

Thèse de Doctorat

Corentin BENOIT

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-physique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – UMR 6200

Soutenue le 27/03/2017

Thèse N° :

Impact de la texture de matériaux carbonés poreux sur la modification chimique d'électrodes de supercondensateurs.

Vers une meilleure intégration des molécules dans les dispositifs
hybrides

JURY

Rapporteurs :	Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Directeur de recherche, Université Paris-Est Florence GENESTE, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
Examineurs :	Joëlle RAULT-BERTHELOT, Directeur de recherche, Université de Rennes 1 Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA, Professeur des universités, Université Paris Diderot
Directeur de Thèse :	Charles COUGNON, Chargé de recherche, Université d'Angers
Co-directeur de Thèse :	Daniel BELANGER, Professeur, Université du Québec à Montréal

Remerciements :

Je tiens à remercier les organismes ayant permis la réalisation de cette thèse, le CNRS et l'ANR, m'ayant financé durant ces trois ans de thèse, et l'université d'Angers qui m'a permis de réaliser deux ans d'enseignement, expérience que j'ai tout particulièrement appréciée.

Je tiens à remercier les membres du jury : Madame Florence Geneste, de l'université Rennes 1, et Monsieur Jean-Pierre Pereira-Ramos, de l'université Paris-Est, qui ont accepté de rapporter mon travail, mais aussi Madame Joelle Rault-Berthelot, de l'université Rennes 1, et Monsieur Hyacinthe Randriamahazaka, de l'université Paris 7, pour avoir accepté d'en être les examinateurs.

Tous mes remerciements vont à mes deux directeurs de thèse, mais tout particulièrement à Charles qui a supporté mon excès d'énergie durant toute cette thèse. J'ai cependant une petite déception, j'espérais te voir en costume le jour de la soutenance.

Je remercie l'intégralité du laboratoire et plus particulièrement l'équipe ERDySS qui m'a accueilli pour ces travaux, mes compagnons de bureau au cours de ces trois années, Thibaud, Sihame et Ewen qui ont dû nous supporter ma musique et moi durant les bons et les mauvais jours (particulièrement ceux où nous n'avions plus de café).

Enfin, un merci à toute ma famille. Mes parents pour commencer, qui ont su me pousser quand il le fallait, à Lucie, qui me supporte depuis... longtemps et qui a participé plus qu'activement à la correction de ce manuscrit et un grand merci à mon petit trésor, Agathe, qui nous a rejoint en 2015, pour m'avoir permis dans un premier temps de faire des nuits complètes (un luxe en thèse) et dont le sourire illumine mes journées.

Table des abréviations

Techniques :

ATG : Analyse thermogravimétrique

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

QSDFD : Théorie de la fonctionnelle de densité des solides refroidis (Quenched Solid State Functional Theory)

IR : Infrarouge

RMN : Résonance magnétique nucléaire

XPS : Spectrométrie de photoélectrons (X-Ray photoelectron spectrometry)

Produits chimiques :

H₂SO₄ : Acide sulfurique

LiCLO₄ : Perchlorate de lithium

THF : Tétrahydrofurane

ACN : Acétonitrile

PC : Carbonate de propylène

PS: Polystyrène

PDMS : Polydiméthoxystyrène

CA : Catéchol

CALi: Catéchol dilithié

DMA : 3,4 dimethoxyaniline

Grandeurs :

Symbole	Signification	Unité
C_s	Capacité spécifique	F
$C_{g, T}$	Capacité gravimétrique totale	$F.g^{-1}$
$C_{g, \mu}$	Capacité gravimétrique des micropores	$F.g^{-1}$
$C_{g, \text{méso}}$	Capacité gravimétrique des mésopores	$F.g^{-1}$
C_S^{μ}	Capacité surfacique des micropores	$F.cm^{-2}$
$C_S^{\text{méso}}$	Capacité surfacique des mésopores	$F.cm^{-2}$
S_{μ}	Surface microporeuse	$m^2.g^{-1}$
$S_{\mu, \text{accessible}}$	Surface microporeuse accessible	$m^2.g^{-1}$
$S_{\text{méso}}$	Surface mésoporeuse	$m^2.g^{-1}$
$C_{\text{élect}} :$	Capacité de l'électrode	F
$U_{\text{cell}} :$	Tension de la cellule	V
$U_{\text{élec}}$	Tension de l'électrode	V
Q_{dc}	Charge de double couche	C
ξ_1	Energie de l'électrode 1	J
ξ_{cell}	Energie de la cellule	J
ϕ_s	Potentiel de l'électrode de référence	V
ϕ_{M1}	Potentiel de l'électrode de l'électrode 1	V
M	Molaires	$mol.L^{-1}$
éq	Équivalents	

Table des matières

Introduction générale.....	5
Etat de l'art.....	11
I. Généralités	13
A. La double couche électrochimique	13
B. Pseudocapacité et électrodes de type « batterie »	17
C. Dispositifs symétriques, asymétriques et hybrides.....	20
II. Exemples de dispositifs symétriques, asymétriques et hybrides	24
A. Dispositifs symétriques.....	25
B. Systèmes asymétriques	31
C. Systèmes hybrides.....	35
III. Les techniques couramment utilisées pour déterminer la capacité.	40
A. La voltammétrie cyclique à balayage linéaire du potentiel	41
B. Cyclage galvanostatique à courant constant	43
C. La spectroscopie d'impédance électrochimique	44
IV. Conclusion	47
BIBLIOGRAPHIE	48
Chapitre I : Etude de carbones activés pour le stockage de l'énergie électrique	53
I. Introduction.....	55
II. Matériels et méthodes	57
A. Préparation des électrodes.....	57
B. Techniques et méthodes d'analyses	57
C. Présentation des différents carbones activés	63
III. Etude des carbones dans un électrolyte aqueux	73
A. Corrélations surface/performances.....	73
B. Corrélations entre la chimie de surface des carbones, leur texture et leur capacité spécifique	88
IV. Corrélations structures propriétés en milieu organique	94
V. Conclusion.....	99
BIBLIOGRAPHIE	100
Chapitre II : Modification de carbones activés pour le stockage de l'énergie électrique	103
I. Introduction.....	105
II. Matériels et méthodes	109
A. Protocole de fonctionnalisation des carbones	109
B. Préparation et activation des électrodes	110
III. Etude de la modification chimique des carbones.	111

A. Etude des matériaux composites carbone-molécules par analyse élémentaire	113
B. Etude des matériaux composites carbone-molécules par analyse thermogravimétrique (ATG)	115
C. Etude des matériaux composites carbone-molécules par électrochimie	116
D. Impact du greffage sur la texture des carbones.	119
E. Impact du greffage sur les performances électrochimiques des carbones.	125
IV. Conclusion	129
BIBLIOGRAPHIE	131
Chapitre III : Alternative au greffage des carbones : utilisation d'un liant redox comme matière active dans les supercondensateurs électrochimiques	135
I. Introduction.....	137
II. Modification du liant par attaque radicalaire.....	139
A. Modification chimique d'un liant polystyrène	139
B. Modification chimique du carbone YP80F	140
C. Préparation des électrodes	140
D. Caractérisation du liant polystyrène modifié	141
E. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base du liant modifié	144
III. Synthèse du liant redox par polymérisation radicalaire contrôlée	153
A. Polymérisation contrôlée de dérivés du styrène.....	153
B. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base de poly(3,4-diméthoxystyrène).....	157
C. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base de copolymères diméthoxystyrène/styrène	164
IV. Conclusion	166
BIBLIOGRAPHIE	168
Chapitre IV : Vers un transfert en milieu organique de l'électroactivité des motifs catéchols	171
I. Introduction.....	173
II. Matériels et méthodes	174
A. Préparation de l'énolate de lithium du catéchol en solution	174
B. Enolisation chimique du catéchol greffé sur une électrode de carbone vitreux	175
C. Enolisation chimique de poudres de carbones modifiées par le catéchol	176
III. Formation chimique d'énolates de lithium du catéchol	177
A. Etudes électrochimiques de l'énolate de lithium du catéchol en solution	177
B. Etude électrochimique du sel dilithié du catéchol immobilisé sur électrode de carbone vitreux.	179
C. Etude électrochimique d'un carbone de conduction modifié par l'énolate de lithium du catéchol.....	182
IV. Formation électrochimique d'énolates de lithium du catéchol	186

A. Enolisation électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée	187
B. Enolisation électrochimique d'un carbone de conduction modifié	188
C. Enolisation électrochimique du carbone CMK-3 modifié	189
D. Comparaison entre lithiation chimique et électrochimique	192
E. Conclusion sur la substitution.....	194
V. Enolisation électrochimique du polydiméthoxystyrène	195
A. Etude d'une électrode de carbone de conduction contenant le liant énolisé.....	196
B. Etude d'une électrode de carbone Norit S-50 contenant le liant énolisé.....	199
VI. Conclusion.	200
BIBLIOGRAPHIE	202
Conclusion générale	205
Annexes	211

Introduction générale

Les supercondensateurs électrochimiques sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique que l'on peut voir comme des intermédiaires entre le condensateur diélectrique et la batterie. Ils possèdent une capacité à contenir des charges supérieures aux condensateurs diélectriques, mais inférieure à celle d'une batterie. D'un point de vue puissance, les supercondensateurs électrochimiques possèdent une vitesse de charge/décharge inférieure à celle d'un condensateur diélectrique, mais bien supérieure à une batterie (voir figure 1).

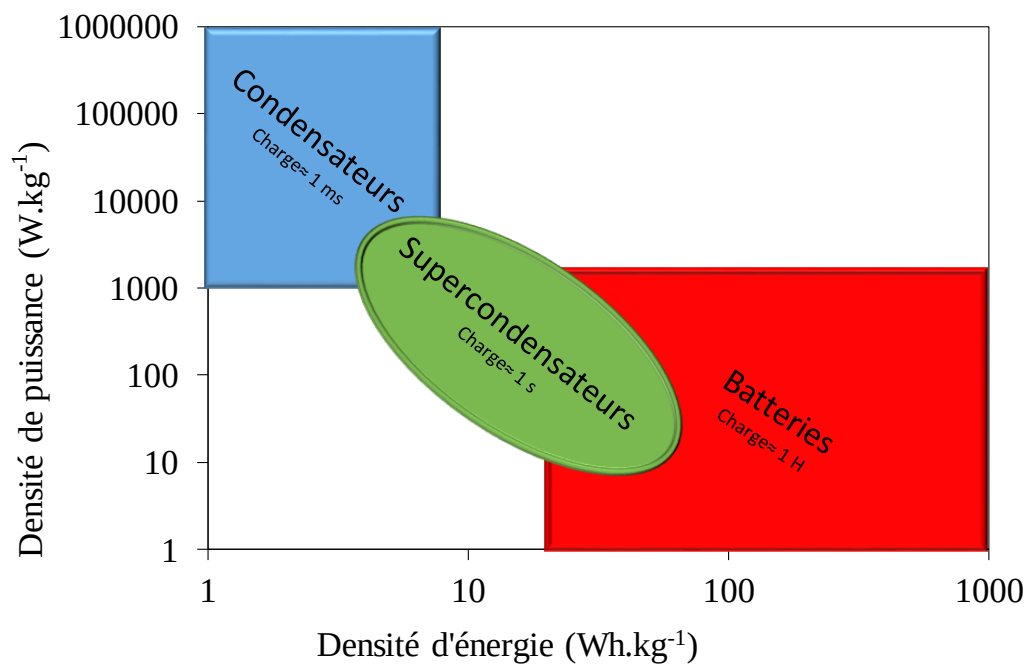


Figure 1 : Schéma d'un diagramme de Ragone

Dans un supercondensateur électrochimique, le processus de stockage de charge repose sur l'interaction électrostatique entre les ions en solution et l'excès de charge à la surface des électrodes. Cette interaction, étant purement électrostatique, elle peut permettre de réaliser les charges/décharges en l'espace de quelques secondes. Du fait qu'il n'y a pas de réaction chimique entre l'électrolyte et l'électrode pouvant provoquer un vieillissement du dispositif, les supercondensateurs électrochimiques sont capables de réaliser des centaines de milliers de cycles de charge/décharge. Ils présentent de plus une excellente rétention de charge sur la durée du cyclage.

Du fait ces caractéristiques, les applications de ces différents dispositifs ne sont pas les mêmes. Les condensateurs diélectriques sont majoritairement utilisés en microélectronique, dans des applications liées au filtrage de signaux ou encore de transformation de signaux électriques.

Les batteries sont quant à elles parfaitement adaptées à une application en tant que source d'alimentation pour des appareils mobiles, tels que les téléphones et ordinateurs portables ou encore les véhicules électriques du fait de la grande quantité de charges qu'elles peuvent emmagasiner.

Les supercondensateurs électrochimiques sont quant à eux utilisés dans des applications où la charge à stocker est modérée, mais où la vitesse de charge est élevée. On les retrouve dans les domaines liés à l'efficacité énergétique, par exemples dans les systèmes de récupération d'énergie du freinage très utilisé dans les véhicules électriques¹ et hybrides², ou encore dans certains parcs éoliens³. On trouve aussi ce type de dispositif de stockage utilisé comme source d'alimentation principale comme par exemple pour des bus⁴, trams⁵, un bateau⁶, comme source d'alimentation de secours dans le système d'ouverture d'urgence des portes de l'A380⁷, mais aussi dans des objets du quotidien, comme un tournevis électrique sans fil⁸.

¹ <https://www.blue-solutions.com/les-applications/mobilite/vehicules-electriques/bluetram/>

² http://www.lepoint.fr/automobile/salons/l-avenir-de-la-voiture-hybride-selon-toyota-11-09-2013-1723152_656.php

³ <http://www.maxwell.com/blog/ultracapacitors-daily-life-keeping-wind-turbines>

⁴ http://www.pvi.fr/watt-r-system_151.html

⁵ <https://www.blue-solutions.com/les-applications/mobilite/vehicules-electriques/bluetram/>

⁶ <http://www.lejournaldesentreprises.com/regionale/Bretagne/lorient-un-premier-bateau-a-passagers-sans-emission-de-co2-pour-stx-france-18-09-2013-204136.php>

⁷ <http://www.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/a380family/innovation/>

⁸ <http://www.supercondensateur.com/tournevis-electrique-sans-fil-a-supercondensateur-batavia-duo-flash-cell>

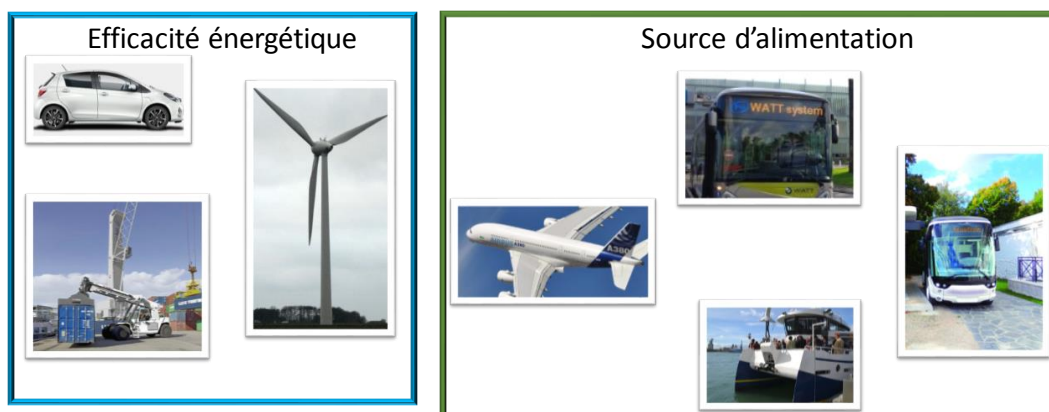


Figure 2 : Exemples d'applications des supercondensateurs

Les matériaux utilisés dans la fabrication industrielle des électrodes devront donc posséder la plus grande surface possible afin de stocker au maximum les charges électriques. Un des matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle dans les dispositifs commerciaux est le carbone activé car il possède de grandes surfaces spécifiques (de 1000 à 3000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), de bonnes propriétés physico-chimiques, comme une faible résistance électrique ou une bonne résistance chimique. Il présente aussi un coût faible.

Cependant, ce matériau présente des capacités de stockage faibles et c'est à ce point particulier auquel nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'étude de différents carbones activés présentant des surfaces développées et des textures différentes. Nous avons cherché à améliorer la capacité de stockage de ce matériau en introduisant à l'aide de la chimie des motifs possédant des fonctions redox.

Ce manuscrit de thèse présentera, dans un premier temps, un état de l'art sous la forme d'une étude bibliographique. Puis, nous présenterons dans un premier chapitre l'étude d'une série de 13 carbones activés dans le but d'établir des relations structures/propriétés et ainsi de comprendre l'origine des limitations du carbone activé.

Le deuxième chapitre portera quant à lui sur l'étude de ces mêmes carbones après une étape de greffage. Nous présenterons l'impact de la texture de ces différents échantillons sur le greffage d'une molécule test, mais aussi des relations structures propriétés ayant pour but de déterminer les caractéristiques idéales d'un carbone activé pour le greffage moléculaire.

Le troisième chapitre sera, quant à lui, consacré à l'étude d'un liant redox comme solution permettant d'introduire une fonctionnalité redox à une électrode sans avoir recours au greffage sur carbone activé.

Enfin, nous présenterons dans le dernier chapitre une étude du transfert des motifs catéchols en milieu organique et l'application de ces résultats à nos précédents travaux.

Etat de l'art



L'état de l'art présenté en ouverture de cette thèse se divise en deux volets. Une première partie rappelle quelques généralités sur les supercondensateurs électrochimiques et fait une description sommaire de la double couche électrochimique basée sur les modèles d'Helmholtz, de Gouy-Chapman et de Stern. Cette partie introduit également les notions de capacité, de pseudocapacité, de potentiel d'électrode et d'énergie électrique qui sont utilisées pour décrire les processus de stockage électrochimique de la charge électrique. Les techniques électrochimiques couramment employées pour évaluer les performances des différents dispositifs de stockage et étudier la dynamique des processus de charge seront présentées et nous discuterons l'influence de la configuration de la cellule électrochimique sur les résultats obtenus.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux supercondensateurs électrochimiques en tant que dispositif et plus particulièrement aux différentes sous-familles, que nous présenterons via des exemples tirés de la littérature.

