



Fonctionnalisation de Nanotubes pour la fabrication de batteries Lithium/Soufre et Lithium/Organique

Hanine Kamaledine

► To cite this version:

Hanine Kamaledine. Fonctionnalisation de Nanotubes pour la fabrication de batteries Lithium/Soufre et Lithium/Organique. Chimie organique. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASF008 . tel-03224872

HAL Id: tel-03224872

<https://theses.hal.science/tel-03224872>

Submitted on 12 May 2021

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

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

Fonctionnalisation de nanotubes pour la
fabrication de batteries Lithium/Soufre
et Lithium/Organique
*Functionalized carbon nanotubes for
Lithium/Sulphur and Lithium/Organic batteries*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette,
France

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin,
le 10/03/2021, par**

Hanine KAMALEDDINE

Composition du Jury

Sylvain FRANGER

Professeur, Université Paris-Saclay

Président

Fannie ALLOIN

Directeur de recherche, CNRS, Université Grenoble Alpes

Rapporteur & Examineur

Marc DUBOIS

Professeur, Université Clermont Auvergne

Rapporteur & Examineur

Joël GAUBICHER

Chargé de recherche CNRS, HDR, Université de Nantes

Examineur

Direction de la thèse

Stéphane CAMPIDELLI

Chercheur, HDR, CEA-Saclay

Directeur de thèse

Céline BARCHASZ

Ingénieur-chercheur, CEA-Grenoble

Co-Encadrante

حُلُمُكَ لَيْسَ لَهُ تَارِيخٌ، إِنَّمَا تُخْزِنُ نَفْسَ عَمِيقٍ وَتَحَاوِلُ مَرَّةً أُخْرَى

Votre rêve n'a pas de date d'expiration, respirez profondément et réessayez

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier les membres de mon jury de thèse : Dr. Sylvain Franger, Dr. Fannie Alloin, Dr. Marc Dubois et Dr. Joël Gaubicher pour avoir accepté de lire le manuscrit et d'évaluer les travaux de ma thèse. Pour toutes leurs remarques pertinentes, leurs retours constructifs ainsi que la rigueur scientifique de leurs évaluations, je les en remercie.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, le Dr. Stéphane Campidelli, pour m'avoir fait confiance en me permettant de rejoindre ce projet. Merci pour son suivi attentif de toute la partie synthèse organique et greffage chimique. Il a été d'un grand soutien tout au long de ce projet et il m'a permis de me dépasser à chaque étape. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi.

Je tiens également à remercier vivement ma encadrante, le Dr. Céline Barchasz. Toute l'aide qu'elle m'a apportée, sa disponibilité et l'ensemble de ses remarques pertinentes notamment en électrochimie m'ont été très précieuses.

Je remercie Dr. Vincent Derycke et Florence Rouillon, les directeurs de deux laboratoires : Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces Et Nanosciences (LICSEN) au CEA-Saclay et Laboratoire Prototypage et Procédés Composants (L2PC) au CEA-LITEN à Grenoble pour m'avoir accueillie au sein des laboratoires. Merci aussi à Dr. Serge Palacin, directeur du NIMBE, au CEA Saclay et à Dr. Sébastien Patoux, responsable du service des technologies batteries au CEA-Liten, pour leur accueil et leur aide.

Je souhaiterais remercier les membres permanents du LICSEN pour leur soutien et leur aide. Je vais en citer quelques-uns, notamment les Dr. Bruno Jousset, Jocelyne Leroy, Renaud Cornut, Geraldine Carrot, Guy Deniau, Ariana Filoramo, Pascal Viel et Nabila Debou.

De la même manière, j'ai été tout aussi ravie de travailler au CEA-LITEN. Et je commencerais par remercier Dr. Thibaut Gutel pour son aide tout au long de ce projet, je remercie également les Dr. Benoit Chavillon, Lionel Dubois, Philippe Azais, Jean-Baptiste Ducros, Loïc Simonin, Jean-Frederic Martin et Daniel Tomasi pour leur sympathie et leur aide pour les différentes manipulations.

Je remercie tous les stagiaires, thésards et autres CDD qui ont permis de travailler dans d'excellentes conditions tout au long de cette thèse, Gaëlle Charrier, Aurélien Doublet, Olivier Henrotte, Kevin Jaouen, Julien Lavie, Florian Lebon, Marine Le Goas, Joffrey Pijeat Sarah Bernardi, Thomas Petenzi, Halima Noubli, Marta Reig, Khaoula Khedhiri et Léo Chaussy.

Un très grand merci à ma binôme et amie Manel Hanana, avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Je lui souhaite une très bonne continuation.

Je tiens à remercier toutes mes amies en France plus particulièrement, Hawraa Khalife pour son encouragement constant et son écoute. Je vais remercier également Marwa Abboud et Diana Watfa, amies de longue date, pour leurs encouragements.

Finalement, je voudrais remercier mes parents Abou Saade et Em Saade pour leur amour inconditionnel et leur soutien indéfectible. Sans vous, je ne serais pas arrivée jusque-là. Je vais également remercier mes frères Saade et Kamel, mes sœurs Khouloud et Fatima ainsi que ma belle-famille.

Enfin, j'adresse un remerciement spécial à celui qui sera bientôt mon mari, Mohamad, il qui m'apporté son amour tout au long de cette thèse. Malgré la distance, merci pour son soutien à toute épreuve et sa patience quotidienne.

Liste des abréviations

A : Ampère

AFM : Microscopie à force atomique

AQ : Anthraquinone

ATG : Analyse thermogravimétrique

Ah : Ampère-heure

BAG : Boite à gants

BDTD : Benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene-4,8-dione

BF₃.Et₂O : Éthérate de trifluorure de bore

BFFD : Benzofuro(5,6-b)furane-4,8-dione

BP : Black Pearls®

BQ : 1,2-benzoquinone

Br₂ : Dibrome

C : Coulomb

CCM : Chromatographie sur couche mince

COSY : Correlated Spectroscopy

CVD : Chemical Vapor Deposition

DABQ : 2,5-diamino-1,4-benzoquinone

DHB : Dihydroxybenzène

DIOX : 1,3-dioxolane

DMC : Carbonate de diméthyle

DME : 1,2-diméthoxyéthane

EC : Carbonate d'éthylène

ESH : Electrode standard à hydrogène

FT-IRRAS : Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Fe⁰ : Fer

H₂bhnq : 2,2'-bis (3-hydroxy-1,4-naphtoquinone)

H₃PO₂ : Acide hypophosphoreux

HBF₄ : Acide tétrafluoroborique

HCl : Acide chlorhydrique

IR : Spectroscopie Infrarouge

KSCCH₃ : Thioacétate de potassium

KB : Ketjenblack®

LICSEN : Laboratoire d'innovation en Chimie des Surfaces Et Nanosciences

L2PC : Laboratoire Prototypage et Procédés Composants

LITEN : Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux

Li-ion : Lithium-ion

Li-métal : Lithium-métal

Li/S : Lithium/soufre

Li/air : Lithium/air

Li/orga : Lithium/organique

LiBF₄ : Tétrafluoroborate de lithium

LiClO₄ : Perchlorate de lithium

LiPF₆ : Lithium hexafluorophosphate

LiTFSI : Trifluorométhanesulfonylimide de lithium

MC : Carbone mésoporeux

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie Electronique en transmission

MS : Molécule soufrée

MS-P : Molécule soufrée protégée

MWCNT : Nanotube de carbone multiparois

MeOLi : Méthanolate de lithium

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

NOBF₄ : Tétrafluoroborate de nitrosyle

NQ : 1,4-naphthoquinone

Na₂S₂O₄ : Dithionite de sodium

NaNO₂ : Nitrite de sodium

NanoAmor : Nanostructured & Amorphous Materials Inc.

PADAQ : Poly(5-amino-1,4-dihydroxy-anthraquinone)

PANI : Polyaniline

PAQ : 9,10-phénanthrènequinone

P-AQ : Poly-1,4-anthraquinone

PAQS : Polysulfure d'anthraquinone

PAC : Polyacétylène

PAn : Polyaniline

PC : Carbonate de propylène

PDDTB : Poly[1,4-di (1,3-dithiolan-2-yl)benzène]

PDMcT : Poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)

PDTDA : Poly (2,2'-dithiodianiline)

PDTTA : Poly (5,8-dihydro-1H,4H-2,3,6,7-tetrathia-anthracene)

PEDOT : Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PID : Pyrido(3,4-g)isoquinoline-5,10-dione

PPDT : Poly(2-phenyl-1,3-dithiolane)

PPP : Polyparaphénylène

PPy : Polypyrrole

PTBDT : Poly(tétrahydrobenzodithiophène)

PTEO : Poly(2,2,5,5-tétraméthyl-3-oxiranyl-3-pyrrolin-1-oxyl éthylène oxyde)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PTMA : Poly(2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy-4-yl méthacrylate)

PTVE : Poly (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl-4-vinyl éther)

PTh : Polythiophène

PYT : Pyrènetetraone

SDS : Dodécylsulfate de sodium

STM : Microscopie à effet tunnel

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

SWCNT : Nanotubes de carbone monoparois

tBuONO : Tert-butylnitrite

TEGDME : Tétrahydrène glycol diméthyl éther

TEMPO : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle

TETD : Tétrahydréthiurame

TiN : Nitrure de titane

V : Volt

VACNT : Nanotubes de carbones verticalement alignés

XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Etude bibliographique	4
I.1 Introduction	5
I.2 Les accumulateurs électrochimiques	5
I.2.1 Définition.....	5
I.2.2 Principe de fonctionnement	5
I.2.3 Caractéristiques	6
I.3 Les accumulateurs au lithium	8
I.3.1 Les accumulateurs lithium-ion	9
I.3.2 Les nouvelles générations d'accumulateurs lithium-ion	10
I.4 Les accumulateurs lithium/organique : une voie alternative pour le stockage de l'énergie	11
I.4.1 Introduction générale sur les matériaux organiques électroactifs	11
I.4.2 Les familles de matériaux d'électrodes positives organiques	13
I.4.3 Les limitations des matériaux organiques	22
I.5 Nanotubes de carbone.....	23
I.5.1 Les différents types de carbone	23
I.5.2 Structure et propriétés des nanotubes de carbone.....	23
I.5.3 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone	25
I.5.4 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	26
I.6 Les sels de diazonium.....	27
I.6.1 Généralités	27
I.6.2 Les différentes méthodes de greffage de sels de diazonium	29
I.6.3 Caractérisations de couches organiques greffées	31
I.6.4 Fonctionnalisation de substrats carbonés par réduction de sels de diazonium.....	33
I.6.5 Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par la réduction de sels de diazonium	34
I.6.6 Réalisation des composites non covalents (physisorption) à base de carbone pour les accumulateurs au lithium	35

I.6.7 Greffage covalent	37
I.7 Objectifs de la thèse.....	40
I.8 Référence	42
Chapitre II. Greffage et caractérisation de l'anthraquinone sur électrodes de carbone	48
II.1 Introduction	49
II.2 Préparation du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium	49
II.3 Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par réduction chimique du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium.....	50
II.3.1 Protocole de fonctionnalisation des nanotubes de carbone	50
II.3.2 Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés	52
II.4 Etude du greffage chimique de l'anthraquinone	59
II.4.1 Méthodologie de l'étude.....	59
II.4.2 Modification des MWCNT lors de l'étape de greffage.....	61
II.4.3 Influence de l'agent réducteur	63
II.4.4 Etude des greffages successifs	65
II.5 Paramètres affectant le greffage chimique	68
II.5.1 Changement du grade de nanotubes de carbone	68
II.5.2 Pureté du produit de départ	72
II.5.3 Modification de la méthode de synthèse du diazonium	78
II.6 Greffage de l'anthraquinone sur différents substrats carbonés	85
II.6.1 Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)	86
II.6.2 Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS)	87
II.6.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	89
II.6.4 Caractérisation électrochimique en pile bouton	89
II.7 Fonctionnalisation d'électrodes de carbone par réduction électrochimique du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium.....	91
II.7.1 Etude de l'électrogreffage sur carbone vitreux	91
II.7.2 Fonctionnalisation d'autres électrodes de carbone.....	97
II.8 Conclusions	102
II.9 Références	104

Chapitre III. Synthèse et greffage de dérivés de quinones et de molécules électroactives soufrées sur nanotubes de carbone.....	106
III.1 Introduction.....	107
III.2 Synthèse et caractérisation des molécules organiques électroactives.....	108
III.2.1 Synthèse des sels de diazonium correspondant aux composés quinoniques	108
III.2.2 Synthèse du sel de diazonium correspondant à la molécule soufrée	118
III.3 Greffage et caractérisation des composés quinoniques sur nanotubes de carbone	121
III.3.1 Greffage des molécules de phénanthrènequinone et naphtoquinone	121
III.3.2 Greffage des molécules de dihydroxybenzène	130
III.4 Greffage des molécules de phénanthrènequinone et naphtoquinone <i>via</i> la réduction électrochimique du sel de diazonium sur le carbone vitreux	134
III.5 Greffage chimique et caractérisation de la molécule soufrée sur nanotubes de carbone	136
III.5.1 Travaux préliminaires à la thèse	136
III.5.2 Nouveaux essais de greffage et caractérisation de la molécule soufrée sur nanotubes de carbone	140
III.6 Conclusions.....	145
III.7 Références.....	147
Chapitre IV. Conclusion et perspectives.....	149
Chapitre V. Partie expérimentale.....	154
V.1 Techniques expérimentales et synthèse	155
V.1.1 Produits et solvants chimiques.....	155
V.1.2 Techniques expérimentales	155
V.1.3 Synthèse et greffage des molécules électroactives	156
V.2 Caractérisation électrochimiques	166
V.2.1 Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)	166
V.2.2 Caractérisation électrochimique en cellule à trois électrodes	167
V.3 Référence	169

Introduction générale

L'augmentation de la population mondiale ainsi que l'utilisation accrue d'appareils électroniques et des véhicules électriques conduisent à une forte augmentation de la demande d'énergie. Cela nécessite le développement des moyens de stockage et de conversion de l'énergie adaptés.

Actuellement, différentes technologies de batteries existent sur le marché tels que les systèmes plomb-acide (Pb-acide), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et lithium-ion (Li-ion). Parmi ces technologies, celle de batterie Li-ion est actuellement la plus utilisée pour alimenter les appareils portables en raison de ses meilleures caractéristiques en termes de densités d'énergie massique et volumique. Par contre, certaines de ces batteries sont très coûteuses, notamment celles à haute densité d'énergie puisqu'elles contiennent souvent des matériaux inorganiques critiques, toxiques et peu abondants.

Dans ce contexte, le développement des nouvelles générations de post batteries lithium-ion, comme par exemple, des batteries lithium/organique (Li/Orga) et lithium/soufre (Li/S), constituent une alternative prometteuse aux batteries Li-ion en termes de coût et de disponibilité des ressources. Ces systèmes sont basés sur l'utilisation des matériaux d'électrodes organiques. D'une part, ces matériaux sont composés d'éléments naturellement abondants et légers, comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre, et peuvent être élaborés à partir de ressources renouvelables dérivés de la biomasse. D'autre part, la diversité de la chimie organique offre une grande variété de matériaux organiques électroactifs.

Malgré leurs avantages, les matériaux organiques présentent également un certain nombre de limitations. La plupart d'eux présentent une conductivité électronique relativement faible. Un autre inconvénient réside dans le fait que ces molécules organiques sont généralement solubles dans l'électrolyte. Dans le but de résoudre ces limitations, nous nous sommes intéressés à une stratégie à une stratégie basée sur le greffage des molécules électroactives sur des substrats carbonés. Ces derniers jouent à la fois le rôle de conducteur électronique et de support sur lequel les molécules actives sont attachées.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur l'intérêt des matériaux d'électrodes organiques pour les accumulateurs au lithium. Ensuite, une deuxième partie est consacrée aux nanotubes de carbone, notamment leurs structures, leurs propriétés ainsi que leurs différentes méthodes de fonctionnalisation. La dernière partie porte sur l'utilisation de sels de diazonium pour fonctionnaliser les substrats carbonés de manière covalente.

Dans un 1^{er} temps, nous nous sommes intéressés au greffage d'anthraquinone sur différents substrats carbonés, notamment les nanotubes de carbone. Notre choix s'est porté initialement sur la molécule d'anthraquinone puisque sa version amino (2-aminoanthraquinone) est

disponible commercialement. Le 2^{ème} chapitre est dédié à la compréhension du fonctionnement du greffage *via* la réduction chimique du sel de diazonium en mettant en place un protocole de caractérisation complet. Dans un 2^{ème} temps, nous avons tenté à étudier l'impact de différents paramètres sur le greffage.

Le 3^{ème} chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la molécule greffée sur les performances des électrodes. La synthèse organique et la caractérisation de différentes molécules électroactives (phénanthrènequinone, naphthoquinone, benzoquinone et une molécule soufrée) sont présentées, puis le greffage covalent de ces molécules sur la surface des électrodes de nanotubes de carbone est étudié.

Le chapitre IV est une conclusion générale reprenant les principaux résultats et donnant quelques perspectives à cette étude.

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

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1 Introduction

Ce premier chapitre définit le positionnement de ma thèse par rapport à l'état de l'art. La première partie présente des généralités sur les accumulateurs électrochimiques, en particulier ceux au lithium. Par la suite, l'intérêt des matériaux d'électrodes organiques pour les accumulateurs lithium et je détaillerai leurs spécificités et leurs limitations. Différentes stratégies seront donc décrites afin de pallier les problèmes de ces composants.

La deuxième partie de ce chapitre se focalisera sur les nanotubes de carbone, notamment leur intérêt, leurs structures et leurs propriétés. Ensuite les différentes méthodes de fonctionnalisation de nanotubes seront développées.

Dans une troisième partie, une attention particulière sera portée aux sels de diazonium. Tout d'abord, les généralités sur les sels de diazonium seront présentées. Ensuite les principales méthodes de modification de substrats carbonés à partir de la réduction des sels de diazonium seront détaillées. De plus, un état de l'art sur la fonctionnalisation de substrats carbonés, en particulier les nanotubes, *via* la réduction de diazonium sera abordé.

Enfin, ce chapitre s'achèvera par un état de l'art de l'utilisation des nanotubes fonctionnalisés pour les accumulateurs au lithium.

I.2 Les accumulateurs électrochimiques

I.2.1 Définition

Un accumulateur est un générateur électrochimique qui permet de stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique puis de le restituer sous sa forme initiale *via* des réactions d'oxydoréduction (système dit secondaire). Il est différent d'une pile qui met en jeu des réactions électrochimiques irréversibles (système non rechargeable, dit primaire).

I.2.2 Principe de fonctionnement

Un accumulateur électrochimique est composé de deux électrodes qui permettent de stocker les électrons à l'issue des réactions électrochimiques d'oxydoréduction. Ces électrodes sont immergées dans un électrolyte qui assure le transfert des espèces ioniques entre elles. L'accumulateur est également composé d'un séparateur permettant l'isolation électrique entre ces électrodes, et de collecteurs de courant permettant d'assurer la collecte des électrons aux électrodes vers le circuit électrique extérieur.

Lors de la décharge, l'électrode négative (anode) est le siège d'une réaction d'oxydation, où des électrons y sont libérés, tandis que la réaction de réduction s'effectue à l'électrode positive (cathode). En revanche, lors de charge, ces réactions aux électrodes sont inversées.

La Figure I.1 montre un schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge et en charge.

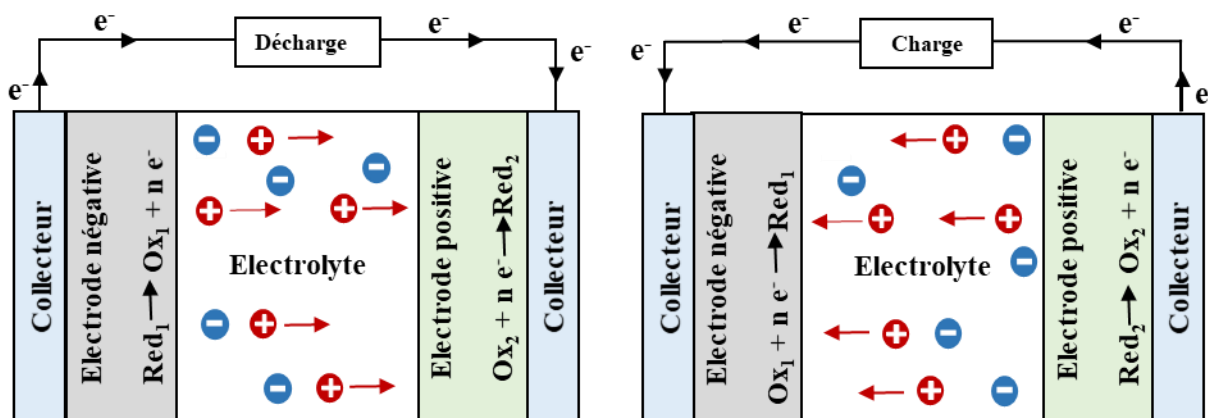


Figure I.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur en décharge et en charge

Rigoureusement, le terme « batterie » est utilisé pour caractériser un ensemble d'accumulateurs électrochimiques assemblés en série ou en parallèle qui forment une « batterie d'accumulateurs ». Le terme « batterie » est également souvent employé pour désigner un accumulateur (cellule unitaire). Dans la suite du manuscrit, les termes « accumulateur » et « batterie » seront utilisés alternativement pour désigner une cellule (et non une batterie de cellules à proprement parlé).

I.2.3 Caractéristiques

Un accumulateur électrochimique est caractérisé par plusieurs grandeurs :

- **Tension électrique**

Elle est exprimée en Volt (V), et est fixée par la différence des potentiels d'oxydoréduction du couple de matériaux d'électrode.

- **Capacité**

La capacité représente la quantité de charge électrique qui peut être stockée dans l'accumulateur. Elle est exprimée en Ampère-heure (Ah) ou Coulomb (C). Elle dépend des capacités massiques des matériaux d'électrode.

- **Capacité de stockage massique**

La capacité de stockage massique représente la quantité d'électricité qui peut être stockée par unité de masse de matériau actif dans l'électrode. Elle est exprimée en milli ampère-heure par gramme (mAh.g⁻¹) ou ampère-heure par kilogramme (Ah.kg⁻¹). Elle peut être calculée par la formule suivante :

$$C_{\text{théo}} = \frac{n \times F}{M} \text{ (As.g}^{-1}\text{)} = \frac{n \times 96485}{M} \text{ (As.g}^{-1}\text{)} = \frac{n \times 96485}{M} \times \frac{1000}{3600} \text{ (mAh.g}^{-1}\text{)}$$

Dans cette formule, $C_{\text{théo}}$ désigne la capacité spécifique théorique du matériau, n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydoréduction du matériau, F la constante de Faraday (96486 C.mol⁻¹) et M la masse molaire de la molécule électroactive.

- **Densités d'énergie massique et volumique**

Les densités d'énergie massique et volumique correspondent respectivement à la quantité d'énergie rapportée à la masse et au volume d'accumulateur. Celles-ci se calculent par le produit de la capacité massique ou volumique (généralement à l'échelle de l'accumulateur) par sa tension. Elles sont généralement exprimées respectivement en Watt-heure par kilogramme (Wh.kg⁻¹) et en Watt-heure par litre (Wh.l⁻¹).

- **Efficacité coulombique**

L'efficacité coulombique (ou rendement faradique) représente le rapport, généralement exprimé en pourcentage (%), entre la quantité de charge récupérée lors de la décharge de l'accumulateur et celle stockée lors de la charge. Une valeur inférieure à 100% traduit une perte irréversible d'électrons, et donc l'existence de réactions secondaires au sein de l'accumulateur. Une efficacité coulombique supérieure à 99% est nécessaire pour atteindre un nombre de cycles élevé.

- **Régime du cyclage**

Le régime de décharge/charge peut être représenté par le rapport C/n . Il correspond au courant, exprimé en Ampère (A), qui est appliqué à l'accumulateur pour qu'il soit déchargé/chargé en n heures.

- **Durée de vie**

La durée de vie des accumulateurs correspond au nombre de cycles de charges/décharges que permet de réaliser l'accumulateur, généralement jusqu'à une valeur de capacité seuil (par exemple avant que la capacité n'atteigne 80% de sa capacité initiale).

- **Autodécharge**

L'autodécharge est un phénomène qui implique une perte progressive de la capacité d'un accumulateur, lorsque celui-ci n'est pas sollicité. Cette perte s'explique par des réactions parasites au sein de l'accumulateur. Elle est exprimée en pourcentage de perte de capacité par unité de temps.

I.3 Les accumulateurs au lithium

Après la découverte de la première pile électrique par Volta au début du XIX^{ème} siècle,^[1] plusieurs technologies ont été développées en particulier les accumulateurs au lithium qui présentent les meilleures caractéristiques en termes de densités d'énergie massique et volumique (Figure I.2).

Selon la classification périodique des éléments, le lithium est le métal le plus léger, avec une masse molaire de $6,91 \text{ g.mol}^{-1}$ et une masse volumique de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces caractéristiques lui confèrent une capacité spécifique élevée de 3860 Ah.kg^{-1} . De plus, ce métal est l'élément le plus réducteur puisqu'il possède un potentiel standard de $-3,04 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Combinée à une électrode positive présentant un potentiel redox élevé, l'utilisation de ce matériau en tant qu'électrode négative permet d'atteindre une tension de cellule élevée. Par conséquent, la forte capacité spécifique et la tension de cellule élevée des accumulateurs au lithium offrent une densité d'énergie massique attractive.

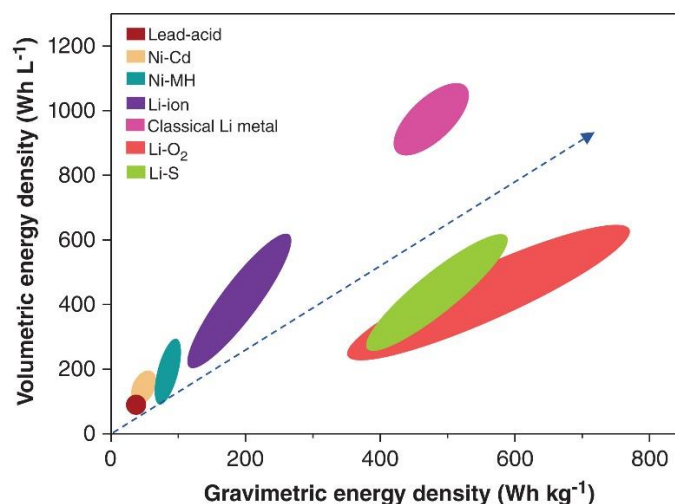


Figure I.2 Comparaison des différentes technologies d'accumulateurs en fonction de leurs densités d'énergie massique et volumique^[2]

Les accumulateurs au lithium peuvent être divisés en deux catégories : les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) et les accumulateurs lithium-métal (Li-métal). Les différences entre les deux portent essentiellement sur l'électrode négative. Cette dernière est constituée de lithium

métallique dans le cas des accumulateurs Li-métal et de matériaux d'insertion des ions lithium (comme le graphite) dans le cas des accumulateurs Li-ion.

I.3.1 Les accumulateurs lithium-ion

Dans le cas d'un accumulateur Li-ion, comme son nom l'indique, la charge et la décharge se font par un mécanisme d'insertion et désinsertion des ions lithium dans les deux électrodes. Il est basé sur l'utilisation des composés inorganiques tels que les oxydes de métaux de transition (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, etc.) à l'électrode positive, et généralement de graphite à l'électrode négative (Figure I.3).^[3]

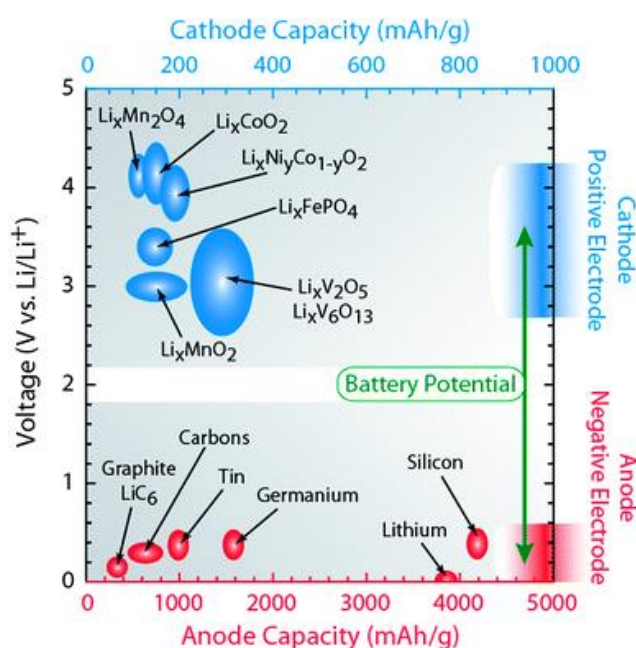


Figure I.3 Les principaux matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les accumulateurs Li-ion et Li-métal^[4]

Depuis sa première commercialisation par Sony en 1991,^[5] l'accumulateur Li-ion a dominé le marché de l'électronique portable.^[6-7] Il s'est développée de manière considérable ces dernières années en raison de sa forte densité d'énergie (Figure I.2), sa puissance spécifique élevée ainsi que sa bonne cyclabilité et sa faible autodécharge. Des progrès importants ont été obtenus depuis la première cellule Li-ion en 1991, puisque des cellules présentant des densités d'énergie de l'ordre de 250 Wh.kg^{-1} sont actuellement disponibles sur le marché.^[8] Les efforts consacrés à cette technologie restent plus que jamais d'actualité, en raison du développement à grande échelle de nouvelles applications pour les batteries lithium, telles que le stockage des énergies renouvelables et les véhicules électriques et hybrides.

Cependant, les systèmes lithium-ion actuels semblent atteindre des limites de performances, liées aux caractéristiques des matériaux d'électrode disponibles.^[9-11] De plus, le coût et la

toxicité de certains matériaux actifs, notamment à base de cobalt, est rédhibitoire pour certaines applications, tandis que certains matériaux sont également considérés comme critiques par l'Union Européenne.^[12] Les matériaux d'électrodes inorganiques utilisés dans ces accumulateurs sont principalement élaborés à partir de minerais qui nécessitent généralement des techniques d'extraction coûteuses.^[7, 13] De plus, ils sont préparés par des traitements thermiques à haute température (700-900°C).^[7, 13] Ces techniques libèrent une grande quantité de CO₂ et nécessitent une consommation d'énergie importante, ce qui entraîne un impact considérable sur l'environnement.^[14-15] Dans cette optique, les matériaux inorganiques classiques ne sont pas toujours les meilleurs candidats pour produire des systèmes éco-conçus. Par conséquent, de nombreux groupes de chercheurs ont orienté leurs travaux vers d'autres types d'accumulateurs basés sur de nouvelles chimies. Ces travaux visent à répondre à la demande croissante de stockage d'énergie à un coût compétitif, en tenant compte de la criticité des matières premières ainsi que de leur toxicité et de leur empreinte environnementale.

I.3.2 Les nouvelles générations d'accumulateurs lithium-ion

Les accumulateurs lithium/organiques (Li/orga), lithium/soufre (Li/S) et lithium/air (Li/air) font partie des systèmes dits « post lithium-ion » actuellement à l'étude, afin de remplacer la technologie Li-ion conventionnelle dont les performances ne correspondraient pas entièrement au cahier des charges, que ce soit en termes de coût, d'empreinte environnementale ou de disponibilité des ressources.

L'intérêt des technologies Li/S et Li/air vient principalement des fortes densités d'énergies théoriques des électrodes à base soufre et d'oxygène, ainsi que de la disponibilité des matériaux (du soufre élémentaire très abondant ou bien l'oxygène de l'air ^[16-17]). Bien qu'il porte les plus grands espoirs en termes de densité d'énergie massique théorique (3500 Wh.kg⁻¹)^[16, 18-19], l'accumulateur Li/air est un système complexe, et de nombreux verrous restent encore à lever.^[20-21] La technologie Li/S est nettement plus avancée, avec des exemples de pré-industrialisation des cellules.^[22]

Cette dernière offre une densité d'énergie théorique attractive, de 2500 Wh.kg⁻¹ de matière active soufrée, pour une densité de 400 Wh.kg⁻¹ à 600 Wh.kg⁻¹ obtenue en pratique à l'échelle de la cellule.^[23-24]

Cependant, la technologie Li/S présente un certain nombre d'inconvénients intrinsèques aux matériaux actifs utilisés. Le soufre élémentaire présente une très faible conductivité électronique ($\sigma = 5,10^{-30}$ S.cm⁻¹ à 25°C)^[25] ce qui impose généralement l'ajout de conducteur électronique en quantité non négligeable (>10% en masse) pour assurer la bonne percolation électronique de l'électrode. Les processus électrochimiques mis en jeu lors des réactions de charge et de décharge sont lents, ce qui limite l'utilisation de la technologie aux applications

ne nécessitant pas de fortes densités de puissance.^[26] D'autre part, lors de la décharge de l'accumulateur Li/S, la réduction du soufre élémentaire entraîne la formation de polysulfures de lithium qui sont solubles dans les électrolytes organiques usuels.^[27] Ces espèces solubles peuvent migrer à travers l'électrolyte et entraîner une corrosion de l'électrode négative de lithium métal, ce qui provoque un phénomène d'autodécharge de l'accumulateur ainsi qu'une perte irréversible de capacité.^[27-28] La présence des polysulfures solubles dans l'électrolyte entraîne également la mise en place d'un mécanisme de navette redox, qui réduit considérablement l'efficacité de la charge et le rendement faradique.^[28-29]

De son côté, l'intérêt de l'accumulateurs lithium/organique vient de l'utilisation de matériaux actifs organiques, préparés à partir de précurseurs potentiellement bio-sourcés, bas coûts et/ou issus de filières de recyclage par des techniques de chimie douce.^[13] Cette technologie est donc considérée comme une alternative durable aux accumulateurs Li-ion.^[30-31]

La description des accumulateurs Li/organique, ses avantages et inconvénients, ainsi que l'état de l'art des recherches seront décrits dans la partie suivante.

I.4 Les accumulateurs lithium/organique : une voie alternative pour le stockage de l'énergie

I.4.1 Introduction générale sur les matériaux organiques électroactifs

L'utilisation de matériaux d'électrodes organiques dans le domaine du stockage d'énergie n'est pas nouveau, puisque les premiers tests remontent à 1969, lorsque Williams *et al.*^[32] ont utilisé l'acide dichloroisocyanurique en tant que matériau d'électrode dans un système primaire (pile). Ce matériau possède un potentiel redox de 3 V vs Li^+/Li , avec une capacité spécifique de 120 mAh.g⁻¹ pour un seul électron échangé par molécule.^[32]

Les matériaux actifs organiques connaissent un fort regain d'intérêt, depuis le début du 21^{ème} siècle, en raison de leurs propriétés avantageuses par rapport aux matériaux inorganiques. Ils sont composés d'éléments naturellement abondants et légers, comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre, et peuvent être élaborés à partir de ressources renouvelables dérivés de la biomasse.^[13, 33-34] De plus, la synthèse de ces matériaux peut être conduite en respectant les principes de la chimie verte et elle consomme ainsi moins d'énergie et produit un minimum de déchets.^[14, 35] Les matériaux organiques sont plus aisément recyclables par des méthodes peu coûteuses ou valorisables sous forme d'énergie.^[36] En outre, la diversité de la chimie organique offre une grande variété de matériaux, ce qui contribue à adapter facilement leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques, y compris la capacité spécifique, le potentiel redox, la conductivité électrique et ionique, la solubilité, etc.^[37] Bien qu'ils possèdent

généralement un potentiel redox compris entre 2 et 4 V vs Li^+/Li , donc inférieur aux matériaux inorganiques utilisés dans les électrodes positives, certains matériaux organiques, comme la benzoquinone par exemple, offrent en théorie une capacité spécifique plus élevée que les meilleurs oxydes de métaux de transition (Figure I.4).^[38]

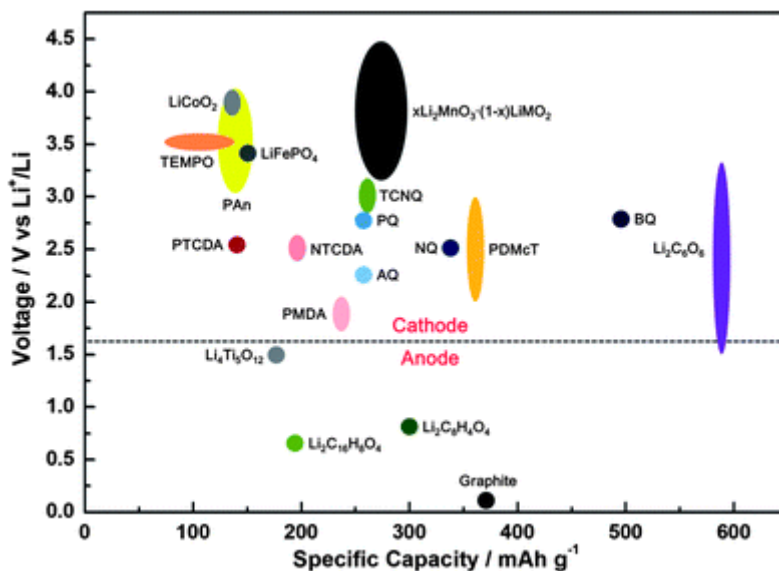


Figure I.4 Comparaison de la capacité spécifique et du potentiel de différents matériaux inorganiques et organiques^[38]

En se basant sur les différents mécanismes redox mis en jeu, les matériaux organiques électroactifs peuvent être classés en trois systèmes selon la classification proposée par Hünig en 1978.^[39] Les structures de type p (ou système A) impliquent l'apparition de charges positives sur le squelette organique lors de l'oxydation de la molécule électroactive, associée à une compensation de charges par des espèces anioniques. Les structures de type n (ou système B) impliquent l'apparition de charges négatives lorsque la molécule électroactive est présente sous la forme réduite, ce qui entraîne une compensation de charges par des espèces cationiques. Enfin le système C peut être considéré comme mixte et caractérisé par la cohabitation des systèmes A et B, capables dont de complexer à la fois les anions et les cations. Ces systèmes sont présentés sur la Figure I.5.

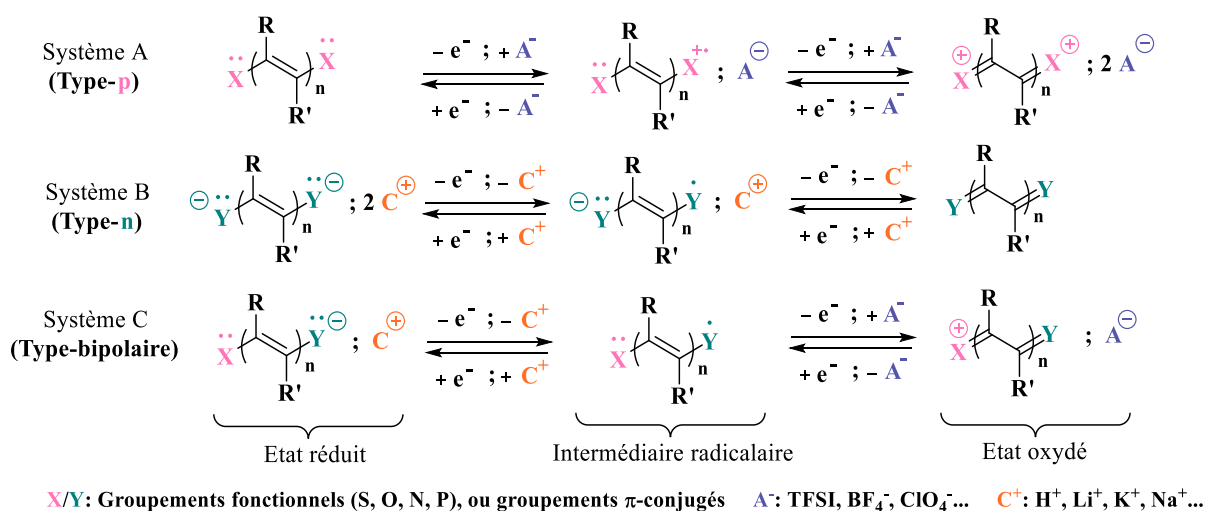


Figure I.5 Les trois types de systèmes redox organiques réversibles

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux matériaux d'électrodes de type-n qui fonctionnent par complexation de cations, notamment les structures de type quinone et les composés organosoufrés. Dans la section suivante, les matériaux organiques utilisés dans la littérature en tant que matériaux actifs d'électrodes positives sont présentés.

I.4.2 Les familles de matériaux d'électrodes positives organiques

Différentes familles de matériaux organiques pour électrodes positives ont été rapportés, tels que les polymères conducteurs, les composés organosoufrés, les radicaux nitroxydes et les dérivés carbonylés, en particulier les quinones. Dans cette section, une description détaillée des composés les plus représentatifs pour chacune de ces familles est présentée, en gardant toujours à l'esprit les trois systèmes proposés par Hünig.

Polymères conducteurs

En 1977, MacDiarmid, Shirakawa et Heeger ont découvert le premier polymère conducteur électronique, le polyacétylène (PAC).^[40] Peu de temps plus tard, en 1981, ce polymère a été utilisé en tant que matériau d'électrode pour les accumulateurs au lithium.^[41] Par la suite, de nombreux polymères conducteurs ont été étudiés tels que le polyparaphénylène (PPP),^[42-43] la polyaniline (PAN),^[44-45] le polypyrrole (PPy),^[46-47] et le polythiophène (PTh)^[48-49] (Tableau I.1).

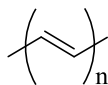
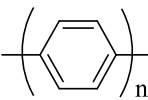
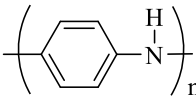
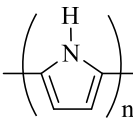
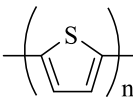
Nom	Structure	Taux de dopage ($x_{\max}$)	Capacité théorique (mAh.g^{-1})	Potentiel redox (V vs Li^+/Li)
Polyacétylène (PAC)		0,07	144	3,5 - 4,0
Polyparaphénylène (PPP)		0,4	141	4,0 – 4,5
Polyaniline (PANI)		1,0	295	3,0 - 4,0
Polypyrrole (PPy)		0,33	136	3,0 - 4,0
Polythiophène (PTh)		0,25	82	3,0 - 4,2

Tableau I.1 Propriétés électrochimiques de quelques polymères conducteurs^[38]

Tous ces polymères sont des matériaux de type-p sauf le PAC et le PPP qui sont de type bipolaire. Cependant, ces polymères ont uniquement été utilisés comme matériaux d'électrode positive de type p en raison de leurs potentiels d'oxydoréduction relativement élevés (généralement situés entre 3,0 à 4,0 V vs Li^+/Li)^[37-38]

Il a été défini que le taux de dopage peut être exprimé par x dans $(\text{P}^{x+}.\text{x}\text{A}^-)$, où P et A^- représentent respectivement le motif répétitif (monomère) du polymère conducteur et le dopant anionique. Il représente le nombre d'unités monomériques sur lequel se délocalise une charge (par exemple, un taux de dopage de 0,33 correspondant à 1 charge répartie sur 3 monomères). Ce taux est un facteur important pour l'estimation de la capacité théorique puisqu'il permet de calculer le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox et d'anions complexés par le polymère.^[37-38] Afin de comparer les performances électrochimiques des différents polymères conducteurs, les valeurs de taux de dopages ($x_{\max}$) les plus élevées ont été reportées (Tableau I.1). Les capacités théoriques de ces polymères restent faibles pour la plupart d'entre eux ($<150 \text{ mAh.g}^{-1}$) à l'exception de la PANI qui possède une capacité théorique de 295 mAh.g^{-1} en raison de son taux de dopage élevé ($x_{\max} = 1$).

Un processus de pré-dopage est néanmoins nécessaire afin de bénéficier d'une conductivité électronique suffisamment élevée car ces polymères ne sont conducteurs qu'à l'état dopé.^[37] Ces polymères présentent malheureusement une faible efficacité coulombique et une mauvaise tenue en cyclage, ce qui entrave leur utilisation dans les accumulateurs au lithium.^[50]

Composés organo-sulfures (ou organosoufrés)

Pour pallier la limitation de la faible capacité des polymères conducteurs, les composés organo-sulfures ont été intensivement étudiés, en tant que matériaux d'électrodes, en raison de leur capacité théorique plus élevée, leur faible coût et leur faible impact environnemental. Les composés organo-sulfures peuvent être utilisés comme matériaux organiques de type-n (organo-disulfures) ou de type-p (thioéthers).

• Organo-disulfures

Ces composés se caractérisent par une réaction redox qui implique une réduction de la liaison soufre-soufre conduisant à la formation d'anions thiolates ($R-S^-$) avec complexation de cations pour la compensation des charges (Figure I.6). Cette liaison est reformée lors de l'oxydation.

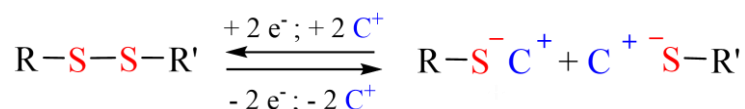


Figure I.6 Mécanisme redox des composés organo-disulfures^[51]

Les premiers travaux sur les organo-disulfures remontent à 1988, lorsque Visco *et al.* ont étudié le disulfure de tétraéthylthiurame (TETD) (Figure I.7) comme électrode positive pour les accumulateurs au sodium.^[52] Cependant, l'utilisation de ce matériau est limitée en raison de la solubilité importante des intermédiaires dans l'électrolyte.

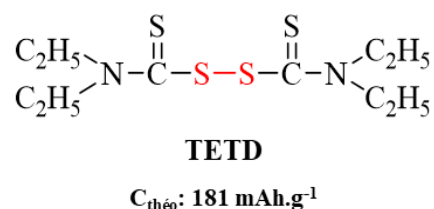


Figure I.7 Structure du premier composé organo-disulfure étudié pour les accumulateurs au sodium, et sa capacité théorique^[52]

Plus tard, d'autres polymères organo-disulfures ont été proposés. Ces polymères présentent une capacité spécifique théorique élevée, comprise entre 360 et 581 mAh.g⁻¹ (Figure I.8).^[53] Le poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) (PDMcT) est l'un des polymères les plus étudiés en raison de sa capacité spécifique théorique élevée (362 mAh.g⁻¹).^[54] Toutefois, ce matériau montre des performances en cyclage relativement modestes, problématique liée à la rupture des liaisons soufre-soufre et à la dissolution des petites molécules ($DMcT^{2-}$) dans l'électrolyte. Cette problématique est commune aux polymères pour lesquels les ponts disulfures font partie de la chaîne principale. De plus, la cinétique de réaction de formation du pont disulfure est relativement lente.^[50, 55]

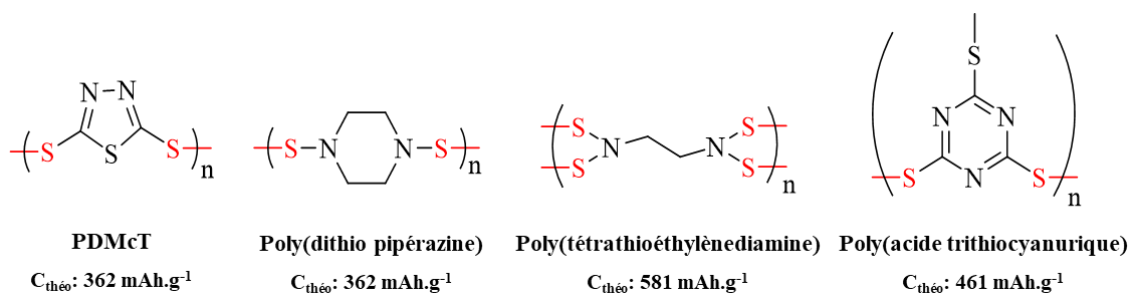


Figure I.8 Structure des polymères organo-disulfures, pour lesquels la fonction électroactive est présente sur la chaîne principale, ainsi que leurs capacités théoriques^[53]

Pour lutter contre la dissolution de la matière active après la réduction des ponts disulfures, des auteurs ont proposé d'utiliser une stratégie basée sur l'enrobage des polymères organo-sulfures par des matériaux conducteurs.^[56-57] Ainsi, Li *et al.* ont préparé un nouveau matériau d'électrode positive contenant du PDMcT recouvert de polypyrrole (PPy) conducteur sous forme d'un film mince. Ce matériau présente une capacité initiale de 250 mAh.g^{-1} avec une perte de capacité beaucoup plus faible que celle de l'électrode de PDMcT non protégé.^[56]

Toujours dans le but d'améliorer les performances électrochimiques des composés organosoufrés, de nouvelles structures de polymères ont été proposées (Figure I.9) dans lesquelles les ponts disulfures sont présents sur la chaîne latérale du polymère. La structure de ce type de polymères permet de conserver la chaîne polymérique principale en dépit de la réduction et de la rupture de la liaison S-S. Par conséquent, les polymères restent insolubles dans l'électrolyte pendant le cyclage et les fonctions thiolates immobilisées sur les chaînes polymères. Parmi ces polymères, le poly (2,2'-dithiodianiline) (PDTDA) présente une chaîne principale conductrice constituée de polyaniline tandis que les liaisons disulfures pontent deux chaînes de PANI. Ce matériau a été étudié en raison de sa capacité théorique élevée (329 mAh.g^{-1}). Cependant, sa tenue en cyclage reste faible du fait d'une formation difficile de la liaison soufre-soufre lors de l'oxydation.^[58] Deng *et al.* ont étudié le poly (5,8-dihydro-1H,4H-2,3,6,7-tetrathia-anthracene) (PDTTA) qui contient des ponts disulfures dans sa chaîne latérale.^[59] Les propriétés électrochimiques du monomère DTTA et du polymère PDTTA ont été étudiées par voltammétrie cyclique, ce qui a permis de montrer que la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction de la PDTTA (environ 0,6 V) est beaucoup plus faible que celle de la DTTA (environ 1,1 V). Les auteurs attribuent cette différence à l'effet électrocatalytique de la chaîne polyphényle qui accélère le processus électrochimique de rupture et formation des liaisons S-S. Malgré ces avantages, le PDTTA présente une mauvaise conductivité électrique ($10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$).

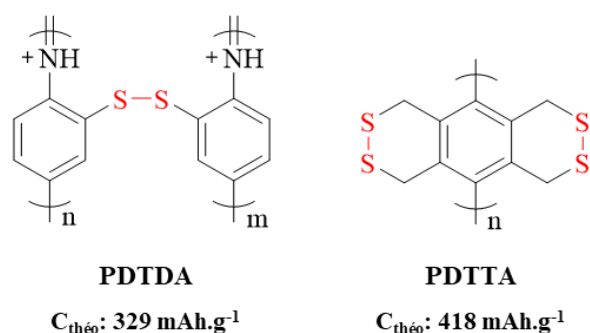


Figure I.9 Structure des polymères organo-disulfures, pour lesquels la fonction électroactive est présente sur la chaîne latérale, et leurs capacités théoriques^[50]

• Thioéthers

Les thioéthers sont des matériaux organiques de type p caractérisés par un atome de soufre lié à deux carbones. Contrairement aux composés organo-disulfures, la réaction redox des thioéthers est définie de telle sorte que l'atome de soufre s'oxyde, ce qui conduit à la formation d'un cation sulfonium avec l'acceptation d'anions pour la compensation des charges (Figure I.10).

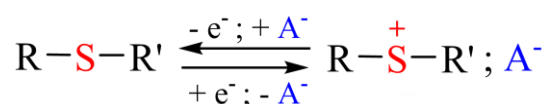


Figure I.10 Mécanisme redox des thioéthers

Les premiers travaux portant sur l'utilisation des thioéthers en tant qu'électrodes positives ont été initiés par Zhang *et al.* en 2007.^[60] Ils ont reporté le poly(2-phenyl-1,3-dithiolane) (PPDT) et le poly [1,4-di (1,3-dithiolan-2-yl)benzène] (PDDTB) (Figure I.11) qui mettent en jeu une réaction redox à deux et à quatre électrons respectivement. Le PPDT présente une capacité maximale de 238 mAh.g⁻¹ au deuxième cycle et une capacité de 100 mAh.g⁻¹ après 20 cycles. De même, le PDDTB conduit à une capacité maximale de 378 mAh.g⁻¹ au troisième cycle et une capacité de 300 mAh.g⁻¹ après 20 cycles, avec un potentiel de décharge moyen de 2,2 V vs Li⁺/Li.^[60] Les deux polymères ont la même chaîne principale de polyphénylène mais des teneurs en dithiolane différentes, influençant par conséquent la capacité théorique attendue.

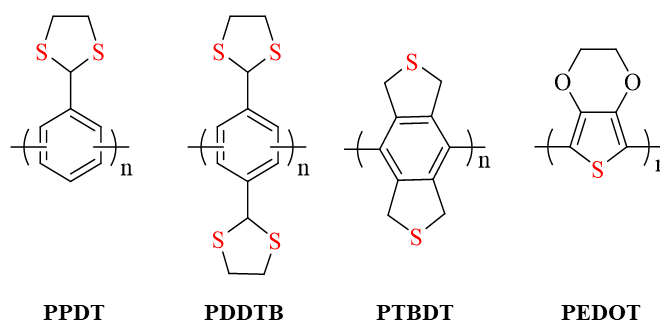


Figure I.11 Structure des polymères électroactifs de type thioéthers^[60-62]

Afin d'améliorer le transfert des électrons, d'autres polymères thioéthers possédant des liaisons coplanaires entre les cycles thiolanes et la chaîne principale de polyphénylène ont été rapportés (Figure I.11). A titre d'exemple, le poly(tétrahydrobenzodithiophène) (PTBDT) permet d'atteindre une capacité allant jusqu'à 800 mAh.g^{-1} .^[61] Cette dernière est largement supérieure à la valeur théorique (279 mAh.g^{-1}) qui est basée sur une réaction redox à deux électrons.^[61] Suite à ces résultats et afin d'expliquer les quatre processus d'oxydation successifs qui sont obtenus en voltammétrie cyclique, Zhang *et al.* ont supposé que la réaction impliquait un échange de quatre électrons (Figure I.12).^[61] Des résultats similaires ont été obtenus avec le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) (PEDOT), pour lequel une capacité de 691 mAh.g^{-1} a été obtenue. Malgré la capacité élevée de ce matériau, une chute de capacité est observée puisque cette dernière est de 333 mAh.g^{-1} après 44 cycles.^[62]

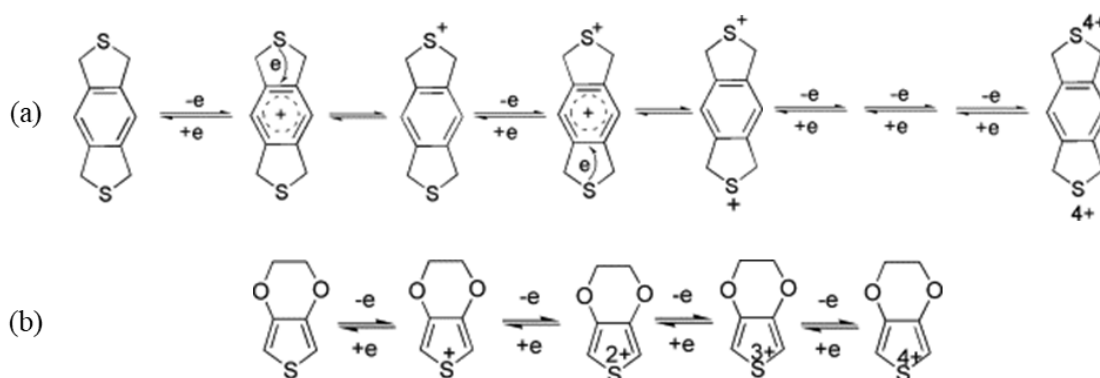


Figure I.12 Mécanismes redox à quatre électrons proposés pour (a) le PTBDT^[61] et (b) le PEDOT^[62]

Radicaux nitroxydes

Les radicaux nitroxydes sont des matériaux d'électrodes de type-bipolaire. Ils peuvent être utilisés comme matériaux d'électrodes de type-p par oxydation du radical nitroxyde pour former un cation oxoamonium. Les radicaux nitroxydes peuvent également être réduits à bas potentiel pour former un anion aminoxyle et utilisés en tant que matériaux de type-n (Figure I.13).^[63-64] Dans la plupart des cas, les radicaux nitroxydes sont employés comme matériaux d'électrodes positives de type-p en raison de leurs potentiels d'oxydoréduction élevés et de l'instabilité de la forme totalement réduite.

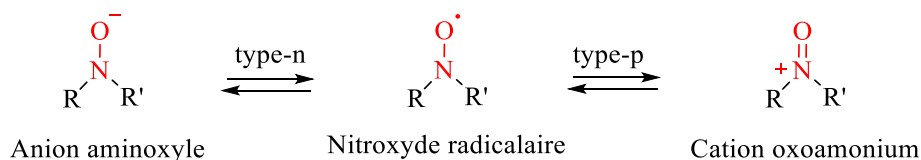


Figure I.13 Mécanisme redox du radical nitroxyde

En 2002, Nakahara *et al.* ont décrit un nouveau polymère : le poly(2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy-4-yl méthacrylate) (PTMA) (Figure I.14), qui est basé sur un motif

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO).^[65] Ce matériau présente une capacité spécifique théorique de 111 mAh.g^{-1} et un potentiel moyen de décharge de $3,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Les électrodes préparées à partir de ce matériau conduisent à une capacité pratique de 77 mAh.g^{-1} avec une rétention de capacité de 91% après 500 cycles. Suite à un travail d'optimisation de la formulation d'électrode, la capacité obtenue a pu être améliorée, passant de 77 mAh.g^{-1} à 110 mAh.g^{-1} .^[66] Le poly (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl-4-vinyl éther) (PTVE) (Figure I.14) constitué de la fonction TEMPO greffée sur des chaînes éther vinylique, a également été rapporté. Ce matériau présente une capacité de 114 mAh.g^{-1} ce qui correspond à 84% de la valeur théorique avec un potentiel de fonctionnement égal à $3,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.^[67-68] Parmi les différents radicaux nitroxydes étudiés comme matériaux d'électrodes positives, le poly(2,2,5,5-tétraméthyl-3-oxiranyl-3-pyrrolin-1-oxyl éthylène oxyde) (PTEO) possède la capacité théorique la plus élevée (147 mAh.g^{-1}) (Figure I.14).^[69] Ce matériau permet d'obtenir un potentiel de fonctionnement de $3,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Le principal avantage de ces composés réside dans la cinétique redox ultrarapide permettant d'accéder à des régimes de charges très élevés ($>50\text{C}$).

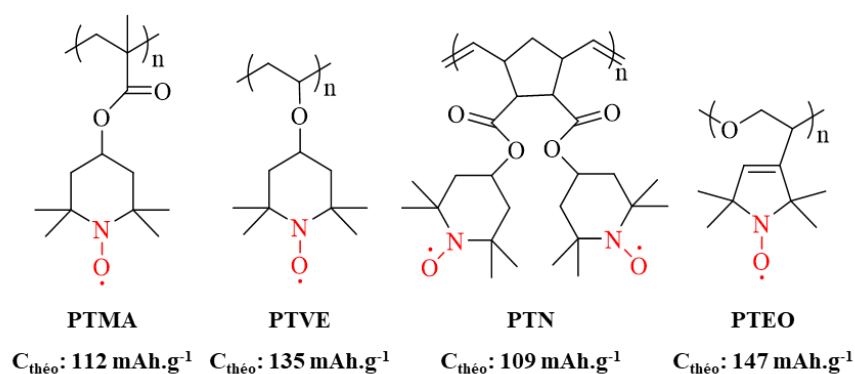


Figure I.14 Structure des dérivés nitroxydes et leurs capacités théoriques^[69]

Bien qu'ils possèdent des potentiels redox élevés, les matériaux à base de radicaux nitroxydes présentent une faible conductivité électronique ce qui nécessite l'ajout d'une large quantité de carbone (souvent supérieur à 50%).^[36, 70] De plus, leurs capacités restent relativement limitées, environ 150 mAh.g^{-1} , en raison notamment de leur mécanisme de réaction redox à un seul électron. De nouvelles stratégies sont donc nécessaires afin d'améliorer la capacité spécifique et l'utilisation de ces polymères radicalaires en tant que matériaux d'électrodes.^[37]

Composés carbonylés (Quinone)

Parmi tous les matériaux d'électrodes organiques reportés dans la littérature, les composés carbonylés sont les plus étudiés en raison de leur forte capacité spécifique théorique, de leur cinétique de réaction rapide et de leur grande diversité structurale.^[30, 38]

Les quinones sont les premiers composés carbonylés étudiés en tant que matériaux d'électrodes positives en raison de leur réaction redox à deux électrons.^[71] A titre d'exemple, le *p*-benzoquinone est le dérivé le plus simple de la famille des quinones qui a été étudié par Alt *et al.*^[71] en 1972. Ce matériau possède une capacité spécifique théorique de 496 mAh.g⁻¹ pour deux électrons échangés (Figure I.15) et un potentiel de fonctionnement d'environ 2,5 V vs Li⁺/Li. Cependant, ce matériau présente une perte de capacité liée à sa solubilité dans les électrolytes organiques.^[71-72]

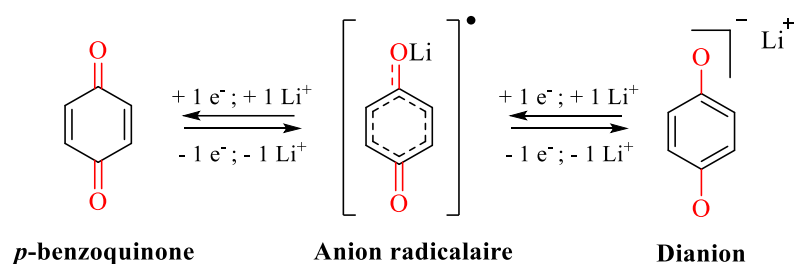


Figure I.15 Mécanisme redox proposé pour les structures quinoniques^[73]

D'autres dérivés ont été testés comme l'anthraquinone qui était la première structure quinonique multicyclique étudiée. Ce matériau d'électrode présente une capacité spécifique théorique de 257 mAh.g⁻¹ et un potentiel de fonctionnement de 2,3 V vs Li⁺/Li.^[74] Wain *et al.* ont montré que cette molécule permet d'obtenir une bonne délocalisation électronique au sein du noyau aromatique et donc une meilleure stabilité du radical anion observable par spectroscopie RPE.^[73] Ceci est confirmé par voltammétrie cyclique en solution, puisque deux pics bien séparés sont visibles.^[73] Il a été montré également que le remplacement des deux noyaux benzènes de l'anthraquinone par deux cycles hétéroaromatiques (Figure I.16) conduit à une augmentation du potentiel et de la capacité spécifique.^[75] Les composés benzofuro(5,6-b)furane-4,8-dione (BFFD), benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene-4,8-dione (BDTD) et pyrido(3,4-g)isoquinoline-5,10-dione (PID) qui contiennent des hétéroatomes O, S et N, respectivement, ont été étudiés.

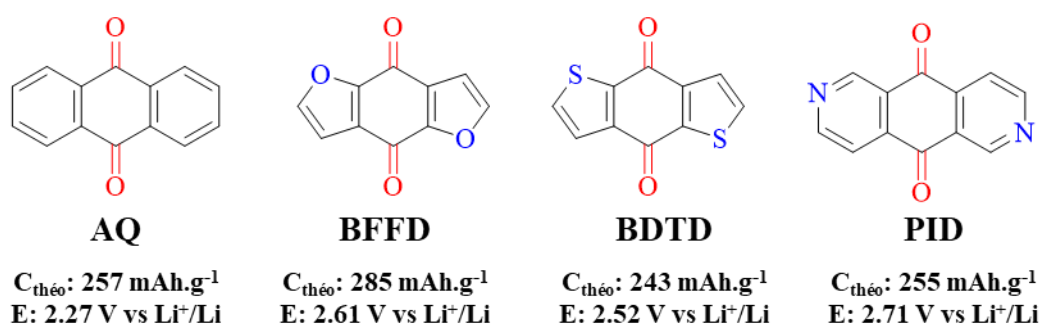


Figure I.16 Présentation de différents dérivés quinones substitués ainsi que leurs propriétés électrochimiques^[75]

Parmi ces dérivés, le BFFD présente les meilleures performances électrochimiques puisqu'il offre une capacité de 233 mAh.g⁻¹ avec une rétention de capacité de 86% après 100 cycles et une capacité réversible de 181 mAh.g⁻¹ à une densité de courant plus élevée.^[75] Cependant,

cette étude n'a pas permis d'empêcher complètement la dissolution de la matière active. Afin de pallier les problèmes de solubilité, différentes approches ont été envisagées.

