayant une procédure bien établie dans l'industrie.[39] De plus, contrairement aux cathodes inorganiques qui ont une structure cristalline assez rigide,[30] les composés organiques peuvent être flexibles[39]. Des électrodes flexibles sont recherchées, car à ce jour, les batteries flexibles se détériorent généralement à long terme dû à des déformations mécaniques fréquentes (la flexion, le pliage, la torsion, etc.).[6] Un autre avantage des cathodes organiques est qu'il est possible de contrôler l'architecture des molécules ainsi que le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox. [40] Dans le cas des composés carbonylés, il est même possible de contrôler le potentiel de réduction, soit la hausse en ajoutant des groupements électrodonneurs ou à la baisse en ajoutant des groupements électroattracteurs.[40] Les principaux défis auxquels sont exposés les matériaux de cathodes organiques sont une solubilité de l'électrode dans l'électrolyte[41] et une faible conductivité de la cathode.[36] Afin de mieux contrôler la solubilité des électrodes organiques dans l'électrolyte, des groupements ioniques peuvent être ajoutés dans leur structure chimique, ils peuvent aussi être convertis en polymère redox actif (RAP).[39] La synthèse des RAP peut se faire à large échelle et à de faible température. Les RAP bénéficient des avantages liés au matériau polymérique tels qu'une faible densité, une bonne flexibilité et une faible toxicité.[39] Les stratégies courantes pour surmonter le problème de conductivité sont l'ajout d'additifs conducteurs comme le carbone et la modification de la structure avec des matériaux conducteurs comme les nanotubes

de carbone.[27] Dans cette section, quelques exemples de cathodes organiques très étudiés sont détaillés.

1.6.1 Les polymères conducteurs comme matériau de cathode

Le comportement redox de polymères conducteurs tels que le polyacétylène, le polypyrrole, le polyaniline, le polythiophène et autres dérivés ont déjà été testés comme matériau de cathode. [42, 43] Au cours de leur oxydation et de leur réduction électrochimique, les électrodes de polymères conducteurs doivent absorber ou céder des ions afin de maintenir l'électroneutralité du matériau. Ce processus est appelé dopage/dédopage.[43] Les ions compensateurs de charge peuvent se déplacer à l'intérieur du polymère. Ainsi, un polymère conducteur est en fait un conducteur électronique et ionique.[43] En fonction de la concentration du dopant, les propriétés optiques et électroniques des polymères conducteurs peuvent être ajustées, cela permet une transition de l'isolant au semiconducteur et au métal.[44] La capacité pratique de ces polymères conducteurs est inférieure à leur capacité théorique.[45] Cela s'explique au fait que le mécanisme redox des polymères conducteurs dépend du dopage/dédopage et les polymères conducteurs ont un niveau de dopage maximal qui est souvent moins que 50%, c'est-à-dire que moins de la moitié des sites redox actifs participent réellement au processus de charge et de décharge.[36] De plus, l'intégrité structurelle des polymères conducteurs peut être progressivement endommagée par le cyclage dû à une dissolution partielle de l'électrode dans l'électrolyte.[36] Au final, ils présentent une faible efficacité coulombienne, une mauvaise stabilité en cyclage et un taux d'autodécharge élevé ce qui entrave leur utilisation dans les piles rechargeables.[45] En bref, les polymères conducteurs ne sont pas l'idéal comme matériau redox actif. Cependant, cette classe de matériau sera abordée ultérieurement dans ce mémoire pour leur propriété électronique uniquement.

1.6.2 Les polymères radicaux comme matériau de cathode

Les polymères radicaux sont des candidats prometteurs pour remplacer les cathodes inorganiques pour les batteries Li-ion.[46] Généralement les composés organiques radicalaires sont connus pour leur instabilité, cependant ils peuvent être stabilisés grâce à la combinaison de

l'effet de résonance des électrons et de l'effet d'encombrement stérique des groupes de substitution.[47] Le premier composé radicalaire rapporté comme matériau de cathode est le poly (2,2,6,6-tétraméthyl-piperidinyloxy-4-yl méthacrylate) aussi appelé PTMA. Ce polymère possède un potentiel de 3,6 V vs Li/Li⁺, une capacité théorique de 111 mA h g⁻¹ et une cyclabilité élevée. Lors de l'oxydation, le radical forme un cation qui va s'associer à un anion de l'électrolyte pour former un sel d'oxoammonium, le processus inverse à lieu pour la réduction (Schéma 1).[48] D'autres polymères radicaux ont par la suite été étudiés en détail comme matériau de cathode tel que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine- 1-oxyle (TEMPO), le 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine- 1-oxyle (PROXYL) et le poly(2,2,6,6 tétraméthylpipéridine-4-yl-1-oxyl éther vinylique) (PTVE).[46, 49] De tels composés radicaux organiques possèdent une densité de stockage de charge élevée, une cinétique de réaction d'électrode rapide, une bonne stabilité et une bonne flexibilité mécanique [36, 49, 50] Toutefois, le principal défaut des composés à radicaux libres est leur capacité relativement faible (~100 mAh g⁻¹), ce qui limite leur application pratique dans les piles à lithium-ion.[36] De plus, ces matériaux ont un caractère isolant, ce qui nécessite l'ajout d'additif à base de carbone lors de la construction des électrodes. Cela a pour effet de diminuer la proportion de composés actifs donc la capacité pratique.[49] Il faut aussi prendre en compte la forte proportion de masse des groupes latéraux et de la chaîne polymère. Ce qui indique qu'une capacité théorique compétitive par rapport aux matériaux cathodiques inorganiques est difficilement réalisable.[36]

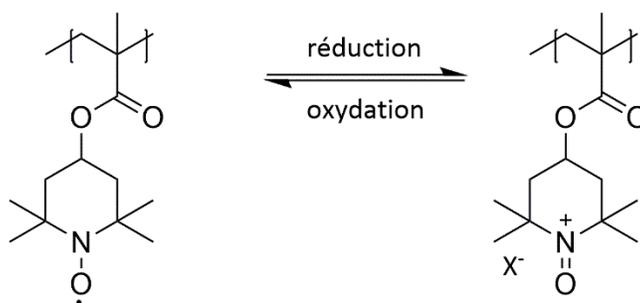


Schéma 1. Oxydation et réduction du PTMA.

1.6.3 Les carbonyles comme matériau de cathode

Contrairement aux polymères radicaux qui ont de faible capacité théorique [36], les composés carbonylés ont des capacités théoriques élevées.[33] Les matériaux d'électrodes à base de

carbonyle ont également une structure ajustable, une conception structurale flexible, une abondance des matières premières et une cinétique de transfert de charge rapide.[33, 36] Parmi les composés carbonylés les plus étudiés comme matériau de cathode se trouvent les polycétones, les polyquinones et les polyimides.[41] Les polyimides sont connus pour leur résistance mécanique élevée et leur excellente stabilité thermique.[51] Quand ils sont utilisés comme matériau de cathode dans les batteries au lithium, leur réduction et leur oxydation s'accompagnent par une association et une dissociation du lithium sur les oxygènes.(Schéma 2)[51]

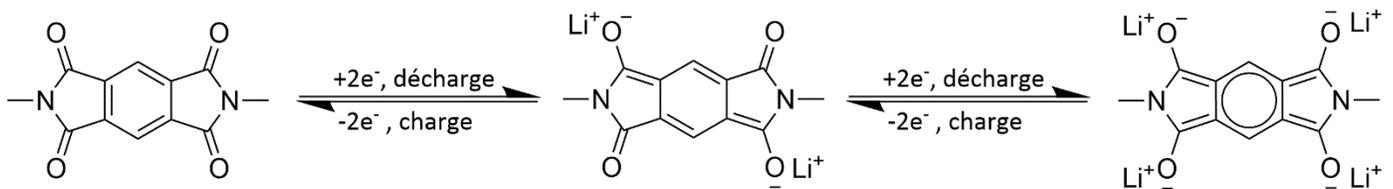


Schéma 2. Mécanisme d'oxydoréduction électrochimique des polyimides à base de pyromellitique dianhydride.

Bien que chaque unité du polyimide devrait être capable de transférer quatre électrons, seulement deux électrons sont transférés de façon réversible expérimentalement. Ainsi, seulement la moitié de la capacité théorique de ces composés peut être atteinte.[51] Il est possible de réduire les deux autres groupements carbonyles en déchargeant profondément la cathode, cependant cette décharge profonde s'accompagne de dommage structurel du matériau.[36] Dans le cas des matériaux cathodiques à base de quinone, ils ont une capacité théorique élevée (jusqu'à 902 mA h g⁻¹) et un potentiel redox élevé (atteint 3,0 V vs Li/Li⁺).[36] La structure de trois quinones est démontrée (Figure 4). On peut observer que les quinones ont une structure cyclique conjuguée et contiennent minimalement deux groupements carbonyles.[52] L'activité électrochimique des quinones est étudiée de façon détaillée et ils ont été couplés non seulement au lithium, mais à différents métaux tels que le zinc, le sodium et l'aluminium.[53]

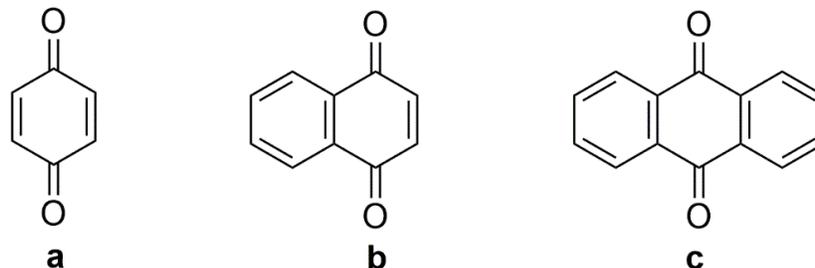


Figure 4. Structure de moléculaire de quinone simple, a) benzoquinone , b) naphtoquinone , c) anthraquinone.

Les quinones de faible masse moléculaire peuvent se dissoudre dans les électrolytes liquides, ce qui leur confère une mauvaise cyclabilité. Afin de limiter leur solubilité, ils sont parfois liés à des polymères.[45] Les polymères carbonylés organiques souffrent souvent d'une réduction de la capacité théorique due à l'introduction d'unités inactives au cours de la polymérisation.[33] Un autre défi auquel font face les quinones est une faible conductivité ionique et électronique ce qui nécessite une proportion élevée de carbone pour former un matériau de cathode.[45]

En somme, les matériaux de cathodes organiques sont très prometteurs en termes de coût, de capacité et ils méritent d'être mieux étudiés afin de mieux les mettre en évidence.[36, 37] Ils doivent souvent être polymérisés afin de contrôler leur solubilité dans l'électrolyte organique de la batterie Li-ion.[39] Parmi ces composés organiques, seulement les polymères conducteurs permettent d'obtenir une conductivité ionique et électronique en plus des propriétés d'avoir des propriétés redox actifs.[43] Cependant, leur mécanisme redox est limité par leur niveau de dopage maximal.[36] Plus tard dans ce mémoire, des composés organiques redox actifs seront couplés à des polymères conducteurs afin d'obtenir un composite pouvant être utilisé comme matériau de cathode multifonctionnel. Ainsi pour justifier le choix des matériaux formant ce composite, une brève introduction sur les polymères conjugués est nécessaire.

1.7 Introduction aux matériaux polymériques conducteurs

Les polymères conducteurs possèdent une délocalisation d'électrons π tout au long de leur structure due à une alternance de liaisons carbone-carbone simple et double dans le squelette du polymère.[44, 54] Ainsi chaque atome de carbone porte un électron π ce qui permet le transport de charge, le polymère acquiert ainsi un comportement conducteur ou semi-

conducteur.[44] Le polymère conjugué le plus simple est le polyacétylène synthétisé par Natta en 1958 en utilisant des catalyseurs tels que le triethyl aluminium (AlEt_3) et le trichlorure de titane (TiCl_3).[55] Un solide noir, insoluble, infusible et sensible à l'air est obtenu. Le caractère insoluble du polymère le rend difficile à caractériser afin d'étudier ses propriétés physiques de manière détaillée.[55] En 1967, un film de polyacétylène a pu être obtenu par un étudiant du professeur Hideki Shirakawa, suite à une erreur de manipulation où une concentration de catalyseur Ziegler-Natta près de mille fois supérieure a été utilisée.[56] La caractérisation du film par la spectroscopie infrarouge permet d'observer que la forme cis du polyacétylène est obtenue lorsqu'une température de polymérisation basse est maintenue et que la forme trans est obtenue lorsque la polymérisation se fait à haute température.[57] L'analyse par microscopie électronique a permis de constater que le film est formé de microfibrilles enchevêtrées et l'analyse par diffraction des rayons X a prouvé la cristallinité du film formé.[57] Le professeur Shirakawa est alors invité par le professeur Alan G. MacDiarmid à venir étudier de manière détaillée cette nouvelle forme de polyacétylène à l'Université de Pennsylvanie.[56] En collaboration avec le professeur Alan Heeger, en 1977, ils ont publié une étude montrant que la conductivité du film de trans-polyacétylène augmentait de façon remarquable lorsqu'elle est exposée à des vapeurs d'halogène.[58] Le polyacétylène a été partiellement oxydé (dopé) par l'halogène, ce qui a changé ses propriétés électroniques. La conductivité du film dépendait de la nature de l'halogène et du niveau de dopage du polymère.[58] La forme "dopée" du polyacétylène présentait une conductivité de 10^5 S m^{-1} , à titre de comparaison, le téflon a une conductivité de $10^{-16} \text{ S m}^{-1}$ et l'argent et le cuivre de 10^8 S m^{-1} . [59] En 2000, les trois professeurs ont été récompensés du prix Nobel en chimie, car leurs travaux ont donné naissance au concept de l'électronique plastique. [59] Bien que le polyacétylène est le polymère conducteur le plus conducteur, il ne fut pas le premier à être commercialisé puisqu'il est facilement oxydable à l'air et est sensible à l'humidité. [59] Ainsi d'autres polymères conducteurs plus stables à l'air tels que le polypyrrole, le polyaniline et les polythiophènes ont par la suite été considérés pour des applications commerciales. Ces différents polymères ont une structure aromatique (**Figure 5**). Dans les sous-sections suivantes, une très brève présentation de chacun de ces polymères est réalisée.

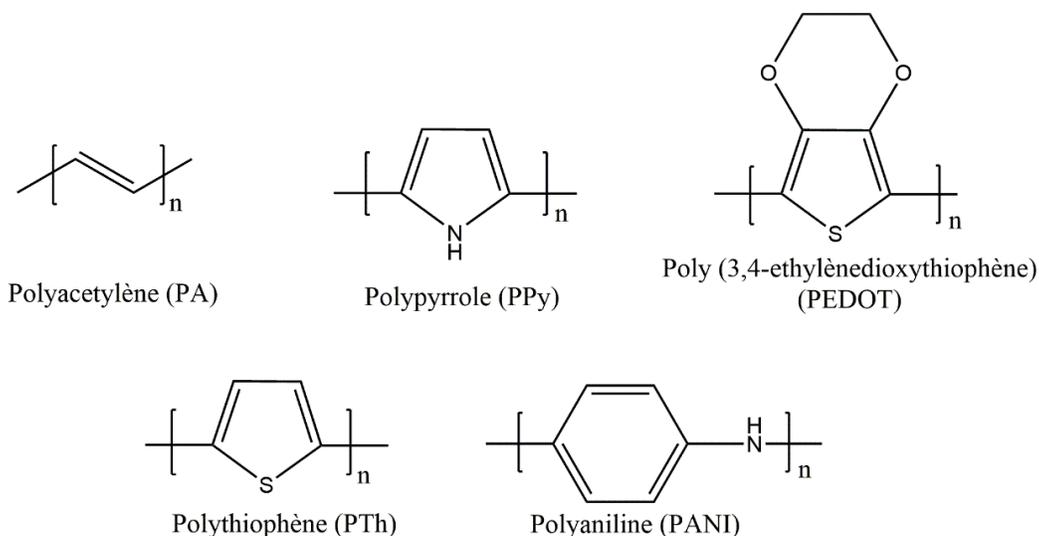


Figure 5. Structure chimique de différents polymères conjugués.

1.7.1 Polyaniline

Le polyaniline (PANI) est connue pour sa synthèse facile, sa grande stabilité environnementale ainsi que sa capacité à être traitable sous sa forme conductrice.[60, 61] La conductivité ainsi que la couleur de PANI dépendent de son état d'oxydation.[61] Lorsqu'il est entièrement réduit, il est sous sa forme benzénoïde, est de couleur jaune pâle et est appelé leucoemeraldine. Lorsque PANI est complètement oxydé, il est appelé pernigraniline, est de couleur violette et a une forme quinoïde. Lorsque PANI est sous sa forme partiellement réduite et oxydée, il est nommé émeraldine et est uniquement conducteur sous cette forme.(Figure 6) [61]

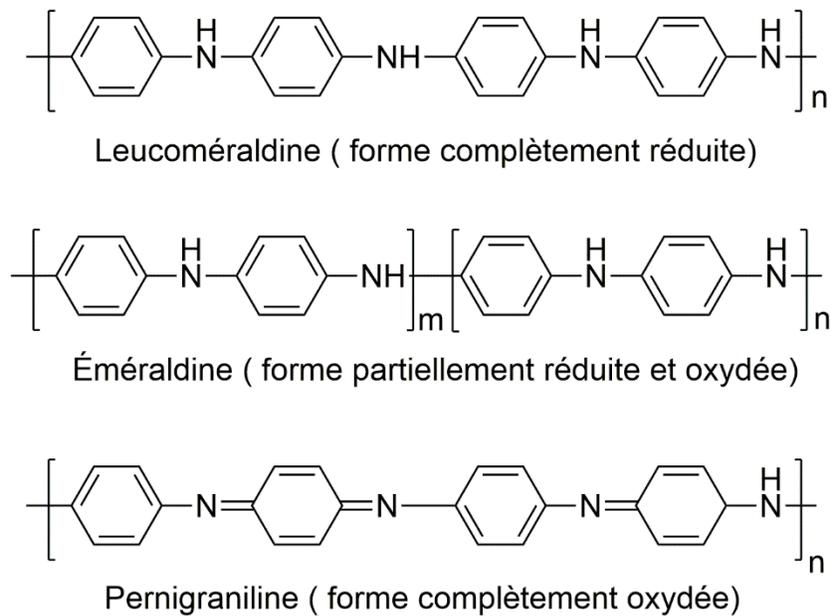


Figure 6. Structure chimique de PANI à différent état d'oxydation.

La conductivité rapportée pour PANI va de $200\text{-}300 \text{ S cm}^{-1}$ et dépend de la valeur du pH qui doit être entre 1 et 3. [61] Ainsi l'utilisation de la polyaniline dans divers domaines de l'électronique et de l'ingénierie est limitée, car sa conductivité est instable à un pH neutre et à des températures supérieures à 150°C en raison du dédopage des chaînes de polymères. [60] Toutefois, dans les systèmes "fermés", PANI peut être utilisé comme matériau d'électrode, de dispositif de stockage, de revêtement antistatique, etc. [60]

1.7.2 Polypyrrôle

Le polypyrrôle (PPy) est connu pour sa facilité de synthèse, sa stabilité environnementale, sa non-toxicité, sa biocompatibilité et sa conductivité électrique ($\sim 100 \text{ S cm}^{-1}$ - 380 S cm^{-1}) pour les matériaux en vrac et en couches minces. [62] La conductivité de PPy dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de l'oxydant, le ratio monomère:oxydant, le dopant, le solvant, la température et le temps de polymérisation. [62] Ppy agit comme isolant lorsqu'il n'est pas dopé ou lorsqu'il est suroxydé. [63] En fonction des additifs présents dans le milieu réactionnel, Ppy peut avoir différentes nanostructures telles que : des nanosphères, des nanorubans, des nanofibrilles et des nanotubes. [64, 65] Ppy est utilisé dans un large éventail d'applications telles que les supercondensateurs, les capteurs de gaz, les biocapteurs, les revêtements anticorrosion, etc. [62]

1.7.3 Polythiophène

Le polythiophène (PTh) est très étudié pour sa stabilité et pour sa facilité de modification structurelle.[44] Le monomère de thiophène peut être facilement fonctionnalisé ce qui a pour effet de modifier les propriétés optiques, la bande interdite et la solubilité des PTh qui seront formés par la suite.[66] Ainsi, chaque dérivé de PTh a ses propres caractéristiques. La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans l'eau et même dans les solvants organiques. Vu que les polythiophènes ont une structure modifiable, des chaînes alkyles sont généralement ajoutés au squelette des monomères de thiophènes afin de contrôler la solubilité des polymères dérivés.[54] En 1988, la compagnie Bayer a mis au point un nouveau monomère à base de polythiophène, le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). [67] La polymérisation de EDOT a mené à la formation de PEDOT qui est l'un des polymères conjugués les plus étudiés en raison de sa conductivité et de ses propriétés.[66] Les caractéristiques et propriétés de PEDOT seront détaillées dans la section 1.10 de ce mémoire.

Pour conclure, les polymères conjugués sont utilisés pour plusieurs applications et peuvent avoir différentes valeurs de conductivité.[59, 61-63] La plupart des polymères conducteurs tels que PA[59], PANI[61], Ppy[62, 63] ne sont pas conducteurs lorsqu'ils ne sont pas dopés. L'impact du dopage sur les propriétés électroniques des polymères conducteurs est abordé à la section suivante.