I. Généralités

A. La double couche électrochimique

Considérons une électrode métallique idéalement polarisée plongée dans un électrolyte ne contenant aucune espèce électroactive. Il se crée à l'interface électrode/électrolyte une double couche électrochimique de faible épaisseur produite par l'accumulation de charges électriques de signe contraire à la surface de l'électrode et en solution. Ces deux plans de charge constituent la double couche électrochimique qui peut, en première approximation, être modélisée par un simple condensateur diélectrique plan. Lorsqu'aucune réaction électrochimique n'est produite, la charge électrique accumulée est purement électrostatique et représente la seule source du champ électrique créé dans la double couche électrochimique. Dans ce cas, la charge accumulée Q est proportionnelle au potentiel de l'électrode V et la constante de proportionnalité représente la capacité C .

$$Q = C \times U$$

La capacité peut ainsi être identifiée à l'efficacité avec laquelle la surface d'un matériau est électrisée. Elle est proportionnelle à la surface de l'électrode polarisée et augmente lorsque les plans de charges contraires sont plus proches.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \times A$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte, A la surface géométrique de l'électrode et d la distance entre les plans de charges.

Cette description correspond au modèle d'Helmholtz¹ dans lequel les charges en solution sont réparties sur un plan de charge compact à égale distance de la surface de l'électrode, ce qui a pour principale limitation de ne pas tenir compte des effets de la concentration de l'électrolyte sur la capacité.

Cette description de la double couche a été améliorée pour tenir compte de l'impact du potentiel d'électrode et des conditions en solution sur la valeur de la capacité. Dans le modèle de Gouy-Chapman, les porteurs de charges en solution ont une dimension et le concept de plan de charge en solution est remplacé par la notion de couche diffuse^{2,3}. L'excès de charge dans l'électrolyte se concentre dans une fine couche de solution et la distance moyenne des ions à la surface de l'électrode est donnée par la longueur de Debye. L'existence d'un gradient de charge en solution conduit à une variation non linéaire du potentiel dans la double couche électrochimique et la valeur du champ électrique produit dépend directement de l'épaisseur de la couche diffuse. Le principal succès de ce modèle est de relier la capacité à la concentration de l'électrolyte et au potentiel de l'électrode, dont les variations modifient les dimensions de la couche diffuse. Cependant, le modèle de Gouy-Chapman montre un bon accord avec l'expérience uniquement lorsque l'électrode est faiblement polarisée et pour des électrolytes dilués. Dans les cas

contraires, cette description conduit à des valeurs surestimées de la capacité. Cet écart au comportement des systèmes réels provient de la description des porteurs de charge en solution qui sont identifiés à des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher de la surface de l'électrode jusqu'à ce que la longueur de Debye s'annule. En réalité, les ions ne peuvent pas s'approcher de la surface de l'électrode d'une distance inférieure à celle de leur dimension. Cette distance minimale correspond au plan de Stern et matérialise le début de la couche diffuse en solution, fixant ainsi une valeur minimale à la longueur de Debye et, du même coup, une limite à l'augmentation de la capacité lorsque la compression de la couche diffuse en solution devient importante. Ces différents modèles sont présentés sur la figure 1.

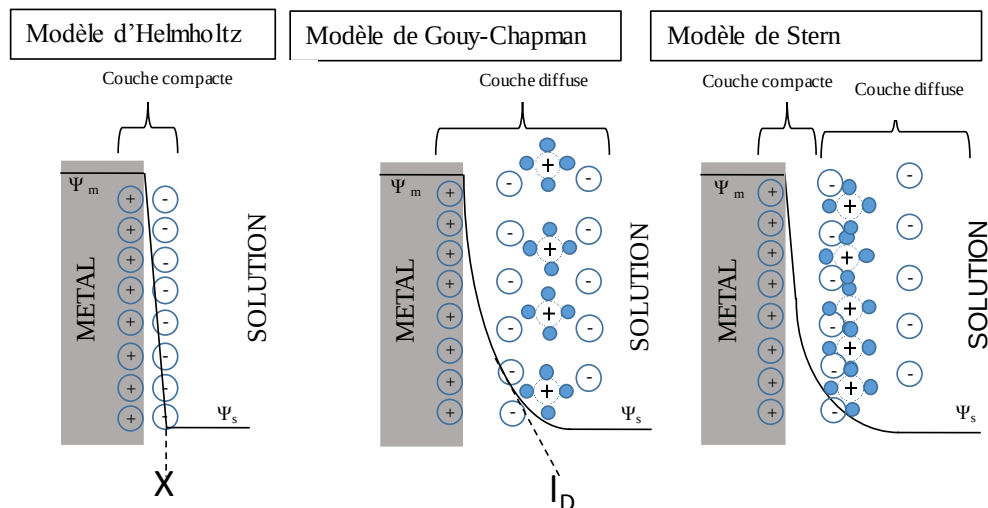


Figure 1: Représentations de la double couche électrochimique

Le modèle de Stern donne une description de la double couche électrochimique qui permet de rendre compte du comportement réel des électrodes planes idéalement polarisées, mais est en mauvais accord avec l'expérience lorsque la géométrie de l'électrode à l'échelle des porteurs de charge devient plus complexe. En particulier, pour le cas des électrodes à base de carbones activés poreux, la double couche électrochimique s'identifie à un condensateur diélectrique cylindrique lorsque le rayon de courbure des pores devient petit devant la longueur de Debye.

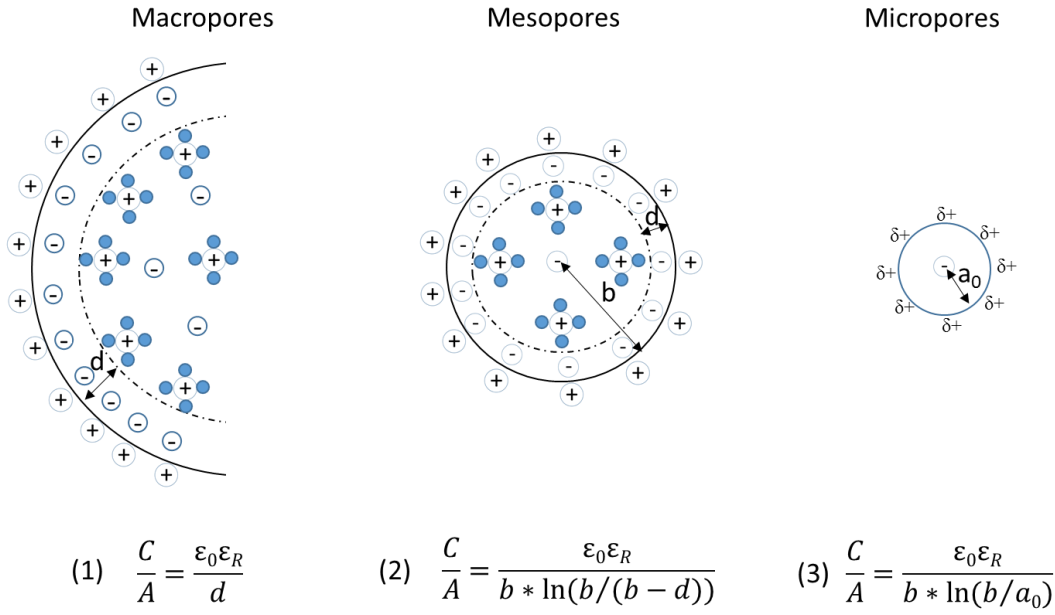


Figure 2: Représentation schématique de la double couche électrochimique dans un matériau poreux

Dans le cas des carbones macroporeux, le rayon de courbure des pores est élevé comparé à la longueur de Debye, et la double couche électrochimique peut être assimilée à un condensateur plan dont la capacité surfacique suit l'équation (1) de la figure 2. Lorsque la longueur de Debye n'est plus négligeable devant le rayon de courbure des pores, la géométrie de la double couche électrochimique se rapproche progressivement de celle d'un condensateur cylindrique. Ces contraintes géométriques diminuent fortement les degrés de liberté des porteurs de charge en solution, ce qui a pour conséquences de comprimer la couche diffuse en solution et de diminuer la constante diélectrique de l'électrolyte. Ces deux effets se contrarient et leurs impacts relatifs sur la valeur de la capacité dépendent étroitement du rapport entre la longueur de Debye dans ces milieux confinés et le rayon de courbure des pores. Lorsque l'effet du rayon de courbure est faiblement ressenti, comme c'est le cas avec les carbones mésoporeux, la capacité surfacique diminue légèrement en accord avec l'équation (2) de la figure 2. Dans le cas des micropores où la contrainte géométrique est maximale, le rayon interne des pores devient voisin du rayon de l'ion désolvaté a_0 et la capacité augmente de façon quasi-exponentielle en accord avec l'équation (3) de la figure 2 qui est une forme limite de l'équation précédente⁴. Les limites de

ce modèle ont été testées et il a été mis en avant que celui-ci reste valide quel que soit le matériau carboné étudié et l'électrolyte utilisé⁵.

B. Pseudocapacité et électrodes de type « batterie »

A l'instar de la notion de potentiel électrochimique, la notion de pseudocapacité est difficile à appréhender, car elle correspond à la somme de termes chimique et physique. Cette notion a été introduite pour décrire les processus de charge dans le cas de matériaux permettant de stocker la charge électrique par d'autres moyens que l'interaction purement électrostatique, mais avec des profils de charge comparables. Cette définition, très généraliste, peut être appliquée à la description du processus de charge dans des matériaux tels que les oxydes métalliques et les polymères conducteurs. En effet, la présence d'un grand nombre d'états d'oxydation différents, dans le cas de certains oxydes, ou la variation continue du taux de dopage avec le potentiel d'électrode, dans le cas des polymères conducteurs, produit une augmentation du courant sur un domaine étendu de potentiel et conduit à des profils de charge-décharge quasi-triangulaire et à l'enregistrement de voltammogrammes cycliques quasi-rectangulaires, à l'image de ceux obtenus pour des matériaux purement capacitifs⁶. Un comportement pseudocapacitif peut aussi provenir d'une faible contribution faradique qui change peu la valeur du courant au potentiel auquel se produit la réaction électrochimique. C'est généralement le cas des carbones activés qui contiennent naturellement en faibles quantités (entre 1 et 5% en masse) des hétéroéléments, tels que l'oxygène et l'azote, auxquels correspond une faible augmentation de la charge spécifique stockée. Dans tous les cas, ces électrodes peuvent être assimilées à des électrodes polarisables (Figure 3).

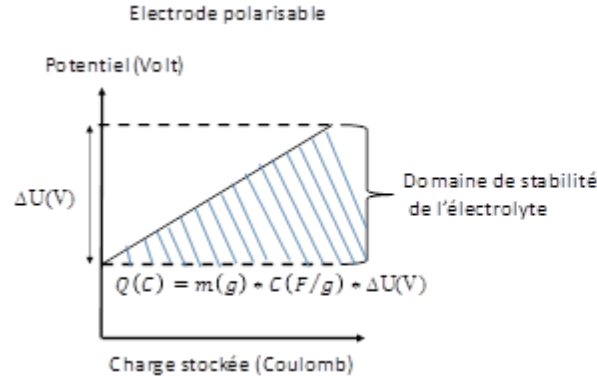


Figure 3 : Comportement d'une électrode polarisable

Dans ces systèmes, la charge est accumulée sur un domaine de potentiel étendu sans que la production d'une réaction électrochimique à un potentiel spécifique ne contribue pour une part trop importante à la charge. La charge accumulée Q est alors égale au produit de la masse m du matériau actif et de la pseudocapacité spécifique C par la variation du potentiel d'électrode ΔU .

$$Q(C) = m(g) * C(F/g) * \Delta U$$

Si la charge électrique est accumulée uniformément sur le domaine de potentiel parcouru, l'énergie ξ de l'ensemble des charges est égale à la moitié du produit de la charge totale par la variation du potentiel d'électrode, puisque la somme des interactions coulombiennes entre les charges augmente linéairement avec le potentiel. Cette quantité d'énergie correspond à l'aire de la surface hachurée sur la figure 3.

$$E(J) = \int \Delta U dQ = \frac{1}{2} Q \Delta U$$

Toutefois, s'il existe une apparente similitude dans les profils de stockage de matériaux capacitifs et pseudocapacitifs, la production d'une réaction redox à la surface ou dans le volume du matériau d'électrode change fondamentalement la dynamique du processus de stockage et conduit souvent à une augmentation brutale de la capacité sur un domaine étroit de potentiel. Il devient alors inapproprié de définir une capacité spécifique car sa valeur dépend directement

du domaine de potentiel parcouru. C'est la raison pour laquelle de plus en plus d'auteurs préconisent de spécifier pour ces systèmes la charge accumulée sur un intervalle de potentiel donné au lieu d'indiquer la capacité spécifique⁷.

Les électrodes de type « batterie » sont une bonne illustration de cette situation, car en première approximation, le processus de charge peut être considéré comme purement faradique. Toute la charge est alors accumulée dans le volume du matériau à un potentiel spécifique auquel correspond une réaction électrochimique. Ces électrodes sont dites non polarisables et le potentiel imposé par la réaction redox fixe l'énergie de la charge électrique stockée (Figure 4).

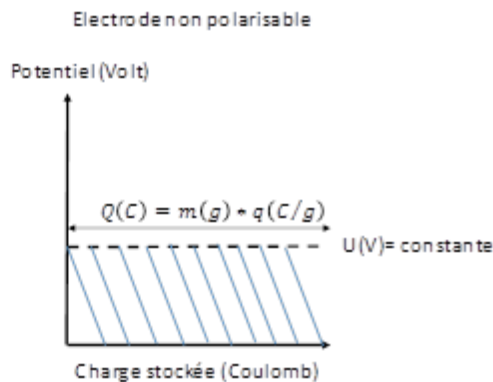


Figure 4 : Comportement d'une électrode non polarisable

Dans ce cas, l'accumulation de la charge ne correspond pas à une variation de potentiel et la notion de capacité spécifique est alors remplacée par celle de charge spécifique q . la charge totale accumulée est donnée par le produit de la masse du matériau actif et de la charge spécifique.

$$Q(C) = m(g) * q(C/g)$$

Toutes les charges électriques accumulées ont la même énergie, correspondant au produit d'une charge unité par le potentiel d'électrode. L'énergie totale est quant à elle deux fois plus importante que l'énergie de la même quantité d'électricité stockée dans le matériau d'une électrode polarisable ($\xi(J) = UQ$).

C. Dispositifs symétriques, asymétriques et hybrides.

Comme nous venons de le voir, les performances d'un dispositif sont étroitement liées à la dynamique du processus de stockage et le profil charge/potentiel détermine les densités d'énergie et de puissance d'un système. Mais pour un dispositif identique (composé des mêmes matériaux d'électrodes), les performances peuvent encore être améliorées par une configuration optimale du système. Dans ce paragraphe, nous allons voir de quelle façon la configuration de la cellule électrochimique impacte les performances d'un dispositif et comment ce dernier doit être équilibré pour maximiser à la fois la charge accumulée et la tension de cellule. La détermination de la capacité dépend fortement de la configuration de la cellule de mesure utilisée.

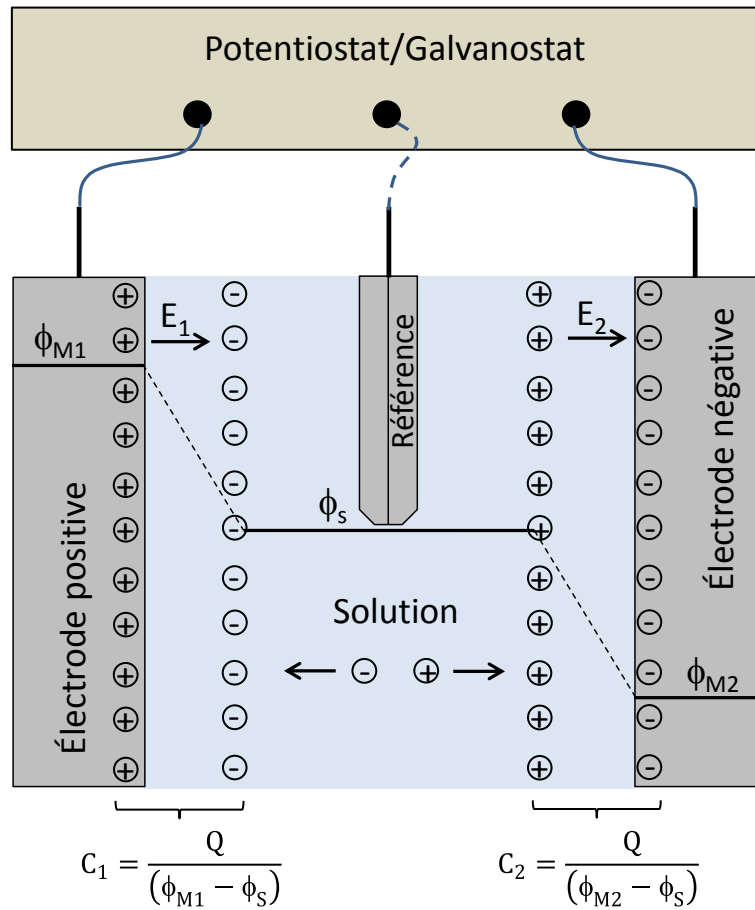


Figure 5: Schéma d'une cellule à trois électrodes

$$U_{Cell} = (\phi_{M1} - \phi_{M2})$$

$$U_{cell} = (\phi_{M1} - \phi_S) + (\phi_S - \phi_{M2})$$

$$\frac{U_{cell}}{Q_{dc}} = \frac{(\phi_{M1} - \phi_S)}{Q_{dc}} + \frac{(\phi_S - \phi_{M2})}{Q_{dc}}$$

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Dans le cas d'un dispositif à trois électrodes, comme illustré figure 5, le potentiel d'une seule électrode est contrôlé et le potentiel de l'électrode auxiliaire n'est pas suivi. Dans cette configuration, la charge totale accumulée à la surface de l'électrode est divisée par le domaine de potentiel parcouru par une seule électrode (figure 6).