L'une de ces approches repose sur la polymérisation des molécules. Différents types de polymères ont été proposés en tant que matériaux d'électrodes positives. Song *et al.* ont étudié les performances électrochimiques du polysulfure d'anthraquinone (PAQS) (Figure I.17). Ce matériau polymérique présente une capacité de 198 mAh.g⁻¹ au premier cycle ce qui correspond à 88% de la valeur théorique (255 mAh.g⁻¹), puis il conserve une capacité de 178 mAh.g⁻¹ après 200 cycles.^[74] Cependant, il possède un faible potentiel de fonctionnement (entre 1,8 et 2,4 V vs Li⁺/Li). Zhao *et al.* ont proposé le poly(5-amino-1,4-dihydroxy-anthraquinone) (PADAQ) (Figure I.17). Ce matériau présente une capacité pratique de 143 mAh.g⁻¹ avec une rétention de capacité de 88% après 50 cycles.^[76] Un autre exemple de polymère a été étudié, le poly-1,4-anthraquinone (P-AQ) (Figure I.17). Ce système présente une capacité (~260 mAh.g⁻¹) presque égale à la valeur théorique avec une rétention de capacité de 99,4% après 1000 cycles.^[77]

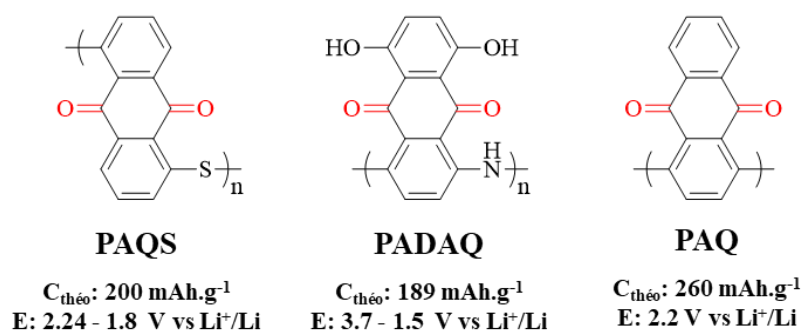


Figure I.17 Présentation de différentes polyquinones ainsi que leurs propriétés électrochimiques ^[74, 76-77]

En revanche, l'inconvénient de cette approche de polymérisation réside dans la complexité des synthèses. Dans le but d'éviter l'utilisation de polymères, une deuxième approche consiste à travailler sur la composition de l'électrolyte pour limiter/supprimer la dissolution de la matière active. Pour cette approche, les travaux de Sieuw *et al.* ont permis de montrer que l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers permet de réduire la solubilité de la matière active. La solubilité du 2,5-diamino-1,4-benzoquinone (DABQ) ^[78] a été mesurée dans différentes formulations d'électrolytes. Ces dernières sont basées sur l'utilisation d'un sel de trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiTFSI) ou lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) 1 M. La solubilité mesurée était d'environ 200 mg.L⁻¹ dans l'électrolyte à base de carbonate (carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) (1:1 en volume)) et d'environ 90 mg.L⁻¹ dans l'électrolyte à base d'éthers tels que 1,2-diméthoxyéthane (DME)/1,3-dioxolane (DIOX) (1:1 en volume) ou tétraéthylène glycol de diméthyléther (TEGDME)/DIOX (1:1 en volume). Dans le cas d'électrolytes à base d'éthers, le DABQ délivre une capacité initiale proche de la valeur théorique de 388 mAh.g⁻¹, avec une perte de capacité beaucoup plus faible que celle obtenue avec les électrolytes à base de carbonates.^[78]

En outre, l'utilisation d'électrolytes concentrés limite significativement la solubilité de ces petites molécules. Chen *et al.* ont préparé des électrolytes concentrés en augmentant la concentration du sel d'électrolyte dans des solvants à base d'éthers (2-4 M de LiTFSI dans un mélange de DIOX/DME et 1% massique de LiNO_3). Les électrodes à base d'anthraquinone présentent une capacité spécifique de 174 mAh.g^{-1} avec une rétention de capacité de 84,9% après 100 cycles dans un électrolyte concentré, contre 79 mAh.g^{-1} avec une rétention de capacité de 36,9% après 20 cycles dans un électrolyte dilué.^[79]

I.4.3 Les limitations des matériaux organiques

Malgré leurs avantages, les matériaux organiques présentent également un certain nombre de limitations. La plupart d'entre eux entraînent généralement une faible durée de vie de l'accumulateur en raison de leur dissolution dans les électrolytes organiques utilisés.^[38, 80-81] Cette dissolution entraîne une perte progressive de matière active dans l'électrolyte, donc une perte de capacité en cyclage et/ou lors du stockage de l'accumulateur (phénomène d'autodécharge). Un autre inconvénient de ces matériaux réside dans le fait que les molécules organiques présentent une conductivité électronique relativement faible.^[13, 38, 82-83] De même que pour le soufre, les réactions aux électrodes peuvent être lentes et tout ceci fait qu'il est généralement nécessaire d'incorporer un matériau conducteur électronique en quantité importante dans les électrodes. A noter que l'intégralité des systèmes de type n ne sont pas stables à l'état réduit (lithié) et nécessite le recours à des configurations Li-métal.

Dans le but de résoudre ces limitations, nous avons fait le choix de nous orienter vers une stratégie basée sur la modification de substrats carbonés *via* le greffage covalent d'espèces électroactives. Les substrats carbonés jouent à la fois le rôle de conducteur électronique et de support sur lequel les molécules actives sont attachées. En outre, notre choix fait suite à des travaux réalisés par notre groupe en 2016 et qui ont permis de démontrer l'intérêt de cette stratégie en terme de capacité et de cyclabilité.^[84] Ces travaux seront décrits dans la section I.6.7 qui présente la plupart des travaux rapportés dans la littérature concernant la fonctionnalisation covalente du carbone par des espèces électroactives. Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à la nature du substrat carboné avec lequel nous avons travaillé : les nanotubes de carbone.

I.5 Nanotubes de carbone

I.5.1 Les différents types de carbone

Le carbone est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. Il a été largement utilisé dans diverses applications puisqu'il est présent sous différentes formes allotropiques (diamant, graphite, graphène, fullerène, carbone amorphe, nanotubes de carbone, carbone vitreux, etc.) et peut être structuré sous différentes formes (poudre, fibre, feutre, tissu et composite).

Parmi les matériaux carbonés, notre choix s'est porté sur les nanotubes de carbone en raison de leur surface spécifique élevée et de leurs propriétés électroniques attrayantes (Tableau I.2).^[19, 85-88]

	Noir de carbone, de type SuperP® Li	Noir de carbone, de type Ketjen Black (Ketjen Black® EC600)	Nanotube de carbone monoparoi (SWCNT)	Nanotube de carbone multiparois (MWCNT)
Structure	Amorphe	Amorphe	carbone sp ² (structure graphénique)	carbone sp ² (structure graphénique)
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	60	1238	50-1315	
Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)	5-30	7,84 ± 0,06	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Références	[89]	[89-91]	[92-93]	[92-93]

Tableau I.2 Propriétés physiques des matériaux carbonés rapportées dans la littérature

I.5.2 Structure et propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes ont été observés pour la première fois en 1991 par Iijima^[94] qui les a identifiés en observant des structures tubulaires par microscopie électronique dans des suies de carbone issues de la synthèse de fullerène par arc électrique. Les nanotubes de carbone sont composés d'enroulements de feuillets de csgbsggsgbsgbène. Il existe deux types de nanotubes, comme montré sur la Figure I.18, les monoparois (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) constitués d'un seul feuillet de graphène et les multiparois (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT) constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés et arrangés de manière concentrique.

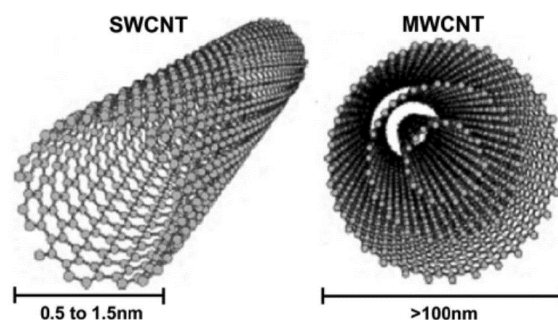


Figure I.18 Représentation schématique de la structure et des types de nanotubes de carbone^[95]

Les SWCNT ont généralement un diamètre compris entre 0,5 et 1,5 nm et une longueur de l'ordre du micromètre qui varie en fonction des conditions de synthèse. Par contre les MWCNT ont un diamètre plus grand allant de quelques nanomètres pour les plus fins jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres.^[95-96]

Suivant la façon dont le feuillet de graphène est enroulé, les nanotubes posséderont plusieurs configurations. La structure de nanotubes est déterminée par l'angle de l'enroulement, appelé l'angle de chiralité θ , et le vecteur chiral $\vec{C}_h$. Ce dernier peut être exprimé en fonction des vecteurs de base du graphène : $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ avec n et m des entiers positifs.^[97]

Selon les valeurs des indices (m, n) et de l'angle chiral, les nanotubes de carbone sont classés en trois catégories : zigzag ($m = 0$ ou $n = 0$, $\theta = 0^\circ$), « armchair » (configuration chaise) ($m = n$, $\theta = 30^\circ$) et chirale ($m \neq n$, $0 < \theta < 30^\circ$) (Figure I.19).

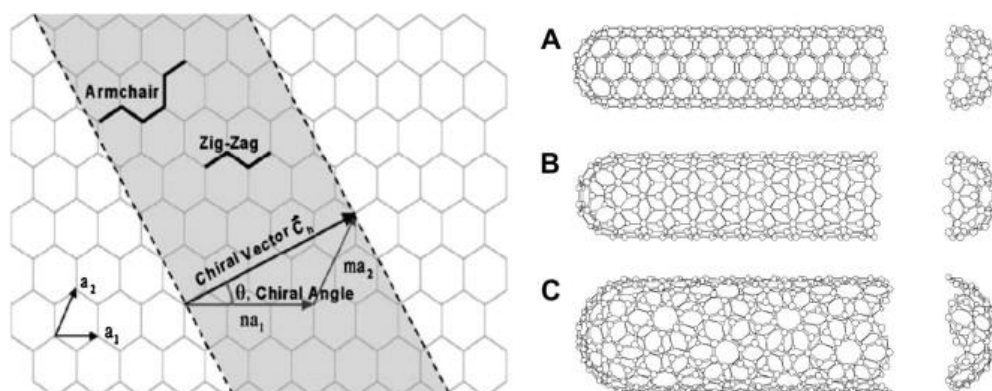


Figure I.19 Représentation de la structure d'un feuillet de graphène ainsi que les différentes configurations d'enroulement du feuillet de graphène : (A) armchair, (B) zigzag, (C) chirale^[93]

Propriétés électriques des nanotubes de carbone

Les propriétés électroniques des SWCNT sont liées à leur structure géométrique et à leur chiralité et dépendent donc du couple d'indice (n, m) qui permet de déterminer le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube de carbone.^[98-99] Des calculs théoriques montrent que tous les tubes « armchair », définis par le couple (n, n), sont des conducteurs électroniques

de type métallique, alors que les nanotubes zigzag ou chiraux peuvent être métalliques lorsque $(n-m) = 3j$, où j est un entier non nul, et semi-conducteurs quand $(n-m) \neq 3j$.^[100] Dans un échantillon de SWCNT, 1/3 des nanotubes sont métalliques et 2/3 sont semi-conducteurs.^[101] Contrairement aux SWCNT, les nanotubes multiparois sont considérés comme métalliques car il y a une très forte probabilité qu'ils contiennent au moins un nanotube métallique dans leur structure et également à cause du fait que la bande (« gap ») interdite varie inversement avec le diamètre ; c'est-à-dire que les nanotubes les plus gros présentent de petit gap et peuvent être considérés comme conducteurs à température ambiante.^[102] Les nanotubes possèdent d'excellentes propriétés de conduction puisque la conductivité électrique peut varier de 10^2 à 10^6 S.cm^{-1} pour les SWCNT et de 10^3 à 10^5 S.cm^{-1} pour les MWCNT.^[93] De plus, ces derniers peuvent supporter une forte densité de courant de 10^7 à 10^9 A.cm^{-2} .^[103-104]

Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

La première mesure du module de Young des MWCNT a été réalisée par Treacy *et al.*, en 1996, en mesurant l'amplitude des vibrations thermiques à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission (MET).^[105] Ils ont estimé une valeur du module de Young de 0,4 à 4,15 TPa, avec une moyenne de 1,8 TPa.^[105] Par la suite, Krishnan *et al.* ont obtenu par la même méthode une valeur de module de Young comparable, d'environ 1,25 TPa pour les SWCNT.^[106] D'autres études ont été réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique. Parmi ces études, les travaux de Wong *et al.* ont permis de mesurer un module de Young moyen d'environ 1,28 TPa pour les MWCNT.^[107] En outre, Salvétat *et al.* ont calculé un module de Young de l'ordre de 1 TPa pour des SWCNT.^[108] De plus, les NTC possèdent une grande flexibilité puisqu'ils peuvent se plier sous pression mécanique sans rompre jusqu'à un angle de 120° .^[109] Ces intéressantes propriétés viennent des liaisons σ qui contribuent à renforcer la liaison carbone-carbone. Contrairement aux SWCNT, les parois externes des MWCNT peuvent protéger les nanotubes internes des interactions chimiques avec les substances extérieures, et présentent également une résistance à la traction élevée.^[110-111]

I.5.3 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, plusieurs méthodes de synthèse ont été élaborées afin de les préparer. Les trois principales méthodes utilisées sont : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur CVD (« Chemical Vapor Deposition »).^[112] Les deux premières méthodes sont basées sur l'évaporation du graphite par un arc électrique ou par irradiation laser, respectivement. Les températures impliquées dans ces méthodes sont proches de la température de la sublimation du graphite $3000\text{-}4000^\circ\text{C}$. Ces techniques ont conduit principalement à la formation de MWCNT.^[94, 113] Avec le temps, elles

ont permis de produire de SWCNT grâce à l'utilisation de catalyseurs souvent à base des métaux de transition (Co, Fe, Ni).^[114-117] L'avantage de ces méthodes est la possibilité de produire des nanotubes de bonne qualité. Cependant, la synthèse contrôlée sur des substrats ayant des structures de nanotubes ordonnées n'est pas possible par ces méthodes. De plus, plusieurs étapes de purification sont nécessaires afin d'éliminer les catalyseurs et le carbone amorphe.^[111, 118] Suite à ces limitations, la synthèse de nanotubes a été réalisée par voie chimique en phase vapeur. La méthode CVD consiste à décomposer un flux gazeux de petites molécules organiques sur des nanoparticules métalliques (Fe, Ni, Co, Mo) dans un four porté à une température comprise entre 600 et 1200°C. Comparée aux méthodes physiques (arc électrique et ablation laser), la CVD permet d'obtenir des nanotubes alignés ou localisés à un endroit précis du substrat, de même que des poudres.^[119-120] La majorité des nanotubes commerciaux comme par exemple les MWCNT Nanocyl, les SWCNT HiPco, CoMoCat et les nanotubes de carbones verticalement alignés (VACNT) développés par la start-up Nawa Technologies issue du CEA, sont synthétisés *via* cette méthode.^[121-123]

I.5.4 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Deux grandes voies de fonctionnalisation de nanotubes peuvent être distinguées : le greffage *via* des liaisons covalentes et l'approche non covalente (physisorption) (Figure I.20). La fonctionnalisation sans création de liaison covalente est basée sur des interactions physiques de types van der Waals entre les nanotubes et le groupement fonctionnel (adsorption). Ce type d'approches permet l'adsorption de surfactants, de polymères, de composés aromatiques, etc..^[124] La fonctionnalisation *via* des liaisons covalentes implique la formation d'une liaison chimique forte entre les nanotubes et le groupement greffé. Contrairement à la physisorption,^[125] les groupements fonctionnels greffés sont immobilisés et ne peuvent pas se désorber. Par contre, cette fonctionnalisation affecte fortement la conductivité des nanotubes, puisqu'à chaque site de greffage un carbone sp^2 est transformé en carbone sp^3 .^[126-127] Ce problème est moins crucial dans le cas des nanotubes multiparois que pour les nanotubes monoparois car la conductivité pourra être assurée par les tubes internes.

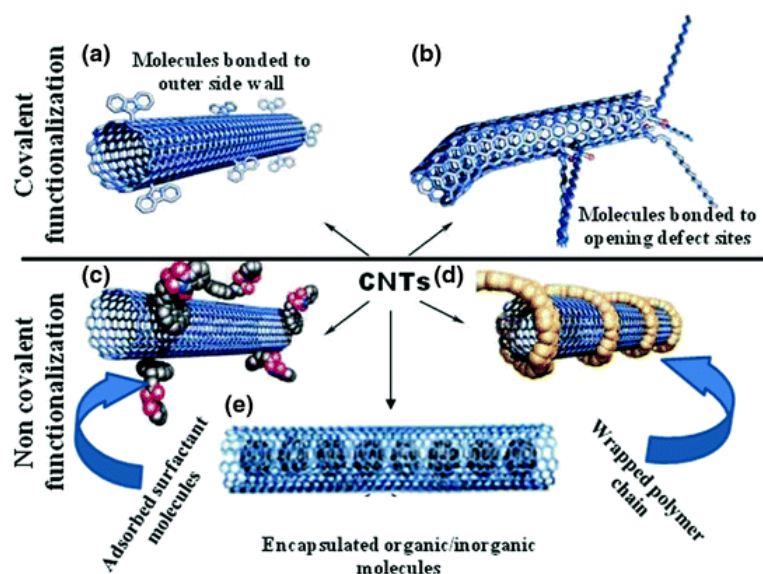


Figure I.20 Représentation de différentes méthodes de fonctionnalisation de nanotubes : a) fonctionnalisation covalente des défauts carboxyliques, b) fonctionnalisation covalente via des réactions chimiques, c) fonctionnalisation non covalente sur paroi externe d'un surfactant, d) fonctionnalisation non covalente sur paroi externe d'un polymère, e) fonctionnalisation non covalente interne avec des particules C_{60} ^[128]

Pour assurer une fonctionnalisation covalente des nanotubes, dont la surface est relativement peu réactive chimiquement, il est nécessaire de choisir des espèces chimiques très réactives comme des radicaux,^[129] des carbènes,^[130] des nitrènes^[131] et des sels de diazonium.^[132] Dans ce projet, nous avons eu recours à l'utilisation de sels de diazonium afin de modifier la surface. L'intérêt de l'utilisation des sels d'aryldiazonium réside dans leur facilité de préparation, leur réduction rapide et leur liaison covalente aryle-surface. Nous allons maintenant présenter les différentes techniques de greffage de sels de diazonium en commençant par décrire leur chimie.

I.6 Les sels de diazonium

I.6.1 Généralités

Découvert en 1858 par Johann Peter Griess,^[133] le sel de diazonium est un composé possédant un groupement N_2^+ associé à un anion, classiquement un halogénure ou un tétrafluoroborate (BF_4^-). Les sels de diazonium sont connus pour leur instabilité mais cette dernière peut être améliorée en utilisant des sels de diazonium aromatiques qui sont stabilisés par résonance. La préparation de ces composés est généralement réalisée en traitant des amines aromatiques avec des dérivés de nitrites en milieux aqueux (Figure I.21)^[134] ou organique (Figure I.22).^[135-136]

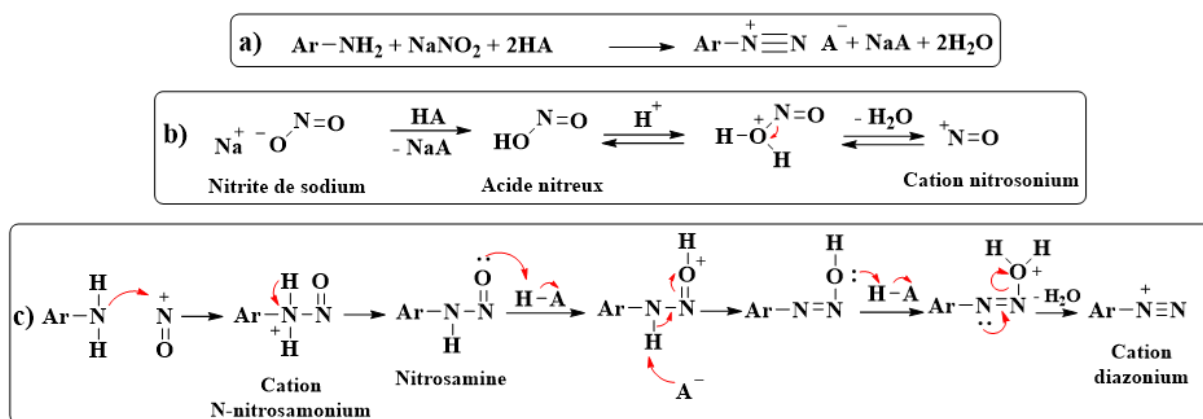


Figure I.21 a) Equation générale de la préparation des sels de diazonium en milieu aqueux ; b) mécanisme réactionnel de la synthèse du cation nitrosyle ; c) mécanisme réactionnel de la synthèse du cation diazonium

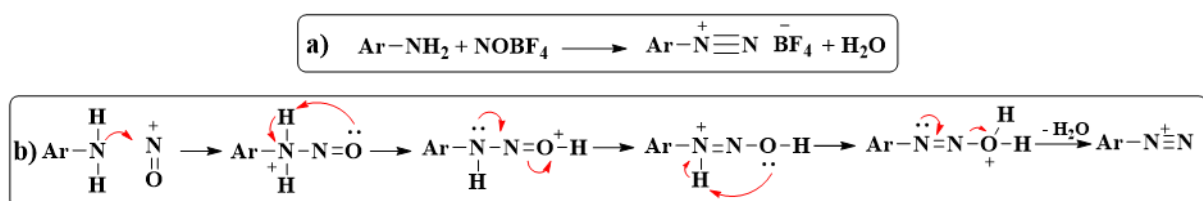


Figure I.22 a) Equation générale de la préparation des sels de diazonium en milieu organique ; b) mécanisme réactionnel de la synthèse du cation diazonium

Il existe deux méthodes pour synthétiser les sels de diazonium, l'une permet de les générer *in situ* en présence du substrat à greffer, l'autre de les synthétiser et de les isoler.

La réactivité des sels de diazonium réside dans la perte de la molécule N_2 qui peut se produire selon deux mécanismes de dediazotation : soit une rupture hétérolytique avec formation d'un cation aryle (Figure I.23a), soit une rupture homolytique qui engendre un radical aryle (Figure I.23b). Ces réactions sont fortement favorisées thermodynamiquement puisque le groupement diazonium est très électroattracteur, ce qui fait de lui un excellent groupement partant.

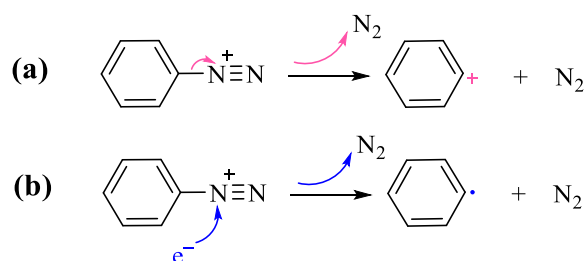


Figure I.23 Mécanismes de dediazotation : a) hétérolytique et b) homolytique d'un aryldiazonium

Les sels d'aryldiazonium sont connus depuis longtemps comme des intermédiaires pour les synthèses organiques, notamment la production de pigments et de colorants azoïques.^[137-138] A partir des années 1990, Pinson et son équipe ont utilisé les sels d'aryldiazonium pour

fonctionnaliser des substrats carbonés.^[139-140] Les travaux de Pinson sont développés dans la section I.6.4. Depuis ces travaux, un grand nombre d'exemples ont été décrits dans la littérature et il est maintenant possible de contrôler dans une certaine mesure l'épaisseur des couches, leur caractère conducteur ou isolant ou la formation de monocouches ou de couches successives.

I.6.2 Les différentes méthodes de greffage de sels de diazonium

Greffage électrochimique

La fonctionnalisation par voie électrochimique ou l'électrogreffage est la première technique utilisée afin de modifier la surface d'un substrat *via* la réduction de sels de diazonium.^[139-141] Cette méthode implique que le substrat soit suffisamment bon conducteur électronique pour que la réduction électrochimique puisse avoir lieu. Elle peut être effectuée soit par application d'un potentiel constant imposé au substrat soit par un balayage en potentiel par voltammétrie cyclique. Une fois le substrat polarisé, un transfert électronique est induit entre le substrat et le cation de diazonium (réduction du sel de diazonium) conduisant à la formation d'un radical aryle. Ce dernier peut ensuite réagir de façon covalente avec la surface du substrat, cette méthode est en général limitée par la formation d'un film isolant qui stoppe la réaction (Figure I.24).

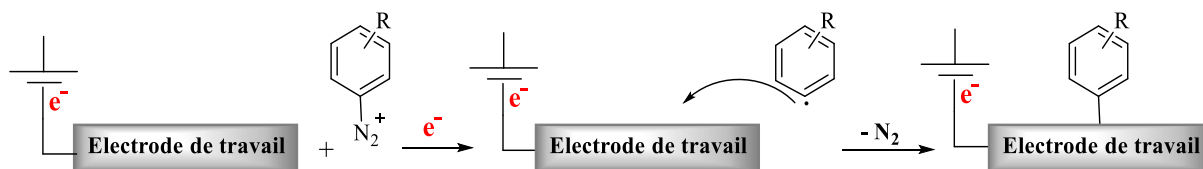
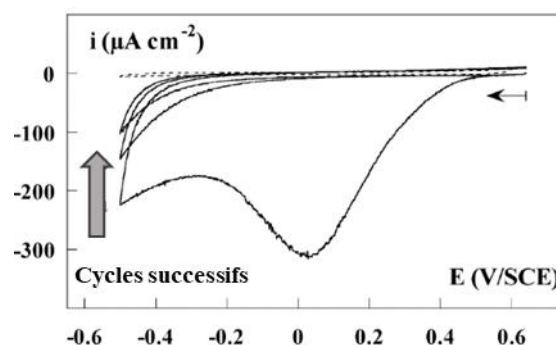


Figure I.24 Schéma réactionnel de la réaction de réduction du cation diazonium par voie électrochimique

En utilisant la technique de voltammétrie cyclique, une large vague de réduction proche de 0,24 V vs ESH est généralement observée due à la réduction du cation diazonium en radical. Puis elle disparaît lors des cycles qui suivent ce qui est commun au processus d'électrogreffage (Figure I.25).^[142-145]

Figure I.25 Voltammétrie cyclique typique de la réduction d'un cation aryldiazonium^[142]

Greffage chimique

La modification chimique d'une surface par les sels de diazonium peut être effectuée par différentes méthodes, soit en utilisant un substrat réducteur qui permet un greffage spontané soit en utilisant des agents réducteurs.

- ***Utilisation d'un substrat réducteur***

Les sels de diazonium peuvent être réduits en radicaux aryles spontanément par transfert d'électrons lorsqu'ils sont mis en contact avec un substrat capable de leur céder des électrons.^[146-150] Ce processus est effectué par une simple immersion du substrat dans une solution de sels de diazonium suivi éventuellement d'une activation thermique (Figure I.26).

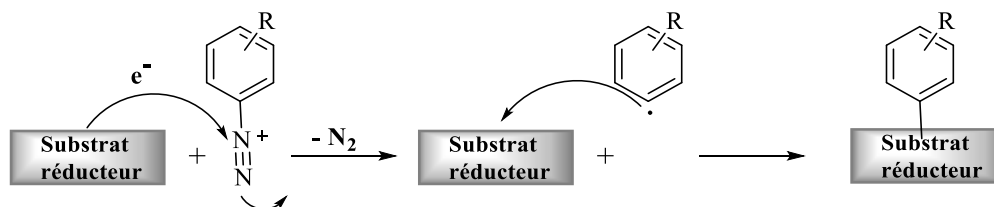


Figure I.26 Schéma réactionnel de la fonctionnalisation d'un substrat réducteur par réduction spontanée de l'ion diazonium

Plusieurs substrats métalliques et carbonés ont été modifiés par greffage spontané de groupements nitrobenzène ($R = \text{NO}_2$). Il en a résulté la formation d'une couche d'aryles sur les différentes surfaces.^[142] D'après la caractérisation de ces couches, il a été montré que cette technique demande moins d'énergie que le greffage électrochimique mais sa cinétique est plus lente.^[142]

- ***Utilisation d'agents réducteurs***

Il existe d'autres méthodes pour former des radicaux aryles : l'ajout d'un agent chimique réducteur à un cation diazonium permet de générer des radicaux qui viennent ensuite se greffer

sur une surface. Parmi les agents réducteurs utilisés, l'utilisation de poudre de fer (Fe^0) a permis la réduction des sels diazonium pour modifier des surfaces de carbone, des métaux, du verre ou du Téflon®.^[151] L'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) a été également utilisé pour la fonctionnalisation de poudres de carbone,^[152-154] de polymères et de composés inorganiques,^[155] ainsi que l'acide L-ascorbique qui a été utilisé pour la fonctionnalisation de surfaces de verre.^[156]

Dans le but d'étudier l'effet de l'utilisation ou non des agents réducteurs sur la modification de la surface, Zeb *et al.*^[157] ont rapporté la fonctionnalisation du nitrure de titane (TiN) avec le 1,4-phénylènediamine par greffage chimique avec ou sans agent réducteur des cations diazonium (Figure I.27). Ils ont montré que le greffage spontané réalisé en absence de tout agent réducteur, entraîne la formation d'une monocouche très mince de molécules greffées au niveau de la surface. Le même résultat a été obtenu en utilisant H_3PO_2 . Par contre, une couche épaisse de plusieurs strates d'aminophénylène a été obtenue en présence de poudre de Fe^0 . C'est pourquoi, la plupart des travaux présentés dans ma thèse ont été réalisés en utilisant la poudre de fer comme agent réducteur.

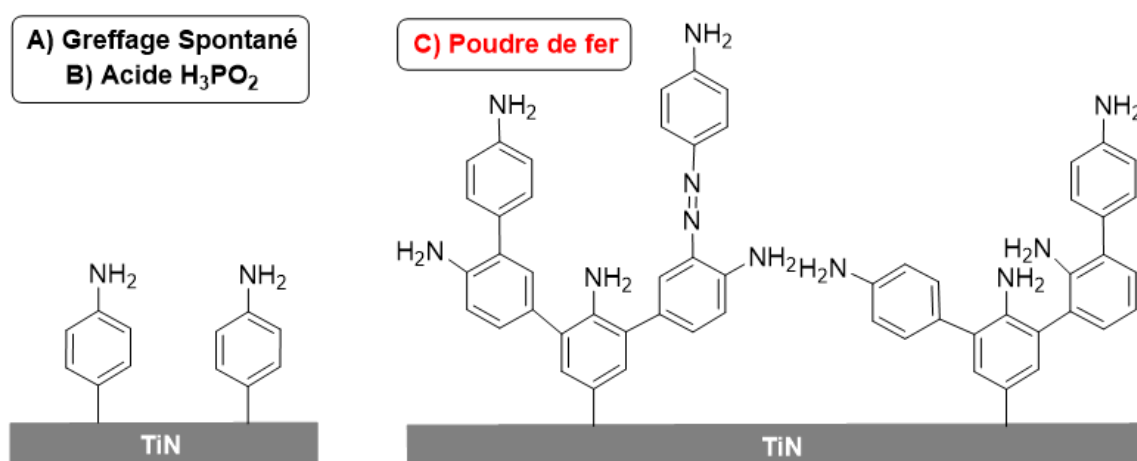


Figure I.27 Modification chimique de la surface de TiN par réduction de diazo-1,4-phényldiamine

I.6.3 Caractérisations de couches organiques greffées

Le greffage covalent *via* la réduction de sels de diazonium peut conduire à la formation de monocouches ou de multicouches.^[158-163] Ces dernières sont être formées par l'attaque d'un radical aryle sur des molécules déjà greffées.^[164]

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été reportées dans la littérature afin mettre en évidence la présence de la couche greffée et d'étudier les propriétés des films greffés :

- La Spectrométrie Photoélectronique à rayon X (XPS) est une technique qui permet d'accéder aux groupements chimiques greffés en surface. L'équipe de Bélanger a

réalisé une étude XPS de carbones greffés avec des molécules 4-nitrophényles. Ilq ont reporté l'observation d'un signal N1s à 406 eV qui est attribué à la présence du groupement NO₂ greffés.^[165] De nombreux autres groupements ont été observés par cette technique, tels que F⁻, Br⁻, I⁻, C₆F₁₃⁻ et HOOC-C₆H₅.^[166-168] Pinson *et al.* ont pu mettre en évidence la présence d'une liaison covalente entre la surface du matériau (fer) et les molécules greffées via la présence d'un signal centré à 283,3 eV qui est attribué à un carbone sous forme carbure provenant de la formation d'une liaison entre le fer et les groupes phényles greffés.^[141, 169]

- La microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM) permettent de donner des informations concernant la morphologie des substrats avant et après greffage.^[145, 166, 170-171] Ces techniques permettent également de mesurer l'épaisseur de la couche greffée.^[171] L'ellipsométrie est une autre méthode utile pour déterminer l'épaisseur.^[161, 166, 170]
- La spectroscopie Raman a été reportée dans la littérature afin de mettre en évidence l'existence de liaisons covalentes entre le substrat et la couche greffée.^[172-173] Les analyses Raman réalisées par Bahr *et al.* sur les nanotubes après greffage montrent une perte de la structure de carbone sp², qui permet de confirmer la formation d'une liaison covalente.^[132]
- La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier a été également utilisée en réflexion (FT-IRRAS) afin de caractériser la couche greffée.^[142, 174] Les analyses FT-IRRAS réalisées par Adenier *et al.* ont permis de mettre en évidence les signaux attendus pour la couche de nitrophényles greffés (NO₂, 1350 et 1530 cm⁻¹).^[142] Cette technique permet également de démontrer que les sels de diazonium ne sont pas simplement adsorbés à la surface puisque une disparition de la bande associée aux groupements diazonium N₂⁺ à (2280 cm⁻¹) est observée.^[142]
- La technique de voltammétrie cyclique permet d'estimer la concentration surfacique d'espèces greffées à partir de l'intégration de l'aire sous le pic d'oxydation ou de réduction d'un voltammogramme cyclique.^[136, 175]
- La spectroscopie électrochimique d'impédance (SIE) permet de caractériser la couche organique greffée. Cette méthode permet également de mesurer la résistance au transfert de charge.^[176-177]

I.6.4 Fonctionnalisation de substrats carbonés par réduction de sels de diazonium

Les premiers travaux portant sur la fonctionnalisation électrochimique de substrats carbonés par les sels de diazonium ont été initiés par Pinson et son équipe.^[139] Ils ont montré que cette méthode permettait de modifier des surfaces de carbone vitreux par la formation d'une monocouche de groupements nitrophényles. Quelques années plus tard, il a été mis en évidence la formation de multicouches organiques greffées *via* la même méthode en jouant sur la concentration de diazonium et la durée de l'électrolyse.^[140, 158, 174, 178] L'équipe de Pinson et Savéant a modifié des surfaces de carbone vitreux *via* la réduction électrochimique d'une grande variété de sels d'aryldiazonium. Ces greffages ont conduit à la formation d'une liaison covalente forte entre la surface de l'électrode et les couches de molécules greffées. Les couches de molécules organiques ainsi déposées sur la surface du carbone vitreux sont extrêmement difficiles à retirer puisqu'elles peuvent résister au lavage et à la sonication. Pour les éliminer de la surface seul un polissage ou un recuit à des températures supérieures à 1130°C peuvent fonctionner.^[140] En 2005, l'équipe de Pinson et Adenier a étudié le greffage spontané.^[142] Ce dernier a été réalisé par simple immersion de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant des ions 4-nitrobenzènediazonium. Il en résulte la formation de multicouches de molécules greffées. Cette équipe a montré que le temps d'immersion influe sur le recouvrement de la surface du substrat lors de ce greffage spontané. En effet, la quantité d'espèces nitrophényles greffées sur le carbone vitreux varie de 2,0 à 5,8 10⁻⁹ mol.cm⁻² pour des temps d'immersion allant de 1 à 60 min.

Plusieurs travaux ont été consacrés au greffage covalent de molécules électroactives sur des substrats carbonés pour électrodes de supercondensateur. Parmi ces études, Bélanger et Brousse ont rapporté le greffage spontané avec des entités chloroanthraquinone sur carbone microporeux du type Black Pearls (BP), *via* la réduction de cations diazonium générés *in situ* à partir de la 1-amino,5-chloroanthraquinone.^[179] La présence d'un atome marqueur de chlore a rendu possible la caractérisation des électrodes greffées par XPS, technique qui aurait été inappropriée dans le cas de l'anthraquinone. Dans cette étude, les concentrations surfaciques des molécules greffées sur BP ont été estimées par intégration des voltamogrammes cycliques, par analyse élémentaire, par analyse thermogravimétrique et par XPS. Les résultats obtenus ont donné des concentrations très similaires, ce qui permet de confirmer que toutes les molécules greffées sont électrochimiquement actives. D'après les auteurs, le greffage spontané a permis la formation d'une liaison forte entre le substrat et les molécules greffées puisque les films greffés présentent une stabilité thermique jusqu'à 350°C. La fonctionnalisation de la surface a permis d'augmenter la capacité spécifique de l'électrode greffée (de 110 à 206 F/g) par rapport à une électrode de carbone non greffée.

Dans un deuxième temps, la même équipe a rapporté le greffage spontané de la 9,10-phénanthrènequinone (PAQ) sur carbone microporeux de type Black Pearls (BP).^[180] L'efficacité de ce greffage a été confirmée par différentes techniques de caractérisation. L'imagerie MET (Microscopie Electronique en transmission) a permis de constater qu'après greffage, les plans graphitiques du carbone ne sont plus visibles. De plus, une diminution importante de la surface spécifique est constatée due au blocage des micropores par les molécules greffées. Cette équipe a pu également montrer la formation d'une forte liaison covalente entre la molécule et la surface de carbone, puisque les électrodes greffées présentent une très bonne tenue en cyclage ainsi qu'une bonne stabilité thermique (au-delà de 300°C). Les auteurs ont constaté que l'augmentation de la concentration de départ en 2-amino-9,10-phénanthrènequinone a pour effet d'augmenter la quantité de molécules de PAQ greffées. Une étude comparative a été ensuite menée sur le greffage spontané de l'AQ et de la PAQ à partir de différentes concentrations de 2-amino-anthraquinone et 2-amino-9,10-phénanthrènequinone (0,01, 0,05 et 0,1 équivalents). Il apparaît que quel que soit le taux de greffage, les électrodes de PAQ greffées présentent la meilleure tenue en cyclage et donc la meilleure efficacité de greffage. L'équipe de Brousse *et al.* explique cela par la stabilisation des molécules PAQ à la surface du carbone en raison de la proximité des deux groupes cétones.^[180]

I.6.5 Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par la réduction de sels de diazonium

La fonctionnalisation de nanotubes a été développée par le groupe de James M. Tour, à partir de 2001, par greffage électrochimique de sels d'aryldiazonium.^[181] Selon les auteurs, cette technique permet de modifier les nanotubes pour faciliter leur incorporation dans des matériaux composites polymères et pour les applications électroniques moléculaires. Cette équipe a réalisé une électrode avec un film de nanotubes autosupportés (« buckypaper ») par filtration d'une dispersion de SWCNT dans le 1,2-dichloroéthane à travers une membrane de PTFE. Après séchage, le buckypaper a été décollé du filtre puis immergé dans une solution du sel d'aryldiazonium dans l'acétonitrile. Un potentiel constant de -1 V vs Ag/AgNO₃ a été ensuite appliqué pendant 30 min. Les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique afin de déterminer les stœchiométries de greffage. Il en résulte un taux de greffage estimé à une fonction pour 20 atomes de carbone.

Plus tard, la même équipe a étudié la fonctionnalisation de nanotubes par décomposition thermique de cations diazonium générés *in situ* par réaction de dérivés d'aniline avec le nitrite d'isoamyle.^[132] Dans ces travaux, des sels d'aryldiazonium substitués par différents groupements ont été greffés sur les nanotubes avec un taux de fonctionnalisation estimé à une fonction pour 30 atomes de carbone. Cependant, la fonctionnalisation de nanotubes par voie thermique et électrochimique nécessite une quantité importante de solvant. Par conséquent,

Dyke et Tour ont fonctionnalisé des nanotubes sans utilisation de solvant en présence de l'aniline avec le nitrite d'isoamyle. La réaction est menée sous atmosphère inerte avec une agitation magnétique à 60°C.^[182] Les résultats d'analyse thermogravimétrique présentés pour ces nanotubes fonctionnalisés sont comparables à ceux obtenus par les deux premières méthodes (greffage électrochimique et décomposition thermique).

En 2003, Dyke et Tour ont montré que l'utilisation de dodécylsulfate de sodium (SDS) comme surfactant entraîne une amélioration significative de la fonctionnalisation des nanotubes puisque le taux de greffage estimé par cette méthode est d'une fonction tous les 10 atomes de carbone. Cette amélioration est due à la meilleure dispersion des nanotubes dans l'eau en présence de SDS.^[183]

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de supports carbonés *via* la réduction de sels de diazonium pour les accumulateurs au lithium. Dans la section suivante, un état de l'art sur l'utilisation de carbones et de nanotubes fonctionnalisés pour accumulateurs au lithium est présenté.

I.6.6 Réalisation des composites non covalents (physisorption) à base de carbone pour les accumulateurs au lithium

Afin d'améliorer la conductivité électronique des matériaux organiques et limiter la dissolution de la matière active dans l'électrolyte, une approche repose sur l'utilisation d'un additif carboné intimement mélangé avec la matière active (pas de liaison covalente, mais physisorption de la molécule électroactive à la surface du carbone). La matière active est généralement imprégnée au sein de la structure carbonée par Lei *et al.*^[184] ont montré que l'imprégnation de l'AQ (68% en masse) dans des carbones mésoporeux (MC) permet d'améliorer les performances du matériau et surtout la conductivité électronique de l'électrode.^[184] Ce composite AQ/MC présente une capacité spécifique initiale de 222 mAh.g⁻¹.^[184] Néanmoins, le diamètre important des pores des MC (50 à 60 nm) ne permet pas de supprimer complètement la dissolution d'AQ dans l'électrolyte, et la capacité chute à 97 mAh.g⁻¹ après 50 cycles seulement. D'autres équipes ont montré que l'utilisation de carbones mésoporeux ordonnés de type CMK-3 permet d'améliorer la stabilité de la capacité en cyclage en raison du faible diamètre des pores du carbone hôte (6-7 nm).^[185-186] Le 2,2'-bis (3-hydroxy-1,4-naphtoquinone) (H₂bhnq) a été imprégné dans un carbone de type CMK-3 (Figure I.28).^[185] Ce composite délivre une capacité spécifique de 308,6 mAh.g⁻¹ au premier cycle et une capacité de 202,6 mAh.g⁻¹ après 50 cycles avec un taux d'imprégnation de 50% en masse, ce qui permet donc de rivaliser avec l'électrode de H₂bhnq pur puisque ce dernier présente une capacité de 75,2 mAh.g⁻¹ seulement après 50 cycles.^[185]

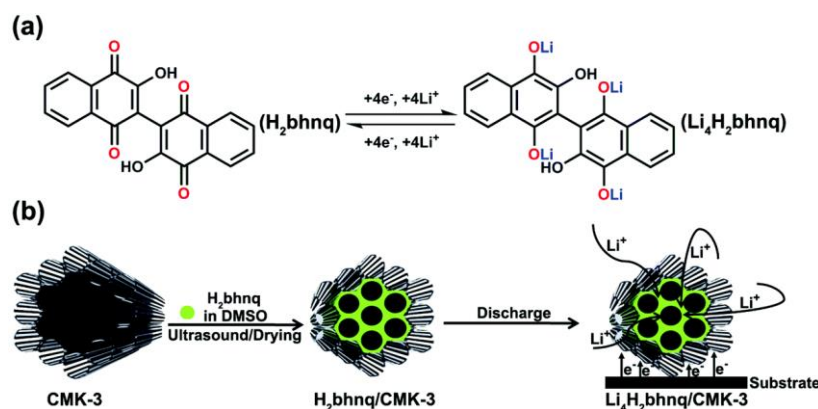


Figure I.28 Représentation schématique (a) du mécanisme redox proposé pour le H_2bhnq (b) et de la préparation du composite $H_2bhnq/CMK-3$ telle que décrite par Li *et al.*^[185]

Plusieurs travaux ont été consacrés à la préparation de composites matière active/nanotubes de carbone pour électrodes de batteries au lithium. Parmi ces études, Sivakkumar *et al.*, en 2007,^[187] a étudié deux composites à base de polyaniline (PANI) et de nanotubes multiparois. Le premier est un composite réalisé par simple mélange du polymère avec les MWCNT (PANI+MWCNT), et un deuxième préparé *via* une polymérisation *in situ* du monomère en présence des MWCNT (PANI/MWCNT). Il a été constaté que la conductivité électronique de l'électrode préparée à base de PANI a été améliorée en réalisant le composite polymérisé *in situ* PANI/MWCNT. Ce dernier présente une conductivité électronique de 26 S.cm^{-1} , contre 15 S.cm^{-1} pour le polymère seul. De plus, le composite PANI/MWCNT présente une capacité de décharge de 86 mAh.g^{-1} au 80^{ème} cycle, plus élevée que celle obtenue pour le mélange PANI+MWCNT (54 mAh.g^{-1} au 80^{ème} cycle). Cependant, les performances électrochimiques des deux composites sont limitées avec une perte de capacité au-delà de 80 cycles. Les auteurs attribuent cette chute de capacité à la dégradation du polymère.

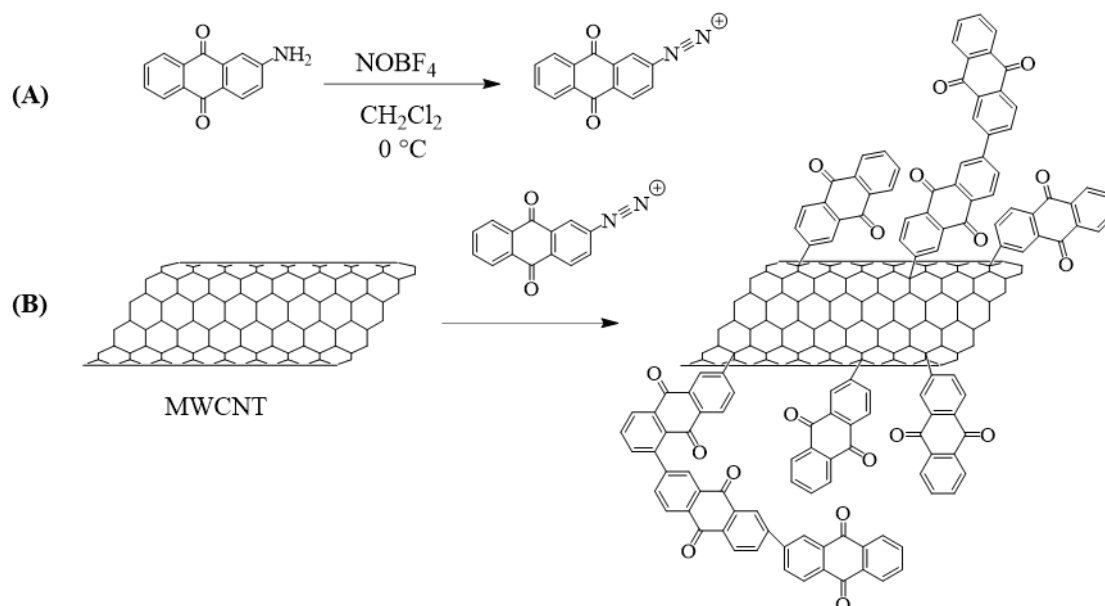
De nombreux travaux sur la fonctionnalisation non covalente des carbones et des nanotubes pour les accumulateurs Li/S ont été rapportés dans la littérature.^[86, 188-192] Comme pour les molécules organiques, ces études ont pour but de pallier la faible conductivité électronique du soufre et d'améliorer la conductivité de l'électrode, mais également d'éviter la dissolution de soufre dans l'électrolyte. L'ajout de nanotubes de carbone (MWCNT) dans la composition de l'électrode de soufre permet, selon Lee *et al.*,^[193] d'augmenter la capacité spécifique de 400 mAh.g^{-1} à 485 mAh.g^{-1} . La rétention de capacité après 50 cycles a également été considérablement améliorée, de 25% (sans nanotubes) à 62% (avec nanotubes). La résistance de transfert de charge est plus faible après l'ajout de nanotube, car les MWCNT sont de bons conducteurs électroniques. Cependant, en l'absence de liaison covalente entre le soufre et les nanotubes de carbone, la tenue en cyclage reste limitée.

Au final, nous ne sommes pas intéressés à cette approche dans le cadre de cette thèse, puisque cette dernière est basée sur des liaisons faibles entre le carbone et les molécules greffées, contrairement au greffage covalent qui est présenté dans le chapitre suivant.

I.6.7 Greffage covalent

Afin de créer un contact plus intime entre les nanotubes et la matière active et dans le but de résoudre le problème de dissolution de cette dernière dans l'électrolyte, plusieurs groupes, dont le nôtre, se sont intéressés au greffage covalent de molécules électroactives sur les nanotubes de carbone.

En 2016, notre équipe a fonctionnalisé de manière covalente des MWCNT *via* la réduction chimique de diazo-anthraquinone en présence d'un agent réducteur, la poudre de fer.^[84] Le sel de diazonium a été préparé *ex situ* à partir de la 2-aminoanthraquinone (Figure I.29).



Au cours de ces travaux précédents, les résultats obtenus pour les nanotubes fonctionnalisés avec l'anthraquinone se sont avérés prometteurs puisque la capacité obtenue est de l'ordre de $100 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, contre $5 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les nanotubes non greffés. Les cellules présentent une excellente stabilité en cyclage, puisque 98% de la capacité initiale est conservée après 50 cycles et plus de 80% après 500 cycles (Figure I.30). Pour mettre en évidence l'efficacité du greffage, les nanotubes ont été simplement mélangés avec l'anthraquinone sans greffage covalent. Contrairement aux nanotubes greffés, ceux mélangés avec l'anthraquinone présentent une capacité nettement plus faible ($25 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$). De plus, des observations

post-mortem ont également été réalisées et ont permis de confirmer la présence d'anthraquinone dans l'électrolyte après cyclage dans le cas des nanotubes non greffés.

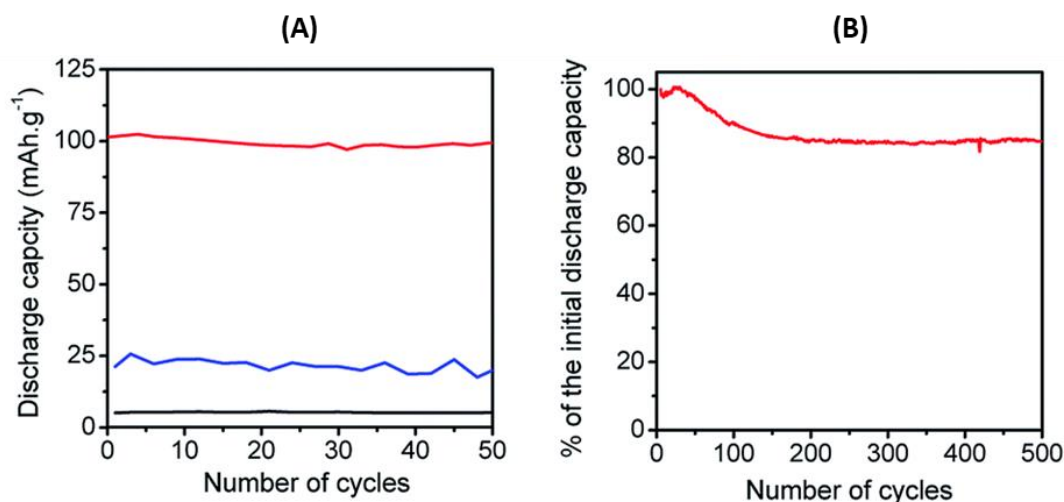


Figure I.30 (A) Performances électrochimiques (rétention de capacité en cyclage) de nanotubes : greffés avec l'AQ (rouge), non greffés (noir) et simplement mélangés avec l'AQ (bleu); (B) Rétention de capacité des nanotubes greffés avec l'AQ après 500 cycles^[84]

En 2018, Li *et al.*^[194] ont développé la fonctionnalisation covalente de SWCNT avec des molécules de phénanthrènequinone (PAQ) *via* greffage spontané du cation diazonium généré *ex situ*. Cette équipe a montré que ce greffage est beaucoup plus efficace que la simple encapsulation de 9,10-phénanthrènequinone réalisée auparavant par Ishii *et al.*^[195] En effet, les nanotubes fonctionnalisés par la PAQ présentent une capacité de 150 mAh.g(PAQ)⁻¹ avec une rétention de capacité de 80% après 50 cycles, tandis que ceux encapsulés présentent une capacité très proche de la capacité théorique (257 mAh.g⁻¹) avec une faible tenue en cyclage (< 50% après 50 cycles). Les résultats des PAQ encapsulés obtenus par Li *et al.* sont en contradiction avec ceux rapportés par l'équipe de Ishii, les molécules de PAQ encapsulées présentant une rétention de capacité de 70% après 50 cycles. La méthode de greffage covalent a néanmoins permis de réduire la perte de capacité en comparaison de la simple encapsulation, grâce à la formation d'une liaison covalente entre les nanotubes et la matière active. Comme le montre la Figure I.31, d'après les auteurs, les molécules de PAQ se trouvent encapsulées au sein des tubes, tandis que les molécules de PAQ greffées en surface semblent être plus facilement accessibles aux ions Li⁺. De plus, cette étude montre que le greffage covalent a introduit des liaisons non seulement entre la molécule de PAQ et les nanotubes, mais également entre les molécules de quinone elles-mêmes, ainsi que la formation d'une couche de quelques nanomètres de molécules de PAQ greffées qui a été estimée par diffraction des rayons X.

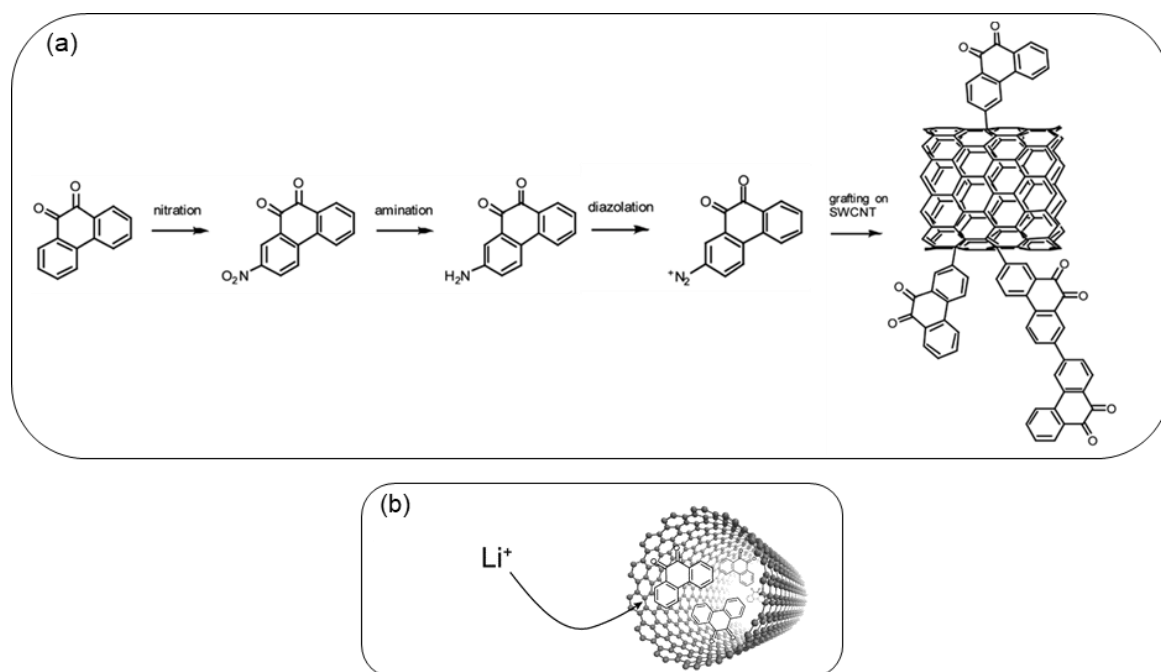


Figure I.31(a) Greffage covalent de molécules de PAQ sur les SWCNT via la réduction d'un sel de diazonium ;
(b) Représentation schématique de la PAQ encapsulée dans un SWCNT^[194]

D'autres types de substrats carbonés ont été fonctionnalisés avec les sels de diazonium. Par exemple, Jaffe *et al.* ^[196] ont fonctionnalisé un noir de carbone (Ketjenblack® KB) avec des espèces telles que l'anthraquinone (AQ), la phénanthrènequinone (PAQ) et pyrènetetraone (PYT) par greffage spontané de cations diazonium générés *in situ* à partir de la 2-amino-9,10-anthraquinone, 2-amino-9,10-phénanthrènequinone et 2-aminopyrene-4,5,9,10-tetraone respectivement (Figure I.32). Ces carbones fonctionnalisés ont ensuite été testés comme électrodes positives pour accumulateurs au lithium.

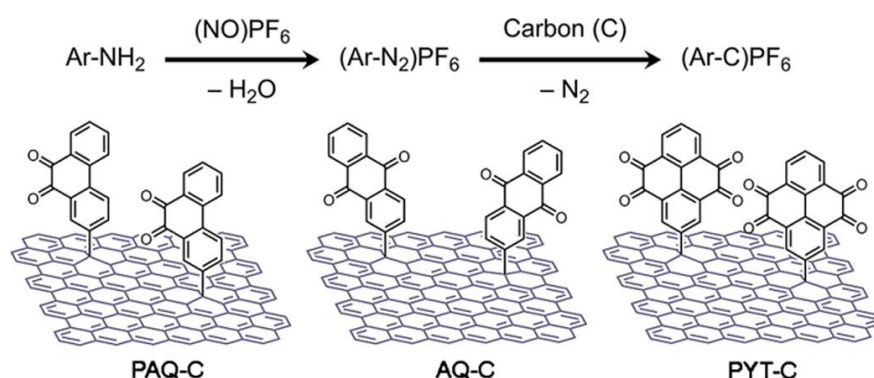


Figure I.32 Stratégie de fonctionnalisation covalente de la surface de carbone avec les quinones^[196]

L'électrode de noir de carbone fonctionnalisé avec la PAQ présente une capacité de 100 mAh.g_{quinones+carbone}⁻¹ avec une rétention de capacité de 71% après 500 cycles. Elle présente également une très bonne efficacité coulombique (99,8%). Afin de mettre en évidence l'efficacité du greffage covalent, le noir de carbone a été simplement mélangé avec la PAQ. Contrairement aux molécules greffées sur noir de carbone, les molécules de PAQ non greffées

se dissolvent partiellement dans l'électrolyte et entraînent une importante perte de capacité au cours des cycles (Figure I.33).

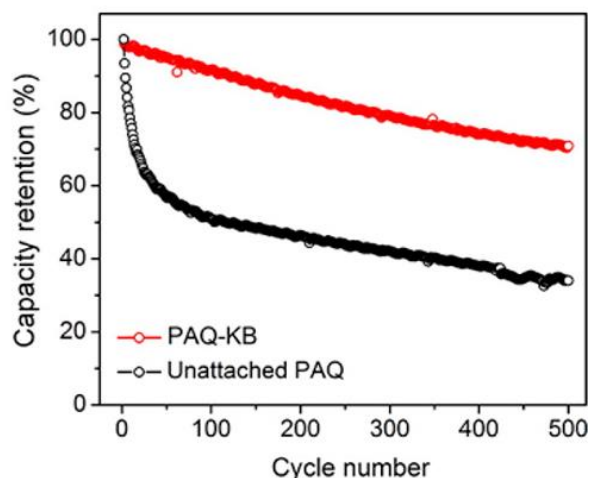


Figure I.33 Performances électrochimiques (rétention de capacité en cyclage) d'un noir de carbone : greffé avec la PAQ (rouge) et simplement mélangé avec la PAQ (noir)^[196]

De plus, il a été démontré que le remplacement de la molécule de PAQ par celle de PYT permet d'augmenter la densité d'énergie de la cellule, cette dernière passe de 160 à 300 Wh.kg_{électrode positive}⁻¹. Cette amélioration s'explique par le fait que la molécule de PYT possède un potentiel redox et une capacité plus élevés que celle de la PAQ, car elle permet d'échanger jusqu'à 4 électrons par unité. Cependant, bien que l'AQ ait un potentiel redox plus faible (2,3 V vs Li⁺) et une cinétique redox plus lente que la PAQ, l'anthraquinone présente tout de même l'avantage d'être disponible commercialement.

I.7 Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces Et Nanosciences (LICSSEN) du CEA-Saclay et le CEA-LITEN (Laboratoire Prototypage et Procédés Composants L2PC) à Grenoble. Il fait suite à des travaux réalisés dans le cadre d'un contrat postdoctoral au sein de ces deux laboratoires qui ont permis de démontrer l'intérêt du greffage covalent de nanotubes de carbone avec des molécules électroactives en termes de performances électrochimiques (capacité, conductivité et de cyclabilité).

Mon sujet de thèse a pour but le développement de matériaux actifs organiques de type n pour les électrodes positives de batteries lithium. La stratégie choisie est la fonctionnalisation covalente de matériaux carbonés, notamment les nanotubes de carbone, avec des molécules électroactives de type quinone et des composés organosulfures, de manière à immobiliser la matière active à l'électrode positive tout en améliorant la conductivité électronique de

l'électrode. Bien qu'elle soit affectée par la fonctionnalisation covalente, la conductivité de nanotubes de carbone est toujours bien supérieure à celle de la matière active ($\sim 4 \times 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les nanotubes MWCNT, contre $\sim 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la polyanthraquinone). Les tubes internes ne sont pas affectés et peuvent donc pallier à cette baisse de conductivité. La méthode de fonctionnalisation retenue est une réduction chimique ou électrochimique de sels de diazonium.

Dans un premier temps, l'objectif a été de choisir les molécules d'intérêt à greffer, sur la base de leurs propriétés (capacité spécifique, potentiel) et de leur disponibilité, de synthétiser les sels de diazonium correspondants et de les greffer sur les nanotubes de carbone. La synthèse et le greffage ont été réalisés au sein du LICSEN pendant les 18 premiers mois de la thèse. Comme nous avons pu le voir précédemment, le choix de ces molécules est essentiel et basé sur plusieurs critères. En plus des groupements C=O conjugués qui sont les éléments électroactifs de la molécule d'anthraquinone, cette dernière a initialement été choisie pour sa disponibilité dans le commerce. D'autres dérivés de quinone, notamment naphthoquinone et phénanthrènequinone, ont été choisis afin d'augmenter la capacité et le potentiel redox et donc à terme l'énergie spécifique des accumulateurs. Nous nous sommes également intéressés à un dérivé de pyrocatechol (benzène-1,2-diol) qui pourrait permettre d'accéder à des structures de type 1,2-benzoquinone fonctionnant à des potentiels plus élevés que l'analogue 1,4.^[197] Enfin, une nouvelle molécule électroactive soufrée a été choisie sur la base de sa capacité spécifique théorique et synthétisée également.

Dans un 2^{ème} temps et afin de caractériser les électrodes obtenues après greffage, les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie photoélectronique X (XPS), analyse thermogravimétrique (ATG) et en électrochimie. Ces électrodes à base de nanotubes greffés ont été intégrées en piles bouton pour évaluer leurs propriétés électrochimiques. Cette partie a été réalisée au L2PC pendant les 18 derniers mois de la thèse.

Le chapitre II est consacré à l'étude du greffage covalent de l'anthraquinone sur différentes électrodes carbonées.