1.8 Propriétés électroniques des polymères conjugués

Les polymères conjugués sont des semiconducteurs.[44] Les termes conducteurs, semiconducteurs et isolants, sont employés pour définir les propriétés électroniques des matériaux.[59] Dans le cas des petites molécules, ils contiennent un nombre d'atomes bien défini, les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires avec des niveaux d'énergie bien définie. Les orbitales de basses énergies sont remplies d'électrons et ont un caractère liant tandis que ceux d'énergies élevées sont vides et ont un caractère antiliant.[59] Les polymères conducteurs quant à eux ont un nombre élevé d'atomes, les niveaux d'énergie des états voisins se réarrangent en états liant et antiliant formant une bande continue. La bande des

états liants est appelée bande de valence et contient des électrons, la bande des états antiliants est appelée la bande de conduction et ne contient pas d'électrons.[59] Les bandes inférieures sont complètement remplies d'électrons. Dans la bande la plus élevée, qui n'est que partiellement remplie, un électron situé au sommet de la bande peut être accéléré et se déplacer vers des niveaux non remplis de la bande.[68] Le déplacement des charges requiert qu'il ait des orbitales qui sont à la moitié remplies ou qui pourront l'être avec l'ajout de peu d'énergie thermique ou électrostatique. Dans le cas des métaux, les bandes de valence et de conduction des métaux se superposent. Dans le cas des semiconducteurs et des isolants, un saut énergétique (bande interdite ; E_g) est nécessaire pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. (Figure 7)[59]

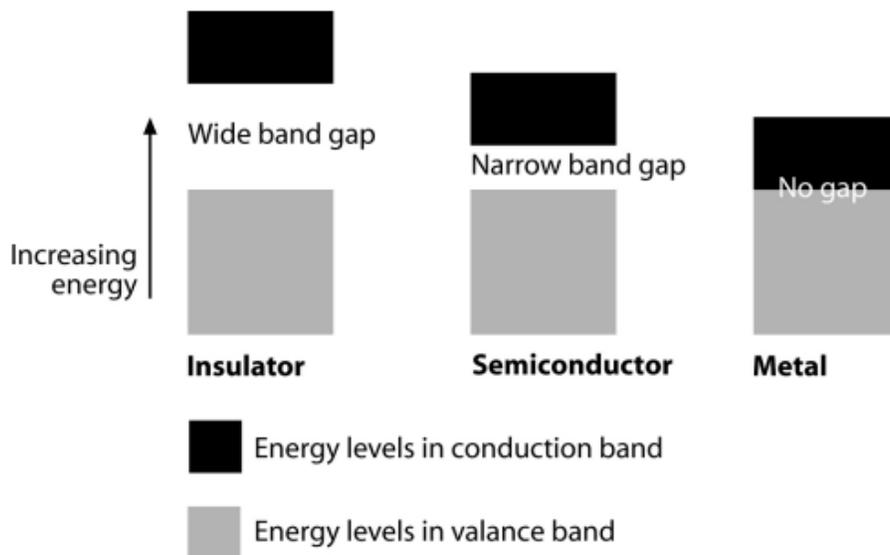


Figure 7. Image de bande différenciant un isolant d'un semiconducteur et d'un métal. Figure tirée de la référence 7.

Ainsi, les propriétés électroniques des matériaux sont déterminées par la valeur de leur bande interdite (E_g), qui est définie comme l'énergie nécessaire pour que les électrons passent de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute en énergie (HOMO) à l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse en énergie (LUMO).[51, 59] Il est possible de réduire la valeur de la bande interdite des polymères conjugués par le dopage.[44, 69] Le rôle du dopant est d'injecter ou

retirer des charges au squelette du polymère. Lorsque des charges sont injectées, le polymère devient chargé négativement et est catégorisé comme un semiconducteur de type n. Lorsque des charges sont retirées, le polymère acquiert une charge positive et est appelé semi-conducteur de type p.[69] Le polythiophène est un semi-conducteur de type-p, l'élimination des électrons du haut de sa bande de valence entraîne la formation de défauts chargés tels que les polarons (radical-cation) et les bipolarons (dication), qui sont équilibrés par des contre-ions moléculaires/atomiques.[44] Il a été noté que la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration de bipolarons dans le polythiophène.[44] Les propriétés électroniques des polymères conjugués changent avec le dopage, car en ajoutant ou enlevant des électrons, l'étiquetage des orbitales change.(Figure 8) [70] En recevant des électrons, la LUMO du semiconducteur de type n change d'étiquetage et devient une nouvelle HOMO. De même pour les semiconducteurs de type-p qui en donnant ses électrons au dopant transforme son HOMO en une nouvelle LUMO. Cela provoque une réduction de l'écart HOMO-LUMO.[70]

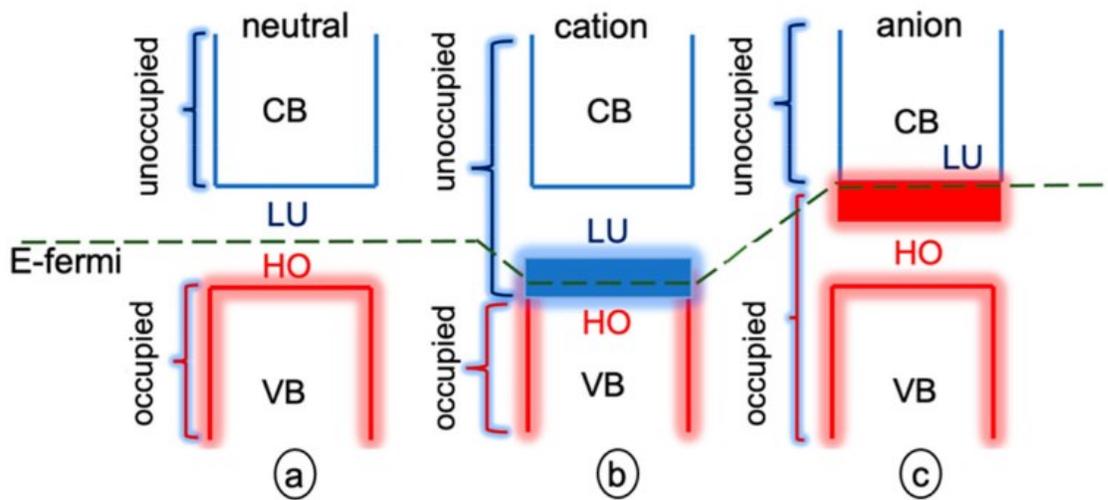


Figure 8. Diagramme schématisé de la bande interdite du modèle non dopé dans les configurations sans charge, avec charge positive et négative. Figure tirée de la référence 70.

En somme, le dopage permet de rendre les polymères conjugués conducteurs en changeant l'étiquetage de leur HOMO et LUMO.[70] Dans la section suivante, différentes techniques de polymérisation de polymères conjugués sont abordées.

1.9 La Synthèse des matériaux conjugués

Les polymères conjugués peuvent être synthétisés de plusieurs façons, par la polymérisation oxydative électrochimique ou chimique ainsi que par couplage catalysé par des métaux de transitions.[71] Un bref descriptif de chaque méthode est donné dans cette section.

1.9.1 Oxydation électrochimique

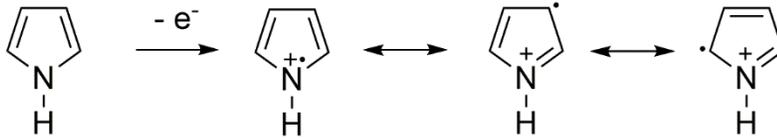
La polymérisation électrochimique fait référence à l'oxydation du monomère et à la croissance des chaînes de polymères sur la surface d'une électrode.[62] Pour ce faire un système à trois électrodes contenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode est idéal. Un potentiel anodique est appliqué au monomère afin qu'il s'oxyde sur l'électrode de travail pour démarrer la polymérisation. Le dépôt électrochimique du polymère se poursuit jusqu'à ce que le potentiel appliqué soit arrêté.[72] Les conditions de réactions pouvant avoir un impact sur les propriétés des polymères synthétisés inclus : le matériau de l'électrode, la température, le type et la composition du solvant, le contre-ion et le pH. Ces paramètres doivent être optimisés pour avoir un bon rendement et les propriétés électrochimiques recherchées. [72] Au stade initial de la polymérisation électrochimique, les films de polymères conducteurs sont relativement lisses et compacts. Cependant, leur rugosité et leur porosité augmentent avec l'épaisseur du film.[73] Les avantages de cette méthode sont l'absence de catalyseur, le greffage direct du polymère conducteur dopé sur la surface de l'électrode, le contrôle aisé de l'épaisseur du film et la possibilité d'effectuer une première caractérisation in situ du processus de croissance ou du polymère par électrochimie.[74] L'inconvénient majeur de l'électropolymérisation est la surface limitée de l'électrode de travail ce qui fait que la quantité de polymère conducteur produit est limitée.[72] De plus, l'électrode de travail doit être un substrat conducteur.[60]

1.9.2 Oxydation chimique

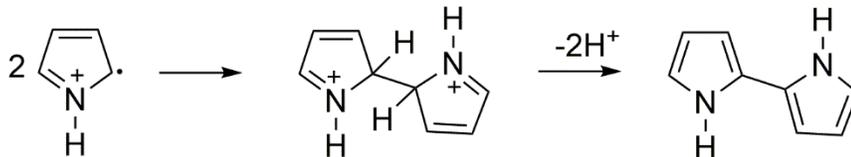
La polymérisation des matériaux conjugués peut aussi se faire par oxydation chimique en utilisant un agent oxydant tel qu'un sel de fer (III) ou du persulfate d'ammonium dissous et en présence du monomère dans un solvant à une température donnée.[60, 62, 75, 76] L'agent oxydant initie la polymérisation en oxydant le monomère en radical cation. La liaison de deux cations

radicalaires produit alors un dimère qui va s'oxyder pour produire un radical cation. La propagation se poursuit jusqu'à la formation d'un oligomère (**Schéma 3**). La terminaison est due à l'attaque nucléophile de molécules d'eau ou d'impuretés dans les chaînes de polymères. [75]

a) Oxydation du monomère



b) Couplage radicalaire



c) Propagation

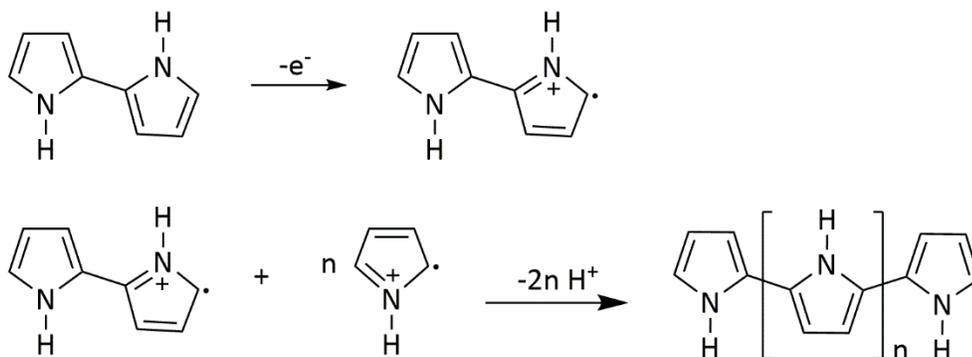


Schéma 3. Mécanisme d'oxydation du pyrrole.

La polymérisation par oxydation chimique est la méthode la plus privilégiée pour les applications industrielles en raison de sa simplicité et de la capacité à produire une quantité massive de polymères. [60, 62] Cependant, cette méthode doit elle aussi être optimisée, car les propriétés électriques et morphologiques des polymères formés dépendent des conditions réactionnelles telles que la stœchiométrie des réactifs, la nature de l'agent oxydant, la température, le solvant et le temps de réaction. [62]

1.9.3 Métathèse de Grignard

La polymérisation par métathèse de Grignard (GRIM) a été mise au point en 1999 par le groupe de McCullough et permet de synthétiser le poly(3-hexylthiophène) à grande échelle et à température ambiante.[77] Le monomère utilisé est 2,5-dibromo-3-hexylthiophène qui réagit avec le chlorure de t-butylmagnésium pour générer un mélange de régioisomères organométallique dans un rapport de 80 : 20. Le catalyseur 1,3-Bis(diphénylphosphino)propane chlorure de nickel (II) ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) est ensuite ajouté pour induire la polymérisation. Le régioisomère le moins encombré stériquement est incorporé dans le polymère tandis que le second n'est pas consommé.(Schéma 3)[77]

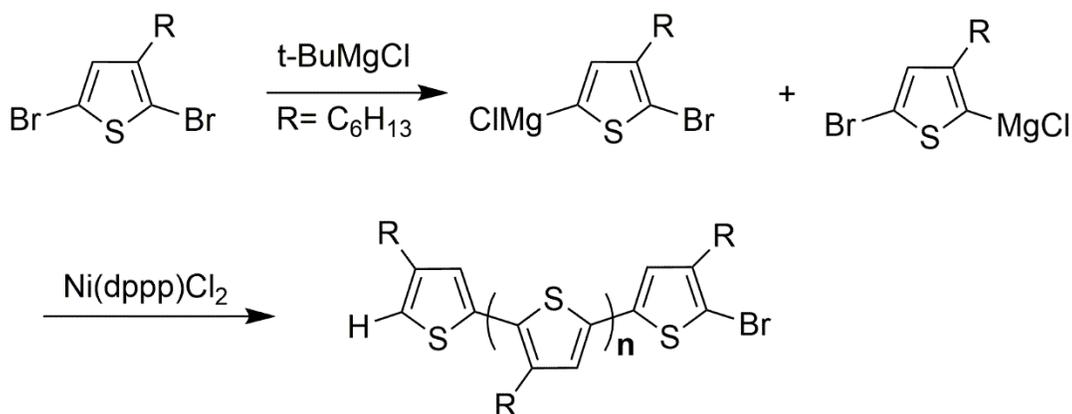


Schéma 4. Polymérisation du 3-hexylthiophène par la métathèse de GRIM.

L'un des grands avantages de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de températures cryogéniques ni de métaux hautement réactifs.[78] De plus, elle permet la synthèse de polymères régioréguliers de poids moléculaire élevé à l'échelle du kilogramme avec un faible indice de polydispersité (1,2-1,4).[78] Toutefois, l'utilisation du réactif de Grignard rend la métathèse de GRIM sensibles à l'oxygène et à l'humidité.[79]

1.9.4 Couplage de Stille

Le couplage de Stille ou condensation de Stille est une méthode synthétique permettant de former des liens C-C par couplage croisé d'organohalogénures, de triflates et de chlorures d'acyle avec des organostannanes catalysés par du Pd(0).[79, 80] Cette réaction peut tolérer différents

groupes fonctionnels et ce fait dans des conditions douces, elle a l'avantage d'être stéréospécifique, régiosélective et offre d'excellent rendement.[79, 80] Cette méthode est applicable à la préparation d'une grande variété de polymères différents, dans le cas particulier des polymères contenant du thiophène, elle s'est clairement imposée comme la méthode de choix. L'appariement de monomères de thiophène très riches en électrons avec des monomères d'halogénure et de triflate déficients en électrons permet d'obtenir facilement des polymères de poids moléculaire élevé et étroitement dispersé dans des conditions douces.[79] Les organostannanes et organohalogénures sont beaucoup moins sensibles à l'oxygène et à l'humidité que bon nombre de leurs homologues organométalliques, tels que les réactifs de Grignard.[79] Les monomères sont faciles à préparer et solubles dans différents solvants. Le couplage de Stille permet l'obtention de polymères avec des poids moléculaires élevés ce qui limite leur solubilité dans des solvants organiques communs.[79] Les autres couplages tels que celui de Suzuki-Miyaura et de Ziegler-Natta nécessitent eux aussi l'utilisation de catalyseur de métaux de transitions pour leur réalisation, ce qui peut être coûteux industriellement.[80]

1.10 Développement de PEDOT:PSS

Parmi les polymères conjugués étudiés et développés ces 30 dernières années, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) semble être le polymère conjugué qui a eu le plus de succès.[76] En plus d'avoir une conductivité élevée ($400-600 \text{ S cm}^{-1}$), PEDOT a l'avantage d'être stable à l'état oxydé. Cependant, c'est un polymère insoluble.[76] Pour pallier à ce problème de solubilité, EDOT a été polymérisé en présence de l'acide polystyrène sulfonique (PSS) dans l'eau comme contre-ion pour ainsi former un complexe aqueux de PEDOT:PSS. (Figure 9) [67, 76] La méthode de synthèse la plus courante pour former PEDOT:PSS est l'oxydation chimique. [76, 81-83] Les oxydants de choix sont les persulfates et le fer (III), car ils permettent d'atteindre un polymère de conductivité élevée et reproductible.[67]

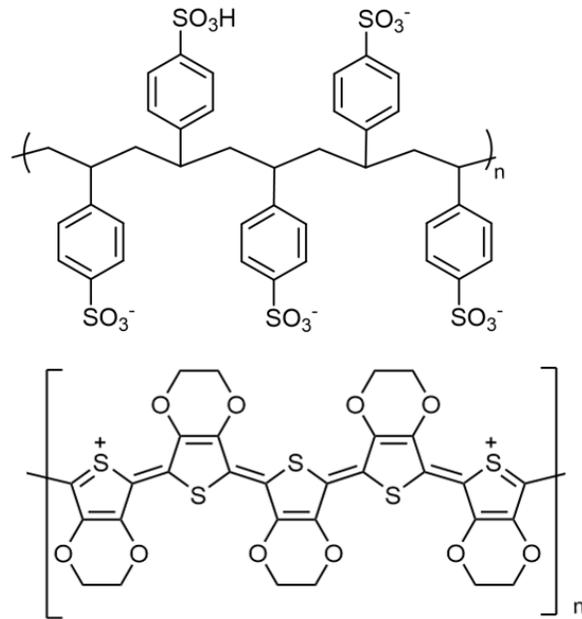


Figure 9. Structure de PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS a pour avantage d'être un semiconducteur stable, transparent, flexible, traitable avec de bonnes propriétés électriques et de formation de film.[67] PEDOT:PSS est commercialisé comme matériau de revêtement antistatique pour empêcher l'exposition aux décharges électriques sur les émulsions photographiques et sert également de matériau d'électrode d'injection de trou dans les dispositifs électroluminescents à base de polymères.[59] Les autres applications potentielles de PEDOT:PSS sont les dispositifs électrochromes, les dispositifs photovoltaïques, les dispositifs électroluminescents, les dispositifs thermoélectriques, les dispositifs électrochimiques et les dispositifs conducteurs flexibles tels que les peaux et textiles électroniques, les actionneurs, les muscles artificiels, les écrans tactiles, les diodes, les transistors, les capteurs, les batteries, les supercondensateurs.[81]

1.11 Objectif

Le but de ce mémoire est la synthèse d'un matériau de cathode organique et flexible pouvant être utilisé dans les batteries de type métal-ion. Ce matériau aurait l'avantage de présenter une conductivité ionique, électronique ainsi qu'une activité redox. La conductivité ionique et électronique a pour but de permettre un transport efficace vers les espèces redox incorporées. **[84]** Toutefois, Il faut prendre en compte que la proportion de masse des groupes ioniques et électroniques peut induire une baisse de capacité car ils ne sont pas redox-actifs. **[36]** Afin que ce matériau puisse être à la fois redox actif, conducteur ionique et électronique, il a été nécessaire de combiner différent composé en un matériau composite. Parmi les composés organiques, uniquement les polymères conducteurs permettent d'obtenir une conductivité ionique et électronique en plus des propriétés d'avoir des propriétés redox actifs. **[43]** Cependant, le mécanisme redox des polymères conducteurs est limité par leur niveau de dopage maximal qui est souvent moins de 50% entraînant une capacité de stockage limitée. **[36]** La stratégie utilisée est de doper le polymère PEDOT avec un copolymère de PSS-*r*-polyquinone afin de former un complexe aqueux de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone. Le matériau redox actif choisi est à base de quinone, car cette classe de composé est connue pour son faible cout, sa structure ajustable et flexible, sa capacité théorique élevée et sa cinétique de transfert de charge rapide. **[36]** Les quinones sont connues pour être solubles dans les électrolytes organiques utilisés dans les systèmes métal-ion **[45]**, cependant en étant polymérisé et en étant couplé à un composé anionique comme le PSS, leur solubilité dans les solvants organiques est réduite. Le complexe aqueux formé a des propriétés de formation de film, ainsi un film autonome d'une épaisseur autour de 20 μm . Ce film est caractérisé de plusieurs façons afin de déterminer ces propriétés et constitue un matériau de cathode entièrement organique potentiel pouvant être utilisé dans les systèmes métal-ion.

CHAPITRE 2

MISE AU POINT D'UN FILM REDOX ORGANIQUE ET FLEXIBLE

Dans ce chapitre, deux copolymères bifonctionnel à base de quinone et de styrène sulfonate sont synthétisés puis couplé au poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) pour former un matériau de cathode multifonctionnel. Le premier copolymère à être formé combine le polycatéchol et le polystyrène sulfonate afin d'obtenir un composé qui est à la fois redox actif et conducteur ionique.[84] Le catéchol est particulièrement intéressant comme matériau redox actif dû à sa capacité théorique élevée, soit de 496 mA h g^{-1} . [84] Un copolymère similaire a été rapporté et étudié par Patil *et al.* en 2017 avec une proportion de 86% de polycatéchol et 14% de polystyrène sulfonate. Ce copolymère redox actif ayant une nature isolante a été mélangé avec des nanotubes de carbone (NTC) pour obtenir un film redox actif conducteur. Le matériau de cathode obtenu avait une capacité de 320 mAh g^{-1} ainsi qu'une excellente cyclabilité, soit 98% rétention de capacité sur 3400 cycles à 30C.[85] Les nanotubes de carbone ont été de bons candidats pour les électrodes en raison de leur conductivité intrinsèque élevée, la possibilité de traitement en solution, leur durabilité et leur potentiel de production à faible coût.[86] Cependant, les grandes variations dans les types de tubes, tels que les diamètres, les longueurs et la chiralité, les difficultés à former des films uniformes sur de grandes surfaces ont empêché l'adoption des NTC en tant qu'électrode transparente par l'industrie.[87] Une autre façon de rendre le copolymère bifonctionnel conducteur est de le coupler avec un polymère conducteur. Cela a été fait par Chhin *et al.* en 2019 où le monomère EDOT est électropolymérisé en présence du copolymère poly(catéchol-*r*-styrène sulfonate). Un film de polymère redox conducteur entièrement organique d'une capacité de 31 mAhg^{-1} a été obtenu, la capacité théorique du catéchol étant de 486 mA hg^{-1} . Cette faible capacité pratique a été attribuée à une mauvaise connexion entre l'unité redox active et l'unité conductrice du composite. De plus, l'utilisation de l'électropolymérisation comme méthode de synthèse du polymère conducteur a que permis l'obtention d'un film très mince.[84] Ainsi l'objectif de ce projet est de former un film homogène de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone avec une épaisseur de l'ordre des microns par polymérisation oxydative chimique. PEDOT est le polymère conducteur choisi pour la formation du composite avec le copolymère car

il est très stable et sa synthèse est simple.[67] De plus, la présence du PSS dans le copolymère permettra la formation du complexe PEDOT:PSS qui a des propriétés de formation de film ainsi que de bonnes propriétés électriques.[67, 81] Un second copolymère, à base de naphthoquinone, est aussi considéré pour ce projet. Le naphthoquinone a une capacité théorique de 339 mAhg^{-1} et a été étudié dans de nombreux systèmes polymériques appliqués à des batteries.[88] Cependant, à notre connaissance, il n'a pas encore été couplé au polystyrène sulfonate. Ainsi, un matériau composite multifonctionnel complètement organique à base de PEDOT:PSS et de polyquinone ayant une bonne épaisseur et pouvant être intégré facilement comme matériau de cathode dans une pile de type bouton est recherché.