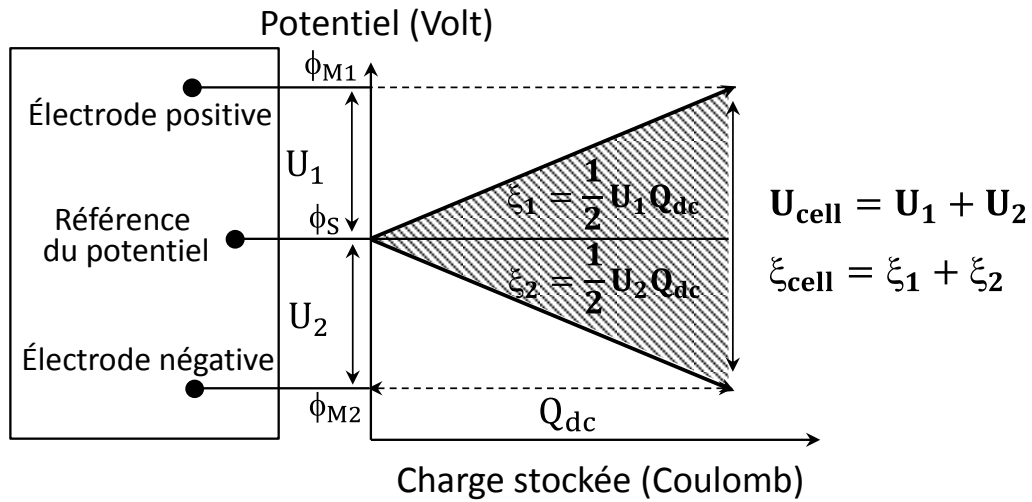


Figure 6: Charge en fonction du potentiel dans un dispositif à trois électrodes

$$C_{elect} = \frac{Q_{dc}}{U_{elect}}$$

$$\xi_{elect} = \int_{\phi_S}^{\phi_M} \phi_{elect} dQ = \frac{1}{2} \times U_{elect} Q_{dc}$$

Dans une configuration à deux électrodes (figure 7), et pour une même variation du potentiel, la charge totale accumulée est divisée par la différence de potentiel maximal entre les deux électrodes.

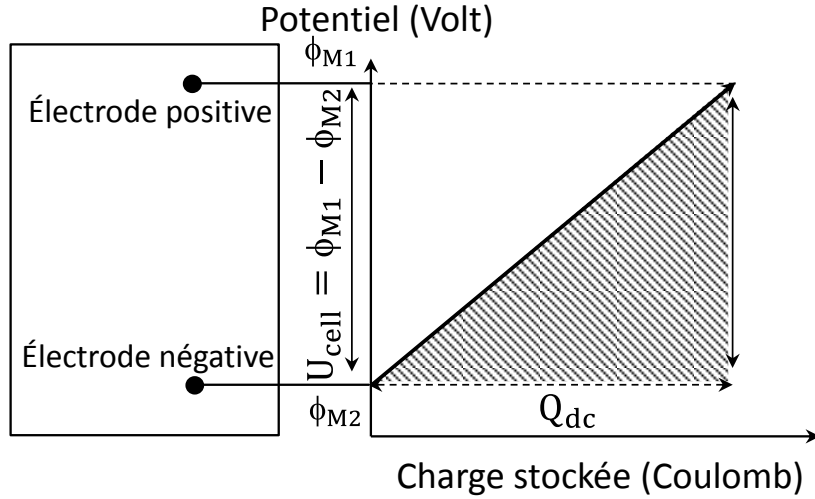


Figure 7: Charge en fonction du potentiel dans un dispositif à deux électrodes

$$C_{Cell} = \frac{1}{2} C_{elect} \text{ et } \xi_{Cell} = 2\xi_{elect}$$

Une cellule à trois électrodes comporte une électrode de travail à la surface de laquelle se produit le phénomène observé, une contre-électrode dont le rôle est ici de fournir du courant et une électrode de référence qui servira à fixer de manière précise le potentiel mesuré, représentée sur la figure 6. Il est possible d'avoir accès à la capacité de chacune des électrodes de manière indépendante, tandis que dans le cas d'une cellule dite à deux électrodes, représentées à la figure 7, la capacité mesurée sera celle de l'ensemble du dispositif.

A l'échelle du laboratoire, les mesures à deux et trois électrodes sont utiles. En effet, une mesure en trois électrodes, permettant de mesurer de manière indépendante la capacité de chacune des électrodes, cette dernière permettra par la suite d'équilibrer les électrodes de la cellule à deux électrodes. Cette dernière a pour principal intérêt de permettre de se rapprocher au mieux du comportement réel du matériau dans un dispositif. Au cours de la mesure dans une cellule à deux électrodes, la cellule se comporte comme deux condensateurs mis en série. La capacité s'exprimera donc comme :

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Avec C_{cell} la capacité de la cellule, C_1 la capacité de l'électrode de travail et C_2 celle de la contre-électrode.

$$C_{cell} = \frac{C_1 * C_2}{C_1 + C_2}$$

Si on se place dans le cas d'un système symétrique, on aura $C_1 = C_2 = C$, on aura donc :

$$C_{cell} = \frac{C^2}{2C} = \frac{1}{2}C$$

D'où les capacités inférieures mesurées dans le cas de dispositifs à deux électrodes par rapport aux dispositifs à trois électrodes ⁸.

La capacité de cellule mesurée dans un dispositif à deux électrodes sera d'autant plus faible que l'écart entre les capacités spécifiques des deux électrodes est importante.

$$C_{cell} = \frac{C * \frac{C}{2}}{C + \frac{C}{2}} = \frac{\frac{C^2}{2}}{\frac{3C}{2}} = \frac{1}{3}C$$

Ainsi dans le cas où l'une des deux électrodes présente une capacité deux fois plus faible que l'autre, la capacité totale de la cellule se rapprochera de la capacité de l'électrode la plus faible. Il apparait donc que la capacité totale de la cellule sera maximale lorsque $C_1 = C_2$. Cette condition est atteinte lorsque les électrodes positives et négatives sont constituées du même matériau, avec les mêmes masses, et en supposant que la capacité dans les domaines supérieur et inférieur au potentiel d'abandon soient identiques, ce qui est rarement le cas. Si le déséquilibre est important, une électrode travaillera moins que l'autre et les performances du système global vont être limitées par l'électrode la moins capacitive, car celle-ci devra parcourir un plus grand domaine de potentiel pour stocker la charge électrique. Il faut donc équilibrer les électrodes afin

de contraindre la plus capacitive à parcourir le plus grand domaine de potentiel (limité par la décomposition de l'électrolyte), en réduisant la masse de celle-ci, en accord avec la relation suivante :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2 * V_2}{C_1 * V_1}$$

Cette dissymétrie des masses à des fins d'optimisation peut être poussée plus loin, par exemple en remplaçant une des électrodes par un matériau repoussant la limite de décomposition du solvant. Le plus souvent, ces matériaux sont de type pseudocapacitifs, comme de l'oxyde de manganèse. Celui-ci peut être utilisé comme électrode positive afin d'atteindre une tension de cellule de 2 V et une capacité de 140 F.g⁻¹ en cellule à deux électrodes⁹. Ce type de dispositif est communément appelé un supercondensateur asymétrique. On trouve dans la littérature d'autres types de systèmes asymétriques, utilisant par exemple des matériaux pseudocapacitifs comme des polymères conducteurs^{8,10,11}, des oxydes métalliques¹²⁻¹⁴ ou encore en associant à une électrode capacitive (ou pseudocapacitive) une électrode de type batterie¹⁵⁻¹⁷. Nous développerons par la suite quelques exemples pour chacun de ces dispositifs.

II. Exemples de dispositifs symétriques, asymétriques et hybrides

Dans cette partie nous présenterons les différents types de dispositifs existant dans la littérature, à savoir les dispositifs symétriques carbone/carbone, présentant des électrodes composées du même matériau que nous détaillerons dans un premier temps, puis les dispositifs asymétriques, présentant deux types de matériaux différents, que ce soit deux carbones activés différents ou une électrode de carbone activé couplée à une électrode pseudocapacitive avant de finir sur les dispositifs hybrides mettant en jeu une électrode de carbone activé couplée à une électrode de type batterie.

A. Dispositifs symétriques

Un dispositif de type supercondensateur est dit symétrique lorsque celui-ci possède deux électrodes composées du même matériau. Le plus souvent on considère même que ces électrodes doivent présenter la même masse. Dans cette première sous-partie, nous nous concentrerons sur des dispositifs symétriques à base de carbones activés.

Le carbone activé est un des matériaux les plus utilisés à l'heure actuelle pour produire des électrodes de supercondensateurs grâce à ses bonnes propriétés physico-chimiques, telles que sa grande surface spécifique, (comprise entre 500 et 3000 m².g⁻¹), sa bonne conductivité électrique, sa relative stabilité chimique et son coût relativement faible^{18,19}. Les carbones activés sont obtenus par carbonisation sous atmosphère inerte (argon ou diazote) de précurseurs organiques riches en carbone. En général les carbones activés subissent une phase dite d'activation qui consiste en une oxydation par du CO₂, de la vapeur d'eau ou encore de l'hydroxyde de potassium (KOH)²⁰. De nombreux précurseurs carbonés peuvent être utilisés, comme par exemple le charbon, le goudron ou des matériaux issus de la biomasse, comme par exemple de la coque de noix de coco et du bois^{20,21}. La phase d'activation permet le développement d'un réseau poreux comprenant des macropores, dont la taille est supérieure à 50 nm, des mésopores, d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et enfin des micropores dont la taille est inférieure à 2 nm²². Ces carbones activés présentent des capacités comprises entre 100 et 300 F.g⁻¹ dans le cas d'un dispositif fonctionnant en milieu aqueux et de 40 à 150 F.g⁻¹ pour ceux fonctionnant en milieu organique^{23,24}. Le premier tableau regroupe quelques exemples de systèmes symétriques carbone activé/carbone activé issus de la littérature. On y retrouve des informations comme le type de carbone étudié, sa surface spécifique, les électrolytes utilisés ou encore la teneur en oxygène.

Le premier exemple que nous développerons se trouve à la première ligne du tableau 1²⁵. Nous avons ici un système symétrique, composé d'un carbone microporeux testé dans un premier

temps dans trois électrolytes, un acide, H_2SO_4 1 M, un basique, KOH 6 M, et un neutre, LiCl 1 M. Il est ici mis en avant que selon l'électrolyte utilisé, les performances obtenues seront différentes. En effet, l'électrolyte acide semble permettre d'atteindre de meilleures capacités que l'électrolyte basique ou neutre. L'explication des auteurs ne repose pas sur un problème d'accessibilité, les ions solvatés étant ici plus petit que les pores³¹, mais sur une différence de contribution pseudocapacitive des fonctions de surface, principalement des fonctions quinones³², en fonction du milieu d'étude³³. Des tests de stabilité ont été menés dans les deux électrolytes donnant ici les meilleurs résultats, H_2SO_4 1 M et KOH 6 M. Il a été constaté que la perte de capacité à 7000 cycles dans H_2SO_4 1 M était de 8 % pour un système fonctionnant entre 0 et 0,6 V et de 16 % dans le cas d'une charge à 1 V. Cependant, dans KOH, la perte de capacité se révèle très importante, de l'ordre de 72 %. Il est donc mis en évidence l'influence que peut avoir le choix de l'électrolyte non seulement sur les performances, mais aussi sur la durée de vie des systèmes.

On s'intéressera par la suite aux lignes 1,2 et 4 du tableau 1, portant sur les carbones M-AC, Maxsorb et Norit Super 50, tous les trois étudiés dans le même électrolyte, ici l'acide sulfurique H_2SO_4 1 M^{25,26}. Ces trois carbones présentent des surfaces spécifiques différentes, et il est intéressant de constater que l'étendue de la surface spécifique de ces différents carbones semble avoir un impact sur leurs performances. En effet, le carbone activé est un matériau capacitif, le stockage de la charge se fait donc en surface. Il semble donc logique de penser qu'une augmentation de la surface spécifique du matériau actif conduira à une augmentation de la capacité de stockage^{18,34-36}. On constate cependant que si pour certains cas cela semble correspondre à la réalité, comme c'est par exemple le cas si l'on compare les carbones Norit Super 50 et Maxorb (entrées 5 et 2), il nous faut constater que cela n'est pas le cas pour le M-AC (entrée 1) qui possède une surface spécifique intermédiaire aux deux carbones précédemment présentés ($2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et une capacité comparable à celle du Maxsorb. On

constate donc que si la surface spécifique d'un matériau carboné semble avoir une influence sur les performances du dispositif, ce facteur semble ne pas être le seul à prendre en compte.

Tableau 1: exemples de différents systèmes symétriques

Entrée	Matériau d'électrodes	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Electrolyte	U_{Cell} (V)	C_S ($F.g^{-1}$) ^a (Stabilité)	Energie/Puissance ($Wh.kg^{-1}$)/($kW.kg^{-1}$)	Taux d'oxygène	Ref
1	M-AC (Mésophase-derived pitch AR24)	2000	H ₂ SO ₄ 1 M	0,6	194 à 0,5 A.g ⁻¹	-	O wt % = 3,5	25
			KOH 6 M	-	208			
			LiCl 1 M	-	145			
2	Maxsorb	3500	H ₂ SO ₄ 1 M	0,7	190	3,2 / 0,01	O at % = 5,0	26
3	Maxsorb oxydé (B _{0x})	3555	H ₂ SO ₄ 1 M	0,8	230	4 / 0,02	O at % = 6,6	26
4	ALG-C (Pyrolyse d'alginate de sodium)	273	H ₂ SO ₄ 1 M	1,0	198 à 2 mV.s ⁻¹ (15% / 10000 VCs)	7,4 / 0,01	O at % = 15	27
5	Norit Super 50	1402	H ₂ SO ₄ 1 M	0,8	101	-	O at % = 4,6	26
6	Norit Super 50 oxydé (A _{0x})	1382	H ₂ SO ₄ 1 M	0,8	137	3 / 0,01	O at % = 14,8	26
7	EC-600JD (mésoporeux)	1368	Na ₂ SO ₄ 1 M	1,2	75 à 5 mV.s ⁻¹ 30 à 200 mV.s ⁻¹	3,8 / 0,05 2,8 / 0,370	-	28
8	Maxsorb (microporeux)	1333	Na ₂ SO ₄ 1 M	1,2	110 à 5 mV.s ⁻¹ 5 à 200 mV.s ⁻¹	5,5 / 0,05 1,7 / 0,23	-	28
9	Norit DLC Supra 30	2066	NaNO ₃ 1 M	1,6	116 à 0,2 A.g ⁻¹	-	-	29
10	CA (MeadWestva co)	2250	H ₂ SO ₄ 1 M	0,8	-	-	O at % = 2,5	30
			KOH 6 M	1	-	-	O at % = 2,5	30
			Na ₂ SO ₄ 0,5 M	1,6	135 à 0,2 A.g ⁻¹ (7% / 10000 cycles à 1 A.g ⁻¹))	10 / 0,2	O at % = 2,5	30

^a $C_S = 4 C_{cell}/m$, où m représente la masse totale des électrodes positive et négative.

La texture du matériau utilisé est connue pour jouer un rôle sur les performances du dispositif ^{21,37}. On peut se rendre compte de ce phénomène si l'on s'intéresse aux entrées 7 et 8 du tableau 1²⁸. Les deux carbones activés présentent ici des surfaces spécifiques proches, $1333 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le Maxsorb étudié et $1368 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le EC-600JD et ne devrait donc pas présenter des capacités très éloignées. On constate cependant que le premier montre une capacité de 110 F.g^{-1} , contre 75 F.g^{-1} pour le deuxième. La seule différence notable que nous pouvons constater dans ces travaux est que le Maxsorb est un carbone microporeux tandis que le EC-600JD est mésoporeux. Quand on s'intéresse à l'impact de cette différence de porosité sur les performances, on constate que si le Maxsorb possède une capacité plus importante à faible vitesse de balayage (110 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1}), cette capacité chute de près de 96% pour une vitesse de 200 mV.s^{-1} (5 F.g^{-1} à 200 mV.s^{-1}). D'un autre côté, nous avons le EC-600JD qui possède une capacité de 75 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} , mais qui possède une capacité de 30 F.g^{-1} à 200 mV.s^{-1} , soit une rétention de 40 % comparée aux 4 % du Maxsorb. Jouer sur la texture permet donc de conserver de bonnes capacités à haute vitesse. Cette constatation peut être mise en parallèle avec d'autres exemples de la littérature, mettant en évidence la bonne rétention de capacité à haute vitesse de cyclage des carbones mésoporeux^{24,38,39}.