I.8 Référence

- [1] A. Volta, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1800**, 403-431.
- [2] Y. Liang, C. Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J. Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M. M. Titirici, Y. L. Chueh, *InfoMat* **2019**, 1, 6-32.
- [3] J. Chen, *Materials* **2013**, 6, 156-183.
- [4] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 9433-9460.
- [5] K. T. T. Nagaura, *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, 9, 209.
- [6] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800561.
- [7] Y. Lu, J. Chen, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 1-16.
- [8] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, 2, 1-28.
- [9] J. Chen, F. Cheng, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 713-723.
- [10] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271-4302.
- [11] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 691-714.
- [12] <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/EN/COM-2017-490-F1-EN-MAIN-PART-1.PDF>, **2017**.
- [13] P. Poizot, F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2003-2019.
- [14] D. Larcher, J.-M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 19.
- [15] J. Shea, C. Luo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**.
- [16] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 19-29.
- [17] A. Manthiram, S. H. Chung, C. Zu, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1980-2006.
- [18] F. Wu, Y. Yu, *Joule* **2018**, 2, 815-817.
- [19] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1135-1143.
- [20] N. Chawla, *Mater. Today Chem.* **2019**, 12, 324-331.
- [21] L. Grande, E. Paillard, J. Hassoun, J. B. Park, Y. J. Lee, Y. K. Sun, S. Passerini, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 784-800.
- [22] <https://www.prnewswire.com/news-releases/uk-based-company-oxis-energy-goes-into-mass-production-of-lithium-sulfur-cells-300862634.html#:~:text=OXFORD%2C%20England%2C%20June%206%2C,Estate%20Port%20Talbot%20in%20Wales.,> **2019**.
- [23] <https://oxisenergy.com/https-oxisenergy-com-wp-content-uploads-2020-01-500-and-600-whkg-pressor-pdf/>, **2020**.
- [24] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, Y. Cui, *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaas9820.
- [25] Y.-J. Choi, Y.-D. Chung, C.-Y. Baek, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, J.-H. Ahn, *J. Power Sources* **2008**, 184, 548-552.
- [26] J. R. Akridge, Y. V. Mikhaylik, N. White, *Solid State Ionics* **2004**, 175, 243-245.
- [27] R. Rauh, K. Abraham, G. Pearson, J. Surprenant, S. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 523.
- [28] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1969-A1976.
- [29] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, *J. Power Sources* **2014**, 259, 289-299.
- [30] J. Heiska, M. Nisula, M. Karppinen, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 18735-18758.
- [31] V. Dieterich, J. D. Milshtein, J. L. Barton, T. J. Carney, R. M. Darling, F. R. Brushett, *Translational Materials Research* **2018**, 5, 034001.
- [32] D. Williams, J. Byrne, J. Driscoll, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 2.

- [33] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J. M. Tarascon, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 348-355.
- [34] S. Renault, S. Gottis, A.-L. Barrès, M. Courty, O. Chauvet, F. Dolhem, P. Poizot, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2124-2133.
- [35] T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li, D. S. Seferos, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6345-6404.
- [36] R. Rajagopalan, Y. Tang, C. Jia, X. Ji, H. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2020**.
- [37] S. Lee, G. Kwon, K. Ku, K. Yoon, S. K. Jung, H. D. Lim, K. Kang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1870312.
- [38] Z. Song, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2280-2301.
- [39] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 875-886.
- [40] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [41] D. MacInnes Jr, M. Druy, P. Nigrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1981**, 317.
- [42] K. Osawa, K. Oshida, T. Nakazawa, N. Saito, T. Ikeda, M. Narita, T. Suzuki, M. Endo, S. Bonnamy.
- [43] L. Zhu, A. Lei, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 567-569.
- [44] A. MacDiarmid, L. Yang, W. Huang, B. Humphrey, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 393-398.
- [45] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci* **1998**, *23*, 1443.
- [46] N. Mermilliod, J. Tanguy, F. Petiot, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1073-1079.
- [47] M. Zhou, J. Qian, X. Ai, H. Yang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4913-4917.
- [48] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Jpn J Appl Phys* **1983**, *22*, L567.
- [49] L. Liu, F. Tian, X. Wang, Z. Yang, M. Zhou, X. Wang, *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 45-49.
- [50] M. E. Bhosale, S. Chae, J. M. Kim, J.-Y. Choi, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 19885-19911.
- [51] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2570.
- [52] S. J. Visco, L. C. DeJonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2905.
- [53] Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 742-769.
- [54] M. Doeff, S. Visco, L. De Jonghe, **1991**.
- [55] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1891.
- [56] J. Li, H. Zhan, Y. Zhou, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 555-560.
- [57] T.-y. Chi, H. Li, X.-w. Li, H. Bao, G.-c. Wang, *Electrochim. Acta* **2013**, *96*, 206-213.
- [58] K. Naoi, K. i. Kawase, M. Mori, M. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L173.
- [59] S.-R. Deng, L.-B. Kong, G.-Q. Hu, T. Wu, D. Li, Y.-H. Zhou, Z.-Y. Li, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2589-2593.
- [60] J. Y. Zhang, L. B. Kong, L. Z. Zhan, J. Tang, H. Zhan, Y. H. Zhou, C. M. Zhan, *J. Power Sources* **2007**, *168*, 278-281.
- [61] L. Zhan, Z. Song, N. Shan, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, Z. Li, C. Zhan, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 859-863.
- [62] L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8319-8323.
- [63] T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6397-6409.
- [64] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 222-227.
- [65] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, *Chem. Phys. Lett* **2002**, *359*, 351.
- [66] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 398-402.
- [67] M. Suguro, S. Iwasa, Y. Kusachi, Y. Morioka, K. Nakahara, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1929-1933.

- [68] M. Suguro, S. Iwasa, K. Nakahara, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1635-1639.
- [69] K. Oyaizu, T. Kawamoto, T. Suga, H. Nishide, *Macromolecules* **2010**, 43, 10382-10389.
- [70] L. Xu, F. Yang, C. Su, L. Ji, C. Zhang, *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 148-155.
- [71] H. Alt, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Electrochim. Acta* **1972**, 17, 873-887.
- [72] S. i. Tobishima, J. i. Yamaki, A. Yamaji, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 57.
- [73] A. J. Wain, G. G. Wildgoose, C. G. Heald, L. Jiang, T. G. Jones, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3971-3978.
- [74] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 448-450.
- [75] Y. Liang, P. Zhang, S. Yang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 600-605.
- [76] L. Zhao, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, S. Chen, Y. Yang, *J. Power Sources* **2013**, 233, 23-27.
- [77] Z. Song, Y. Qian, M. L. Gordin, D. Tang, T. Xu, M. Otani, H. Zhan, H. Zhou, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13947-13951.
- [78] L. Sieuw, A. Jouhara, É. Quarez, C. Auger, J.-F. Gohy, P. Poizot, A. Vlad, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 418-426.
- [79] K. Zhang, C. Guo, Q. Zhao, Z. Niu, J. Chen, *Advanced Science* **2015**, 2, 1500018.
- [80] A. Iordache, V. Maurel, J.-M. Mouesca, J. PÚcaut, L. Dubois, T. Gutel, *J. Power Sources* **2014**, 267, 553-559.
- [81] L. Xue, J. Li, S. Hu, M. Zhang, Y. Zhou, C. Zhan, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 903-906.
- [82] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 251.
- [83] Y. Zhang, J. Wang, S. N. Riduan, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 14902-14914.
- [84] G. Charrier, A. Desrues, C. Barchasz, J. Leroy, R. Cornut, B. Jousset, S. Campidelli, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 15036-15040.
- [85] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, X. Xie, *J. Power Sources* **2016**, 318, 93-112.
- [86] Y. Fu, Y. S. Su, A. Manthiram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6930-6935.
- [87] K. Evanoff, J. Benson, M. Schauer, I. Kovalenko, D. Lashmore, W. J. Ready, G. Yushin, *ACS Nano* **2012**, 6, 9837-9845.
- [88] S. Liatard, K. Benhamouda, A. Fournier, R. Ramos, C. Barchasz, J. Dijon, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7749-7752.
- [89] M. D. Via, F. A. Morrison, J. A. King, E. A. Beach, K. R. Wiese, G. R. Bogucki, *Polym. Compos.* **2012**, 33, 306-316.
- [90] N. Delaporte, R. L. Belanger, G. Lajoie, M. Trudeau, K. Zaghib, *Electrochim. Acta* **2019**, 308, 99-114.
- [91] A. Nobel, *S. Riverside Plaza, Chicago, IL* **1999**.
- [92] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. Bacsá, A. Rousset, *Carbon* **2001**, 39, 507-514.
- [93] P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J.-K. Kim, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, 41, 1345-1367.
- [94] S. Iijima, *nature* **1991**, 354, 56-58.
- [95] P. Martins-Júnior, C. Alcântara, R. Resende, A. Ferreira, *J. Dent. Res.* **2013**, 92, 575-583.
- [96] P. A. Tran, L. Zhang, T. J. Webster, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2009**, 61, 1097-1114.
- [97] C. N. R. Rao, B. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chemphyschem* **2001**, 2, 78-105.
- [98] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*, Elsevier, **1996**.
- [99] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, R. Saito, *Phys. World* **1998**, 11, 33.

- [100] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-C. Charlier, E. Hernandez, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **2004**, 362, 2065-2098.
- [101] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, u. M. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2204-2206.
- [102] C. White, D. Robertson, J. Mintmire, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 5485.
- [103] S. Frank, P. Poncharal, Z. Wang, W. A. De Heer, *science* **1998**, 280, 1744-1746.
- [104] B. Wei, R. Vajtai, P. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1172-1174.
- [105] M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *nature* **1996**, 381, 678-680.
- [106] A. Krishnan, E. Dujardin, T. Ebbesen, P. Yianilos, M. Treacy, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013.
- [107] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *science* **1997**, 277, 1971-1975.
- [108] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 944.
- [109] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2089-2092.
- [110] R. L. Vander Wal, G. Berger, T. Ticich, *Appl. Phys. A* **2003**, 77, 885-889.
- [111] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. W. Joo, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 393.
- [112] H. Dai, in *Carbon Nanotubes*, Springer, **2001**, pp. 29-53.
- [113] T. Ebbesen, P. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220-222.
- [114] D. Bethune, C. H. Kiang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605-607.
- [115] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [116] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 1849-1860.
- [117] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 573-580.
- [118] E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A. H. Windle, in *Carbon nanotubes*, Springer, **2007**, pp. 101-165.
- [119] A. M. Cassell, N. R. Franklin, T. W. Tombler, E. M. Chan, J. Han, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7975-7976.
- [120] H. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035-1044.
- [121] <https://www.nanocyl.com/product/nc3100/>.
- [122] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/materials-science/characterization-and.html>.
- [123] <http://www.nawatechnologies.com/wp-content/uploads/2019/10/NAWA-2019-brochure-Final-092019.pdf>.
- [124] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 637-659.
- [125] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 265-271.
- [126] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1952-1958.
- [127] M. Kanungo, H. Lu, G. G. Malliaras, G. B. Blanchet, *Science* **2009**, 323, 234-237.
- [128] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853-1859.
- [129] H. Peng, P. Reverdy, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Chem. Commun.* **2003**, 362-363.
- [130] Y. Chen, R. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. Eklund, W. Lee, E. Dickey, E. Grulke, J. Pendergrass, A. Chavan, *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2423-2431.
- [131] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4002-4005.
- [132] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3823-3824.
- [133] P. Griess, *J. Chem. Soc.* **1865**, 18, 298-318.
- [134] N. E. S. K.P.C. Vollhardt, De Boeck University, Bruxelles, **2009**.

- [135] M. P. Doyle, R. J. Bosch, P. G. Seites, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4120-4125.
- [136] S. Baranton, D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6961-6967.
- [137] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [138] A. Hegarty, *Diazonium and Diazo Groups (1978) Part 2* **1978**, 2, 511-591.
- [139] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5883-5884.
- [140] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 201-207.
- [141] A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson, F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4541-4549.
- [142] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 491-501.
- [143] M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, M. Marandi, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, *RSC Adv.* **2016**, 6, 40982-40990.
- [144] M. Kullapere, J.-M. Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1961-1969.
- [145] A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2012**, 28, 1267-1275.
- [146] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 4801-4812.
- [147] F. Le Floch, J.-P. Simonato, G. Bidan, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 3078-3085.
- [148] J. Lehr, B. E. Williamson, A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6629-6634.
- [149] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J. P. Bourgoïn, P. Chenevier, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2101-2110.
- [150] G. Schmidt, A. Filoramo, V. Derycke, J. P. Bourgoïn, P. Chenevier, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1415-1418.
- [151] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancelon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6323-6330.
- [152] C. G. Heald, G. G. Wildgoose, L. Jiang, T. G. Jones, R. G. Compton, *Chemphyschem* **2004**, 5, 1794-1799.
- [153] A. T. Masheter, G. G. Wildgoose, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3008-3014.
- [154] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1411-1419.
- [155] C. Bureau, J. Pinson, *Vol. European Patent 1948720*, **2008**.
- [156] A. Mesnage, S. Esnouf, P. Jégou, G. Deniau, S. Palacin, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6229-6239.
- [157] G. Zeb, P. Viel, S. Palacin, X. T. Le, *RSC Adv.* **2015**, 5, 50298-50305.
- [158] P. A. Brooksby, A. J. Downard, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8791-8798.
- [159] A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. J. C. o. M. Podvorica, **2006**, 18, 2021-2029.
- [160] F. Barrière, A. J. J. J. o. S. S. E. Downard, **2008**, 12, 1231-1244.
- [161] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4570-4575.
- [162] M. Toupin, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5394-5401.
- [163] S. S. Yu, E. S. Tan, R. T. Jane, A. J. J. L. Downard, **2007**, 23, 11074-11082.
- [164] J. Pinson, F. J. C. S. R. Podvorica, **2005**, 34, 429-439.
- [165] B. Ortiz, C. Saby, G. Champagne, D. J. J. o. E. C. Bélanger, **1998**, 455, 75-81.

- [166] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuiness, D. L. Allara, J. M. J. J. o. t. A. C. S. Tour, **2004**, *126*, 370-378.
- [167] M.-C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. J. C. o. M. Vautrin-UI, **2003**, *15*, 3450-3462.
- [168] B. L. Hurley, R. L. J. J. o. T. E. S. McCreery, **2004**, *151*, B252.
- [169] K. Boukerma, M. M. Chehimi, J. Pinson, C. J. L. Blomfield, **2003**, *19*, 6333-6335.
- [170] D. Belanger, J. J. C. S. R. Pinson, **2011**, *40*, 3995-4048.
- [171] F. Anariba, S. H. DuVall, R. L. J. A. C. McCreery, **2003**, *75*, 3837-3844.
- [172] Y.-C. Liu, R. J. A. c. McCreery, **1997**, *69*, 2091-2097.
- [173] A. M. Nowak, R. L. J. A. c. McCreery, **2004**, *76*, 1089-1097.
- [174] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir* **2001**, *17*, 5947-5951.
- [175] C. Louault, M. D'Amours, D. J. C. Bélanger, **2008**, *9*, 1164-1170.
- [176] M. Khoshroo, A. A. J. J. o. E. C. Rostami, **2008**, *624*, 205-210.
- [177] M. Khoshroo, A. A. J. M. f. C.-C. M. Rostami, **2010**, *141*, 841-846.
- [178] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir* **1999**, *15*, 6534-6540.
- [179] A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, D. J. E. Belanger, **2013**, *81*, 863-866.
- [180] A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, D. Bélanger, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6146-6156.
- [181] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536-6542.
- [182] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156-1157.
- [183] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215-1218.
- [184] Z. Lei, W. Wei-kun, W. An-bang, Y. Zhong-bao, C. Shi, Y. Yu-sheng, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A991-A996.
- [185] H. Li, W. Duan, Q. Zhao, F. Cheng, J. Liang, J. Chen, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 193-199.
- [186] M.-S. Kwon, A. Choi, Y. Park, J. Y. Cheon, H. Kang, Y. N. Jo, Y.-J. Kim, S. Y. Hong, S. H. Joo, C. Yang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7404.
- [187] S. Sivakkumar, D.-W. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A134-A139.
- [188] X. Gu, L. Hencz, S. Zhang, *Batteries* **2016**, *2*, 33.
- [189] W. Kang, N. Deng, J. Ju, Q. Li, D. Wu, X. Ma, L. Li, M. Naebe, B. Cheng, *Nanoscale* **2016**, *8*, 16541-16588.
- [190] Z. Li, Y. Huang, L. Yuan, Z. Hao, Y. Huang, *Carbon* **2015**, *92*, 41-63.
- [191] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7324-7351.
- [192] J.-G. Wang, K. Xie, B. Wei, *Nano Energy* **2015**, *15*, 413-444.
- [193] S.-C. Han, M.-S. Song, H. Lee, H.-S. Kim, H.-J. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A889-A893.
- [194] C. Li, M. Nakamura, S. Inayama, Y. Ishii, S. Kawasaki, A. Al-zubaidi, K. Sagisaka, Y. Hattori, *ACS Omega* **2018**, *3*, 15598-15605.
- [195] Y. Ishii, K. Tashiro, K. Hosoe, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10411-10418.
- [196] A. Jaffe, A. Saldivar Valdes, H. I. Karunadasa, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3568-3571.
- [197] S. Gottis, A.-L. Barrès, F. Dolhem, P. J. A. A. M. Poizot, *Interfaces*, **2014**, *6*, 10870-10876.

Chapitre II. Greffage et caractérisation de l'anthraquinone sur électrodes de carbone

II.1 Introduction

Au cours de ma thèse nous avons travaillé sur la fonctionnalisation du carbone, principalement les nanotubes de carbone, avec différentes molécules électroactives de type quinone et organosulfure. Dans ce chapitre, nous détaillons les travaux de greffage réalisés à partir de l'anthraquinone.

La première partie de ce chapitre se focalise sur la préparation du sel de tétrafluoroborate d'anthraquinone diazonium ainsi que la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par réduction chimique du sel de diazonium. Les caractérisations des nanotubes greffés et non greffés sont ensuite décrites à partir des observations MEB, ainsi que des résultats d'XPS, ATG et électrochimiques.

Dans une deuxième partie, une étude approfondie du greffage chimique est présentée, afin de mieux comprendre son fonctionnement ainsi que ses limitations. En particulier, une quantification de l'anthraquinone greffée et non greffée a été réalisée. L'influence des paramètres de greffage a été étudiée, tels que la nature de l'agent réducteur, le nombre de greffages réalisés, le grade de nanotubes de carbone, la pureté du produit de départ ou encore la méthode de synthèse du diazonium. Une étude de l'impact de la nature du carbone sur le greffage de l'anthraquinone viendra clore les travaux de greffage chimique.

La troisième partie de ce chapitre présente les essais de greffage électrochimique de l'anthraquinone sur différents supports carbonés.

II.2 Préparation du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium

Le tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium est le premier sel de diazonium que nous avons synthétisé à partir de la 2-aminoanthraquinone commerciale. Ce composé a été préparé par une méthode permettant de l'isoler et de le conserver à -20°C . Cette méthode a été réalisée en milieu organique en présence du tétrafluoroborate de nitrosyle (NOBF_4) (Figure II.1). Le protocole opératoire est détaillé dans le chapitre V.1.3.

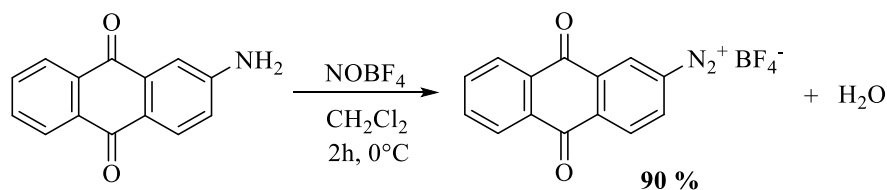


Figure II.1 Schéma réactionnel de la synthèse du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium.

Le sel ainsi synthétisé a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR) afin de mettre en évidence la présence des groupements diazonium N_2^+ (Figure II.2).

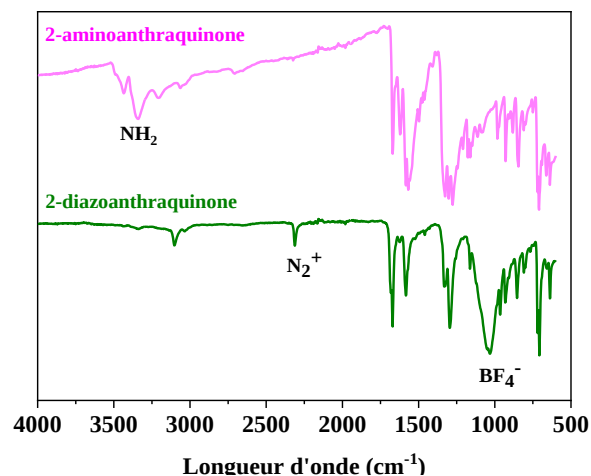


Figure II.2 Spectres IR des composés 2-aminoanthraquinone et 2-diazoanthraquinone.

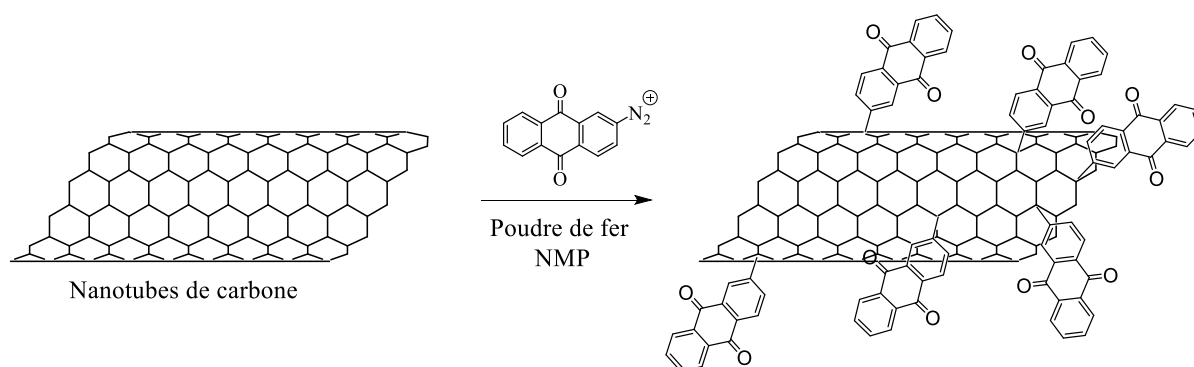
Le spectre IR du sel de diazonium confirme la disparition du groupement amino NH_2 et la présence de la fonction diazonium mise en évidence grâce à l'apparition d'une bande autour de 2300 cm^{-1} caractéristique de la liaison $-N^+\equiv N$. Nous pouvons attribuer la bande à 1030 cm^{-1} au contre-ion BF_4^- .

II.3 Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par réduction chimique du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium

II.3.1 Protocole de fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude sont des MWCNT NC7000TM provenant de la société Nanocyl. Ils sont constitués de plus de 90% de carbone avec moins de 1% d'impureté métallique (oxyde de métaux de transition). Le carbone amorphe (carbone déposé par pyrolyse à la surface des nanotubes NC7000TM) n'est pas précisé. Ces nanotubes ont été purifiés par un traitement à l'acide nitrique afin d'éliminer les impuretés carbonées (fullerènes, carbone amorphe...) ainsi que les impuretés de catalyseur métallique résiduelles qui ont été produites lors de la synthèse.^[1] La procédure de la purification est détaillée dans le chapitre V.1.3.

Une fois purifiés, les nanotubes ont été fonctionnalisés de manière covalente *via* la réduction du sel de diazonium ainsi synthétisé, en suivant la méthode développée par Gaëlle Charrier au cours de son contrat postdoctoral en 2016.^[2]

Figure II.3 Réaction des nanotubes de carbone avec le sel d'anthraquinonediazonium.^[2]

Le protocole de fonctionnalisation des nanotubes par voie chimique est présenté sur la Figure II.4. Les nanotubes de carbone purifiés ont été tout d'abord dispersés dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) par ultrasons. Le sel de diazonium obtenu a été ajouté dans la dispersion avec de la poudre de fer (Fe^0). L'ajout de ce dernier en tant qu'agent réducteur permet la réduction de la fonction diazonium avec élimination de N_2 et la formation du radical capable de réagir sur la surface des nanotubes (Figure II.3). Le greffage a été réalisé avec un ou cinq équivalents molaires de diazoanthraquinone par atome de carbone du nanotube. Les nanotubes ont été ensuite récupérés par filtration sur une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) puis lavés avec de la NMP pour éliminer les molécules d'anthraquinone non greffées, puis à l'acide chlorhydrique (HCl) 1 M pour éliminer l'excès de fer, enfin lavés à l'eau. Un film autosupporté (buckypaper) de nanotubes de carbone greffés a été ainsi obtenu. Cette procédure a été répétée trois fois sur le même support, selon le protocole développé au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSSEN). Cette répétition a pour but de maximiser la quantité de molécules greffées sur les nanotubes (soit 3 ou 15 équivalents au total après greffage). Le protocole expérimental est détaillé dans le chapitre V.1.3.

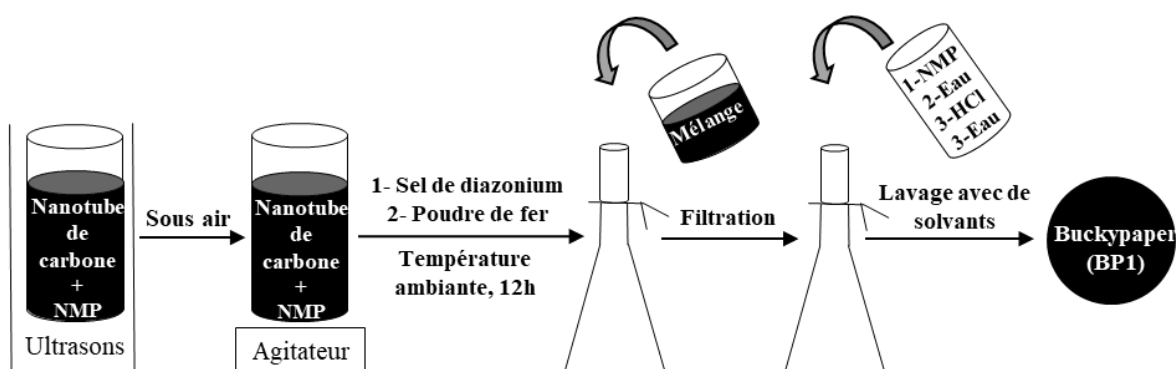


Figure II.4 Schéma représentatif du protocole de fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone (reproduit 3 fois).

La fonctionnalisation a été préférentiellement réalisée sur des nanotubes multiparois (MWCNT). Notre choix s'explique par le fait que la fonctionnalisation covalente affecte très

fortement la conductivité électronique des nanotubes, puisque chaque site du greffage transforme un carbone sp^2 en carbone sp^3 .^[3-4] Ce problème est moins crucial dans le cas des MWCNT que pour les nanotubes monoparois (SWCNT) car la conductivité peut être assurée par les tubes internes. De plus, les MWCNT sont moins chers et plus simples à produire que les SWCNT et donc plus facilement industrialisables.^[5-6]

Les échantillons de nanotubes fonctionnalisés avec 3 et 15 équivalents sont nommés respectivement MWCNT-AQ-3éq et MWCNT-AQ-15éq.

Pour comparaison, un support de nanotubes non greffés a été pris pour référence. Ce dernier a été préparé par simple filtration d'une dispersion de nanotubes dans la NMP à travers une membrane PTFE.

Les nanotubes fonctionnalisés MWCNT-AQ-15éq ont été réalisés dans le but de maximiser la quantité de molécules d'anthraquinone greffées. L'ajout de 15 équivalents molaires de diazoanthraquinone conduit à la formation d'une poudre de couleur verdâtre (Figure II.5), et non d'un film autosupporté comme pour l'échantillon MWCNT-AQ-3éq. En conséquence, 2 mg de nanotubes SWCNT ont été ajoutés après greffage et avant filtration, pour améliorer la tenue mécanique du buckypaper obtenu.

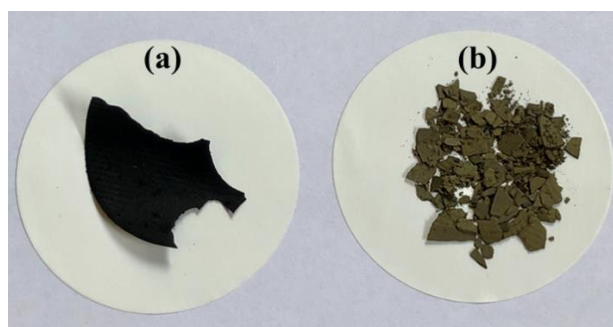


Figure II.5 Aspects visuels des buckypapers de nanotubes greffés : MWCNT-AQ-3éq (a) et MWCNT-AQ-15éq (b).

Les nanotubes de carbone greffés et non greffés ont été séchés sous vide à 80°C pendant 48 h puis caractérisés par différentes techniques telles que le MEB, l'XPS, l'ATG, et par électrochimie.

II.3.2 Caractérisation des nanotubes fonctionnalisés

Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les nanotubes greffés et non greffés ont été tout d'abord caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et les images sont présentées sur la Figure II.6. Dans le cas des nanotubes MWCNT-AQ-3éq (Figure II.6 b, e et h), le greffage de l'anthraquinone sur les

MWCNT semble avoir peu modifié la morphologie des nanotubes de départ (Figure II.6 a, d et g). Ces observations suggèrent que le greffage est relativement homogène sur les nanotubes. Néanmoins, des agrégats de molécules greffées sont observés également. Les images MEB des nanotubes MWCNT-AQ-15éq montrent que les nanotubes sont complètement intégrés dans des amas de composés organiques (Figure II.6 c, f et i).

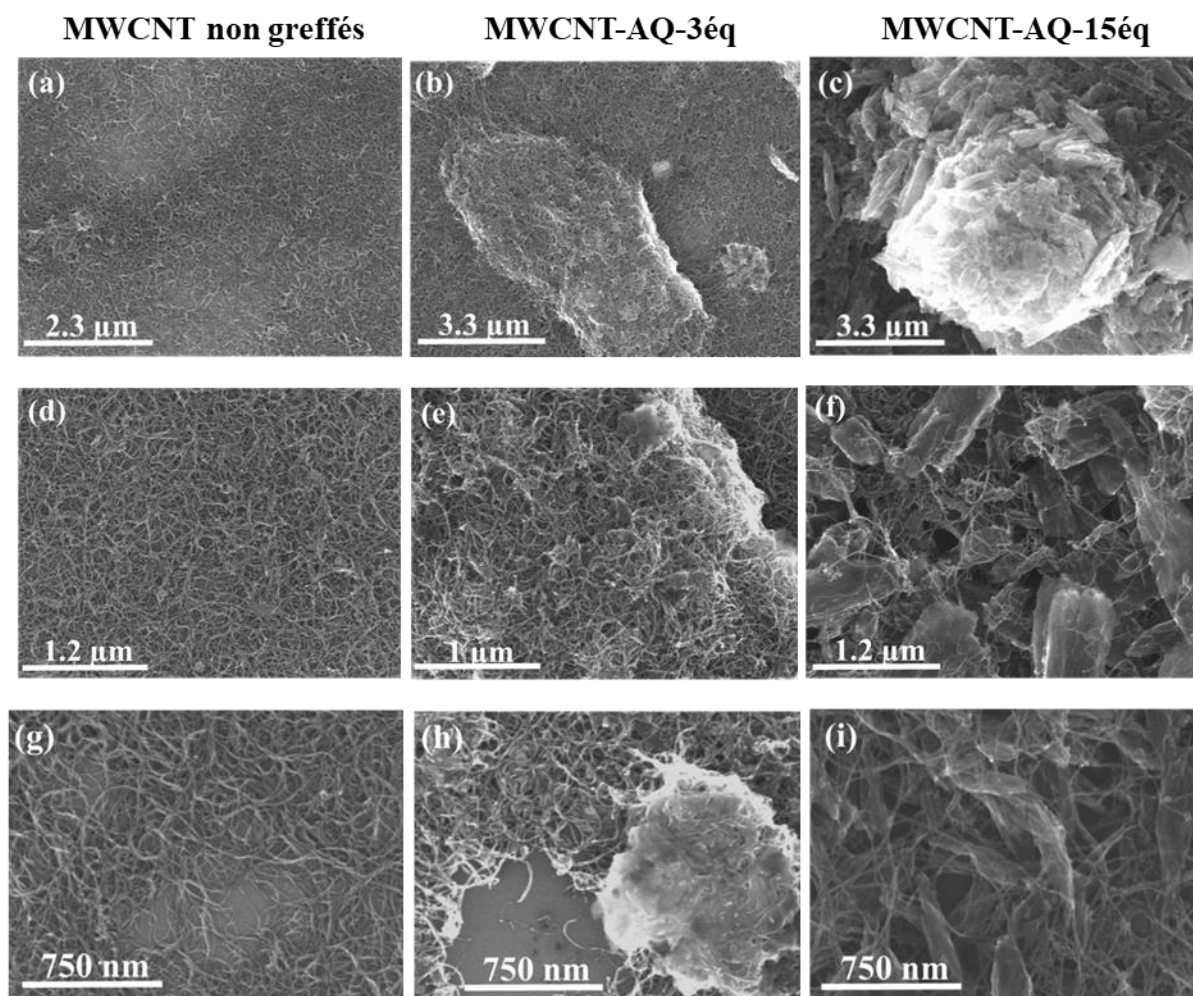


Figure II.6 Images MEB des nanotubes non greffés (a, d et g) et greffés avec anthraquinone : MWCNT-AQ-3éq (b, e et h) et MWCNT-AQ-15éq (c, f et i).

La microscopie électronique à balayage permet d'offrir des renseignements qualitatifs, relatifs à la morphologie des buckypapers et non à la quantité de molécules greffées. C'est pourquoi d'autres caractérisations ont été réalisées telles que l'XPS et l'ATG.

Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Des analyses par spectrométrie photoélectronique X ont été effectuées sur les nanotubes greffés et non greffés afin de mettre en évidence la présence de molécules d'anthraquinone greffées sur les nanotubes.

Le spectre XPS des nanotubes bruts montre que ces derniers sont composés de carbone et d'oxygène (Figure II.7). Le signal de l'oxygène est due à la présence de fonctions oxygénées à la surface des nanotubes, telles que "C-O", "C=O" ou "COOH", espèces qui sont notamment formées lors de la purification des nanotubes dans l'acide nitrique.^[7] Après fonctionnalisation des nanotubes, un signal N 1s à environ 400 eV est détecté. Ce signal peut être associé à la présence d'un groupe azo (-N=N-) produit par attaque électrophile du sel de diazonium sur la surface des nanotubes.^[8] Laforgue *et al.* ont justifié la présence de cette liaison azo par le fait que les cations phényldiazonium peuvent générer des radicaux azophényles ou phényles capables de réagir avec la surface de l'électrode, ce qui entraîne la formation de liaisons C-N=N ou C-C.^[9] Nous constatons également une augmentation du taux d'oxygène (de 3% à 6% et 10% pour les nanotubes greffés MWCNT-AQ-3éq et MWCNT-AQ-15éq, respectivement). Cette augmentation est liée à la présence de l'anthraquinone greffée sur ces nanotubes.

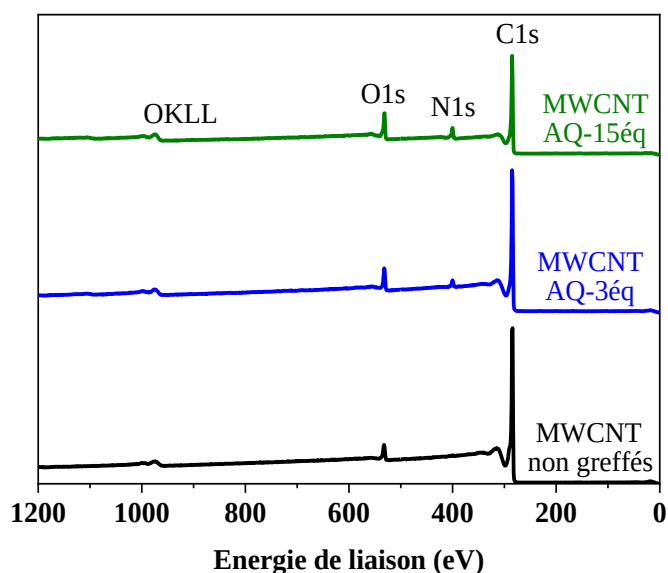


Figure II.7 Spectres XPS des nanotubes non greffés (noir) et greffés avec l'anthraquinone : MWCNT-AQ-3éq (bleu) et MWCNT-AQ-15éq (vert).

Le spectre XPS C 1s des nanotubes non greffés présente quatre contributions du carbone à 284,5 eV, 286,2 eV, 288,1 et 291 eV (Figure II.8). Ces dernières peuvent être attribuées respectivement aux liaisons C-C sp^2 , aux groupements C-O et C=O et aux transitions $\pi-\pi^*$ (raies satellites qu'on retrouve dans certains éléments), ce qui est tout à fait en accord avec les données rapportées dans la littérature.^[10-12] Après greffage, un nouveau signal apparaît à environ 285 eV qui peut être lié à la présence de l'anthraquinone puisque l'intensité de ce signal est augmentée avec la quantité d'anthraquinone greffée ($C_{quinone}$, Figure II.8 b et c). De plus, une augmentation importante du signal associé aux groupements carbonyles C=O (à environ 288 eV) est observée après greffage, en particulier pour MWCNT-AQ-15éq, ce qui permet de confirmer le greffage des molécules électroactives à la surface des nanotubes de carbone.

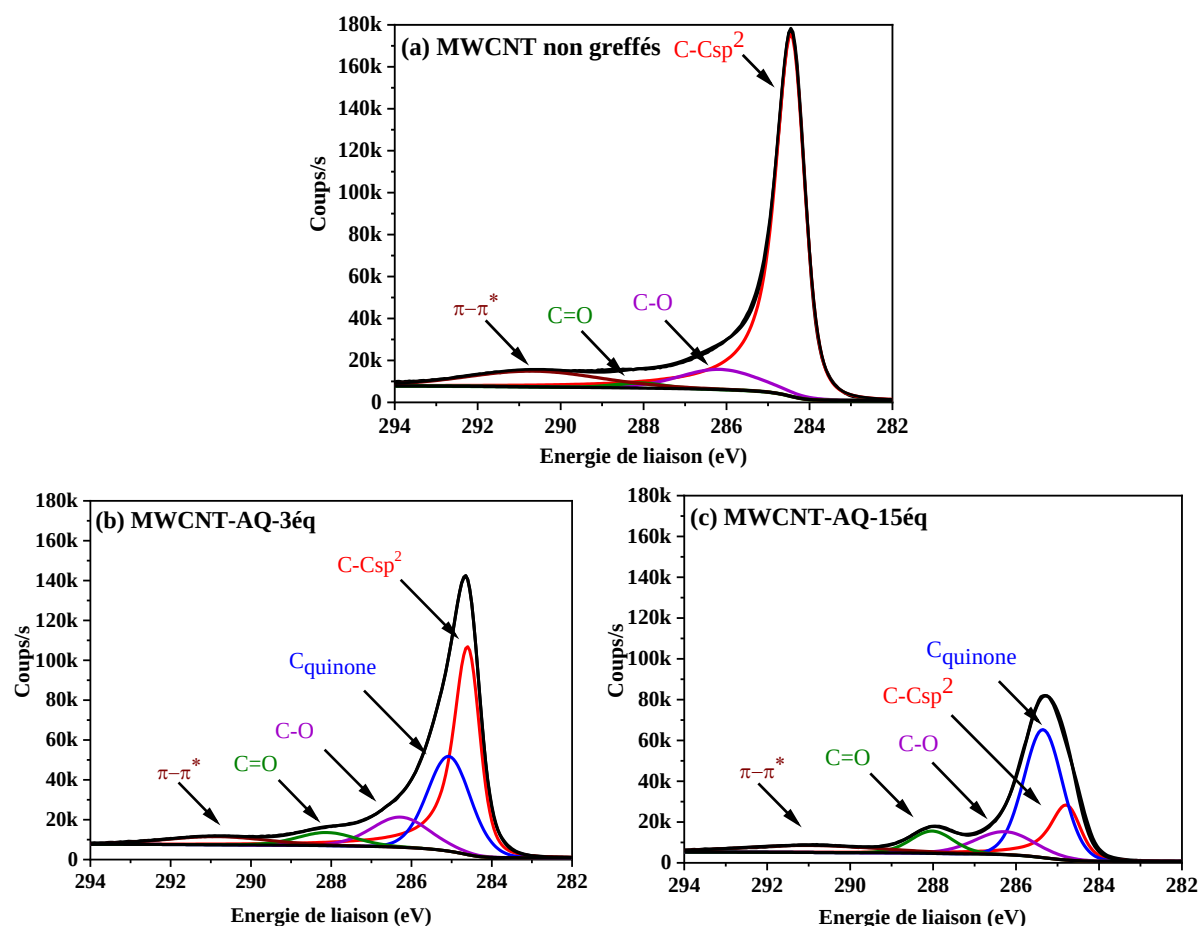


Figure II.8 Spectres XPS C 1s pour les nanotubes non greffés (a) et greffés avec l'anthraquinone : MWCNT-AQ-3éq (b) et MWCNT-AQ-15éq (c).

Malheureusement, l'anthraquinone et les nanotubes étant composés tous les deux de carbone et d'oxygène, il est difficile de différencier les fonctions $C=O$ présentes à la surface des nanotubes de carbone de celles apportées par l'anthraquinone. Par conséquent, la technique d'XPS n'a pas pu être utilisée pour estimer précisément la quantité des molécules greffées et donc le taux de greffage.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'estimer la quantité de molécules d'anthraquinone greffées, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation sous atmosphère d'argon (Figure II.9).

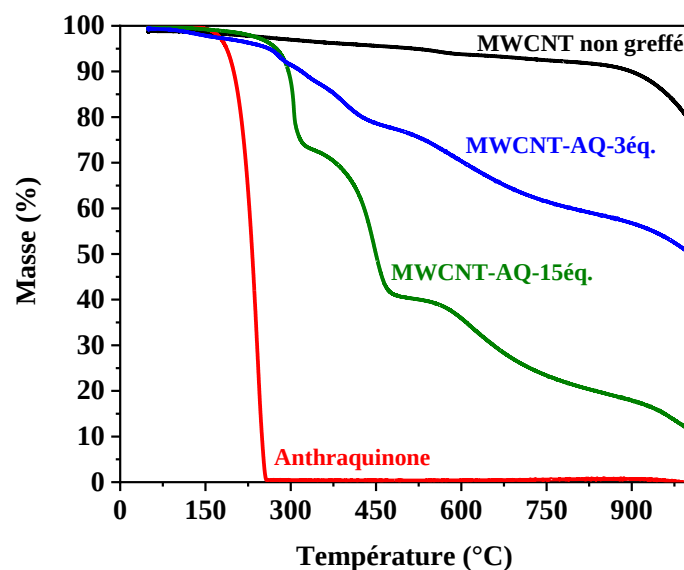


Figure II.9 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour l'anthraquinone (rouge), les nanotubes non greffés (noir) et greffés avec l'anthraquinone : MWCNT-AQ-3éq (bleu) et MWCNT-AQ-15éq (vert).

Comparée aux nanotubes non fonctionnalisés dont la combustion est observée à des températures supérieures à 700°C, une perte de masse est observée à partir de 200°C pour l'anthraquinone et 300°C pour les nanotubes fonctionnalisés.

A 750°C, les nanotubes non fonctionnalisés présentent une perte de masse d'environ 7,5%. Cette dernière est due à l'élimination des fonctions oxygénées situées sur la surface des nanotubes. Après fonctionnalisation, les pertes de masse sont respectivement de 38,5% et 76,5% pour les MWCNT-AQ-3éq et MWCNT-AQ-15éq, ce qui a permis d'estimer un pourcentage massique d'anthraquinone de 31% (38,5% - 7,5%) et 69% (76,5% - 7,5%) respectivement pour chaque échantillon.

Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

Les films autosupportés (buckypaper), préparés selon le protocole décrit dans la section II.3.1, ont été ensuite caractérisés en piles bouton. Pour cela, les films ont été séchés puis découpés en pastilles de diamètre de 14 mm à l'aide d'un emporte-pièce. Les électrodes de nanotubes greffés et non greffés ont été ensuite intégrées en piles bouton en tant qu'électrode positive, tandis que l'électrode négative est constituée de lithium métal. L'électrolyte utilisé est composé d'un sel de trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiTFSI) dissous à 1 mol.L⁻¹ dans un mélange équimolaire de tétraéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME) et de 1,3-dioxolane (DIOX). Cet électrolyte a été choisi puisque l'objectif, au tout départ, était de poursuivre l'étude de la molécule soufrée initiée par Dr. Gaëlle (cf chapitre III). Cette formulation à base d'éthers est compatible avec la molécule soufrée, comme présenté par Barchasz *et al.*^[13] Dans le but d'utiliser le même électrolyte pour toutes les piles, nous avons donc fixé cette formulation d'électrolyte commune pour toutes les molécules électroactives étudiés au cours de cette

thèse (quinone et molécule soufrée). Bien qu'il existe très peu de rapports sur l'utilisation d'électrolytes à base d'éthers pour les composés carbonyles, ces électrolytes paraissent compatibles avec les composés quinoniques.^[14-17] Une description détaillée de la procédure de préparation des piles bouton est présentée dans le chapitre V.2.1.

Les performances électrochimiques de ces électrodes ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de 10 μA (soit 6,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ces valeurs sont basées sur les travaux de Charrier *et al.*^[2] Toutes les valeurs de capacité rapportées dans ce chapitre sont données en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ d'électrode positive ($\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$), puisqu'il est difficile d'estimer précisément la quantité de molécules greffées et donc la masse de matière active exacte.

La Figure II.10 présente les résultats électrochimiques obtenus pour deux lots différents d'électrodes MWCNT-AQ-3éq et MWCNT-AQ-15éq.

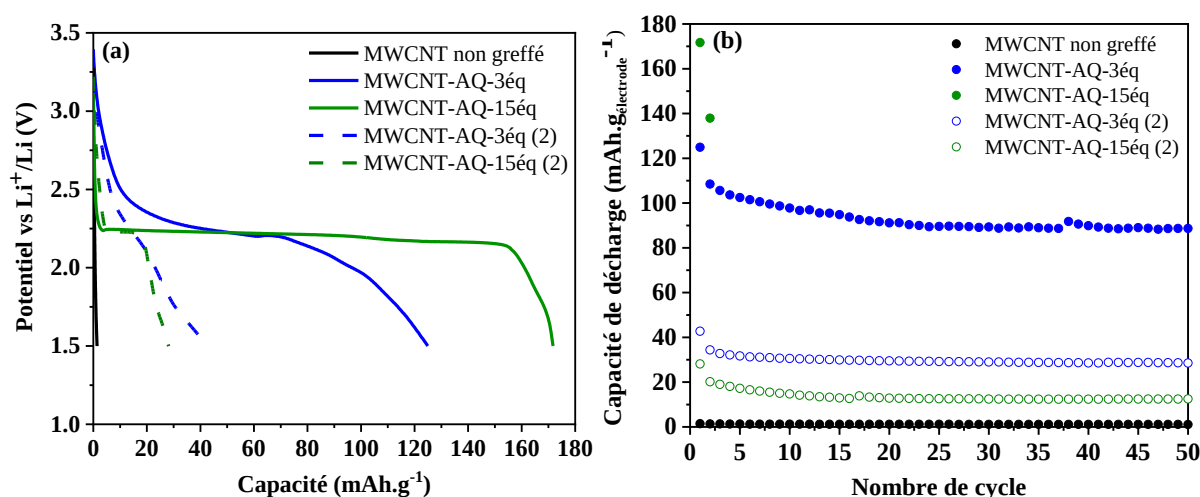


Figure II.10 Profils de première décharge à 10 μA (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes non greffés (noir) et greffés avec 3éq (bleu) et 15 éq (vert).

Les résultats obtenus sont très dispersés. En effet, pour une même composition de buckypaper, les résultats électrochimiques obtenus ne sont pas reproductibles. La capacité de première décharge est comprise entre 43 $\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$ et 125 $\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les électrodes MWCNT-AQ-3éq, et comprise entre 28 $\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$ et 171 $\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les électrodes MWCNT-AQ-15éq. De même, les profils de décharge ne sont pas reproductibles : certaines piles présentent le plateau caractéristique de l'anthraquinone visible à 2,25 V environ, tandis que d'autres ne présentent pas (ou peu) ce plateau. Il est donc assez difficile de conclure quant à l'efficacité du greffage, notamment lors du greffage de 15 équivalents d'anthraquinone.

Pour la meilleure pile, un cyclage prolongé a été ensuite réalisé à 100 μA pour l'électrode MWCNT-AQ-3éq. Cette dernière délivre une capacité initiale de 82 $\text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{électrode}}^{-1}$ avec une rétention de capacité de 72% après 700 cycles (Figure II.11).

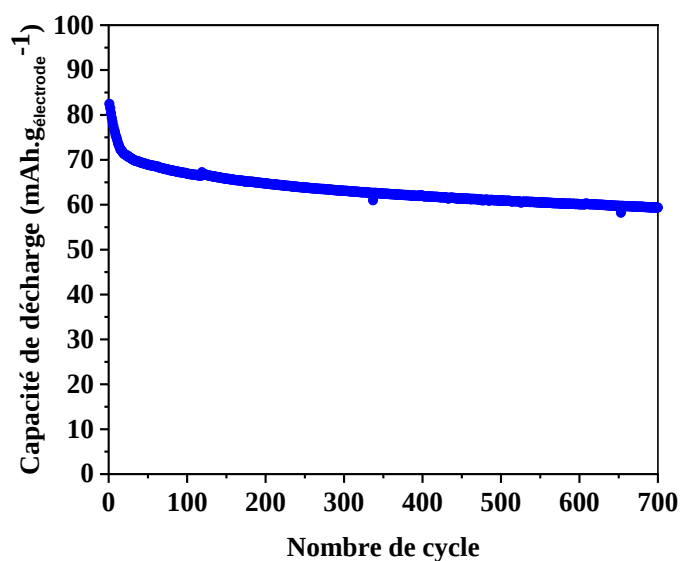


Figure II.11 Evolution de la capacité de décharge en cyclage de l'électrode de nanotubes greffés MWCNT-AQ-3éq à 100 µA.

A partir de la capacité de première décharge, nous avons estimé le pourcentage massique d'anthraquinone au sein des nanotubes fonctionnalisés d'après le calcul suivant :

$$\% \text{ massique d'anthraquinone} = \frac{C_{\text{pratique (nanotubes greffés)}} - C_{\text{pratique (nanotubes non greffés)}}}{C_{\text{théorique}}} \times 100$$

Avec $C_{\text{pratique (nanotubes greffés)}}$ est la capacité de première décharge des nanotubes greffés, $C_{\text{pratique (nanotubes non greffés)}}$ est la capacité de première décharge des nanotubes non greffés et $C_{\text{théorique}}$ est la capacité spécifique théorique de l'anthraquinone (257 mAh.g⁻¹).

Nous avons également calculé le pourcentage d'anthraquinone maximal qui peut être greffé comme suit :

$$\% \text{ massique maximal (AQ)} = \frac{m_{\text{AQ}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_{\text{diaz-AQ}} \times \frac{M_{\text{AQ}}}{M_{\text{diaz-AQ}}}}{m_{\text{AQ}} + m_{\text{nanotubes}}} \times 100$$

Avec m_{AQ} la masse d'anthraquinone maximale qui peut être greffée, $m_{\text{diaz-AQ}}$ la masse du sel de diazoanthraquinone ajoutée, M_{AQ} la masse molaire de l'anthraquinone (208,22 g.mol⁻¹), $M_{\text{diaz-AQ}}$ la masse molaire du sel de diazoanthraquinone (322 g.mol⁻¹), $m_{\text{nanotubes}}$ la masse des nanotubes de carbone et m_{totale} la masse de nanotubes et de l'anthraquinone.

La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques est présentée dans le Tableau II.1. Pour les nanotubes MWCNT-AQ-3éq, les résultats obtenus par ATG ne sont pas en bon accord avec les estimations issues des tests électrochimiques. De plus, les pourcentages massiques d'anthraquinone déterminés par ATG et électrochimie sont bien inférieurs à la valeur théorique (98,1%) dans le cas où toute la matière active aurait été greffée sur les tubes. Concernant les nanotubes MWCNT-AQ-15éq, les pourcentages estimés à partir de l'ATG et de l'électrochimie

sont partiellement en bon accord (pile 1 uniquement). Cependant, ces valeurs restent également inférieures à la valeur théorique (99,5%).

MWCNT greffés Anthraquinone	% massique maximal d'anthraquinone	% massique d'anthraquinone	
		ATG	Electrochimie
MWCNT-AQ-3éq	98,1%	31%	Pile 1 : 48%
		-	Pile 2 : 16%
MWCNT-AQ-15éq	99,5%	69%	Pile 1 : 66%
		-	Pile 2 : 10%

Tableau II.1 Comparaison des pourcentages massiques maximaux de l'anthraquinone au sein des nanotubes fonctionnalisés avec ceux déterminés par analyse thermogravimétrique et par électrochimie.

À l'issue de ces premiers résultats, nous nous sommes posé la question de l'efficacité et de la reproductibilité du greffage, notamment en comparaison des résultats obtenus lors des précédents travaux au laboratoire (G. Charrier).^[2] Par conséquent, nous avons réalisé par la suite une étude détaillée du greffage de l'anthraquinone sur les MWCNT, en changeant notamment l'agent réducteur (poudre de fer, acide hypophosphoreux) et le nombre de greffages effectués (un seul, deux ou trois greffages successifs). Dans cette étude, le greffage est décomposé en plusieurs étapes et un protocole de caractérisation complet est mis en place. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

II.4 Etude du greffage chimique de l'anthraquinone

II.4.1 Méthodologie de l'étude

Nous avons réalisé le greffage de l'anthraquinone sur les MWCNT et la caractérisation selon le protocole présenté sur la Figure II.12. Le premier buckypaper (BP1) a été produit selon le protocole décrit dans la partie II.3.1. Ce buckypaper a été ensuite séché puis pesé. Afin de s'assurer que toutes les molécules d'anthraquinone qui n'ont pas été greffées sur les nanotubes sont éliminées, le BP1 est redispersé dans la NMP puis filtré (BP2). Une fois séché, le BP2 a été pesé puis intégré en piles bouton.

Afin de quantifier la quantité d'anthraquinone greffée, les buckypapers ont été pesés à chaque étape. De plus, le filtrat récupéré après greffage/filtration, contenant l'anthraquinone qui n'a pas été greffée à la surface des nanotubes, a été caractérisé par spectroscopie UV-visible.

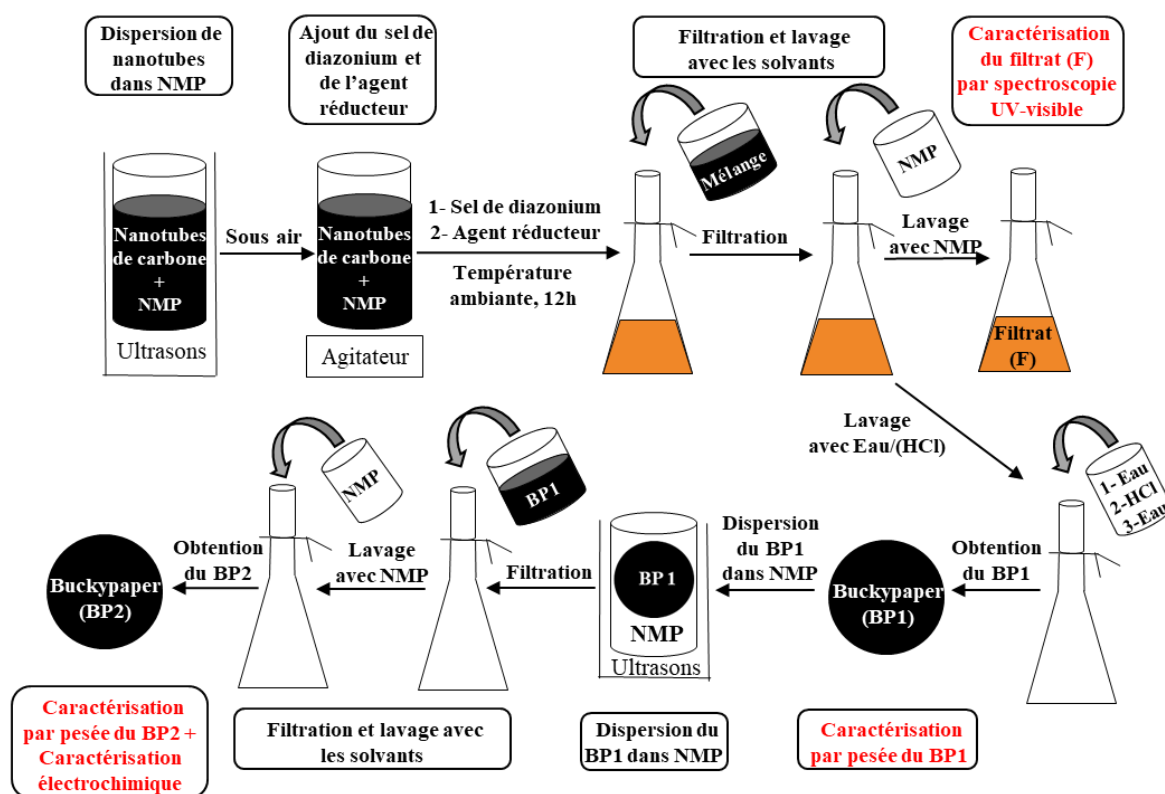


Figure II.12 Schéma représentatif du protocole de greffage et de caractérisation des nanotubes

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du greffage, nous avons effectué le greffage en une seule, deux et trois étapes successives. Le greffage a été réalisé avec 0,5 équivalents molaires de diazoanthraquinone par atome de carbone (soit 0,5, 1 ou 1,5 équivalents au total après greffage en une seule, deux ou trois fois, respectivement). Grâce à la quantité de diazoanthraquinone ajoutée lors de chaque étape de greffage, nous avons pu estimer la masse maximale de l'anthraquinone qui peut être greffée sur les 10 mg de nanotubes MWCNT (Tableau II.2), selon le calcul suivant :

$$\text{masse maximale d'anthraquinone greffée} = m_{\text{diazo-AQ}} \times \frac{M_{\text{AQ}}}{M_{\text{diazo-AQ}}}$$

Avec $m_{\text{diazo-AQ}}$ la masse du sel de diazoanthraquinone ajoutée, M_{AQ} la masse molaire de la molécule d'anthraquinone (208,21 g.mol⁻¹) et $M_{\text{diazo-AQ}}$ la masse molaire du sel de diazoanthraquinone (322 g.mol⁻¹).

	1 seul greffage	2 greffages	3 greffages
Masse ajoutée			
d'anthraquinonediazonium (mg)	134	268	402
Masse maximale théorique			
d'anthraquinone greffée (mg)	87	173	260

Tableau II.2 Estimation de la masse maximale théorique d'anthraquinone greffée sur les MWCNT à partir de la masse de diazoanthraquinone ajoutée lors de l'étape de greffage

Le filtrat (F) obtenu juste après lavage du BP1 avec la NMP (Figure II.12) a été également caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible afin de déterminer la quantité d'anthraquinone non greffée.

Des solutions étalons de diazoanthraquinone dans la NMP ont été préparées à des concentrations connues allant de $5,10^{-4}$ mol.L⁻¹ à $3,10^{-3}$ mol.L⁻¹, puis ont été analysées par spectroscopie UV-visible dans des cuves en quartz de trajet optique 1 mm (Figure II.13 (a)).

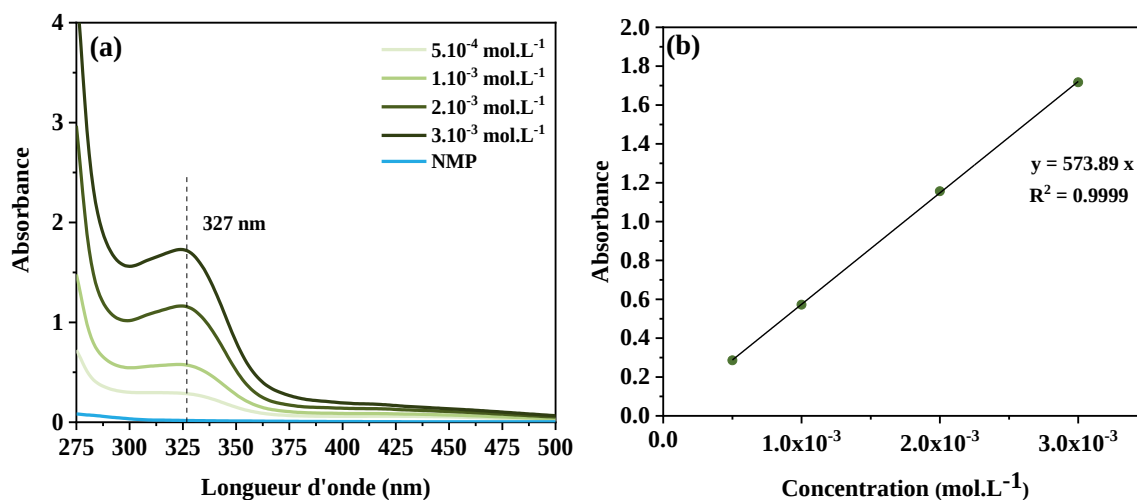


Figure II.13 Spectres d'absorption UV-visible de solutions étalons de diazoanthraquinone dans la NMP à différentes concentrations (a), relation linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 327 nm (b)

Les spectres obtenus montrent que le sel d'anthraquinonediazonium présente une bande d'absorption à 327 nm dans la NMP (qui n'absorbe pas entre 275 nm et 500 nm). Pour cette bande, une évolution linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration est obtenue (Figure II.13 (b)).

Les absorbances obtenues à cette longueur d'onde sont supérieures à 1, ce qui rend la loi de Beer-Lambert invalide. Cependant, cette relation nous permet, en première approximation, d'estimer la concentration des filtrats à doser. Cette concentration est déterminée en corrélant la courbe d'étalonnage et l'absorbance de la solution inconnue mesurée dans les mêmes conditions que les solutions étalons.

II.4.2 Modification des MWCNT lors de l'étape de greffage

Nous avons voulu déterminer la quantité d'anthraquinone greffée par simple pesée du buckypaper. Pour ce faire, nous avons comparé les masses de buckypapers de nanotubes greffés avec ceux non greffés. Ces derniers ont été préparés dans différentes conditions : avec et sans agent réducteur, afin de déterminer si la différence de masse venait essentiellement de l'anthraquinone greffée ou non. Afin d'étudier l'impact du type de l'agent réducteur employé,

nous avons réalisé une étude comparative portant sur deux agents réducteurs différents. Le premier c'est la poudre de fer (Fe^0) qui a été déjà utilisé dans le protocole décrit précédemment (cf. II.3.1). Cet agent a été proposé dans la littérature parce qu'il entraîne la formation d'une multicouche épaisse des molécules greffées (cf. chapitre I.6.2).^[18] Le deuxième agent c'est l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) qui a été également utilisé dans la littérature pour la fonctionnalisation de poudres de carbone.^[19-21]

Le protocole de préparation des nanotubes non greffés avec et sans agent réducteur est présenté sur la Figure II.14.

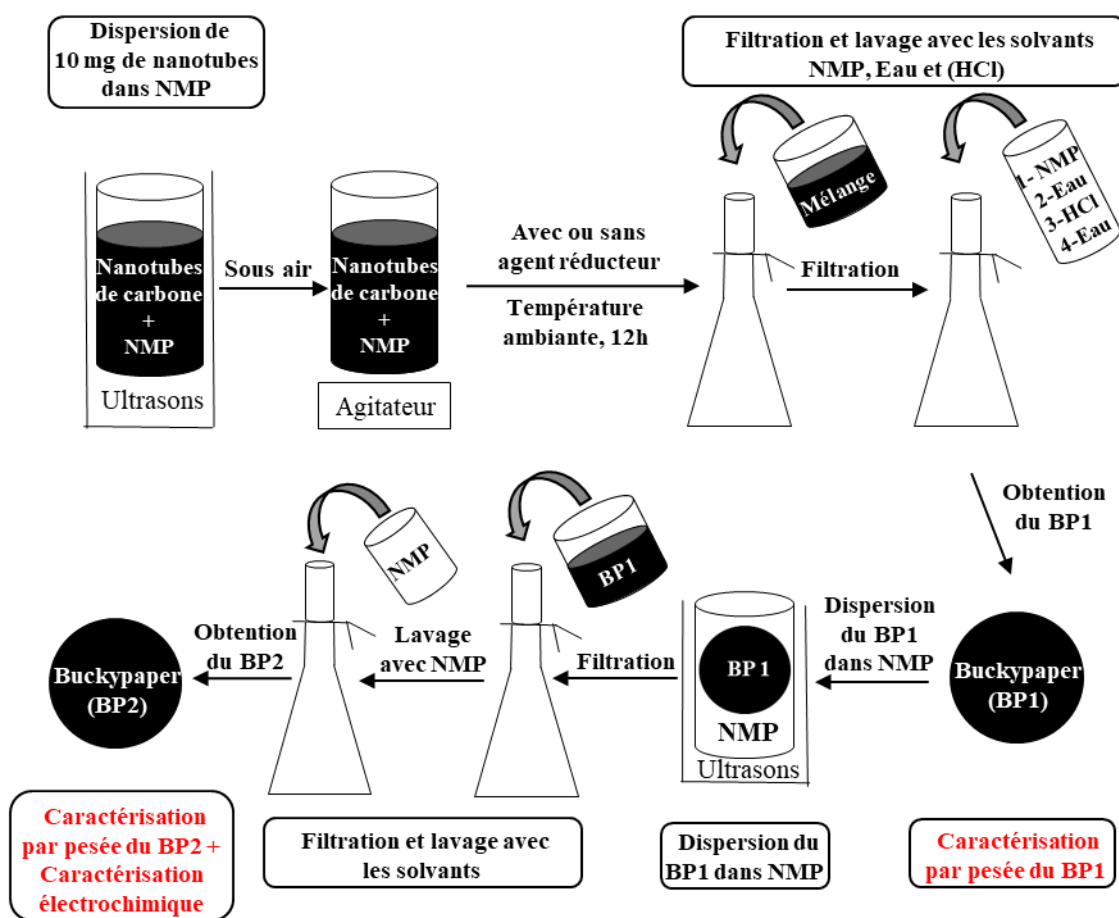


Figure II.14 Schéma représentatif du protocole de préparation et de caractérisation des nanotubes non greffés.