2.1 Synthèse du copolymère de poly(catéchol-*r*-styrènesulfonate)

La première étape de formation du matériau composite est la synthèse du polymère de poly(catéchol-*r*-styrènesulfonate) à partir du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde. Cette méthode de synthèse constitue une adaptation de la synthèse du même copolymère par Chhin et *al.* [84] Les groupements hydroxyles du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde sont d'abord protégés par des groupements benzyles (Schéma 5). Pour ce faire, du carbonate de potassium est utilisé afin de déprotomer les groupements hydroxyles du réactif de départ et produire un composé nucléophile. Une S_N2 s'ensuit avec le chlorure de benzyle où le chlore agit comme groupement partant pour obtenir le 3,4-dibenzyloxybenzaldéhyde (**1**).

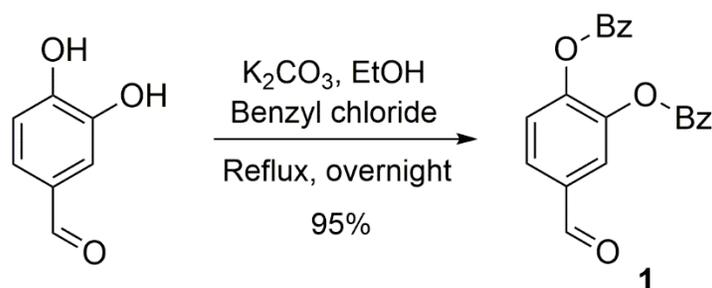


Schéma 5. Synthèse du 3,4-dibenzyloxybenzaldéhyde.

Afin de transformer le groupement aldéhyde du produit **1** en groupement vinyle pour obtenir le monomère, une réaction de Wittig est réalisée.[89] Pour ce faire, du bromure de méthyltriphenylephosphonium est utilisé en présence de l'hydru re de sodium afin de former un ylure de phosphore (**2**) (Schéma 6).

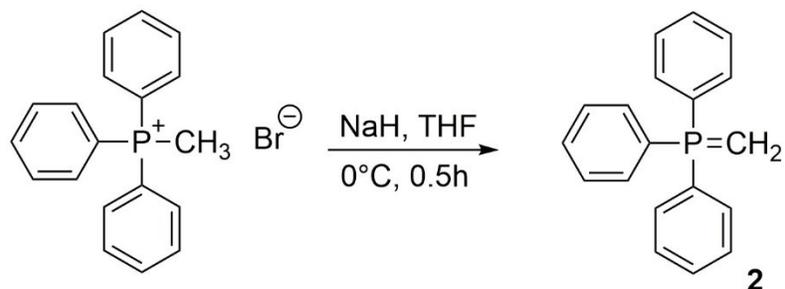


Schéma 6. Formation de l'ylure de phosphore.

L'atome de carbone de l'ylure de phosphore étant négativement chargé va attaquer le carbone du carbonyle, simultanément l'atome d'oxygène du carbonyle effectue une attaque nucléophile sur le phosphore positivement chargé de l'ylure. Un cycle à quatre communément appelé bétaine est ainsi formé.[89] Un phosphorane est éliminé menant à la formation de l'alcène désirée soit le 3,4-dibenzyloxystyrène (**3**) (Schéma 7).

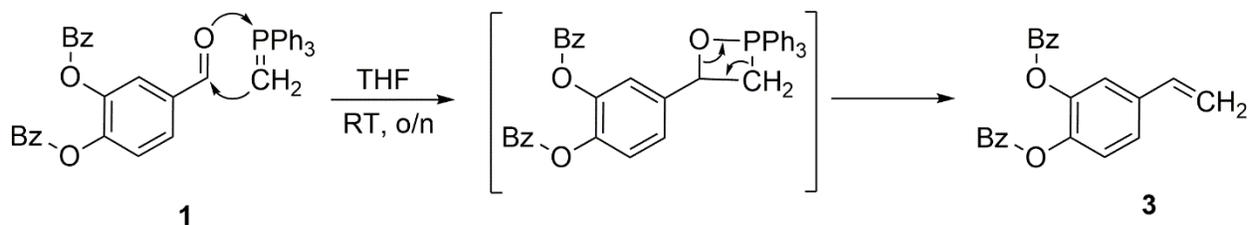


Schéma 7. Formation du 3,4-dibenzyloxystyrène.

Le monomère de catéchol est alors obtenu, il est couplé avec le monomère de sodium sulfonate pour obtenir un copolymère statistique. La stratégie de couplage utilisée est la copolymérisation radicalaire conventionnelle. L'avantage de cette polymérisation est que d'un point de vue industriel, les conditions réactionnelles sont peu exigeantes. Elle permet d'obtenir des polymères

de masse moléculaire élevée en présence de traces d'oxygène ou de solvants qui n'ont pas été vigoureusement purifiés ou séchés. [90] Il est donc approprié d'utiliser cette méthode dans le domaine des batteries afin de limiter les coûts liés au développement des matériaux. La polymérisation radicalaire conventionnelle comprend trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison. L'étape d'initiation consiste à introduire des radicaux libres dans le système réactionnel afin de débiter la polymérisation. Un composé thermolabile aussi appelé initiateur est utilisé afin de se décomposer en deux radicaux libres. L'initiateur utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN) qui par chauffage se transforme en radicaux pour interagir avec les deux monomères présents dans le milieu réactionnel (**Schéma 8**).[91]

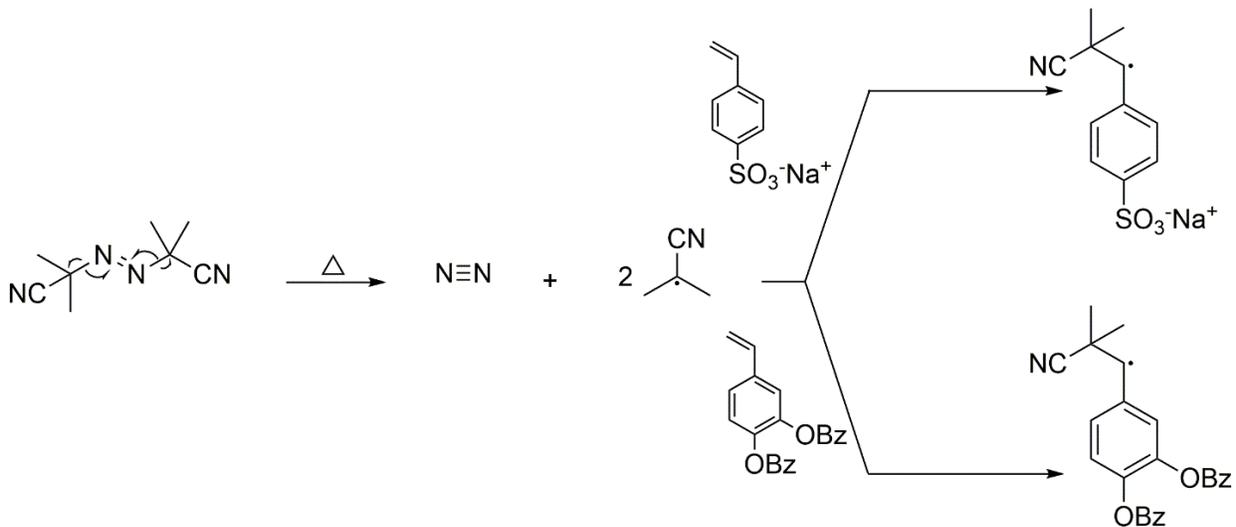


Schéma 8. Initiation des monomères de catéchol et de styrène sulfonate par l'AIBN.

La seconde étape est celle de la propagation où le radical libre nouvellement formé interagit avec des monomères libres afin de permettre la croissance de la chaîne de polymère. Durant la propagation, le site du centre réactif change, mais le nombre de centres actifs reste inchangé (**Schéma 9**).[91]

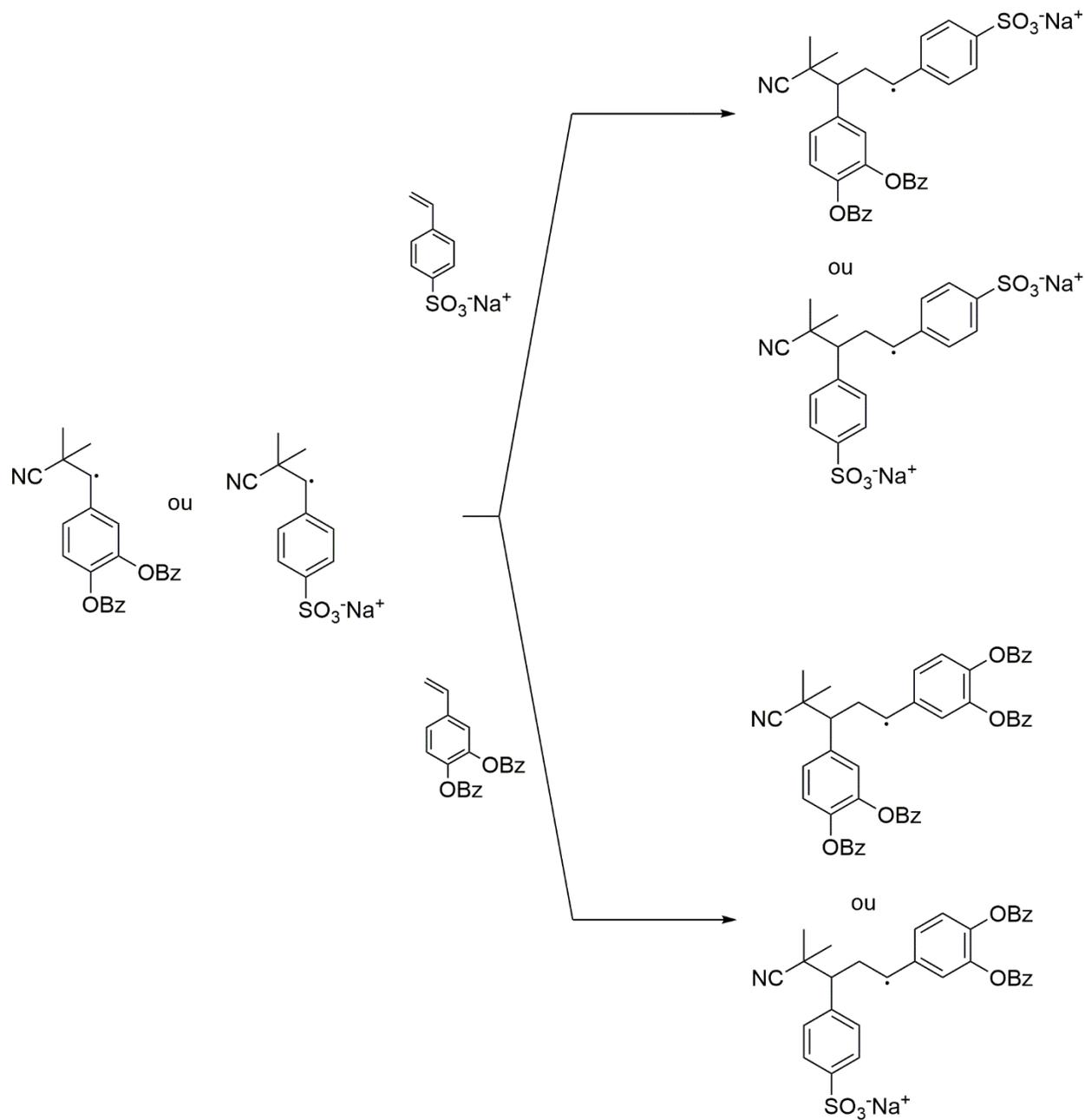


Schéma 9. Étape de propagation menant à l'obtention du copolymère poly(catéchol-r-styrènesulfonate).

Pour la formation du copolymère statistique, l'addition des monomères sur les sites actifs se fait de façon aléatoire. Il a été observé qu'une concentration équivalente des deux monomères en solution permettait d'obtenir un copolymère de proportion 1 :1 de chaque monomère. La dernière étape de la copolymérisation radicalaire conventionnelle est la terminaison qui peut être faite de nombreuse façon. Les deux méthodes principales sont la combinaison et la dismutation. Pour la combinaison, deux chaînes radicalaires se combinent et forment un polymère de masse moléculaire élevée. Pour la dismutation, un atome d'hydrogène est transféré entre deux radicaux pour former deux nouveaux polymères. La dismutation amène à la formation d'un centre insaturé ce qui peut créer un polymère branché, car le monomère nouvellement produit va continuer à réagir avec des centres actifs présents en solution. Dû à plusieurs possibilités de terminaison, les chaînes de polymères formés ne sont pas uniformes, ont des masses moléculaires différentes et parfois une terminaison différente. Ainsi, une valeur de dispersité élevée est attendue pour cette méthode de polymérisation. La **Figure 10** montre la structure protégée du copolymère poly(catéchol-*r*-styrènesulfonate) obtenu (**4**).

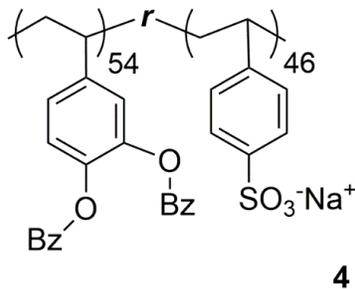


Figure 10. Structure protégée du copolymère poly(catéchol-*r*-styrènesulfonate).

La dernière étape de synthèse consiste en la déprotection du copolymère afin de libérer les groupements hydroxyles. Pour ce faire, l'acide trifluoroacétique (TFA) en présence d'un excès de thioanisole est utilisé pour enlever les groupements benzyliques et donner le poly(catéchol-*r*-styrènesulfonate) (**5**) (**Schéma 10**).[92]

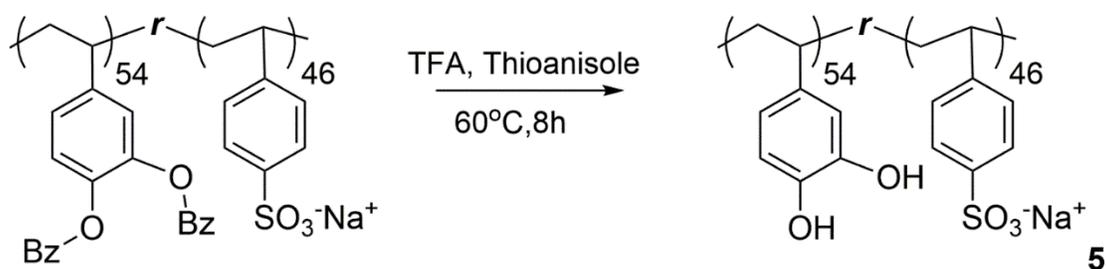


Schéma 10. Déprotection du groupement benzylique par le thioanisole en milieu acide.

2.2 Synthèse du copolymère naphtoquinone

Le naphtoquinone est utilisé comme réactif de départ pour la synthèse du second polymère de quinone. Pour obtenir le monomère, une procédure établie par Barbasiewicz *et al.* est légèrement modifiée.[93] La synthèse débute par la réduction du naphtoquinone en utilisant le sodium dithionite comme agent réducteur. Le sodium dithionite est un agent réducteur très connu pour la réduction des quinones.[94] Le produit obtenu est le naphtohydroquinone (**6**) (Schéma 11).

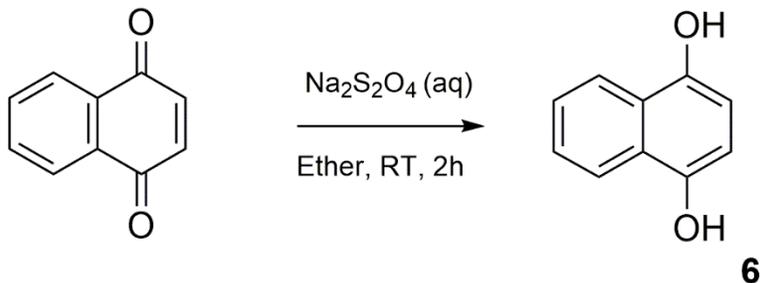


Schéma 11. Synthèse du naphtohydroquinone.

Le naphtohydroquinone formé est mise en présence du carbonate de potassium afin de déprotonner ses groupements hydroxyle pour former un nucléophile, s'ensuit alors un S_N2 avec l'iodure de méthyle pour former le 1,4-diméthoxynaphtalène (**7**) (Schéma 12).

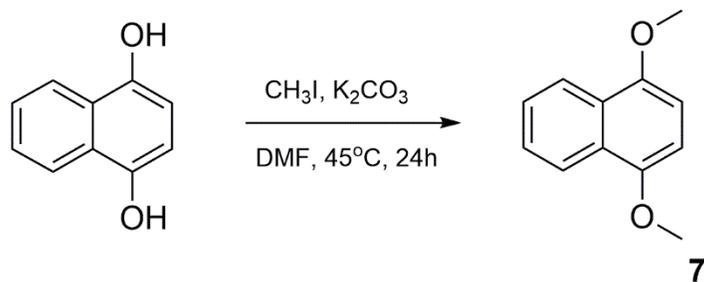
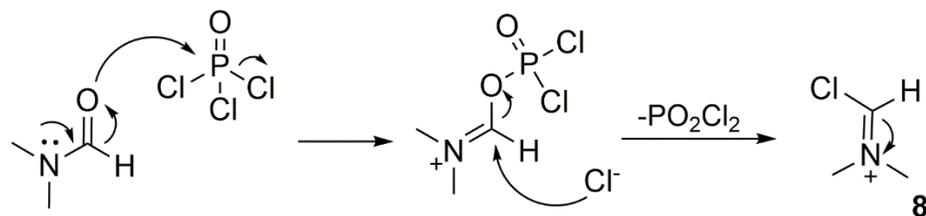


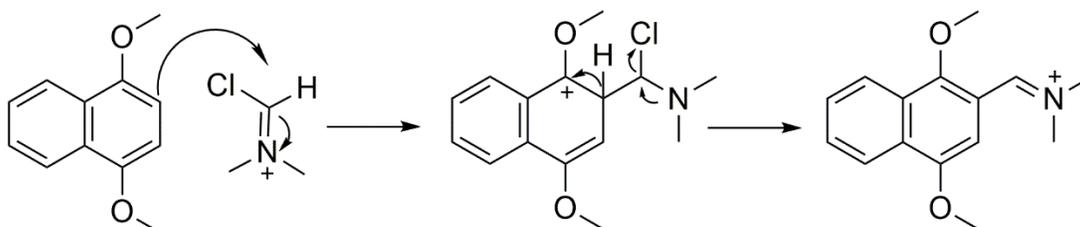
Schéma 12. Synthèse du 1,4-diméthoxynaphtalène.

Afin d'ajouter un groupement aldéhyde à la structure du composé, la formylation de Vilsmeier est effectuée. Cette réaction comporte deux étapes, la première consiste en la création de l'agent Vilsmeier par réaction entre le diméthylformamide et l'oxychlorure de phosphore pour former un cation iminium qui est électrophile **(8)**.^[95] Le cycle aromatique du méthylnaphtoquinone étant riche en électrons va attaquer l'agent de Vilsmeier. Cette substitution aromatique électrophile conduit à des α -chloroamines puis à des ions iminium. Lors de la purification, en présence de l'eau l'imminium est rapidement hydrolysé pour donner l'aldéhyde **(9)** (Schéma 13).^[95, 96]

a) Formation de l'agent Vilsmeier



b) Substitution électrophile



c) Hydrolyse de l'ion iminium

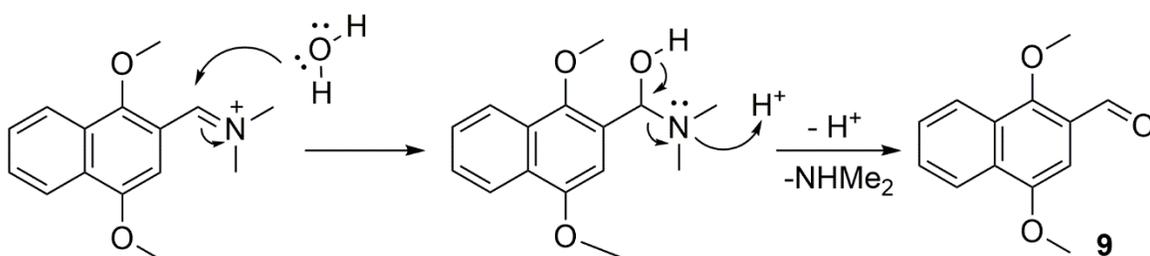


Schéma 13. Mécanisme de la formylation de Vilsmeier menant à la formation du 1,4-diméthoxy-2-naphthalenecarboxaldehyde.

Pour obtenir le monomère de naphtoquinone, une réaction de Wittig est effectuée en utilisant la même procédure menant à la formation du produit **3**. Un groupement vinylique est formé à partir du 1,4-diméthoxy-2-naphthalenecarboxaldehyde pour obtenir le 2-vinyl-1,4-diméthoxynaphthalène (**10**) (Schéma 14).