Le dernier point concernant le matériau en lui-même sur lequel nous nous attarderons est la teneur en hétéroatome, et plus particulièrement celle en oxygène. S'il n'est pas évident de comparer l'influence du taux d'oxygène sur des carbones activés différents, il est possible d'étudier l'effet de l'oxydation d'un carbone en particulier. C'est ce qui a été fait sur les carbones présentés sur les entrées 2,3,4 et 5, soit les carbones Maxsorb et Norit Super 50. Le Norit Super 50 a été oxydé par de l'acide nitrique à 30 % durant 1 h tandis que le Maxsorb l'a, quant à lui, été avec une solution à 20 % de peroxyde d'hydrogène, le traitement à l'acide nitrique dégradant ce carbone. Ce traitement a permis d'augmenter la teneur en oxygène des deux carbones, la passant de 4,6 à 14,8 % dans le cas du Norit Super 50 et de 5 % à 6,6 % dans

le cas du Maxsorb, tout en laissant presque inchangé la surface spécifique. Après ce traitement, les capacités spécifiques des deux carbones augmentent, passant de 101 F.g⁻¹ à 137 F.g⁻¹ pour le Norit Super 50, soit près de 35 % de gain, et de 190 à près de 230 F.g⁻¹ pour le Maxsorb, soit 21 % de gain. Cette augmentation de capacité est attribuée à la création de fonctions de type quinones et pyrones à la surface des deux carbones activés^{40,41}. Ces fonctions présentent une activité redox, ce qui permet d'expliquer l'augmentation de capacité des deux carbones après traitement. Ce type de traitement est communément utilisé pour insérer des hétéroatomes qui vont venir doper le carbone. A titre d'exemple, on peut citer l'azote, le phosphore, le bore ou encore le soufre⁴²⁻⁴⁵. L'objectif est d'ajouter une contribution pseudocapacitive au carbone activé ainsi modifié via des fonctions de surface⁴⁶⁻⁴⁸. Cependant, à l'instar de l'influence de la surface spécifique sur la capacité de stockage, l'augmentation de la quantité d'oxygène ne semble pas linéairement liée à l'augmentation de la capacité de stockage. En effet, pour le Norit Super 50 une augmentation du taux d'oxygène de 10,2 % conduit à une augmentation de 35 % de la capacité, tandis que pour le carbone Maxsorb une augmentation de 1,6 % permet une amélioration de la capacité de 21 %. Il semble donc que l'efficacité de ce traitement soit avant tout dépendante du substrat utilisé ou de la nature des fonctions oxygénées. Cet effet peut même être poussé plus loin, comme c'est par exemple le cas avec l'exemple présenté ligne 4²⁷. Ici, le carbone utilisé présente une surface spécifique relativement faible, 270 m².g⁻¹, ce qui devrait normalement fortement réduire sa capacité de stockage, mais possède un fort taux d'oxygène afin de profiter au maximum de son effet pseudocapacitif. Ceci lui permet d'atteindre une capacité de 198 F.g⁻¹ soit une valeur comparable à celles obtenues avec un carbone activé présentant une surface spécifique de 3500 m².g⁻¹. Il présente de plus une rétention de capacité importante avec la vitesse de charge, ce qui lui permet non seulement d'avoir une énergie plus importante que le carbone activé auquel il est comparé (7,2 Wh.kg⁻¹ à 0,01 kW.kg⁻¹ contre 3,4 Wh.kg⁻¹ à 0,01 kW.kg⁻¹) et d'en conserver une grande part pour des densités de puissance

plus élevées. Ce matériau présente de plus une rétention de capacité sur 10000 cycles de 85%, soumis à une tension de cellule de 1 V.

Le dernier point auquel nous nous intéresserons dans cette sous-partie porte sur les électrolytes utilisés. Tous les électrolytes présentés sont de type aqueux, qu'ils soient acides, basiques ou neutres. Ils sont donc limités par la décomposition électrochimique de l'eau. Les deux premiers sont connus pour autoriser des tensions de cellules relativement faibles, de l'ordre de 0,8 V pour l'acide sulfurique, et 1 V pour l'hydroxyde de potassium. Il est cependant possible d'augmenter encore ces tensions de cellules grâce à l'utilisation d'électrolytes dits neutres comme ceux présentés lignes 9 et 10 du tableau 1. Ces électrolytes permettent d'atteindre des tensions de cellules supérieures à 1,6 V, soit près de deux fois supérieures aux tensions de cellules obtenues dans de l'acide sulfurique^{30,49-51}. Ils possèdent cependant des conductivités généralement plus faibles que les électrolytes acides et basiques, de l'ordre de 0,1 S.cm⁻¹, contre 0,8 S.cm⁻¹ pour l'acide sulfurique, et 0,5 S.cm⁻¹ pour l'hydroxyde de potassium^{30,51-53}. Ceci se traduit souvent par des capacités en retrait comparé aux électrolytes acides et basiques, mais à des gains en puissance et en énergie intéressants^{49,50,52}. A titre d'exemple, on peut comparer l'énergie et la puissance du Norit Super 50 dans H₂SO₄ et celle du CA (MeadWestvaco) dans Na₂SO₄. Les deux carbones présentent des capacités proches, 137 et 135 F.g⁻¹, mais une énergie de 3 Wh.kg⁻¹ pour le Norit Super 50 contre 10 Wh.kg⁻¹ pour le CA (MeadWestvaco) et une puissance de 0,01 kW.kg⁻¹ contre 0,2 kW.kg⁻¹, soit un gain significatif, même si ces électrolytes ne permettent pas encore d'atteindre le niveau des électrolytes organiques.

D'autres méthodes existent afin d'améliorer les performances des supercondensateurs à base de carbone activé. L'une d'entre elle consiste à réaliser des systèmes dit asymétriques, sur lesquels nous nous pencherons par la suite.

B. Systèmes asymétriques

Un supercondensateur électrochimique est dit asymétrique lorsque les deux électrodes qui le composent ne sont pas identiques. Cette différence sur les matériaux peut porter par exemple sur l'utilisation de deux carbones activés différents, sur une importante différence de masse entre les deux électrodes ou encore sur l'utilisation de deux électrodes d'une nature chimique différente, comme par exemple une électrode de carbone et une électrode de dioxyde de manganèse.

Il est nécessaire de comprendre la différence qui existe entre un matériau capacitif, comme le carbone activé, et un matériau dit pseudocapacitif dans la dynamique de stockage de la charge. Là où un matériau capacitif stockera la charge à sa surface par interaction électrostatique, un matériau pseudocapacitif la stocke grâce à des réactions redox rapides. Bien que la nature du stockage soit différente, la réponse de ces matériaux reste néanmoins proche de celle d'un matériau capacitif, avec des voltammogrammes rectangulaires et des courbes de charge-décharge triangulaires^{7,10,54}. Ces matériaux présentent très souvent des surfaces spécifiques extrêmement faibles comparées à celle de carbones activés, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et sont le plus souvent composés d'oxydes métalliques, mais on trouve aussi des polymères conducteurs, comme les dérivés de la polyaniline ou du polythiophène.

Nous excluons pour l'instant les systèmes dit hybrides, combinant une électrode de supercondensateur et une électrode composée d'un matériau d'insertion. Ces systèmes feront l'objet d'une discussion ultérieure.

Le tableau 2 regroupe quelques exemples d'utilisation de systèmes asymétriques issus de la littérature.

Tableau 2 : Performances de quelques dispositifs asymétriques

Entrée	Matériaux d'électrodes	Electrolyte	U _{Cell} (V)	C _s (F.g ⁻¹) ^a	Energie/Puissance (Wh.kg ⁻¹)/(kW.kg ⁻¹)	Réf
	Electrodes (-) / (+)					
1	AC/AC (AC = YP80F)	KOH 2 M	1	40	5 / 0,1	12
2	EC-600JD/Maxsorb (méso/microporeux)	Na ₂ SO ₄ 1 M	1,2	-	4,75 / 0,05 3,25 / 0,375	28
3	AC/MnO ₂	KCl 1 M	2	52	28,8/0,5	55
4	AC/MnO ₂	K ₂ SO ₄ 0,65M	2,2	30	19/0,2	56
5	AC/NaMnO ₂ (nanotubes de MnO ₂)	K ₂ SO ₄ 0,5 M	1,8	53,7 à 2 C	28,4 / 0,15 17 / 2	57
6	CNT/In ₂ O ₃ (nanofils)	LiClO ₄ 1 M	2	64 à 0,5 A.g ⁻¹	1,29 / 7,48	58
7	SWNTs :In ₂ O ₃ NW/MnO ₂ NW :SWNTs	Na ₂ SO ₄ 1 M	2	184	25,5 / 50,3	59
8	AC/V ₂ O _{5-0,6} H ₂ O (nanorubans de V ₂ O ₅)	K ₂ SO ₄ 0.5 M	1.8	64,4 à 2 C	29,0 / 0,07 20.3 / 2	60
9	AC/Fe ₃ O ₄ (nanoparticules de Fe ₃ O ₄)	KOH 6 M	1.2	37,9 à 0,5 mA/cm ²	-	61

^a $C_s = 4 C_{cell}/m$, où m représente la masse totale des électrodes positive et négative

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'entrée 2 du tableau 2²⁸. Ce travail porte sur une dissymétrisation du dispositif par l'utilisation de deux carbones activés différents, un carbone microporeux (Maxsorb) comme électrode positive, et un carbone mésoporeux (EC-600JD) comme électrode négative. Il est ainsi montré qu'un carbone possédant des pores plus larges permet une adsorption plus facile des ions les plus volumineux, ce qui permet au dispositif de conserver une bonne capacité même à haute vitesse de charge, ce qui se traduit par une bonne rétention de l'énergie avec l'augmentation de la densité de puissance. La tension de cellule reste cependant relativement modeste.

Pour repousser encore plus la limite de décomposition des solvants, et donc gagner en énergie, il est intéressant de regarder du côté des oxydes métalliques, comme le MnO₂^{62,63}, RuO₂⁶⁴, Co₂O₃⁶⁵, IrO₂⁶⁶, In₂O₃^{58,59} ou encore SnO₂⁶⁷ qui bénéficient d'une surtension élevée pour la

formation de dioxygène leur permettant de dépasser la valeur de 1,23 V, qui est la limite de décomposition thermodynamique de l'eau. Si l'on s'intéresse aux différents exemples du tableau 2 et plus particulièrement aux tensions de cellules, on constate que ces dispositifs atteignent tous des tensions supérieures à 1,5 V. Ce gain en tension peut s'expliquer par la capacité de ces matériaux à repousser la décomposition du milieu (formation de O₂). Ces dispositifs permettent donc de profiter d'une plus large plage de potentiel en milieu aqueux, ce qui se traduira par un gain sur l'énergie.

Les oxydes de type RuO₂ permettent d'atteindre des capacités de l'ordre de 1000 F.g⁻¹ mais leurs coûts relativement élevés limite leur utilisation à l'échelle industrielle⁶⁸⁻⁷⁰. Le dioxyde de manganèse est vu comme une bonne alternative au RuO₂, principalement grâce à son coût plus faible. Il permet d'atteindre des capacités de l'ordre de 100 à 150 F.g⁻¹ s'il est utilisé sous forme de poudre^{55,56}. Ces capacités, bien qu'elles soient comparables à celles observées pour le carbone activé sont très éloignées de celles théoriquement attendues pour ce matériau, de l'ordre de 1370 F.g⁻¹⁷¹. Des capacités spécifiques de cet ordre ont été relevées dans les exemples des lignes 3 et 4 du tableau pour les seules électrodes de dioxyde de manganèse. Cependant, ces matériaux ont un désavantage sérieux : leur capacité spécifique faible, due au fait que seule une infime partie du matériau stocke la charge via des réactions redox⁷². Ceci fait du matériau excédentaire un poids mort et tend donc à faire diminuer la capacité du dispositif et leur faible densité de puissance, majoritairement due à la mauvaise conductivité électrique des oxydes⁷³. Il est néanmoins possible de palier partiellement à ce problème de capacité en ayant recours à des dépôts de couches minces, ce qui permet d'atteindre des capacités de l'ordre de 600-700 F.g⁻¹ pour la seule électrode de MnO₂⁷⁴⁻⁷⁶. Demeure néanmoins le souci de stabilité de ce matériau. Il a été mis en avant des pertes de l'ordre de 24 % lors d'un cyclage de 0 à 1,5 V sur 23000 cycles, et cette perte peut atteindre 40 % sur 10000 cycles pour un cyclage entre 0 et 2,2 V⁵⁶.

Une piste afin d'améliorer la stabilité est d'avoir recours à la structuration, comme c'est le cas dans l'exemple 5 du tableau 2. Ici les auteurs utilisent aussi une électrode positive de MnO_2 , mais cette fois-ci composée de nanotubes. L'électrode de MnO_2 ainsi obtenue présente une capacité de 175 F.g^{-1} . Cette électrode est couplée avec une électrode de carbone activé d'une capacité de 200 F.g^{-1} dans un dispositif asymétrique. Celui-ci atteint une capacité de $53,7 \text{ F.g}^{-1}$ pour une plage de potentiel de 1,8 V. Bien que les électrodes obtenues ne présentent ici pas une capacité optimale par rapport aux capacités théoriquement attendues, la stabilité de l'ensemble est ici bien meilleure, puisqu'il n'est question ici que d'une perte de l'ordre de 6 % sur 23000 cycles. L'explication avancée par les auteurs est que le matériau préparé ici est plus amorphe que celui habituellement utilisé et que sa structure en bâtonnet unique lui confère une plus grande homogénéité, ce qui participe à la stabilité du matériau.

Comme abordé précédemment, les oxydes métalliques utilisés comme électrode positive présentent en général des propriétés de conduction assez faible, ce qui oblige à les mélanger à une quantité parfois importante d'agent de conduction, comme c'est par exemple le cas dans l'exemple 3 du tableau 2 où le MnO_2 est mélangé à 30 % en masse d'un agent de conduction, ou encore dans l'exemple 4 de ce même tableau où l'agent de conduction représente 25 % de la masse de l'électrode. Cet agent de conduction est en général composé de particules de carbone, dont les propriétés électriques en font un bon conducteur, mais possédant une surface spécifique très faible, de l'ordre de la centaine de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui ne lui permet pas de participer beaucoup au stockage de la charge électrique. Ceci conduit donc à faire diminuer fortement les capacités spécifiques de ces oxydes. Une méthode a cependant été mise en œuvre dans les exemples 6 et 7 du tableau afin de palier à ce défaut. Les nanofils d'oxydes sont ici mélangés à des nanotubes de carbones afin d'obtenir un composite possédant de bonnes propriétés électriques et une capacité intéressante. L'électrode de $\text{MnO}_2/\text{SWCNT}$ présente ici une capacité de 253 F.g^{-1} et celle d' $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$ une capacité de 201 F.g^{-1} .

Le dispositif final présente quant à lui une capacité de 184 F.g^{-1} et l'amélioration de la conductivité ainsi obtenue permet d'atteindre une énergie spécifique de $25,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour une puissance spécifique de $50,3 \text{ kW.kg}^{-1}$. Il reste néanmoins la question de la stabilité de telles électrodes, ici non testée.

Dans le dernier paragraphe, nous nous intéresserons aux dispositifs hybrides.

C. Systèmes hybrides

Un dispositif dit hybride est un dispositif combinant une électrode de type capacitive ou pseudocapacitive à une électrode de type batterie. L'objectif recherché avec ce type de dispositif est d'augmenter la densité d'énergie tout en conservant une vitesse de charge/décharge importante et une bonne durée de vie⁷⁷. Le troisième tableau regroupe quelques exemples tirés de la littérature, que ce soit des systèmes hybrides en milieu aqueux ou organique. Le principe de fonctionnement de ce type de dispositifs est présenté sur la figure 8.

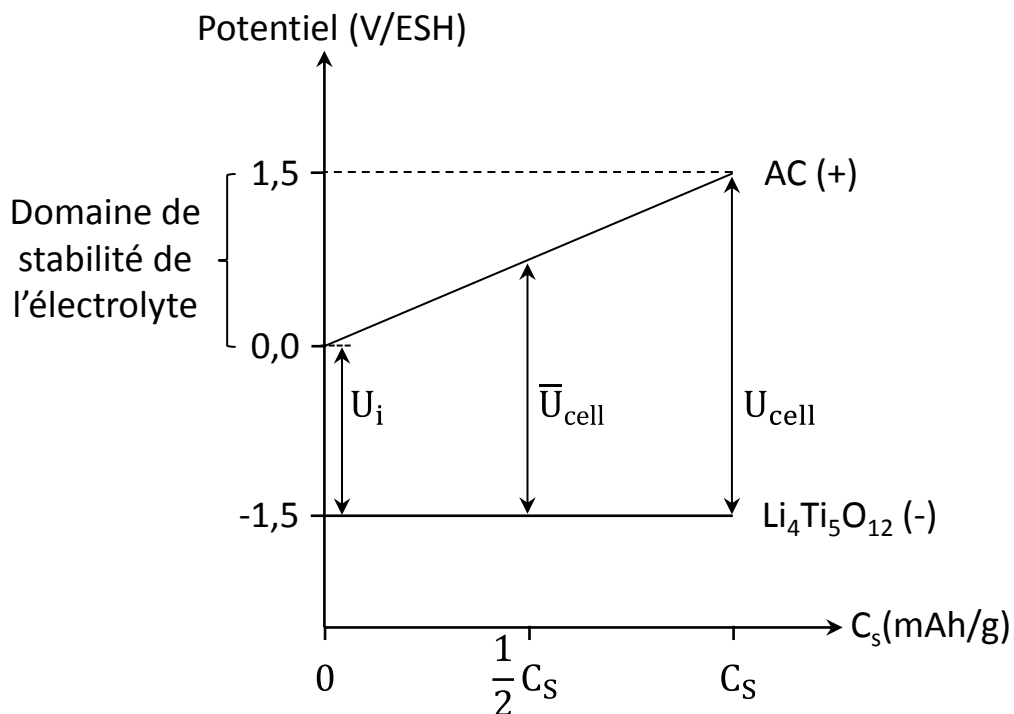


Figure 8: Principe de fonctionnement d'un système hybride

La figure 8 s'appuie sur un exemple où l'on utilise une électrode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative et une électrode de carbone activé en électrode positive comme illustré dans l'entrée 2 du tableau 3. L'idée est de coupler une électrode de batterie, dont le potentiel en cours de charge ne varie pas/peu à une électrode capacitive sur laquelle la charge stockée sera linéairement dépendante du potentiel parcouru. Du fait de la différence de dynamique de stockage, d'un côté capacitive, de l'autre intercalation, la vitesse de charge/décharge du système et donc la densité d'énergie sera fortement dépendante des performances du matériau d'intercalation choisi⁷⁸.