Les masses des buckypapers de nanotubes non greffés avec et sans agent réducteur sont présentées dans le Tableau II.3.

Nanotubes non greffés (10 mg)						
	Sans agent réducteur		Avec Fe^0 (1 g)		Avec H_3PO_2 (34 ml)	
BP obtenus	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Masse des BP (mg)	10	10	10	10	10	10

Tableau II.3 Comparaison de la masse des BP de nanotubes non greffés obtenus à l'issue de la procédure de greffage avec et sans agent réducteur.

Les masses obtenues des buckypapers de nanotubes non greffés, quelles que soit les conditions, sont de 10 mg. Ces résultats sont logiques puisqu'il s'agit de la masse de nanotubes introduite au départ. En particulier, après ajout de l'agent réducteur, la masse de nanotubes non greffés reste inchangée, ce qui nous a permis de supposer que les nanotubes ne contiennent plus d'acide ni de fer après les étapes de filtration et lavage.

II.4.3 Influence de l'agent réducteur

Nous avons étudié l'influence de l'agent réducteur, en réalisant un seul greffage, et en utilisant la poudre de fer, l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) et aucun agent réducteur (greffage spontané).

10 mg de nanotubes – 134 mg de diazoanthraquinone						
	Sans agent réducteur		Avec Fe^0 (1g)		Avec H_3PO_2 (34 ml)	
Buckypapers	BP1	BP2	BP1	BP2	BP1	BP2
Masse des BP (mg)	11,6	11	11,5	11	11,4	11
Masse estimée d'AQ greffée par pesée des BP (mg)	1,6	1	1,5	1	1,4	1

Tableau II.4 Tableau récapitulatif des différentes masses obtenues de nanotubes greffés avec et sans agent réducteur.

Les nanotubes greffés avec et sans ajout d'agent réducteur présentent des résultats très similaires, avec environ 1 mg d'anthraquinone greffée, en partant de 134 mg de diazoanthraquinone (soit 87 mg d'anthraquinone) (Tableau II.4). La masse des molécules de diazoanthraquinone présente après greffage dans le filtrat a été déterminée à partir des concentrations mesurées par UV-visible (Figure II.15). La masse est calculée en multipliant la concentration molaire de la solution par le volume de la solution et la masse molaire de la molécule de diazoanthraquinone, ce qui peut se traduire par la relation suivante :

$$m_{\text{diazo-AQ}} = C_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}} \times M_{\text{diazo-AQ}}.$$

Nous avons ensuite pu estimer la masse d'anthraquinone non greffée à partir de celle de diazoanthraquinone comme suit :

$$m_{\text{AQ}} = m_{\text{diazo-AQ}} \times \frac{M_{\text{AQ}}}{M_{\text{diazo-AQ}}}.$$

L'analyse UV-visible du filtrat a permis de confirmer que le taux de greffage est très faible puisque la majeure partie de l'anthraquinone se retrouve dans le filtrat après lavage (entre 82 et 84 mg, contre 87 mg d'anthraquinone introduits initialement pour le greffage) (Tableau II.5).

	1 seul greffage sans agent réducteur	1 seul greffage avec Fe^0	1 seul greffage avec H_3PO_2
Filtrat obtenu	F	F- Fe^0	F- H_3PO_2
Masse estimée d'AQ non greffée par UV (mg)	83	84	82
Masse maximale d'AQ greffée (mg)	87		

Tableau II.5 Estimation de la quantité d'antraquinone non greffée après un seul greffage avec et sans agent réducteur.

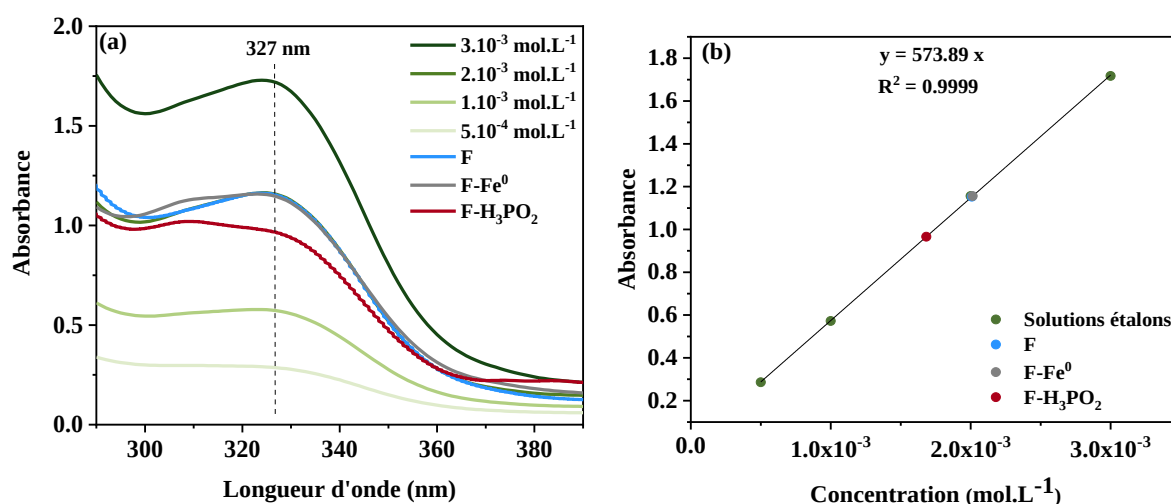
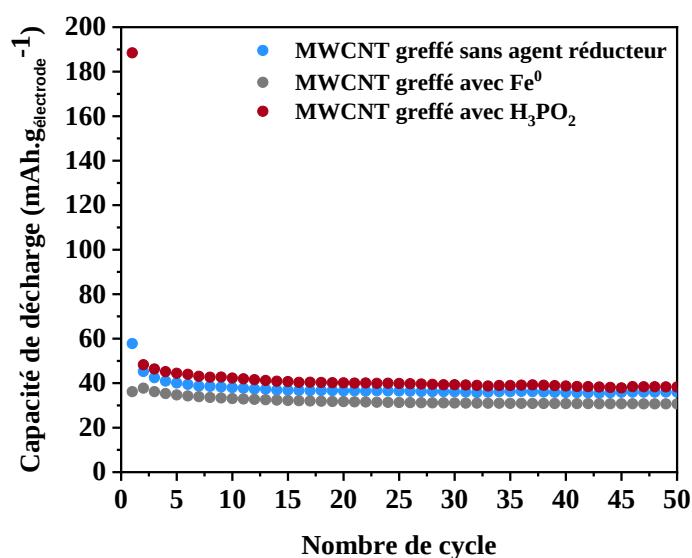


Figure II.15 Spectres d'absorption UV-visible obtenus pour les différents filtrats (a), relation linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 327 nm (b).

Les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés avec et sans agent réducteur ont été évaluées en piles bouton par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de $10 \mu\text{A}$. Les résultats sont présentés sur la Figure II.16.

Figure II.16 Evolution de la capacité de décharge en cyclage des électrodes de nanotubes greffés avec et sans agent réducteur à $10 \mu\text{A}$.

Les résultats présentés sur la Figure II.16 montrent que l'utilisation de l'acide hypophosphoreux permet d'atteindre une capacité de $190 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ au premier cycle, qui chute de manière importante et rapidement dès le deuxième cycle. Ainsi, seuls $40 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ sont restitués au cours des cycles suivants, ce qui confirme qu'il pourrait s'agir d'une réactivité de la surface des tubes lors de la première décharge (réduction irréversible des fonctions de surface des tubes), et réduction des fonctions greffées d'anthraquinone sur les tubes. Après quelques cycles, la capacité des nanotubes greffés est identique quel que soit l'agent réducteur utilisé (ou non). Les électrodes greffées sans agent réducteur, en présence du fer et d'acide hypophosphoreux atteignent respectivement une capacité d'environ $36 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, $31 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ et $38 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, après 50 cycles.

En conclusion, il apparaît que l'utilisation de l'acide hypophosphoreux n'améliore ni le taux de greffage ni les performances électrochimiques. Ces résultats confirment également que le greffage spontané n'est pas plus efficace que lors de l'utilisation de fer métallique. Nous nous sommes concentrés ensuite sur l'étude de l'influence du nombre de greffages réalisés, en conservant le fer métallique comme agent réducteur.

II.4.4 Etude des greffages successifs

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du greffage sur la fonctionnalisation des MWCNT avec l'anthraquinone, en une seule, deux et trois étapes et en utilisant le fer métallique comme agent réducteur.

Le Tableau II.6 permet de comparer la quantité d'anthraquinone greffée après chaque greffage. Cette quantité a été estimée en soustrayant les masses des BP de nanotubes greffés de celles des nanotubes non greffés sans fer.

10 mg de nanotubes de carbone												
	134 mg de diazot-AQ		286 mg de diazot-AQ				402 mg de diazot-AQ					
	1 greffage		2 greffages successifs				3 greffages successifs					
	1 ^{er} greffage A		1 ^{er} greffage B		2 ^{ème} greffage B'		1 ^{er} greffage C		2 ^{ème} greffage C'		3 ^{ème} greffage C''	
BP obtenus	BP1	BP2	BP1	BP2	BP'1	BP'2	BP1	BP2	BP'1	BP'2	BP''1	BP''2
Masse des BP (mg)	11,5	11	11	10	12	11	12	11	12	11	12	11
Masse estimée d'AQ greffée par pesée des BP (mg)	1,5	1	1	0	2	1	2	1	2	1	2	1
Masse maximale d'AQ greffée (mg)	87		87		173		87		173		260	

Tableau II.6 Comparaison de la masse estimée d'anthraquinone greffée après un seul, deux et trois greffages successifs.

En se basant sur les données de ce tableau, nous pouvons constater que la répétition du processus de greffage deux et trois fois successivement n'entraîne pas d'augmentation de la quantité d'anthraquinone greffée. En effet, quel que soit le nombre de greffages effectués, la quantité estimée d'anthraquinone greffée varie entre 1 et 2 mg, contre 87 mg, 173 mg et 260 mg d'anthraquinone introduits dans la solution pour le greffage.

De nouveau, la caractérisation par spectroscopie UV-visible a permis de déterminer la concentration des filtrats (Figure II.17), et donc la quantité d'anthraquinone non greffée.

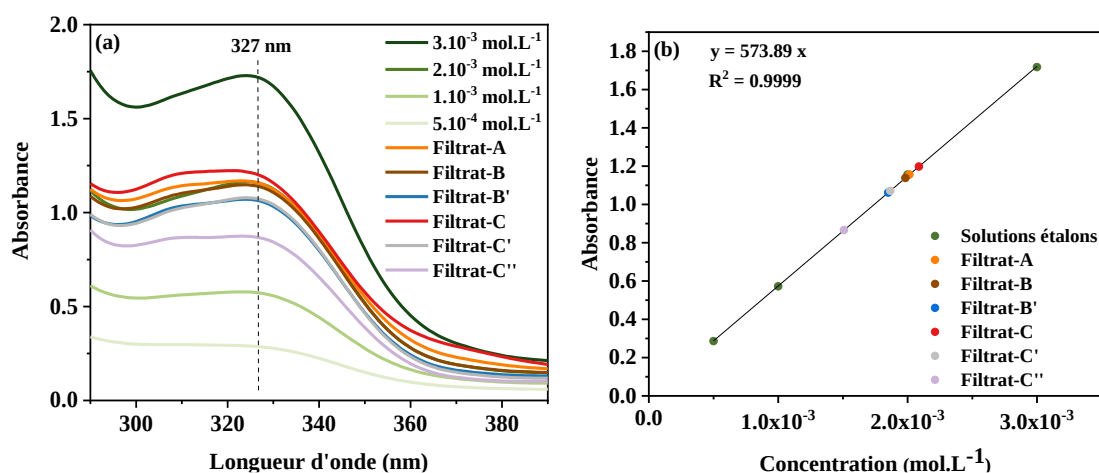


Figure II.17 Spectres d'absorption UV-visible obtenus pour les filtrats (a), relation linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration à une longueur d'onde de 327 nm (b).

Les résultats sont donnés dans le Tableau II.7. La plupart des masses estimées d'anthraquinone non greffée sont comprises entre 77 et 87 mg. Ces résultats confirment que le taux de greffage est très faible puisque les masses obtenues sont proches de la masse d'anthraquinone introduite

au départ pour un greffage (87 mg). La majorité des espèces électroactives restent donc présentes dans le filtrat.

	1 greffage	2 greffages successifs		3 greffages successifs		
	1 ^{er} greffage A	1 ^{er} greffage B	2 ^{ème} greffage B'	1 ^{er} greffage C	2 ^{ème} greffage C'	3 ^{ème} greffage C''
Filtrat obtenu	Filtrat-A	Filtrat-B	Filtrat-B'	Filtrat-C	Filtrat-C'	Filtrat-C''
Masse estimée d'AQ non greffée par UV (mg)	84	83	77	87	78	63

Tableau II.7 Comparaison de la masse estimée, par UV, d'anthraquinone non greffée après un seul, deux et trois greffages successifs.

Les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés en une, deux et trois étapes ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de 10 μA . Ces performances sont présentées sur la Figure II.18.

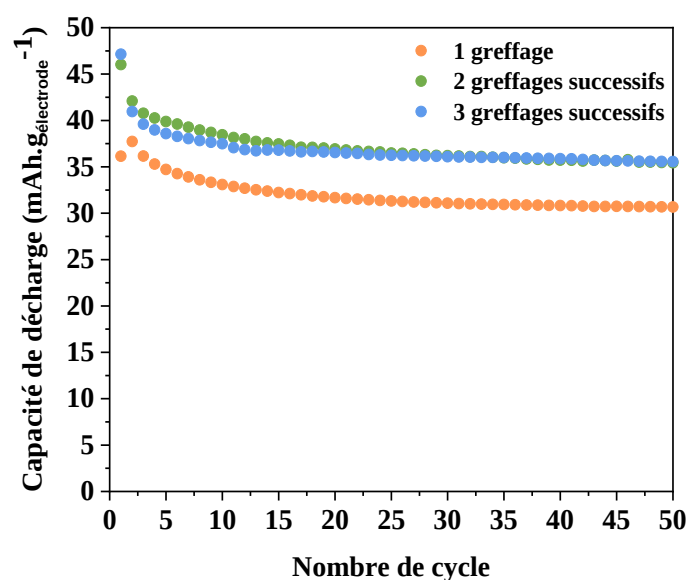


Figure II.18 Evolution de la capacité de décharge en cyclage des électrodes de nanotubes greffés avec l'anthraquinone *via* un seul, deux et trois greffages successifs à 10 μA .

En ce qui concerne la répétition du processus de greffage plusieurs fois, celle-ci ne semble pas améliorer la capacité de décharge, puisque les capacités obtenues sont très faibles, de l'ordre de 37 à 47 mAh.g^{-1} , ce qui représente seulement 14 à 18% de la valeur théorique (257 mAh.g^{-1}).

Pour résumer, ces études ont permis de confirmer que le taux de greffage est très faible, quel que soit le nombre de greffage effectué et la nature de l'agent réducteur utilisé.

II.5 Paramètres affectant le greffage chimique

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à comprendre l'origine et la cause de ce faible taux de greffage afin de l'améliorer. Nous avons donc étudié les différents paramètres qui pourraient jouer sur le taux de greffage : le changement du grade de nanotubes, la pureté du précurseur du sel de diazonium, ou la modification de la méthode de synthèse.

II.5.1 Changement du grade de nanotubes de carbone

Nous avons tout d'abord fait le choix d'évaluer l'impact des nanotubes sur la réaction de greffage, afin de savoir si le taux de greffage et les performances électrochimiques des nanotubes greffés pouvaient être affectés l'un lot de nanotubes à l'autre.

Les nanotubes de carbone MWCNT utilisés au cours de ces travaux de thèse ont été fournis par la société Nanocyl en Belgique. D'autres nanotubes MWCNT ont été achetés auprès de la société NanoAmor (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) aux Etats Unis. Les deux grades de nanotubes sont nommés respectivement MWCNT_{NC} et MWCNT_{NA}. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau II.8.^[22-23] Ces deux lots de nanotubes présentent des propriétés très similaires. Les différences notables résident dans le fait que les nanotubes MWCNT_{NC} sont moins purs et moins longs que les MWCNT_{NA}.

	MWCNT _{NC}	MWCNT _{NA}
Pureté (%)	90	>95
Diamètre (nm)	9,5	8-15
Longueur (µm)	1,5	10-50
Surface spécifique (m².g⁻¹)	240	233

Tableau II.8 Principales caractéristiques des différents nanotubes utilisés dans cette étude.^[22-23]

Les performances électrochimiques des nanotubes purifiés et non purifiés avant greffage ont été évaluées en piles bouton par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li⁺/Li, à un courant constant de 10 µA (Figure II.19).

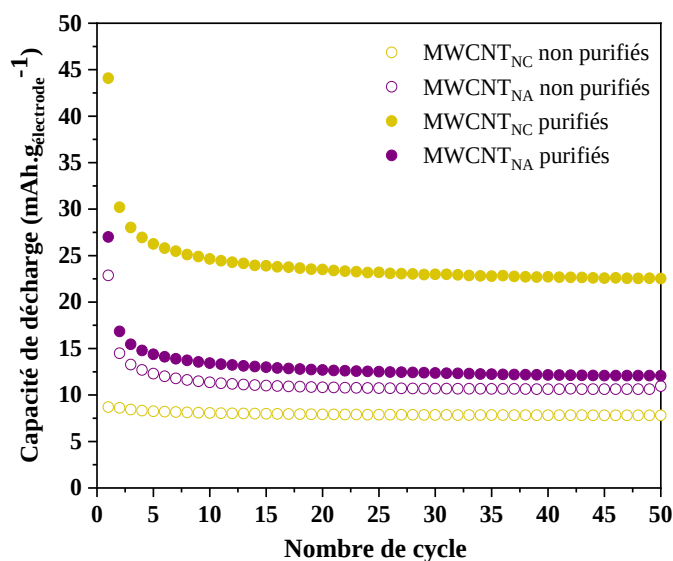


Figure II.19 Evolution de la capacité de décharge en cyclage des électrodes de nanotubes purifiés et non purifiés sans greffage à 10 µA.

Les résultats obtenus confirment que la purification des nanotubes conduit à une augmentation de la capacité de décharge. Cette augmentation est due aux groupements oxygénés formés sur la surface des nanotubes lors de l'étape de purification par l'acide nitrique. En effet, après cette étape, la capacité de première décharge pour les MWCNT_{NA} est légèrement augmentée de 23 à 27 mAh.gélectrode⁻¹. Dans le cas des MWCNT_{NC}, la capacité est significativement augmentée, de 9 à 44 mAh.gélectrode⁻¹. Une explication possible à cette différence peut venir du fait que les nanotubes MWCNT_{NC} sont plus défectifs et donc plus fragiles que les nanotubes MWCNT_{NA}, ce qui pourrait expliquer pourquoi ils semblent plus sensibles à l'oxydation.

Les analyses XPS ont permis de valider l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la capacité de décharge est liée à la présence de groupements oxygénés formés à la surface des nanotubes lors de l'étape de purification (Figure II.20). En effet, le pourcentage atomique d'oxygène augmente après l'étape de purification et passe de 2,2% atomique à 3,6% atomique et de 1,2% atomique à 17% atomique pour les nanotubes MWCNT_{NA} et MWCNT_{NC}, respectivement.

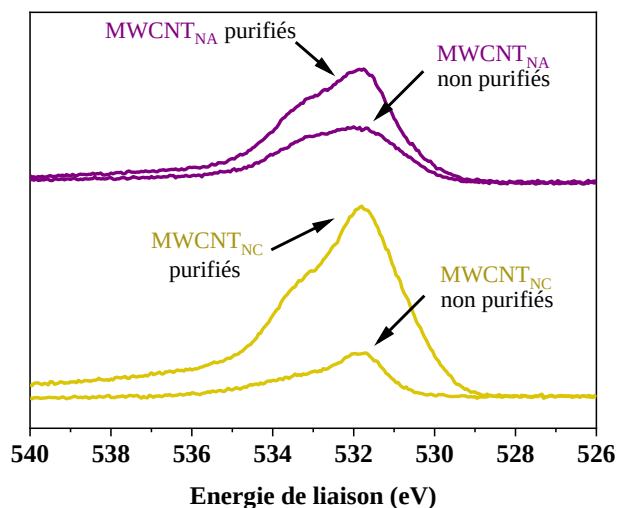


Figure II.20 Spectres XPS O 1s pour les nanotubes MWCNT_{NC} (jaune) et MWCNT_{NA} (violet), purifiés et non purifiés.

Dans le but de comparer au reste de l'étude, nous avons donc réalisé le greffage de l'anthraquinone sur les nanotubes purifiés en suivant le protocole mentionné précédemment dans la section II.3.1 (cas de MWCNT-AQ-3éq) et évalué les nanotubes greffés en piles boutons (Figure II.21).

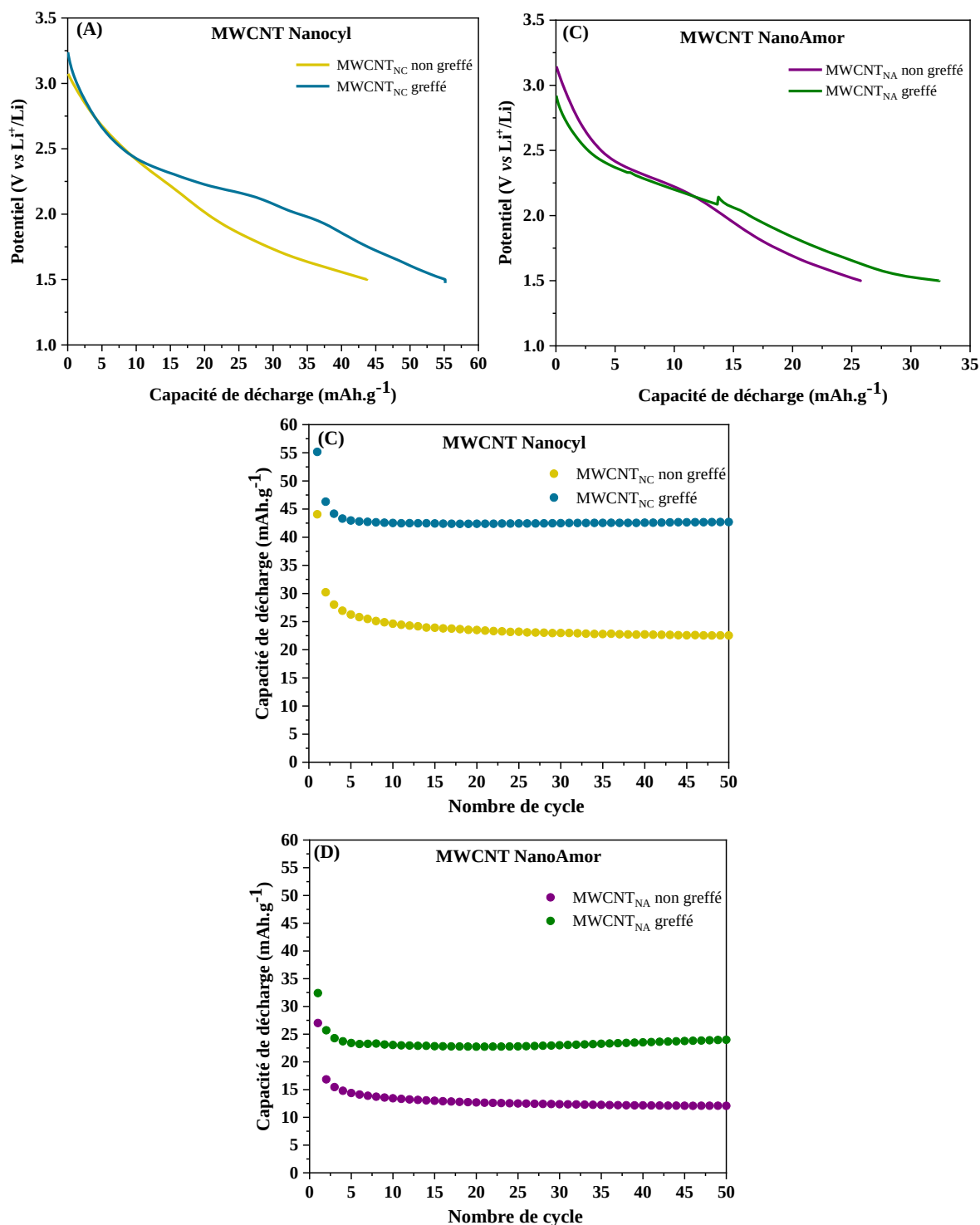


Figure II.21(A, B) Profils de première décharge et (C, D) évolution de la capacité de décharge en cyclage, à 10 μ A, des nanotubes MWCNT_{NC} et MWCNT_{NA} avant et après greffage avec 3éq.

L'activité électrochimique des nanotubes semble être très faiblement modifiée par le greffage de l'anthraquinone, et ce quel que soit la nature des nanotubes utilisés. Le profil de décharge des nanotubes greffés présente un pseudo plateau à 2,15 V vs Li⁺/Li, qui est vraisemblablement lié à la signature de la faible quantité de molécules d'anthraquinone greffées.^[15, 24] Après greffage, les capacités de première décharge passent de 44 à 55 mAh.g_{electrode}⁻¹ et de 27 à

33 mAh.g_{électrode}⁻¹, respectivement pour les MWCNT_{NC} et MWCNT_{NA} greffés. Comme discuté dans le chapitre précédent, la quantité d'anthraquinone greffée à la surface des MWCNT est vraisemblablement assez faible, ce qui explique le comportement très similaire des nanotubes après greffage.

Nous constatons que les MWCNT_{NC} greffés présentent des capacités légèrement supérieures en comparaison des MWCNT_{NA}. Cette différence peut être expliquée par la différence de capacité des nanotubes bruts avant greffage. Au final, ces résultats semblent indiquer que la nature des nanotubes n'a que peu d'influence sur l'efficacité du greffage.

II.5.2 Pureté du produit de départ

La pureté ou la qualité du produit de départ commercial (2-aminoanthraquinone) peut affecter la formation du sel de diazonium et donc l'efficacité du greffage chimique. Bien que ce produit soit hermétiquement fermé après chaque utilisation et stocké à l'abri de la lumière, il est possible qu'il se soit dégradé dans le temps. Pour cela, le même produit a été approvisionné auprès de trois autres fournisseurs (TCI, Fujifilm et Fluorochem) en plus de Sigma-Aldrich. Nous avons ensuite synthétisé les sels de diazonium correspondants. Les produits de départ ainsi que les sels de diazonium synthétisés ont été caractérisés par spectroscopies IR et RMN ¹H.

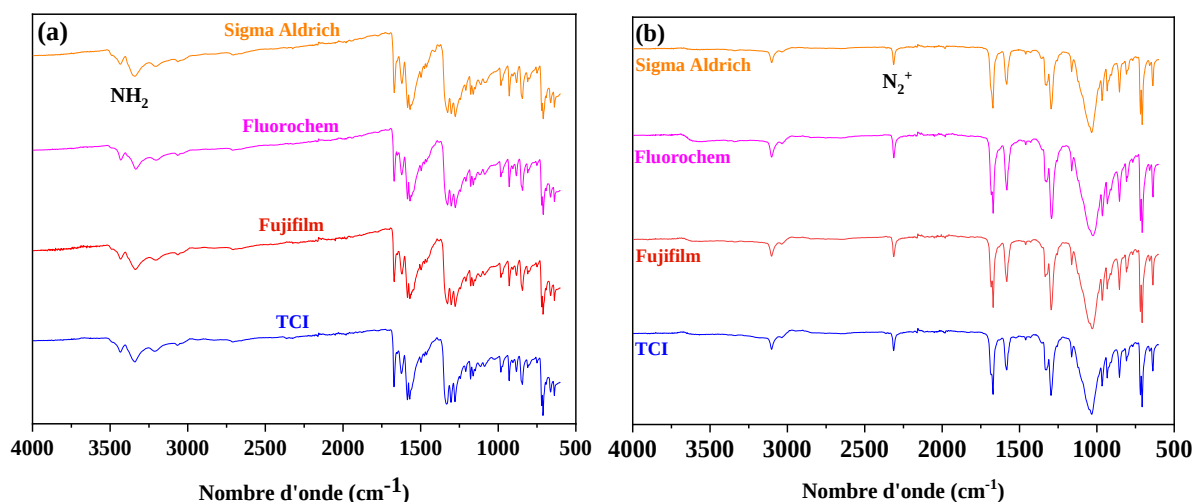


Figure II.22 Spectres IR de (a) la 2-aminoanthraquinone achetée chez Sigma Aldrich, Fluorochem, Fujifilm et TCI, (b) sels de diazonium synthétisés à partir de ces précurseurs.

Les spectres IR des trois produits, présentés sur la Figure II.22 (a), sont tout à fait comparables et en très bon accord avec les résultats obtenus pour le produit acheté chez Sigma Aldrich et qui a été utilisé pendant la thèse. De même, les sels de diazonium synthétisés à partir de ces produits présentent des résultats très proches et les spectres IR confirment la disparition du groupement amino NH₂ et la formation du diazo N₂⁺.

Concernant les analyses RMN ^1H (Figure II.23), aucune différence n'est apparue entre les produits de départ. Les spectres enregistrés confirment la structure ainsi que la pureté des produits. Par contre, l'analyse de ces produits, achetés chez tous les fournisseurs, par chromatographie sur couche mince (CCM) a permis de mettre en évidence la présence de deux taches et donc de deux composés différents. Nous avons par la suite purifié l'un de ces produits de départ (celui acheté chez Fluorochem) par chromatographie sur colonne de gel de silice. En revanche, aucune différence n'a été enregistrée pour le spectre RMN ^1H du produit purifié. De ce fait, les produits ont été utilisés par la suite sans purification.

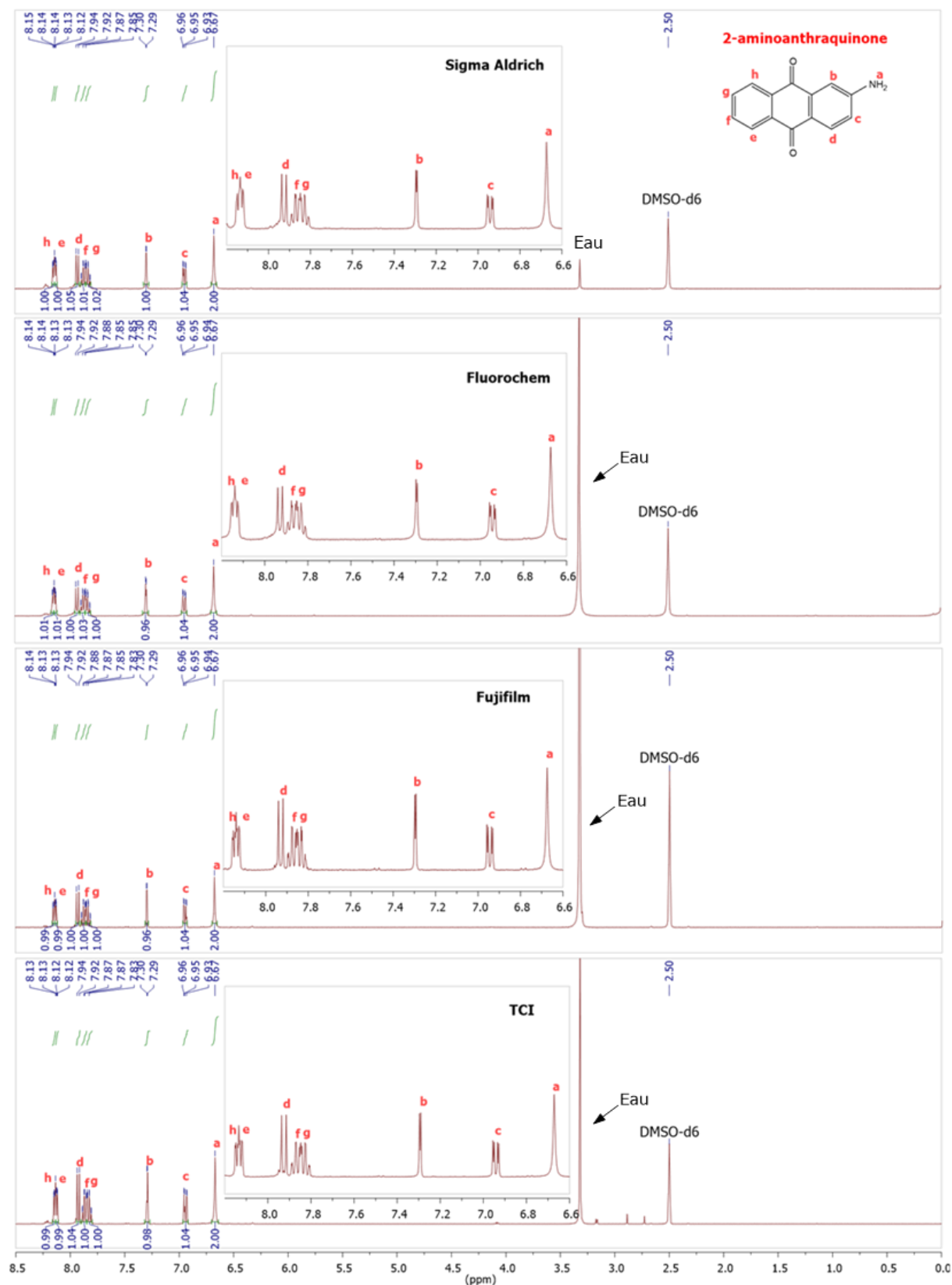


Figure II.23 Spectres RMN ^1H des produits 2-aminoanthraquinone achetés chez Sigma Aldrich, Fluorochem, Fujifilm et TCI, mesurés dans le DMSO- d_6 à 400 MHz.

La caractérisation RMN ^1H du diazoanthraquinone est présentée sur la Figure II.24. Par rapport au produit de départ, nous observons un déblindage des signaux des protons, causé par le groupement électro-attracteur (N_2^+), ainsi que la disparition du signal correspondant à la fonction NH_2 . Les protons de l'aminoanthraquinone à 6,94 ppm, 7,30 ppm, 7,83 ppm, 7,87 ppm, 7,93 ppm, 8,12 ppm et 8,15 ppm sont observés à 9,02 ppm, 9,48 ppm, 8,02 ppm, 8,04 ppm, 8,65 ppm, 8,28 ppm, 8,31 ppm pour le diazonium. De plus, le nombre de signaux et les rapports des intégrations des protons ont permis de valider l'attribution des pics au sel de diazonium.

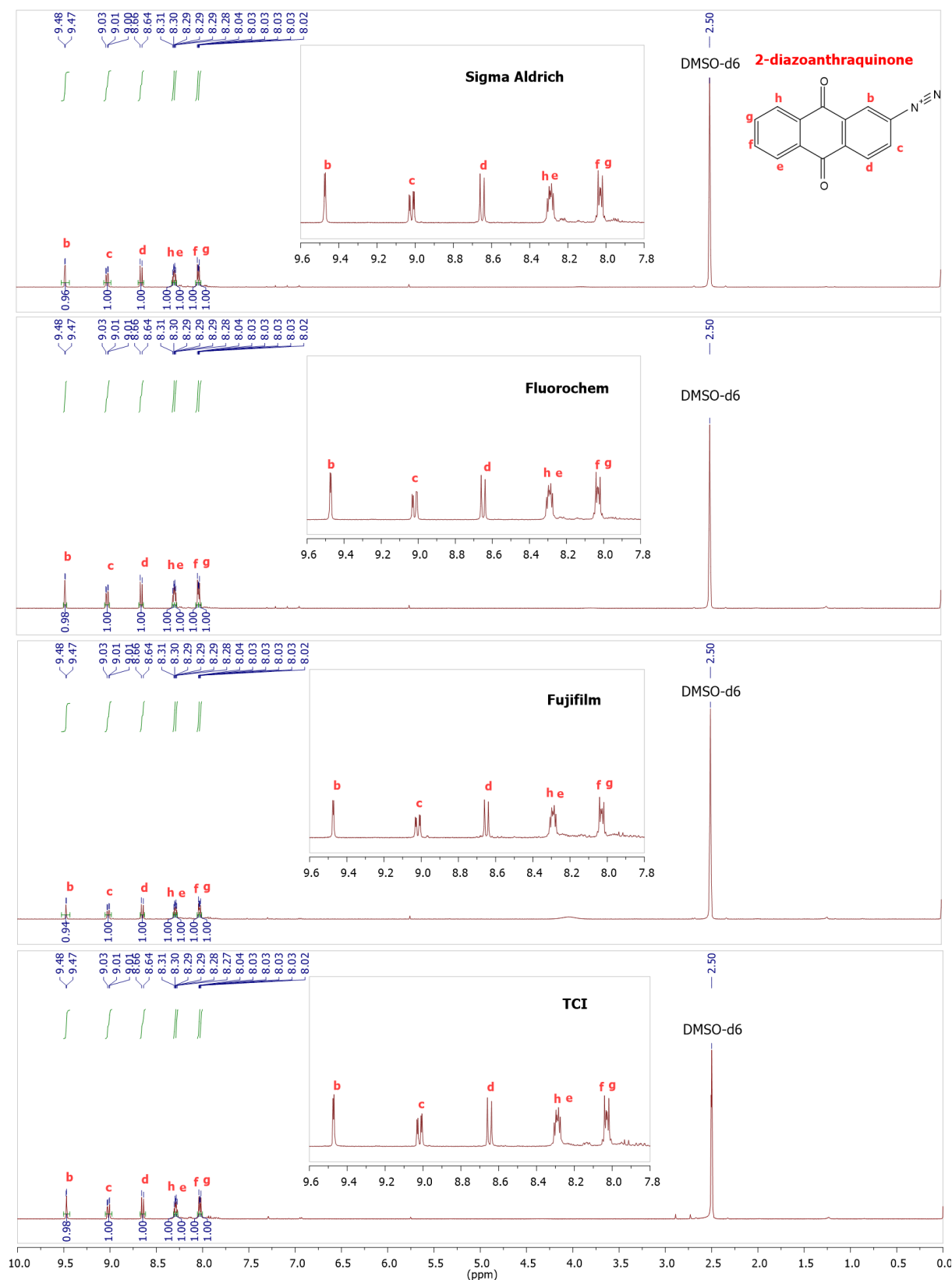


Figure II.24 Spectres RMN ^1H des produits 2-diazoanthraquinone synthétisés à partir des précurseurs achetés chez Sigma Aldrich, Fluorochem, Fujifilm et TCI, mesurés dans le DMSO-d_6 à 400 MHz.

Une étude RMN à deux dimensions proton-proton (Correlated Spectroscopy, COSY) a été réalisée sur le sel de diazonium pour mettre en évidence les couplages existants entre les

signaux protons. Cette étude a permis de confirmer les attributions des protons qui ont été réalisées par RMN ^1H . La carte RMN 2D-COSY, présentée sur la Figure II.25, montre la corrélation entre le proton à 9,02 ppm et les deux protons à 9,47 ppm et 8,65 ppm, ce qui permet de confirmer que le proton à 9,02 ppm est situé en ortho de la fonction diazonium (H_c). Les deux protons à 8,28 ppm et 8,31 ppm sont corrélés avec ceux à 8,02 ppm et 8,04 ppm, ce qui nous permet d'attribuer ces protons aux quatre protons du cycle aromatique (H_e , H_f , H_g et H_h).

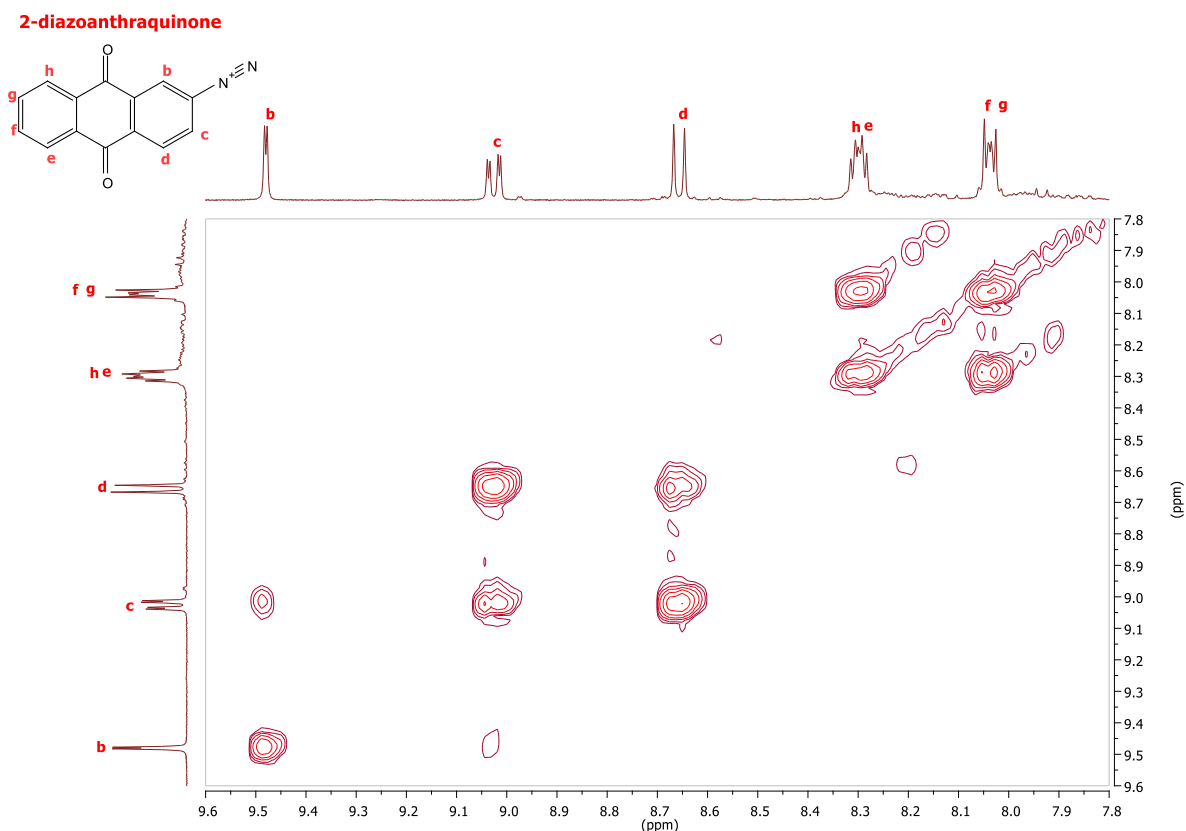


Figure II.25 Carte RMN à deux dimensions ^1H - ^1H du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium, mesurée dans le DMSO- d_6 à 400 MHz.

Une fois synthétisés, les sels de diazonium ont été utilisés pour réaliser le greffage chimique des nanotubes en suivant le protocole de fonctionnalisation mentionné précédemment dans la section II.3.1 (cas de MWCNT-AQ-3éq). Les performances électrochimiques des nanotubes greffés ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de 10 μA (Figure II.26).

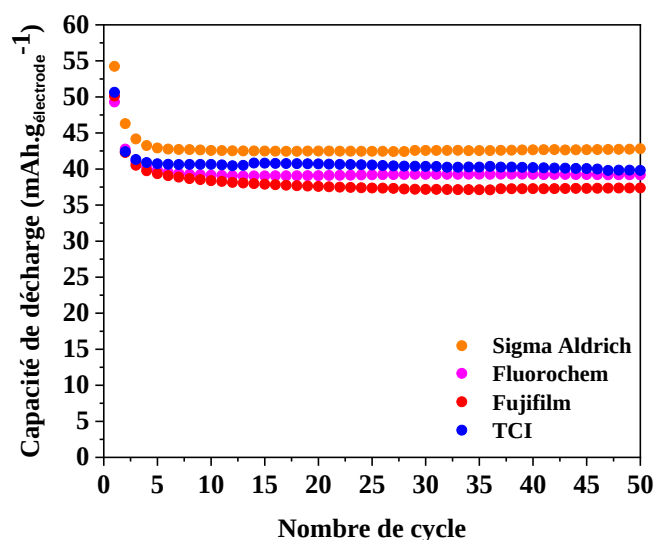


Figure II.26 Evolution de la capacité de décharge en cyclage des nanotubes greffés avec le diazoanthraquinone synthétisé à partir des produits 2-aminoanthraquinone achetés chez Sigma Aldrich, Fluorochem, Fujifilm et TCI à 10 μ A.

Pour les quatre électrodes, les performances électrochimiques semblent parfaitement comparables. La capacité de première décharge est d'environ 50 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$. Puis, ces électrodes atteignent une capacité d'environ 40 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ après 50 cycles. Par conséquent, il apparaît que le changement du fournisseur du produit de départ n'influence pas le taux de greffage ni les performances électrochimiques. De nouveau, la quantité d'anthraquinone greffée dans ces conditions reste faible, puisque la masse estimée d'anthraquinone greffée est d'environ 1 à 2 mg quel que soit le produit de départ utilisé.

II.5.3 Modification de la méthode de synthèse du diazonium

Après avoir vérifié que le problème ne venait pas de la pureté/qualité du produit de départ, nous avons ensuite tenté de changer la méthode de préparation du sel de diazonium afin d'étudier l'impact de ce changement sur le greffage de l'anthraquinone. La synthèse du diazonium a été réalisée en milieu aqueux à partir de l'acide tétrafluoroborique (HBF_4) et du nitrite de sodium (NaNO_2) (Figure II.27). Le protocole opératoire est détaillé dans le chapitre V.1.3.

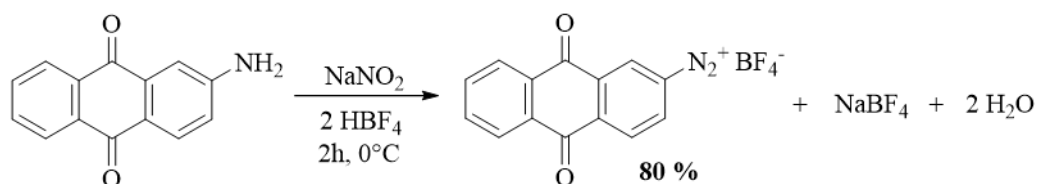


Figure II.27 Schéma réactionnel de la synthèse du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium

Le sel de diazonium ainsi obtenu a été ensuite caractérisé par spectroscopie IR. Il apparaît que les spectres IR des deux sels, synthétisés *via* la méthode 1 (NOBF_4) et 2 ($\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$),

présentent les mêmes bandes d'absorption et confirment la présence des groupements diazo N_2^+ (2300 cm^{-1}).

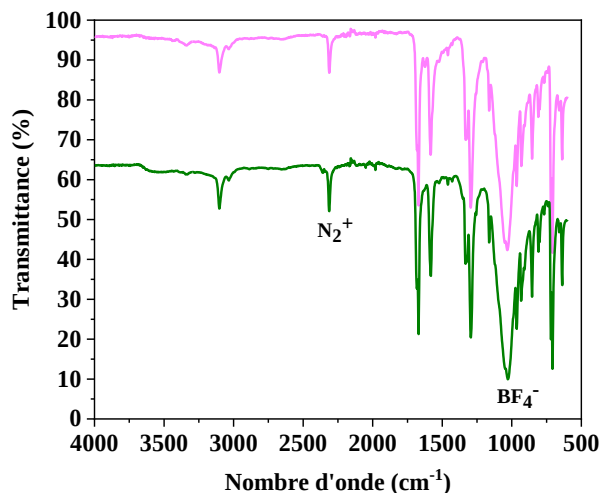


Figure II.28 Spectres IR du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium préparé par la méthode 1 (vert) et 2 (rose).

La caractérisation par RMN ^1H a été également effectuée sur le diazonium ainsi synthétisé. Les spectres RMN ^1H du produit de départ et des deux sels de diazonium synthétisés *via* les méthodes 1 et 2 sont comparés sur la Figure II.29.

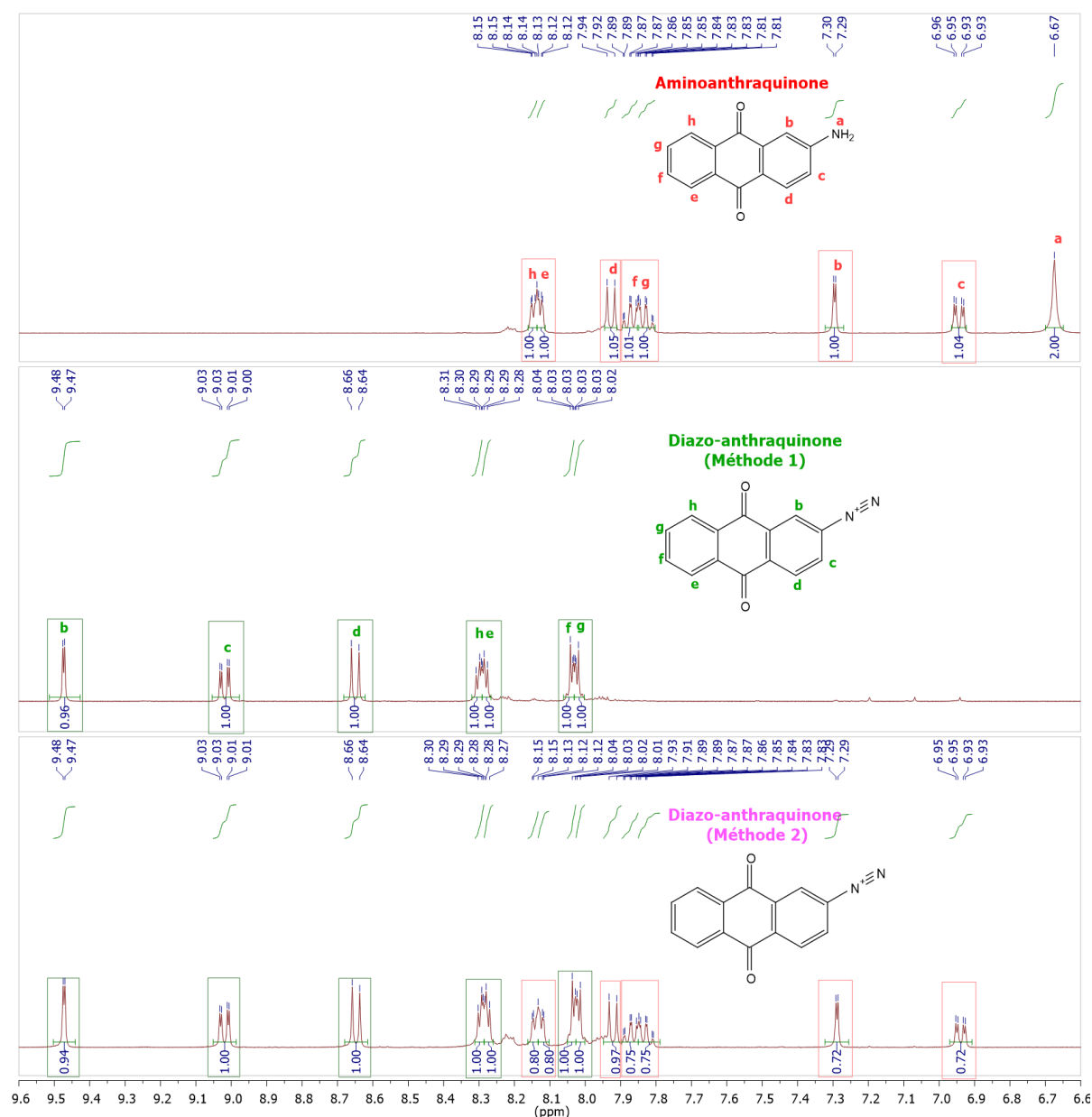


Figure II.29 Spectres RMN ^1H de l'aminoanthraquinone et des sels de diazonium correspondants synthétisés à partir de la méthode 1 et 2, mesurés dans le DMSO- d_6 à 400 MHz.

Le spectre RMN du diazonium synthétisé *via* la méthode 2 présente le même nombre de signaux des protons ainsi que les mêmes rapports des intégrations que celui synthétisé à partir de la méthode 1. Nous pouvons donc confirmer l'obtention du diazonium souhaité. Par contre, ce dernier n'est pas pur puisque des pics supplémentaires qui sortent à la même position que ceux du produit de départ sont observés. En revanche, il ne peut s'agir du produit de départ, car le pic correspondant au NH_2 n'est plus présent sur le spectre RMN ni sur le spectre IR. Le sous-produit présent dans le mélange est donc un composé proche du produit de départ, mais sans groupement NH_2 . Le pourcentage de ce produit estimé est d'environ 43%. Ce produit n'a pas été identifié à ce jour.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé le greffage de ces deux sels de diazonium sur les nanotubes MWCNT_{NA} , en suivant le protocole de fonctionnalisation mentionné précédemment dans la section II.3.1 (cas de MWCNT-AQ-3eq). Les nanotubes MWCNT_{NA} greffés avec les sels de diazonium synthétisés via les méthodes 1 (NOBF_4) et 2 ($\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$) sont nommés respectivement $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-1}}$ et $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$. La Figure II.30 présente les résultats électrochimiques obtenus pour les nanotubes greffés et non greffés.

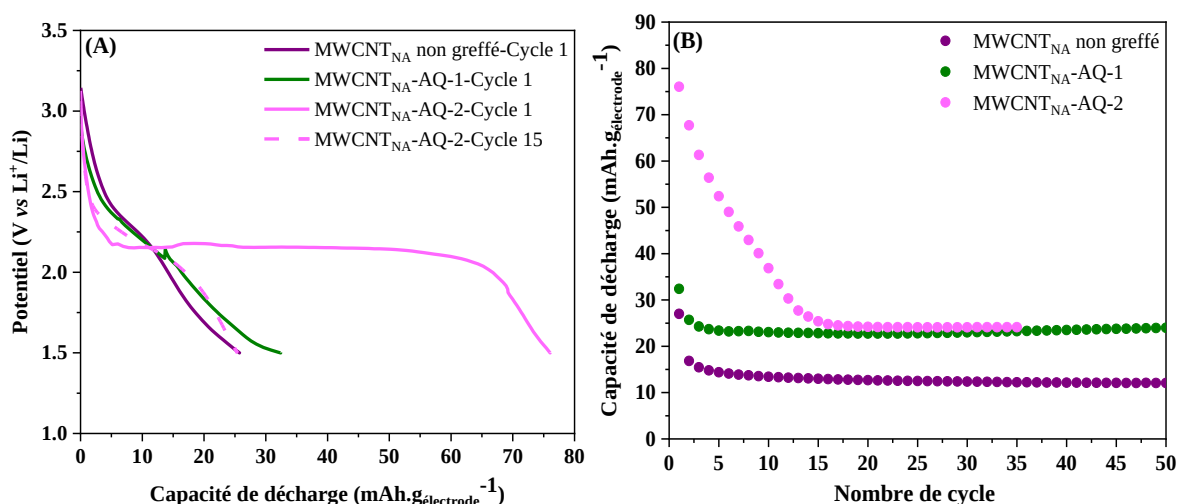


Figure II.30 (A) Profils de décharge des nanotubes non greffés et greffés avec le sel de diazonium synthétisé à partir des méthodes 1 et 2 (B) Evolution de la capacité de décharge en cyclage des nanotubes non greffés et greffés avec les sels de diazonium synthétisés à partir des méthodes 1 et 2, à 10 µA

Le profil de décharge, obtenu pour les nanotubes $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$, met en évidence la présence d'un plateau de décharge nettement visible à 2,15 V vs Li^+/Li caractéristique de l'anthraquinone.^[15, 24] Ce plateau de décharge est attendu un peu plus haut en théorie, à ~2.3 V.^[25] La différence peut tout à fait s'expliquer par la présence d'une grande quantité d'espèces électroactives isolantes, qui induisent une polarisation supplémentaire liée à la conductivité électronique de l'électrode. La capacité de première décharge obtenue pour les nanotubes $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$ est bien supérieure à celle des nanotubes $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-1}}$ (76 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, contre seulement 32 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-1}}$). En revanche, la tenue en cyclage des $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$ n'est pas satisfaisante, puisque seuls 31% de la capacité initiale sont restitués pour les $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$ après 15 cycles. En parallèle, le plateau initialement visible à 2,15 V vs Li^+/Li disparaît quasiment au-delà du 15^{ème} cycle, ce qui indique qu'une majorité de l'anthraquinone initialement présente n'est plus électroactive. Cette chute de capacité est possiblement liée à la dissolution de la matière active non greffée chimiquement aux tubes dans l'électrolyte.

Afin de confirmer ou non cette hypothèse, les deux piles $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-1}}$ et $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-2}}$ ont été ouvertes après cyclage et les composants ont été observés visuellement après démontage. La Figure II.31 permet de comparer l'aspect visuel des composants de ces deux piles. Pour la pile $\text{MWCNT}_{\text{NA-AQ-1}}$, aucune coloration de

l'électrolyte n'est observée, ce qui est logique puisque le greffage de l'anthraquinone est très minime. Par contre, une franche coloration brune de l'électrolyte est observée pour la pile $\text{MWCNT}_{\text{NA}}\text{-AQ-2}$. Cette dernière observation *post mortem* confirme la possible dissolution de la matière électroactive dans l'électrolyte, qui peut expliquer la chute de capacité observée lors des 15 premiers cycles (Figure II.30). Il semble donc que cette méthode de greffage ne permette pas uniquement de greffer, de manière covalente, la matière active, mais soit accompagnée d'un dépôt de matière organique électroactive non greffée.



Figure II.31 Photos des composants, notamment de l'électrolyte, de deux piles bouton $\text{MWCNT}_{\text{NA}}\text{-AQ-1}$ et $\text{MWCNT}_{\text{NA}}\text{-AQ-2}$ démontées après cyclage.

Cette différence de profil électrochimique (plateau visible à 2,15 V vs Li^+/Li) et de tenue en cyclage, observée lors du changement de méthode de synthèse du diazonium et de l'utilisation du mélange $\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$, est vraisemblablement liée à la présence de molécules d'anthraquinone (ou dérivé) non greffées de manière covalente aux tubes. Cette hypothèse est cohérente avec les caractérisations de RMN ^1H qui permettent de mettre en évidence la présence d'un sous-produit dont la structure est très proche du composé aminoanthraquinone de départ.

Par la suite, le greffage a été reproduit dans les mêmes conditions, en ajoutant une seconde étape de dispersion du buckypaper dans la NMP, suivi d'un lavage, afin d'éliminer les molécules d'anthraquinone (ou dérivé) qui ne seraient pas greffées chimiquement à la surface des nanotubes. Les résultats obtenus sur l'échantillon $\text{MWCNT}_{\text{NA}}\text{-AQ-2}$ après dispersion sont présentés sur la Figure II.32 et comparés aux résultats obtenus sans dispersion et sans greffage.

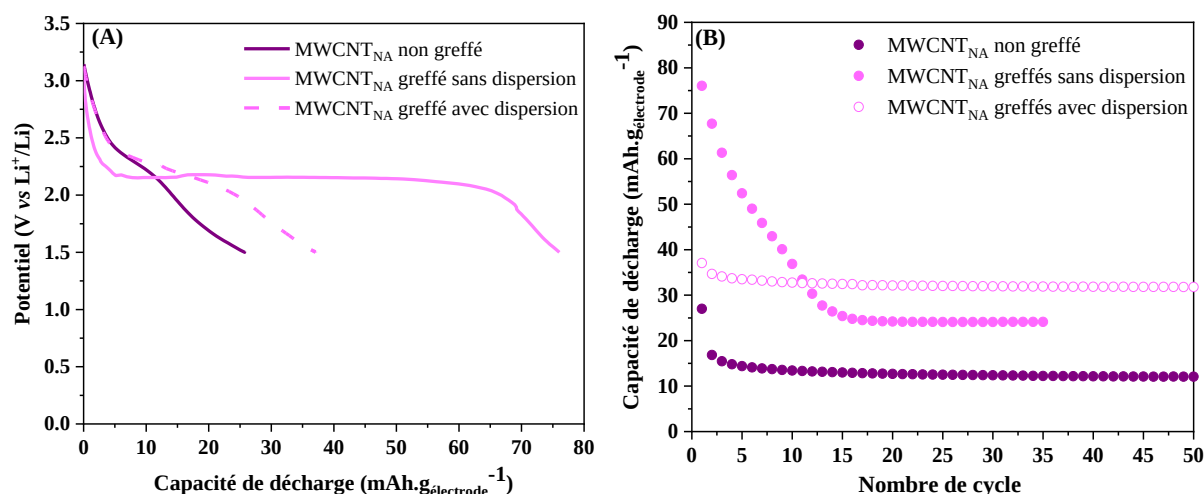


Figure II.32 (A) Profils de première décharge et (B) évolution de la capacité de décharge en cyclage, à 10 μA , des électrodes de nanotubes non greffés et greffés avec le sel de diazonium synthétisé à partir de la méthode 2, avec et sans étape de dispersion supplémentaire dans la NMP après greffage.

L'étape de dispersion permet effectivement d'améliorer la tenue en cyclage, puisque la capacité initiale de 37 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ reste supérieure à 30 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ après 50 cycles. Cependant, la capacité de décharge obtenue après redispersion du buckypaper dans la NMP est également bien plus faible que celle obtenue initialement, ce qui se traduit par une diminution significative de la longueur du plateau visible à 2,15 V vs Li^+/Li . Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le greffage chimique covalent reste très partiel avec cette seconde méthode, tout comme ce qui avait déjà été observé pour la méthode 1, tandis que l'étape supplémentaire de dispersion permet d'éliminer les molécules électroactives non greffées chimiquement (présentes donc en majorité). Ces dernières sont vraisemblablement introduites lors du greffage du sel de diazonium issu de la méthode 2, ce dernier présentant des signaux RMN ^1H proches de ceux de l'anthraquinone.

Nous avons par la suite réalisé le greffage avec 15 équivalents molaires de diazoanthraquinone synthétisé *via* la méthode 2 en ajoutant l'étape de dispersion supplémentaire du buckypaper dans la NMP, suivi d'un lavage. Les piles boutons ont été cyclées à courant constant de 10 μA et 100 μA . Le courant a été augmenté dans ce cas, car la quantité d'espèces électroactives est bien plus importante dans le cas de 15eq. Les résultats électrochimiques de ces nanotubes greffés avec 15 équivalents et ceux greffés précédemment avec 3 équivalents sont comparés sur la Figure II.33.

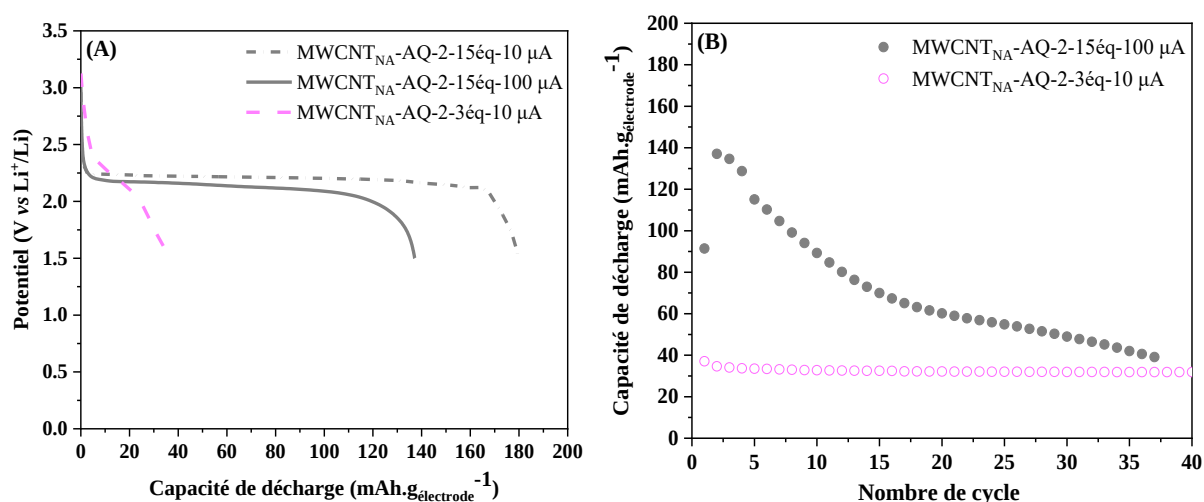


Figure II.33(A) Profils de première décharge et (B) évolution de la capacité de décharge en cyclage, à 10 μ A et 100 μ A, des nanotubes greffés avec 3 et 15 éq de diazonium synthétisé à partir de la méthode 2.