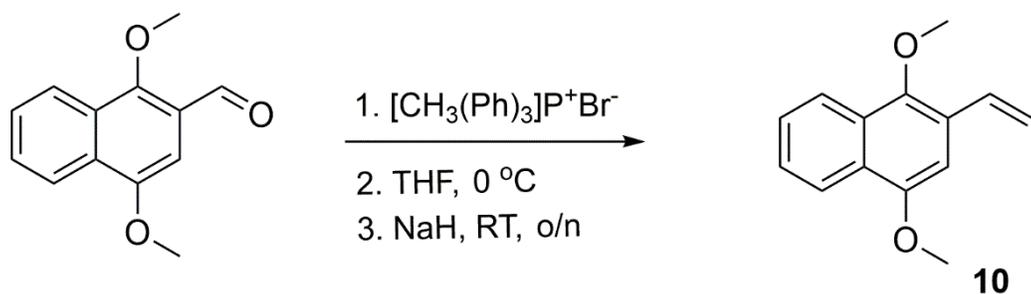


Schéma 14. Synthèse du 2-vinyl-1,4-diméthoxynaphthalène.

Le monomère de 2-vinyl-1,4-diméthoxynaphthalène est alors combiné au monomère de styrène sulfonate de sodium pour obtenir le copolymère statistique PSS-*r*-polynaphtoquinone (**11**). L'initiateur utilisé est toujours l'AIBN (Schéma 15).

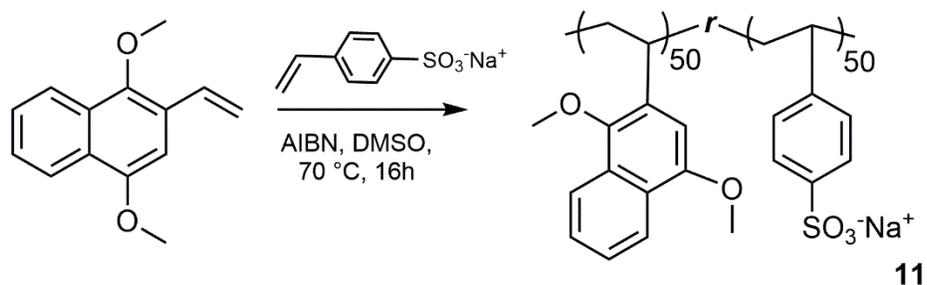


Schéma 15. Synthèse du copolymère protégé de PSS-*r*-polynaphtoquinone

Un clivage acide est effectué en utilisant le tribromure de bore comme acide de Lewis afin de déprotéger le copolymère de PSS-*r*-polyquinone (**12**). Les conditions de la réaction sont affichées au **Schéma 16**.

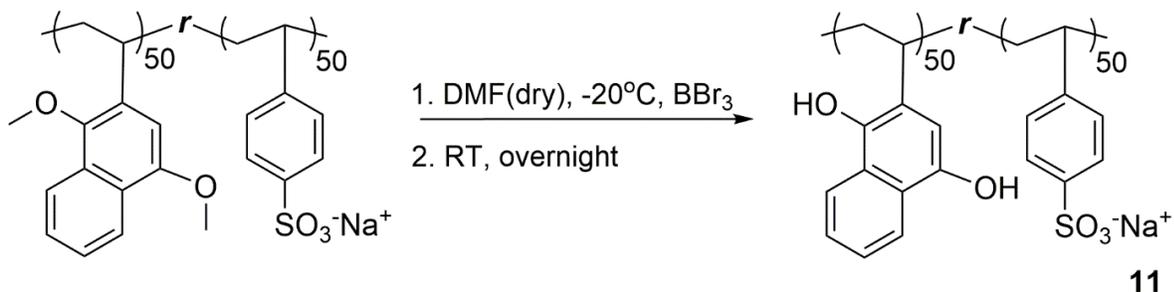


Schéma 16. Déprotection du copolymère de PSS-*r*-polynapthoquinone.

2.3 Détermination de la masse moléculaire

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du polymère est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) munie d'un détecteur d'indice de réfraction (RI). La M_n relative à des standards en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est calculée à partir du temps de rétention mesurée du polymère. Les valeurs obtenues sont reportées au Tableau 2. On a observé que la M_n du polymère dépend de la concentration des monomères en solution. Plus la concentration des monomères est élevée, plus la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère est grande.

Tableau 2. Mesure des masses moléculaires moyenne en nombre de polymères formés à partir de différentes concentrations monomères.

[M] (mg/mL)	M_n (g/mol)	\mathcal{D}
100	6488	1,7
200	16662	3,3
300	83395	2,5

L'utilisation de la polymérisation radicalaire non contrôlée a amené des valeurs de dispersité élevées ($\mathcal{D} = 1,7-3,3$). Certaines études ont révélé que l'utilisation de PSS de faible dispersité permettait d'obtenir des films de PEDOT:PSS de conductivité plus élevée dû à un plus haut degré

de cristallinité des films.[97] Cependant, pour obtenir ce polymère de faible dispersité, des méthodes de polymérisation contrôlées et plus exigeantes sont utilisées telles que la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) [97] ou la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) [98]. La recherche est poursuivie avec les conditions réactionnelles permettant l'obtention de polymères de M_n le plus élevé. Dans une autre étude, la conductivité de films de PEDOT:PSS pouvait augmenter de 18 à 90 S cm⁻¹ lorsque la masse moléculaire de PSS augmentait de 33 à 145 kg mol⁻¹. Une explication possible serait qu'un M_n plus élevé de PSS entraîne la formation de particules de gel plus grandes de PEDOT:PSS, et potentiellement une M_n plus élevée de PEDOT. [98]

2.4 Formation du matériau composite

Une fois le copolymère de PSS-*r*-polyquinone obtenu, ce dernier est utilisé pour doper PEDOT. Pour ce faire, le monomère de EDOT est polymérisé en présence du copolymère. La polymérisation chimique oxydative est mise de l'avant afin d'avoir des films de bonne épaisseur pouvant être manipulés facilement et intégrés dans des batteries de type pile bouton. L'oxydation chimique permet aussi d'avoir une grande échelle de réaction. [83] Deux méthodes d'oxydations chimiques sont testées soit en phase vapeur et en solution.

2.4.1 Oxydation chimique en phase vapeur

La déposition chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé par lequel un matériau solide est déposé à partir d'une vapeur par réaction chimique se produisant sur ou à proximité de la surface d'un substrat. Le matériau solide formé peut être un film, une poudre ou un cristal.[99] L'avantage de cette technique consiste en une déposition sélective, une polymérisation directe sur le substrat et une échelle de synthèse large.[100] La polymérisation de EDOT par CVD rapporté dans la littérature consiste essentiellement à la formation du film de polymère conducteur sur un substrat sur laquelle l'agent oxydant a été déposé. Le substrat revêtu de l'agent oxydant est alors mis dans une chambre à vide contenant le monomère EDOT sous forme liquide. Une fois le vide activé et par chauffage, le monomère EDOT est vaporisé puis polymérisé sélectivement sur le substrat contenant l'oxydant.[100] La CVD offre la possibilité de déposer sélectivement le

matériau composite sur un collecteur de courant en guise de substrat. Il suffirait donc de le poinçonner pour l'intégrer dans une pile de type bouton. La première étape pour effectuer la déposition chimique en phase vapeur consiste en un échange ionique. Le but est de substituer le sodium attaché aux groupements styrène sulfonate du copolymère par des molécules de fer (III). Le fer est un agent oxydant de choix pour polymériser EDOT [67, 101]. De plus, le poly(styrènesulfonate) a une très bonne affinité avec le fer et a été longuement considérée comme antipoison pour des surdoses au fer. [102] Ainsi pour effectuer l'échange ionique, le copolymère est dissous dans un solvant et un sel de fer y est ajouté en excès. Le tout fut mélangé et chauffé pendant une nuit. Cependant, lors de l'échange ionique, très peu de fer (III) fut transféré au copolymère. Afin de polymériser EDOT, même lorsque le substrat est revêtu d'une énorme quantité de copolymères contenant l'oxydant, la quantité d'oxydant ne fut pas suffisante pour permettre la polymérisation d'EDOT. L'idée de l'échange ionique est mise de côté et un sel organique de fer, soit le tosylate de fer fut dissous directement avec le copolymère dans un mélange de 30% de butanol dans le méthanol. Le mélange du copolymère et de l'oxydant est déposé sur un substrat en aluminium. La polymérisation d'EDOT par CVD a permis l'obtention d'un film sur le substrat (**Figure 11**). Un défi avec cette approche est la solubilité limitée du copolymère dans les solvants organiques. Le copolymère est uniquement soluble dans l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le méthanol. Il est aussi soluble à de très faible concentration dans des solvants polaires comme le diméthylformamide (DMF). Le butanol à 30% est ajouté pour augmenter la mouillabilité du mélange sur le substrat en aluminium, mais son ajout diminue drastiquement la solubilité du copolymère. Ainsi le copolymère a été dissous à 3 mg/mL dans ce mélange de solvant et une concentration d'oxydant de 0,3 M est utilisée pour permettre la formation du film. Un autre défi est que le film formé par le copolymère et EDOT a peu d'affinité avec le substrat et a tendance à se détacher contrairement au film de PEDOT:PSS formé avec la même méthode.

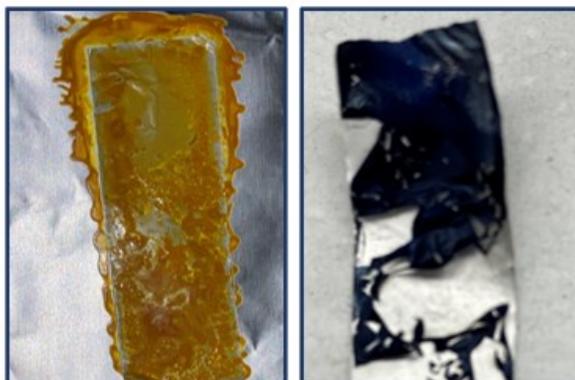


Figure 11. Déposition du mélange PSS-*r*-polyquinone et tosylate de fer sur un substrat en aluminium (à gauche) et formation du film composite de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone (à droite).

Vu la faible affinité du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone pour le substrat en aluminium et d'autres difficultés rencontrées comme une solubilité limitée du copolymère ainsi qu'une faible mouillabilité des solvants solubilisant le copolymère pour le substrat en aluminium, cette approche ne fut pas approfondie. Toutefois, cette méthode peut être optimisée en revêtant préalablement le substrat en aluminium de butanol et avant d'y déposer le mélange copolymère/oxydant dissous dans le méthanol pur par exemple. Un collecteur de courant d'une autre nature peut aussi être considéré.

2.4.2 Oxydation chimique en solution

L'oxydation chimique en solution est la méthode de polymérisation d'EDOT la plus rapportée et la plus utilisée. C'est aussi la méthode la plus adaptée à la production de masse de PEDOT:PSS. [83] Elle consiste à former le complexe PEDOT:PSS en dissolvant le PSS dans l'eau puis en ajoutant un agent oxydant et le monomère de EDOT. Le tout est mélangé généralement pendant 24h à température ambiante. [76, 81, 82] Le grand avantage d'utiliser cette méthode est la bonne solubilité du copolymère de PSS-*r*-polyquinone dans l'eau. Plusieurs agents oxydants tels que le cérium (IV), le cuivre, les peroxydes, l'iode hypervalent et autres sont étudiés pour la polymérisation de EDOT. Cependant, les persulfates et le fer (III) sont les oxydants de choix, car ils permettent d'atteindre un polymère de conductivité élevée et reproductible. [67] La nature et la quantité d'oxydant important, l'utilisation du chlorure de fer (III) versus le nitrate de fer (III)

comme oxydant diminue la teneur en PEDOT du composite. Aussi le fait d'ajouter un peu de solvant organique comme l'acétonitrile améliore la solubilité du monomère EDOT et produit un composite de conductivité améliorée avec une meilleure teneur en PEDOT.[83] De plus, il a été prouvé que la conductivité de PEDOT:PSS diminue lorsque la teneur en PSS augmente. Cela est dû à l'empilement des oligomères de PEDOT et à la distance effective entre les noyaux de polymères conducteurs.[82] Ce phénomène est mieux détaillé dans les sections subséquentes. En bref, la polymérisation oxydative en solution est une méthode très versatile avec beaucoup de possibilités d'optimisation. Pour cette étude, le persulfate de sodium et le fer sont choisis comme agent oxydant, la réaction se déroule en milieu aqueux à température pièce durant 24h. Comme attendu, une suspension colloïdale bleue de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone est obtenue. Cette suspension est purifiée à l'aide d'une résine cationique forte servant à substituer les ions sodium provenant du monomère de PSS et de fer provenant de l'oxydant par des protons et une résine anionique forte pour remplacer le sulfate de l'oxydant en ions hydroxyde.

2.5 Formation du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone

Il existe diverses méthodes permettant de former un film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone à partir de la suspension préparée précédemment. Parmi ces méthodes, il y a le trempage (*dip-coating*), la centrifugation (*spin-coating*), et le goutte-à-goutte (*drop-coating*).[81] Cependant, ces méthodes permettent l'obtention d'un film de polymère très mince dans l'ordre du nanomètre. [81] Une nouvelle méthode de formation de film est publiée par Maeda *et al.* permettant l'obtention de film de 1 à 30 μm . Elle consiste à ajouter un volume de la suspension de PEDOT:PSS dans un contenant rempli d'éthanol chauffé provoquant, par diffusion de l'eau dans l'alcool et vice versa. Le rapprochement des particules colloïdales en suspension, crée un hydrogel qui une fois séché devient un film flexible (**Figure 12**).[103] L'avantage de passer par cet état de gel serait d'améliorer le contact entre les différentes unités du composite, car le mécanisme de gélification implique une réticulation.[104] Les hydrogels sont principalement fabriqués par la formation de réseaux polymériques stables par réticulation. Lorsque cette réticulation est créée par des interactions intermoléculaires réversibles comme ici, elle est dite physique. Lorsqu'elle est créée par la formation de liens covalent, elle est chimique.[105] Dans le cas de PEDOT:PSS, la formation

d'hydrogels implique trois interactions moléculaires majeures dans le PEDOT:PSS soit les forces d'attraction électrostatiques entre les chaînes de PEDOT conjuguées et les chaînes de PSS chargées négativement, l'empilement π - π des chaînes de PEDOT adjacentes et les enchevêtrements interchaînes principalement entre les longues chaînes de PSS. [106]



Figure 12. Formation du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone.

À partir de la suspension commerciale de PEDOT:PSS (Heraeus Clevios™ PH 500), il a été possible de répéter l'expérience de Maeda avec succès et un gel très solide est formé. Dans le cas de PEDOT:PSS ou de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone fabriqué expérimentalement, un gel très fragile est obtenu. Généralement, les hydrogels de PEDOT:PSS formés expérimentalement contiennent des additifs afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, cela peut être des matrices d'hydrogels [107, 108] ou des nanocharges comme des nanoparticules, des nanotubes de carbone et autres. [109] Dans la littérature, des gels de PEDOT:PSS sans additifs sont formés, mais sont confrontés à de nombreux défis techniques, notamment une faible conductivité électrique, une faible extensibilité et une faible stabilité dans des environnements physiologiques humides en raison de l'absence d'une matrice de soutien. [106] La suspension synthétisée en laboratoire ne contient aucun additif, ce qui explique la fragilité du gel. L'analyse élémentaire de la suspension de PEDOT:PSS commerciale dans la littérature révèle la présence de fluor tandis que PEDOT:PSS est essentiellement composé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre [110]. Un additif fluoré couramment ajouté dans les suspensions de PEDOT:PSS est le zonyl (Figure 13). [76, 111] Le zonyl est un tensioactif fluoré qui permet d'améliorer la mouillabilité de PEDOT:PSS sur des

surfaces hydrophobes, il joue également le rôle de dopant secondaire améliorant ainsi la conductivité des films de PEDOT:PSS.[112] De plus, le zonyl permet d'améliorer l'élasticité des films de PEDOT:PSS.[111] Bien que son rôle dans le renforcement des propriétés mécaniques de l'hydrogel de PEDOT:PSS n'est pas clair, la présence du zonyl dans la suspension constitue l'une des différences de composition entre la solution commercialisée et celle produite en laboratoire.

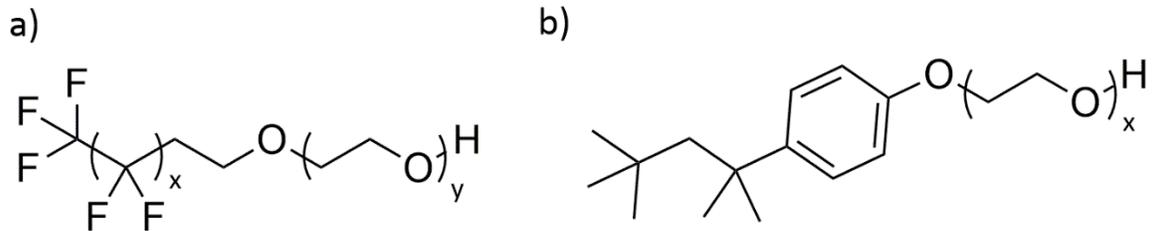


Figure 13. Structure des agents tensioactifs ; a) Zonyl Fs-300, b) Triton X-100.

En raison de nombreuses difficultés rencontrées pour obtenir le zonyl soit un coût élevé, une disponibilité restreinte chez les fournisseurs habituels et un volume vendu élevé chez d'autres fournisseurs (~40 lbs), une substitution du zonyl par le triton X-100 est envisagée (**Figure 13**). Le triton X-100 est également un tensioactif qui joue le rôle de plastifiant pour PEDOT:PSS.[113] Cependant, afin qu'il ait un effet plastifiant et permettre la production de film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone par la méthode de Maeda et *al.*[103], il a fallu utiliser un pourcentage de 10% de triton dans la suspension produite en laboratoire.

2.6 Caractérisation du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone

Le film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone est caractérisé de plusieurs manières.

2.6.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de mesurer le changement de masse du film en fonction de la température et du temps.[114] Lorsque le film est chauffé jusqu'à 450°C, une perte de masse totale est observée (**Figure 14**). Cela confirme que l'échantillon est entièrement organique. Ce qui veut dire que s'il est utilisé comme matériau de cathode, il a le potentiel d'être

peu coûteux, car aucun métal rare n'est impliqué dans le processus de synthèse comme c'est le cas pour les batteries Ni-MH [25] ou certains matériaux de cathodes des batteries lithium-ion conventionnelles[28]. De plus, le matériau ne contient aucun métal toxique comme c'est le cas pour les batteries Ni-Cd.[23] L'analyse TGA permet aussi de déterminer la stabilité thermique du matériau.[41] Comme indiqué à la **Figure 14**, la décomposition du matériau composite ne débute qu'autour de 300°C.

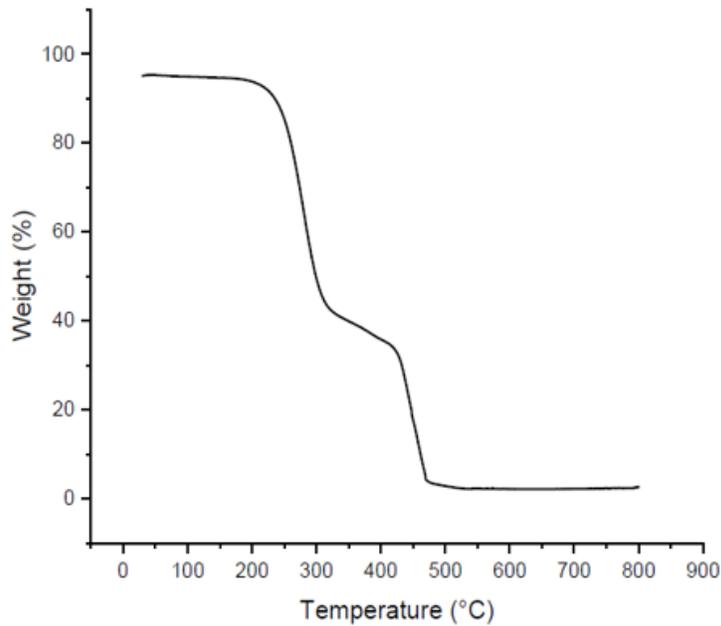


Figure 14. Analyse thermogravimétrique du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone.

Les films de PEDOT:PSS sont facilement dégradables par traitement à l'acide inorganique puisqu'une partie du polymère se dissout dans un acide à base d'eau.[115] Ce qui peut faciliter leur recyclage.

2.6.2 Analyse morphologique

Par la suite, la morphologie de surface du film est déterminée par microscopie électronique à balayage (SEM). La **Figure 15** montre les images SEM typiques du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone à différents grossissements. La surface de l'échantillon n'est pas lisse, mais poreuse.

La diffusion des contre-ions dans un film compact est plus difficile que dans un film poreux.[73] Les électrodes poreuses offrent des avantages importants comme un bon accès de l'électrolyte à la surface de l'électrode. De plus, la surface d'un matériau poreux est relativement importante, ce qui facilite le transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. Les parois du matériau actif entourant les pores peuvent être très minces, ce qui réduit la longueur des chemins de diffusion des ions. En bref, dans le cas des systèmes métal-ion, la porosité peut conduire à des matériaux de cathode de hautes performances dus à la diffusion rapide des ions métalliques.[45, 73, 116]

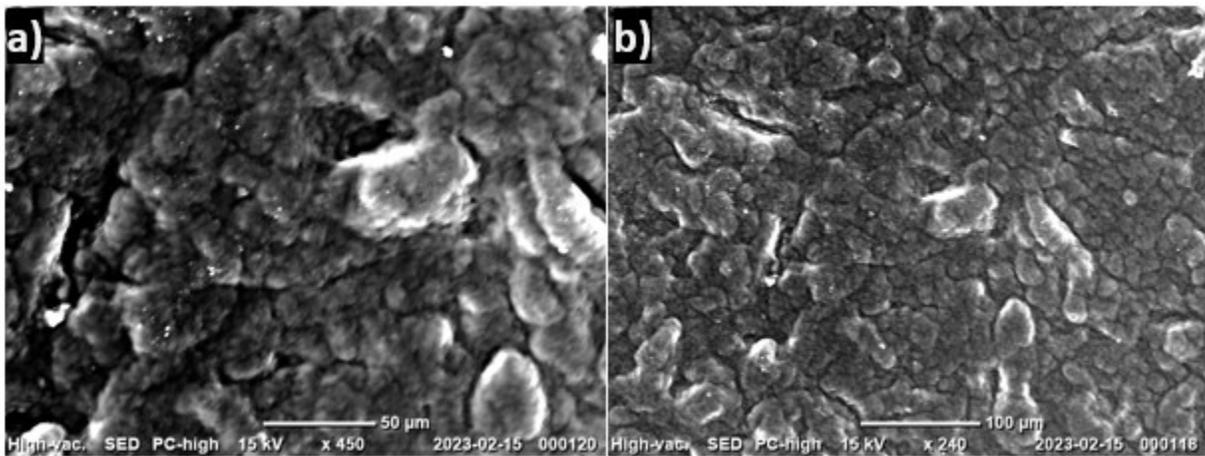


Figure 15. Morphologie de surface du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone à différent grossissement.