Si l'on compare les performances de ce type de dispositif hybride à ceux d'un supercondensateur électrochimique de type symétrique, comme illustré dans l'entrée 1 du tableau 3, on constate que la tension U_i sera ici plus faible. En effet, dans le cas d'un supercondensateur symétrique de type carbone/carbone la tension de cellule est principalement limitée par l'électrolyte choisi, mais la tension moyenne sera quant à elle plus faible, de l'ordre de $U_{\text{cell}}/2$ dans le cas présent soit 1,5 V contre 2,25 V pour le système hybride, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie qui passe dans ce cas de 4 Wh.kg^{-1} à 10 Wh.kg^{-1} tout en présentant une durée de vie de plus de 450000 cycles. Ce type de dispositif nécessite cependant des concessions. En effet, les électrolytes couramment utilisés pour les supercondensateurs, comme par exemple l'acétonitrile qui permet d'atteindre de bonnes conductivités, ne supportent en général pas les conditions imposées par la majorité des électrodes de batteries, dont le potentiel peut descendre en dessous de 0,5 vs Li/Li^+ . Il est donc nécessaire de choisir des matériaux d'intercalation compatibles avec ce domaine de potentiel, ou alors de composer avec d'autres solvants, pouvant descendre plus bas en potentiel mais limitant fortement la conductivité et donc les capacités de l'électrode capacitive/pseudocapacitive.

Un autre exemple est celui présenté ligne 5 du tableau 3 où cette fois-ci l'électrode négative utilisée est composée de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ associée à une électrode de carbone activé. Le dispositif

obtenu possède une tension de cellule de 3 V et une capacité finale de 49 F.g^{-1} , ce qui lui permet d'atteindre une énergie de 43 Wh.kg^{-1} à une puissance de $0,2 \text{ kW.kg}^{-1}$ (et 33 Wh.kg^{-1} à $1,4 \text{ kW.kg}^{-1}$), soit un gain de performance notable par rapport à celles obtenues dans l'exemple précédent. Reste une inconnue, la stabilité du dispositif, qui n'a ici été testée que sur 1000 cycles contre 450 000 précédemment.

Pour la suite nous nous concentrerons sur les dispositifs fonctionnant en milieu aqueux, présentés dans le tableau aux lignes 3,4 ainsi que 6 à 9.

A l'image des dispositifs précédents, les dispositifs auxquels nous nous intéresserons ici combinent une électrode capacitive à une électrode de batterie, mais ici l'électrode de batterie jouera le rôle d'électrode positive comme par exemple Ni(OH)_2 , LiMn_2O_4 ou encore LiCoO_2 .

Tableau 3 : Exemples de systèmes hybrides tirés de la littérature

Entrée	Matériaux d'électrodes	Electrolyte	Tension de cellule (V)			C_s (mAh.g^{-1}) ^a	Energie / Puissance (Wh.kg^{-1}) / (kW.kg^{-1})	Ref
	Electrodes (-) / (+)		U_i	$\bar{U}_{\text{cell}}$	U_{cell}			
1	CA/CA	LiBF_4 2 M / CH_3CN	0	1,5	3	10 - 40	4 / 1	79
2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CA	LiBF_4 2 M / CH_3CN	1,5	2,25	3	160	10 / 1	79
3	AC/ Ni(OH)_2	KOH 2 M	-	-	1,2	127 F.g^{-1} à 10 mA/cm^2	42,3 / 0,11 26,9 / 1,1	12
4	CA/ LiMn_2O_4	Li_2SO_4 1 M	-	-	1,8	27	35/0,1	80
5	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ /AC	1 M LiPF_6 EC/DMC	-	-	3	49 F.g^{-1}	43/0,2 33/1,4	81
6	CA/ LiMn_2O_4	Li_2SO_4 1 M	0,8	1,3	1,8	91 F.g^{-1}	35/0,1	82
7	CA/ LiMn_2O_4	LiSO_4 1 M Ph 9	0,8	1,3	1,95	28	38/0,1	83
8	CA/ LiCoO_2	LiSO_4 1 M Ph 11	0,5	1,25	2,05	21	-/0,1	83
9	CA/ $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	LiSO_4 1 M Ph 13	0,5	1,15	1,9	25	43/0,1	83
10	CA/pMeT	Net_4BF_4 1 M /PC	1	-	3V	35 F.g^{-1}	31/0,512 17/1,82	84
11	CA/pFPT	Net_4BF_4 1 M /PC	1,5	-	3V	29 F.g^{-1}	24/0,46 13/1,570	84

^a Charge spécifique

Le système de l'exemple 3 est composé d'une électrode négative en carbone activé d'une capacité de $39,5 \text{ F.g}^{-1}$ et d'une électrode de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, de l'oxyde de nickel stabilisé par de l'aluminium, d'une capacité de 2040 F.g^{-1} dans un électrolyte KOH 1 M. L'objectif de ce travail est de tenter de limiter la dégradation du $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ en cours de cyclage, qui peut mener à des pertes de capacité de l'ordre de 46 % sur 300 cycles⁸⁵. Ces travaux ont permis la réalisation d'un système hybride présentant une tension de cellule de 1,2 V, une capacité de 127 F.g^{-1} ainsi qu'une énergie de $42,3 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour une puissance de $0,11 \text{ kW.kg}^{-1}$ ($26,9 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour $1,1 \text{ kW.kg}^{-1}$). La stabilité du système se trouve quant à elle améliorée avec une perte de capacité de 18 % sur 1000 cycles. Bien que les performances de ce dispositif soient bien supérieures à celles d'un système symétrique carbone/carbone, la tension de cellule reste relativement faible par rapport à l'exemple précédent.

D'autres dispositifs, utilisant principalement du LiMn_2O_4 , électrode de batterie lithium-ion, dans un milieu Li_2SO_4 1 M permettent de profiter de tensions de cellule plus importantes, c'est le cas des exemples correspondant aux entrées 4 et 6 du tableau 3 dans lesquels la tension de cellule atteint 1,8 V avec des capacités respectives de 27 mAh.g^{-1} et 91 F.g^{-1} avec une énergie de 35 Wh.kg^{-1} pour une puissance de $0,1 \text{ kW.kg}^{-1}$. Bien que les performances en termes d'énergie soient inférieures à celles obtenues sur un système AC/ Ni(OH)_2 comme celui précédemment cité, la stabilité du matériau semble, quant à elle, bien meilleure, puisqu'il est fait mention d'une perte de 5 % sur 25000 cycles, contre 18 % pour l'exemple précédent.

Les trois derniers exemples, 7,8 et 9 dans le tableau 3 proviennent de travaux visant à comparer les performances de trois matériaux d'électrodes de batterie pour une application hybride, le LiMn_2O_4 , le LiCoO_2 et le $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ainsi que les conditions expérimentales optimales pour chaque matériau, comme par exemples les pH optimaux permettant à la fois au matériau d'être stable et d'extraire le lithium de la structure avant l'évolution de l'oxygène. Ces valeurs ont été consignées dans le tableau 3.

Le LiMn_2O_4 , qui présente une capacité de 28 mAh.g^{-1} assortie d'une énergie de 38 Wh.kg^{-1} à $0,1 \text{ kW.kg}^{-1}$, montre une bonne stabilité sur 3000 cycles, tandis que le LiCoO_2 , d'une capacité de 21 mAh.g^{-1} , semble présenter une moins bonne stabilité au cyclage avec une perte de l'ordre de 15 %. L'énergie n'est ici pas spécifiquement donnée, même si nous pouvons constater sur le diagramme de Ragone qu'elles sont relativement proches, quoique légèrement inférieures, De même son énergie décroît plus fortement avec l'augmentation de la densité de puissance que dans le cas du LiMn_2O_4 .

Le $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ semble quant à lui présenter les résultats les moins concluants. En effet, sa capacité est un peu supérieure aux deux matériaux précédents et son énergie un peu plus importante, bien que décroissant encore plus brutalement que dans le cas du LiCoO_2 avec l'augmentation de la densité de puissance, et sa cyclabilité est extrêmement faible, perdant presque 60 % de sa capacité sur 3000 cycles.

Dans ce dernier point, nous aborderons le cas des systèmes hybrides ayant recours à une électrode composée de polymères conducteurs. Les polymères conducteurs sont des entités dites π -conjuguées qui peuvent stocker la charge via des réactions rapides d'oxydation et de réduction, aussi appelées réactions de dopage. Cette réaction ayant en général lieu sur des domaines de potentiels restreints, leur comportement peut être vu comme proche de celui d'électrodes de batterie. Parmi les polymères conducteurs, on peut citer les dérivés de la polyaniline, du polypyrrole et aussi du polythiophène. Ils présentent l'avantage d'une capacité de stockage plus importante que les carbones activés, des capacités de l'ordre de 500 F.g^{-1} ont par exemple été publiées⁸⁶, mais présentent en général des vitesses de charge/décharge plus faibles dues à la migration des espèces à l'intérieur des électrodes⁸⁷. De plus ces dispositifs à base de polymères conducteurs montrent une dégradation plus rapide de leurs performances, principalement à cause des contraintes imposées par les réactions de dopage/dédopage⁸⁸. Afin d'obtenir des dispositifs présentant une bonne durée de vie, ainsi que des performances

intéressantes, des dispositifs hybrides ont été réalisés en couplant une électrode positive faite d'un polymère conducteur à une électrode négative faite de carbone activé^{89,90}. Nous développerons ici plus en détails les exemples 10 et 11 du tableau 3⁸⁴.

Dans cette publication⁸⁴, deux polymères conducteurs ont été étudiés, le poly(3-méthylethiophene) (pMeT) et le poly(3-(4-fluorophenyle)thiophène) (pFPT) pour une application dans des dispositifs hybrides en milieu organique (Net₄BF₄ 1 M /PC). Les deux composés présentent des capacités respectives de 235 et 210 F.g⁻¹. Une fois assemblés dans un dispositif hybride, ils présentent une capacité de 35 et 29 F.g⁻¹, mais surtout une très bonne stabilité puisqu'il est possible de réaliser 2000 cycles de charge sans enregistrer de perte notable (0,02 %) dans le cas du dispositif hybride combinant carbone activé et pFPT. Cette perte est encore plus faible dans le cas du pMeT avec une baisse de capacité de l'ordre de 0,004 % pour 10000 cycles. Les auteurs attribuent ici la différence de stabilité à un phénomène de piégeage de charge qui peut avoir lieu dans le pFPT au cours des cycles de dopage/dédopage.

III. Les techniques couramment utilisées pour déterminer la capacité.

Pour déterminer la capacité d'un matériau, différentes techniques sont couramment rapportées dans la littérature, comme par exemple la voltammétrie cyclique, l'enregistrement de cycles de charge-décharge en mode galvanostatique, ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique. Chacune de ces méthodes apporte des informations différentes et complémentaires sur la dynamique du processus de stockage de la charge électrique. Nous allons brièvement présenter chacune d'elles en soulignant leurs particularités et en démontrant l'équivalence des résultats obtenus.

A. La voltammétrie cyclique à balayage linéaire du potentiel

La voltammétrie cyclique est une technique qui consiste à faire varier de manière linéaire le potentiel que l'on applique aux bornes du système et à enregistrer la réponse en courant du système (voir figure 9).

Puisque le domaine de potentiel est parcouru à vitesse constante, la charge électrique Q accumulée ou délivrée par l'électrode peut être obtenue directement par intégration de la partie anodique ou cathodique du voltammogramme cyclique.

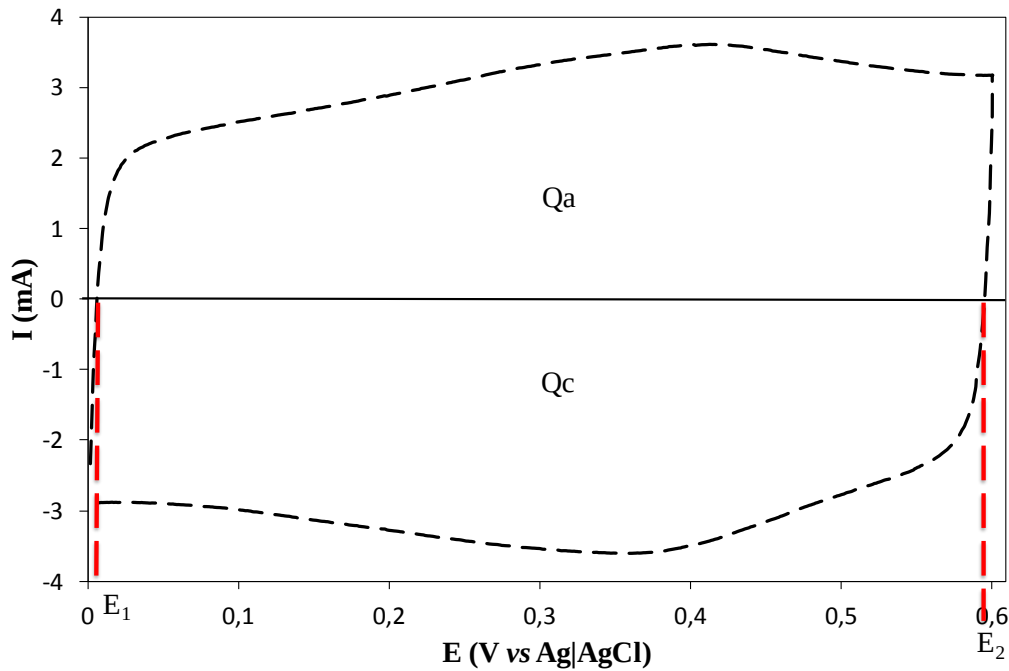


Figure 9 : Voltammogramme d'un carbone activé enregistré à 10 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 1 M

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i dt = \int_{E_1}^{E_2} i dE, \text{ car } E_t = E_1 + vt \text{ et } E_1 = E_{t=0}$$

Où v représente la vitesse de balayage du potentiel. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, les charges anodique et cathodique, notées Q_a et Q_c , sont identiques en valeurs absolues. Leur rapport détermine l'efficacité coulombienne du dispositif.

Pour obtenir la capacité, on divise la charge ainsi obtenue par la plage de potentiel parcourue :

$$C = \left| \frac{Q}{E_2 - E_1} \right| = \left| \frac{Q_a}{E_2 - E_1} \right| = \left| \frac{Q_c}{E_2 - E_1} \right|$$

Le voltammogramme cyclique d'un carbone activé présente une forme rectangulaire caractéristique d'une capacité. Il est possible que celle-ci soit déformée, en raison par exemple de la présence de fonctions oxygénées de surface ou en raison de la résistance de l'électrode et de l'électrolyte. La résistance induit un retard sur la charge, le système mettra donc un certain temps avant d'atteindre le comportement d'une capacité pure, à savoir une droite quasi horizontale en voltammétrie cyclique.

Le comportement d'un système composé de carbone activé en fonction de la vitesse de balayage peut être vu sur la figure 10.

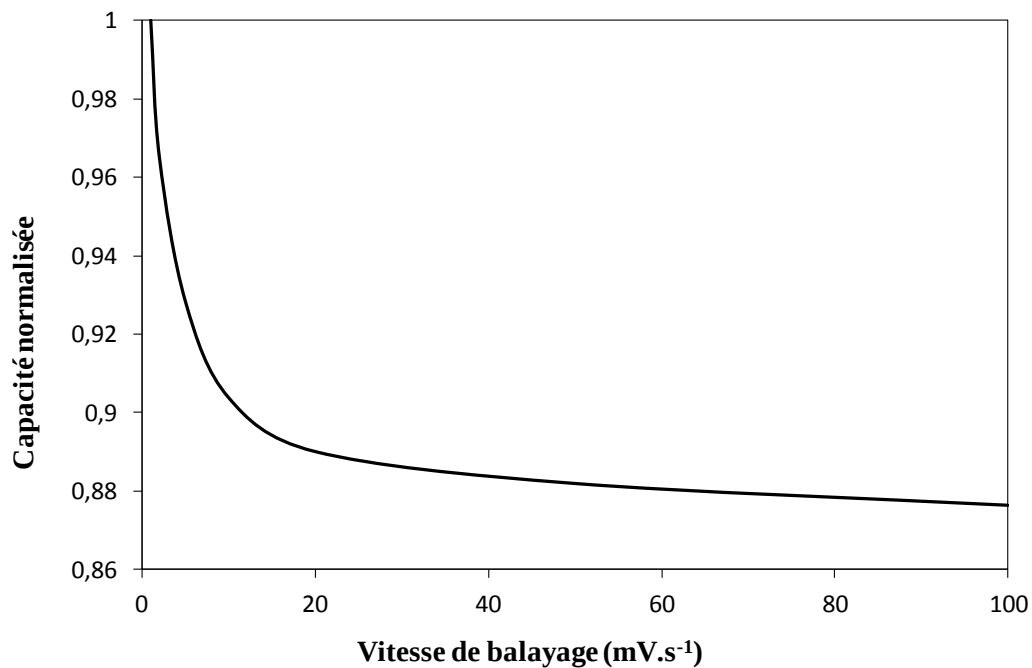


Figure 10 : Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage

A des vitesses relativement élevées, de 20 à 100 mV.s⁻¹ ici, la capacité est une droite à tendance décroissante qui dépend de la mobilité ionique. Pour les vitesses plus faibles, la capacité augmente fortement, liée à la contribution de la porosité à la capacité du matériau.