Quel que soit le régime de cyclage, le greffage avec 15 équivalents molaires de diazoanthraquinone a permis d'obtenir une capacité bien supérieure à celle obtenue pour les nanotubes greffés avec 3 équivalents. En revanche, la tenue en cyclage reste limitée puisque 42 % de la capacité initiale sont restitués après 20 cycles. Il apparaît que l'étape de dispersion supplémentaire a eu l'effet recherché dans le cas du greffage de 3 équivalents, puisqu'aucune coloration brune de l'électrolyte n'est observée après démontage de la pile MWCNT_{NA}-AQ-2-3éq, comme montré sur la Figure II.34. En revanche, une coloration brune de l'électrolyte est observée ainsi qu'une forte solubilisation de la matière active qui a réagi avec le lithium, dans le cas de la pile MWCNT_{NA}-AQ-2-15éq (Figure II.34). Ces observations semblent indiquer que l'étape de dispersion supplémentaire n'est pas suffisante dans le cas du greffage de 15 équivalents.



Figure II.34 Photos des composants, notamment de l'électrolyte, de deux piles bouton MWCNT_{NA}-AQ-2-3éq et MWCNT_{NA}-AQ-2-15éq démontées après cyclage.

En résumé, les résultats obtenus à partir du sel de diazonium synthétisé par la méthode 2 restent délicats à interpréter. En effet, l'utilisation du mélange HBF₄/NaNO₂ permet indéniablement l'intégration d'une quantité notable de molécules électroactives lors de la mise en présence avec les nanotubes de carbone. Néanmoins, le mécanisme exact de greffage reste incertain, et la présence de liaisons covalentes entre ces espèces électroactives et les nanotubes n'a pas pu

être confirmée. Il est à noter que seule cette méthode de synthèse a permis d'obtenir des capacités de décharge, lors des premiers cycles, significativement supérieures aux capacités obtenues pendant la thèse avec l'utilisation de NOBF_4 . Par manque de temps, cette stratégie n'a pas pu être poursuivie et étudiée en détail à la fin de la thèse. En revanche, l'étude de cette méthode de greffage pourrait être approfondie par la suite, notamment afin de comprendre les résultats de RMN ^1H , l'impact des réactifs sur le mécanisme de formation du sel de diazonium et la nature des produits formés à la surface des nanotubes de carbone.

Nous avons par la suite tenté le greffage de l'anthraquinone sur différents substrats carbonés. L'étude de ce greffage est détaillée dans la partie suivante.

II.6 Greffage de l'anthraquinone sur différents substrats carbonés

Afin d'étudier l'impact du support de greffage sur la quantité d'anthraquinone greffée ainsi que sur son activité électrochimique, nous avons fonctionnalisé deux autres substrats carbonés : des nanotubes SWCNT et d'une poudre de noir de carbone de type Ketjen Black® (KB). Les SWCNT ont été choisis pour essayer de réduire la quantité de carbone inactif et donc augmenter les capacités massiques des électrodes. Le KB est quant à lui composé de particules sphéroïdes à forte surface développée comme les nanotubes, et utilisé classiquement dans les batteries. Cette étude a également pour objectif la comparaison des performances électrochimiques de ces substrats avec les MWCNT utilisés précédemment.

Ces substrats ont été fonctionnalisés avec l'anthraquinone de la même façon que les MWCNT, tel que décrit dans la partie II.3.1. Les SWCNT ont été fonctionnalisés avec deux taux de greffages (3 éq et 15 éq), et utilisés en tant qu'électrode sous forme de buckypaper. Le noir de carbone a été fonctionnalisé avec un seul taux de greffage (3 éq). 2 mg de SWCNT ont ensuite été ajoutés à la poudre pour permettre l'obtention d'un buckypaper utilisable par la suite en tant qu'électrode. Les nanotubes greffés et non greffés ont été ensuite caractérisés par MEB, XPS et ATG.

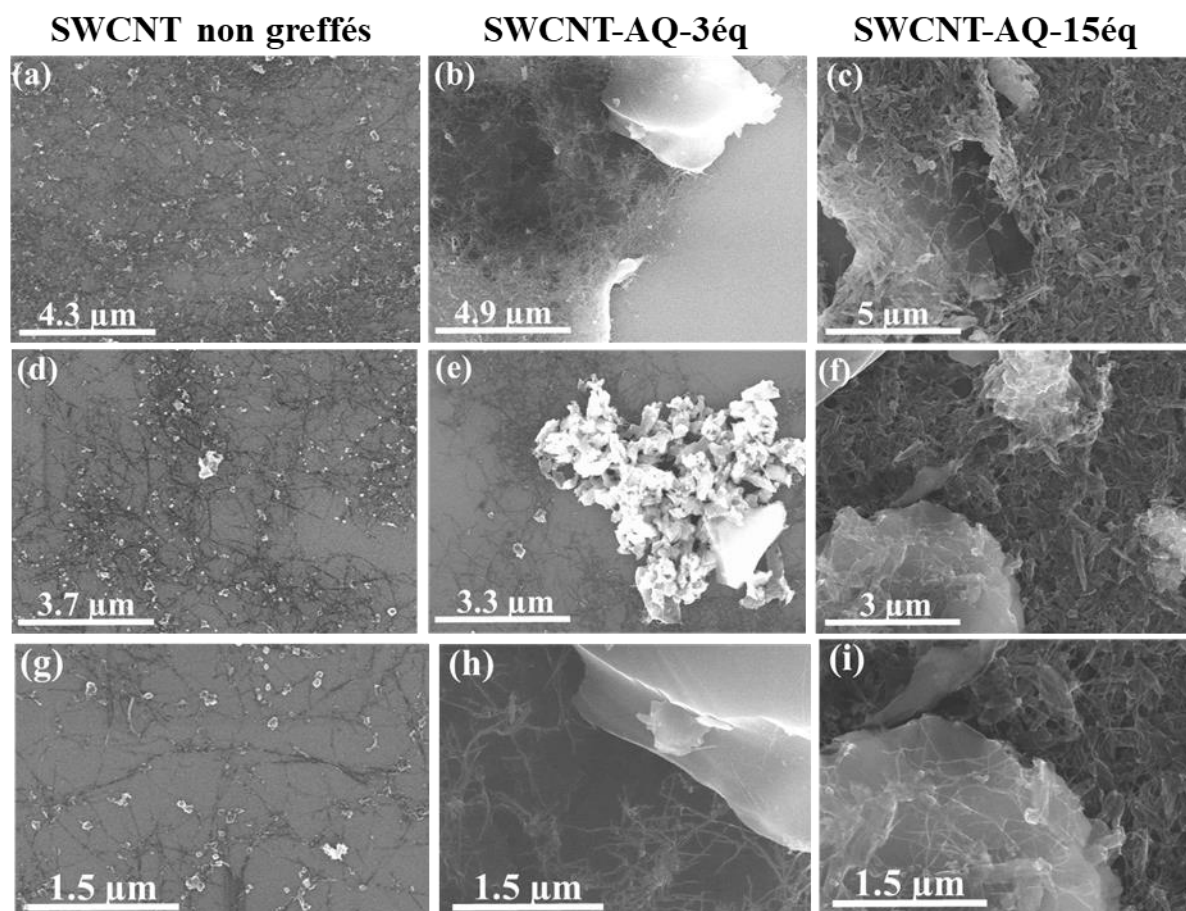
II.6.1 Observations par microscopie électronique à balayage (MEB)

Figure II.35 Images MEB des SWCNT non greffés (a,d et g) et greffés avec l'anthraquinone : SWCNT-AQ-3éq (b, e et h) et SWCNT-AQ-15éq (c, f et i).

Une différence notable de morphologie des nanotubes avant et après greffage est observée (Figure II.35 (a, b et c)). Après leur fonctionnalisation, les nanotubes semblent être complètement intégrés dans une matrice vraisemblablement organique, notamment lors du greffage de 15 équivalents.

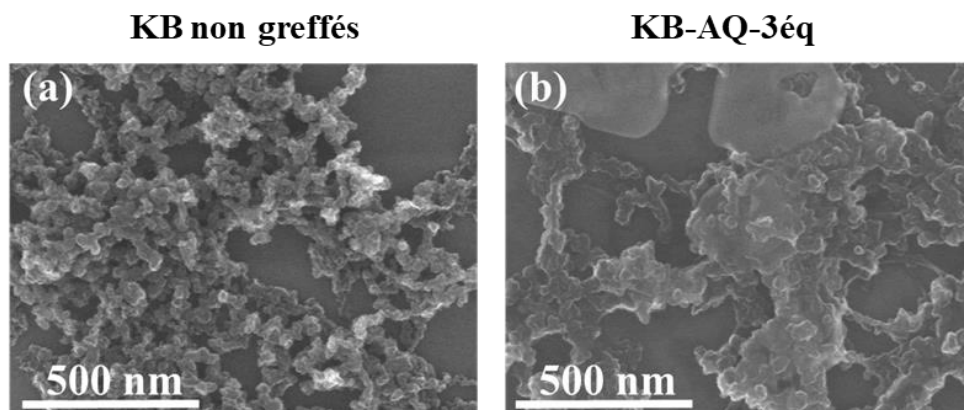


Figure II.36 Images MEB de la poudre de noir de carbone non greffée (a) et greffée avec l'anthraquinone : KB-AQ-3éq (b)

Contrairement aux nanotubes de carbone, le noir de carbone KB se présente sous forme d'une fine poudre constituée d'agrégats de particules sphéroïdales, comme présenté sur la Figure II.36 (a). Le greffage de l'anthraquinone sur la poudre de noir de carbone a également abouti à un changement de morphologie du noir de carbone de départ (Figure II.36 (b)), avec un dépôt visible de produit à la surface des particules de carbone.

II.6.2 Analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les spectres XPS de ces substrats greffés et non greffés sont très similaires à ceux obtenus pour les MWCNT. Les spectres XPS des SWCNT et du noir de carbone non greffés montrent que ces derniers sont composés de carbone et d'oxygène (Figure II.37). Mis à part ces deux éléments principaux, des traces de l'élément sodium sont observées dans le cas des SWCNT. Ces traces sont liées à la présence d'impuretés. Après leur fonctionnalisation, nous constatons l'apparition d'un pic correspond à l'azote (N 1s à 400 eV) et une augmentation du taux d'oxygène. Cette augmentation peut être attribuée à la présence de l'anthraquinone.

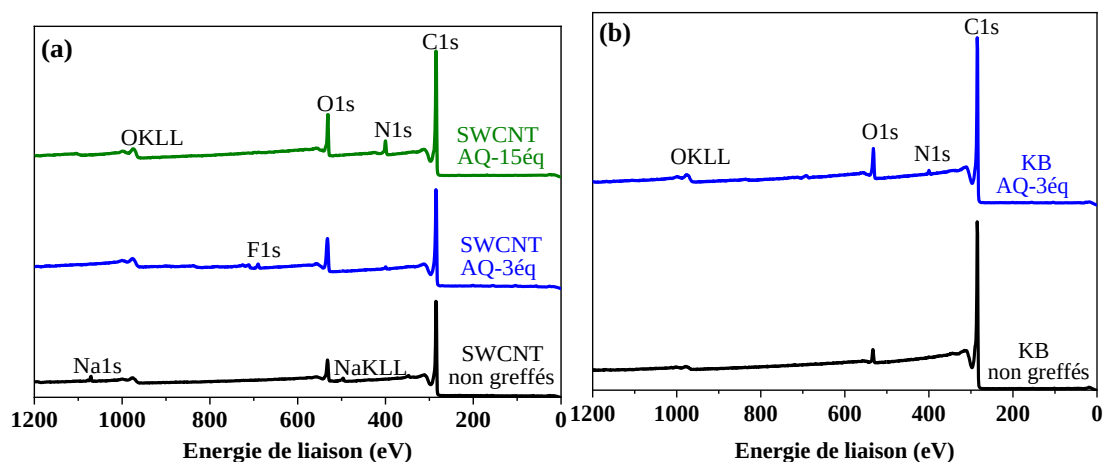


Figure II.37 Spectres XPS des nanotubes SWCNT (a) et du noir de carbone KB (b) avant et après greffage.

Les spectres XPS du C 1s permettent de confirmer la présence d'anthraquinone puisqu'une augmentation des groupements carbonyles C=O (environ à 288 eV) est observée après greffage, en particulier pour les nanotubes SWCNT-AQ-15éq (Figure II.38). De plus, le signal associé au C_{quinone} est observé à 285 eV et son intensité est augmentée avec la quantité d'anthraquinone greffée.

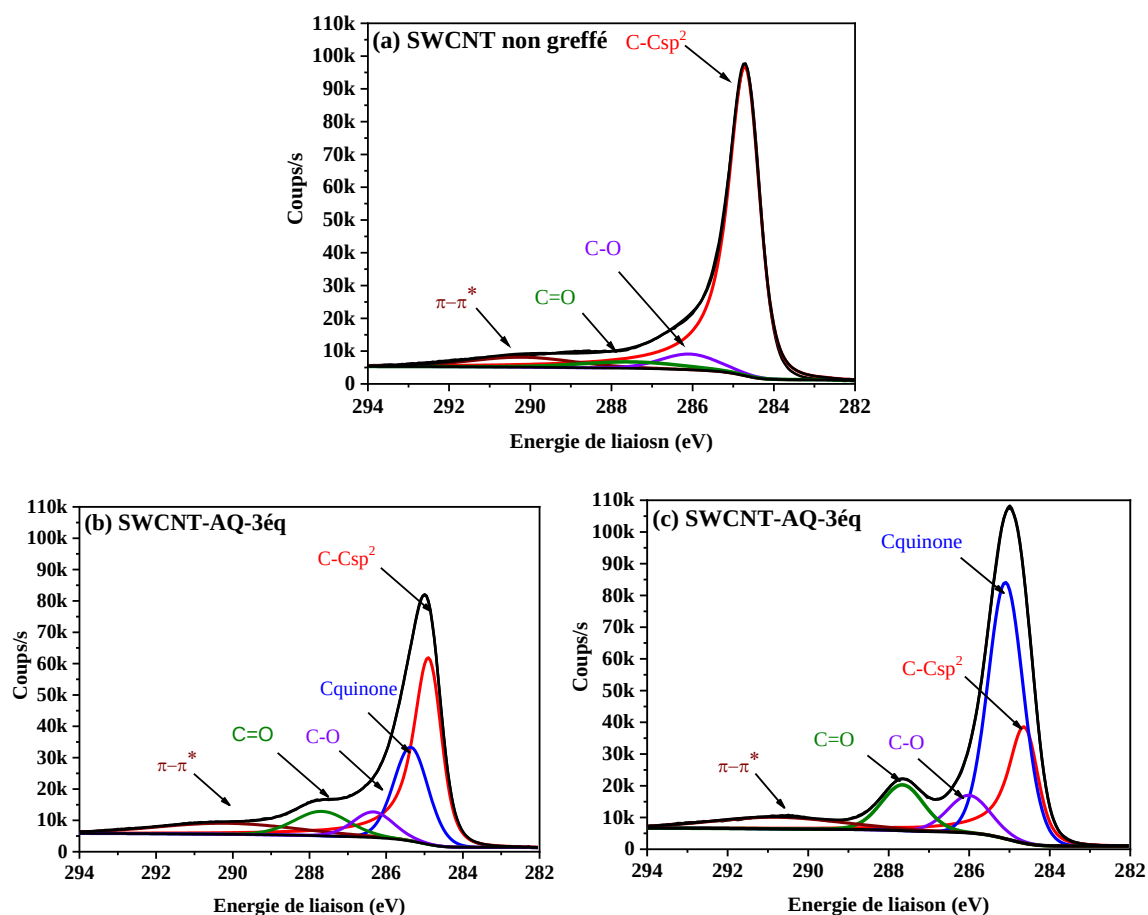


Figure II.38 Spectres XPS C 1s pour les nanotubes SWCNT non greffés (a) et greffés avec l'anthraquinone : SWCNT-AQ-3éq (b) et SWCNT-AQ-15éq (c).

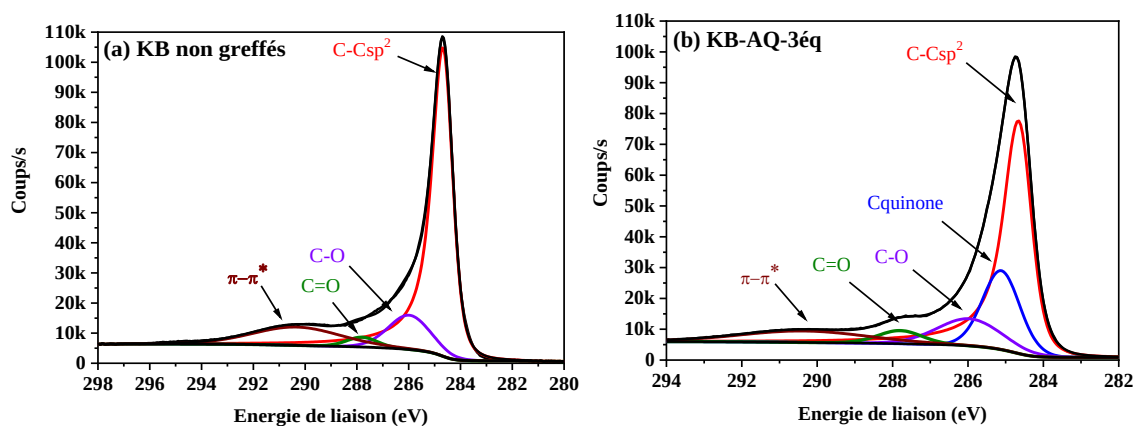


Figure II.39 Spectres XPS C 1s pour le noir de carbone KB non greffé (a) et greffé KB-AQ-3éq (b).

II.6.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques des SWCNT et KB (Figure II.40) avant et après greffage ont été réalisées, dans les mêmes conditions que décrites précédemment pour les MWCNT.

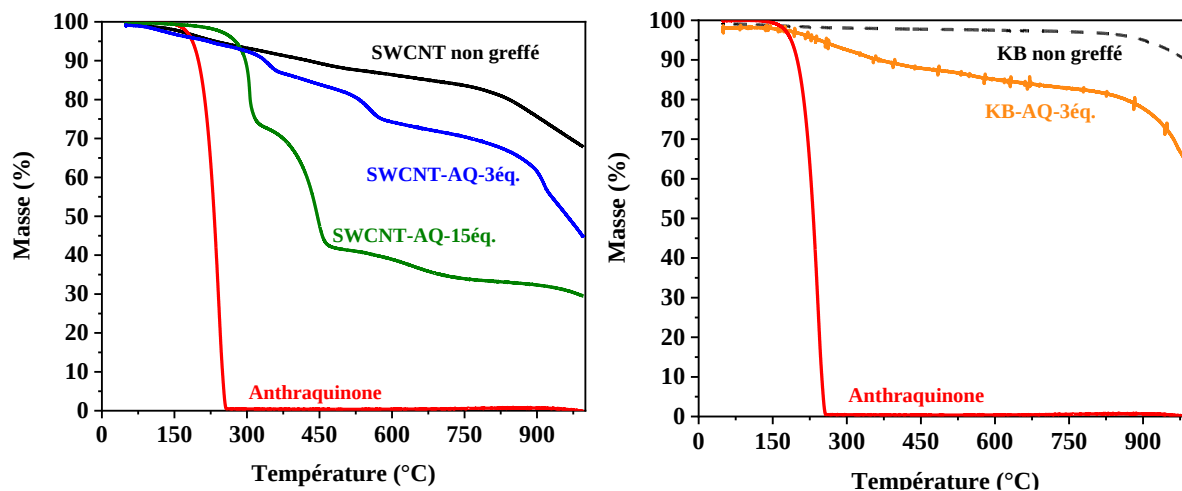


Figure II.40 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour l'anthraquinone (rouge), les nanotubes SWCNT non greffés (noir – train plein) et greffés : SWCNT-AQ-3eq (bleu) et SWCNT-AQ-15eq (vert) et le noir de carbone KB non greffé (noir – train pointillé) et greffé KB-AQ-3eq (orange)

À partir de ces analyses, les pourcentages massiques d'anthraquinone de chaque échantillon ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le Tableau II.9.

Anthraquinone greffée sur différents substrats carbonés	% massique d'anthraquinone
SWCNT-AQ-3eq	13%
SWCNT-AQ-15eq	50%
KB-AQ-3eq	14%

Tableau II.9 Estimation des pourcentages massiques d'anthraquinone greffée sur les différents substrats carbonés, déterminés par analyse thermogravimétrique.

Pour un taux de greffage donné (3eq), les substrats carbonés fonctionnalisés présentent un pourcentage massique d'anthraquinone de l'ordre de 13-14%. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour les MWCNT (31%, cf II.3.2).

Les nanotubes SWCNT-AQ-15eq présentent logiquement une plus grande quantité d'anthraquinone greffée que ceux greffés avec 3 équivalents, avec un pourcentage massique d'AQ de 50% contre 13% pour les nanotubes SWCNT-AQ-3eq.

II.6.4 Caractérisation électrochimique en pile bouton

Les performances électrochimiques des nanotubes et du noir de carbone greffés ont été testées dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure II.41.

Les nanotubes greffés présentent des capacités de décharge au premier cycle plus importantes que celles obtenues pour les nanotubes non greffés ($156 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ et $62 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, respectivement pour SWCNT-AQ-15éq et SWCNT-AQ-3éq, contre $27 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les nanotubes non greffés. La capacité des SWCNT est due aux groupements oxygénés générés sur les tubes lors de la purification, comme discuté dans la partie II.5.1. Les résultats obtenus pour les deux électrodes SWCNT-AQ-3éq et KB-AQ-3éq sont très similaires avec une capacité de l'ordre de $62 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$. Le greffage d'une grande quantité d'anthraquinone (5 équivalents molaires de diazonium) sur les SWCNT conduit à l'obtention d'une capacité de première décharge plus élevée ($156 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$), avec cependant une perte de capacité notable au cours des cycles suivants.

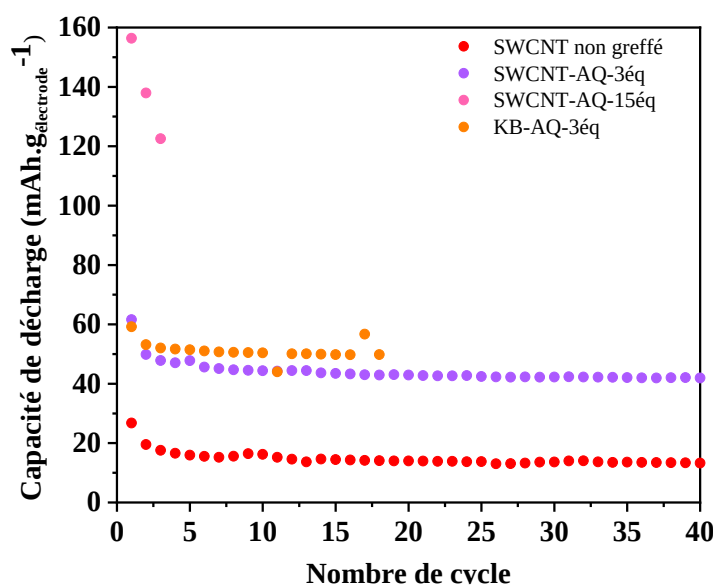


Figure II.41 Evolution de la capacité en cyclage des différentes électrodes de carbones greffés et non greffés à $10 \mu\text{A}$.

Les pourcentages massiques d'AQ estimés à partir de différentes techniques sont présentés dans le Tableau II.10.

Anthraquinone greffée sur différents substrats carbonés	% massique maximal d'AQ	% massique d'AQ	
		ATG	Electrochimie
SWCNT-AQ-3éq	98,1%	13%	13%
SWCNT-AQ-15éq	99,5%	50%	50%
KB-AQ-3éq	98,1%	14%	13%

Tableau II.10 Estimation des pourcentages massiques d'anthraquinone greffée sur différents substrats carbonés, déterminés par analyse thermogravimétrique et par électrochimie.

Les résultats obtenus par ATG sont en bon accord avec les estimations issues des tests électrochimiques pour un même échantillon. Nous constatons également que le greffage d'une quantité plus importante d'anthraquinone se traduit bien par une augmentation des pourcentages d'anthraquinone greffée. En effet, le pourcentage massique d'AQ estimé pour les nanotubes SWCNT-AQ-3éq est d'environ 13%, contre 50% pour les nanotubes SWCNT-AQ-

15éq. Les deux échantillons SWCNT-AQ-3éq et KB-AQ-3éq présentent des résultats très similaires. A l'issue de cette étude, et comme déjà discuté dans la section II.5.1, nous avons pu conclure qu'il n'y avait pas d'impact du changement des supports de greffage sur la quantité de greffage, puisque le taux de greffage reste faible quel que soit le support carboné fonctionnalisé.

Afin de contourner les limitations observées lors du greffage chimique, le greffage électrochimique a été envisagé dans un second temps, notamment pour tenter de contrôler la quantité de matière active greffée. Cette approche est détaillée dans le paragraphe suivant.

II.7 Fonctionnalisation d'électrodes de carbone par réduction électrochimique du tétrafluoroborate d'anthraquinonediazonium

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la réduction du diazonium par voie électrochimique a été largement étudiée dans la littérature. Cette approche de greffage a été envisagée dans un second temps en parallèle des activités de greffage chimique, pour tenter de contrôler la quantité de matière active greffée. Dans une première partie, l'électrogreffage du sel de diazonium a été étudié sur une électrode de carbone vitreux puis nous nous sommes ensuite intéressés au greffage des nanotubes de carbone.

II.7.1 Etude de l'électrogreffage sur carbone vitreux

Dans un premier temps, le greffage de l'anthraquinone a été étudié sur une électrode de carbone vitreux afin de vérifier l'efficacité du greffage, de déterminer le potentiel de réduction de l'ion diazonium ainsi que le taux de greffage. Le montage électrochimique utilisé est une cellule à trois électrodes composée d'une électrode de référence du type Ag/AgNO₃, d'une contre électrode de platine et d'une électrode de travail de carbone vitreux. Le greffage se fait en immergeant les électrodes dans une solution d'acétonitrile contenant un sel de lithium (0,1 mol.L⁻¹) et le sel de diazoanthraquinone (10⁻³ mol.L⁻¹). Le protocole expérimental de réalisation de ce greffage est détaillé dans le chapitre V.2.2.

Afin de réaliser l'électrogreffage, l'acétonitrile est choisi comme solvant en raison de sa fenêtre électrochimique suffisamment large ainsi que la bonne solubilité du sel de diazonium. Différents sels de lithium, tels que le LiTFSI, le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄) et le perchlorate de lithium (LiClO₄) dissous à 0,1 mol.L⁻¹, ont été testés.

Le greffage a été réalisé par voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹, et les résultats sont présentés sur la Figure II.42.

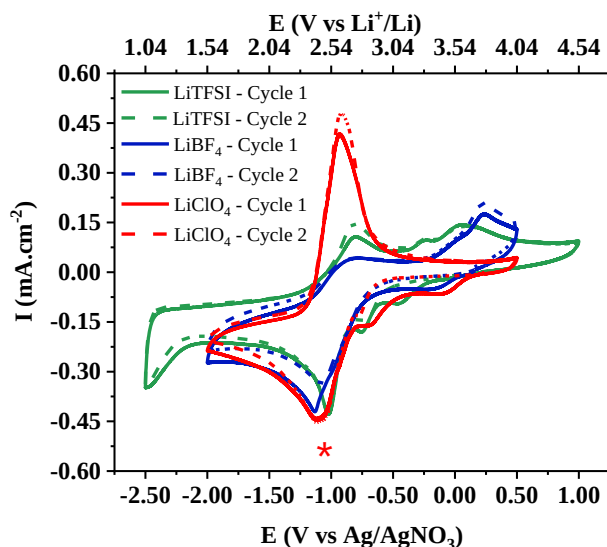


Figure II.42 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s^{-1} lors du greffage de l'anthraquinone sur une électrode de carbone vitreux dans un électrolyte à base de LiTFSI (vert), LiBF₄ (bleu) et LiClO₄ (rouge).

Dans le cas de l'électrolyte à base de LiClO₄, un pic de réduction attribué à la réduction du cation diazonium en radical aryle apparaît au 1^{er} cycle à $-0,08 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$. Cette valeur est très proche de celles reportées dans la littérature (valeurs comprises entre $-0,02$ et $0,1 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$).^[26-29] Ce pic disparaît totalement dès le second cycle, ce qui est connu pour les processus d'électrogreffage.^[28-31] Un autre pic apparaît également au 1^{er} cycle à $-0,6 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$, qui a été attribué dans la littérature à un second pic de réduction du sel à la surface de l'électrode déjà recouvert d'un film.^[28, 31-32] Nous observons également une vague redox centrée à environ $-1,1 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ avec une différence de potentiel de $0,14 \text{ V}$ entre le pic d'oxydation et celui de réduction, ce qui est conforme aux données rapportées dans la littérature pour l'activité électrochimique de l'anthraquinone (soit $\sim 2,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$).^[27-28, 33]

Dans le cas des sels LiTFSI et LiBF₄, la courbe de voltammétrie cyclique diffère légèrement. Contrairement à ce qui est observé pour LiClO₄, les pics de réduction de l'AQ ne semblent pas réversibles pour ces deux autres sels.

A l'issue de ces résultats, nous pouvons constater que la nature du sel a clairement un effet sur la nature de l'espèce greffée et son activité électrochimique. Il est possible que la nature du sel d'électrolyte influence la réduction du sel de diazonium dans un milieu LiTFSI ou LiBF₄, ou modifie la nature du produit greffé à la surface du carbone.^[24] Par conséquent, notre choix s'est porté sur l'électrolyte à base LiClO₄ dissous dans l'acétonitrile pour la suite des essais d'électrogreffage.

Après avoir choisi le meilleur électrolyte, dans lequel nous réalisons la réaction de greffage, nous avons cherché à étudier l'influence du nombre de cycles sur la quantité d'anthraquinone greffée en réalisant 2, 5, 10 et 20 cycles d'électrogreffage. Le protocole de greffage de

l'anthraquinone sur l'électrode de carbone vitreux par voie électrochimique est présenté sur la Figure II.43.

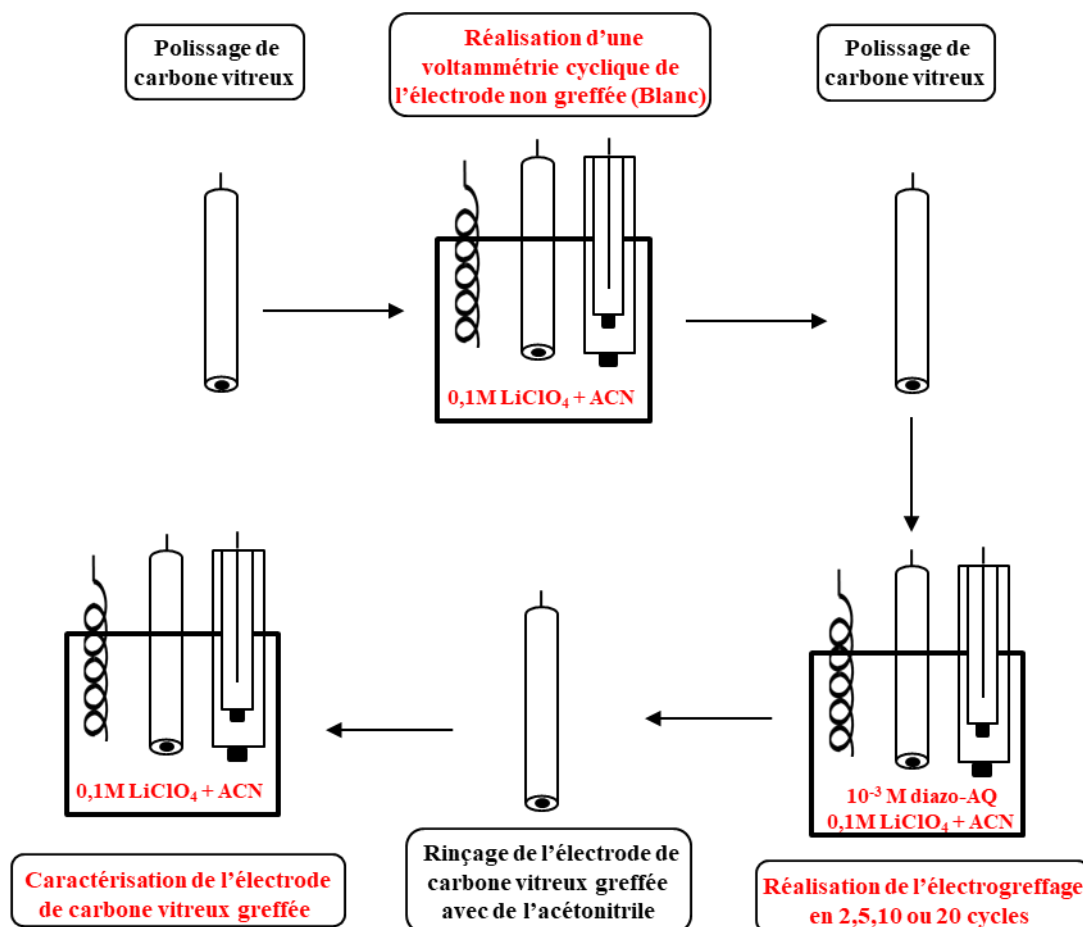


Figure II.43 Schéma représentatif du protocole de greffage de l'anthraquinone et de caractérisation sur l'électrode de carbone vitreux

Les voltammétries cycliques enregistrées lors de l'électrogreffage sont présentées sur la Figure II.44.

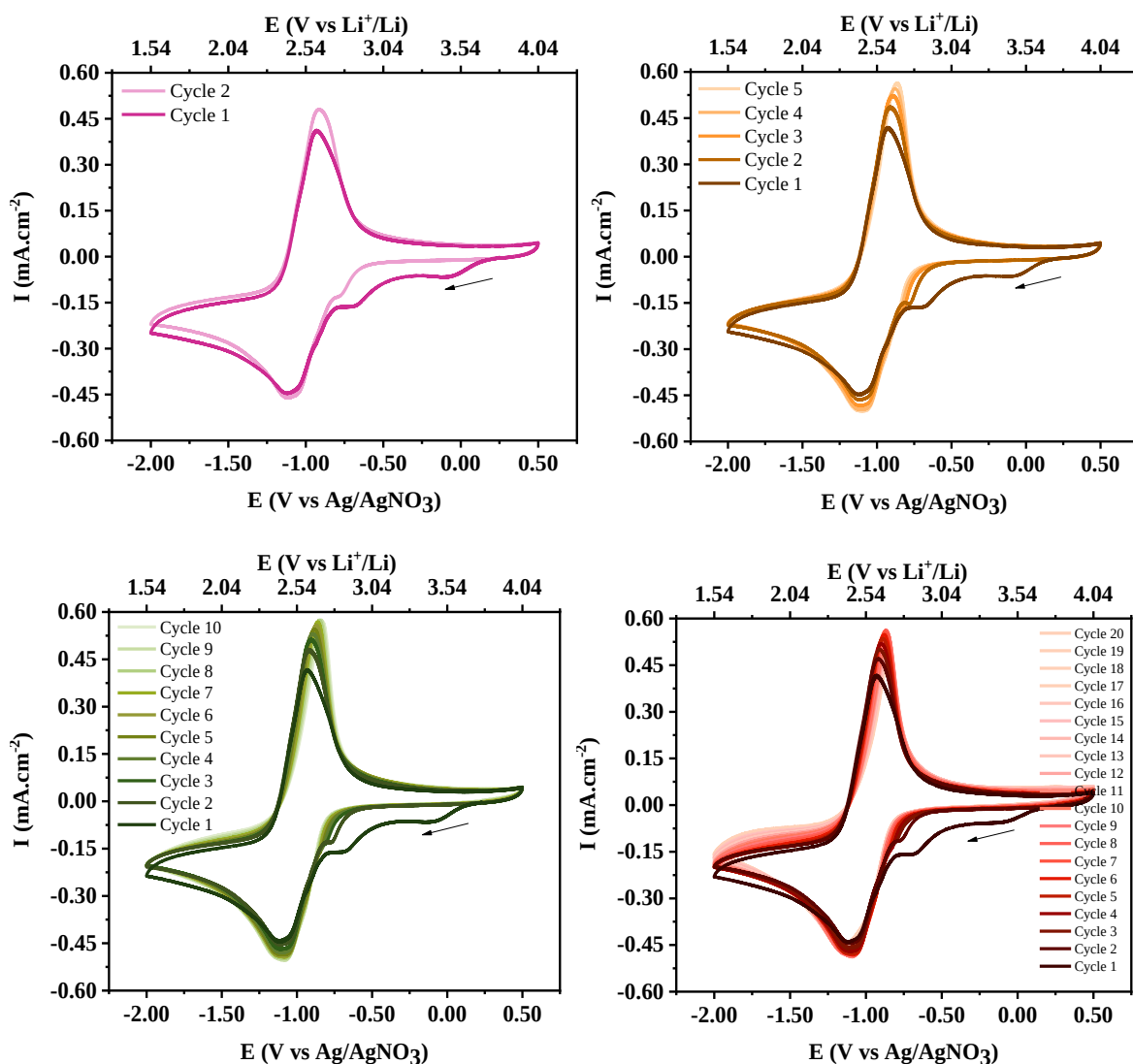


Figure II.44 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s^{-1} lors de l'électrogreffage de l'anthraquinone sur une électrode de carbone vitreux en 2 cycles (rose), 5 cycles (orange), 10 cycles (vert) et 20 cycles (rouge).

Pour chacun des greffages, les pics associés à l'électrogreffage du sel de diazonium, tels que décrits plus haut, sont bien visibles entre 0 et $-0,75 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$. Lors de ces cycles de greffage, les résultats de voltammétrie cyclique montrent également une augmentation progressive de l'intensité de la vague redox associée à l'activité électrochimique de l'anthraquinone, ce qui est attribué à une augmentation de la quantité d'anthraquinone attachée à la surface de l'électrode lorsque le nombre de cycles augmente.^[27-28, 30-31]

Une fois greffée, l'électrode de carbone vitreux a été caractérisée par voltammétrie cyclique afin d'évaluer l'activité électrochimique de l'électrode greffée, dans un électrolyte ne contenant plus de sel de diazonium en solution. Pour cela, l'électrode de carbone vitreux a été récupérée après greffage, rincée à l'acétonitrile puis immergée dans une solution de l'acétonitrile contenant du LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). La caractérisation de cette électrode greffée a ensuite été réalisée par balayage de potentiel entre -2 et $0,5 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les résultats de voltammétrie cyclique sont présentés sur la Figure II.45.

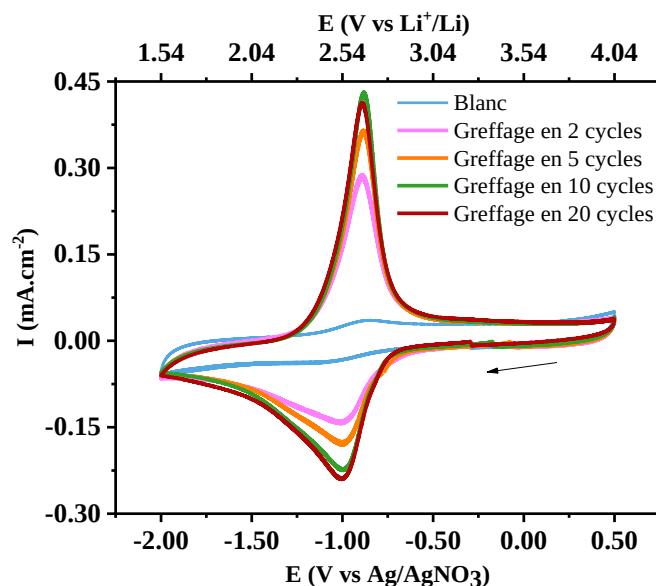


Figure II.45 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s⁻¹ de l'électrode de carbone vitreux non modifiée (bleu) et greffée en 2 cycles (rose), 5 cycles (orange), 10 cycles (vert) et 20 cycles (rouge).

En se basant sur ces résultats, nous remarquons que la quantité de matière greffée augmente avec le nombre de cycles d'électrogreffage, puisque la vague redox centrée sur -1 V vs Ag/AgNO₃ associée à l'activité de l'AQ augmente avec le nombre de cycles, que ce soit en terme de courant maximum I_{pic} ainsi qu'en terme de capacité échangée (aire sous la courbe). Ces résultats ont également permis d'estimer la concentration surfacique $\Gamma_{surface}$ de groupements anthraquinones greffés sur le carbone vitreux, dont les valeurs sont présentées dans le Tableau II.11. Les concentrations surfaciques $\Gamma_{surface}$ des groupements anthraquinone ont été estimées d'après le calcul suivant^[34-35] :

$$\Gamma_{surface} = \frac{Q}{n \times F \times A}$$

Avec Q la charge électrique en coulomb déterminée à partir de l'intégration de l'aire du pic de réduction, F la constante de Faraday (96486 C.mol⁻¹), A l'aire de l'électrode de carbone vitreux (0,07 cm²) et n le nombre d'électrons échangés (n = 2). L'anthraquinone possède deux fonctions carbonyles permettant l'échange de deux électrons par molécule.

	Greffage en 2 cycles	Greffage en 5 cycles	Greffage en 10 cycles	Greffage en 20 cycles
$\Gamma_{surface}$ (mol.cm ⁻²)	$2,7 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-9}$

Tableau II.11 Estimation des concentrations surfaciques après la réalisation de greffage en 2, 5, 10 et 20 cycles.

Les valeurs obtenues sont très proches de celles reportées à la littérature (valeurs comprises entre $2,5 \times 10^{-10}$ et $6,2 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²).^[28, 36-37] Ces valeurs sont supérieures à la valeur théorique de la concentration surfacique pour une monocouche compacte de groupements anthraquinone ($3,45 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²).^[38] Ces résultats indiquent donc la formation de multicouches (8, 10, 12 et 13 couches correspondants respectivement aux greffages en 2, 5, 10

et 20 cycles). Nous constatons, au travers de cette étude, que le nombre de cycles effectués lors de l'électrogreffage a un effet sur la quantité d'anthraquinone greffée, ce qui est en accord avec la littérature.^[28, 36-37]

Nous avons par la suite cherché à mieux comprendre l'impact du nombre de cycle sur le taux de greffage en réalisant le greffage de manière successive. Après avoir donc fait un cycle de greffage, nous avons rincé l'électrode à l'acétonitrile puis l'avons immergée dans une solution de l'acétonitrile contenant du LiClO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) afin de la caractériser. Cette procédure a été répétée pendant 10 cycles successifs. Le protocole de ce greffage successif est présenté sur la Figure II.46.

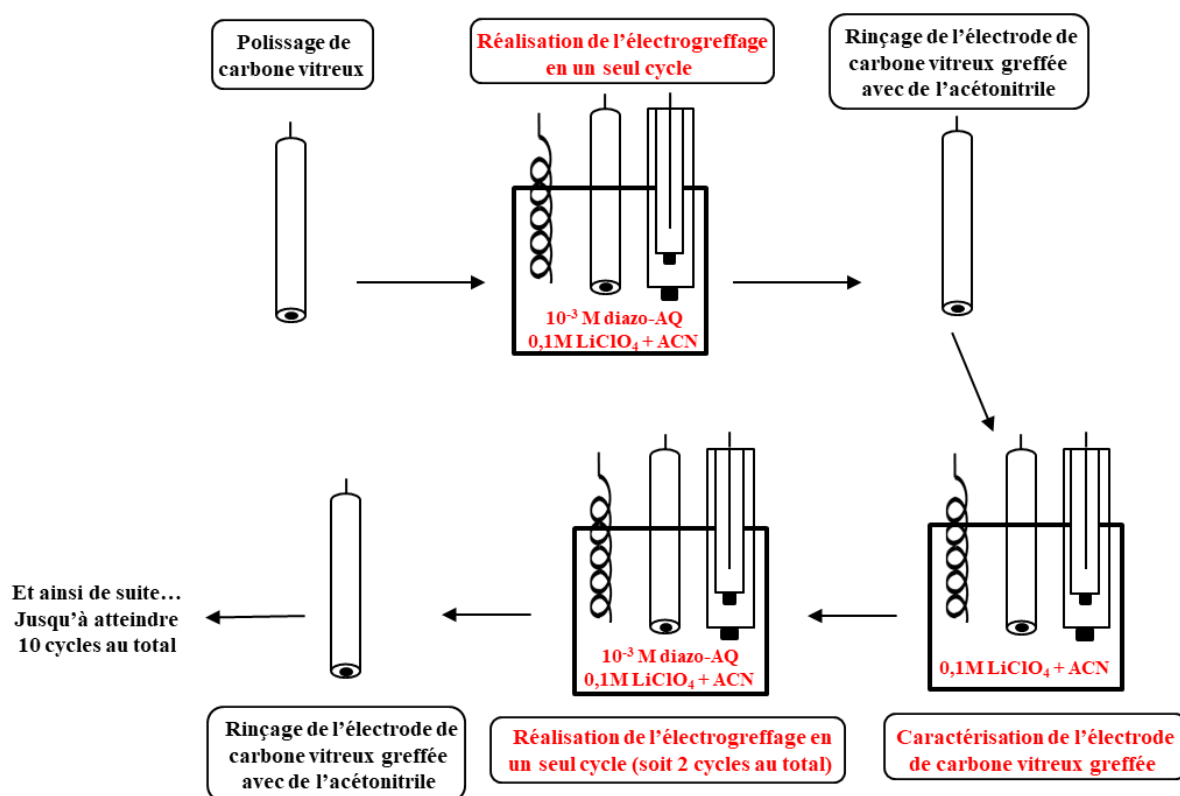


Figure II.46 Schéma représentatif du protocole de greffage successif de l'anthraquinone sur l'électrode de carbone vitreux.

Les concentrations surfaciques ont été estimées de la même façon que décrite précédemment. La comparaison des concentrations surfaciques obtenues après la réalisation des greffages successifs et sur plusieurs cycles est présentée sur la Figure II.47.

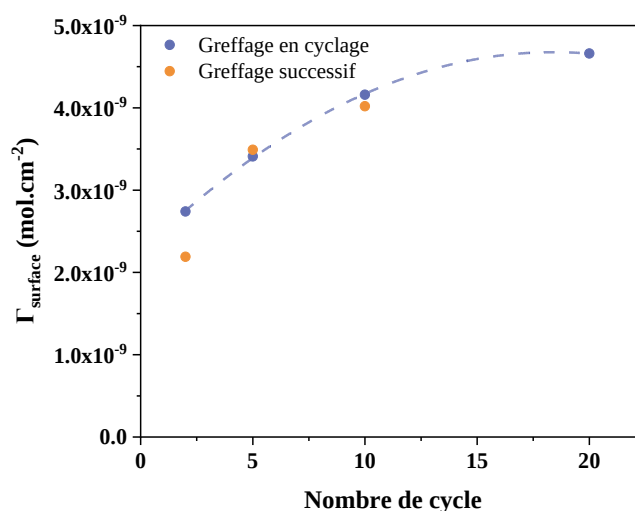


Figure II.47 Comparaison des concentrations surfaciques obtenues après la réalisation du greffage successif et du greffage sur plusieurs cycles.

Pour les deux méthodes de greffage, les résultats obtenus semblent relativement comparables. Dans le cas du greffage successif, nous constatons qu'à partir le 20^{ème} cycle, le taux de greffage atteint un plateau, soit un maximum de molécules d'anthraquinone greffées sur le carbone vitreux (correspondant à environ $4,6 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, soit une densité d'environ 28 molécules/nm²). L'épaisseur de la couche correspondant au greffage en 20 cycles a été estimée en multipliant la densité (28 molécules/nm²) par le volume d'une molécule d'anthraquinone (264 Å³). Ce dernier a été calculé à partir de la masse volumique de l'AQ (1,31 g.cm⁻³), la masse molaire de l'AQ (208,22 g.mol⁻¹) et le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). L'épaisseur ainsi déterminée est d'environ 7 nm. Le greffage sur l'électrode de carbone vitreux s'est donc révélé assez efficace quel que soit le protocole de greffage réalisé.

Après avoir effectué avec succès l'électrogreffage de l'anthraquinone sur l'électrode de carbone vitreux, nous nous sommes intéressés à d'autres électrodes carbonées, l'objectif étant de fonctionnaliser électrochimiquement d'autres électrodes carbonées, notamment des nanotubes de carbone, afin de les tester en piles bouton. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

II.7.2 Fonctionnalisation d'autres électrodes de carbone

Afin d'étudier le comportement des électrodes de carbone greffées par électrochimie en piles bouton, nous nous sommes intéressés à l'électrogreffage sur d'autres supports carbonés.

Nous avons tout d'abord tenté le greffage sur des nanotubes de carbone, afin de comparer les résultats à ceux obtenus par greffage chimique (voir II.3.2). Pour cela, une électrode a été préparée à partir des nanotubes MWCNT_{NC} (Nanocyl) en les déposant sur une grille

d'aluminium (Figure II.48), par simple filtration d'une dispersion de nanotubes dans la NMP à travers une membrane PTFE placée sous une grille d'aluminium.

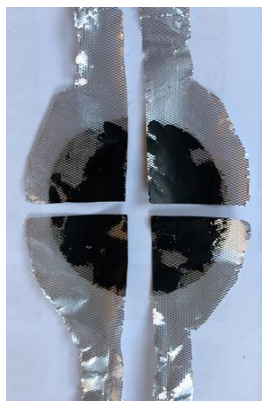


Figure II.48 Photographie de l'électrode de nanotubes déposés sur une grille d'aluminium.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé cette électrode non greffée (blanc) par voltammétrie cyclique (Figure II.49). La forme de la courbe de voltammétrie cyclique obtenue n'était pas satisfaisante, ce qui a été attribué à un problème d'adhésion des nanotubes sur aluminium, et/ou au mauvais contact entre les tubes/la grille.

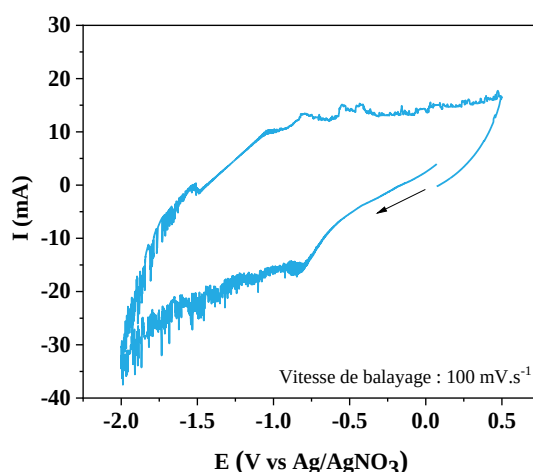


Figure II.49 Voltammétrie cyclique enregistrée à 100 mV.s^{-1} pour l'électrode de MWCNT sur grille d'aluminium non greffée.

Afin de pallier ce problème, nous avons étudié une autre électrode à base d'aluminium et de nanotubes, préparée par l'équipe de Jean Dijon du CEA-LITEN de Grenoble.^[39] Le support de greffage utilisé est composé de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un feuillard d'aluminium et synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur. Le mode de croissance de ces nanotubes permet de les faire croître de manière unidirectionnelle pour former un tapis dense de nanotubes (Figure II.50). Cette électrode est composée de nanotubes multiparois, d'un diamètre de l'ordre de 3,3 nm, d'une longueur de 180 μm ainsi que d'une forte surface développée ($560 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).^[39]

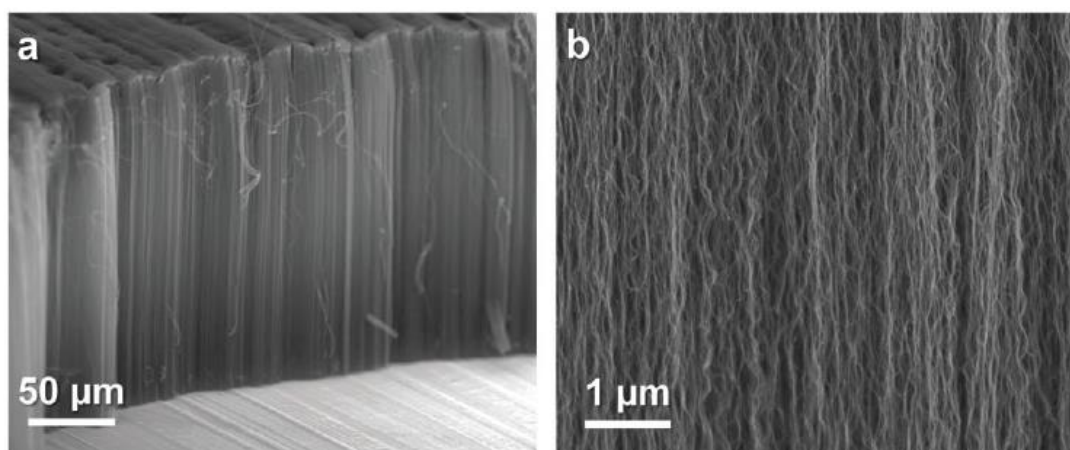
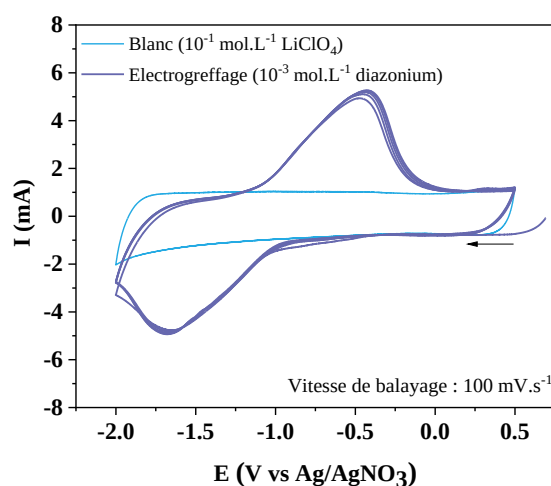


Figure II.50 Images MEB des nanotubes VACNT sur aluminium [39]

Le greffage de l'anthraquinone sur cette électrode a été réalisé, tout comme sur l'électrode de carbone vitreux, par un balayage en potentiel entre 0,5 et -2 V vs Ag/AgNO₃ à une vitesse de 100 mV.s⁻¹. Comme pour le carbone vitreux, le greffage a été réalisé dans une solution composée de LiClO₄ (10⁻¹ mol.L⁻¹) et du sel de diazoanthraquinone (10⁻³ mol.L⁻¹) dissous dans l'acétonitrile. Les résultats de voltammétrie cyclique enregistrés lors de l'électrogreffage sont présentés sur la Figure II.51.

Figure II.51 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s⁻¹ avant greffage (blanc) et lors de l'électrogreffage de l'anthraquinone sur l'électrode de nanotubes verticalement alignés en 5 cycles.

La réponse du carbone non greffé (blanc) présente une forme presque rectangulaire. Cette forme est caractéristique d'un comportement capacitif qui s'explique par la grande surface développée de l'électrode, qui se comporte comme une capacité.^[40-41] La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée lors de l'électrogreffage de l'anthraquinone sur les nanotubes ne présente pas clairement de pic(s) associés à la réduction du sel de diazonium, comme observé pour le carbone vitreux. Cela peut être dû à la forte contribution capacitive des nanotubes, qui peut masquer le pic de réduction du sel de diazonium. Néanmoins, les pics de réduction et d'oxydation de l'anthraquinone sont bien observés autour de -1 V vs Ag/AgNO₃,

même si l'écart entre les pics de réduction et d'oxydation est bien supérieur à celui mesuré sur carbone vitreux (de $\sim 1,2$ V contre $\sim 0,2$ V mesuré sur carbone vitreux).

Afin d'évaluer l'activité électrochimique de l'électrode greffée dans un électrolyte ne contenant plus de sel de diazonium en solution, l'électrode a été récupérée après greffage et rincée à l'acétonitrile. Malheureusement, nous n'avons pas pu caractériser l'électrode greffée après rincage puisque les nanotubes se sont détachés du support lors de lavage avec l'acétonitrile.

Nous avons par la suite tenté de réaliser le greffage sur une électrode commerciale de carbone activé enduite sur un feuillard d'aluminium, de la même manière que les deux électrodes précédentes. Nous avons également utilisé le carbone activé en tant que contre électrode afin de s'assurer que la densité de courant traversant l'électrode de travail ne soit pas limitée par la surface active de la contre électrode. Afin de faciliter la préparation du montage et le positionnement de ces deux électrodes de dimension conséquente dans la cellule électrochimique, les deux électrodes ont été séparées par une membrane poreuse de type Celgard® (Figure II.52).

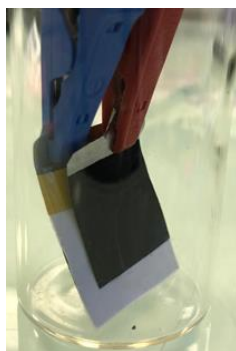


Figure II.52 Photographie des deux électrodes de carbone activé, séparées par une couche de séparateur Celgard®.

La courbe de voltammétrie cyclique obtenue lors du greffage est identique au blanc, comme montré sur la Figure II.53. Dans cette configuration, les pics de réduction et d'oxydation de l'anthraquinone ne sont pas observés. Nous avons cherché à comprendre les limitations du greffage dans cette configuration, en faisant varier plusieurs paramètres : la concentration en sel de lithium, la vitesse de balayage ou encore la concentration en diazonium.

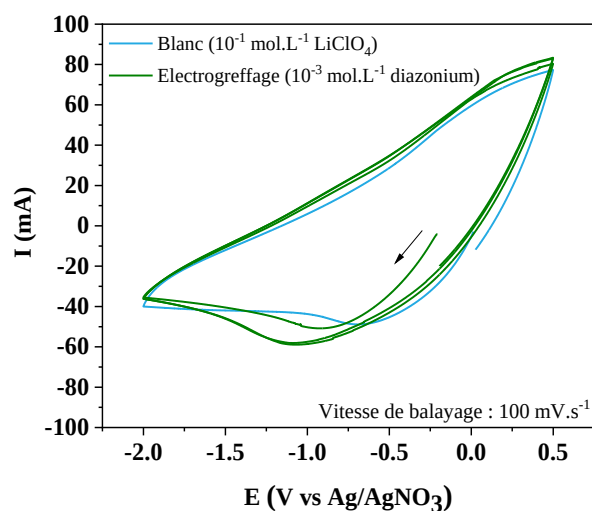


Figure II.53 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s⁻¹ pour l'électrode de carbone activé avant greffage (bleu) et lors de l'électrogreffage de l'anthraquinone en 3 cycles (vert).

Il apparaît que l'augmentation de la concentration en sel de lithium ainsi qu'en sel de diazonium n'influe pas le greffage de l'électrode de carbone activé, y compris à des vitesses de balayage bien plus faible (jusqu'à 1 mV.s⁻¹). En effet, les courbes de voltammétrie cyclique obtenues lors du greffage de l'anthraquinone sont identiques au blanc, quelle que soit la concentration en sel, comme montré sur la Figure II.54.

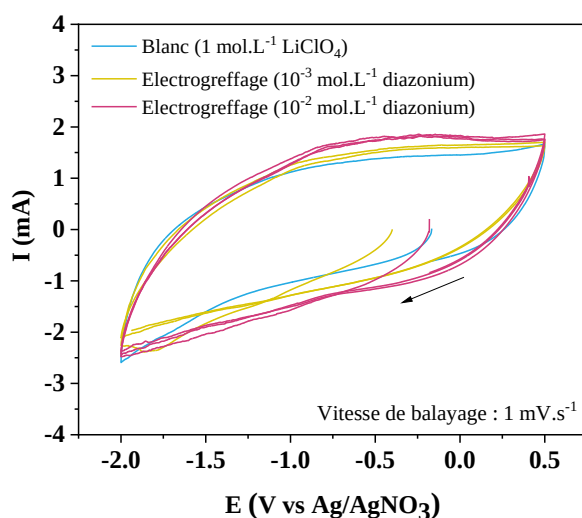


Figure II.54 Influence de la concentration en sel de perchlorate de lithium et en sel de diazonium.

Pour résumer, le greffage électrochimique de l'anthraquinone sur l'électrode de carbone vitreux s'est révélé assez efficace, avec des taux de greffage qui sont en bon accord avec les données de la littérature. L'augmentation du nombre de cycles permet d'augmenter la quantité d'anthraquinone greffée. L'électrode de nanotubes verticalement alignés a également pu être greffée. Malheureusement, cette électrode n'a pas pu être caractérisée après greffage puisque les nanotubes se sont détachés du support. Pour cela, des essais sur d'autres supports carbonés ont été réalisés. Ces essais se sont révélés infructueux soit en raison de problèmes liés aux

supports carbonés (contact, tenue mécanique), soit en raison de l'absence de greffage, y compris à des vitesses de balayage faibles.

II.8 Conclusions

Le greffage covalent de l'antraquinone sur les nanotubes de carbone par réduction chimique du sel de diazonium a été réalisé en suivant une méthode développée au LICSEN en 2016. La caractérisation des nanotubes greffés à partir des différentes techniques (MEB et XPS) a permis de confirmer le greffage d'antraquinone sur la surface des nanotubes. D'autres caractérisations, telles que l'ATG et l'électrochimie ont permis de déterminer les pourcentages massiques d'antraquinone greffée. Les résultats de ces différentes caractérisations ne sont pas toujours en accord, ce qui rend difficile leur interprétation et ne permet pas de donner une conclusion claire quant à l'efficacité du greffage.

Une étude visant à mieux comprendre le fonctionnement du greffage et à déterminer la quantité d'antraquinone greffée et non greffée, a été menée en changeant plusieurs paramètres, tels que l'agent réducteur et le nombre de greffage. Il ressort de cette étude que le taux de greffage reste faible quel que soit la nature de l'agent réducteur utilisé lors du greffage ou encore le nombre de greffage réalisé.

Une étude plus poussée a été réalisée dans le but de comprendre l'origine du faible taux de greffage observé. Différents paramètres ont été étudiés, tels que le changement du grade de nanotubes de carbone ou la pureté du produit de départ. Au bilan, le taux de greffage ainsi que les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés ne semblent pas affectées par ces paramètres.

Nous avons par la suite tenté à étudier l'impact de la modification de la méthode de préparation du diazonium sur le greffage. La synthèse du diazoanthraquinone a été réalisée en milieu aqueux à partir de HBF_4 et NaNO_2 (méthode 2). Cette méthode de synthèse a abouti à la formation du diazonium souhaité, mais ce dernier n'est pas pur puisque un sous-produit a été observé dans le mélange et n'a pas été identifié à ce jour. L'utilisation de cette méthode a abouti à l'obtention de capacité de décharge, lors des premiers cycles, supérieures à celles obtenues avec l'utilisation de NOBF_4 (méthode 1), ce qui traduit la présence d'une quantité bien supérieure d'espèces électroactives déposées à la surface des nanotubes de carbone. En revanche, une chute rapide et sévère de la capacité est observée, expliquée par une dissolution (partielle ou complète) de la matière active dans l'électrolyte. C'est pourquoi une étape de dispersion supplémentaire a été réalisée en redispersant les nanotubes après greffage dans la NMP, afin d'éliminer les molécules d'antraquinone (ou dérivé) non greffées de manière covalente aux tubes. Cette étape s'est avérée efficace dans le cas de greffage de 3 équivalents,

même si cela a eu pour conséquence d'entraîner la quasi-totale disparition de la matière active présente à la surface des tubes. En revanche, cette étape de dispersion supplémentaire s'est avérée insuffisante dans le cas du greffage de 15 équivalents. En conclusion, le greffage chimique covalent reste donc très partiel avec cette seconde méthode, tout comme ce qui avait déjà été observé pour la méthode 1.

Afin de chercher une alternative au greffage chimique peu concluant, nous avons étudié le greffage électrochimique de l'anthraquinone sur différentes électrodes carbonées. Le greffage sur l'électrode de carbone vitreux s'est révélé assez efficace. Des essais de greffage sur d'autres supports carbonés ont été réalisés. En revanche, ces essais se sont révélés infructueux soit en raison de problèmes liés aux supports carbonés (contact, tenue mécanique), soit en raison de l'absence de greffage notable, y compris à faible vitesse de balayage.