2.6.3 Analyse des propriétés mécaniques

La topographie de surface ainsi que les propriétés mécaniques du film sont déterminées par microscopie à force atomique (AFM). Pour ce faire, un cantilever flexible munie d'une pointe et sensible à la force est balayé selon un schéma matriciel sur la surface de l'échantillon. La force agissante entre le cantilever et la surface de l'échantillon provoque de minuscules déviations du cantilever, qui sont détectées par des moyens optiques. [117] Les films de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone formés sont lisses et d'une apparence homogène avec des valeurs de rugosités allant de 35 nm à 61 nm (Figure 16).

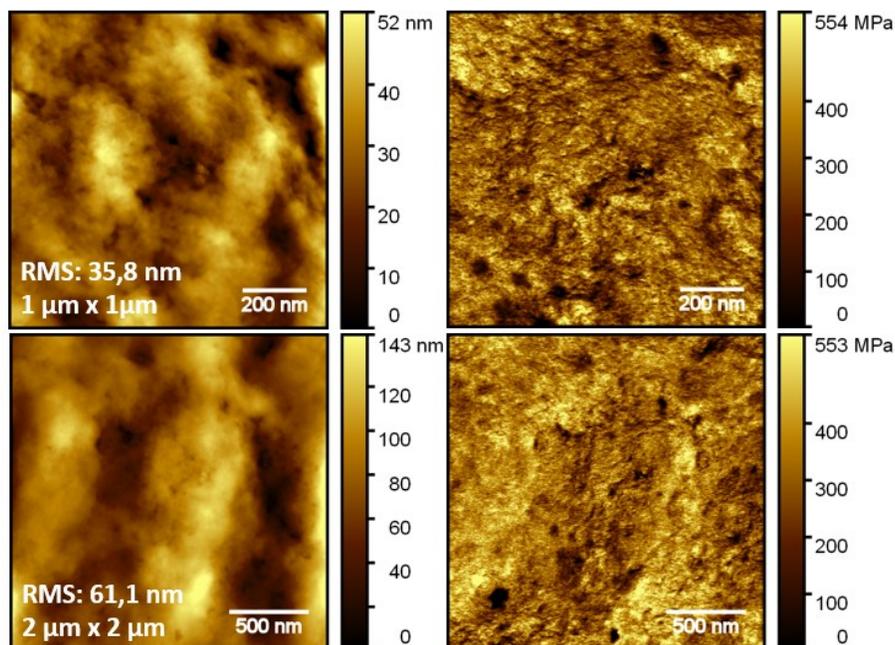


Figure 16. Topographie et propriétés mécaniques de film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone déterminés par microscopie à force atomique (AFM)

Le module de Young, aussi appelé module d'élasticité est également mesuré. Ce module correspond au rapport contrainte/déformation lorsqu'une contrainte est appliquée à un matériau et que ce dernier subit une déformation réversible (élastique) [126]. Lors de la mesure du module de Young, il est important que les forces appliquées ne soient pas suffisamment importantes pour qu'une déformation non réversible ne se produise.[126] Ainsi, la contrainte à laquelle une déformation permanente se produit est appelée limite d'élasticité. [126] Pour le film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone, un module de Young d'environ 0,5 GPa est obtenu. Généralement, les films de PEDOT:PSS ont des valeurs de module de Young de 1 à 2 GPa.[118] Le film formé est ainsi plus flexible que ce qui est normalement obtenu et peut-être potentiellement utilisé dans des applications de l'électronique flexible.[119, 120] Cette flexibilité dépend grandement du ratio de PEDOT à PSS, de la présence d'additifs, de l'humidité relative et des conditions de post-traitement du film.[121]

2.6.4 Analyse de la cristallinité

Pour finir, le film est caractérisé par diffraction aux rayons X (XRD). Les méthodes XRD sont basées sur la capacité des cristaux à diffracter les rayons X d'une manière caractéristique. Ceci qui permet une étude précise de la structure des phases cristallines. Les diffractogrammes enregistrés contiennent des informations micro et macrostructurelles d'un échantillon.[122] La position du pic permet d'étudier les paramètres du réseau, les macrocontraintes et/ou l'analyse qualitative des phases.[122] La position des pics attendus pour un échantillon de PEDOT:PSS ont des valeurs de 2θ d'environ 3.8° , 6.7° , 10° , 13.8° , 17.7° et 26° qui correspondent à des espacements de réseau d'environ 23, 13, 8.8, 6.4, 5.0 et 3.4 \AA , respectivement, calculés à l'aide de la loi de Bragg, $2d\sin\theta = \lambda$. [123] L'espacement d d'environ 23 \AA observé à une valeur de 2θ de 3.8° est attribué à la distance entre l'empilement des lamelles des chaînes de PEDOT et de PSS [$d_{(100)}$] tandis que l'espacement d de 3.4 \AA observé à 26° est connu pour être la distance de l'empilement π - π des anneaux aromatiques de PEDOT [$d_{(010)}$]. [115, 123] Les diffractogrammes des films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone sont comparés à la **Figure 17**. Les deux films sont amorphes, cependant les pics caractéristiques attendus autour de 3.8° et de 26° sont absents pour le film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone. La densité d'empilement des films de PEDOT:PSS est importante car elle influence fortement la densité des porteurs de charge. [97]

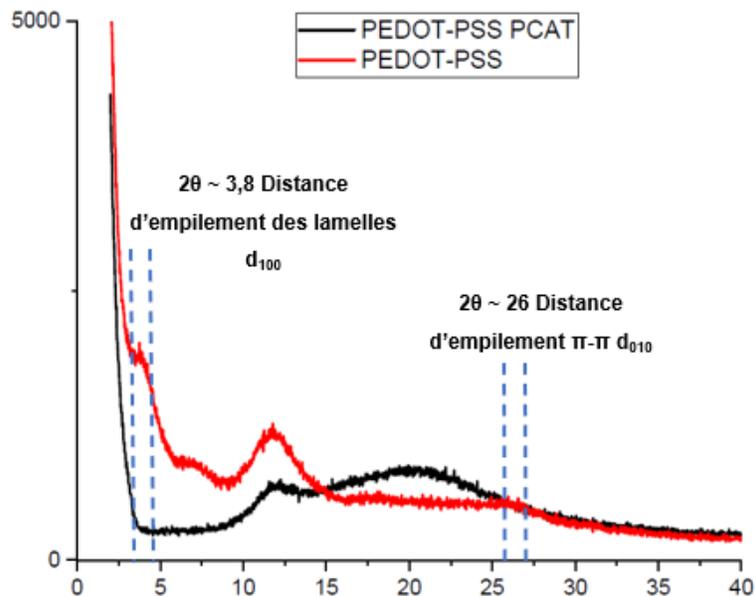


Figure 17. Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des films de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone (trait noir) et de PEDOT:PSS commercial (trait rouge).

Le film de PEDOT:PSS préparée à partir de la solution commerciale est conducteur tandis que le PEDOT:PSS-*r*-polyquinone est isolant. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette différence de cristallinité et de conductivité. Tout d'abord il y a la différence de composition des deux suspensions, l'un contient probablement un additif fluoré [110] et l'autre contient le triton X-100. Pour avoir un effet plastifiant, il a fallu ajouter 10 m/m-% de triton. Triton X-100 a déjà été utilisé afin de créer des électrodes de PEDOT:PSS conductrices déformables en utilisant des fractions massiques de tensioactifs pouvant atteindre une valeur de 70 m/m-%.[113] Un large excès de surfactant devrait aider à la formation de nanofibrilles de PEDOT créant ainsi des réseaux physiques de PEDOT s'enchevêtrant les uns dans les autres à l'intérieur d'une matrice de PSS/surfactant (Figure 18). [124] Cependant, il faut noter que pour l'ensemble de ces études la solution commerciale de PEDOT:PSS est utilisée et par conséquent les informations relatives à sa composition ne sont pas divulguées.[98] De plus les études sont menées sur des films minces[113, 124] et une diminution de la conductivité a été remarquée lorsque le pourcentage

massique de surfactant atteignait 80 m/m-% dus à une faible densité volumétrique de nanofibrilles de PEDOT.[113]

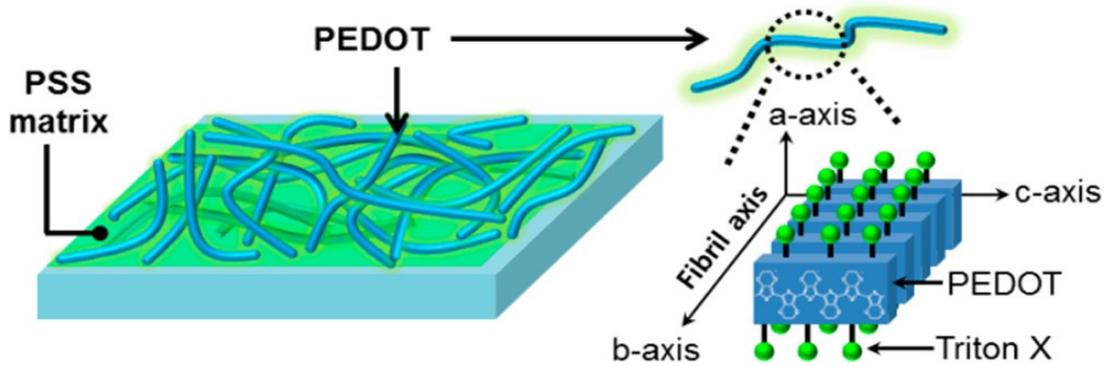


Figure 18. Illustration d'un film mince de PEDOT:PSS avec un agent tensioactif illustrant l'empilement moléculaire du PEDOT en nanofibrilles. Figure tirée de la référence 124.

Un autre facteur pouvant influencer la cristallinité et la conductivité est le ratio massique entre PEDOT et PSS, plus le ratio de PSS est élevée, plus la conductivité diminue.[82] Les solutions commerciales sont connues pour avoir un ratio de 1:2.5 de PEDOT:PSS. [125] Puisque le copolymère ne contient que 50 % de PSS, alors deux fois plus de polymères a été ajouté à la suspension afin de garder un ratio de 1:2.5 de PEDOT versus PSS ce qui fait que dans la suspension produite en laboratoire, le ratio entre PEDOT et PSS-*r*-polyquinone est de 1:5, entraînant une différence de composition importante pour les suspensions. Bien qu'il a été possible de former un film de 20 μm de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone, facilement manipulable et pouvant être utilisés dans des piles de type bouton, il reste des améliorations à apporter afin d'améliorer la conductivité du film pour pouvoir l'utiliser concrètement dans une pile.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les matériaux polymériques organiques sont des candidats prometteurs pour remplacer les cathodes organiques dans les systèmes métal-ion. En plus d'être flexibles, ils ont une capacité de stockage de charge théorique élevée et des propriétés électrochimiques modulables. Dans ce mémoire, un matériau polymérique redox actif a pu être synthétisé à base d'un polymère conducteur électronique, d'un polymère redox actif et conducteur ionique. La combinaison de ces trois propriétés a permis l'obtention de films d'environ 20 μm . L'analyse thermogravimétrique des films formés montre qu'ils sont thermiquement stables et brûlent sans aucun résidu. Les films formés sont aussi poreux ce qui devrait faciliter le transport de charge et augmente les performances de batteries de type métal-ion. La flexibilité des films a été confirmée par analyse microscopique à force atomique. Cependant, les analyses par diffraction aux rayons X ont montré que les films sont de faible cristallinité, ce qui entrave leur conductivité. Dans le cas des films à base de PEDOT:PSS, plus la cristallinité est élevée, plus la densité d'empilement est importante et, par conséquent, la densité des porteurs de charge.[97] La conductivité des polymères conducteurs dépend de plusieurs facteurs tels qu'une faible polydispersité du PSS[97], la masse moléculaire de PSS[98], la teneur en PSS du complexe PEDOT:PSS [82], du choix de l'oxydant pour la polymérisation[67], de la solubilité d'EDOT[83] etc. Ainsi plusieurs paramètres menant à la formation du film seraient à optimiser allant de la synthèse de la suspension de PEDOT, du choix du tensioactif et de la méthode de formation du des films. Pour d'autres polymères conducteurs tels que PANI, il a été observé que le rapport molaire entre le monomère et l'oxydant et entre le monomère et le dopant ont un effet important sur la microstructure, le poids moléculaire, le degré de cristallinité, les propriétés optiques, la solubilité et la conductivité du polymère conjugué synthétisé.[61] Il serait recommandé d'analyser par XRD la cristallinité de différents films composites ayant des ratios de monomère, d'oxydant et de dopant différents. Pour faciliter cette étude, une autre route de synthèse de la suspension de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone serait alors mieux adaptée. Cette synthèse consisterait à former le polymère conjugué seul, le purifier, et par la suite utiliser le PSS pour disperser les poudres de PEDOT et obtenir

une dispersion stable de PEDOT:PSS.[81] Cette façon de procéder permettrait de vérifier rapidement la cristallinité et la conductivité de PEDOT premièrement en fonction du rapport molaire monomère:oxydant, par la suite en fonction du rapport monomère:dopant sur de films minces sans ajout de tensioactif. Ensuite, l'impact de différents tensioactifs doit être examiné toujours sur des films minces. Pour des films de polypyrrole, il a été démontré que les mésostructures lamellaires et la morphologie des nanostructures du polymère conducteur dépendent fortement de la concentration du monomère, de la nature et de concentration de l'agent tensioactif.[64] Outre le triton-X 100, des tensioactifs cationique ou non ionique peuvent être testés, cependant les tensioactifs anioniques seraient à éviter, car dans les études sur le polypyrrole, ils ont également joué le rôle du dopant.[64] Dans notre cas, l'unique dopant souhaité est le copolymère PSS-r-polyquinone. L'étape finale consisterait à connaître l'impact de la méthode de synthèse du film sur l'empilement des chaînes et les nanostructures. La vérification de cet impact peut se faire en comparant les films formés par des méthodes de dépositions courantes[81] versus ceux formés par la méthode de Maeda et al.[103] La différence d'épaisseur entre les différents films doit être prise en compte pour cette étape. En somme, les films formés constituent des matériaux de cathode organique potentiels. Ils auraient l'avantage d'être flexibles, poreux, organiques, dégradables et peu coûteux. Toutefois, les étapes menant à leur formation doivent être optimisées afin de découvrir le plein potentiel de ce matériau.

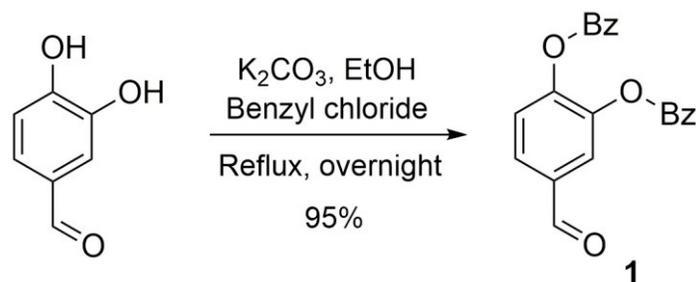
ANNEXE A

Matériel et méthodes

Les produits chimiques ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich ou Alfa Aesar et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants anhydres ont été obtenus à partir d'un système de purification des solvants MBraun (MB-SPS) en utilisant des colonnes d'oxyde d'aluminium. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à 300 MHz en utilisant CDCl_3 et DMSO-d_6 comme solvants. Les déplacements chimiques sont indiqués en unités delta (δ) et exprimées en partie par million (ppm). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n), la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) et les indices de dispersion (\mathcal{D}) des polymères ont été déterminés par chromatographie d'exclusion de taille (SEC) à l'aide d'un appareil EcoSEC HLC-8320 (Tosoh Bioscience, Tokyo, Japon) équipé de deux colonnes TSKgel Alpha-M, 13 μm (7.8 mm ID x 30 cm L) et d'une colonne de garde TSKgel AlphaGuard (6.0 mm ID x 4 cm L) calibrée avec des standards de poly (méthacrylate de méthyle) dans du DMF à 50 °C. Les échantillons ont été préparés à une concentration de 2 mg/mL dans du DMF et filtrés à travers un filtre à seringue PTFE de 0,22 μm avant l'injection. Les données ont été acquises à un débit de 0,6 ml/min à 50 °C. La technique XRD a été utilisée pour évaluer la structure cristalline des films préparés. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre de rayons X, D8 Advance, équipé d'une source de cuivre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) opérée à 40 kV et 40 mA. Le 2θ a été balayé de 2° à 40° à une vitesse de 0,02°/s. Les données de l'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été obtenues à l'aide d'un TA Instruments Q500 avec une vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C/min entre 30 et 900 °C. La morphologie des films a été obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) avec un appareil JCM-6000Plus opéré à 15 kV. Les images de microscopie à force atomique (AFM) ont été acquises à l'aide d'un microscope Bruker (MultiMode 8) équipé d'un contrôleur Nanoscope E. Les échantillons ont été scannés en mode « nanomechanical mapping » à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique de type RTESPA-150 dans des conditions ambiantes. Les images ont été analysées à l'aide de Gwyddion v2.59.

Section expérimentale

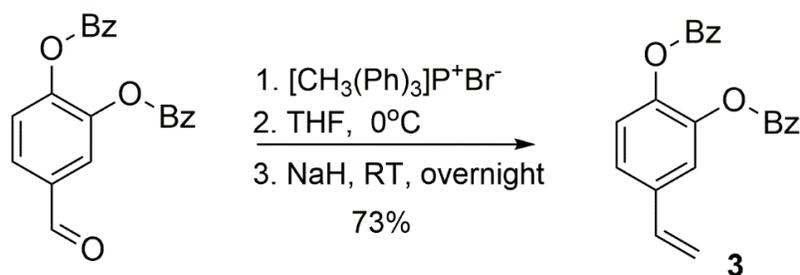
Schéma A1. Schéma synthétique du composé 1



Synthèse du composé 1

La synthèse du composé 1 à partir du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde a déjà été rapportée.[84] Le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (10,43 g, 75,50 mmol, 1,0 équiv) suivi du carbonate de potassium (20,87 g, 151,0 mmol, 2,0 équiv) ont été ajoutés à un ballon à fond rond avec 95% d'EtOH (156 mL). Le chlorure de benzyle (21,72 mL, 189,0 mmol, 2,5 équiv.) a ensuite été ajouté goutte à goutte sous agitation. Le mélange a été porté à reflux pendant une nuit. L'éthanol a ensuite été éliminé sous pression réduite. Le mélange a ensuite été dissous dans l'eau et extrait par l'acétate d'éthyle, la phase organique a ensuite été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit a été recristallisé dans du MeOH pour obtenir un solide jaune pâle. (22,84 g, rendement:95 %) RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9.81 (s, 1H), 7.52 – 7.28 (m, 12H), 7.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 5.22 (s, 2H).

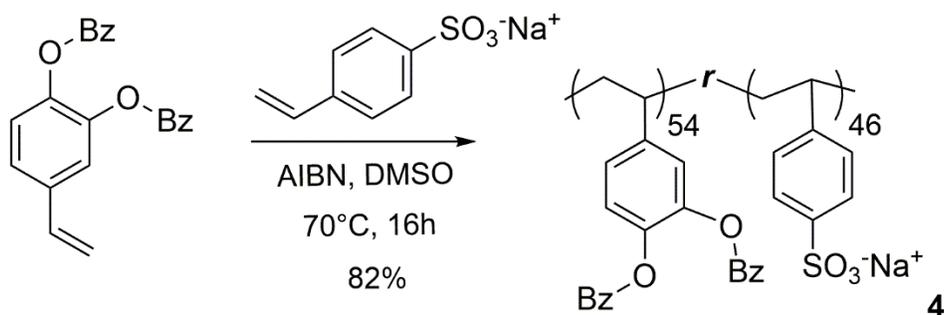
Schéma A2. Schéma synthétique du composé 3



Synthèse du composé 3

La synthèse du composé 3 à partir du composé 1 a déjà été rapportée.[84] Dans un ballon de type shlenk est ajouté du THF sec (50,00 ml du système de purification du solvant) à 0 °C, par la suite du NaH (12,50 g, 314,0 mmol, 10,0 équiv.) sous une atmosphère d'argon. Après 10 minutes d'agitation, du bromure de méthyltriphénylphosphonium (22,40 g, 62,90 mmol, 2,0 équiv.). Après 30 min, une solution de 3,4-dibenzoyloxybenzaldéhyde (1) (10,00 g, 31,40 mmol, 1,0 équiv) dans 50,00 mL de THF sec a été ajoutée goutte à goutte sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant une nuit, puis refroidi à 0 °C avant d'être éteint par l'addition goutte à goutte de H₂O. Le THF est éliminé sous pression réduite et la phase aqueuse est extraite avec l'acétate d'éthyle. La phase organique a ensuite été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit a ensuite été purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange pour éliminer l'huile minérale provenant du NaH puis avec un mélange n-hexane/acétate éthyle (50:50, v/v). Ce qui a permis d'obtenir un solide blanc (7,26 g, rendement : 73%). RMN ¹H (300 MHz dans CDCl₃), δ (ppm) : 7.52 – 7.27 (m, 10H), 7.06 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 6.96 – 6.85 (m, 2H), 6.61 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.56 (dd, J = 17.6, 0.6 Hz, 1H), 5.18 (d, J = 3.2 Hz, 4H), 5.13 (d, J = 11.4 Hz, 1H).