B. Cyclage galvanostatique à courant constant

La capacité spécifique d'un supercondensateur peut être quantifiée par l'enregistrement d'un cycle de charge-décharge en mode galvanostatique. Le dispositif est chargé à courant constant jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode ait atteint une valeur préalablement fixée, puis le dispositif est immédiatement déchargé à la même vitesse, en appliquant un courant identique en valeur absolue, mais de signe contraire, jusqu'à revenir au potentiel de départ. Dans cette représentation, la charge électrique stockée correspond au produit du courant par le temps de charge. Si le courant de charge est de 1 A.g^{-1} , la charge correspond simplement à l'intervalle de temps mis pour parcourir le domaine de potentiel choisi. Si la charge accumulée est purement électrostatique, le potentiel varie linéairement avec le temps et la courbe de charge-décharge à l'allure d'un triangle (voir figure 11).

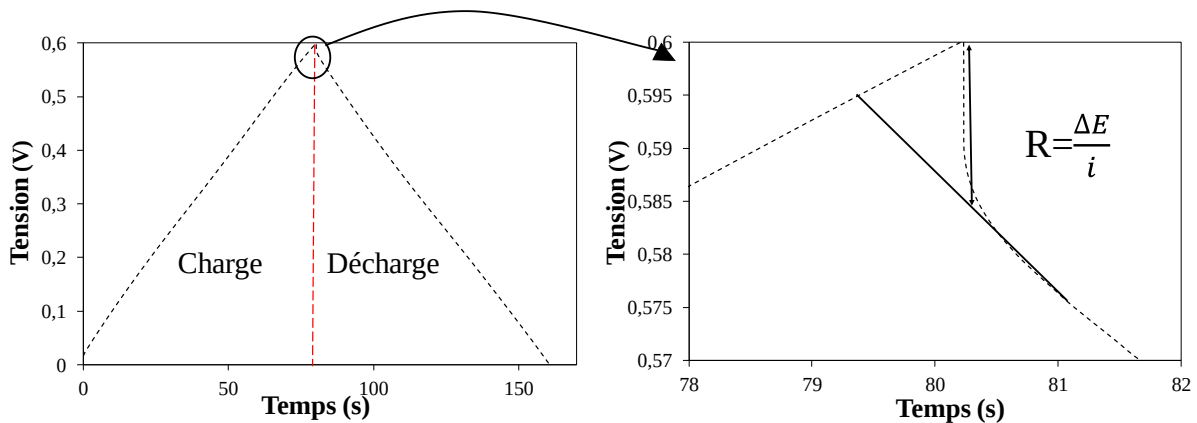


Figure 11 : Courbe de charge décharge à courant constant pour un carbone activé

Cette représentation permet également d'avoir directement accès à la quantité d'énergie stockée à la charge ou délivrée à la décharge. En effet, l'énergie d'un supercondensateur, notée ξ , correspond au travail accompli pour le charger, c'est-à-dire au travail effectué contre le champ électrique créé dans la double couche électrochimique pour transporter la charge électrique totale à travers la double couche. En vertu du principe de superposition, cette énergie correspond à la somme des énergies électrostatique de chaque charge en interaction avec toutes les autres charges accumulées sur la surface pour une différence de potentiel donnée. Cette

quantité d'énergie résultante doit être divisée par deux, car la sommation non restrictive des énergies électrostatiques de toutes les charges conduirait à compter deux fois l'effet produit par chaque charge sur l'ensemble.

$$\xi(joule) = \frac{1}{2} Q \times U = \frac{1}{2} C \times U^2$$

La quantité d'énergie stockée à la charge ou délivrée à la décharge, correspond donc simplement à l'aire comprise sous la courbe de charge ou de décharge multipliée par le courant. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, l'énergie requise pour le charger est égale à l'énergie récupérée lors de la décharge. Il est aussi possible via cette représentation d'avoir accès à la résistance du système en s'intéressant à la chute brutale du potentiel (voir fig. 11 droite). La résistance peut être calculée à l'aide de la loi d'Ohm.

C. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse qui consiste à imposer un potentiel E et à ajouter à cette composante continue une faible composante alternative dont l'amplitude varie à des fréquences comprises entre plusieurs centaines de kilohertz et quelques millihertz. La variation du potentiel en fréquence permet d'étudier isolément des processus fortement couplés, tels que le transport de matière et le transfert électronique, en fonction de l'échelle de temps sur laquelle ils s'établissent. Ainsi, les mesures aux hautes fréquences permettent d'étudier les phénomènes rapides qui s'établissent en quelques microsecondes (une fréquence de 100 kHz correspond à une période de temps de 10 μ s), comme par exemple le transfert électronique. Des mesures à des fréquences intermédiaires de l'ordre de quelques mHz permettent d'étudier les processus de transfert de matière et les mesures aux basses fréquences permettent, quant à elles, d'étudier des phénomènes plus lents, comme l'électrification complète de la surface de l'électrode.

L'application des relations de l'impédance électrique implique la linéarité de la réponse du système. Dans cette condition de linéarité, la réponse en courant est sinusoïdale et de même pulsation (i.e. de même forme analytique) que la contrainte appliquée, de telle sorte que la fonction de transfert H (rapport entre la réponse et la contrainte) satisfasse la définition générale $H(\omega) = H_0 \exp(i \varphi)$. Mais, dans le cas présent, la loi de variation entre le courant faradique et le potentiel d'électrode n'est pas linéaire (figure 12). Pour se placer dans des conditions de linéarité, il faut appliquer une contrainte $\Delta E(t)$ d'amplitude suffisamment faible pour que la relation $I(E)$ puisse être pratiquement confondue avec sa tangente au potentiel imposé. En pratique ΔE est compris entre 5 et 10 mV.

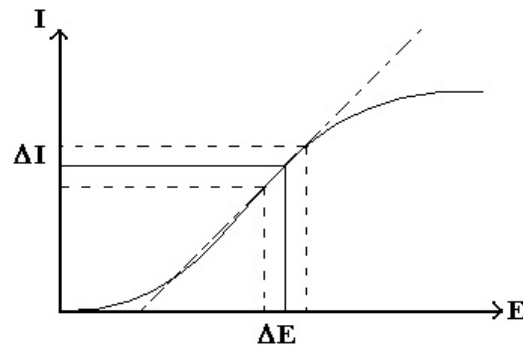


Figure 12 : Relation non linéaire entre le courant et le potentiel pour un système électrochimique réel.

La variation de l'impédance totale dans le plan complexe (diagramme de Nyquist ou diagramme d'Argan) permet facilement de visualiser les comportements résistifs et capacitifs du système aux différentes fréquences, puisque la partie imaginaire de l'impédance s'identifie à une capacité pure et que la partie réelle s'identifie à une résistance ohmique.

Le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur à base de carbone activé est représenté à la Figure 13. Un tel spectre d'impédance est particulièrement instructif, puisqu'il permet de distinguer l'ESR (Equivalent Series Resistance), qui contient la résistance de l'électrolyte et la résistance électrique du matériau, et l'EDR (Equivalent Distributed Resistance), qui représente la résistance ionique dans le matériau.

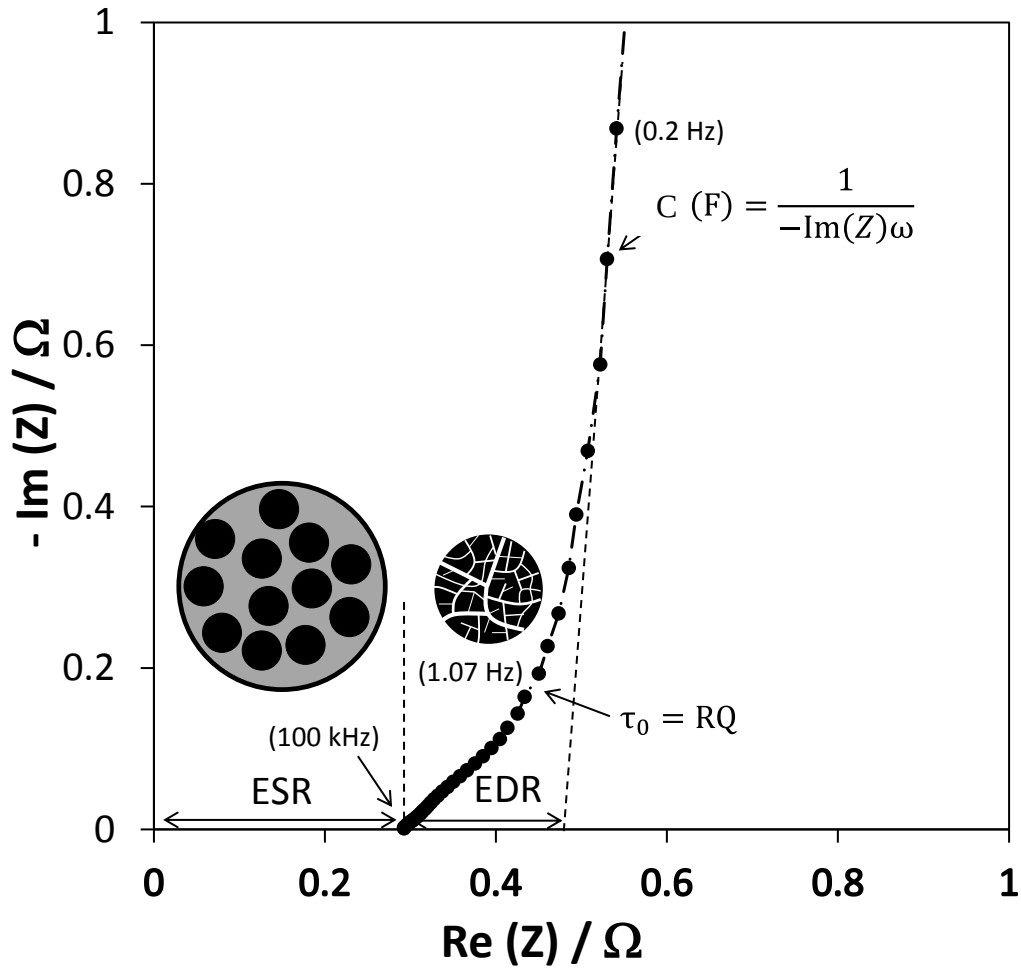


Figure 13 : Diagramme de Nyquist d'une électrode de carbone activé

Le domaine résistif de la réponse du système en fréquence est séparé du domaine capacitif par une valeur particulière de la fréquence, dont l'inverse donne un temps de relaxation τ_0 , souvent utilisé comme facteur de mérite, et qui correspond au temps le plus court pour charger ou décharger efficacement (sans perte par effet Joule) le supercondensateur (indice de cyclabilité). La capacité spécifique $C(F)$ est déterminée à partir des mesures d'impédance aux basses fréquences.

IV. Conclusion

Au cours de cette introduction bibliographique nous avons pu faire un tour d'horizon du stockage capacitif, en nous intéressant dans un premier temps aux lois physico-chimiques régissant ces phénomènes, que ce soit pour des matériaux purement capacitifs, pseudocapacitifs, ou pour des électrodes de types batteries. Nous avons aussi montré l'impact de la configuration des cellules de test, que ce soit en deux ou trois électrodes pour des dispositifs dits symétriques, asymétriques ou hybrides.

La deuxième partie de cette étude bibliographique s'est plus focalisée sur des exemples de la littérature portant sur ces trois types de configurations, leurs avantages par rapport à un système symétrique, mais aussi leurs faiblesses.

Le dernier point abordé dans cet état de l'art se focalisait sur les différentes méthodes de mesures électrochimiques utiles dans le domaine du stockage de l'énergie, et plus particulièrement les informations que celles-ci peuvent apporter.

La suite de ce document présentera l'étude de carbones activés pour le stockage de l'énergie, en s'intéressant tout particulièrement à l'étude des relations structures-propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Helmholtz, H. . *Ann. Phys.* 1879, 337.
- (2) Chapman, D. L. *Philos. Mag.* 1913, 475.
- (3) Gouy, G. *J. Phys. Radium* 1910, 457.
- (4) Lewandowski, A.; Galinski, M. Practical and Theoretical Limits for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *X Pol. Conf. Syst. Fast Ion. Transp.* 2007, 173, 822–828.
- (5) Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V. A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes. *Chem. – Eur. J.* 2008, 14, 6614–6626.
- (6) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*.
- (7) Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162, A5185–A5189.
- (8) Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Béguin, F. Determination of the Specific Capacitance of Conducting Polymer/nanotubes Composite Electrodes Using Different Cell Configurations. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2499–2506.
- (9) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. Optimisation of an Asymmetric Manganese Oxide/activated Carbon Capacitor Working at 2 V in Aqueous Medium. *J. Power Sources* 2006, 153, 183–190.
- (10) Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *J. Power Sources* 2011, 196, 1–12.
- (11) Fan, L.-Q.; Liu, G.-J.; Wu, J.-H.; Liu, L.; Lin, J.-M.; Wei, Y.-L. Asymmetric Supercapacitor Based on Graphene Oxide/polypyrrole Composite and Activated Carbon Electrodes. *Electrochimica Acta* 2014, 137, 26–33.
- (12) Lang, J.-W.; Kong, L.-B.; Liu, M.; Luo, Y.-C.; Kang, L. Asymmetric Supercapacitors Based on Stabilized α -Ni(OH)₂ and Activated Carbon. *J. Solid State Electrochem.* 2010, 14, 1533–1539.
- (13) Wang, H.-Q.; Li, Z.-S.; Huang, Y.-G.; Li, Q.-Y.; Wang, X.-Y. A Novel Hybrid Supercapacitor Based on Spherical Activated Carbon and Spherical MnO₂ in a Non-Aqueous Electrolyte. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 3883–3889.
- (14) Wang, Y.; Yu, L.; Xia, Y. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni (OH)₂/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A743–A748.
- (15) Stoller, M. D.; Murali, S.; Quarles, N.; Zhu, Y.; Potts, J. R.; Zhu, X.; Ha, H.-W.; Ruoff, R. S. Activated Graphene as a Cathode Material for Li-Ion Hybrid Supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 3388–3391.
- (16) Vlad, A.; Singh, N.; Rolland, J.; Melinte, S.; Ajayan, P. M.; Gohy, J.-F. Hybrid Supercapacitor-Battery Materials for Fast Electrochemical Charge Storage. *Sci. Rep.* 2014, 4, 4315.
- (17) Wang, Y.; Xia, Y. A New Concept Hybrid Electrochemical Surpercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ Aqueous System. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 1138–1142.
- (18) Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F. Relationship between the Nanoporous Texture of Activated Carbons and Their Capacitance Properties in Different Electrolytes. *Carbon Energy Storage Environ. Prot.* 2006, 44, 2498–2507.
- (19) Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2520–2531.
- (20) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat Mater* 2008, 7, 845–854.

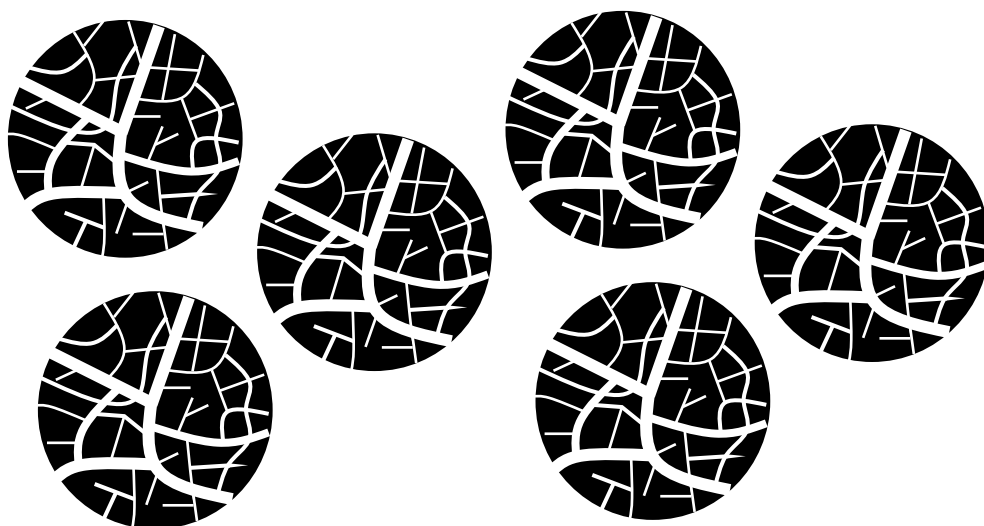
- (21) Simon, P.; Burke, A. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *Electrochem.Soc.Interface*, 2008, 38–44.
- (22) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.; Everett, D.; Haynes, J.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.; Unger, K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1739–1758.
- (23) Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; M. Oh, S.; Bum Kim, K. Synthesis of a New Mesoporous Carbon and Its Application to Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Chem. Commun.* 1999, 2177–2178.
- (24) Fernández, J. A.; Morishita, T.; Toyoda, M.; Inagaki, M.; Stoeckli, F.; Centeno, T. A. Performance of Mesoporous Carbons Derived from Poly(vinyl Alcohol) in Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* 2008, 175, 675–679.
- (25) Ruiz, V.; Santamaría, R.; Granda, M.; Blanco, C. Long-Term Cycling of Carbon-Based Supercapacitors in Aqueous Media. *Electrochimica Acta* 2009, 54, 4481–4486.
- (26) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. A New Type of High Energy Asymmetric Capacitor with Nanoporous Carbon Electrodes in Aqueous Electrolyte. *J. Power Sources* 2010, 195, 4234–4241.
- (27) Raymundo-Piñero, E.; Leroux, F.; Béguin, F. A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1877–1882.
- (28) Zheng, C.; Qi, L.; Yoshio, M.; Wang, H. Cooperation of Micro- and Meso-Porous Carbon Electrode Materials in Electric Double-Layer Capacitors. *J. Power Sources* 2010, 195, 4406–4409.
- (29) Abbas, Q.; Pajak, D.; Frackowiak, E.; Béguin, F. Effect of Binder on the Performance of Carbon/carbon Symmetric Capacitors in Salt Aqueous Electrolyte. *Electrochem. New Era* 2014, 140, 132–138.
- (30) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. A Symmetric Carbon/carbon Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Solution. *Electrochem. Commun.* 2010, 12, 1275–1278.
- (31) Salitra, G.; Soffer, A.; Eliad, L.; Cohen, Y.; Aurbach, D. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2486–2493.
- (32) Ruiz, V.; Blanco, C.; Raymundo-Piñero, E.; Khomenko, V.; Béguin, F.; Santamaría, R. Effects of Thermal Treatment of Activated Carbon on the Electrochemical Behaviour in Supercapacitors. *Electrochimica Acta* 2007, 52, 4969–4973.
- (33) Andreas, H. A.; Conway, B. E. Examination of the Double-Layer Capacitance of an High Specific-Area C-Cloth Electrode as Titrated from Acidic to Alkaline pHs. *Electrochimica Acta* 2006, 51, 6510–6520.
- (34) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* 2006, 157, 11–27.
- (35) Shi, H. Activated Carbons and Double Layer Capacitance. *Electrochimica Acta* 1996, 41, 1633–1639.
- (36) Endo, M.; Maeda, T.; Takeda, T.; Kim, Y. J.; Koshiba, K.; Hara, H.; Dresselhaus, M. S. Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, A910–A914.
- (37) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2730–2731.
- (38) Fuertes, A. B.; Lota, G.; Centeno, T. A.; Frackowiak, E. Templated Mesoporous Carbons for Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2799–2805.