II.9 Références

- [1] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Jousset, S. p. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6348-6354.
- [2] G. Charrier, A. Desrues, C. Barchasz, J. Leroy, R. Cornut, B. Jousset, S. Campidelli, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15036-15040.
- [3] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952-1958.
- [4] M. Kanungo, H. Lu, G. G. Malliaras, G. B. Blanchet, *Science* **2009**, *323*, 234-237.
- [5] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Vol. 111, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [6] K. Jensen, J. Bøgelund, P. Jackson, N. Jacobsen, R. Birkedal, P. Clausen, A. Saber, H. Wallin, U. Vogel, *Environmental project* **2015**, 80004-80002.
- [7] A. Jung, R. Graupner, L. Ley, A. Hirsch, *physica status solidi (b)* **2006**, *243*, 3217-3220.
- [8] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4570-4575.
- [9] A. Laforgue, T. Addou, D. Bélanger, *Langmuir* **2005**, *21*, 6855-6865.
- [10] F. Ferreira, W. Franceschi, B. Menezes, F. Brito, K. Lozano, A. Coutinho, L. Cividanés, G. Thim, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *410*, 267-277.
- [11] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, E. Sacher, *Carbon* **2008**, *46*, 196-205.
- [12] K. Papagelis, M. Kalyva, D. Tasis, J. Parthenios, A. Siokou, C. Galiotis, *physica status solidi (b)* **2007**, *244*, 4046-4050.
- [13] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. J. J. o. t. E. S. Alloin, **2013**, *160*, A430.
- [14] K. Zhang, C. Guo, Q. Zhao, Z. Niu, J. Chen, *Advanced Science* **2015**, *2*, 1500018.
- [15] M. Yao, S.-i. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *Materials Science and Engineering: B* **2012**, *177*, 483-487.
- [16] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 448-450.
- [17] W. Xu, A. Read, P. K. Koech, D. Hu, C. Wang, J. Xiao, A. B. Padmaperuma, G. L. Graff, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4032-4039.
- [18] G. Zeb, P. Viel, S. Palacin, X. T. Le, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50298-50305.
- [19] C. G. Heald, G. G. Wildgoose, L. Jiang, T. G. Jones, R. G. Compton, *Chemphyschem* **2004**, *5*, 1794-1799.
- [20] A. T. Masheter, G. G. Wildgoose, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3008-3014.
- [21] M. Pandurangappa, T. Ramakrishnappa, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1411-1419.
- [22] <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/>.
- [23] <https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/575/1846>.
- [24] A. Iordache, V. Maurel, J.-M. Mouesca, J. PÚcaut, L. Dubois, T. Gutel, *J. Power Sources* **2014**, *267*, 553-559.
- [25] Y. Liang, P. Zhang, S. Yang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 600-605.
- [26] K. Tammeveski, K. Kontturi, R. J. Nichols, R. J. Potter, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *515*, 101-112.
- [27] M. Mooste, E. Kibena, A. Sarapuu, L. Matisen, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *702*, 8-14.
- [28] M. Mooste, E. Kibena-Pöldsepp, M. Marandi, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40982-40990.

- [29] M. Kullapere, J.-M. Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 1961-1969.
- [30] S. Chernyy, A. Bousquet, K. Torbensen, J. Iruthayaraj, M. Ceccato, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2012**, 28, 9573-9582.
- [31] A. Bousquet, M. Ceccato, M. Hinge, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2012**, 28, 1267-1275.
- [32] C. P. Andrieux, J.-M. Savéant, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1986**, 205, 43-58.
- [33] D. Ajloo, B. Yoonesi, A. Soleymanpour, *Int. J. Electrochem. Sci* **2010**, 5, 459-477.
- [34] A. Bard, *Fundamentals and applications* **1980**, 290.
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* **2001**, 2, 580-632.
- [36] T. Fluteau, C. Bessis, C. Barraud, M. Della Rocca, P. Martin, J.-C. Lacroix, P. Lafarge, *J. Appl. Phys.* **2014**, 116, 114509.
- [37] J. Haccoun, C. Vautrin-Ul, A. Chaussé, A. Adenier, *Prog. Org. Coat.* **2008**, 63, 18-24.
- [38] S. Ernst, L. Aldous, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 511, 461-465.
- [39] S. Liatard, K. Benhamouda, A. Fournier, R. Ramos, C. Barchasz, J. Dijon, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7749-7752.
- [40] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [41] P. Simon, Y. Gogotsi, in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, World Scientific, **2010**, pp. 320-329.

Chapitre III. Synthèse et greffage de dérivés de quinones et de molécules électroactives soufrées sur nanotubes de carbone

III.1 Introduction

Afin d'améliorer la densité d'énergie du système, nous avons voulu étudier le greffage et les propriétés d'autres molécules électroactives qui présentent des capacités théoriques et/ou des potentiels plus élevés. Nous avons donc fait le choix de greffer la 9,10-phénanthrènequinone (PAQ), la 1,4-naphthoquinone (NQ), la 1,2-benzoquinone (BQ) et une nouvelle molécule soufrée (MS) sur les nanotubes de carbone.

La PAQ a été choisie puisque, tout comme l'AQ, elle est capable d'échanger deux électrons par molécule (Figure III.1) et possède la même masse molaire ($208,22 \text{ g.mol}^{-1}$) et donc la même capacité spécifique théorique (257 mAh.g^{-1}) que l'AQ. En revanche, la PAQ présente un potentiel de réduction plus élevé que l'AQ (de $2,74 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, contre $2,08 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour l'AQ), ce qui est dû au changement de position des deux fonctions carbonyles (C=O) sur les sites aromatiques, avec le passage de la position para à ortho.^[1]

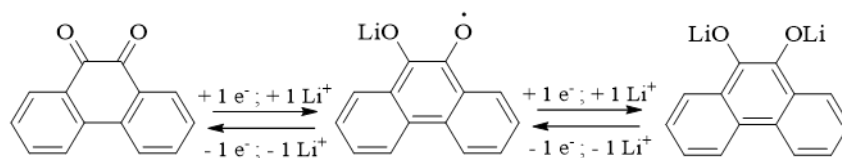


Figure III.1 Mécanisme redox pour la molécule de phénanthrènequinone^[2]

Nous avons par la suite cherché à augmenter la capacité des matériaux en réduisant la quantité de carbone inactif dans la molécule électroactive greffée. Pour cela, nous avons choisi deux dérivés de quinone : la NQ et la BQ, qui présentent des capacités spécifiques théoriques, de 340 et 496 mAh.g^{-1} et des potentiels de réduction de $2,33$ à $3,08 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, respectivement (Figure III.2).

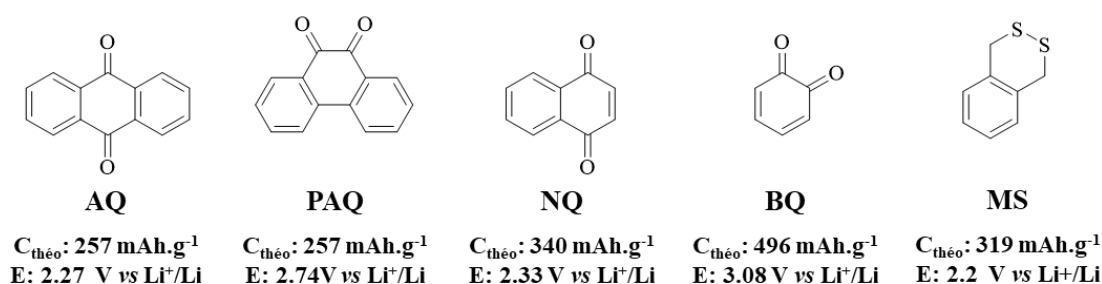


Figure III.2 Présentation des différentes molécules étudiées ainsi que leurs propriétés électrochimiques ^[1, 3]

Enfin, nous avons choisi de poursuivre l'étude de la molécule électroactive contenant un pont disulfure. Ce pont peut-être réduit en deux thiolates de lithium, ce qui permet d'échanger deux électrons par molécule (Figure III.3) et donc d'obtenir une capacité théorique intéressante en comparaison de l'AQ (de 319 mAh.g^{-1} , contre 257 mAh.g^{-1} pour l'AQ).

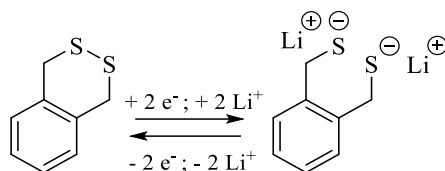


Figure III.3 Mécanisme redox pour la molécule soufrée^[4]

Afin de greffer les molécules sur les nanotubes, les sels de diazonium des composés présentés ci-dessus ont été synthétisés. La synthèse et la caractérisation des composés quinoniques oxygénés ainsi que du composé soufré sont décrites dans la section suivante. Nous nous sommes par la suite consacrés à la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par réduction chimique de ces sels de diazonium. Les caractérisations des nanotubes greffés sont ensuite décrites à partir des observations MEB, ainsi que des résultats d’XPS, ATG et électrochimiques. Des essais de greffage électrochimique des molécules phénanthrenequinone et naphtoquinone sur le carbone vitreux sont également présentés dans ce chapitre.

III.2 Synthèse et caractérisation des molécules organiques électroactives

III.2.1 Synthèse des sels de diazonium correspondant aux composés quinoniques

Tous les protocoles opératoires de synthèse des molécules organiques sont détaillés dans la partie expérimentale (chapitre V.1.3).

Contrairement à la 2-aminoanthraquinone, les 2-amino-9,10-phénanthrènequinone et 5-amino-1,4-naphtoquinone ne sont pas disponibles commercialement. La synthèse de ces molécules a été réalisée à partir des molécules de 9,10-phénanthrènequinone (PAQ) et de 1,4-naphtoquinone (NQ) disponibles commercialement. Elle est réalisée en deux étapes, une étape de nitration puis une étape de réduction du groupement nitro (NO₂) en amino (NH₂).

En ce qui concerne le greffage de la benzoquinone (BQ), le sel de diazonium correspondant n’est malheureusement pas stable puisqu’il ne s’agit pas d’un aryldiazonium qui peut être stabilisé par effet mésomère. Nous avons donc réalisé le greffage de la molécule sous sa forme réduite (dihydroxybenzènediazonium), permettant ensuite de revenir à une structure quinonique (la BQ). Pour cela, la synthèse du tétrafluoroborate de 3,4-dihydroxybenzènediazonium a été réalisée en deux étapes à partir de la 3,4-diméthoxyaniline commercialement disponible.

Tétrafluoroborate de 9,10-phénanthrènequinonediazonium

Le schéma de synthèse global du sel de diazonium **3** est présenté sur la Figure III.4.

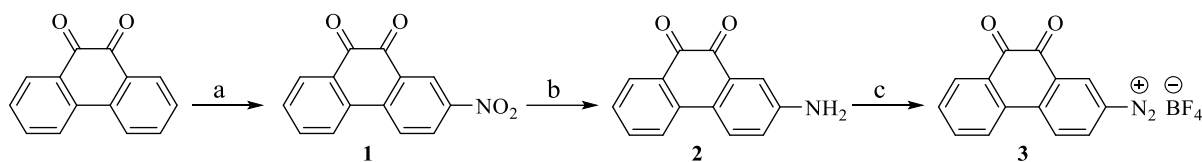


Figure III.4 Schéma de synthèse du tétrafluoroborate de 9,10-phénanthrènequinonediazonium à partir de la 9,10-phénanthrènequinone (PAQ) : a) HNO₃, 130°C, 1h, 56% ; b) Na₂S₂O₄, NaOH, 65°C, 15 min, 40% ; c) NOBF₄, CH₂Cl₂, 0 °C, 2h, 81%

La première étape est la nitration de la molécule 9,10-phénanthrènequinone commerciale qui est adaptée des travaux décrits par Schmidt et Spoun en utilisant l'acide nitrique.^[5] Cette étape conduit à la formation des deux régioisomères difficilement séparables, le 2-nitro-9,10-phénanthrènequinone **1** et le 4-nitro-9,10-phénanthrènequinone **1'** (Figure III.5). Après quelques essais, nous avons pu isoler le produit souhaité **1** en traitant ce mélange d'isomères avec de l'éthanol à chaud, suivi d'une filtration immédiate et d'un lavage à chaud. Cette méthode de séparation est inspirée des travaux de Schmidt qui a pu démontrer que le composé **1'** est soluble dans l'éthanol à chaud, contrairement au composé **1**.^[5-6] Ce dernier a été obtenu avec un rendement de 56%.

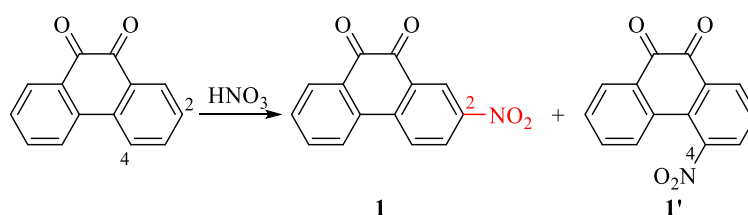


Figure III.5 Schéma de synthèse des deux régioisomères **1** et 4-nitro-9,10-phénanthrènequinone

La seconde étape de synthèse est une réduction du groupement NO₂ en NH₂, adaptée des travaux de McMaster et Wobus,^[7] par réaction de **1** avec le dithionite de sodium (Na₂S₂O₄) dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1.5 M. Comme dans le cas du composé **1**, le produit 2-amino-9,10-phénanthrènequinone **2** a également été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H ainsi que par spectroscopie IR. Les analyses sont en adéquation avec les données rapportées dans la littérature.^[8] Le spectre RMN du proton confirme l'obtention du produit souhaité **2** (Figure III.6).

La caractérisation RMN ¹H du diazo-phénanthrènequinone **3** est présentée sur la Figure III.6. Nous observons, par rapport au produit **2**, un déblindage des signaux des protons, causé par le groupement électro-attracteur (N₂⁺), ainsi que la disparition du signal correspondant à la fonction NH₂. De plus, le nombre de signaux et les rapports des intégrations des protons ont permis de valider l'attribution des pics au sel de diazonium.

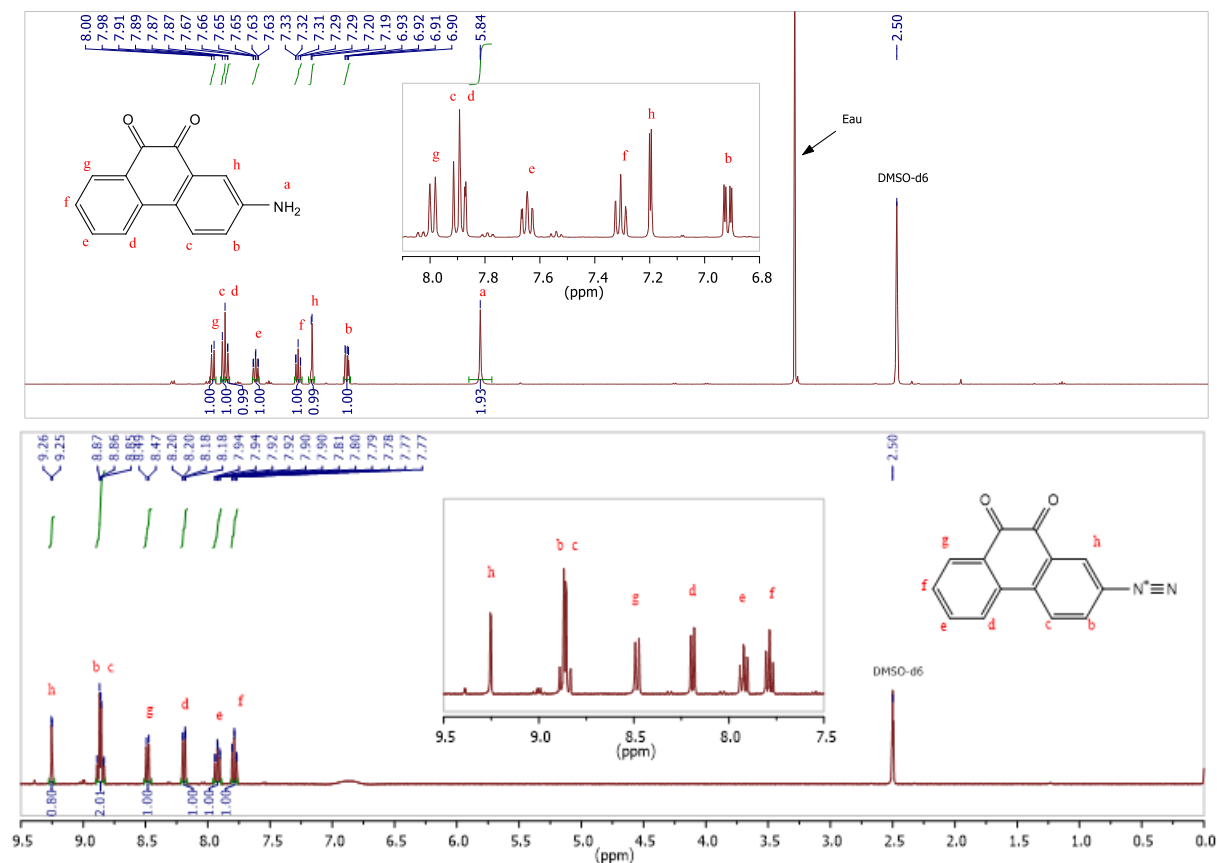


Figure III.6 Spectres RMN ¹H des composés 2-amino-9,10-phénanthrènequinone **2** et 2-diazo-9,10-phénanthrènequinone **3** mesurés dans le DMSO-d₆ à 400 MHz

Le diazonium **3** a été également caractérisé par RMN à deux dimensions proton-proton (Correlated Spectroscopy, COSY) afin de mettre en évidence les couplages existants entre les signaux protons. Cette étude a permis de confirmer les attributions des protons qui ont été réalisées par RMN ¹H. La carte RMN 2D-COSY, présentée sur la Figure III.7, montre la corrélation entre les protons H_h, H_b et H_c situés respectivement à 9.25 ppm, 8.87 ppm et 8.84 ppm, ce qui nous permet d'attribuer ces protons aux trois protons du cycle aromatiques situés à côté de la fonction diazonium. De plus, ces protons ne sont pas corrélés avec les protons H_g, H_f, H_e et H_d. Cela confirme donc que ces derniers protons sont associés aux quatre protons du 2^{ème} cycle aromatique.

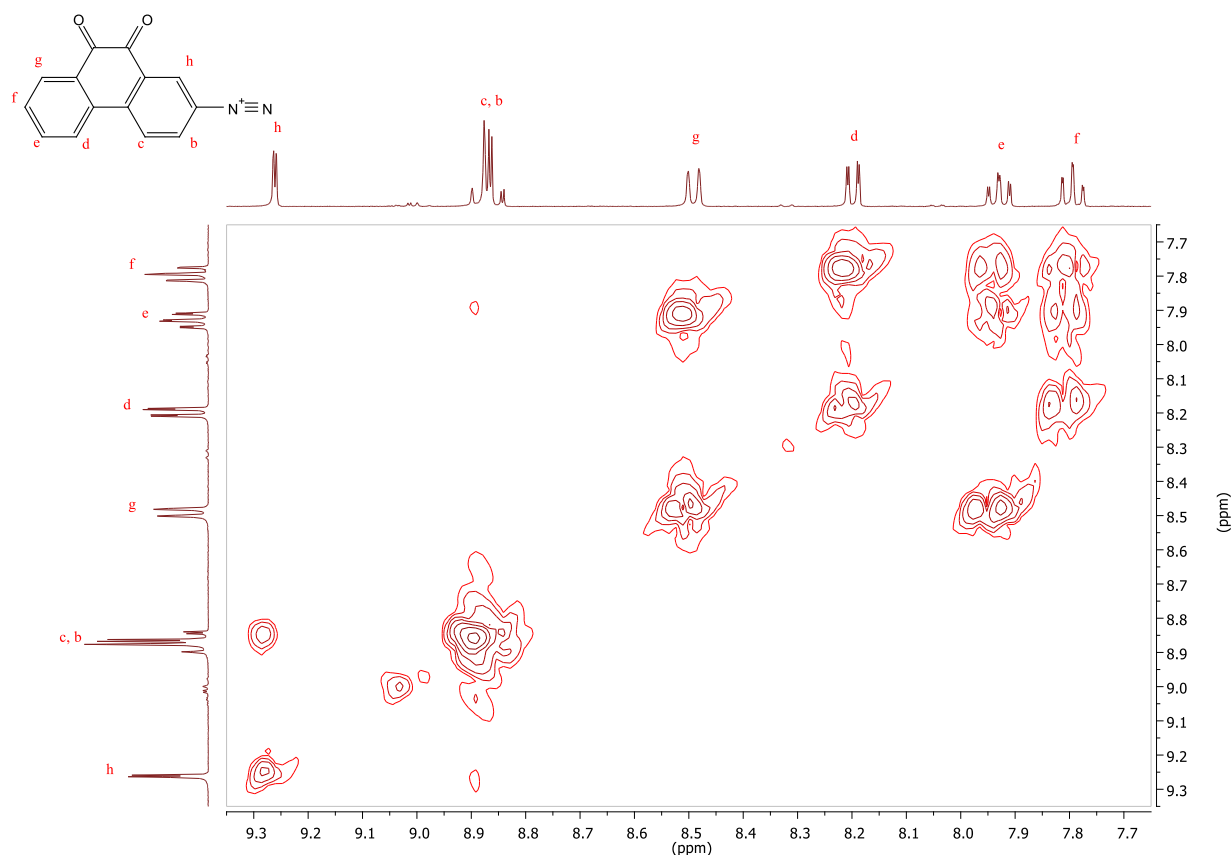


Figure III.7 Carte RMN à deux dimensions ^1H - ^1H du tétrafluoroborate de phénanthrènequinonediazonium, mesurée dans le DMSO- d_6 à 400 MHz.

Les spectres IR des produits **1** et **2**, présentés sur la Figure III.8, permettent de confirmer la disparition des bandes à 1521 cm^{-1} et 1342 cm^{-1} relatives au groupement NO_2 et l'apparition de celles caractéristiques des fonctions NH_2 (à 3431 cm^{-1} et 3357 cm^{-1}).

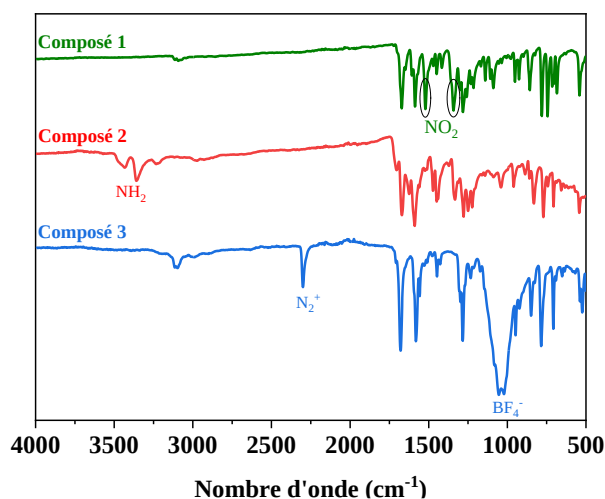


Figure III.8 Spectres IR des composés 2-nitro-9,10-phénanthrènequinone **1** (vert), 2-amino-9,10-phénanthrènequinone **2** (rouge) et tétrafluoroborate de 9,10-phénanthrènequinonediazonium **3** (bleu)

Après avoir synthétisé le composé 2-amino-9,10-phénanthrènequinone **2**, la transformation du groupement NH_2 en N_2^+ a été réalisée en milieu organique avec NOBF_4 (cf. chapitre V), ce qui a permis de former le diazonium souhaité **3** (Figure III.8). Le spectre IR du composé **3** confirme la présence de la fonction diazonium mise en évidence grâce à l'apparition d'une bande autour de 2300 cm^{-1} caractéristique de la liaison $-\text{N}^+\equiv\text{N}$. Nous observons également une bande à 1030 cm^{-1} qui correspond à la présence de contre-ion BF_4^- .

Tétrafluoroborate de 1,4-naphtoquinonediazonium

A la différence du composé PAQ, le composé NQ n'a pas été synthétisé *via* une nitration directe avec de l'acide nitrique, puisque celle-ci peut provoquer une décomposition du cycle quinonique qui peut être facilement oxydé.^[9] Nous avons donc réalisé la nitration du composé NQ commercial à l'aide d'une solution de nitrate de sodium dans l'acide sulfurique concentré, selon la procédure décrite par Ivashkina et *al.*^[9]

Cette réaction a conduit à un mélange de deux régioisomères, la 5-nitro-1,4-naphtoquinone **4** et la 6-nitro-1,4-naphtoquinone **4'**, qui ont été facilement séparés par recristallisation dans le méthanol pour obtenir le produit souhaité **4** avec un rendement de 60% (Figure III.9).

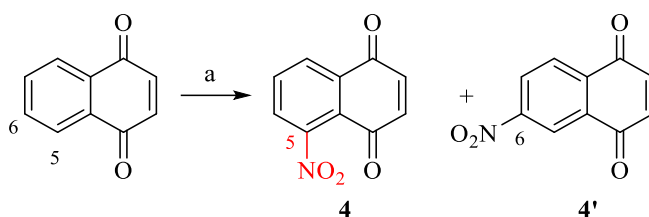


Figure III.9 Schéma de synthèse des deux régioisomères 5 et 6-nitro-1,4-naphtoquinone à partir de la 1,4-naphtoquinone (NQ) : a) NaNO_3 , H_2SO_4 , TA, 1h, 60%

Le composé 5-nitro-1,4-naphtoquinone **4** obtenu a été caractérisé par différentes techniques (RMN ^1H , ^{13}C et IR). Le spectre RMN ^1H présenté sur la Figure III.11-A permet de confirmer la structure ainsi que la pureté de ce produit, puisque le nombre de signaux et les rapports d'intégration des protons sont en accord avec la structure théorique du produit ainsi que les données rapportées dans la littérature.^[10]

Le produit obtenu a été ensuite réduit, selon la procédure décrite par Ivashkina *et al.*,^[9] en utilisant le chlorure d'étain (II) dihydraté dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui conduit à la formation du 5-amino-1,4-dihydroxynaphtalène **5**. Ce dernier n'a pas été isolé mais réoxydé directement dans le milieu en ajoutant du chlorure de fer (III) hexahydraté pour donner le produit 5-amino-1,4-naphtoquinone **6** (Figure III.10) qui a été également caractérisé par différentes techniques.

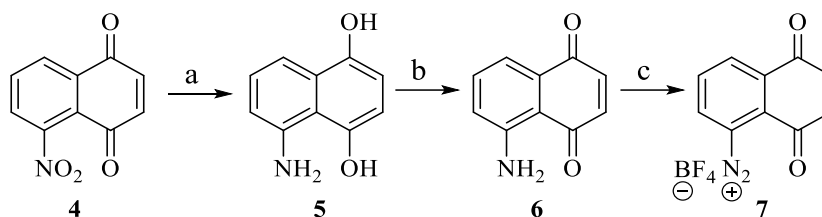


Figure III.10 Schéma de synthèse de la 5-amino-1,4-naphtoquinone : a) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , AcOH , 100°C , 15 min ; b) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O , TA, 30 min, 90% ; c) NOBF_4 , CH_2Cl_2 , 0°C , 2h, 84%

Le spectre RMN ^1H du produit **6** (Figure III.11-B) montre que les signaux des protons sont déplacés vers des champs plus forts, par rapport à ceux du produit **4**, ce qui traduit l'effet électrodonneur des groupements NH_2 par rapport à l'effet électroattracteur exercé par les groupements NO_2 . Ces résultats sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature.^[9, 11]

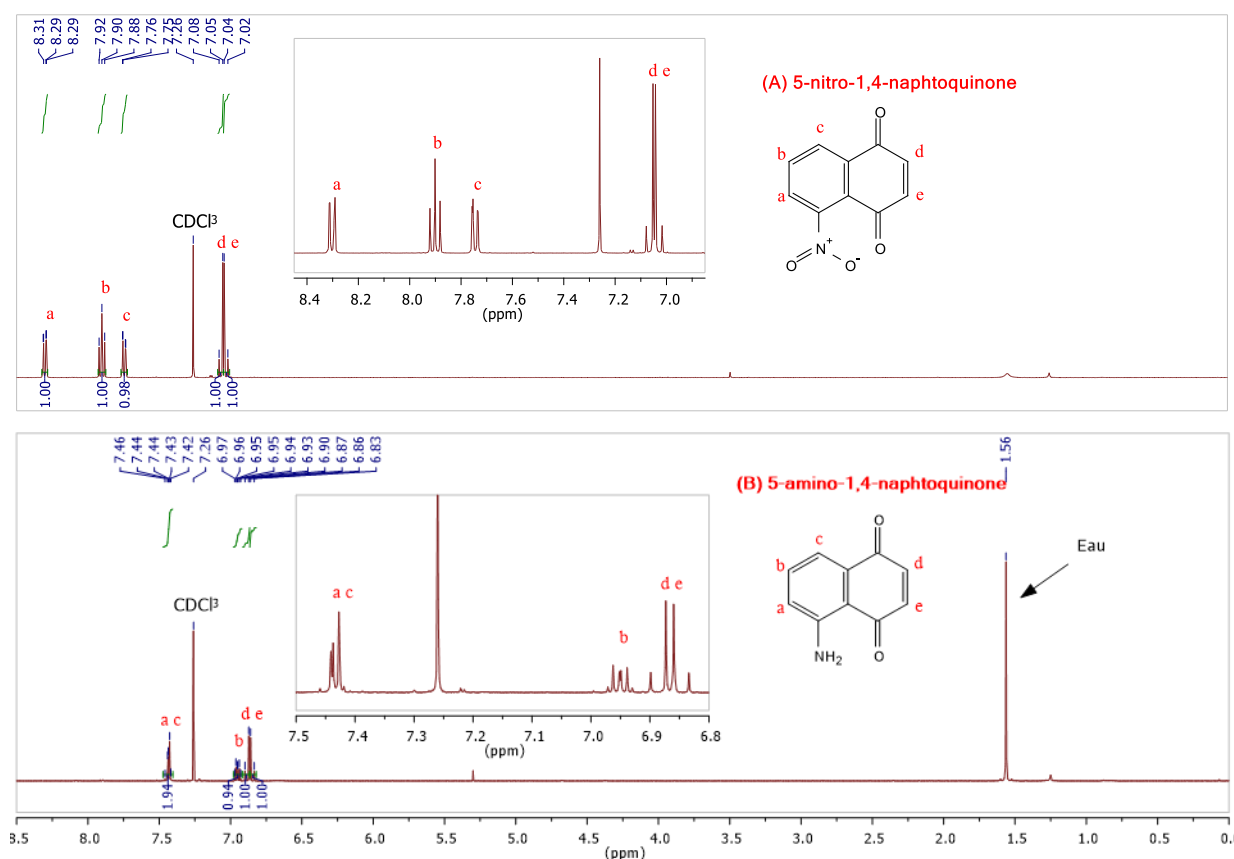


Figure III.11 Spectres RMN ^1H des composés 5-nitro-1,4-naphtoquinone **4** (A) et 5-amino-1,4-naphtoquinone **6** (B) mesurés dans le CDCl_3 à 400 MHz

Le produit 5-amino-1,4-naphtoquinone **6** a été ensuite caractérisé par IR. Comme montré sur la Figure III.12 (courbe violette), nous observons les deux bandes caractéristiques des fonctions NH_2 (à 3399 cm^{-1} et 3288 cm^{-1}). Cela nous permet donc de confirmer l'obtention du produit souhaité.

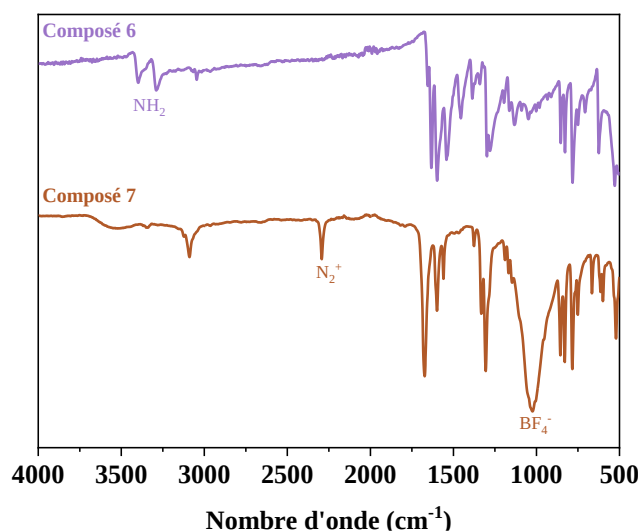


Figure III.12 Spectres IR des composés 2-amino-1,4-naphtoquinone **6** (violet) et 2-diazo-1,4-naphtoquinone **7** (marron)

Le produit **6** a ensuite subi une diazotation par NOBF_4 afin de former le diazonium correspondant **7**. Ce dernier a été caractérisé par différentes techniques.

Les analyses RMN ^1H , présentées sur la Figure III.13 (A), montre un déblindage des signaux des protons, par rapport au composé **6** (Figure III.11 (B)), ce qui indique la présence du groupement électro-attracteur diazonium. Ce dernier est également mis en évidence par analyse IR, grâce à l'apparition d'une bande autour de 2300 cm^{-1} caractéristique de la liaison $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ (Figure III.12). L'attribution des protons réalisée par RMN ^1H a été également validée par la carte RMN 2D-COSY (Figure III.13 (B)). En revanche, le sel de diazonium obtenu n'est pas pur puisque des pics supplémentaires sont observés à environ 8 ppm. Ces pics sont sous forme d'un seul multiplet correspondant à deux protons aromatiques qui n'ont pas été identifiés à ce jour.

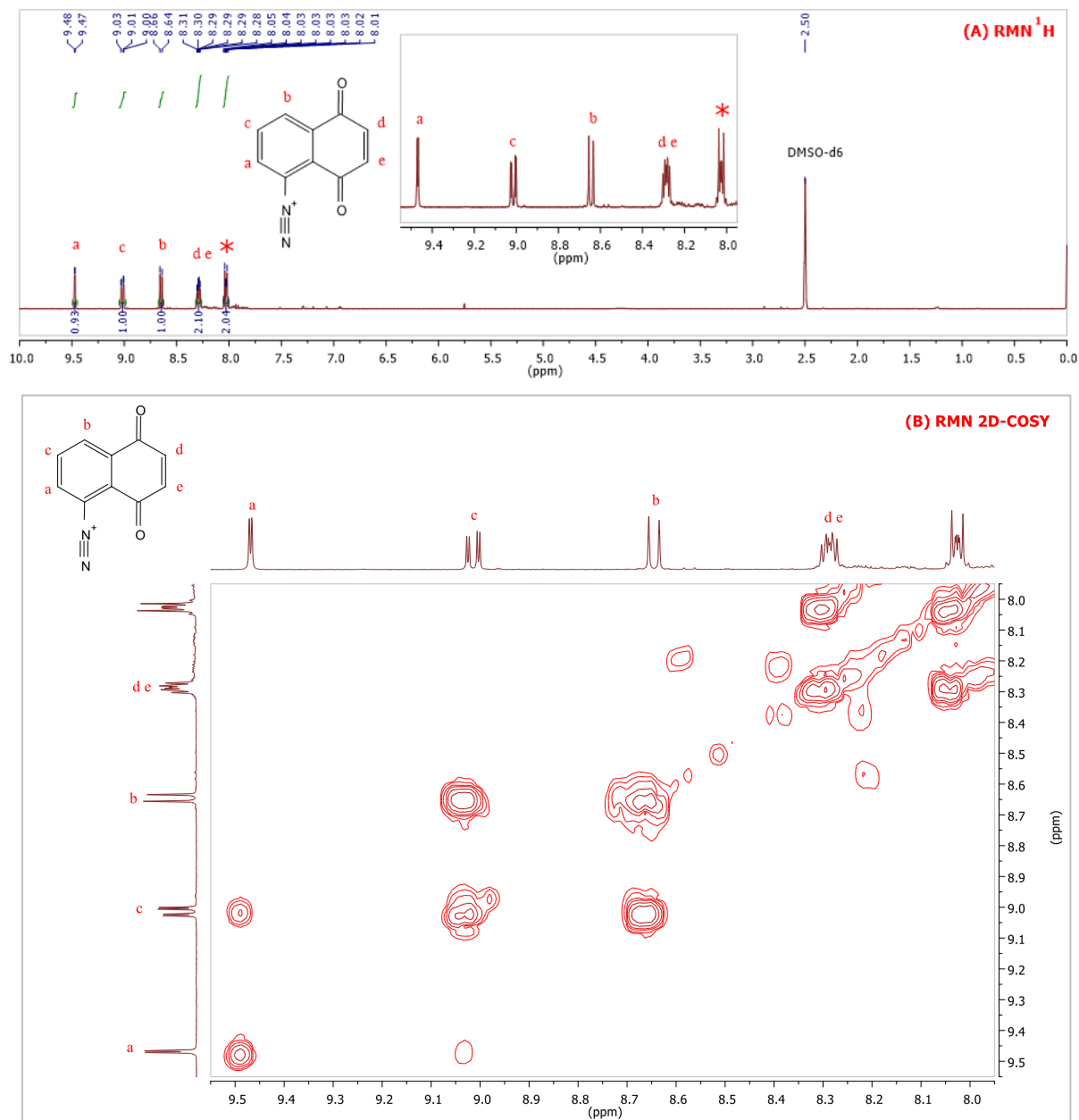


Figure III.13 Spectre RMN ^1H (A) et carte RMN à deux dimensions ^1H - ^1H (B) du tétrafluoroborate de naphthoquinonediazonium **7**, mesurés dans le DMSO-d_6 à 400 MHz.

Tétrafluoroborate de 3,4-dihydroxybenzènediazonium

Le schéma de synthèse globale du sel de 3,4-dihydroxybenzènediazonium **10** est présenté sur la Figure III.14

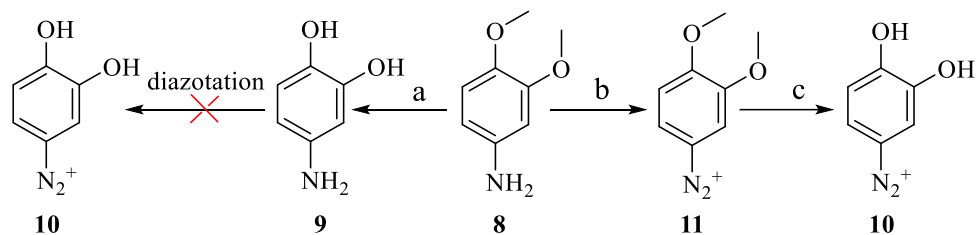


Figure III.14 Schéma de synthèse du tétrafluoroborate de benzène-1,2-diol : a) BBr_3 , CH_2Cl_2 , TA, 6h ; b) tBuONO , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0 °C, 15 min, 80% ; c) BBr_3 , CH_2Cl_2 , 40 °C, 1h, 71%.

Dans un premier temps, la 3,4-dihydroxyaniline **9** a été obtenue par réaction du 3,4-diméthoxyaniline **8** avec du tribromure de bore. Cette méthode a été adaptée des travaux de Pognon et Iverson.^[12-13] Le produit **9** a ensuite subi une diazotation *via* deux méthodes différentes. L'une a été réalisée en milieu organique à l'aide du composé NOBF_4 et l'autre en milieu acide aqueux (HBF_4) avec NaNO_2 . Ces réactions de diazotation ont échoué et n'ont pas conduit au sel de diazonium souhaité **10**.

En s'inspirant des travaux de Nguyen *et al.*,^[14] nous avons effectué l'étape de diazotation avant celle de déprotection. La diazotation du produit 3,4-diméthoxyaniline **8** a été effectuée avec succès en milieu organique à l'aide de l'éthérate de trifluorure de bore ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) et de tert-butylnitrite (tBuONO). Le diazonium **11** a été ensuite déprotégé avec le tribromure de bore. Cette réaction de déméthylation a conduit à la formation du tétrafluoroborate de 3,4-dihydroxybenzènediazonium **10**. Les tétrafluoroborate de 3,4-diméthoxybenzènediazonium **11** et de 3,4-dihydroxybenzènediazonium **10** ainsi obtenus ont été caractérisés par différentes techniques. L'analyse RMN du proton confirme bien l'obtention de ces produits (Figure III.15).

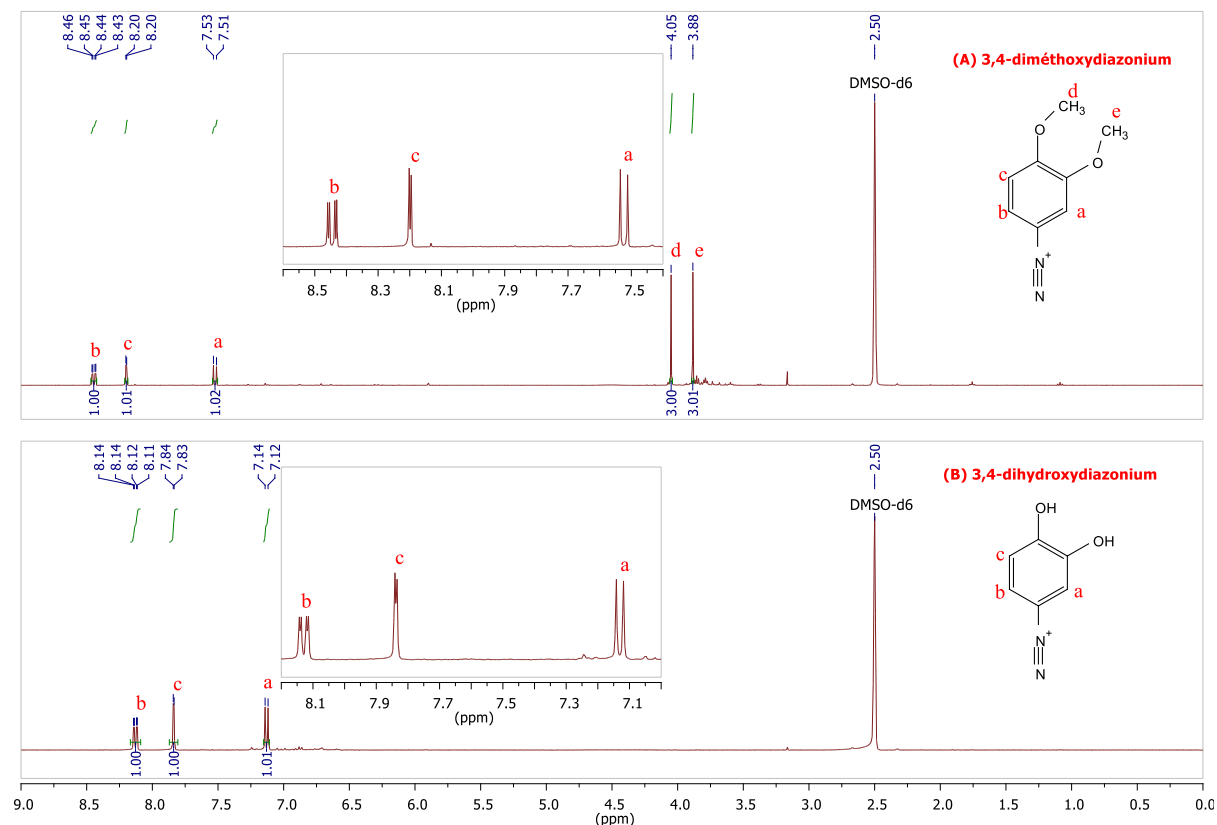


Figure III.15 Spectres RMN ^1H des composés 3,4-diméthoxydiazonium **11** (A) et 3,4- dihydroxydiazonium **10** (B) mesurés dans le DMSO à 400 MHz

L'analyse IR des deux sels de diazonium **10** et **11**, présentée sur la Figure III.16, a permis de mettre en évidence la présence de groupements diazonium N_2^+ . Nous constatons, par rapport au diazonium **11**, l'apparition du signal correspondant aux groupements OH, ce qui confirme la déprotection et l'obtention du diazonium souhaité **10**.

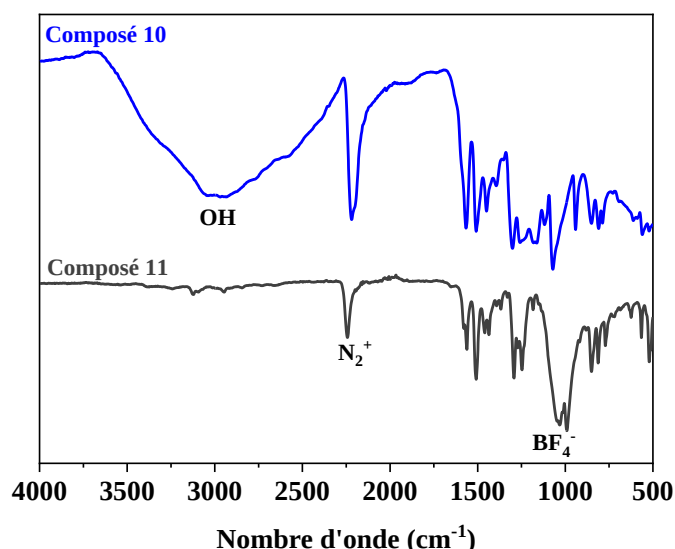


Figure III.16 Spectres IR des composés 3,4-dihydroxybenzènediazonium **10** (bleu) et 3,4-diméthoxybenzènediazonium **11** (gris)

III.2.2 Synthèse du sel de diazonium correspondant à la molécule soufrée

Les travaux de synthèse et de greffage de la molécule soufrée ont été initiés par le Dr. Gaëlle Charrier au cours de son post-doctorat au LICSEN.^[3] La fonctionnalisation des nanotubes a été réalisée par greffage du sel de diazonium correspondant à la molécule soufrée protégée (MS-P) et à la molécule soufrée d'intérêt (MS), puisque le sel de diazonium de cette dernière a été obtenu avec un rendement assez faible. Ce greffage a ensuite été suivi d'une étape de déprotection des groupements -S(COCH₃) (voir chapitre III.5).

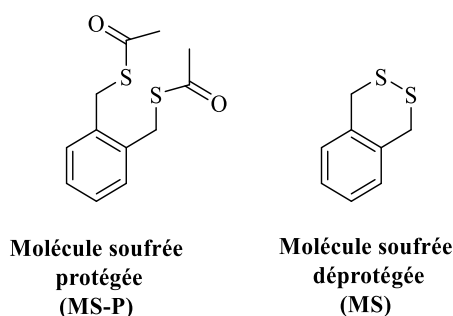


Figure III.17 Structures des molécules soufrées protégée et non protégée (molécule d'intérêt)

La synthèse de la molécule soufrée protégée a été réalisée en quatre étapes (Figure III.18), par modification de la procédure décrite par Espinosa et *al.*^[15]

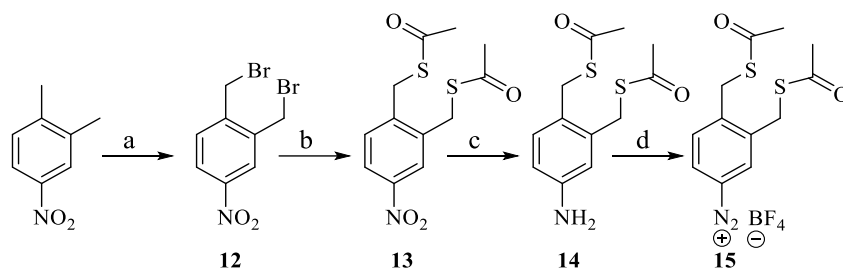
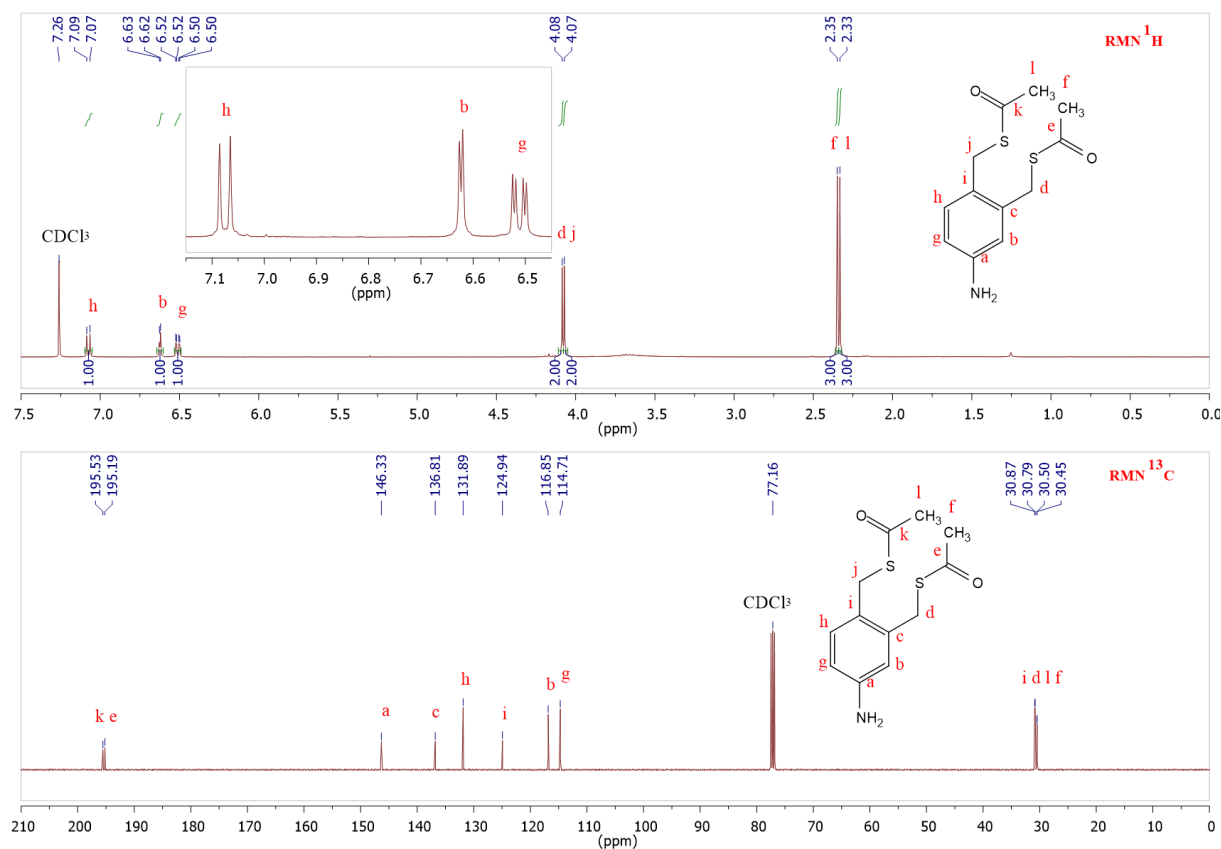


Figure III.18 Schéma de synthèse du sel de diazonium de la molécule soufrée protégée : a) Br₂, H₂O/CH₂Cl₂ ; RT, 48h, 86% ; b) KSCOCH₃, MeOH, RT, 4h, 58% ; c) SnCl₂·2H₂O, MeOH, 60°C, 3h, 48% ; d) NOBF₄, CH₂Cl₂, 0 °C, 2h, 50%

Le 1,2-diméthyl-4-nitrobenzène commercial a d'abord été traité avec du dibrome (Br₂) afin d'obtenir le dérivé di-bromométhyle **12**. Ce dernier a été obtenu sans purification avec un rendement de 86%. Ensuite, le composé **13** portant deux groupements thiols protégés a été synthétisé par attaque nucléophile du composé dibromé par le thioacétate de potassium (KSCOCH₃). Le produit obtenu a été purifié par chromatographie sur une colonne de gel de silice (cyclohexane/acétate d'éthyle 91:9). Il a ensuite été réduit en utilisant le chlorure d'étain (II) dihydraté qui a permis de réduire la fonction nitro en amino sans toucher les fonctions thioacétates. Le produit **14** ainsi obtenu a été isolé et purifié par extraction à l'acétate d'éthyle puis par chromatographie sur colonne de gel de silice (dichlorométhane/méthanol 99:1). Ce produit a finalement été obtenu avec un rendement de 48%.

Une étude par RMN ^1H et ^{13}C a été effectuée sur ces produits. L'attribution des protons et des carbones réalisée à l'aide des spectres RMN ^1H et ^{13}C est visible sur la Figure III.19 et permet de valider la formation du produit souhaité.



Tout comme les sels de diazonium correspondants aux molécules de PAQ et NQ, le sel de diazonium correspondant à la molécule soufrée protégée **14** a été synthétisé par réaction avec NOBF_4 . La présence des fonctions diazonium (bande autour de 2300 cm^{-1}) a été confirmée par spectroscopie IR (Figure III.20). La réaction de déprotection est décrite dans la section III.5.

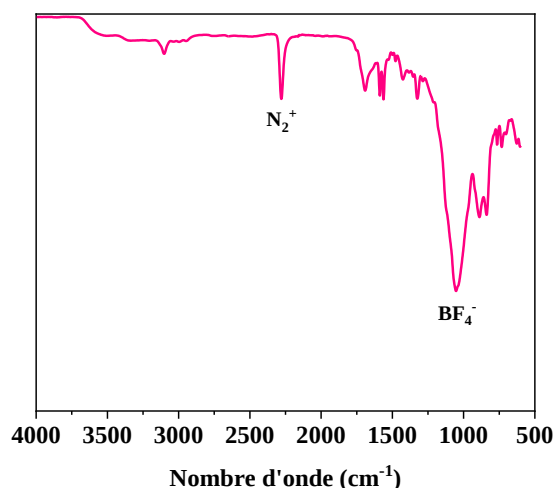


Figure III.20 Spectre IR du sel de diazonium de la molécule soufrée protégée **14**

Dans un deuxième temps, et dans le but de caractériser la molécule soufrée déprotégée par ATG, nous avons synthétisé la molécule soufrée déprotégée dans sa forme nitro et non diazonium (NO₂-MS) **16** à partir de la molécule **13** en une seule étape (Figure III.21). Cette étape de déprotection est inspirée des travaux d'Espinosa et *al.*^[15]

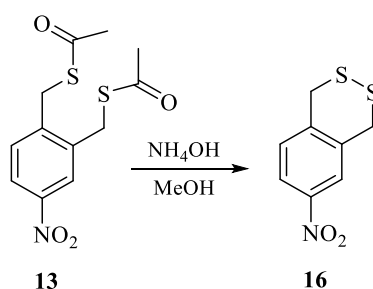


Figure III.21 Schéma de synthèse du produit nitro-molécule soufrée déprotégée **16** (NO₂-MS)

Le spectre RMN ¹H, présenté sur la Figure III.22, permet de confirmer la formation du produit souhaité. En effet, le nombre de signaux et les rapports des intégrations des protons ont permis de valider l'attribution des pics au composé **16**.

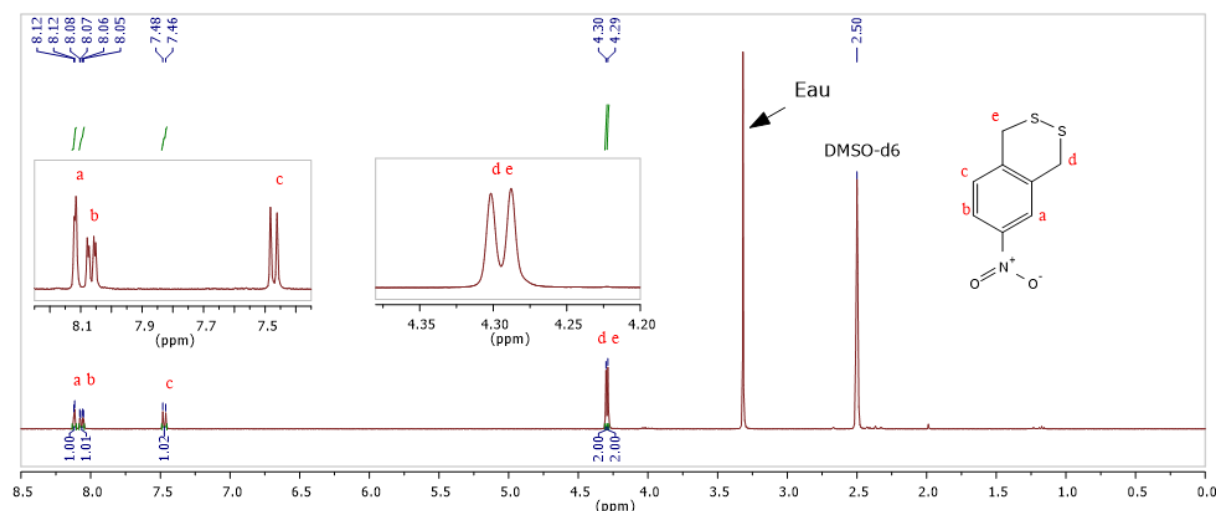


Figure III.22 Spectre RMN ^1H du composé **16** mesuré dans le DMSO- d_6 à 400 MHz

III.3 Greffage et caractérisation des composés quinoniques sur nanotubes de carbone

III.3.1 Greffage des molécules de phénanthrènequinone et naphtoquinone

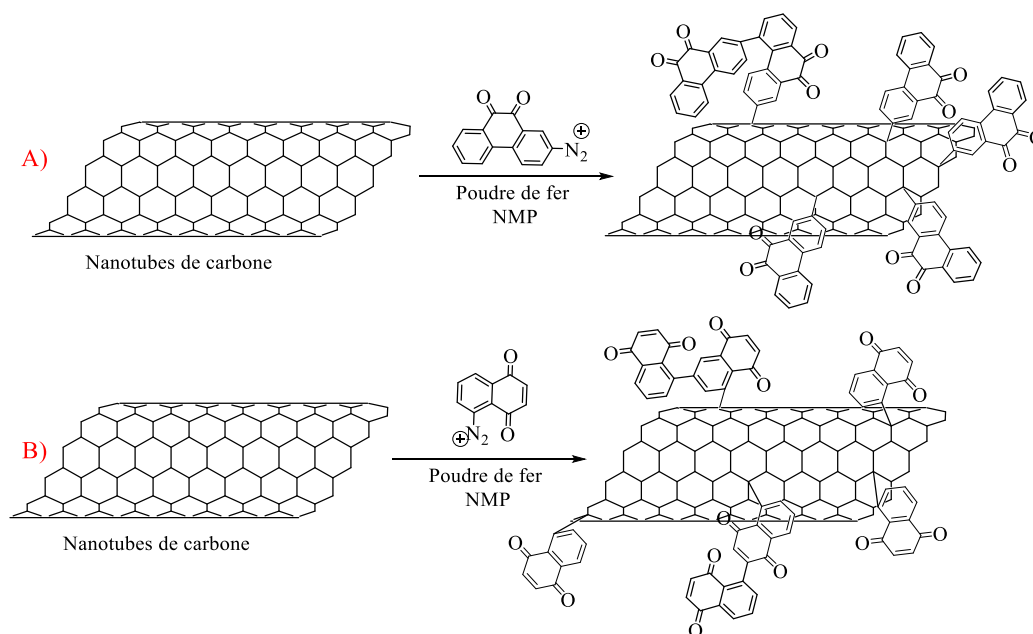


Figure III.23 Réaction des nanotubes de carbone avec les sels de diazonium phénanthrènequinone (A) et naphtoquinone (B)

Le greffage des molécules de PAQ et NQ a été réalisé sur des nanotubes MWCNT_{NC} (Nanocyl), selon le protocole décrit dans le chapitre II (partie II.3.1, cas de MWCNT-AQ-3éq), à partir de

3 équivalents de sel de diazonium par atome de carbone (Figure III.23). Les nanotubes greffés et non greffés ont été caractérisés par MEB, XPS, ATG et par électrochimie.

Observation par microscopie électronique à balayage

Nous avons pris les images MEB, présentées sur la Figure III.24, en plaçant les buckypapers de nanotubes greffés avec la NQ et PAQ directement dans le microscope.

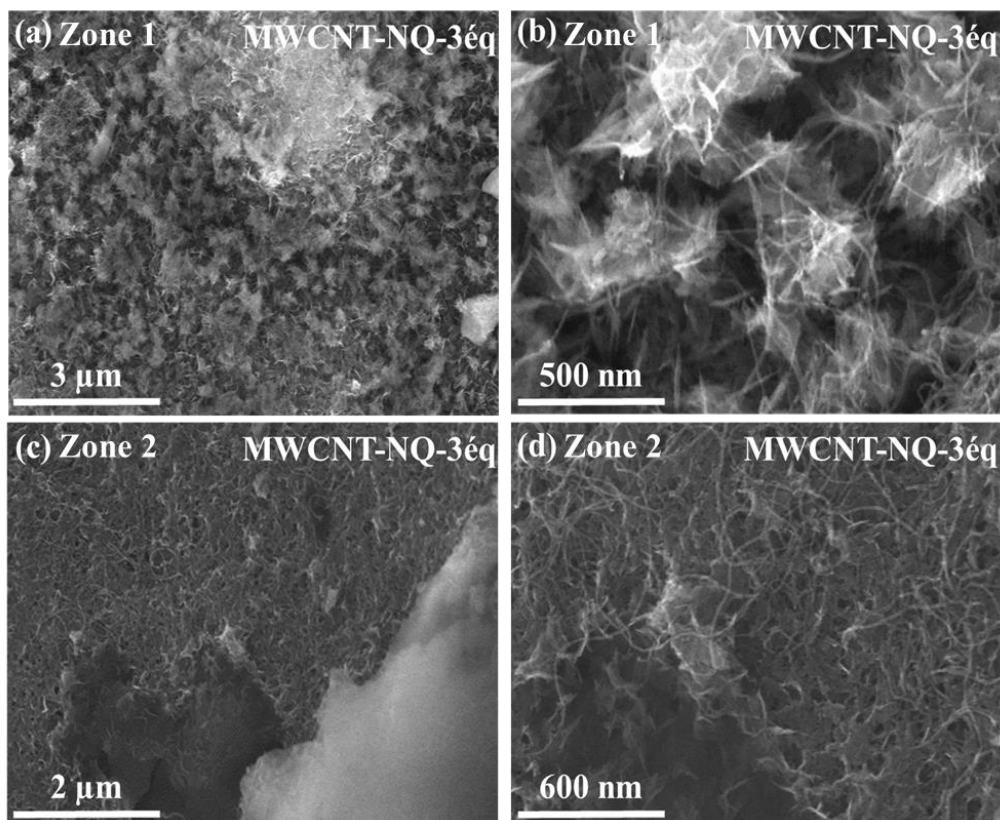


Figure III.24 Images MEB des nanotubes greffés avec la naphtoquinone, prises sur deux zones différentes : zone 1 (a, b) et zone 2 (c, d), à partir des buckypapers observés tels quels dans le microscope.

Les images MEB des nanotubes greffés avec la NQ ont été prises sur deux zones différentes du buckypaper. Les images prises dans la zone 1 (Figure III.24 (a, b)) présentent des objets sous forme d'aiguilles dans lesquelles des nanotubes sont complètement intégrés. En revanche, ces espèces ne sont pas observées sur la zone 2 (Figure III.24 (c, d)), ce qui indique que le buckypaper de nanotubes greffés avec le NQ n'est pas homogène.

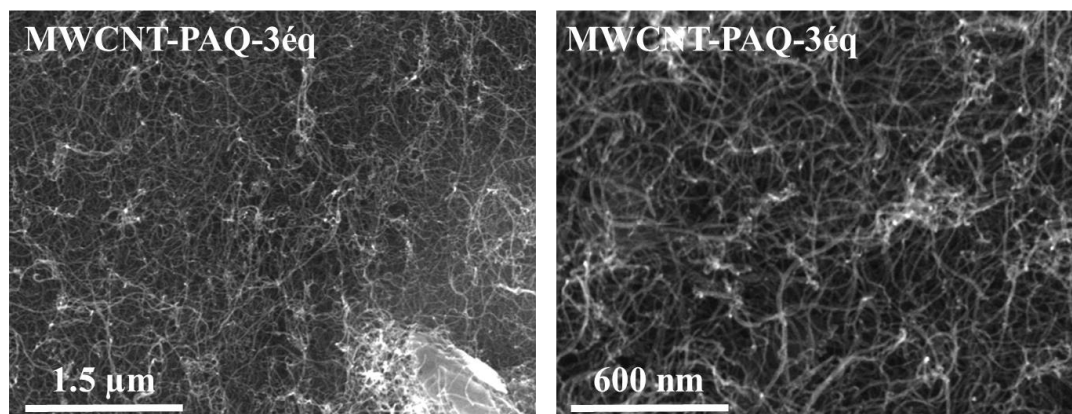


Figure III.25 Images MEB des nanotubes greffés avec la phénanthrenèquinone, prises à partir des buckypapers observés tels quels dans le microscope.

Dans le cas des nanotubes greffés avec la PAQ, la morphologie des nanotubes semble peu modifiée par le greffage (Figure III.25), ce qui permet de supposer que la quantité d'espèces déposées est plus faible et que le greffage de la PAQ est moins performant que celui de la NQ.

Analyse par spectrométrie photoélectronique X

Les spectres XPS du C 1s acquis pour les nanotubes greffés avec PAQ et NQ permettent de confirmer la présence des composés quinoniques, puisqu'un signal associé au C_{quinone} est observé à 285 eV ainsi qu'une augmentation des groupements carbonyles (C=O) à 288 eV (Figure III.26). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour l'AQ.

Les molécules de phénanthrènequinone et naphthoquinone sont, tout comme l'anthraquinone, composées de carbone et d'oxygène. Il est donc difficile de différencier les fonctions C=O présentes à la surface des nanotubes de carbone de celles apportées par ces molécules greffées. Par conséquent, l'XPS n'a pas pu être utilisée pour estimer la quantité de molécules greffées.