Schéma A3. Schéma synthétique du composé 4

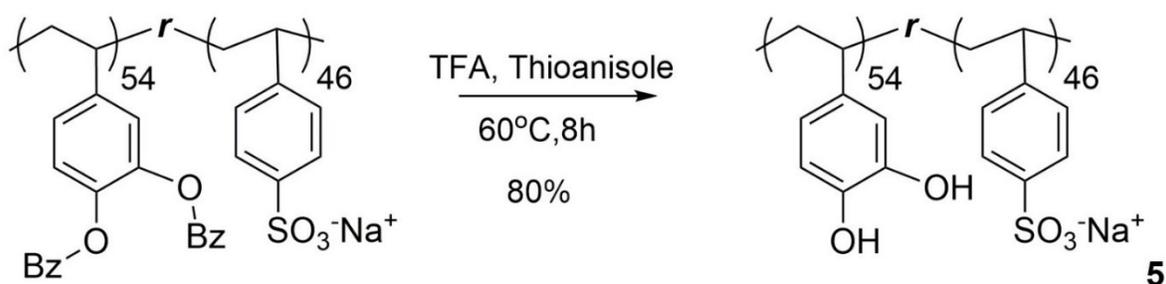


Synthèse du composé 4

Dans un ballon rond est ajouté le composé 3 (1,85 g, 5,86 mmol, 1,0 équiv.), le styrènesulfonate de sodium (1,21g, 5,87 mmol, 1,0 équiv.), l'AIBN (0,02 g, 0,10 mmol, 0,02 équiv.), un barreau magnétique et pour finir 10,00 mL de DMSO. Le tout est dissous puis le ballon est bien scellé avec

un septum et du parafilm. Un flux d'argon est inséré dans le mélange afin de le dégazer sous agitation pendant 15 minutes. Le mélange est laissé sous argon. Le mélange réactionnel est plongé dans un bain d'huile préchauffé à 70 °C puis agité à cette température pendant 16h. Par la suite, le ballon réactionnel est amené dans un bain de glace afin d'arrêter la polymérisation. Le polymère obtenu est précipité à deux reprises dans l'isopropanol froid ou jusqu'à la disparition des pics de monomères du spectre RMN du polymère. Un solide blanc est obtenu. (2,51 g, rendement : 82%) RMN ¹H (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 7.20, 6.35, 4.81, 4.38, 4.36, 3.37, 2.55, 2.52, 2.51, 2.50, 2.09, 1.88, 1.60, 1.06, 1.04 (voir **Figure A3**).

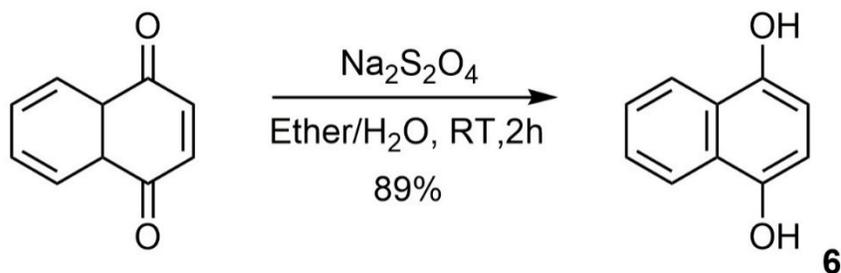
Schéma A4. Schéma synthétique du composé 5



Synthèse du composé 5

Dans un ballon rond sont ajoutés le produit 4 (2,50 g), 24,00 mL de thioanisole, 24,00 mL de TFA et un barreau magnétique. Le ballon est par la suite scellé et dégazé par un flux d'argon pendant 15 minutes. La réaction a été agitée pendant 8 heures sous atmosphère d'argon à 60 °C. Après achèvement, l'excès de TFA a été éliminé sous pression réduite. Le résidu obtenu est lavé avec de l'isopropanol, redissous dans du DMSO puis précipité dans l'isopropanol à deux reprises pour l'obtention d'un solide brun. Le produit est dissous dans un minimum d'eau et lyophilisé pour enlever les résidus de thioanisole et un produit solide brun est obtenu (2,00 g, rendement 80%). RMN ¹H (300 MHz, DMSO) δ 11.90, 8.05, 7.89, 7.64, 7.45, 7.20, 6.55, 5.35, 5.16, 5.00, 4.71, 4.53, 3.88, 3.34, 3.28, 2.78. (**Figure A4**)

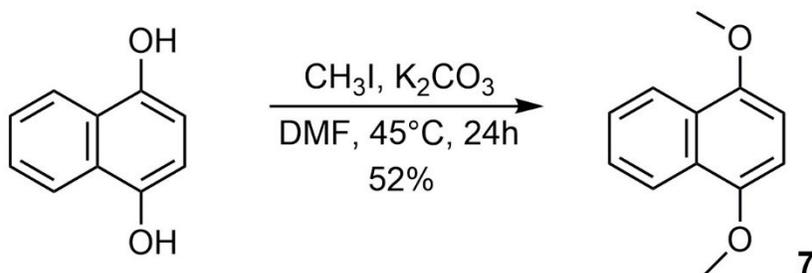
Schéma A5. Schéma synthétique du composé 6



Synthèse du composé 6

La synthèse du composé 6 à partir du naphtoquinone a déjà été rapportée.[93] Le 1,4-naphtoquinone (10,00 g, 63,2 mmol, 1,0 équiv) a été ajoutés à un ballon à fond rond avec de l'éthyle acétate (325 mL). Une solution aqueuse de 10 % sodium dithionite (32,40 g, 158,0 mmol, 2,5 équiv.) a ensuite été ajouté au ballon. Le mélange est agité vigoureusement à température pièce pendant 2h. Le mélange a ensuite été transféré dans une ampoule à extraction et la phase organique a été recueillie. La phase aqueuse est extraite 3 fois dans l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée dans l'eau et la saumure puis séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit est un solide grisâtre (9,01 g, rendement : 89 %). RMN ¹H (300 MHz, DMSO) δ (ppm) :9.29 (s, 2H), 8.06 – 7.99 (m, 2H), 7.44 – 7.37 (m, 2H), 6.65 (s, 2H) (Figure A5).

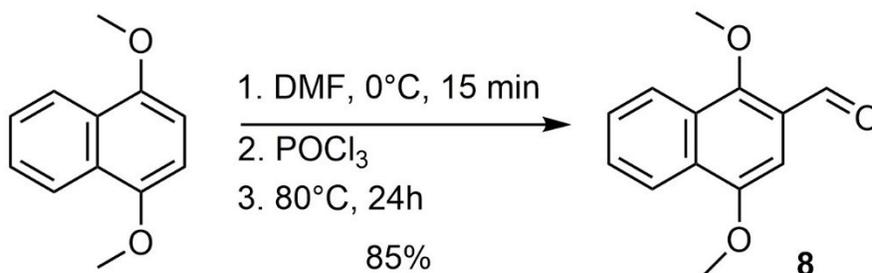
Schéma A6. Schéma synthétique du composé 7



Synthèse du composé 7

La synthèse du composé 7 à partir du composé 6 a déjà été rapportée.[93] Le composé 6 (9,00 g, 56,3 mmol, 1,0 equiv) a été ajouté à un ballon à fond rond suivi du carbonate de potassium (31,10 g, 225,0 mmol, 4,0 équiv.), de l'iodure de méthyle (8,67 mL, 141 mmol, 2,5 équiv) et de 30,00 mL de DMF. Le ballon a été scellé et le mélange a été agité à 45 °C pendant 24 h. Ensuite, le mélange a été refroidi à température pièce ensuite de l'eau est ajouté et la phase aqueuse est extrait avec de l'acétate d'éthyle à trois reprises. Les phases organiques sont combinées, lavées avec de la saumure, séchées sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit a ensuite été purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange n-hexane/acétate éthyle (80:20, v/v). Le solide a été cristallisé à deux reprises à partir de MeOH pour obtenir un produit blanc (5,51g ; rendement 52%). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.28 – 8.20 (m, 2H), 7.57 – 7.49 (m, 2H), 6.71 (s, 2H), 3.97 (s, 6H).

Schéma A7. Schéma synthétique du composé 8

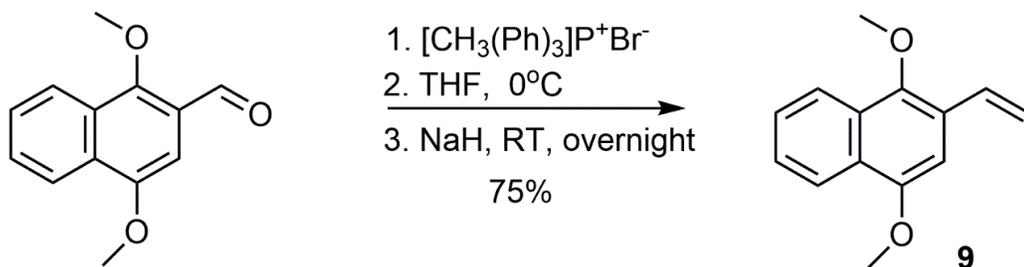


Synthèse du composé 8

La synthèse du composé 8 à partir du composé 7 a déjà été rapportée.[93] Un ballon à fond rond est chargé de DMF sec sous argon (21,00 ml, 271,0 mmol, 10,0 équiv) et refroidi dans un bain de glace. De l'oxychlorure de phosphore (25,00 ml ; 271,0 mmol, 10,0 équiv) a été ajouté goutte à goutte dans le ballon sur 15 min. La solution de 7 (5,10 g, 27,1 mmol, 1,0 équiv.) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (20,00 ml) a été ajoutée goutte à goutte. Le mélange a été agité à 80 °C pendant 24 h, refroidi à température pièce et versé goutte à goutte dans de l'eau froide avec de la glace. Le tout est extrait avec de l'acétate d'éthyle à trois reprises puis les phases organiques combinées ont été lavées avec de l'eau, de la saumure et séchées sur du sulfate de magnésium. Le tout est filtré et concentré sous pression réduite. Le produit a ensuite été purifié par

chromatographie flash sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange n-hexane/acétate éthyle (50:50, v/v). Le solide a été cristallisé à partir de EtOH pour obtenir un cristal jaune (4,98 g ; rendement 85%). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm 10.58 (s, 1H), 8.33 – 8.16 (m, 2H), 7.70 – 7.57 (m, 2H), 7.13 (s, 1H), 4.10 (s, 3H), 4.03 (s, 3H).

Schéma A8. Schéma synthétique du composé 9

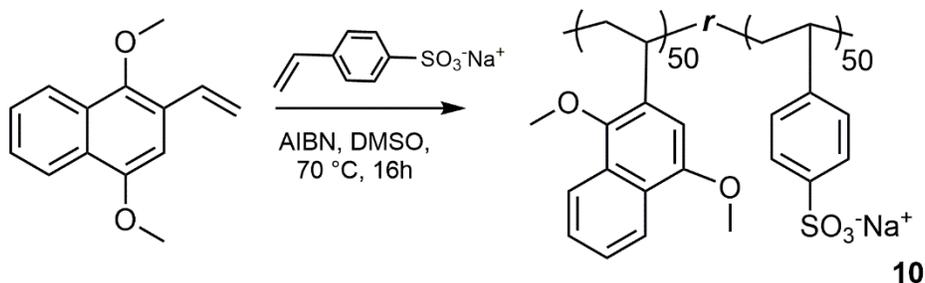


Synthèse du composé 9

La synthèse du composé 9 à partir du composé 8 a déjà été rapportée.[93] Dans un ballon de type schlenk sous argon est ajouté du THF sec (25,00 ml du système de purification du solvant) à 0°C , par la suite du NaH (5,53 g, 230 mmol, 10,0 équiv.) toujours sous une atmosphère d'argon. Après 10 minutes d'agitation, du bromure de méthyltriphenylphosphonium (16,40 g, 46,10 mmol, 2,0 équiv.), puis une solution de (8) (4,90 g, 22,7 mmol, 1,0 équiv) dans 25,00 mL de THF sec ont été ajoutés goutte à goutte sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant une nuit, puis refroidi à 0°C avant d'être éteint par l'addition goutte à goutte de H_2O . Le THF est éliminé sous pression réduite et la phase aqueuse est extraite avec l'acétate d'éthyle. La phase organique a ensuite été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit a ensuite été purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange pour éliminer l'huile minérale provenant du NaH puis avec un mélange n-hexane/acétate éthyle (50:50, v/v). Ce qui a permis d'obtenir un solide blanc (3,70 g, rendement : 75%). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.26 (d, J

= 8.1 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.54 (ddd, J = 19.3, 8.0, 6.8 Hz, 2H), 7.37 – 7.22 (m, 1H), 6.97 (s, 1H), 5.87 (d, J = 17.8 Hz, 1H), 5.45 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.93 (d, J = 1.1 Hz, 3H).

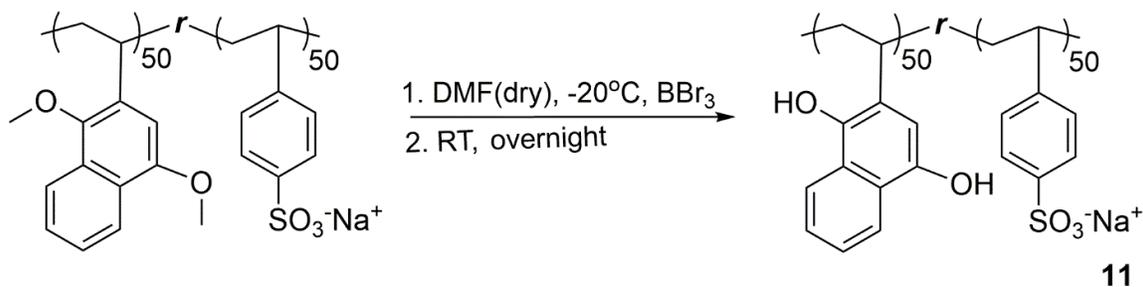
Schéma A9. Schéma synthétique du composé 10



Synthèse du composé 10

Dans un ballon rond est ajouté le composé 9 (2,10 g, 6,64 mmol, 1,0 équiv.), le styrènesulfonate de sodium (1,36 g, 6,64 mmol, 1,0 équiv.), l'AIBN (0,02 g, 0,10 mmol, 0,02 équiv.), un barreau magnétique et pour finir 11,50 mL de DMSO. Le tout est dissous puis le ballon est bien scellé avec un septum et du parafilm. Un flux d'argon est inséré dans le mélange afin de le dégazer sous agitation pendant 15 minutes. Le mélange est laissé sous argon. Le mélange réactionnel est plongé dans un bain d'huile préchauffé à 70 °C puis agité à cette température pendant 16h. Par la suite, le ballon réactionnel est amené dans un bain de glace afin d'arrêter la polymérisation. Le polymère obtenu est précipité à deux reprises dans l'isopropanol froid ou jusqu'à la disparition des pics de monomères dans la RMN du polymère. Un solide blanc est obtenu (2,60 g). RMN ¹H (300 MHz, DMSO) δ(ppm) 8.32, 8.00, 7.42, 6.51, 4.37, 3.79, 3.36, 2.50, 1.58. (voir **Figure A9**).

Schéma A10. Schéma synthétique du composé 11



Synthèse du composé 11

Dans un ballon de type schlenk sous argon est ajouté 1,00 g de composé (**10**) suivi de DMF sec (100,00 mL du système de purification du solvant). Une fois dissoute, la solution est agitée et refroidie à -20°C toujours sous une atmosphère d'argon. Du tribromure de bore (3,10 mL) est ajouté goutte à goutte sous agitation dans le mélange sous agitation. Le tout est amené à température pièce et mélangé pendant 7h. Le DMF est éliminé sous pression réduite et le résidu est précipité dans l'isopropanol froid. Le produit est par la suite dissous dans du DMSO et reprécipité dans l'isopropanol pour obtenir un solide brun (0,58 g). RMN ^1H (300 MHz, DMSO) δ (ppm) 8.29, 7.39, 6.49, 4.13, 2.90, 2.84, 2.74. (voir **Figure A10**).

Schéma A11. Schéma synthétique du composé 12

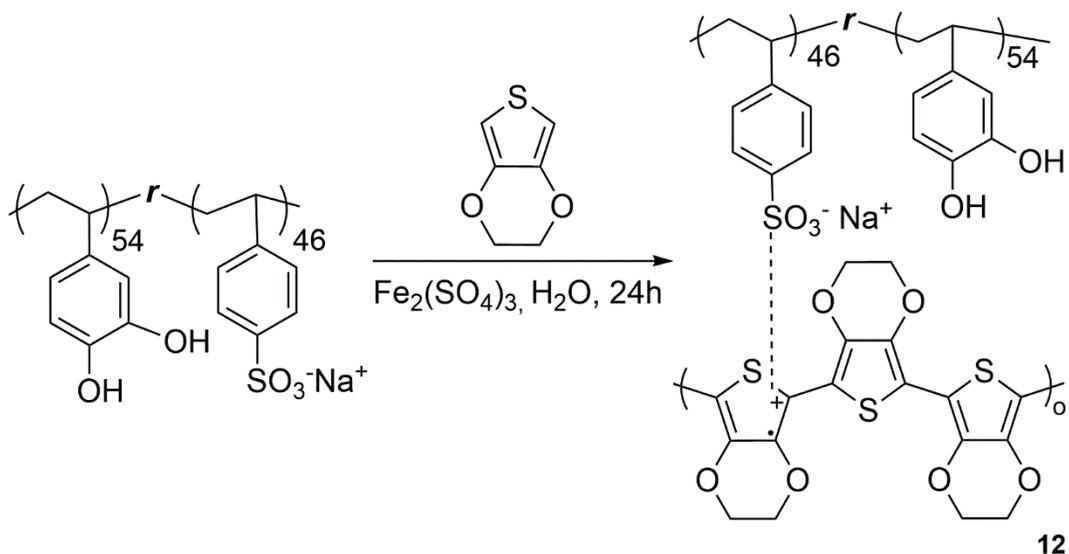
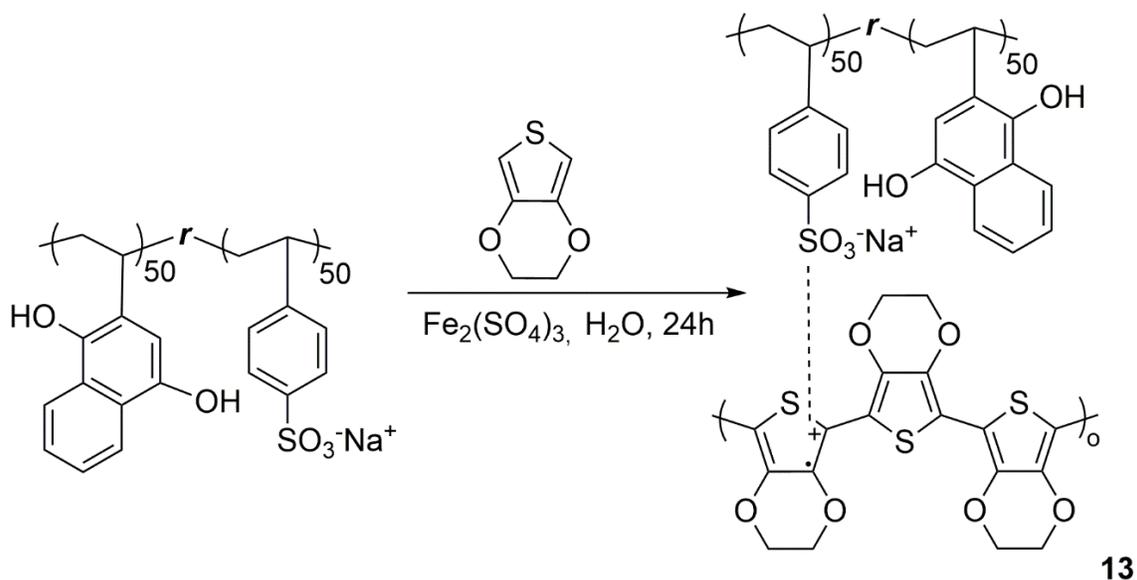


Schéma A12. Schéma synthétique du composé 13



Synthèse des composé 12 et 13

Dans un ballon rond est ajouté 0,40 g de composé **(5)** ou de composé **(11)** qui est par la suite dissous dans un volume de 12,00 mL d'eau nanopure. Un volume d'EDOT est ajouté (60 μ L, 0,06 mmol, 1,0 équiv), le tout est mélangé pendant 10 minutes. Dans un autre contenant est dissous, dans un volume de 12,00 mL d'eau nanopure, du sulfate de fer (0,90 g, 2,2 mmol, 4,0 équiv). Le sulfate de fer est ajouté goutte à goutte dans le mélange. La réaction est laissée sous agitation à température pièce pendant 24h. Une suspension bleue est obtenue. La suspension est purifiée par une résine cationique de type IR-120 (H) puis par une résine anionique IRA-400 (Cl). À la suspension est ajouté 10 % (v/v) de triton TX-100.

Synthèse du film de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone

Dans un bécher de 250 mL est ajouté environ 30 mL d'éthanol. Un moule en silicone est déposé dans le fond du bécher. Dans ce moule est ajouté 50,00 mL d'éthanol puis 2,00 mL de la suspension de PEDOT:PSS-*r*-polyquinone est ajouté lentement dans le fond du moule. Le bécher est recouvert de papier d'aluminium puis chauffé à 80°C pendant 1h. L'éthanol est enlevé du moule en silicone et le gel est séché à l'air. Une fois séché, le film formé est détaché du moule pour être analysé.