- (39) WANG, Y.; WANG, C. Templated Mesoporous Carbons and Their Performance for Electric Double Layer Capacitors. *New Carbon Mater.* 2010, 25, 376–381.
- (40) Seredych, M.; Hulicova-Jurcakova, D.; Lu, G. Q.; Bandosz, T. J. Surface Functional Groups of Carbons and the Effects of Their Chemical Character, Density and Accessibility to Ions on Electrochemical Performance. *Carbon* 2008, 46, 1475–1488.
- (41) Fuente, E.; Menéndez, J. A.; Suárez, D.; Montes-Morán, M. A. Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. *Langmuir* 2003, 19, 3505–3511.
- (42) Moreno-castilla, C.; Carrasco-marín, F.; Maldonado-hódar, F. J.; Rivera-utrilla, J. Effects of Non-Oxidant and Oxidant Acid Treatments on the Surface Properties of an Activated Carbon with Very Low Ash Content. *Carbon* 1998, 36, 145–151.
- (43) Molina-Sabio, M.; Muñecas-Vidal, M. A.; Rodriguez-Reinoso, F. Modification in Porous Texture and Oxygen Surface Groups of Activated Carbons by Oxidation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 329–339.
- (44) Jaramillo, J.; Álvarez, P. M.; Gómez-Serrano, V. Oxidation of Activated Carbon by Dry and Wet Methods: Surface Chemistry and Textural Modifications. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 1768–1775.
- (45) Jurewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A.; Wachowska, H. Ammoxidation of Active Carbons for Improvement of Supercapacitor Characteristics. *Electrochimica Acta* 2003, 48, 1491–1498.
- (46) Cagniant, D.; Gruber, R.; Boudou, J. P.; Bilem, C.; Bimer, J.; Salbut, P. D. Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energy Fuels* 1998, 12, 672–681.
- (47) Hsieh, C.-T.; Teng, H. Influence of Oxygen Treatment on Electric Double-Layer Capacitance of Activated Carbon Fabrics. *Carbon* 2002, 40, 667–674.
- (48) Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H. Amination and Ammoxidation of Activated Carbons. *Carbon* 1994, 32, 1507–1516.
- (49) Gao, Q.; Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. Exploring the Large Voltage Range of Carbon/carbon Supercapacitors in Aqueous Lithium Sulfate Electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 9611.
- (50) Fic, K.; Lota, G.; Meller, M.; Frackowiak, E. Novel Insight into Neutral Medium as Electrolyte for High-Voltage Supercapacitors. *Energy Env. Sci* 2012, 5, 5842–5850.
- (51) Bichat, M. P.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. High Voltage Supercapacitor Built with Seaweed Carbons in Neutral Aqueous Electrolyte. *Carbon* 2010, 48, 4351–4361.
- (52) Mosqueda, H. A.; Crosnier, O.; Athouël, L.; Dandeville, Y.; Scudeller, Y.; Guillemet, P.; Schleich, D. M.; Brousse, T. Electrolytes for Hybrid carbon–MnO₂ Electrochemical Capacitors. *Enhanc. Electrochem. Capacit. Pap. 1st Int. Symp.* 2010, 55, 7479–7483.
- (53) Friebe, R. D. Dobos: Electrochemical Data (Ein Handbuch Für Elektroniker in Der Industrie Und an Den Universitäten), 339 Seiten, 282 Tab. Verlag Akadémiai Kiadó, Budapest 1975. *Food Nahr.* 1977, 21, 280–280.
- (54) Snook, G. A.; Chen, G. Z.; Fray, D. J.; Hughes, M.; Shaffer, M. Studies of Deposition of and Charge Storage in Polypyrrole–chloride and Polypyrrole–carbon Nanotube Composites with an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *J. Electroanal. Chem.* 2004, 568, 135–142.
- (55) Hong, M. S.; Lee, S. H.; Kim, S. W. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002, 5, A227–A230.
- (56) Brousse, T.; Toupin, M.; Bélanger, D. A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor Using a Mild Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, A614–A622.

- (57) Qu, Q.; Zhang, P.; Wang, B.; Chen, Y.; Tian, S.; Wu, Y.; Holze, R. Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* 2009, *113*, 14020–14027.
- (58) Chen, P.-C.; Shen, G.; Sukcharoenchoke, S.; Zhou, C. Flexible and Transparent Supercapacitor Based on In₂O₃ Nanowire/carbon Nanotube Heterogeneous Films. *Appl. Phys. Lett.* 2009, *94*, 43113.
- (59) Chen, P.-C.; Shen, G.; Shi, Y.; Chen, H.; Zhou, C. Preparation and Characterization of Flexible Asymmetric Supercapacitors Based on Transition-Metal-Oxide Nanowire/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Thin-Film Electrodes. *ACS Nano* 2010, *4*, 4403–4411.
- (60) Qu, Q. T.; Shi, Y.; Li, L. L.; Guo, W. L.; Wu, Y. P.; Zhang, H. P.; Guan, S. Y.; Holze, R. V₂O₅·0.6H₂O Nanoribbons as Cathode Material for Asymmetric Supercapacitor in K₂SO₄ Solution. *Electrochem. Commun.* 2009, *11*, 1325–1328.
- (61) Du, X.; Wang, C.; Chen, M.; Jiao, Y.; Wang, J. Electrochemical Performances of Nanoparticle Fe₃O₄/Activated Carbon Supercapacitor Using KOH Electrolyte Solution. *J. Phys. Chem. C* 2009, *113*, 2643–2646.
- (62) Yan, J.; Wei, T.; Cheng, J.; Fan, Z.; Zhang, M. Preparation and Electrochemical Properties of Lamellar MnO₂ for Supercapacitors. *Mater. Res. Bull.* 2010, *45*, 210–215.
- (63) Jiang, J.; Kucernak, A. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. *Electrochimica Acta* 2002, *47*, 2381–2386.
- (64) Young Rack Ahn and Mi Yeon Song and Seong Mu Jo and Chong Rae Park and Dong Young Kim. Electrochemical Capacitors Based on Electrodeposited Ruthenium Oxide on Nanofibre Substrates. *Nanotechnology* 2006, *17*, 2865.
- (65) Kandalkar, S. G.; Gunjekar, J. L.; Lokhande, C. D. Preparation of Cobalt Oxide Thin Films and Its Use in Supercapacitor Application. *Appl. Surf. Sci.* 2008, *254*, 5540–5544.
- (66) Hu, C.-C.; Huang, Y.-H.; Chang, K.-H. Annealing Effects on the Physicochemical Characteristics of Hydrous Ruthenium and Ruthenium–iridium Oxides for Electrochemical Supercapacitors. *J. Power Sources* 2002, *108*, 117–127.
- (67) Miura, N.; Oonishi, S.; Rajendra Prasad, K. Indium Tin Oxide/Carbon Composite Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, *7*, A247–A249.
- (68) Zheng, J. P.; Jow, T. R. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 1995, *142*, L6–L8.
- (69) Grupioni, A. A. F.; Lassali, T. A. F. Effect of the Co₃O₄ Introduction in the Pseudocapacitive Behavior of IrO₂-Based Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2001, *148*, A1015–A1022.
- (70) Miller, J. R.; Simon, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science* 2008, *321*, 651–652.
- (71) Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* 2004, *16*, 3184–3190.
- (72) Nagarajan, N.; Cheong, M.; Zhitomirsky, I. Electrochemical Capacitance of MnOx Films. *Mater. Chem. Phys.* 2007, *103*, 47–53.
- (73) Long, J. W.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M. B.; Crosnier, O. Asymmetric Electrochemical capacitors—Stretching the Limits of Aqueous Electrolytes. *MRS Bull.* 2011, *36*, 513–522.
- (74) Pang, S.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. Novel Electrode Materials for Thin- Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol- Gel- Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. *J. Electrochem. Soc.* 2000, *147*, 444–450.

- (75) Chin, S.-F.; Pang, S.-C.; Anderson, M. A. Material and Electrochemical Characterization of Tetrapropylammonium Manganese Oxide Thin Films as Novel Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2002, *149*, A379–A384.
- (76) Hu, C.-C.; Tsou, T.-W. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochem. Commun.* 2002, *4*, 105–109.
- (77) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, *58*, 1189–1206.
- (78) Sivakkumar, S. R.; Pandolfo, A. G. Evaluation of Lithium-Ion Capacitors Assembled with Pre-Lithiated Graphite Anode and Activated Carbon Cathode. *Electrochimica Acta* 2012, *65*, 280–287.
- (79) Plitz, I.; DuPasquier, A.; Badway, F.; Gural, J.; Pereira, N.; Gmitter, A.; Amatucci, G. G. The Design of Alternative Nonaqueous High Power Chemistries. *Appl. Phys. A* 2006, *82*, 615–626.
- (80) Wang, Y.; Xia, Y. A New Concept Hybrid Electrochemical Supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ Aqueous System. *Electrochem. Commun.* 2005, *7*, 1138–1142.
- (81) Karthikeyan, K.; Aravindan, V.; Lee, S. B.; Jang, I. C.; Lim, H. H.; Park, G. J.; Yoshio, M.; Lee, Y. S. A Novel Asymmetric Hybrid Supercapacitor Based on Li₂FeSiO₄ and Activated Carbon Electrodes. *J. Alloys Compd.* 2010, *504*, 224–227.
- (82) Wang, Y.; Xia, Y. Hybrid Aqueous Energy Storage Cells Using Activated Carbon and Lithium-Intercalated Compounds: I. The C/Li Mn₂ O₄ System. *J. Electrochem. Soc.* 2006, *153*, A450–A454.
- (83) Wang, Y.; Luo, J.; Wang, C.; Xia, Y. Hybrid Aqueous Energy Storage Cells Using Activated Carbon and Lithium-Ion Intercalated Compounds: II. Comparison of Li Mn₂ O₄, Li Co_{1/3} Ni_{1/3} Mn_{1/3} O₂, and Li Co O₂ Positive Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2006, *153*, A1425–A1431.
- (84) Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; Sarrau, J. F.; Lailler, P.; Conte, M.; Rossi, E.; Saguatti, S. Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2003, *150*, A645–A651.
- (85) Yang, G.-W.; Xu, C.-L.; Li, H.-L. Electrodeposited Nickel Hydroxide on Nickel Foam with Ultrahigh Capacitance. *Chem. Commun.* 2008, 6537–6539.
- (86) Lota, K.; Khomenko, V.; Frackowiak, E. Capacitance Properties of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/carbon Nanotubes Composites. *J. Phys. Chem. Solids* 2004, *65*, 295–301.
- (87) Du Pasquier, A.; Plitz, I.; Menocal, S.; Amatucci, G. A Comparative Study of Li-Ion Battery, Supercapacitor and Nonaqueous Asymmetric Hybrid Devices for Automotive Applications. *J. Power Sources* 2003, *115*, 171–178.
- (88) Talbi, H.; Just, P.-E.; Dao, L. H. Electropolymerization of Aniline on Carbonized Polyacrylonitrile Aerogel Electrodes: Applications for Supercapacitors. *J. Appl. Electrochem.* 2003, *33*, 465–473.
- (89) Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Sarrau, J. F.; Lailler, P. Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers. *J. Electrochem. Soc.* 2001, *148*, A1130–A1134.
- (90) Di Fabio, A.; Giorgi, A.; Mastragostino, M.; Soavi, F. Carbon-Poly(3-Methylthiophene) Hybrid Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2001, *148*, A845–A850.

Chapitre I : Etude de carbones activés pour le stockage de l'énergie



I. Introduction

Le carbone activé est, du fait de ses propriétés physiques et chimiques, un matériau de choix pour l'élaboration d'électrodes de supercondensateurs électrochimiques. En effet, il présente une grande surface spécifique, pouvant aller de 500 à 3000 m².g⁻¹, une relativement bonne conductivité électrique, une bonne stabilité chimique et un faible coût^{1,2}. Dans la grande majorité des cas, ces carbones sont obtenus par carbonisation sous atmosphère inerte de précurseurs organiques riches en carbone, tels que du charbon, des goudrons ou encore des matériaux issus de la biomasse comme des coques de fruits ou du bois^{3,4}. La porosité des carbones ainsi obtenus est créée le plus souvent par action d'un agent oxydant à haute température, tels que le dioxyde de carbone, l'hydroxyde de potassium ou encore la vapeur d'eau^{5,6}. La porosité ainsi créée peut-être divisée en trois catégories : les micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, les mésopores, compris entre 2 et 50 nm et enfin les macropores, dont le diamètre est supérieur à 50 nm⁷.

Il est à présent bien admis que les performances des condensateurs électrochimiques à base de carbone dépendent à la fois de leur texture et de leurs propriétés chimiques de surface, impliquant que la capacité totale de ces systèmes n'est pas uniquement corrélée à la surface spécifique⁸. En particulier, la distribution de porosité joue un rôle déterminant, puisque la microporosité exalte la capacité, tandis que les mésopores améliorent le transport des ions dans la structure poreuse des carbones⁹⁻¹¹. Une porosité appropriée permet d'atteindre des capacités comprises entre 100 et 300 F.g⁻¹ dans les électrolytes aqueux, et 40 à 150 F.g⁻¹ en milieux organiques^{12,13}.

Cependant, la phase d'activation des carbones conduit le plus souvent à des matériaux dont la porosité est peu ou pas contrôlée. Afin d'améliorer la texture des carbones, des équipes ont

développé de nouvelles stratégies de synthèse des carbones. On peut par exemple citer la gamme des carbones CMK préparés par la méthode de réplique. Ces carbones sont préparés par carbonisation d'un précurseur carboné dispersé dans une matrice de silicium organisée. La réplique de silicium est ensuite éliminée et son empreinte dans le carbone détermine la porosité¹⁴⁻¹⁷. Cette approche est qualifiée de réplique dure^{12,18}, par opposition aux procédures de réplique molle qui consistent à carboniser un précurseur carboné lui-même organisé^{19,20}.

Le contrôle de la porosité améliore considérablement les performances électrochimiques des carbones. La présence de mésopores améliorant par exemple la cyclabilité des dispositifs de stockage. Lors d'une augmentation de vitesse de charge d'un facteur 100, le contrôle de la porosité a permis de limiter la perte de capacité spécifique à 15 %, contre 35 % pour un carbone activé conventionnel¹³. La synthèse contrôlée de carbones microporeux permet, quant à elle, de maximiser la capacité spécifique²¹⁻²³. Il semble donc nécessaire de trouver le bon équilibre entre les différents types de porosités afin d'optimiser les performances, et c'est ce que nous tenterons de faire dans le chapitre à venir.

Dans ce premier chapitre nous présenterons les différents carbones que nous avons étudiés au cours de cette thèse. Une grande partie de ces carbones nous ont été fournis par le CIRIMAT de Toulouse dans le cadre du projet ANR ICROSS. Nous nous intéresserons particulièrement à leurs différentes morphologies et à leurs performances électrochimiques pour une application aux supercondensateurs électrochimiques. A l'aide des résultats que nous avons pu obtenir lors de ces travaux, nous tenterons d'établir des corrélations structures-propriétés.

II. Matériel et méthodes

A. Préparation des électrodes.

Les électrodes sont préparées à partir d'encre de carbones contenant 80 % en masse de carbone activé, 10 % en masse de noir de carbone, utilisé comme agent de conduction, et 10 % en masse de polyfluorure de vinylidène (PVDF) comme liant. Les encres de carbone sont ensuite préparées par dispersion de 100 mg de matériaux d'électrode pour 2,1 g de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Après agitation pendant deux jours, un mélange homogène est obtenu, puis déposé sur des collecteurs de courant. Des disques de platine et d'or de 18 mm de diamètre sont utilisés comme collecteur de courant à l'anode et à la cathode, respectivement. Un volume de 0,1 mL d'encre est déposé à l'anode et 0,2 mL à la cathode. Les électrodes sont ensuite séchées à 120°C durant 6 heures minimum afin d'éliminer le solvant. Les collecteurs sont pesés avant dépôt et après séchage afin de déterminer la masse de matériau carboné présente sur les collecteurs.