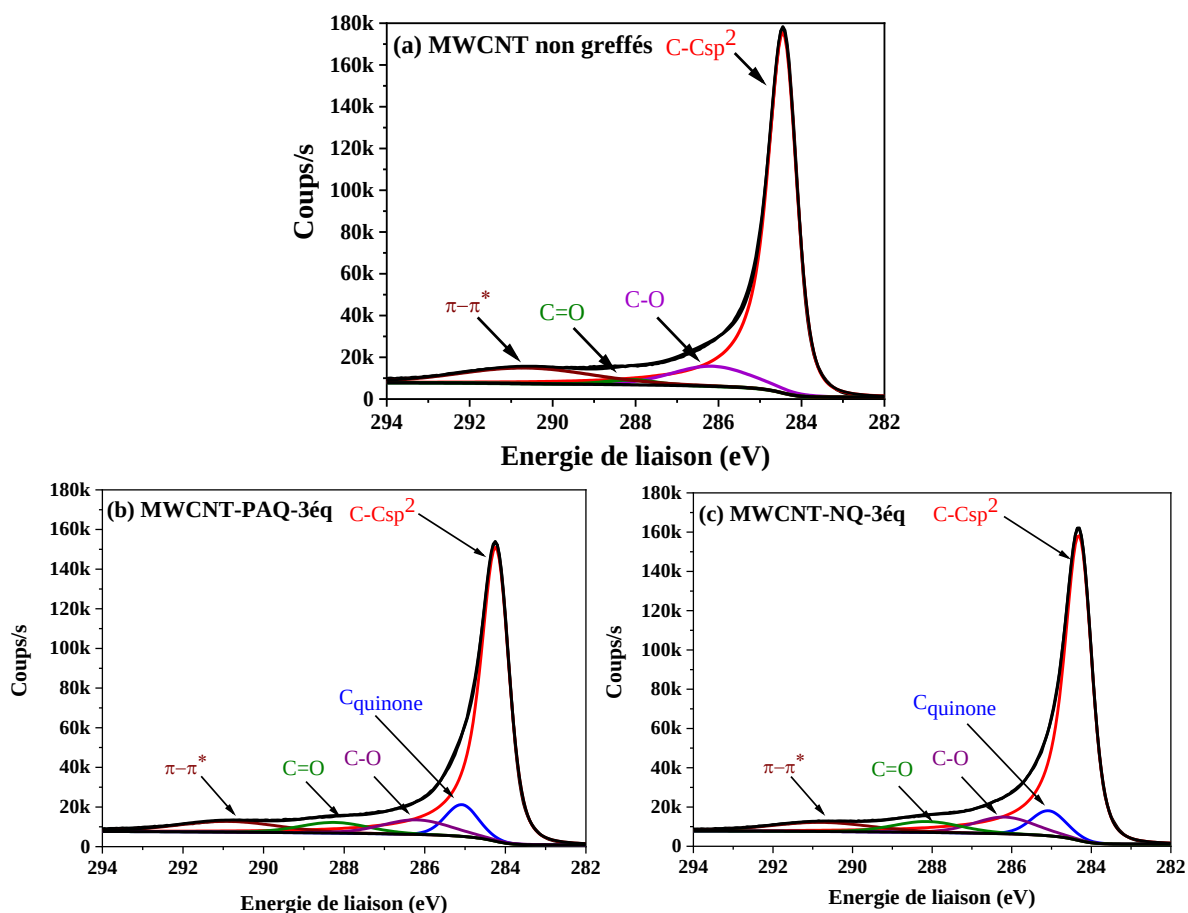


Figure III.26 Spectres XPS C 1s pour les nanotubes non greffés (a) et greffés avec phénanthrènequinone (b) et naphtoquinone (c)

Analyse thermogravimétrique

La quantité de molécules de PAQ et NQ greffées a été estimée à partir des analyses thermogravimétriques réalisées sous atmosphère d'argon sur les nanotubes avant et après greffage (Figure III.27).

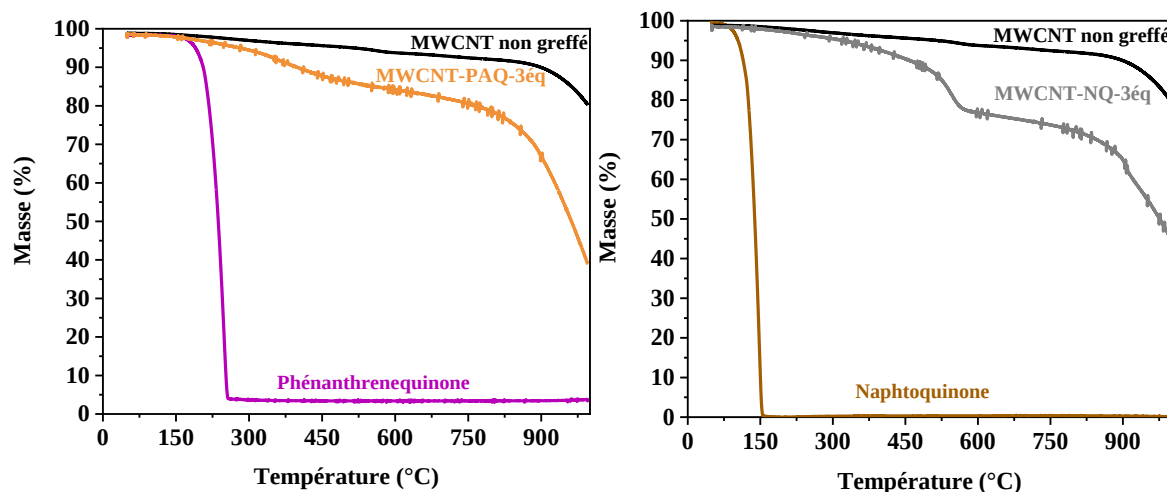


Figure III.27 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour les molécules de phénanthrènequinone (violet) et de naphthoquinone (marron), les nanotubes MWCNT non greffés (noir) et greffés avec phénanthrènequinone (orange) et naphthoquinone (gris)

A 750 °C, les nanotubes non greffés présentent une perte de masse d'environ 7,5%. Après greffage, les pertes de masse sont respectivement de 19,5% et 26,5% pour les MWCNT-PAQ et MWCNT-NQ, ce qui a permis d'estimer un pourcentage massique de 12% (19,5% - 7,5%) de PAQ greffée et de 19% (26,5% - 7,5%) de NQ greffée respectivement pour chaque échantillon. Ces résultats sont cohérents avec les observations par MEB puisque la quantité estimée de NQ greffée est plus élevée que celle de PAQ.

Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

Les performances électrochimiques des nanotubes greffés et non greffés ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de 10 μA , dans un électrolyte liquide à base de trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiTFSI) dissous à 1 mol.L^{-1} dans un mélange équimolaire de tétraéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME) et de 1,3-dioxolane (DIOX). Comme mentionné précédemment dans le chapitre II (cf. II.3.2), cet électrolyte a été choisi puisqu'il est compatible avec la molécule soufrée et les composés quinoniques.^[16-20] Les résultats sont présentés sur la Figure III.28.

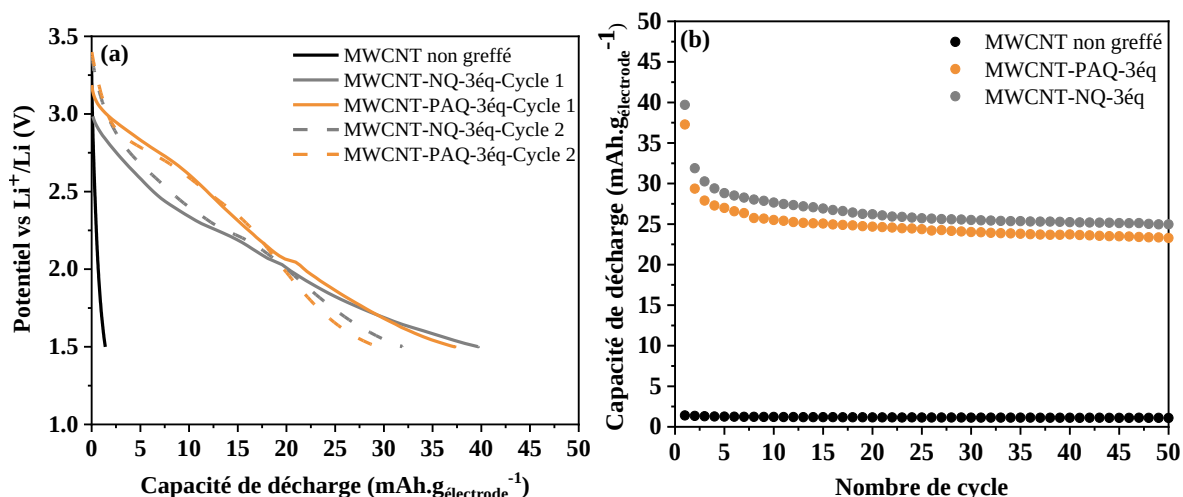


Figure III.28 Profils de décharge (1^{er} et 2^{ème} cycles) à 10 μA (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes non greffés (noir) et greffés avec phénanthrènequinone (orange) et naphtoquinone (gris)

Le profil de décharge, obtenu pour les nanotubes MWCNT-PAQ, met en évidence la présence de deux pseudo-plateaux de décharge visibles à environ 2,8 et 2 V vs Li^+/Li caractéristiques de la phénanthrènequinone.^[21-23] Ces valeurs sont très proches de celles reportées dans la littérature (2,7~2,8 et 2,2~2,4 V vs Li^+/Li).^[21-23] Le profil de décharge, obtenu pour les nanotubes MWCNT-NQ, met quant à lui en évidence la présence d'un unique pseudo-plateau de décharge visible à environ 2,25 V vs Li^+/Li . Cette valeur n'est pas très loin des valeurs rapportées dans la littérature pour des dérivés de NQ.^[24] Même si les profils de décharge diffèrent légèrement pour les deux systèmes, les deux électrodes de nanotubes greffés présentent des performances électrochimiques sensiblement comparables. Le potentiel de décharge est compris entre 3 V et 1,5 V, avec très peu de capacité associée à ces pseudo-plateaux, ce qui laisse supposer que peu de molécules sont finalement électroactives. La capacité de première décharge est d'environ 40 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$. Puis, ces électrodes atteignent une capacité d'environ 25 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ après 50 cycles. Le greffage de la molécule électroactive NQ n'a pas permis d'augmenter la capacité pratique des électrodes, en dépit 1) d'une capacité théorique plus élevée que celle de la PAQ (340 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$, contre 257 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour la PAQ) ainsi que 2) d'une efficacité du greffage a priori plus importante que pour la PAQ.

A partir de la capacité de première décharge, nous avons estimé le pourcentage massique de PAQ et NQ greffés à la surface des nanotubes fonctionnalisés d'après le calcul suivant :

$$\% \text{ massique de PAQ ou NQ} = \frac{C_{\text{pratique}} (\text{nanotubes greffés}) - C_{\text{pratique}} (\text{nanotubes non greffés})}{C_{\text{théo}}} \times 100$$

Avec $C_{\text{pratique}} (\text{nanotubes greffés})$ la capacité de première décharge des nanotubes greffés, $C_{\text{pratique}} (\text{nanotubes non greffés})$ la capacité de première décharge des nanotubes non greffés et $C_{\text{théo}}$ la capacité spécifique théorique de la PAQ (257 mAh.g^{-1}) et de la NQ (340 mAh.g^{-1}).

Nous avons également calculé le pourcentage de PAQ et de NQ maximal qui peut être greffé comme suit :

$$\% \text{ massique maximal de PAQ ou NQ} = \frac{m_{\text{molécule greffée}}}{m_{\text{totale}}} = \frac{m_{\text{diazio}} \times \frac{M_{\text{molécule greffée}}}{M_{\text{diazio}}}}{m_{\text{molécule greffée}} + m_{\text{nanotubes}}} \times 100$$

Avec $m_{\text{molécule greffée}}$ la masse de PAQ ou de NQ maximale qui peut être greffée, m_{diazio} la masse du sel de diazo-PAQ ou de diazo-NQ ajoutée lors du greffage, $M_{\text{molécule greffée}}$ la masse molaire de la molécule PAQ (208,22 g.mol⁻¹) ou NQ (158,15 g.mol⁻¹), M_{diazio} la masse molaire du sel de diazo-PAQ (322 g.mol⁻¹) ou du sel de diazo-NQ (271,96 g.mol⁻¹), $m_{\text{nanotubes}}$ la masse des nanotubes de carbone utilisée pour le greffage (10 mg) et m_{totale} la masse de nanotubes greffés PAQ ou NQ.

Les pourcentages massiques de PAQ et NQ estimés à partir de différentes techniques sont présentés dans le Tableau III.1.

PAQ et NQ greffé sur MWCNT	% massique maximal de molécules greffées	% massique de molécules greffées	
		ATG	Electrochimie
MWCNT-PAQ-3éq	98,1%	12%	14%
MWCNT-NQ-3éq	97,5%	19%	11%

Tableau III.1 Comparaison des pourcentages massiques maximaux de PAQ et NQ au sein des nanotubes greffés avec ceux déterminés par analyse thermogravimétrique et par électrochimie

Concernant les nanotubes MWCNT-PAQ, les pourcentages estimés à partir de l'ATG et de l'électrochimie sont en bon accord. Pour les nanotubes MWCNT-NQ en revanche, les résultats obtenus par ATG ne sont pas en bon accord avec les estimations issues des tests électrochimiques. Cette différence peut être expliquée par le problème d'homogénéité observé lors de la caractérisation des nanotubes greffés NQ par MEB. De plus, les estimations électrochimiques ont été réalisées à partir de la capacité de première décharge des MWCNT non greffés. Comme vu dans le chapitre II, cette capacité peut varier et donc faire varier le pourcentage de NQ déterminé par électrochimie. Quoiqu'il en soit, nous constatons que les pourcentages massiques de naphthoquinone et de phénanthrènequinone déterminés par ces deux techniques sont bien inférieurs à la valeur théorique (98.1%), ce qui confirme que le taux de greffage sur MWCNT est très faible quelle que soit la molécule électroactive greffée, comme observé pour l'AQ dans le chapitre II.3.2.

Nous avons par la suite tenté le greffage des molécules PAQ et NQ à partir de 15 équivalents de sel de diazonium par atome de carbone. Ce greffage a été réalisé tel que décrit dans le chapitre II (partie II.3.1- cas de MWCNT-AQ-15éq). Les nanotubes ainsi préparés MWCNT-NQ-15éq et MWCNT-PAQ-15éq ont été caractérisés par MEB sans dispersion des buckypapers

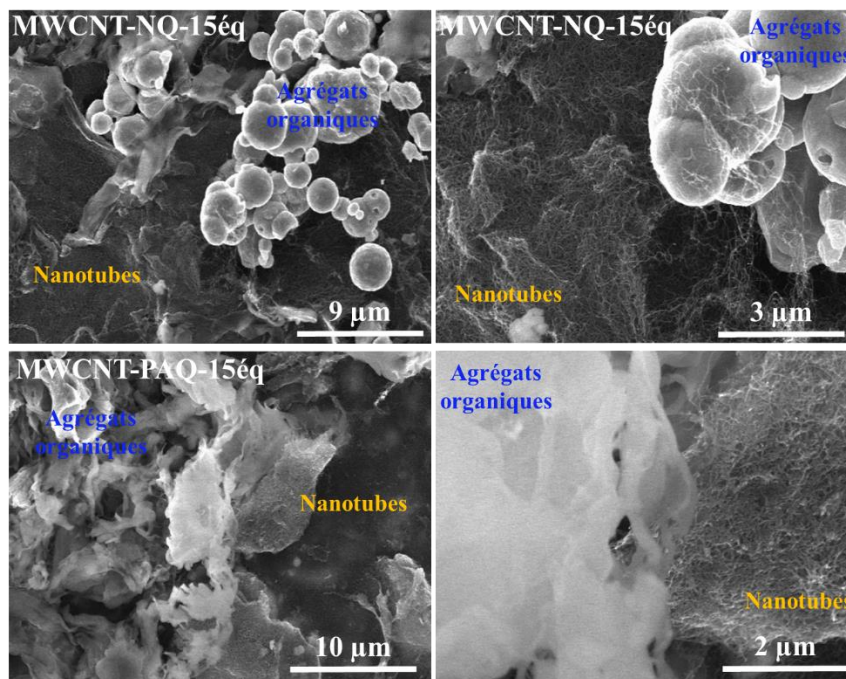


Figure III.29 Images MEB des nanotubes greffés MWCNT-NQ-15éq et MWCNT-PAQ-15éq, prises à partir des buckypapers observés tels quels dans le microscope.

Quelle que soit la molécule greffée, il apparaît que le greffage n'est pas homogène. En effet, dans certaines zones, seuls les nanotubes sont observés, tandis que dans d'autres zones, une texture différente est observée, pouvant être interprétée comme des agrégats de molécules organiques (particules moins bonnes conductrices électroniques, Figure III.29). Il est également difficile de savoir si le dépôt des agrégats organiques est initié à la surface des tubes, ou si les agrégats sont formés indépendamment du réseau de nanotubes.

Les électrodes MWCNT-NQ-15éq et MWCNT-PAQ-15éq ont été ensuite évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li , à courant constant de 10 μA , dans un électrolyte liquide à base de LiTFSI 1 mol.L^{-1} et de TEGDME/DIOX 50/50.

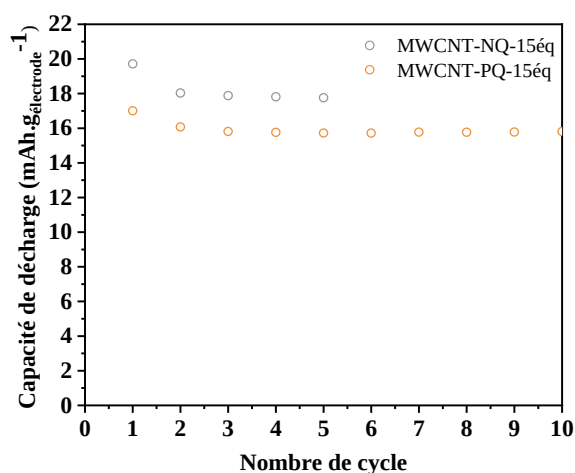


Figure III.30 Evolution de la capacité de décharge en cyclage des électrodes de nanotubes greffés avec des molécules de phénanthrènequinone (orange) et de naphthoquinone (gris)

Pour les deux électrodes, les performances électrochimiques semblent comparables. La capacité de première décharge est d'environ 17 et 20 $\text{mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les MWCNT-PAQ-15éq et MWCNT-NQ-15éq, respectivement. Ces résultats sont surprenants puisque les capacités obtenues sont inférieures à celles obtenues pour les nanotubes greffés à partir de 3 équivalents (cf. Figure III.28). Une hypothèse peut être liée à la présence d'agrégats organiques non (ou mal) connectés électriquement aux nanotubes de carbone. Dans ce cas, les molécules ne peuvent pas donc bénéficier du transfert d'électrons et elles ne sont pas actives, ce qui pourrait expliquer que la capacité obtenue en pratique est faible.

Influence de l'électrolyte utilisé

Afin d'étudier l'impact de la nature de l'électrolyte sur le comportement des électrodes et des molécules électroactives, nous avons utilisé une autre composition d'électrolyte à base de carbonate. Cet électrolyte est composé de sel de lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) 1 mol.L^{-1} , dissous dans un mélange de solvants carbonates, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de diméthyle (DMC). Notre choix s'est porté vers cet électrolyte en particulier puisqu'il s'agit d'une formulation référence au LITEN pour les accumulateurs au lithium (LP100). L'objectif était notamment de déterminer si la composition de l'électrolyte pouvait influencer l'activité électrochimique des quinones greffées, et donc la capacité de décharge pratique. Les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés à partir de 3 équivalents de PAQ et NQ, ont été évaluées en piles bouton à $10 \mu\text{A}$.

Seuls les résultats obtenus avec les nanotubes MWCNT-NQ sont présentés sur la Figure III.31, car les deux électrodes (PAQ et NQ) ont permis de tirer des conclusions similaires.

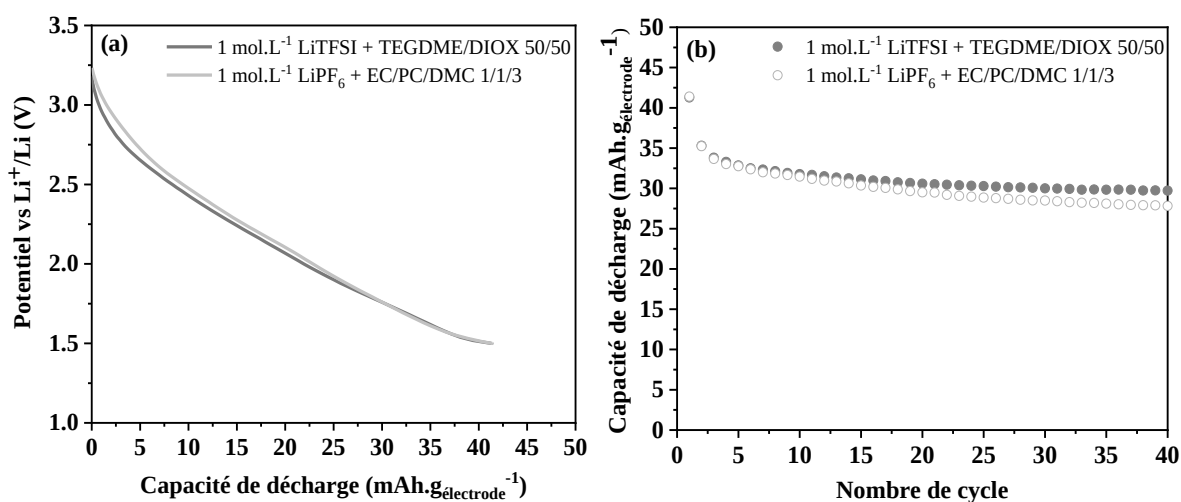


Figure III.31 Profils de première décharge à $10 \mu\text{A}$ (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes greffés NQ (3 éq), cyclées dans deux électrolytes : $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiTFSI} + \text{TEGDME/DIOX } 50/50$ (gris foncé) et $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiPF}_6 + \text{EC/PC/DMC } 1/1/3$ (gris clair)

Que l'électrolyte soit composé de carbonates ou d'éthers, les profils de décharge et les performances électrochimiques des deux systèmes sont sensiblement identiques. Les capacités de première décharge sont faibles, de l'ordre de $42 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$. Le changement de l'électrolyte ne semble pas avoir d'impact sur les performances électrochimiques de ces électrodes et donc sur l'activité électrochimique des nanotubes greffés.

III.3.2 Greffage des molécules de dihydroxybenzène

Comme mentionné précédemment, nous avons également cherché à greffer le dihydroxybenzène, c'est-à-dire la molécule de benzoquinone dans sa forme réduite. Dans cette configuration, la première étape consiste à oxyder les molécules électroactives lors de la première charge de l'accumulateur, pour permettre de revenir à une structure de type quinone (benzoquinone). Le cyclage est ensuite réalisé de la même manière que pour les autres molécules de quinone.

Pour cela la molécule dihydroxybenzène (DHB) a été tout d'abord greffée sur des nanotubes MWCNT_{NC} (Nanocyl), comme décrit dans le chapitre II (partie II.3.1, cas de MWCNT-AQ-3éq), à partir de 3 équivalents de sel de diazonium par atome de carbone (Figure III.32).

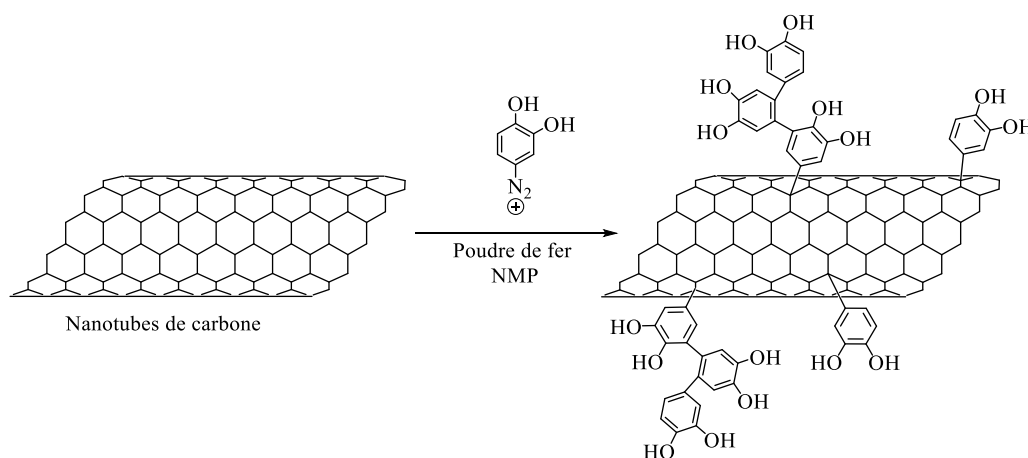


Figure III.32 Réaction des nanotubes de carbone avec le sel de 3,4-dihydroxybenzenediazonium

Les nanotubes non greffés et greffés avec le dihydroxybenzène ont ensuite été caractérisés par MEB et ATG.

Observation par microscopie électronique à balayage

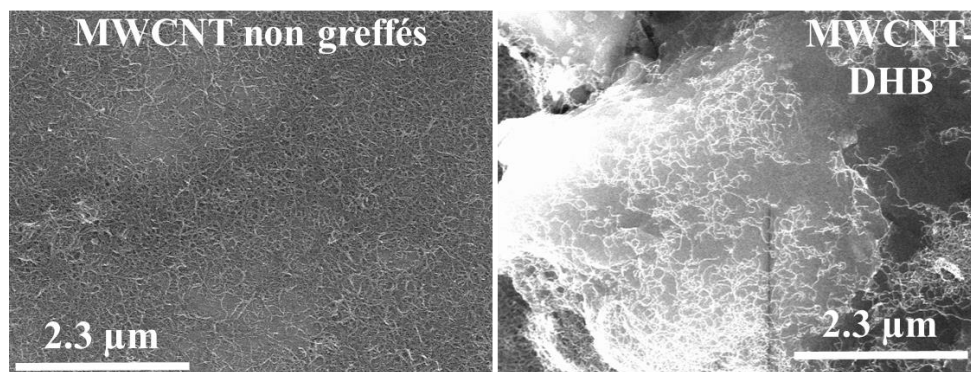


Figure III.33 Images MEB des nanotubes non greffés et greffés avec le dihydroxybenzène

Les images MEB des nanotubes après greffage du composé DHB montrent la présence de gros blocs dans lesquels les nanotubes sont complètement intégrés, ce qui confirme le dépôt de molécules organiques (moins bonnes conductrices électroniques que les nanotubes) sur les nanotubes.

Analyse thermogravimétrique

Nous avons ensuite estimé la quantité de dihydroxybenzène présente à la surface des tubes à partir des analyses thermogravimétriques réalisées sous atmosphère d'argon sur les nanotubes avant et après greffage (Figure III.34).

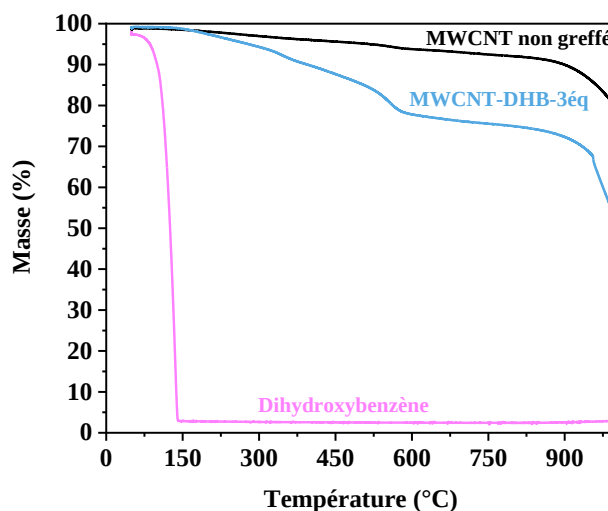


Figure III.34 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour la molécule de dihydroxybenzène (rose), les nanotubes MWCNT non greffés (noir) et greffés avec le dihydroxybenzène (bleu)

A 750 °C, les nanotubes non greffés présentent une perte de masse d'environ 7,5%. Après greffage, la perte de masse est de 24,5%, ce qui a permis d'estimer un pourcentage massique de dihydroxybenzène greffé de 17% (24,5% - 7,5%).

Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

Une étape de lithiation chimique des molécules de dihydroxybenzène greffées, inspirée des travaux de Chen *et al.*,^[25] a été ensuite réalisée à l'aide du méthanolate de lithium (MeOLi). Cette méthode de lithiation a pour but de remplacer les protons H^+ par les ions Li^+ afin d'obtenir des molécules électroactives dans leur forme lithiée (Figure III.35). Par la suite, lors de la première charge de l'accumulateur, les composés lithiés sont oxydés ce qui permet d'accéder à des structures de type 1,2-benzoquinone. Par ailleurs, ce prétraitement permet d'éviter l'introduction de protons dans la batterie, susceptibles d'entraîner une génération d'hydrogène

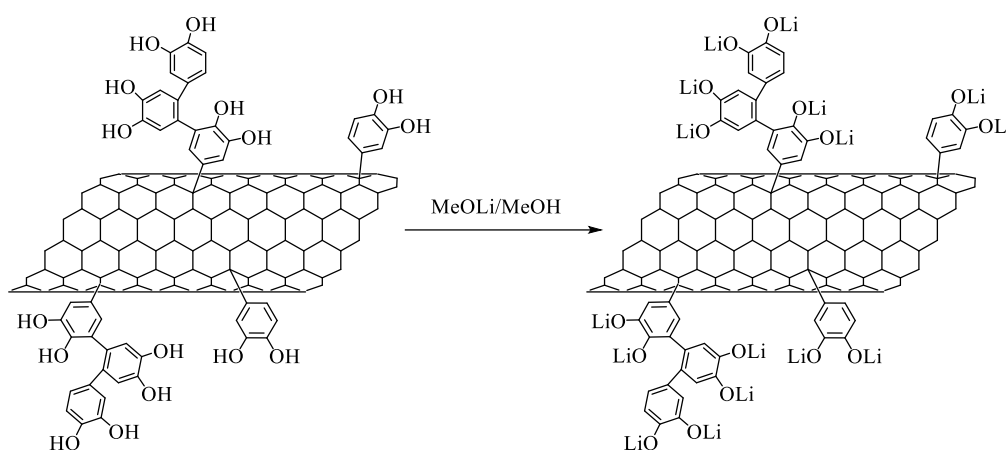


Figure III.35 Lithiation des molécules de dihydroxybenzène greffées

Les nanotubes greffés avec les composés lithiés et non lithiés ont été ensuite caractérisés électrochimiquement en piles bouton afin d'étudier les propriétés électrochimiques du composé dihydroxybenzène et de comparer les méthodes de lithiation chimique et électrochimique. En effet, dans le cas du composé dihydroxybenzène non traité, la lithiation se produit dans la cellule, par échange d'ions avec l'électrolyte riche en ions Li^+ ainsi que lors du cyclage. Pour les deux électrodes, la première étape consiste en une charge de la cellule, ce qui permet d'oxyder au préalable les fonctions OLi (ou OH) présentes sur la molécule active. Par la suite, le cyclage est réalisé de la même manière que pour les autres molécules de quinone.

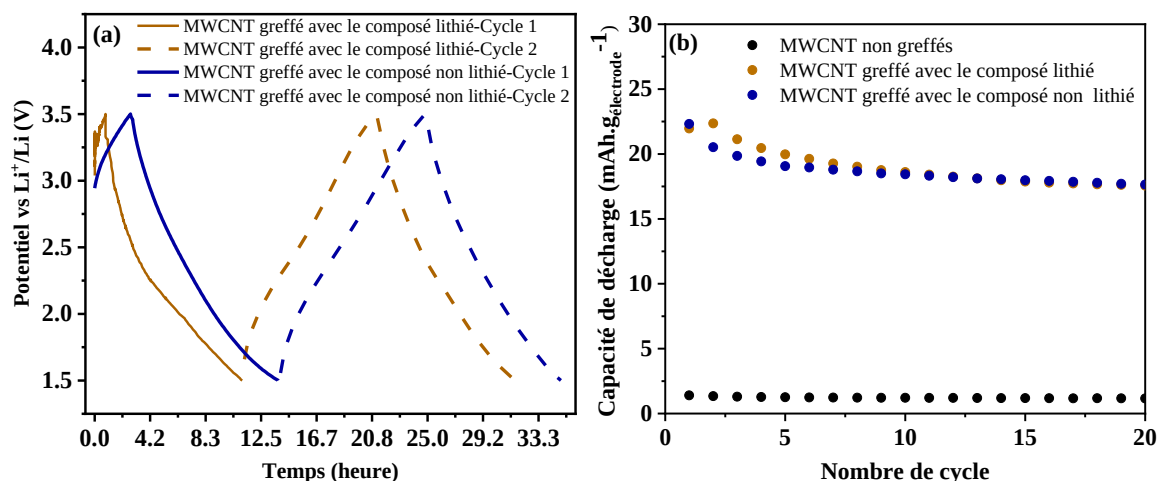


Figure III.36 Profils des deux premiers cycles de charge/décharge à 10 μ A (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes non greffés et greffés avec le dihydroxybenzène lithié et non lithié

Après greffage, la capacité de décharge n'est que très légèrement modifiée par la présence de dihydroxybenzène (lithié ou non) greffé. En effet, comme montré sur la Figure III.36, les profils des premiers cycles de charge/décharge ainsi que les performances électrochimiques des nanotubes greffés avec la dihydroxybenzène avant et après lithiation sont parfaitement comparables. Il apparaît également que la première charge est très courte, ce qui laisse supposer que l'oxydation des espèces dihydroxybenzène greffées est très limitée. Lors des décharges, la capacité est supérieure à celle de la première charge, ce qui permet de conclure que l'activité électrochimique observée lors de la décharge est vraisemblablement liée davantage au nanotubes et non aux molécules greffées.

Les pourcentages massiques de dihydroxybenzène estimés à partir de différentes techniques sont présentés dans le Tableau III.2.

DHB greffé sur MWCNT	% massique maximal de molécules greffées	% massique de molécules greffées	
		ATG	Electrochimie
MWCNT-DHB-3éq	98,2%	17%	4%

Tableau III.2 Comparaison des pourcentages massiques maximaux de DHB présents sur les nanotubes greffés, avec ceux déterminés par analyse thermogravimétrique et par électrochimie

Pour les nanotubes MWCNT-DHB, les résultats obtenus par ATG ne sont pas de tout en bon accord avec les estimations issues des tests électrochimiques. Ces résultats nous permettent de confirmer que la matière greffée n'est vraisemblablement pas active, tandis que la capacité des nanotubes non greffés est possiblement sous-estimée également.

Suite aux problèmes d'homogénéité, de reproductibilité et de faible taux de greffage observés lors du greffage chimique de ces différentes molécules, des essais d'électrogreffage ont été réalisés comme présenté pour l'AQ. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.4 Greffage des molécules de phénanthrènequinone et naphtoquinone *via* la réduction électrochimique du sel de diazonium sur le carbone vitreux

Le greffage chimique n'étant pas concluant, nous avons également tenté le greffage électrochimique des molécules de NQ et PAQ sur le carbone vitreux. Nous avons tout d'abord réalisé des voltammétries cycliques en solution des molécules de NQ et PAQ sur le carbone (Figure III.37). Le montage électrochimique utilisé est une cellule à trois électrodes composée d'une électrode de référence du type Ag/AgNO₃, d'une contre électrode de platine et d'une électrode de travail de carbone vitreux. Les voltammétries cycliques ont été enregistrées à 100 mV.s⁻¹, dans une solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de lithium (LiClO₄) dissous à 0,1 mol.L⁻¹ et les molécules PAQ et NQ (10⁻³ mol.L⁻¹).

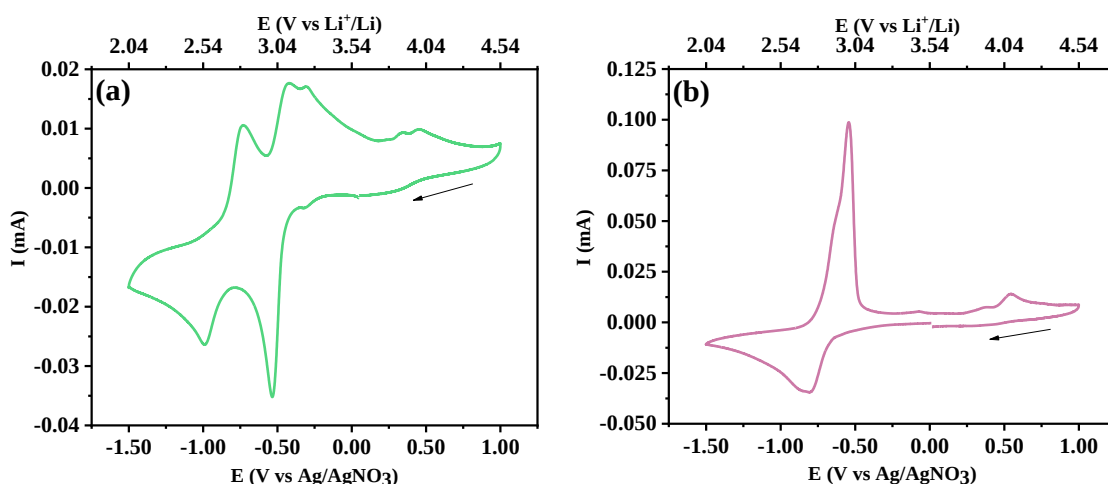


Figure III.37 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s⁻¹ des molécules phénanthrènequinone PAQ (a) et naphtoquinone NQ (b)

Dans le cas de la PAQ, nous observons deux vagues redox, l'une centrée à environ -0,5 V vs Ag/AgNO₃ (soit environ 3 V vs Li⁺/Li) et l'autre à un potentiel d'environ -1 V vs Ag/AgNO₃ (soit environ 2,5 V vs Li⁺/Li). Le potentiel moyen est donc de l'ordre de 2,75 vs Li⁺/Li, ce qui est conforme aux données rapportées dans la littérature pour l'activité électrochimique de la phénanthrènequinone (2,74 V vs Li⁺/Li), et comparable aux données de la Figure III.28.^[1] Les deux vagues de réduction peuvent être attribuées à la réduction de la PAQ en un radical anion (PAQ^{•-}) et en un dianion (PAQ²⁻). A l'inverse de la PAQ, la NQ est réduite à un potentiel d'environ -0,8 V vs Ag/AgNO₃ (soit environ 2,75 V vs Li⁺/Li), en une seule vague. Cette valeur de potentiel est supérieure au potentiel moyen décrit dans la littérature (2,33 V vs Li⁺/Li), ce qui nous permet de supposer qu'il s'agit du potentiel de la première vague de réduction seulement. La présence d'une seule vague, et le fait que le potentiel soit supérieur à ce qui est donné dans la littérature, peuvent être expliqués par le fait que l'anion radical (NQ^{•-}) formé

lors de la première vague n'est pas stable.^[26] Par conséquent, il ne peut pas être converti par la suite en espèce dianionique (NQ^{2-}).^[26]

Le greffage de ces deux molécules a ensuite été réalisé dans des conditions analogues à celles utilisées lors du greffage de l'AQ en plusieurs cycles (cf. chapitre II.7). Les résultats de voltammétries cycliques obtenus pour l'électrode de carbone vitreux après greffage (c'est-à-dire rinçage de l'électrode et changement de l'électrolyte (cf section II.7.1)) sont présentés sur la Figure III.38.

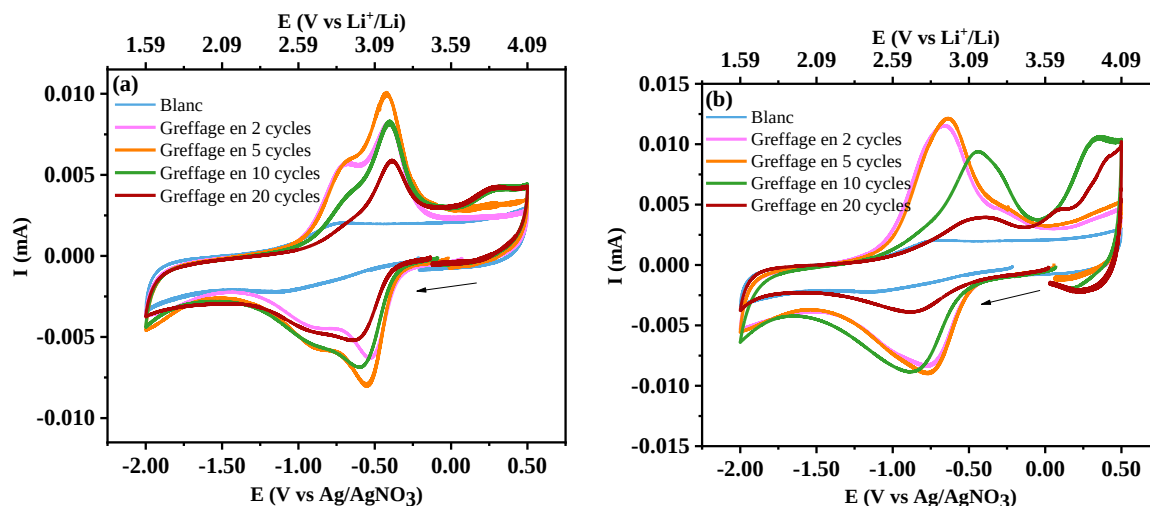


Figure III.38 Voltammétries cycliques enregistrées à 100 mV.s⁻¹ pour l'électrode de carbone vitreux non modifiée (bleu) et greffée avec la PAQ (a) et NQ (b) en 2, 5, 10 et 20 cycles, dans une solution de l'acétonitrile contenant du LiClO₄ (0,1 mol.L⁻¹)

Ces résultats montrent la présence de deux vagues redox à environ -0,5 et -0,9 V vs Ag/AgNO₃ pour la PAQ, tandis qu'une seule vague redox à environ -0,7 V vs Ag/AgNO₃ est observée pour la NQ. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus précédemment pour la phénanthrènequinone et la naphtoquinone caractérisées en solution (cf. Figure III.37).

Tout comme dans le cas l'AQ (chapitre II (II.7.1)), les concentrations surfaciques Γ_{surface} des groupements phénanthrènequinone et naphtoquinone ont été estimées. La comparaison des concentrations surfaciques obtenues après greffage sur plusieurs cycles est présentée sur la Figure III.39.

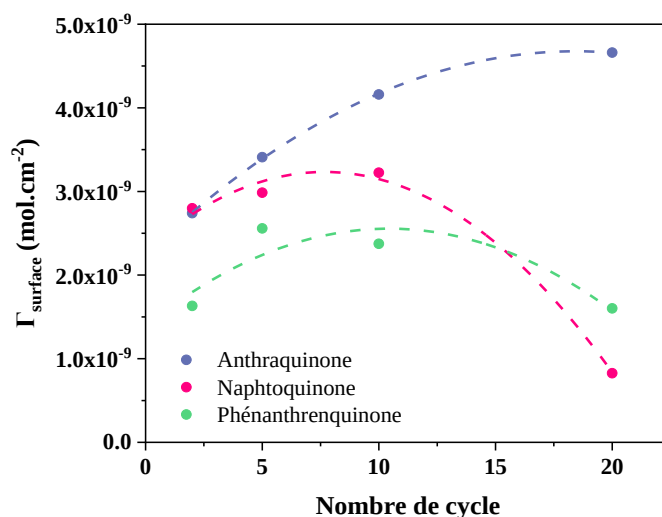


Figure III.39 Comparaison des concentrations surfaciques obtenues après la réalisation du greffage avec AQ, NQ et PAQ sur plusieurs cycles.

Pour l'électrogreffage des molécules de PAQ et NQ, les résultats obtenus montrent que l'augmentation du nombre de cycles d'électrogreffage de 2 à 10 cycles influence la quantité de molécules greffées, ceci jusqu'à 10 cycles. En revanche, une chute de la concentration surfacique est observée après le 10^{ème} cycle, ce qui n'était pas observé dans le cas de l'AQ. Une éventuelle stabilisation de la concentration surfacique aurait été attendue, ce qui n'est pas le cas ici. Il est possible que la réalisation de 20 cycles successifs entraîne une dégradation du film greffé et/ou une solubilisation du film déposé. Il est également possible qu'une partie du film devienne isolée électriquement, ce qui ne lui permet pas d'être électrochimiquement active par la suite.

En conclusion, le greffage électrochimique des sels de PAQ et NQ diazonium sur électrode de carbone vitreux s'est avéré fonctionnel et relativement efficace. Néanmoins, nous n'avons pas eu l'occasion de poursuivre ces essais de greffage électrochimique sur d'autres supports carbonés, à la fois par manque de temps et en raison des résultats décevants obtenus avec la molécule d'AQ.

III.5 Greffage chimique et caractérisation de la molécule soufrée sur nanotubes de carbone

III.5.1 Travaux préliminaires à la thèse

Comme mentionné précédemment (paragraphe III.2.2), les travaux de greffage de la molécule soufrée ont été initiés par Dr. Gaëlle Charrier.^[3] Les nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés à partir de 3 équivalents du diazonium correspondant à la molécule soufrée

protégée (composé **15**) par atome de carbone. Ce greffage est ensuite suivi d'une déprotection des groupements thioacétate $-S(COCH_3)$ par réaction avec une solution d'ammoniaque dans du méthanol sous air (Figure III.40). Les nanotubes greffés avec la molécule soufrée déprotégée sont nommés MWCNT-MS-3éq.

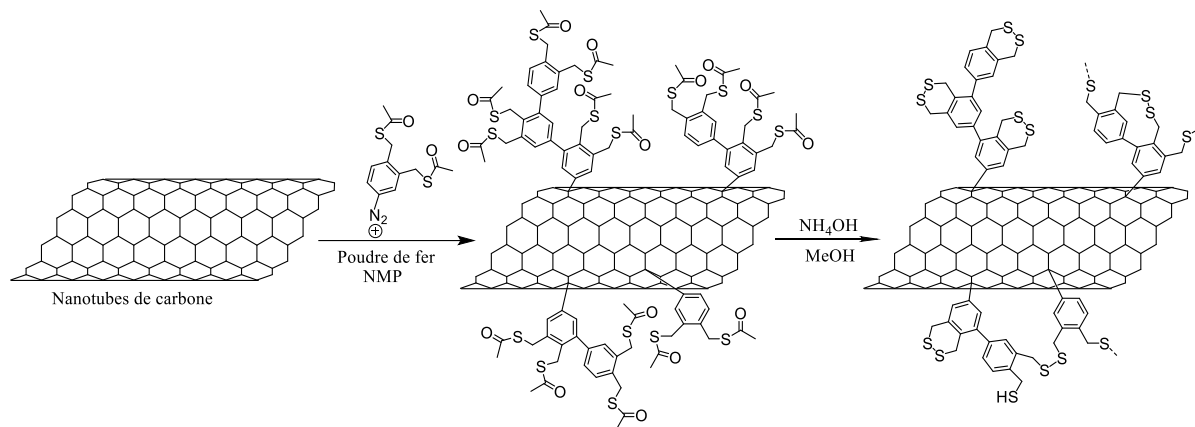


Figure III.40 Réaction des nanotubes de carbone avec le sel de diazonium précurseur de la molécule soufrée

Les nanotubes greffés et non greffés ont été ensuite caractérisés par plusieurs techniques. Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en collaboration avec Dr. Gaëlle Charrier.

Observation par microscopie électronique à balayage

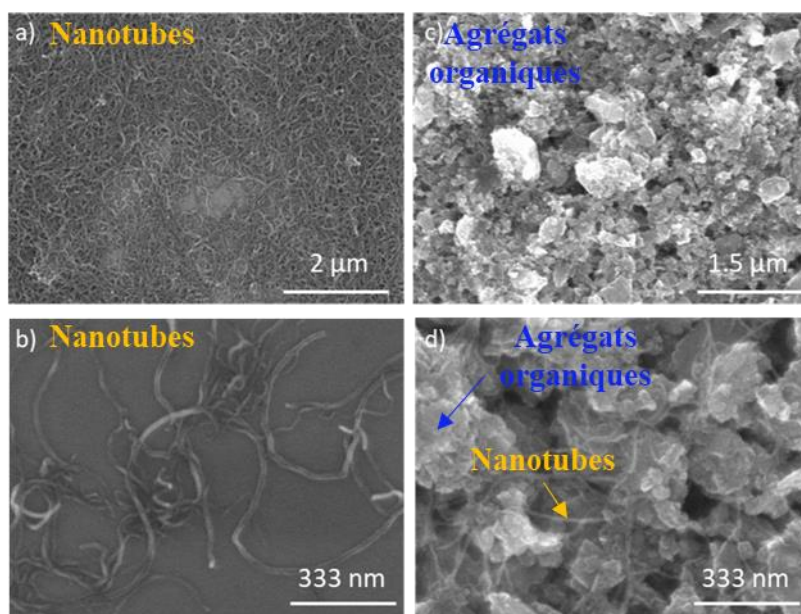


Figure III.41 Images MEB des nanotubes non greffés (a, b) et greffés avec la molécule soufrée déprotégée (c, d)

Les images MEB des nanotubes après greffage, prises à faible grossissement, montrent la présence d'agrégats (Figure III.41-c), tandis que celles prises à fort grossissement montrent

bien la présence des nanotubes qui sont complètement intégrés dans des agrégats organiques (Figure III.41-d).

Analyse par spectrométrie photoélectronique X

Des analyses par XPS ont été effectuées sur les nanotubes greffés et non greffés afin de mettre en évidence la présence de la molécule soufrée greffée sur la surface des nanotubes.

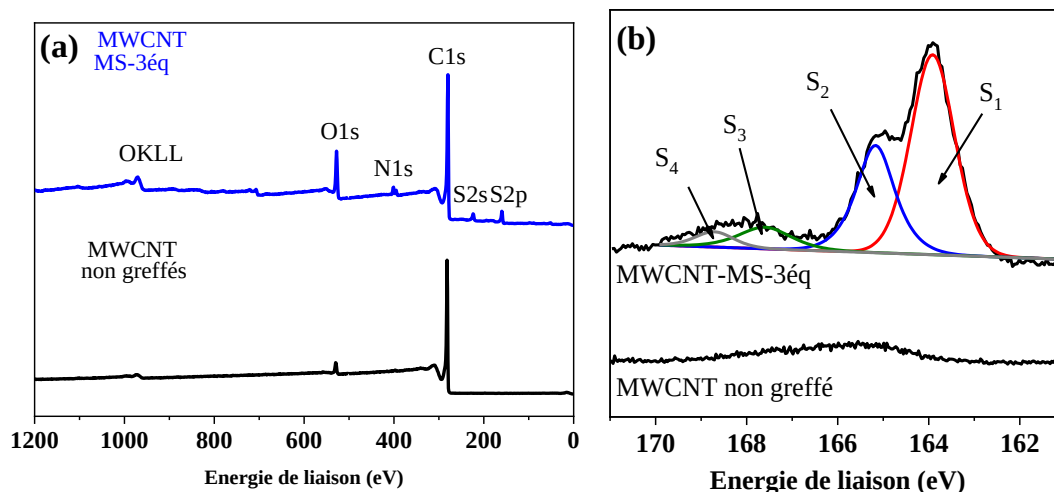


Figure III.42 (a) Spectres XPS des nanotubes non greffés et greffés MWCNT-MS-3éq, (b) Spectres XPS S2p des nanotubes non et greffés MWCNT-MS-3éq

Le spectre XPS des nanotubes non greffés présenté sur la Figure III.42 (a) montre la présence de carbone et d'oxygène. Après les étapes de greffage du diazonium et de déprotection des groupements thioacétate, l'élément soufre est détecté (environ 4% atomique), ainsi que l'élément azote. Ce dernier peut être lié à la présence d'un groupe azo ($-N=N-$) produit par attaque électrophile du sel de diazonium sur la surface des nanotubes. La présence de groupe azo a déjà été montrée dans des films de polymères formés par réduction de sels de diazonium, ainsi que dans le chapitre II.^[27]

Le spectre XPS S2p des nanotubes greffés présente quatre contributions du soufre S1, S2, S3 et S4 qui ont été extraites respectivement à 163,9 eV, 165,2 eV, 167,7 eV et 168,8 eV (Figure III.42-b). S1 et S2 peuvent être attribuées respectivement aux niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du soufre lié aux atomes de carbone (liaisons S-S/S-C).^[28] En revanche, les pics mineurs S3 et S4 peuvent être liés aux espèces soufrées oxydées.^[28] Les résultats obtenus permettent donc de confirmer la présence de la molécule soufrée à la surface des nanotubes greffés. Par contre, ces résultats ne nous permettent pas de confirmer que toutes les fonctions sont sous la forme de ponts disulfures. En effet, il est difficile de distinguer les thiols ou les disulfures liés aux atomes de carbone de la molécule greffée, car les énergies de liaison correspondantes sont très proches (163,5-164 eV).^[29]

Analyse thermogravimétrique

Afin d'estimer la quantité de molécules soufrées greffées, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation sous atmosphère d'argon (Figure III.43).

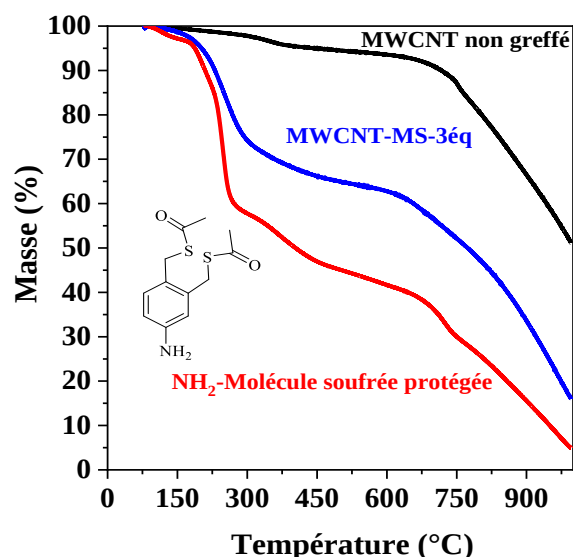


Figure III.43 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour la molécule soufrée protégée (rouge), les nanotubes non greffés (noir) et greffés avec la molécule soufrée déprotégée MWCNT-MS-3éq (bleu)

A 500 °C, les pertes de masses sont respectivement de 5% et 35% pour les MWCNT non greffés et greffés MWCNT-MS-3éq. Par conséquent, nous avons supposé que 30% (35% - 5%) de la perte de masse est due à la molécule soufrée greffée. Cependant, la molécule soufrée protégée (molécule soufrée synthétisée sous la forme NH₂) n'a pas été totalement brûlée à cette température, puisqu'elle présente une perte de masse de 55% à cette température. Ce qui signifie que 30% ne représente pas le pourcentage total de la molécule greffée, mais plutôt seulement 55% de celle-ci. Les nanotubes greffés MWCNT-MS-3éq sont donc composés d'environ 54,5% de molécule soufrée greffée.

Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

Les électrodes ainsi préparées ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li⁺/Li, à courant constant de 10 μ A, dans un électrolyte à base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et de TEGDME/DIOX 50/50. Notre choix s'est porté vers cet électrolyte puisqu'il est théoriquement compatible avec les espèces soufrées.^[16]

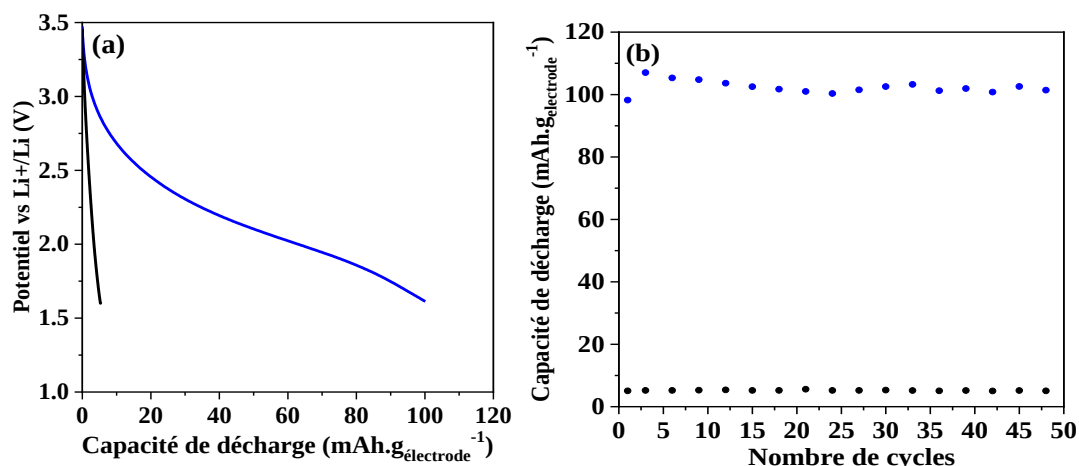


Figure III.44 Profils de première décharge à 10 μA (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes non greffés (noir) et greffés MWCNT-MS-3éq (bleu)

Le profil de décharge obtenu pour les nanotubes MWCNT-MS-3éq met en évidence la présence d'un unique pseudo-plateau de décharge visible à environ 2,2 V vs Li^+/Li , ce qui est cohérent avec les valeurs de potentiel attendues pour la rupture de liaisons S-S.^[30] Les nanotubes greffés avec la molécule soufrée présentent une capacité de décharge obtenue de l'ordre de $100 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ (contre $5 \text{ mAh.g}_{\text{électrode}}^{-1}$ pour les nanotubes non greffés), avec une rétention de capacité de 95% après 50 cycles (Figure III.44). L'augmentation significative de la capacité après greffage permet donc de confirmer l'intérêt du greffage de la molécule soufrée sur les nanotubes.

III.5.2 Nouveaux essais de greffage et caractérisation de la molécule soufrée sur nanotubes de carbone

Dans un deuxième temps, nous avons essayé d'aller plus loin avec le greffage de cette molécule soufrée, en réalisant de nouveaux essais de greffage. L'objectif de la thèse était à la fois 1) de reproduire les résultats obtenus en collaboration avec Dr. Gaëlle Charrier (3 équivalents), 2) d'étudier l'impact de la quantité de matière utilisée lors de l'étape de greffage (1,5 équivalents), afin d'essayer de réduire la quantité de molécule soufrée utilisée pour le greffage (synthèse du sel de diazonium longue et par petit lot seulement), 3) d'essayer de maximiser la quantité de molécule soufrée à la surface des nanotubes de manière à réduire la proportion de matière inactive dans l'électrode. Ce dernier point n'a malheureusement pas pu être abordé au cours de la thèse.

Le protocole de synthèse du sel de diazonium, ainsi que du greffage des nanotubes ont été conservés. Les nanotubes fonctionnalisés avec 3 et 1,5 équivalents sont nommés respectivement MWCNT-MS-3éq(2) et MWCNT-MS-1.5éq.

Analyse par spectrométrie photoélectronique X

Tout comme pour les nanotubes précédemment greffés (MWCNT-MS-3éq), le spectre XPS des nanotubes greffés (MWCNT-MS-3éq(2) et MWCNT-MS-1.5éq) présente un signal N1s à environ 400 eV et un autre signal S2p à 164 eV. La quantité de l'élément soufre détectée est d'environ 2,7 et 3,2 % atomique, respectivement pour les nanotubes MWCNT-MS-3éq(2) et MWCNT-MS-1.5éq

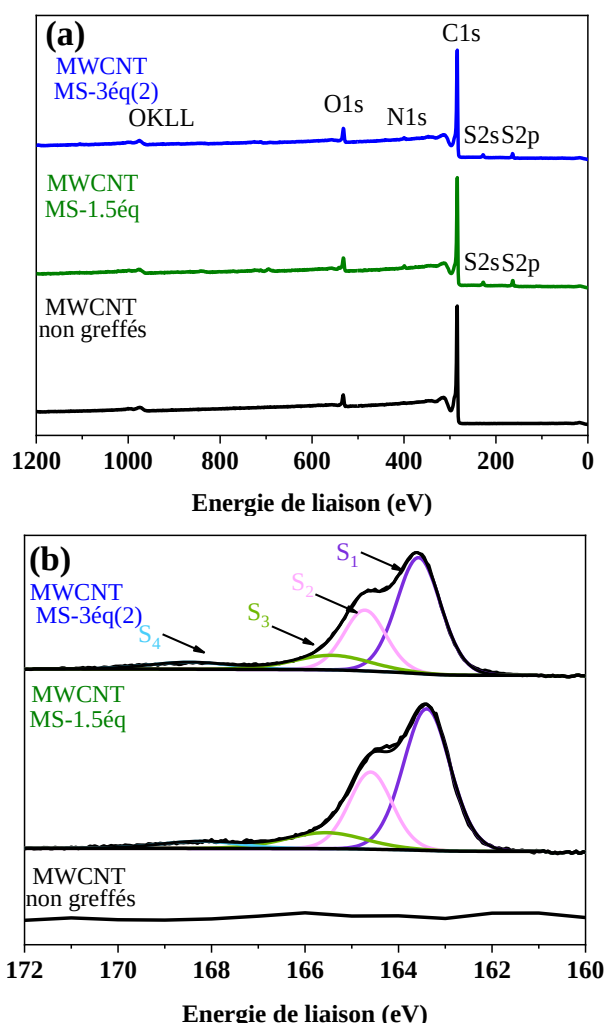


Figure III.45(a) Spectres XPS des nanotubes non greffés et greffés à partir de 1,5 et 3 éq(2), (b) Spectres XPS S2p des nanotubes non greffés et greffés à partir de 1,5 et 3 éq(2)

Comme observé précédemment (Figure III.42), le spectre XPS S2p des nanotubes greffés (Figure III.45) présente les quatre contributions du soufre S₁, S₂, S₃ et S₄, respectivement à 163,5 eV, 164,7 eV, 165,5 eV et 168,3 eV. Comme précédemment, S₁ et S₂ sont attribuées respectivement aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} du soufre lié aux atomes de carbone (liaisons S-S/S-C), tandis que les pics mineurs S₃ et S₄ sont attribués aux espèces soufrées oxydées.^[31-34] Ces résultats permettent de confirmer la présence de la molécule soufrée à la surface des nanotubes greffés.

Nous avons par la suite estimé les pourcentages massiques de la molécule soufrée greffée à partir du calcul suivant qui est inspiré des travaux de Toupin et Boulanger ^[35] :

$$\begin{aligned} \% \text{ massique de la molécule soufrée déprotégée} &= \frac{\text{masse de la molécule soufrée}}{\text{masse totale}} \\ &= \frac{\text{masse MS}}{\text{masse MWCNT} + \text{masse MS}} \\ &= \frac{\% \text{ at. S } (2M_S + 8M_C)}{M_C (\% \text{ at. C} - 8 \times \% \text{ at. S}) + \% \text{ at. S } (2M_S + 8M_C)} \times 100 \end{aligned}$$

Avec % at. les pourcentages atomiques des différents éléments déterminés par XPS et M les masses molaires des éléments correspondants. Cette équation prend en compte la présence de huit atomes de carbone pour deux atomes de soufre dans la molécule soufrée, qui doivent donc être soustraits de la masse du pourcentage atomique de carbone afin d'en déduire la masse des MWCNT.

Les pourcentages massiques de la molécule soufrée déprotégée sont estimés à environ 34% et 44% pour les nanotubes greffés avec 3 équivalents et 1.5 équivalents, respectivement. Ces résultats ne sont pas logiques puisqu'une quantité supérieure de molécule soufrée semble détectée pour l'échantillon greffé avec 1.5 équivalents de molécule soufrée. D'autres analyses ont été réalisées afin de confronter les résultats aux données issues des mesures XPS.

Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques des nanotubes greffés et non greffés ont été réalisées dans les mêmes conditions que décrites précédemment (Figure III.46).