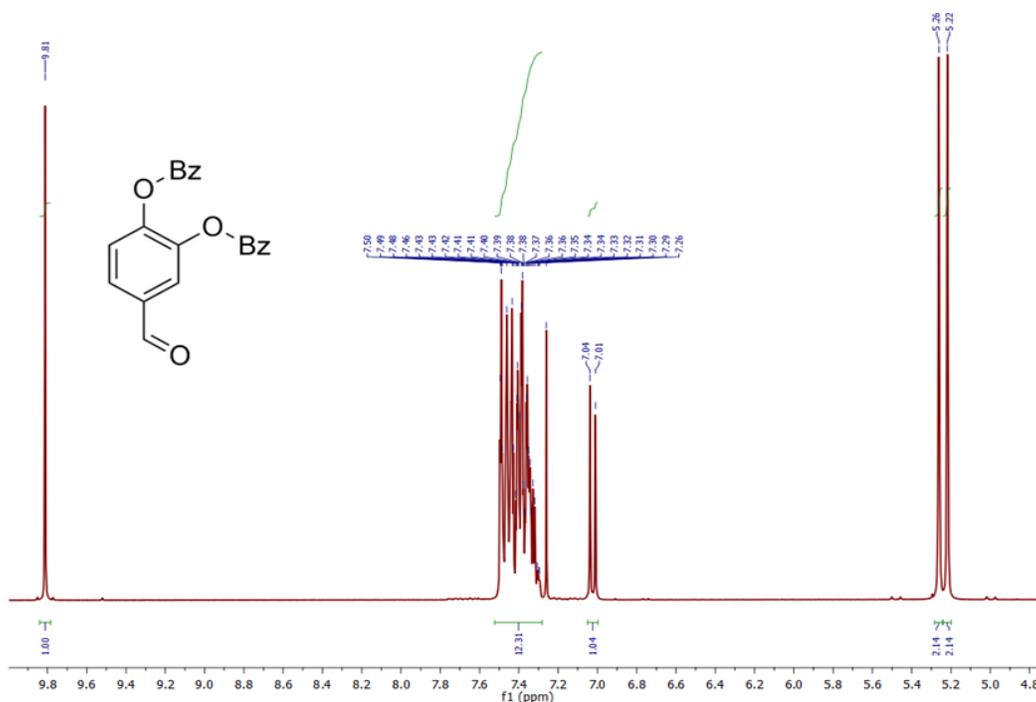


Figure A1. Spectre RMN ^1H du 3,4-dibenzyloxybenzaléhyde (300 Mz, CDCl_3)

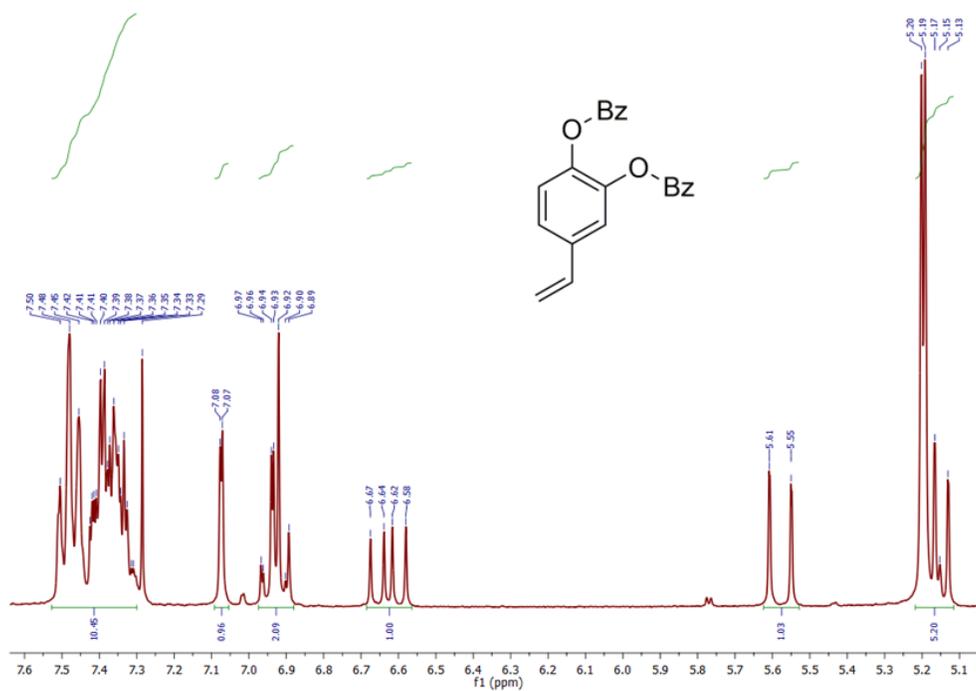


Figure A2. Spectre RMN ^1H du 3,4-dibenzyloxystyrène (300 Mz, CDCl_3)

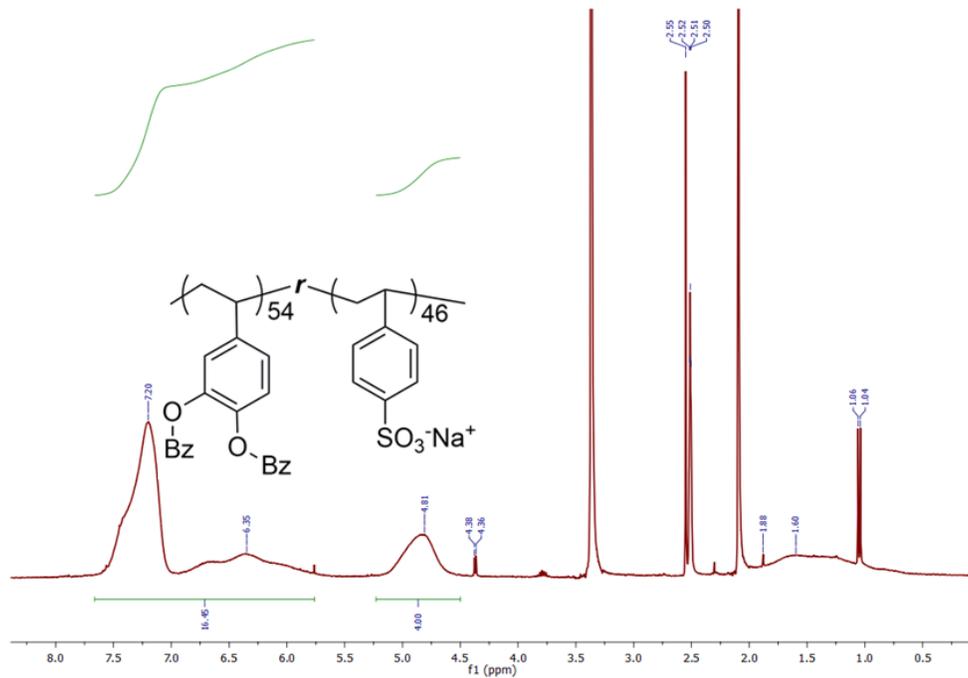


Figure A3. Spectre RMN ^1H du polycatéchol-*r*-PSS protégé (300 Mz, DMSO- d_6)

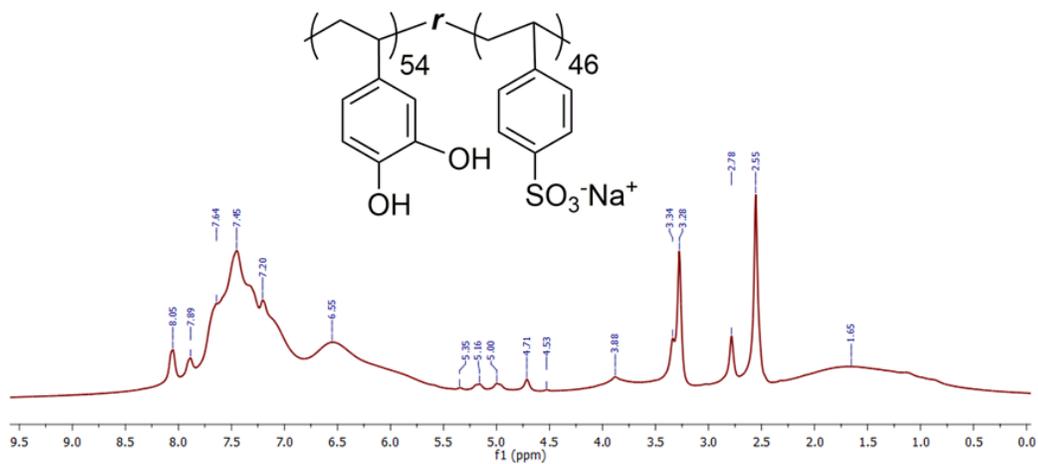


Figure A4. Spectre RMN ^1H du polycatéchol-*r*-PSS protégé (300 Mz, DMSO- d_6)

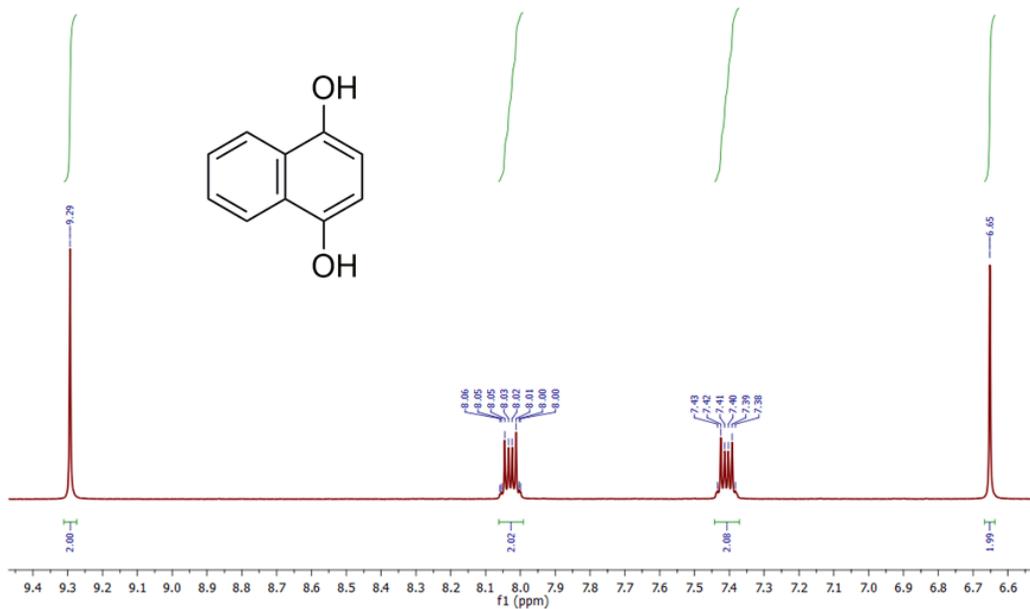


Figure A5. Spectre RMN ^1H du 1,4-napthoquinone (300 Mz, DMSO- d_6)

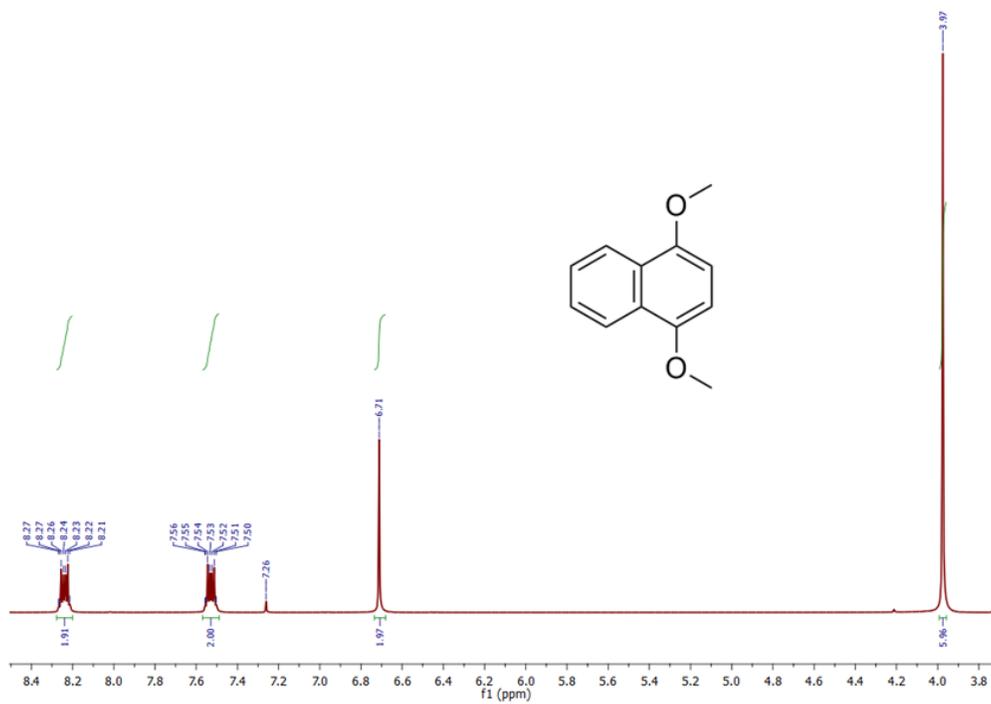


Figure A6. Spectre RMN ^1H du 1,4-diméthoxynaphtalène (300 Mz, CDCl_3)

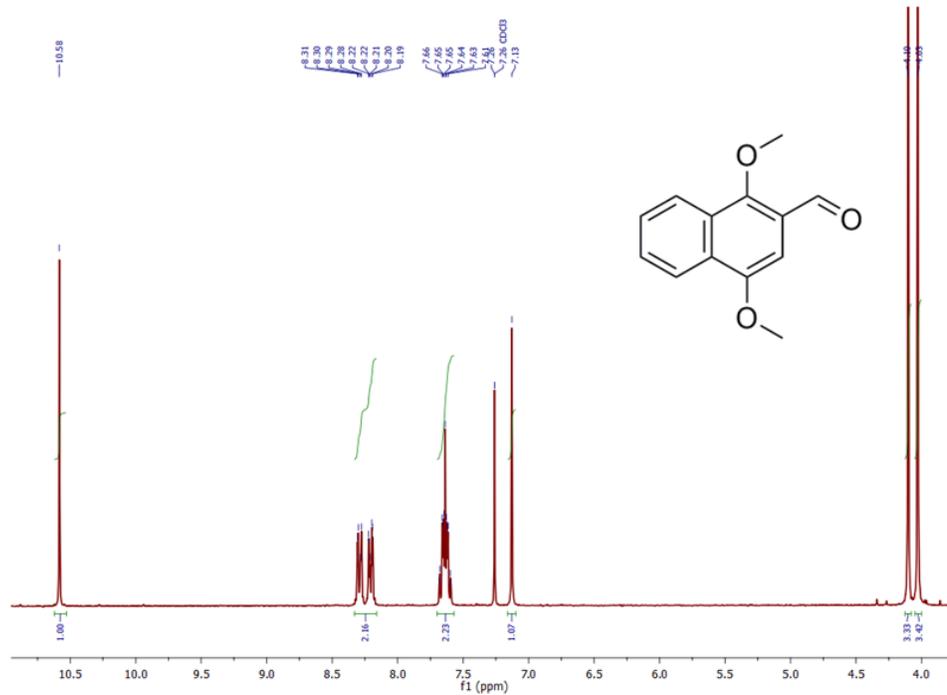


Figure A7. Spectre RMN ^1H du 1,4-diméthoxy-2-naphthalenecarboxaldehyde (300 Mz, CDCl_3)

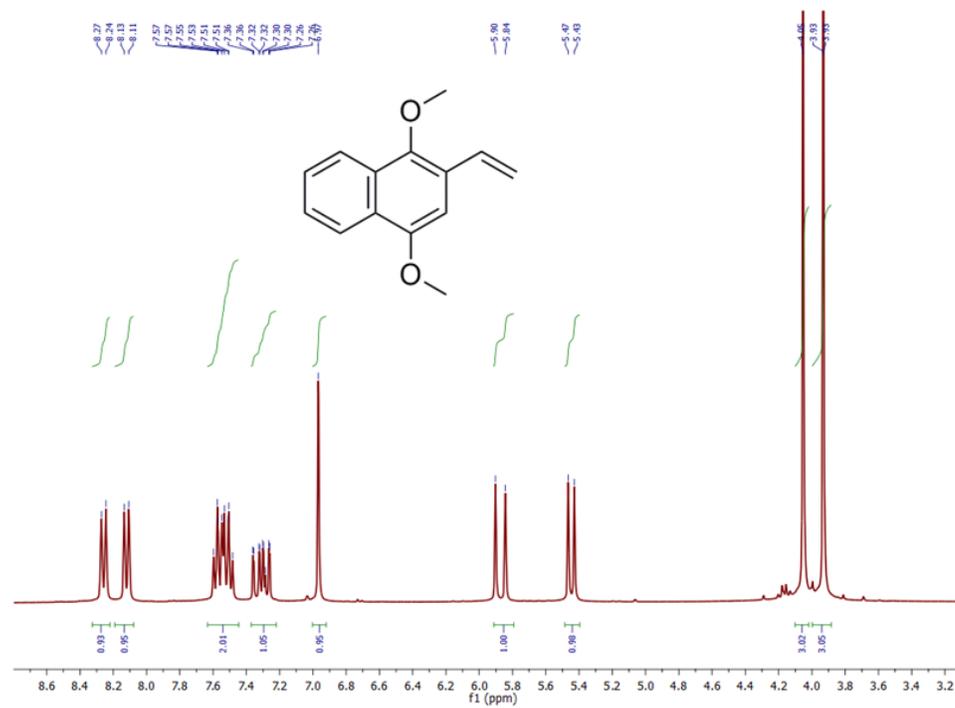


Figure A8. Spectre RMN ^1H du 2-vinyl-1,4-diméthoxynaphthalène (300 Mz, CDCl_3)

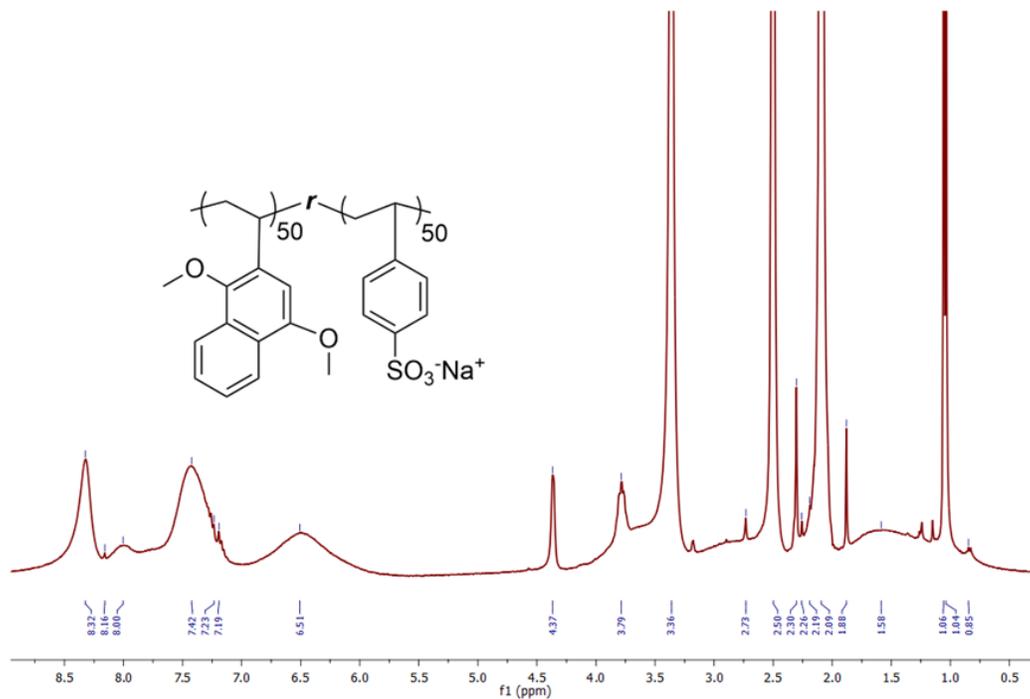


Figure A9. Spectre RMN ^1H du polynaphtoquinone-*r*-PSS protégé (300 Mz, DMSO-d_6)

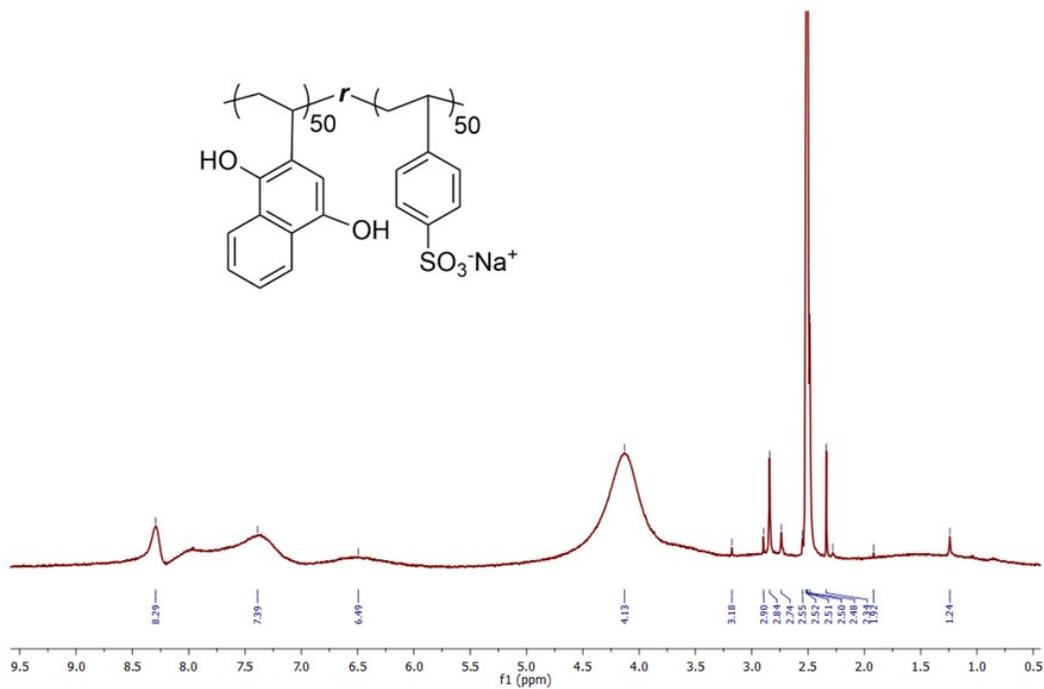


Figure A10. Spectre RMN ^1H du polynaphtoquinone-*r*-PSS (300 Mz, DMSO-d_6)

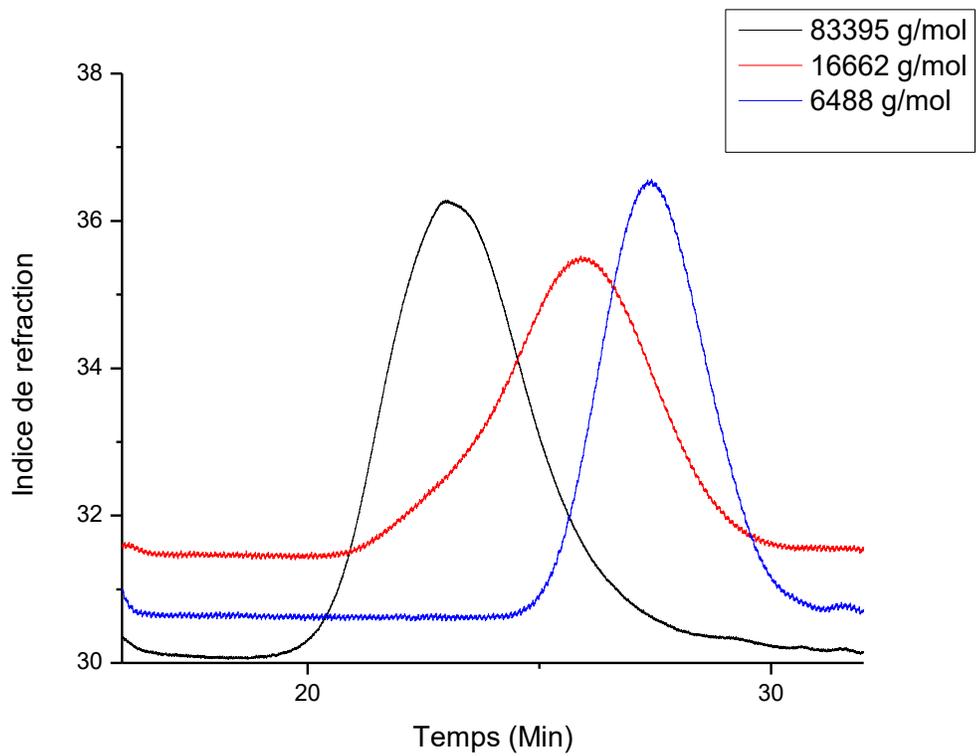


Figure A11. Graphique de masse moléculaire des polymères formés

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Ladha-Sabur, S. Bakalis, P.J. Fryer, E. Lopez-Quiroga, Mapping energy consumption in food manufacturing, *Trends in Food Science & Technology*, 86 (2019) 270-280.
- [2] S. Haldenbilen, Fuel price determination in transportation sector using predicted energy and transport demand, *Energy Policy*, 34 (2006) 3078-3086.
- [3] K. Bawaneh, F. Ghazi Nezami, M. Rasheduzzaman, B. Deken, Energy consumption analysis and characterization of healthcare facilities in the United States, *Energies*, 12 (2019) 3775.
- [4] L. Cao, Y. Li, J. Zhang, Y. Jiang, Y. Han, J. Wei, Electrical load prediction of healthcare buildings through single and ensemble learning, *Energy Reports*, 6 (2020) 2751-2767.
- [5] J. Baliga, K. Hinton, R.S. Tucker, Energy consumption of the Internet, COIN-ACOFT 2007-Joint International Conference on the Optical Internet and the 32nd Australian Conference on Optical Fibre Technology, IEEE, 2007, pp. 1-3.
- [6] Y. Liang, C.Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.M. Titirici, Y.L. Chueh, A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *InfoMat*, 1 (2019) 6-32.
- [7] S. Dale, bp Statistical Review of World Energy, 2022, pp. 1-60.
- [8] U.S.E.i. Administration, U.S. primary energy consumption by energy source, 2021, *Monthly Energy Review*, 2022.
- [9] A. Agrawal, B.R. Bakshi, H. Kodamana, M. Ramteke, Renewables-Integrated Energy Systems Can Provide Electricity at Lower Cost with Less Environmental and Social Damage, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (2022) 13390-13401.
- [10] J. Houghton, Global warming, *Reports on progress in physics*, 68 (2005) 1343.
- [11] M.S. Zantye, A. Arora, M.F. Hasan, Renewable-integrated flexible carbon capture: a synergistic path forward to clean energy future, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021) 3986-4008.
- [12] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science*, 343 (2014) 1210-1211.
- [13] R. Thangavel, B.K. Ganesan, V. Thangavel, W.-S. Yoon, Y.-S. Lee, Emerging materials for sodium-ion hybrid capacitors: a brief review, *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2021) 13376-13394.

- [14] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z.X. Shen, Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design, *Advanced science*, 5 (2018) 1700322.
- [15] O. Ramström, Scientific Background: Lithium-ion batteries, NobelPrize.org. , *Advanced Information*, 2019.
- [16] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *nature*, 451 (2008) 652-657.
- [17] D. Linden, *Handbook of Batteries* (2002) McGraw-Hill, 3rd ed.
- [18] K. Nishio, N. Furukawa, Practical batteries, *Handbook of battery materials*, (2011) 27-85.
- [19] K. Pinkwart, J. Tübke, Thermodynamics and mechanistics, *Handbook of battery materials*, (2011) 1-26.
- [20] Y. Ding, Z.P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives, *Electrochemical Energy Reviews*, 2 (2019) 1-28.
- [21] J.E. Johnston, M. Franklin, H. Roh, C. Austin, M. Arora, Lead and arsenic in shed deciduous teeth of children living near a lead-acid battery smelter, *Environmental science & technology*, 53 (2019) 6000-6006.
- [22] C. Jeyaseelan, A. Jain, P. Khurana, D. Kumar, S. Thatai, Ni - Cd Batteries, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, (2020) 177-194.
- [23] R. Boddula, R. Pothu, A.M. Asiri, *Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications*, John Wiley & Sons 2020.
- [24] K. Huang, J. Li, Z. Xu, A novel process for recovering valuable metals from waste nickel-cadmium batteries, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 8974-8978.
- [25] S. Maroufi, R.K. Nekouei, R. Hossain, M. Assefi, V. Sahajwalla, Recovery of rare earth (ie, La, Ce, Nd, and Pr) oxides from end-of-life Ni-MH battery via thermal isolation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2018) 11811-11818.
- [26] Z.P. Cano, D. Banham, S. Ye, A. Hintennach, J. Lu, M. Fowler, Z. Chen, Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets, *Nature energy*, 3 (2018) 279-289.
- [27] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L.K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *Journal of materials chemistry A*, 7 (2019) 2942-2964.

- [28] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-ion battery supply chain considerations: analysis of potential bottlenecks in critical metals, *Joule*, 1 (2017) 229-243.
- [29] Z.J. Baum, R.E. Bird, X. Yu, J. Ma, Lithium-ion battery recycling — overview of techniques and trends, ACS Publications, 2022.
- [30] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials today*, 18 (2015) 252-264.
- [31] A. Kraytsberg, Y. Ein - Eli, Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium - Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 922-939.
- [32] L. Chen, X. Fan, E. Hu, X. Ji, J. Chen, S. Hou, T. Deng, J. Li, D. Su, X. Yang, Achieving high energy density through increasing the output voltage: a highly reversible 5.3 V battery, *Chem*, 5 (2019) 896-912.
- [33] J. Chen, S. Gu, R. Hao, K. Liu, Z. Wang, Z. Li, H. Yuan, H. Guo, K. Zhang, Z. Lu, Unraveling the Role of Aromatic Ring Size in Tuning the Electrochemical Performance of Small-Molecule Imide Cathodes for Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14 (2022) 44330-44337.
- [34] S.-J. Yang, X.-Y. Qin, R. He, W. Shen, M. Li, L.-B. Zhao, A density functional theory study on the thermodynamic and dynamic properties of anthraquinone analogue cathode materials for rechargeable lithium ion batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 12480-12489.
- [35] Z. Song, H. Zhou, Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 2280-2301.
- [36] H. Lyu, X.-G. Sun, S. Dai, Organic cathode materials for lithium - ion batteries: Past, present, and future, *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2 (2021) 2000044.
- [37] H. Alt, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, Investigation into the use of quinone compounds- for battery cathodes, *Electrochimica Acta*, 17 (1972) 873-887.
- [38] D. Williams, J. Byrne, J. Driscoll, A high energy density lithium/dichloroisocyanuric acid battery system, *Journal of the Electrochemical Society*, 116 (1969) 2.
- [39] J. Kim, J.H. Kim, K. Ariga, Redox-active polymers for energy storage nanoarchitectonics, *Joule*, 1 (2017) 739-768.
- [40] B. Häupler, A. Wild, U.S. Schubert, Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1402034.

- [41] X. Liu, S. Qiu, P. Mei, Q. Zhang, Y. Yang, Chain structure-dependent electrochemical performance of polyimide cathode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Science*, 56 (2021) 3900-3910.
- [42] P.J. Nigrey, D. MacInnes, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Lightweight rechargeable storage batteries using polyacetylene, $(\text{CH})_x$ as the cathode-active material, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 1651.
- [43] P. Novák, K. Müller, K. Santhanam, O. Haas, Electrochemically active polymers for rechargeable batteries, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 207-282.
- [44] T.P. Kaloni, P.K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, M.S. Freund, Polythiophene: From fundamental perspectives to applications, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 10248-10283.
- [45] M.E. Bhosale, S. Chae, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Organic small molecules and polymers as an electrode material for rechargeable lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 19885-19911.
- [46] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, Organic radical battery approaching practical use, *Chemistry Letters*, 40 (2011) 222-227.
- [47] K. Zhang, M.J. Monteiro, Z. Jia, Stable organic radical polymers: synthesis and applications, *Polymer Chemistry*, 7 (2016) 5589-5614.
- [48] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, Rechargeable batteries with organic radical cathodes, *Chemical Physics Letters*, 359 (2002) 351-354.
- [49] F. Li, Y. Zhang, S.R. Kwon, J.L. Lutkenhaus, Electropolymerized polythiophenes bearing pendant nitroxide radicals, *ACS Macro Letters*, 5 (2016) 337-341.
- [50] H. Nishide, S. Iwasa, Y.-J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material, *Electrochimica acta*, 50 (2004) 827-831.
- [51] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, Polyimides: promising energy - storage materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 8444-8448.
- [52] B. Dulo, K. Phan, J. Githaiga, K. Raes, S. De Meester, Natural quinone dyes: a review on structure, extraction techniques, analysis and application potential, *Waste and Biomass Valorization*, 12 (2021) 6339-6374.

- [53] N. Patil, A. Mavrandonakis, C. Jérôme, C. Detrembleur, J. Palma, R. Marcilla, Polymers bearing catechol pendants as universal hosts for aqueous rechargeable H⁺, Li-ion, and post-Li-ion (mono-, di-, and trivalent) batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 3035-3041.
- [54] S. Hotta, S. Rughooputh, A. Heeger, F. Wudl, Spectroscopic studies of soluble poly (3-alkylthienylenes), *Macromolecules*, 20 (1987) 212-215.
- [55] H. Shirakawa, The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 2574-2580.
- [56] P.-O. Morin, T. Bura, M. Leclerc, Realizing the full potential of conjugated polymers: innovation in polymer synthesis, *Materials Horizons*, 3 (2016) 11-20.
- [57] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler - type catalyst solution, *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, 12 (1974) 11-20.
- [58] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977) 578-580.
- [59] B. Nordén, The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers NobelPrize.org, Advanced Information, 2000.
- [60] Z.A. Boeva, V.G. Sergeyev, Polyaniline: Synthesis, properties, and application, *Polymer Science Series C*, 56 (2014) 144-153.
- [61] S. Bhandari, Polyaniline: structure and properties relationship, *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, Elsevier2018, pp. 23-60.
- [62] A.L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour, Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review, *Polymers for Advanced Technologies*, 32 (2021) 1428-1454.
- [63] L. Fang, L. Zhao, X. Liang, H. Xiao, L. Qian, Effects of oxidant and dopants on the properties of cellulose/PPy conductive composite hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (2016).
- [64] X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Z. Liu, Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 1158-1165.
- [65] J. Stejskal, M. Trchová, Conducting polypyrrole nanotubes: a review, *Chemical Papers*, 72 (2018) 1563-1595.

- [66] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I.A. Hussein, Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 (2016) 550-561.
- [67] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*, CRC press 2010.
- [68] N.J. Juster, *Conduction and semiconduction*, ACS Publications, 1963.
- [69] A.D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, Y. Firdaus, M.I. Nugraha, Y. Lin, M. Campoy-Quiles, Doping approaches for organic semiconductors, *Chemical Reviews*, 122 (2021) 4420-4492.
- [70] K.N. Keya, W. Xia, D. Kilin, DFT simulation of conductivity of the p-type doped and charge-injected cis-polyacetylene, *Molecular Physics*, (2022) e2110167.
- [71] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications, *Chemical reviews*, 109 (2009) 5868-5923.
- [72] C.M. Hussain, *Handbook of nanomaterials for industrial applications*, Elsevier 2018.
- [73] C. Li, H. Bai, G. Shi, *Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications*, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 2397-2409.
- [74] R. Kiebooms, R. Menon, K. Lee, Synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers, *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, Elsevier 2001, pp. 1-102.
- [75] J. Jang, *Conducting polymer nanomaterials and their applications*, *Emissive materials nanomaterials*, (2006) 189-260.
- [76] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications, *Synthetic Metals*, 135 (2003) 115-118.
- [77] M.C. Stefan, M.P. Bhatt, P. Sista, H.D. Magurudeniya, Grignard metathesis (GRIM) polymerization for the synthesis of conjugated block copolymers containing regioregular poly (3-hexylthiophene), *Polymer Chemistry*, 3 (2012) 1693-1701.
- [78] I. Osaka, R.D. McCullough, *Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes*, *Accounts of chemical research*, 41 (2008) 1202-1214.

- [79] B. Carsten, F. He, H.J. Son, T. Xu, L. Yu, Stille polycondensation for synthesis of functional materials, *Chemical reviews*, 111 (2011) 1493-1528.
- [80] T.R. Pavase, H. Lin, S. Hussain, Z. Li, I. Ahmed, L. Lv, L. Sun, S.B.H. Shah, M.T. Kalhor, Recent advances of conjugated polymer (CP) nanocomposite-based chemical sensors and their applications in food spoilage detection: A comprehensive review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273 (2018) 1113-1138.
- [81] Y. Wen, J. Xu, Scientific importance of water - processable PEDOT - PSS and preparation, challenge and new application in sensors of its film electrode: a review, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55 (2017) 1121-1150.
- [82] T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos, Why does the electrical conductivity in PEDOT: PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy, *Journal of polymer science part B: polymer physics*, 50 (2012) 976-983.
- [83] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, P.G. Pickup, Chemical synthesis, characterization, and electrochemical studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene-4-sulfonate) composites, *Chemistry of materials*, 11 (1999) 262-268.
- [84] D. Chhin, L. Padilla-Sampson, J. Malenfant, V. Rigaut, A. Nazemi, S.B. Schougaard, Conducting polymers doped with bifunctional copolymers for improved organic batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 7781-7790.
- [85] N. Patil, A. Aqil, F. Ouhib, S. Admassie, O. Inganäs, C. Jérôme, C. Detrembleur, Bioinspired redox - active catechol - bearing polymers as ultrarobust organic cathodes for lithium storage, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1703373.
- [86] L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner, Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications, *Chemical reviews*, 110 (2010) 5790-5844.
- [87] M. Vosgueritchian, D.J. Lipomi, Z. Bao, Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes, *Advanced functional materials*, 22 (2012) 421-428.
- [88] Y. Shi, P. Sun, J. Yang, Y. Xu, Benzoquinone and Naphthoquinone Bearing Polymers Synthesized by Ring - Opening Metathesis Polymerization as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 13 (2020) 334-340.

- [89] A. Adda, R. Hadjadj-Aoul, F. Lebsir, A.M. Krallafa, Ab initio static and metadynamics investigations of the Wittig reaction, *Theoretical Chemistry Accounts*, 137 (2018) 1-14.
- [90] D. Colombani, Chain-growth control in free radical polymerization, *Progress in polymer science*, 22 (1997) 1649-1720.
- [91] A. Rudin, P. Choi, Chapter 8-Free-Radical Polymerization, *The Elements of Polymer Science & Engineering*, (2013) 341-389.
- [92] Y. KISO, K. UKAWA, S. NAKAMURA, K. ITO, T. AKITA, Efficient removal of protecting groups by a 'push-pull' mechanism. II. Deprotection of O-benzyltyrosine with a thioanisole-trifluoroacetic acid system without O-to-C rearrangements, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 28 (1980) 673-676.
- [93] K. Grudzień, M. Barbasiewicz, Studies on synthesis of quinonylidene Hoveyda - type complexes, *Applied Organometallic Chemistry*, 29 (2015) 322-327.
- [94] J.G. De Vries, R.M. Kellogg, Reduction of aldehydes and ketones by sodium dithionite, *The Journal of Organic Chemistry*, 45 (1980) 4126-4129.
- [95] Electrophilic Aromatic Substitution Vilsmeier-Haack Reaction, *Organic Chemistry*.
- [96] Organic Chemistry Portal, Vilsmeier-Haack Reaction.
- [97] J. Kim, C. Park, S. Im, H. Lee, J.H. Kim, Effect of molecular weight distribution of PSSA on electrical conductivity of PEDOT: PSS, *RSC advances*, 9 (2019) 4028-4034.
- [98] C.-Y. Lo, Y. Wu, E. Awuyah, D. Meli, D.M. Nguyen, R. Wu, B. Xu, J. Strzalka, J. Rivnay, D.C. Martin, Influence of the molecular weight and size distribution of PSS on mixed ionic-electronic transport in PEDOT: PSS, *Polymer chemistry*, 13 (2022) 2764-2775.
- [99] P.M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*, William Andrew 2009.
- [100] D. Lepage, L. Savignac, M. Saulnier, S. Gervais, S. Schougaard, Modification of aluminum current collectors with a conductive polymer for application in lithium batteries, *Electrochemistry Communications*, 102 (2019) 1-4.
- [101] J.H. Chen, C.A. Dai, W.Y. Chiu, Synthesis of highly conductive EDOT copolymer films via oxidative chemical in situ polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (2008) 1662-1673.

- [102] T.A. O'Connor, B.A. Gruner, J.C. Gehrke, S.M. Watling, C.W. Gehrke, In vitro binding of iron with the cation-exchange resin sodium polystyrene sulfonate, *Annals of emergency medicine*, 28 (1996) 504-507.
- [103] R. Maeda, H. Kawakami, Y. Shinohara, I. Kanazawa, M. Mitsuishi, Thermoelectric properties of PEDOT/PSS films prepared by a Gel-film formation process, *Materials Letters*, 251 (2019) 169-171.
- [104] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Hydrogels for tissue engineering, *Chemical reviews*, 101 (2001) 1869-1880.
- [105] W. Hu, Z. Wang, Y. Xiao, S. Zhang, J. Wang, Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels, *Biomaterials science*, 7 (2019) 843-855.
- [106] B. Lu, H. Yuk, S. Lin, N. Jian, K. Qu, J. Xu, X. Zhao, Pure pedot: Pss hydrogels, *Nature communications*, 10 (2019) 1043.
- [107] H. Yuk, B. Lu, X. Zhao, Hydrogel bioelectronics, *Chemical Society Reviews*, 48 (2019) 1642-1667.
- [108] V.R. Feig, H. Tran, M. Lee, Z. Bao, Mechanically tunable conductive interpenetrating network hydrogels that mimic the elastic moduli of biological tissue, *Nature communications*, 9 (2018) 2740.
- [109] S. Choi, S.I. Han, D. Kim, T. Hyeon, D.-H. Kim, High-performance stretchable conductive nanocomposites: materials, processes, and device applications, *Chemical Society Reviews*, 48 (2019) 1566-1595.
- [110] S. Mahato, Composition analysis of two different PEDOT: PSS commercial products used as an interface layer in Au/n-Si Schottky diode, *RSC advances*, 7 (2017) 47125-47131.
- [111] D.J. Lipomi, J.A. Lee, M. Vosgueritchian, B.C.-K. Tee, J.A. Bolander, Z. Bao, Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT: PSS on stretchable substrates, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 373-382.
- [112] S. Savagatrup, E. Chan, S.M. Renteria - Garcia, A.D. Printz, A.V. Zaretski, T.F. O'Connor, D. Rodriguez, E. Valle, D.J. Lipomi, Plasticization of PEDOT: PSS by common additives for mechanically robust organic solar cells and wearable sensors, *Advanced Functional Materials*, 25 (2015) 427-436.

- [113] J.Y. Oh, S. Kim, H.K. Baik, U. Jeong, Conducting polymer dough for deformable electronics, *Advanced Materials*, 28 (2016) 4455-4461.
- [114] H. Ng, N.M. Saidi, F.S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, S. Bashir, Thermogravimetric analysis of polymers, *Encyclopedia of polymer science and technology*, (2002) 1-29.
- [115] X. Wang, A.K.K. Kyaw, C. Yin, F. Wang, Q. Zhu, T. Tang, P.I. Yee, J. Xu, Enhancement of thermoelectric performance of PEDOT: PSS films by post-treatment with a superacid, *RSC advances*, 8 (2018) 18334-18340.
- [116] A. Vu, Y. Qian, A. Stein, Porous electrode materials for lithium - ion batteries - how to prepare them and what makes them special, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 1056-1085.
- [117] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, Surface characterization by spectroscopy and microscopy, *Principles of Instrumental Analysis*, (2007) 589-623.
- [118] U. Lang, N. Naujoks, J. Dual, Mechanical characterization of PEDOT: PSS thin films, *Synthetic Metals*, 159 (2009) 473-479.
- [119] T. Ye, J. Wang, Y. Jiao, L. Li, E. He, L. Wang, Y. Li, Y. Yun, D. Li, J. Lu, A tissue - like soft all - hydrogel battery, *Advanced Materials*, 34 (2022) 2105120.
- [120] X. Chen, H. Huang, L. Pan, T. Liu, M. Niederberger, Fully integrated design of a stretchable solid - state lithium - ion full battery, *Advanced materials*, 31 (2019) 1904648.
- [121] L.V. Kayser, D.J. Lipomi, Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1806133.
- [122] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier 2016, pp. 81-124.
- [123] N. Kim, B.H. Lee, D. Choi, G. Kim, H. Kim, J.-R. Kim, J. Lee, Y.H. Kahng, K. Lee, Role of interchain coupling in the metallic state of conducting polymers, *Physical review letters*, 109 (2012) 106405.
- [124] J.Y. Oh, M. Shin, J.B. Lee, J.-H. Ahn, H.K. Baik, U. Jeong, Effect of PEDOT nanofibril networks on the conductivity, flexibility, and coatibility of PEDOT: PSS films, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (2014) 6954-6961.
- [125] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, J. Xu, Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review, *Advanced Electronic Materials*, 1 (2015) 1500017.

[126] McCormick, P., Simple tensile testing, *Journal of Chemical Education* (1975) 52(4): 242.