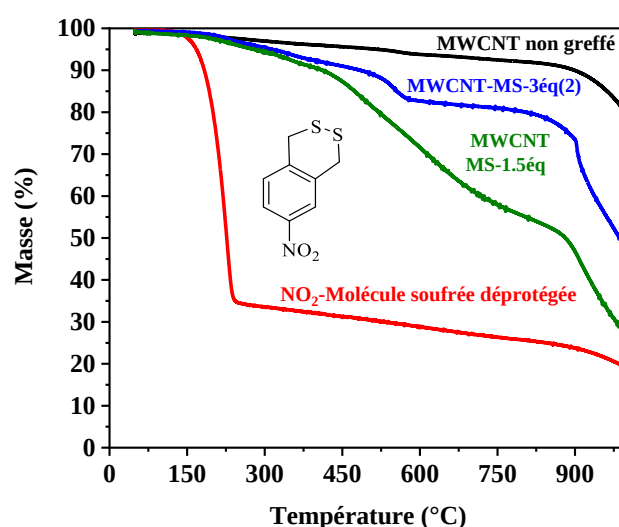


Figure III.46 Suivi de la perte de masse par ATG sous argon pour la molécule soufrée déprotégée (rouge), les nanotubes non greffés (noir) et greffés avec la molécule soufrée : MWCNT-MS-1.5éq (vert) et MWCNT-MS-3éq(2) (bleu)

Il apparait clairement que les courbes d'ATG, présentées sur la Figure III.46, sont différentes de celles obtenues précédemment en collaboration avec Dr. G. Charrier (cf. Figure III.43), notamment pour les nanotubes non greffés. En effet, les MWCNT non greffés utilisés dans cette étude présentent une perte de masse beaucoup plus faible que précédemment (d'environ 20% à 1000°C, contre 50% pour les MWCNT utilisés précédemment). Il en va de même pour les nanotubes greffés MWCNT-MS-3éq (50% à 1000°C, contre 85% pour les MWCNT utilisés précédemment). Ces observations nous permettent d'affirmer que les deux lots de matériau MWCNT-MS-3éq ne sont pas strictement similaires, même si la synthèse a été réalisée exactement dans les mêmes conditions.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'utilisation d'un lot de MWCNT différent entre les deux campagnes de synthèse. Les nanotubes utilisés dans le cadre des travaux de Dr Gaëlle Charrier étaient des MWNCT NC3100TM achetés chez Nanocyl, tandis que les nanotubes utilisés dans le cadre de la thèse sont des MWNCT NC7000TM. Après renseignement auprès de Nanocyl, il s'avère que les MWNCT NC3100TM sont en fait des MWNCT NC7000TM qui ont été purifiés par traitement acide. Comme nous purifions les nanotubes par traitement acide et oxydant (65% HNO₃) avant utilisation, il apparait que les nanotubes NC3100TM utilisés auparavant ont donc subi deux étapes de purification. De plus il est apparu que Nanocyl avait modifié son procédé de synthèse des MWCNT ce qui peut avoir également une influence sur les nanotubes. Des essais sont en cours avec de nouveaux nanotubes 3100TM pour essayer de comprendre s'ils peuvent être à l'origine des problèmes de reproductibilité.

Comme montré sur la Figure III.46, à 750 °C, les pertes de masses sont respectivement de 7,5%, 19% et 42% pour les MWCNT non greffés, l'échantillon MWCNT-MS-3éq et l'échantillon MWCNT-MS-1.5éq. Par conséquent, nous avons supposé que 11,5% (19% - 7,5%) et 34,5% (42% - 7,5%) de la perte de masse est due à la molécule soufrée greffée sur les nanotubes fonctionnalisés MWCNT-MS-3éq et MWCNT-MS-1.5éq, respectivement. Cependant, la molécule soufrée **16** (NO₂-Molécule soufrée) n'a pas été totalement brûlée à cette température, puisqu'elle présente une perte de masse de 73,3% à cette température. Les nanotubes greffés MWCNT-MS-3éq et MWCNT-MS-1.5éq sont donc composés d'environ 15,6% et 47% de molécule soufrée greffée, respectivement. Les résultats obtenus sont surprenants puisque le pourcentage estimé de molécules greffées dans le cas du greffage avec 1,5 équivalent est beaucoup plus élevée que pour 3 équivalents, ce qui montre encore fois les problèmes de reproductibilité du greffage.

Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

Les électrodes MWCNT-MS-1,5éq et MWCNT-MS-3éq(2) ont été évaluées par cyclage galvanostatique entre 1,5 et 3,5 V vs Li⁺/Li, à courant constant de 10 µA, dans un électrolyte à

base de LiTFSI 1 mol.L⁻¹ et de TEGDME/DIOX 50/50. Les performances électrochimiques sont présentées sur la Figure III.47.

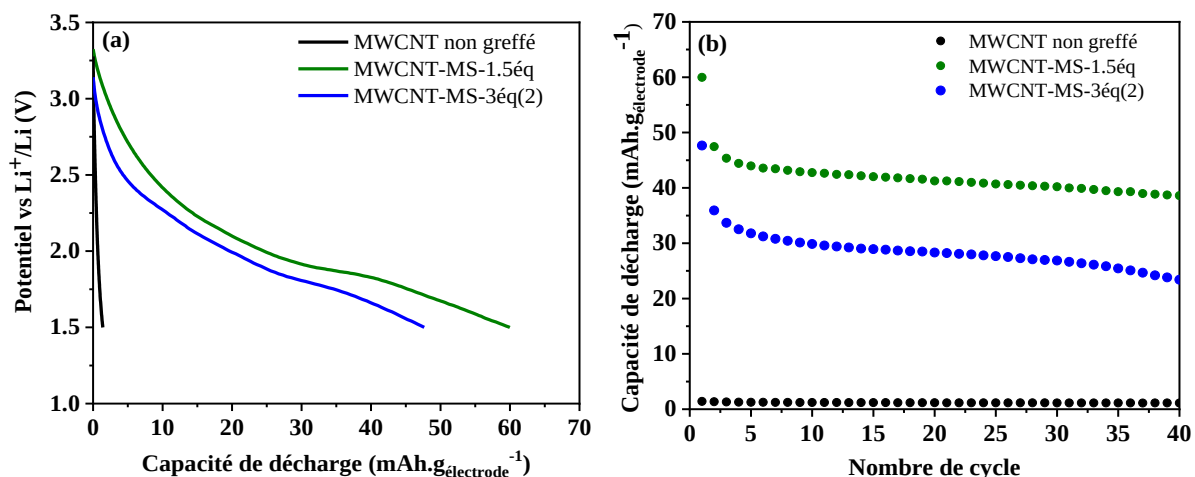


Figure III.47 Profils de première décharge à 10 µA (a) et évolution de la capacité de décharge en cyclage (b) des électrodes de nanotubes non greffés (noir) et greffés avec 1,5 éq (vert) et 3 éq(2) (bleu)

L'utilisation d'une plus faible quantité de molécule soufrée (1,5 équivalents molaires de diazonium) pour le greffage des MWCNT conduit à l'obtention d'une capacité de première décharge plus élevée (60 mAh.g_{électrode}⁻¹) contre 47 mAh.g_{électrode}⁻¹ pour les MWCNT-MS-3éq(2).

Les pourcentages massiques de la molécule soufrée estimés à partir de différentes techniques sont présentés dans le Tableau III.3.

MS greffé sur MWCNT	% massique maximal de molécules greffées	% massique de molécules greffées		
		XPS	ATG	Electrochimie
MWCNT-MS-1,5éq	95,4%	44%	47%	18%
MWCNT-MS-3éq(2)	97,6%	34%	15,6%	14%

Tableau III.3 Comparaison des pourcentages massiques maximaux de la molécule soufrée au sein des nanotubes greffés avec ceux déterminés par l'analyse XPS, par ATG et par électrochimie

Pour les nanotubes MWCNT-MS-1,5éq, les résultats obtenus par XPS sont en bon accord avec ceux obtenus par ATG (44-47%), mais diffèrent des estimations issues des tests électrochimiques (18%). Cette différence peut s'expliquer si les molécules greffées ne sont pas actives, ce qui conduit à une sous-estimation de la quantité de molécules soufrées greffées par électrochimie. Dans le cas des nanotubes MWCNT-MS-3éq, les pourcentages massiques de la molécule soufrée estimés à partir de l'ATG et l'XPS sont inférieurs à ceux estimés pour les MWCNT-MS-1,5éq et relativement différents. Ces différences restent malheureusement inexpliquées à l'heure actuelle. En outre, ces résultats semblent indiquer que l'efficacité du greffage avec 3 équivalents serait moins bonne que pour l'essai avec 1,5 équivalents, ce qui n'a pas non plus été expliqué à ce jour.

Compte tenu des problèmes rencontrés avec le greffage chimique des différents sels de diazonium, et de la complexité de synthèse de la molécule soufrée, nous avons concentré les efforts sur les essais de greffage à partir de l'anthraquinone, dont la version amino est disponible commercialement. Dans cette démarche, l'objectif était de mieux comprendre le fonctionnement du greffage chimique sur les MWCNT, d'en étudier les paramètres critiques et de mettre au point un protocole fiable à partir d'une molécule électroactive commerciale. Par conséquent, les travaux portant sur l'étude de la molécule soufrée n'ont pas été poursuivis plus loin. Malheureusement, par faute de temps nous n'avons pas eu l'occasion de revenir sur l'étude de cette molécule soufrée en fin de thèse.

III.6 Conclusions

Toutes les étapes de la synthèse organique des dérivés quinonique et de la molécule soufrée ont été réalisées avec succès. Une caractérisation complète de toutes les molécules synthétisées a été effectuée démontrant la formation des produits souhaités.

Le greffage covalent des molécules de phénanthrènequinone et de naphthoquinone sur les nanotubes de carbone par réduction chimique du sel de diazonium a été réalisé en suivant le protocole décrit en chapitre II. Une estimation de la quantité de molécules greffées a été effectuée à partir de différentes techniques (XPS, ATG et électrochimie). Les résultats obtenus ne sont pas toujours en accord, ce qui a pu être expliqué par des problèmes de reproductibilité lors de la réaction de greffage, comme mis en évidence dans le chapitre II.

Un essai de changement de l'électrolyte a été réalisé afin d'étudier l'impact de la nature de l'électrolyte sur le comportement des molécules électroactives. Il ressort de cette étude que le changement de l'électrolyte n'a pas ou peu d'impact sur les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés avec PAQ et NQ.

Le greffage des sels de diazonium PAQ et NQ par réduction électrochimique sur le carbone vitreux a été ensuite réalisé. Ce greffage s'est révélé assez efficace mais les essais n'ont pas été poursuivis sur d'autres substrats carbonés (cf conclusions des essais d'électrogreffage du chapitre II).

Un essai de greffage du dihydroxybenzène (BQ sous sa forme réduite) sur les nanotubes a été réalisé en suivant le protocole décrit en chapitre II. Ce greffage a été suivi par une étape de lithiation chimique des molécules de DHB greffées afin de remplacer les protons H^+ par les ions Li^+ . Les nanotubes greffés avec les composés lithiés et non lithiés ont été testés en piles bouton afin de comparer les deux méthodes de lithiation (chimique et électrochimique), en commençant par une charge de l'accumulateur. Ces deux méthodes ont donné des résultats parfaitement comparables. Il ressort de ces essais que les molécules déposées à la surface des

nanotubes ne sont vraisemblablement pas (ou peu) électrochimiquement actives, puisque l'étape de première charge s'est avérée très limitée.

Nous avons également poursuivi les travaux de greffage chimique de la molécule soufrée sur les nanotubes de carbone. Le greffage a été réalisé à partir de deux taux de greffage (3 et 1,5 équivalents). Les nanotubes greffés ont été ensuite caractérisés par plusieurs techniques. Il ressort de cette étude que le greffage de 1,5 équivalents semble plus performant que celui réalisé à partir de 3 équivalents, puisque les pourcentages massiques de la molécule soufrée estimés pour les MWCNT-MS-1,5éq sont supérieurs à ceux estimés pour les MWCNT-MS-3éq. L'origine de cette différence demeure à ce jour inexpliquée. De plus, les résultats obtenus dans le cadre de la thèse sont très différents de ceux obtenus au préalable dans le cadre de la collaboration avec Dr. Gaëlle Charrier. Il est probable que les nanotubes utilisés dans ces deux travaux proviennent de lots différents. Des essais sont en cours avec de nouveaux nanotubes pour essayer de comprendre s'ils peuvent être à l'origine des problèmes de reproductibilité.

III.7 Références

- [1] L. Miao, L. Liu, Z. Shang, Y. Li, Y. Lu, F. Cheng, J. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 13478-13484.
- [2] W. Tao, H. Zhang, T. Jia, S. Luo, Q. Hou, Y. Wang, G. Shi, B. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A1574.
- [3] G. Charrier, H. Kamaledine, C. Barchasz, R. Cornut, B. Jousselme, S. Campidelli, *ChemElectroChem* **2018**, 5, 1732-1737.
- [4] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2570.
- [5] J. Schmidt, O. Spoun, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1922**, 55, 1194-1211.
- [6] A. V. e. Topchiev, *Nitration of hydrocarbons and other organic compounds*, Elsevier, **2013**.
- [7] L. McMaster, R. Wobus, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 164-165.
- [8] A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, D. Bélanger, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 6146-6156.
- [9] N. Ivashkina, V. Romanov, A. Moroz, M. Shvartsberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1984**, 33, 2345-2348.
- [10] N. Maugel, B. B. Snider, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4926-4929.
- [11] G. A. Jardim, T. L. Silva, M. O. Goulart, C. A. de Simone, J. M. Barbosa, K. Salomão, S. L. de Castro, J. F. Bower, E. N. da Silva Júnior, *European journal of medicinal chemistry* **2017**, 136, 406-419.
- [12] G. g. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3788-3796.
- [13] C. D. Iverson, Y. Zhang, C. A. Lucy, *J. Chromatogr. A* **2015**, 1422, 186-193.
- [14] N. H. Nguyen, C. Cougnon, F. Gohier, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3955-3957.
- [15] S. Espinosa, M. Solivan, C. P. Vlaar, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3023-3026.
- [16] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. J. J. o. t. E. S. Alloin, **2013**, 160, A430.
- [17] K. Zhang, C. Guo, Q. Zhao, Z. Niu, J. Chen, *Advanced Science* **2015**, 2, 1500018.
- [18] M. Yao, S.-i. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *Materials Science and Engineering: B* **2012**, 177, 483-487.
- [19] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 448-450.
- [20] W. Xu, A. Read, P. K. Koech, D. Hu, C. Wang, J. Xiao, A. B. Padmaperuma, G. L. Graff, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4032-4039.
- [21] C. Li, M. Nakamura, S. Inayama, Y. Ishii, S. Kawasaki, A. Al-zubaidi, K. Sagisaka, Y. Hattori, *ACS Omega* **2018**, 3, 15598-15605.
- [22] M.-S. Kwon, A. Choi, Y. Park, J. Y. Cheon, H. Kang, Y. N. Jo, Y.-J. Kim, S. Y. Hong, S. H. Joo, C. Yang, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 7404.
- [23] K. Pirnat, J. Bitenc, A. Vizintin, A. Krajnc, E. Tchernychova, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5726-5732.
- [24] J. Lee, H. Kim, M. J. J. C. o. M. Park, **2016**, 28, 2408-2416.
- [25] S. Wang, L. Wang, K. Zhang, Z. Zhu, Z. Tao, J. Chen, *Nano Lett.* **2013**, 13, 4404-4409.
- [26] P. S. Guin, S. Das, P. J. I. J. o. E. Mandal, **2011**, 2011.
- [27] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. J. C. S. R. Chehimi, **2011**, 40, 4143-4166.
- [28] B. Quan, S.-H. Yu, D. Y. Chung, A. Jin, J. H. Park, Y.-E. Sung, Y. J. S. r. Piao, **2014**, 4, 1-6.
- [29] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. J. L. Grainger, **1996**, 12, 5083-5086.

- [30] M. Baloch, H. Ben Youcef, C. Li, O. Garcia-Calvo, L. M. Rodriguez, D. Shanmukaraj, T. Rojo, M. J. C. Armand, **2016**, 9, 3206-3212.
- [31] G. Zhou, L.-C. Yin, D.-W. Wang, L. Li, S. Pei, I. R. Gentle, F. Li, H.-M. Cheng, *ACS Nano* **2013**, 7, 5367-5375.
- [32] L. Qie, W. Chen, X. Xiong, C. Hu, F. Zou, P. Hu, Y. Huang, *Advanced science* **2015**, 2.
- [33] G. Li, J. Sun, W. Hou, S. Jiang, Y. Huang, J. Geng, *Nature communications* **2016**, 7, 1-10.
- [34] G. Zhou, E. Paek, G. S. Hwang, A. Manthiram, *Nature communications* **2015**, 6, 1-11.
- [35] M. Toupin, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5394-5401.

Chapitre IV. Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectif le développement de matériaux actifs organiques de type n pour les électrodes positives de batteries lithium. La stratégie choisie était la fonctionnalisation covalente de matériaux carbonés, notamment les nanotubes de carbone, avec des molécules électroactives de type quinone et des composés organosulfures, de manière à immobiliser la matière active à l'électrode positive tout en améliorant la conductivité électronique de l'électrode.

Ces travaux ont fait suite à des études effectuées par le Dr. Charrier, au sein des deux laboratoires LICSEN (CEA-Saclay) et L2PC (CEA-Grenoble), et qui avaient permis de montrer l'efficacité de la fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone par ces molécules électroactives de type quinone et organosulfure. Sur la base de ces travaux préliminaires, le greffage de la matière active au cours de la thèse a été effectué *via* la réduction chimique ou électrochimique de sels de diazonium.

Dans le premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté l'intérêt des matériaux d'électrodes organiques pour les accumulateurs lithium avec notamment leurs spécifications et leurs limitations. Nous avons ensuite introduit les nanotubes de carbone, leurs structures, leurs propriétés ainsi que les différentes méthodes de fonctionnalisation de ces nanotubes. Parmi les différentes méthodes de fonctionnalisation, nous avons spécialement détaillé l'utilisation des sels de diazonium afin de fonctionnaliser les substrats carbonés de manière covalente. Enfin, nous avons présenté un état de l'art de la fonctionnalisation covalente de substrats carbonés pour les accumulateurs au lithium, *via* la réduction de sels de diazonium. Ce chapitre a donc défini le positionnement de cette thèse par rapport à l'état de l'art.

Le deuxième chapitre a été consacré au greffage de l'anthraquinone sur différentes électrodes carbonées. Notre choix s'est porté initialement sur cette molécule puisqu'elle est capable d'échanger deux électrons par molécule et sa version amino (2-aminoanthraquinone) est disponible commercialement. Le greffage chimique a été réalisé en suivant la méthode développée par le Dr. Gaëlle Charrier à partir de NOBF₄. La caractérisation des nanotubes greffés à partir de différentes techniques (MEB, ATG, XPS et électrochimie) a permis de confirmer la présence des molécules de quinone sur la surface des nanotubes.

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence des problèmes de reproductibilité lors du greffage chimique. Une étude détaillée visant à mieux comprendre le fonctionnement du greffage a été donc effectuée en mettant en place un protocole de caractérisation complet afin de déterminer la quantité d'anthraquinone greffée et non greffée. Différents paramètres ont été étudiés dans cette étude, tels que : le nombre de greffage réalisé, la nature de l'agent réducteur utilisé, la source des nanotubes de carbone et la pureté du produit de départ. Au bilan, le taux de greffage est resté faible et les paramètres étudiés ne semblent affecter ni le taux de greffage ni les performances électrochimiques des électrodes de nanotubes greffés.

Nous avons par la suite étudié l'impact de la méthode de préparation du diazonium sur l'efficacité du greffage. Une autre méthode de synthèse du diazoanthraquinone a été utilisée, en milieu aqueux à partir de HBF_4 et NaNO_2 . L'utilisation de cette méthode a abouti à l'obtention de capacités de décharge, lors des premiers cycles, bien supérieures à celles obtenues avec l'utilisation de NOBF_4 , ce qui traduit la présence d'une quantité bien supérieure d'espèces électroactives déposées à la surface des nanotubes de carbone. Néanmoins, les résultats obtenus à partir du mélange $\text{HBF}_4/\text{NaNO}_2$ restent délicats à interpréter. En effet, cette méthode permet indéniablement l'intégration d'une quantité notable de molécules électroactives à la surface des nanotubes de carbone. En revanche, le mécanisme exact reste incertain, ainsi que la présence de réelles liaisons covalentes entre espèces électroactives et nanotubes de carbone. Notamment, une chute rapide et sévère de la capacité est observée, qui peut être expliquée par une dissolution de la matière active dans l'électrolyte (confirmée par observations post mortem). Il semble donc que cette méthode de greffage ne permette pas uniquement de greffer, de manière covalente, la matière active, mais aussi de l'accompagner d'un dépôt de matière organique électroactive non greffée. Cette hypothèse a été confirmée par l'étape de lavage du buckypaper qui a réduit de manière conséquente la capacité de l'électrode, et confirmé l'élimination d'une grande quantité de matériau électroactif non greffé. Pour la suite, l'étude de cette méthode de greffage pourrait être approfondie, notamment afin de comprendre l'impact éventuel des réactifs sur le mécanisme de formation du sel de diazonium et la nature des produits formés à la surface des nanotubes de carbone.

Suite aux résultats décevants obtenus avec le greffage chimique, le greffage électrochimique du tétrafluoroborate de 2-diazoanthraquinone a été effectué sur différents substrats carbonés afin d'essayer de contrôler la quantité de molécules greffées. Dans un premier temps, l'électrogreffage a été étudié sur électrode de carbone vitreux. Le greffage s'est révélé assez efficace puisqu'il a abouti à la formation de multicouches de molécules d'anthraquinone greffées. Nous avons par la suite appliqué l'électrogreffage sur différents substrats carbonés, tels que des nanotubes de carbone déposés sur une grille d'aluminium, des nanotubes de carbone alignés verticalement sur un feuillard d'aluminium et une électrode composite de carbone activé déposée sur feuillard d'aluminium. Parmi ces électrodes, l'électrogreffage semble n'avoir fonctionné que sur l'électrode de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un feuillard d'aluminium. En revanche, l'électrode greffée n'a pas pu être caractérisée en raison de la mauvaise tenue mécanique du substrat.

L'objectif du troisième chapitre était d'étudier le greffage d'autres molécules électroactives présentant des propriétés plus intéressantes que l'AQ, notamment des capacités théoriques et/ou des potentiels plus élevés, afin d'améliorer la densité d'énergie du système. Notre choix s'est donc porté sur des dérivés de quinones tels que : la naphtoquinone, la phénanthrènequinone, la benzoquinone ainsi qu'une molécule contenant des ponts disulfures.

Tout d'abord, nous avons synthétisé avec succès toutes ces molécules ainsi que leurs sels de diazonium correspondants. La caractérisation de ces molécules confirme l'obtention des produits souhaités. Nous avons par la suite réalisé le greffage chimique de ces molécules sur les nanotubes de carbone. Dans le cas des molécules de naphthoquinone et de phénanthrènequinone, le greffage a été réalisé à partir de 3 et 15 équivalents molaires de diazonium. Quelle que soit la quantité de matière utilisée lors de l'étape de greffage, il apparaît que le greffage chimique n'est pas homogène et que le taux de greffage reste faible. Le greffage chimique de ces deux molécules n'étant pas très concluant, nous avons donc tenté le greffage électrochimique sur le carbone vitreux qui s'est révélé assez efficace.

En ce qui concerne la benzoquinone, nous avons synthétisé puis greffé la molécule sous sa forme stable, c'est-à-dire réduite (dihydroxybenzène), permettant ultérieurement de revenir à la structure quinonique lors de la charge de l'accumulateur. Les groupements hydroxyles ont été ou non lithiés et leur caractérisation en piles bouton ont donné des résultats très similaires. Il ressort également de ces essais que les molécules déposées à la surface des nanotubes ne sont vraisemblablement pas (ou peu) électrochimiquement actives, puisque l'étape de première charge s'est avérée très limitée. Il est possible que les molécules se soient oxydées pendant le procédé de préparation des électrodes. Au sein de ce même chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus en collaboration avec le Dr. Gaëlle Charrier sur la fonctionnalisation des nanotubes avec la molécule soufrée. Comme observé pour les molécules de type quinone, les résultats de fonctionnalisation se sont avérés non reproductibles et peu concluants. Il est apparu lors des caractérisations par ATG, notamment, que les nanotubes de départ présentaient des thermogrammes très différents. Les travaux préliminaires de Gaëlle Charrier ont été réalisés avec un lot de nanotubes NC3100TM alors que les travaux suivants ont été réalisés avec des nanotubes NC7000TM. Ces nanotubes sont identiques, à la différence près que NC3100TM ont subi deux étapes de purification : une par Nanocyl (traitement acide non détaillé) et une deuxième au laboratoire. Des essais sont en cours avec un nouveau lot de nanotubes NC3100TM pour essayer de comprendre s'ils peuvent être à l'origine des problèmes de reproductibilité.

Dans les perspectives de poursuite de ce projet, il sera intéressant de :

- Tenter une nouvelle méthode de greffage *via* la réduction des sels de diazonium générés *in-situ*. Cette méthode pourrait permettre d'éviter les étapes d'isolation des sels de diazonium et les risques liés à leur manipulation.
- Comprendre l'influence de la nature des tubes sur l'efficacité du greffage. Dans ce cas, les molécules électroactives à greffer sont prêtes et l'étude des différentes molécules pourraient aller très rapidement.

- Changer la méthode de fonctionnalisation des nanotubes. Le greffage *via* la réduction de sels de diazonium est une méthode éprouvée, mais nous constatons qu'elle n'a pas très bien fonctionné dans notre cas. De ce fait, nous pensons à fonctionnaliser les nanotubes de carbone par le greffage de polymères de matières actives (polyanthraquinone, par exemple). Cette fonctionnalisation pourrait se faire selon deux approches : « grafting to » et « grafting from » (Figure IV.1). La première approche est basée sur la synthèse du polymère qui va réagir par la suite avec des groupements fonctionnels attachés sur les nanotubes de carbone. La deuxième approche implique une polymérisation *in-situ* du monomère directement à partir des nanotubes de carbone fonctionnalisés.
- Poursuivre les essais d'électrogreffage sur électrode de carbone activé (ou autre support carboné) en étudiant différents paramètres, tels que : le temps d'immersion de l'électrode de travail (poreuse) dans l'électrolyte afin d'assurer une bonne imprégnation de l'électrode, la méthode de greffage électrochimique, en appliquant plutôt un potentiel fixe pendant un temps donné, afin de comparer les résultats avec ceux obtenus par voltammétrie cyclique.
- Effectuer des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour mesurer la résistance au transfert de charge lors des essais d'électrogreffage, de manière à caractériser l'effet résistif de la couche formée à la surface de l'électrode.

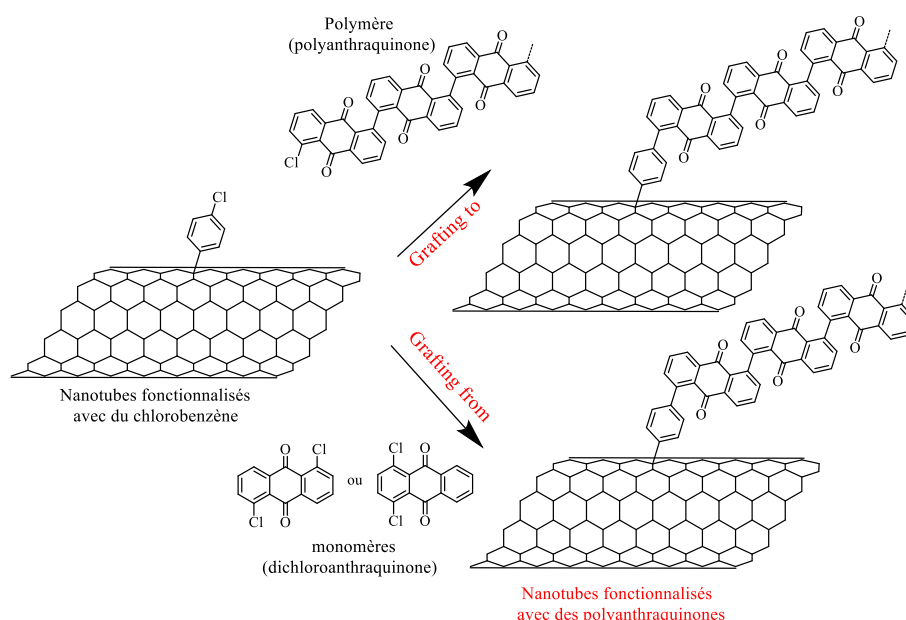


Figure IV.1 Schéma représentatif des deux approches « grafting to » et « grafting from »

Chapitre V. Partie expérimentale

V.1 Techniques expérimentales et synthèse

V.1.1 Produits et solvants chimiques

Les solvants et les réactifs de départ ont été achetés auprès de différents fournisseurs, tels que Carlo Erba Reagents, Fisher-Scientific, TCI, Sigma-Aldrich, Fujifim et Fluorochem ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les nanotubes de carbone ont été achetés auprès de la société Nanocyl et Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Le lithium métal a été acheté chez Albemarle.

V.1.2 Techniques expérimentales

Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker Avance (400 MHz pour la RMN ^1H et 100 MHz pour la RMN ^{13}C). Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au pic résiduel du solvant deutéré de référence (diméthylsulfoxyde- d_6 ou chloroforme- d).

Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre FTIR (Bruker Alpha-II). Les bandes d'absorption sont décrites par leur nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . Les spectres infrarouges sont collectés entre 4000 et 500 cm^{-1} .

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'ATG ont été réalisées sur un appareil TA Instruments TGA Q50. Les nanotubes de carbone greffés et non greffés (5 mg) ont été introduits dans une coupelle en platine. Les analyses ont été effectuées sous un flux d'argon avec une montée en température de 10°C/min entre 50 et 1000°C.

Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-2600 à double faisceau en utilisant des cuves en quartz (Hellma Suprasil®) de 1 mm de largeur.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope utilisé est du modèle Hitachi S-4500. Une petite quantité de l'échantillon à analyser a été dispersée dans l'éthanol. Une goutte de cette solution a été déposée sur un substrat de silicium. Les échantillons obtenus ont été placés dans le microscope et les images ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 kV.

Spectrométrie Photoélectronique à rayon X (XPS)

L'ensemble des analyses de spectroscopie photoélectronique à rayons X a été réalisée sur un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD, utilisant une source Al K α monochromatée à 1486,6 eV et un système de compensation de charge. Un analyseur hémisphérique fonctionnant à une énergie de passe de 160 eV a été utilisé pour le spectre global et les seuls niveaux de base ont été enregistrés à 20 eV.

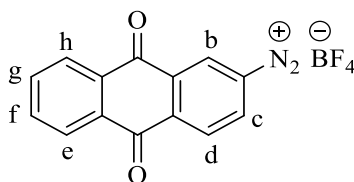
V.1.3 Synthèse et greffage des molécules électroactives

Procédé de purification des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été purifiés selon la procédure décrite dans la littérature.^[1] 100 mg de nanotubes de carbone à multiparois (MWNT) ont été dispersés aux ultrasons dans une solution de 300 ml d'acide nitrique à 35%. Après 30 min de sonication, le mélange a été porté au reflux à 110°C pendant 5h. Les nanotubes ont été filtrés sous vide à travers une membrane de PTFE de porosité 0,45 μ m et rincés à l'eau distillée. Enfin, les nanotubes purifiés ont été séchés sous vide.

Synthèse de sels de diazonium

Tétrafluoroborate d'antraquinonediazonium



Première méthode^[2-3]

Dans un ballon de 100 ml, le 2-amino-anthraquinone (1 g, 4,48 mmol) a été agité dans 50 ml de dichlorométhane puis du tétrafluoroborate de nitrosyle (523 mg, 4,48 mmol) a été ajouté à 0°C et le milieu a été placé sous agitation pendant 2h à 0°C. Le solvant a été ensuite évaporé

sous pression réduite. 1,3 g d'une poudre marron clair ont été obtenus, soit un rendement de 90%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 9,48 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_b), 9,02 (dd, $J = 8,5$ Hz, 2,1 Hz, 1H, H_c), 8,65 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H_d), 8,29 (m, 2H, H_h et H_e), 8,03 (m, 2H, H_f et H_g).

IR (ν en cm^{-1}) : 3100, 2314 (N_2^+), 1670 (C=O), 1581 (C=C aromatique), 1030 (BF_4^-).

Deuxième méthode^[4-5]

Dans un ballon de 50 ml, le 2-amino-anthraquinone (1 g, 4,48 mmol) a été agité dans 20 ml d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique à 50%, puis une solution de nitrite de sodium (371 mg, 5,37 mmol) dans un minimum d'eau froide a été ajoutée à 0°C et le milieu a été placé sous agitation pendant 2h à 0°C. Le précipité marron obtenu a été filtré puis rincé à l'eau froide. 1,15 g d'une poudre marron clair ont été obtenus, soit un rendement de 80%.

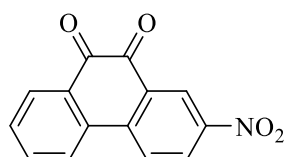
RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 9,48 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_b), 9,02 (dd, $J = 8,5$ Hz, 2,1 Hz, 1H, H_c), 8,65 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H_d), 8,29 (m, 2H, H_h et H_e), 8,03 (m, 2H, H_f et H_g).

IR (ν en cm^{-1}) : 3100, 2312 (N_2^+), 1670 (C=O), 1583 (C=C aromatique), 1030 (BF_4^-).

Tétrafluoroborate de phénanthrènequinonediazonium

La synthèse du composé diazophénanthrènequinone est décomposée en trois étapes : une première étape pour synthétiser le 2-nitro-9,10-phénanthrènequinone, une deuxième étape de réduction du groupement nitro (NO_2) en amino (NH_2) pour former le 2-amino-9,10-phénanthrènequinone et une troisième étape pour remplacer le groupement amino par un groupement diazo (N_2^+) afin de former le sel de diazonium correspondant.

2-nitro-9,10-phénanthrènequinone^[6]



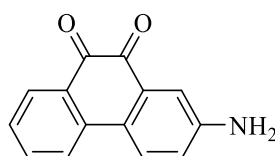
Dans un ballon de 50 ml, le 9,10-phénanthrènequinone (1 g, 4,8 mmol) a été agité dans 30 ml d'une solution aqueuse d'acide nitrique 70% à 130°C pendant 1h puis le milieu a été refroidi à température ambiante. Le mélange a été ensuite transféré dans 70 ml d'eau glacée pour former un précipité jaune-orangé (mélange de 2- et 4-nitro-9,10-phénanthrènequinone) qui a été ensuite filtré et rincé à l'eau froide. Le résidu obtenu a été agité dans 50 ml d'éthanol chaud pendant 5 min, suivi d'une filtration immédiate et lavage à l'éthanol chaud. 680 mg d'une poudre orange ont été obtenus, soit un rendement de 56%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 8,64 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 8,61 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 8,51 (dd, $J = 8,8$ Hz, 2,5 Hz, 1H), 8,42 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,12 (dd, $J = 7,7$ Hz, 1,1 Hz, 1H), 7,86 (ddd, $J = 7,5$ Hz, 7,5 Hz, 1,2 Hz, 1H), 7,67 (ddd, $J = 7,5$ Hz, 7,5 Hz, 0,8 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO- d_6) : 177,66, 176,93, 147,34, 140,75, 135,28, 133,29, 132,42, 132,13, 130,97, 129,25, 128,50, 126,30, 125,75, 122,81.

IR (ν en cm^{-1}) : 3112, 3093, 1671 (C=O), 1587 (C=C aromatique), 1521 et 1342 (NO_2).

2-amino-9,10-phénanthrènequinone^[7]



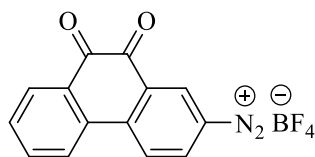
Dans un ballon de 50 ml, de l'hydrosulfite de sodium (2 g, 11.5 mmol) a été ajouté à une solution de 2-nitro-9,10-phénanthrènequinone (600 mg, 2.36 mmol) dans 10 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1.5 M à 65°C. Le mélange a été laissé sous agitation à 65°C pendant 15 min. La solution a été ensuite diluée avec 15 ml d'eau et de l'air a été mis à buller dans le mélange pendant 30 min jusqu'à l'obtention d'un précipité noir foncé. Le précipité obtenu a été filtré puis rincé avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 1.5 M. Le produit a été extrait à l'acétate d'éthyle puis lavé à l'eau. La phase organique a été séchée sur du sulfate de sodium et le solvant a été évaporé sous pression réduite. 211 mg d'une poudre noire ont été obtenus, soit un rendement de 40%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 7,99 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7,90 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7,88 (dd, $J = 7,8$ Hz, 1,4 Hz, 1H), 7,65 (ddd, $J = 7,4$ Hz, 7,4 Hz, 1,5 Hz, 1H), 7,31 (ddd, $J = 7,8$ Hz, 7,8 Hz, 0,8 Hz, 1H), 7,19 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 6,90 (dd, $J = 8,6$ Hz, 2,6 Hz, 1H), 5,84 (s, 2H).

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO- d_6) : 179,89, 179,83, 149,94, 137,27, 135,65, 132,03, 129,33, 129,11, 126,93, 125,87, 122,95, 122,92, 120,47, 113,06.

IR (ν en cm^{-1}) : 3431 et 3357 (NH_2), 3220, 1670 (C=O), 1589 (C=C aromatique).

2-diazo-9,10-phénanthrènequinonediazonium^[2-3]



Dans un ballon de 100 ml, le 2-amino-9,10-phénanthrènequinone (1 g, 4,48 mmol) a été agité dans 50 ml de dichlorométhane puis du tétrafluoroborate de nitrosyle (523 mg, 4,48 mmol) a

été ajouté à 0°C et le milieu a été placé sous agitation pendant 1h à 0°C. Le solvant a été ensuite évaporé sous pression réduite. 1,16 g d'une poudre marron ont été obtenus, soit un rendement de 81%.

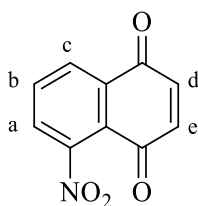
RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 9,25 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H), 8,85 (m, 2H), 8,48 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 8,19 (dd, $J = 7,7$ Hz, 1,4 Hz, 1H), 7,92 (ddd, $J = 7,7$ Hz, 7,7 Hz, 1,4 Hz, 1H), 7,78 (ddd, $J = 7,6$ Hz, 7,6 Hz, 0,9 Hz, 1H).

IR (ν en cm^{-1}) : 3100, 2300 (N_2^+), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1582 ($\text{C}=\text{C}$ aromatique), 1028 (BF_4^-).

Tétrafluoroborate de naphtoquinonediazonium

La synthèse du composé diazonaphtoquinone est décomposée en trois étapes : une première étape pour synthétiser le 5-nitro-1,4-naphtoquinone, une deuxième étape de réduction du groupement nitro (NO_2) en amino (NH_2) pour former le 5-amino-1,4-naphtoquinone et une troisième étape pour remplacer le groupement amino par un groupement diazo (N_2^+) afin de former le sel de diazonium correspondant.

5-nitro-1,4-naphtoquinone^[8]

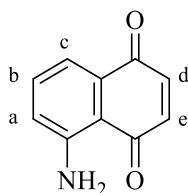


Dans un ballon de 50 ml, une solution de nitrate de sodium (3,49 g, 41,1 mmol) dans 10 ml d'acide sulfurique concentré a été ajoutée à une solution de 1,4-naphtoquinone (1 g, 6,3 mmol) dans 12,5 ml d'acide sulfurique concentré à -10°C. Le milieu a été agité 1h à température ambiante puis 20 min à 40°C. Le mélange a été refroidi à température ambiante puis versé dans un bécher contenant de glace. Le précipité jaune obtenu a été filtré et lavé à l'eau puis recristallisé dans le méthanol. 775 mg d'une poudre marron ont été obtenues, soit un rendement de 60%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,30 (dd, $J = 7,9$ Hz, 1,2 Hz, 1H, H_a), 7,90 (dd, $J = 7,9$ Hz, 7,9 Hz, 1H, H_b), 7,74 (dd, $J = 7,9$ Hz, 1,2 Hz, 1H, H_c), 7,07 (d, 1H, $J = 10,4$ Hz, H_e), 7,03 (d, 1H, $J = 10,4$ Hz, H_d).

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 182,72, 181,39, 148,47, 139,22, 138,26, 134,86, 132,78, 129,08, 127,67, 123,01

IR (ν en cm^{-1}) : 3083, 1669 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$ aromatique), 1530 et 1324 (NO_2).

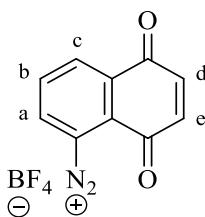
5-amino-1,4-naphtoquinone [9-10]

Dans un ballon de 100 ml, une solution de chlorure d'étain (II) dihydraté (1,49 g, 6,6 mmol) dans 1,5 ml d'acide chlorhydrique concentré a été ajoutée à une solution de 5-nitro-1,4-naphtoquinone (300 mg, 1,4 mmol) dans 5 ml d'acide acétique à 70°C. La solution a été agitée 15 min à 100°C puis elle a été refroidie à température ambiante. A ce stade, du 5-amino-1,4-dihydroxynaphtalène s'a été formé mais n'a été pas isolé. La solution a été ensuite diluée avec 40 ml d'eau puis du chlorure de fer (II) hexahydraté (2,23 g, 8,2 mmol) a été ajouté, pour oxyder le 5-amino-1,4-dihydroxynaphtalène en 5-amino-1,4-naphtoquinone, et l'agitation a été poursuivie pendant 30 min. L'acide chlorhydrique a été neutralisé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et le produit a été extrait au chloroforme. La phase organique a été séchée sur du sulfate de sodium et le solvant a été évaporé sous pression réduite. 230 mg d'une poudre noire ont été obtenues, soit un rendement de 90%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,45-7,42 (m, 2H), 6,97-6,93 (m, 1H), 6,89 (d, $J = 10,3$ Hz, 1H, H_d), 6,85 (d, $J = 10,3$ Hz, 1H, H_e).

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 187,27, 185,55, 150,24, 140,74, 137,44, 134,76, 133,03, 123,34, 117,19, 112,48

IR (ν en cm^{-1}) : 3399 et 3288 (NH_2) 1633 (C=O), 1598 (C=C aromatique).

5-diazo-1,4-naphtoquinonediazonium [2-3]

Dans un ballon de 100 ml, le 5-amino-1,4-naphtoquinone (1 g, 5,7 mmol) a été agité dans 50 ml de dichlorométhane puis du tétrafluoroborate de nitrosyle (675 mg, 5,7 mmol) a été ajouté à 0°C et le milieu a été placé sous agitation pendant 1h à 0°C. Le solvant a été ensuite évaporé sous pression réduite. 1,32 g d'une poudre noire ont été obtenus, soit un rendement de 84%.

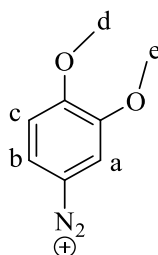
IR (ν en cm^{-1}) : 3090, 2293 (N_2^+), 1673 (C=O), 1600 (C=C aromatique), 1023 (BF_4^-).

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 9,47 (d, $J = 2$ Hz, 1H, H_a), 9,01 (dd, $J = 2,1$ Hz, 8,5 Hz, 1H, H_b), 8,64 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H_c), 8,29 (m, 2H).

Tétrafluoroborate de dihydroxybenzènediazonium

La synthèse du sel dihydroxybenzènediazonium est décomposée en deux étapes : une étape de diazotation pour synthétiser le 3,4-diméthoxybenzènediazonium, et une deuxième étape de déprotection pour former le 3,4-dihydroxybenzènediazonium.

Tétrafluoroborate de 3,4-diméthoxybenzènediazonium^[11]



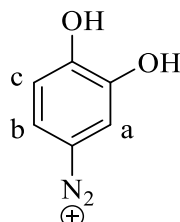
Dans un ballon de 100 ml, l'éthérate de trifluorure de bore (3 ml, 24,4 mmol) a été ajouté à une solution de 3,4-diméthoxyaniline (2,5 g, 16,3 mmol) dans 50 ml de THF à 0°C. Le milieu a été agité 5 min puis du nitrite de tert-butyle (2,3 ml, 19,5 mmol) a été ajouté goutte à goutte à 0°C. Ce milieu a été placé sous agitation pendant 15 min à 0°C. Le précipité a été ensuite filtré puis rincé à l'éther diéthylique. 3,4 g d'une poudre marron ont été obtenues, soit un rendement de 80%.

RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO-d₆) : 8,45 (dd, $J = 9,1$ Hz, 2,5 Hz, 1H, H_b), 8,20 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H_c), 7,52 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H, H_a), 4,05 (s, 3H, H_d), 3,88 (s, 3H, H_e).

RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO-d₆) : 159,6, 149,1, 139,9, 113,6, 112,8, 102,9, 57,6, 56,7

IR (ν en cm⁻¹) : 2240 (N₂⁺), 1560 (C=C aromatique), 1033 (BF₄⁻).

Tétrafluoroborate de 3,4-dihydroxybenzènediazonium^[11]



Dans un ballon de 100 ml, une solution de tribromure de bore dans le dichlorométhane 1 M (12 ml, 11,9 mmol) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 1-diazo-3,4-diméthoxybenzène (1 g, 3,96 mmol) dans 30 ml de dichlorométhane anhydre à température ambiante. Le mélange réactionnel sous argon a été agité 1h à 40°C puis refroidit à température ambiante. 4ml de méthanol a été ensuite ajouté, puis le milieu a été placé sous agitation pendant

5 min. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le produit a été purifié par recristallisation dans méthanol. 620 mg d'une poudre marron ont été obtenus, soit un rendement de 71%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, DMSO- d_6) : 8,13 (dd, $J = 8,9$ Hz, 2,5 Hz, 1H, H_b), 7,84 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H_c), 7,13 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H, H_a).

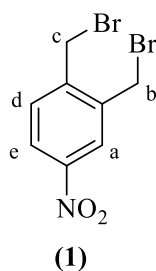
RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CD_3OD) : 161,8, 148,8, 130,7, 118,8, 117,2, 100,1

IR (ν en cm^{-1}) : 3100 (OH), 2220 (N_2^+), 1570 ($\text{C}=\text{C}$ aromatique).

Tétrafluoroborate de *S,S'*-(4-diazo-1,2-phenylene)bis(méthylène)diethanethioate

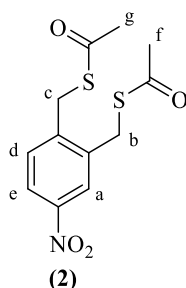
La synthèse de la molécule soufrée est décomposée en plusieurs étapes : une première étape pour synthétiser le dérivé di-bromométhylé. Ensuite, une substitution nucléophile avec du thioacétate de potassium pour former la molécule portant deux groupements sulfures protégés par des groupes acétyles. Une troisième étape de réduction du groupement nitro (NO_2) en amino (NH_2) et finalement la molécule a été convertie en sel de diazonium.

1,2-bis (bromométhyl)-4-nitrobenzene^[12]



Dans un ballon de 1 l, le dibrome (2,71 ml, 52,9 mmol) a été ajouté à une solution de 1,2-diméthyl-4-nitrobenzène (4 g, 26,4 mmol) dans 800 ml d'un mélange dichlorométhane/eau (50/50). Le milieu a été placé sous agitation à température ambiante pendant 48h. Le produit a été extrait au dichlorométhane. La phase organique a été ensuite rincée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium et le solvant a été évaporé sous pression réduite. 7 g de cristaux jaunes non purifiés ont été obtenus, soit un rendement de 86%.

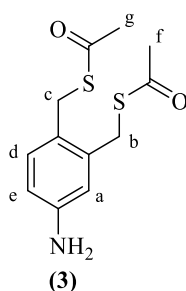
RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 8,25 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, H_a), 8.16 (dd, $J = 8,4$ Hz, 2,4 Hz, 1H, H_e), 7,56 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_d), 4,67 (s, 2H, H_b), 4,66 (s, 2H, H_c).

S,S'-(4-nitro-1,2-phenylene)bis(méthylène)diethanethioate^[12]

Dans un ballon de 500 ml, du thioacétate de potassium (6,65 g, 58,2 mmol) a été ajouté à une solution du dérivé dibromé ainsi obtenu (6 g, 19,4 mmol) dans 400 ml de méthanol. Le milieu a été agité 4h à température ambiante. Le méthanol a été ensuite évaporé. Le produit a été extrait au dichlorométhane et la phase organique a été rincée à l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et le produit a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (cyclohexane/acétate d'éthyle 91:9). 3,37 g d'un liquide huileux jaune ont été obtenus, soit un rendement de 58%.

RMN ¹H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl₃) : 8,19 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, H_a), 8,04 (dd, *J* = 8,4, 2,4 Hz, 1H, H_e), 7,50 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, H_d), 4,22 (s, 4H, H_c et b), 2,38 (s, 3H, H_f), 2,37 (s, 3H, H_g)

RMN ¹³C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl₃) : 194,24, 147,37, 143,50, 137,82, 131,62, 125,44, 122,81, 30,49, 30,45, 30,43, 30,35

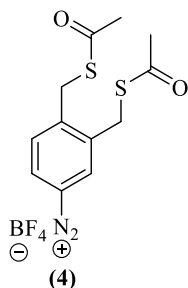
S,S'-(4-amino-1,2-phenylene)bis(méthylène)diethanethioate

Dans un ballon de 250 ml, du chlorure d'étain dihydraté (3 g, 13,3 mmol) a été ajouté à une solution du produit ainsi obtenu **2** (1 g, 3,3 mmol) dans 25 ml de méthanol. Le milieu a été agité 3h à 60°C puis il a été refroidi à température ambiante. Le milieu a été ensuite neutralisé avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et le produit a été extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique a été séchée sur du sulfate de sodium et le solvant a été évaporé sous pression réduite. Le produit a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (dichlorométhane/méthanol 99: 1). 430 mg d'un solide jaune ont été obtenus, soit un rendement de 48%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, CDCl_3) : 7,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, H_d), 6,62 (d, 2,4 Hz, 1H, H_a), 6,51 (dd, $J = 8,4, 2,4$ Hz, 1H, H_e), 4,08 (s, 2H, H_b), 4,07 (s, 2H, H_c), 2,35 (s, 3H, H_f), 2,33 (s, 3H, H_g).

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, CDCl_3) : 195,53, 195,19, 146,33, 136,81, 131,89, 124,94, 116,85, 114,71, 30,87, 30,79, 30,50, 30,45

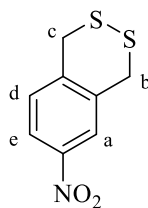
Tétrafluoroborate de S,S'-(4-diazo-1,2-phenylene)bis(méthylène)diethanethioate^[2-3]



Dans un ballon de 100 ml, le produit purifié ainsi obtenu (400 mg, 1,48 mmol) a été agité dans 80 ml de dichlorométhane puis du tétrafluoroborate de nitrosyle (173 mg, 1,48 mmol) a été ajouté à 0°C et le milieu a été placé sous agitation pendant 2h à 0°C. Le solvant a été ensuite évaporé sous pression réduite. 270 mg d'une poudre marron clair ont été obtenus, soit un rendement de 50%.

IR (ν en cm^{-1}) : 3096, 2280 (N_2^+), 1686 (C=O), 1588 (C=C aromatique), 1033 (BF_4^-).

6-nitro-1,4-dihydro-benzo[d][1,2]dithiine



Dans un ballon de 250 ml, le produit **(2)** (300 mg, 1 mmol) a été agité dans 100 ml du méthanol puis une solution d'ammoniaque dans du méthanol (0,6 ml) a été ajoutée. Le milieu a été agité et de l'air a été mis à buller dans le mélange pendant toute la nuit à température ambiante. Le méthanol a été ensuite évaporé. Le produit a été extrait à l'acétate d'éthyle et la phase organique a été rincée à l'eau puis séchée sur du sulfate de sodium. Le solvant a été évaporé sous pression réduite. 145 mg d'une poudre jaune clair a été obtenu, soit un rendement de 72%.

RMN ^1H (δ en ppm, 400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 8,12 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, H_a), 8,06 (dd, $J = 8,5, 2,4$ Hz, 1H, H_e), 7,47 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H_d), 4,30 (s, 2H, H_b), 4,29 (s, 2H, H_c)

RMN ^{13}C (δ en ppm, 100 MHz, DMSO- d_6) : 145,56, 140,56, 134,60, 131,55, 124,83, 121,17, 33,73, 33,67

Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par voie chimique

Tous les dérivés de diazonium synthétisés ont été greffés chimiquement sur les nanotubes de carbone en utilisant la poudre de fer (Fe^0) comme agent réducteur. Seul le diazoanthraquinone a été greffé en utilisant deux agents chimiques différents : la poudre de fer (Fe^0) ou l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2).

Les MWNT purifiés (10 mg, 883 mmol) ont été dispersés aux ultrasons dans 100 ml de *N*-méthylpyrrolidone. Le sel de diazonium (0,5, 1 ou 5 équivalents molaire par carbone) a été ensuite ajouté avec une spatule de poudre de fer (1 g) ou 1,5 équivalents d'acide hypophosphoreux. La solution a été ensuite agitée pendant une nuit à température ambiante. Le lendemain, le mélange a été filtré sous vide à travers une membrane de PTFE de porosité 0,45 mm et rincé à l'acide chlorhydrique 1 M et à l'eau distillée. Cette procédure de fonctionnalisation a été répétée trois fois afin d'arriver à des fonctionnalisations avec 1,5, 3 ou 15 équivalents comme décrit dans les chapitres II et III. Des électrodes autosupportées (buckypaper) ont été obtenues après filtration et ont été séchées sous vide. Les électrodes ainsi préparées ont été découpées en pastilles de 14 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Les pastilles ont été ensuite pesées et séchées en four Buchi® sous vide à 80°C pendant 48h. Ces dernières ont été intégrées en tant qu'électrodes positives dans des piles bouton. Les nanotubes greffés et non greffés ont été ensuite caractérisés par XPS, MEB et ATG.

Lithiation chimique de nanotubes greffés avec les molécules dihydroxybenzène^[13]

La lithiation des molécules de dihydroxybenzène greffées a été réalisée en ajoutant une solution du méthanolate de lithium dans le méthanol 2,2 M (0,2 ml, 0,4 mmol) aux nanotubes greffés avec dihydroxybenzène (4,8 mg) dans 3 ml de méthanol à température ambiante. Après 12h, les nanotubes ont été lavés plusieurs fois avec le méthanol. Cette lithiation a été réalisée en BAG, sous atmosphère d'argon.

V.2 Caractérisation électrochimiques

V.2.1 Caractérisation électrochimique en cellule deux électrodes (pile bouton)

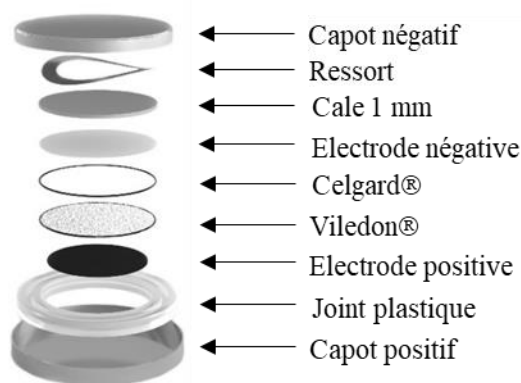


Figure V.1 Représentation schématique de l'assemblage d'une cellule deux électrodes de type pile bouton

Tous les produits et les solvants utilisés ont été séchés au préalable 48h sous vide à 80°C pour les sels et sur tamis moléculaire 3 Å préalablement séché à 110°C pendant 48h pour les solvants.

Afin de tester les électrodes préparées, des tests électrochimiques ont été effectués en pile bouton de type CR2032.

Le montage a été réalisé en boîte à gants (BAG) sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toute réaction du lithium métallique et de l'électrolyte avec l'humidité et l'oxygène de l'air. Comme cela est présenté en Figure V.1, la pile est composée de deux capots d'acier Inox®. L'électrode positive qui est sous forme d'une pastille de 14 mm de diamètre découpée à l'aide d'un emporte-pièce a été déposée sur le grand capot (capot positif) à l'intérieur duquel un joint a été installé pour assurer l'étanchéité du système. Elle a été ensuite recouverte par deux séparateurs : une membrane en fibres non-tissées de polyoléfines (Vildevon®) assurant le rôle de réservoir d'électrolyte et un film microporeux en polypropylène (Celgard®) assurant le rôle de séparateur. 150 µl environ d'électrolyte, composé d'un sel de trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiTFSI) dissous à 1 M dans un mélange équimolaire de tétraéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME) et de 1,3-dioxolane (DIOX), ont été ajoutés à la pipette. L'électrode négative sous forme d'une pastille de lithium métallique (Li^0) de 16 mm de diamètre et de 135 µm d'épaisseur a été déposée sur l'empilement. Cette pastille de Li^0 a été ensuite recouverte par une cale en Inox® assurant le rôle de collecteur de courant. Enfin, un ressort en acier a été ajouté pour assurer un bon contact entre tous les composants de l'accumulateur. La pile bouton a été ensuite sertie sous atmosphère inerte avant sortie de BAG.

Les caractérisations de cyclage galvanostatique des piles bouton ont été effectuées sur un banc de test Arbin®. Elles ont été réalisées à courant constant, compris entre 10 et 100 μA selon les cas, entre 1,5 et 3,5 V vs Li^+/Li et à température ambiante.

V.2.2 Caractérisation électrochimique en cellule à trois électrodes

Les analyses électrochimiques en cellule à trois électrodes ont été menées en BAG, sous atmosphère d'argon à température ambiante. Tous les produits et les solvants utilisés ont été séchés au préalable 48h sous vide à 80°C pour les sels et sur tamis moléculaire 3 Å préalablement séché à 110°C pendant 48h pour les solvants.

La cellule de mesure se compose de trois électrodes :

- Une électrode de travail qui peut être constituée :
 - o d'un carbone vitreux qui se présente sous forme d'un disque de 3 mm de diamètre fraîchement poli et rincé avec le solvant (Figure V.2 A).
 - o d'un autre type d'électrode de carbone (film de nanotubes de carbone déposé sur une grille d'aluminium, nanotubes de carbone alignés verticalement sur l'aluminium^[14] ou électrode de carbone activé (Figure V.2 B).
- Une contre électrode composée d'un fil de platine ou d'un carbone activé. Un électrolyte composé d'une solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de lithium LiClO_4 (0,1 mol.L⁻¹).
- Une électrode de référence à double jonction. Le compartiment interne est constitué d'un fil d'argent massif baignant dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (0,01 mol.L⁻¹) dissous dans l'électrolyte. Le compartiment externe est quant à lui rempli d'électrolyte (solution d'acétonitrile contenant du perchlorate de lithium LiClO_4 (0,1 mol.L⁻¹)).

Ce système à trois électrodes a été utilisé afin de greffer électrochimiquement les composés diazonium par une simple immersion des électrodes dans une solution d'acétonitrile contenant du LiClO_4 (0,1 mol.L⁻¹) et le sel de diazonium (10^{-3} mol.L⁻¹) en utilisant la technique de voltammétrie cyclique adoptée pour la réduction électrochimique du diazonium. Il a été également utilisé pour caractériser les composés quinone et disulfures synthétisés, sous forme de molécules ou de films greffés, toujours par voltammétrie cyclique. Les expériences électrochimiques (greffage et caractérisation) ont été réalisées sur VSP-300 Bio-Logic®, par balayage de potentiel entre -2,5 et 0,5 V vs AgNO_3/Ag à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. Le potentiel d'électrode d'argent est de 0,54 V vs ESH.^[15]

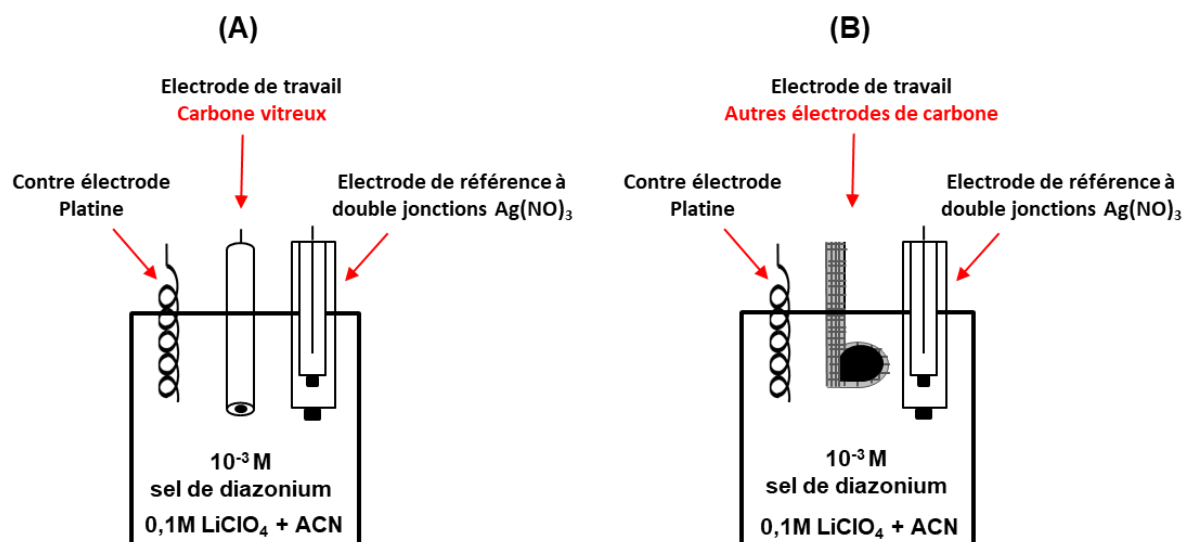


Figure V.2 Représentation schématique d'une cellule à 3 électrodes d'où l'électrode de travail est constituée :
(A) d'un carbone vitreux ; (B) des autres électrodes de carbone

V.3 Référence

- [1] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Joussetme, S. p. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6348-6354.
- [2] S. Ernst, L. Aldous, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 511, 461-465.
- [3] D. J. Milner, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 73-82.
- [4] M. F. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2308-2309.
- [5] M. Khoshroo, A. A. Rostami, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 647, 117-122.
- [6] Z. Wu, A. E. Ruoho, *Biochemistry* **2000**, 39, 13044-13052.
- [7] A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, D. Bélanger, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 6146-6156.
- [8] N. Maugel, B. B. Snider, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4926-4929.
- [9] N. V. Ivashkina, V. S. Romanov, A. A. Moroz, M. S. Shvartsberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1984**, 33, 2345-2348.
- [10] G. A. Jardim, T. L. Silva, M. O. Goulart, C. A. de Simone, J. M. Barbosa, K. Salomão, S. L. de Castro, J. F. Bower, E. N. da Silva Júnior, *European journal of medicinal chemistry* **2017**, 136, 406-419.
- [11] N. H. Nguyen, C. Cougnon, F. Gohier, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3955-3957.
- [12] G. Charrier, H. Kamaledine, C. Barchasz, R. Cornut, B. Joussetme, S. Campidelli, *ChemElectroChem* **2018**, 5, 1732-1737.
- [13] S. Wang, L. Wang, K. Zhang, Z. Zhu, Z. Tao, J. Chen, *Nano Lett.* **2013**, 13, 4404-4409.
- [14] S. Liatard, K. Benhamouda, A. Fournier, R. Ramos, C. Barchasz, J. Dijon, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7749-7752.
- [15] V. V. Pavlishchuk, A. W. J. I. C. A. Addison, **2000**, 298, 97-102.

Titre : Fonctionnalisation de nanotubes pour la fabrication de batteries Lithium/Soufre et Lithium/Organique

Mots clés : Batteries au lithium, nanotubes de carbone, greffage covalent, sels de diazonium

Résumé : Les batteries lithium/organiques font l'objet d'une grande attention pour le stockage de l'énergie. L'intérêt de ces accumulateurs réside dans leurs matériaux d'électrode organiques, préparés à partir de précurseurs abondants, peu coûteux et aisément recyclables. Toutefois, les matériaux organiques présentent deux inconvénients majeurs : leur dissolution dans les électrolytes organiques ainsi que leur faible conductivité électronique.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont pour but le développement de matériaux actifs organiques pour électrodes positives de batteries au lithium. Afin de pallier les problématiques de dissolution et de conductivité électronique de la matière active organique, la stratégie choisie est le greffage covalent de molécules électroactives sur des supports de nanotubes de carbone, via la réduction

chimique de sels de diazonium.

La première partie de cette thèse est consacrée au greffage de l'anthraquinone sur différentes électrodes carbonées et à leurs caractérisations chimique et électrochimique. Une étude détaillée du protocole de greffage chimique est réalisée afin de mieux comprendre le fonctionnement du greffage et ses limitations.

Dans la deuxième partie de cette thèse, d'autres molécules électroactives (phénanthrènequinone, naphthoquinone, benzoquinone et une molécule contenant des ponts disulfures) sont synthétisées puis greffées sur les nanotubes. Les résultats obtenus montrent que le taux de greffage sur les nanotubes est faible quelle que soit la molécule électroactive greffée.

Title : Functionalized carbon nanotubes for Lithium/Sulphur and Lithium/Organic batteries

Keywords : Lithium batteries, carbon nanotubes, covalent grafting, diazonium salts

Abstract : Lithium/organic batteries are receiving a lot of attention for energy storage. The interest of these batteries lies in their organic electrode materials, prepared from abundant, inexpensive and easily recyclable precursors. However, organic materials have two major disadvantages: their dissolution in organic electrolytes and their low electronic conductivity.

The work carried out during this thesis aims at developing organic active materials for the positive electrodes of lithium batteries. In order to overcome the problematics of active material dissolution and poor electronic conductivity, the strategy is to graft covalently the electroactive molecules onto carbon nanotubes, via the chemical reduction of diazonium salts.

The first part of this thesis is devoted to the grafting of anthraquinone active material onto different carbon electrodes, and their chemical and electrochemical characterizations. A detailed study of the chemical grafting procedure is carried out to better understand the grafting process and its limitations.

In the second part of this thesis, other electroactive molecules (phenanthrenequinone, naphthoquinone, benzoquinone and a molecule containing disulfide bonds) are synthesized and grafted onto nanotubes. The results show that the rate of grafting onto nanotubes is low regardless of the nature of the grafted electroactive molecule.