B. Techniques et méthodes d'analyses

i. Les techniques électrochimiques

Ces électrodes sont ensuite placées dans une cellule à trois électrodes commercialisées par EL-Cell (ECC-AQU). On intercale entre les deux électrodes un séparateur de type Wattman en fibre de verre imprégné de 10 gouttes d'acide sulfurique 1 M utilisé comme électrolyte dans le cas des mesures réalisées en milieu aqueux. Dans le cas des mesures en milieu organique, les électrodes sont dégazées durant 1 heure sous vide dans le sas d'une boîte à gants. Après une nuit dans la boîte à gants, sous argon, la cellule est assemblée. Le séparateur est imbibé de dix gouttes d'une solution 1 M de LiClO_4 dans du propylène carbonate anhydre. La cellule est ensuite scellée. Un fil d'argent fraîchement poli avant chaque mesure est utilisé comme pseudo-

électrode de référence. La capacité spécifique est déterminée à partir de voltammogrammes cycliques enregistrés à 10, 5 et 2 mV.s⁻¹, ainsi qu'à partir de courbes de charge-décharge enregistrées à un courant constant de 1 A.g⁻¹. Les grandeurs spécifiques du courant, de la charge et de la capacité sont données par rapport à la masse de matériau actif (sans l'agent de conduction et le liant).

ii. Etude de la texture des carbones par adsorption de gaz

Au cours de ce chapitre et du suivant, nous étudierons les carbones par adsorption de gaz. Cette technique permet d'avoir accès à certaines caractéristiques d'un matériau poreux, comme la surface spécifique, la distribution de porosité et le rayon moyen des pores. Avant chaque mesure, la masse de carbone étudiée est pesée avec une précision de 0,01 mg et les échantillons sont mis à dégazer sous vide pendant 1 heure respectivement à 90°C puis à 120°C. Le diazote est utilisé comme adsorbat et les isothermes d'adsorption et de désorption sont enregistrées à 77 K. Ils représentent la variation du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative en diazote. La pression relative, notée p/p° , correspond au rapport de la pression partielle en diazote divisée par la pression de vapeur saturante. Un profil typique d'isotherme d'adsorption est donné à la figure 1.

Aux pressions les plus faibles, correspondant à la zone (A) de la figure 1, l'adsorption se fait sur les centres les plus actifs du matériau, comme des marches, des défauts cristallins ou encore des impuretés. Les interactions mises en œuvre ici sont considérées comme spécifiques d'un couple adsorbant/adsorbat.

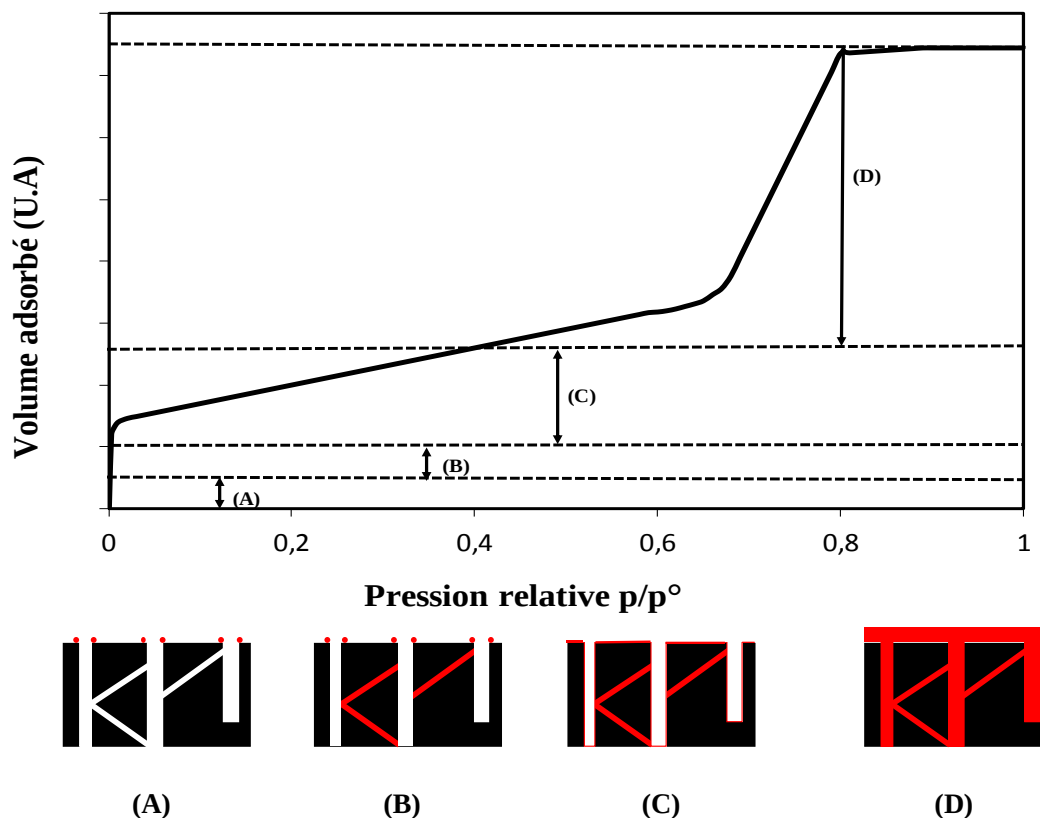


Figure 1 : Profil d'une isotherme d'adsorption

La zone (B) correspond, quant à elle, au domaine de pression auquel les micropores se remplissent. Le volume de gaz correspondant est adsorbé à des pressions d'autant plus faibles que le diamètre des micropores est plus faible. La fin de la zone (C) correspond à la zone où statistiquement toute la surface du solide est recouverte d'une monocouche d'adsorbat. A partir de la zone (D) il se forme des assemblages de types multicouches. Il est possible d'observer à ces pressions relatives une augmentation anormale du volume de gaz adsorbé, liée à la condensation dans les mésopores. Différents types d'isothermes sont ainsi obtenus selon la texture de l'adsorbant (figure 2).

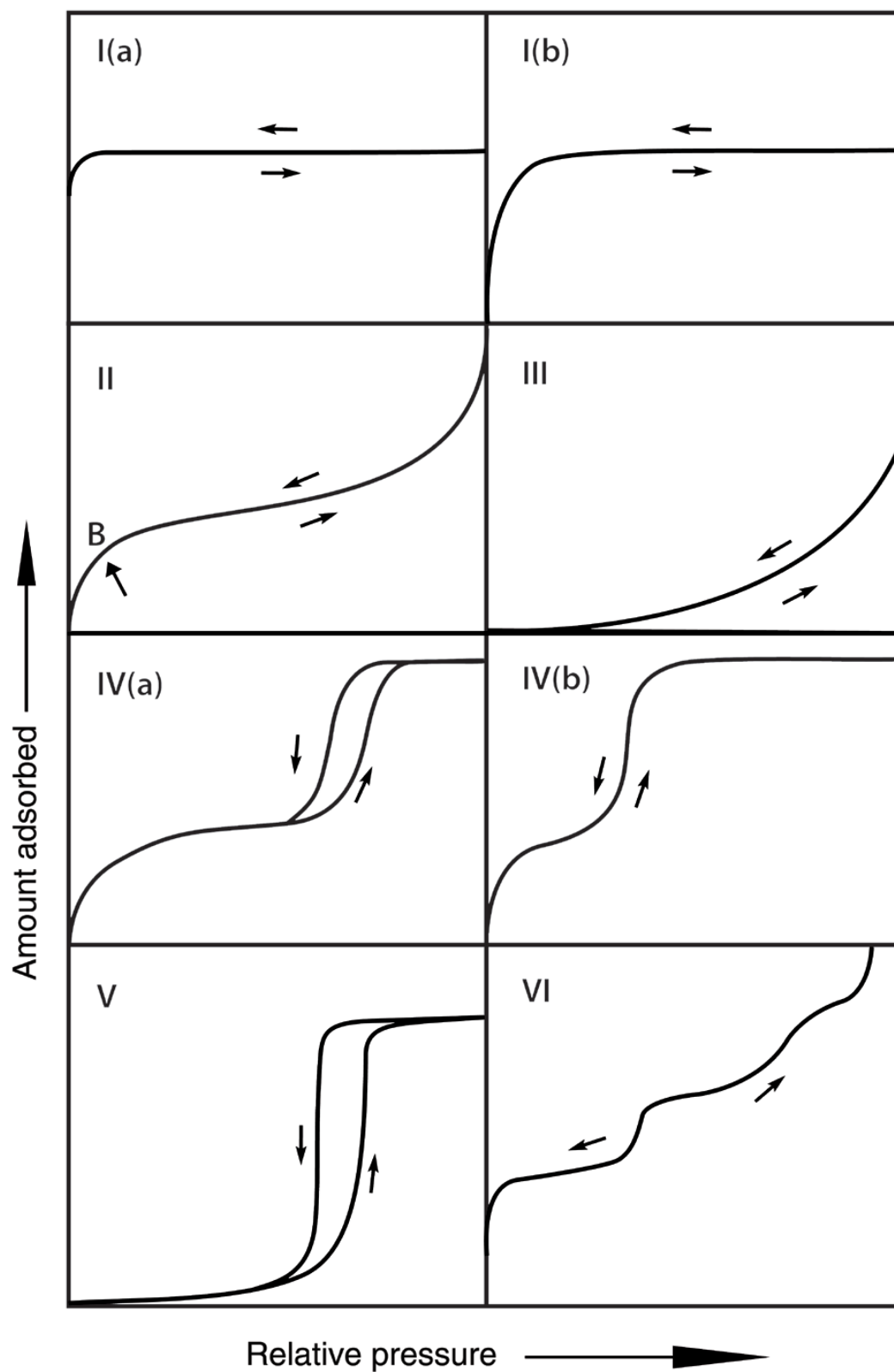


Figure 2: Types d'isothermes issus du rapport technique IUPAC 2015²⁴

Les isothermes de type I sont obtenues pour des solides microporeux. Les isothermes de type I(a) correspondent à des matériaux microporeux présentant des petits micropores, d'un diamètre inférieur ou égal à 1 nm. Les isothermes de type I(b) correspondent, quant à eux, à des matériaux possédant des micropores d'un diamètre supérieur ou à de petits mésopores d'un diamètre inférieur ou égal à 2,5 nm²⁴. Les isothermes de types II sont obtenues au cours de la physisorption de gaz sur un matériau non poreux ou macroporeux²⁴. Le volume de gaz adsorbé aux faibles pressions relatives correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbat et une adsorption multimoléculaire produit un épaissement progressif de la couche adsorbée²⁴.

A l'inverse, les isothermes de types III ne présentent pas de point d'inflexion aux basses pressions, caractéristiques de la formation d'une monocouche d'absorbat. De tels isothermes peuvent être observées dans le cas d'une faible interaction entre le matériau et le gaz adsorbé.

Dans le cas des isothermes de type IV, deux augmentations brutales du volume sont observées, caractéristiques d'une distribution étendue de la porosité. Lorsque le diamètre des pores atteint une taille critique supérieure à 4 nm, les isothermes d'adsorption et de désorption ne sont pas superposables et une boucle d'hystérésis apparaît (isotherme de type IV(a))²⁴. Lorsque les mésopores présentent une porosité inférieure à la valeur critique, cette singularité n'est pas observée (isotherme de type IV(b)).

Les isothermes de types V présentent un aspect similaire aux isothermes de type III aux basses pressions relatives dû à de faibles interactions entre le substrat et l'absorbable. Aux pressions relatives plus importantes, on observe une hystérésis due au remplissage de la porosité. Ce type d'isotherme est peu fréquent, il peut par exemple être rencontré dans le cas d'adsorption d'eau sur des surfaces hydrophobes.

Finalement, les isothermes de type VI montrent différents paliers correspondant à une adsorption de gaz couche par couche sur un substrat très uniforme et non poreux. La hauteur de chaque palier donne la capacité d'adsorption et la largeur des paliers dépend exclusivement du système étudié et de la température.

Les boucles d'hystérésis, observées dans certains cas sur les isothermes d'adsorption et de désorption, traduisent l'irréversibilité du processus d'adsorption. Ce phénomène est associé à la condensation capillaire du gaz dans les mésopores du matériau étudié et résulte du fait que les mésopores se remplissent et se vident à des pressions relatives différentes. Ce phénomène apparaîtra à des pressions d'autant plus hautes que les mésopores seront larges et nécessite que les mésopores présentent une taille minimum de 4 nm dans le cas de l'argon et du diazote²⁵⁻²⁷.

Les principales allures de boucles d'hystérésis rapportées dans la littérature sont présentées sur la figure 3 issue de la convention IUPAC 2015, et sont classées en 6 catégories différentes.

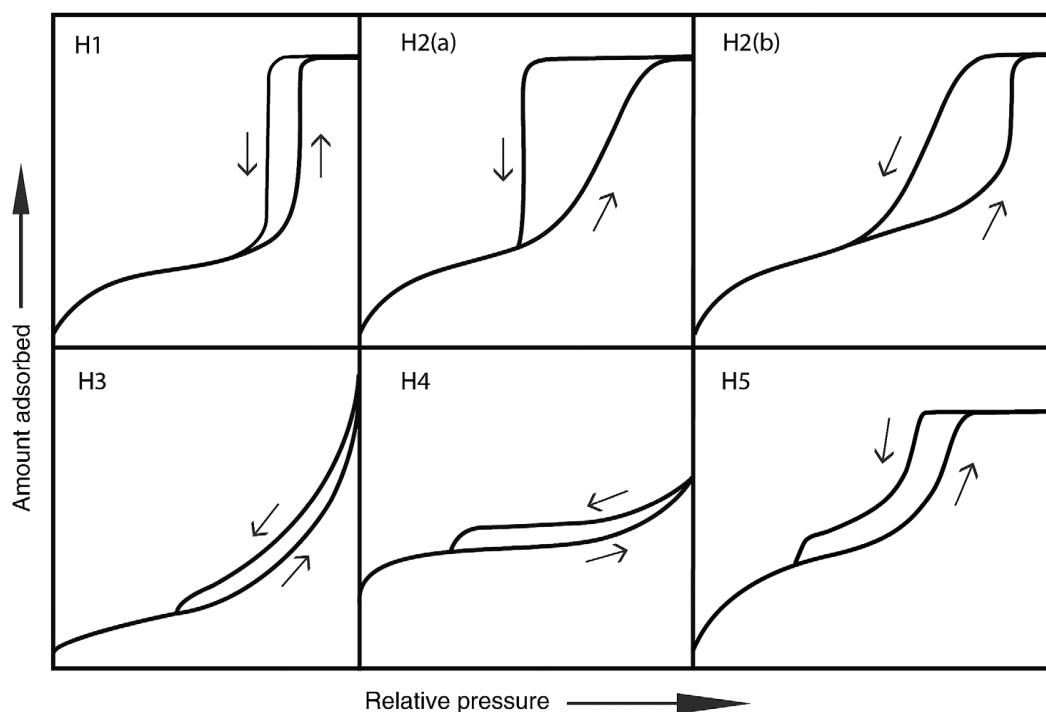


Figure 3 : Différents types de boucles d'hystérésis issus du rapport technique IUPAC 2015²⁴

Les boucles d'hystérésis de type H1 sont observées sur des matériaux présentant une mésoporosité relativement étroite et uniforme. A l'inverse, les boucles d'hystérésis de type H2 sont caractéristiques d'un réseau de mésopores interconnectés avec une distribution étroite du diamètre des pores dans le cas des boucles de type H2(a) et à une distribution de porosité étendue dans le cas des boucles de type H2(b). L'hystérésis H3 peut être observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats de particules de type feuillets, mais aussi dans le cas de structures macroporeuses qui ne se seront pas totalement remplies avec la condensation.

La boucle de type H4 est, quant à elle, liée à un adsorbant microporeux présentant une structure en feuillet, comme le H3, mais présentant ici une certaine rigidité. La condensation se produira alors entre ces feuillets.

Enfin, la structure H5 est caractéristique de matériaux présentant à la fois de la mésoporosité ouverte et partiellement bloquée.

Les isothermes et les boucles d'hystérésis présentées ici sont toutes issues de la classification IUPAC et visent à distinguer les absorbants les uns des autres. Cependant, il faut garder à l'esprit que les isothermes et les hystérésis obtenues expérimentalement peuvent être des compositions ou des variations de celles présentées dans la classification.

C. Présentation des différents carbones activés

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à un échantillon de 13 carbones activés que l'on peut séparer en deux groupes : les microporeux, présentant un diamètre moyen de pores inférieur à 2 nm et les mésoporeux, dont le diamètre moyen des pores est compris entre 2 et 50 nm.

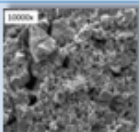
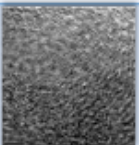
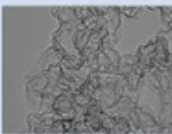
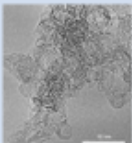
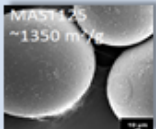
Carbones microporeux $0\text{nm} < \phi < 2\text{nm}$		
YP50F $\phi = 0,9\text{nm}$		
	Précurseur: Noix de coco	Activation: Vapeur d'eau
YP80F $\phi = 0,99\text{nm}$		
	Précurseur: Noix de coco	Activation: Vapeur d'eau
Norit S-50 $\phi = 1,05\text{nm}$		
	Précurseur: Noix de coco	Activation: Vapeur d'eau
ACS μporous $\phi = 1,05\text{nm}$		
	Précurseur: Noix de coco	Activation: Vapeur d'eau
MAST 125-250 $\phi = 1,66\text{nm}$		
	Précurseur: Résines phenoliques	Activation: Broyage 3H
MAST 250-500 $\phi = 1,68\text{nm}$		
	Précurseur: Résines phénoliques	Activation: Broyage 5H

Figure 4 : Présentation des différents carbones microporeux

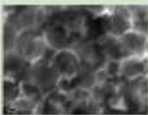
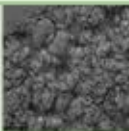
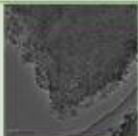
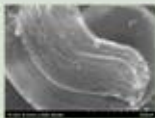
Carbones mésoporeux $2\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$		
ACS mesoporous $\phi=2,3\text{nm}$		
	Précurseur: Sucrose	Activation: NaOH
C450 $\phi=2,5\text{nm}$		
	Précurseur: Résines phénoliques	Activation: NaOH
C-110 $\phi=3,93\text{nm}$		
	Précurseur: Résine phénolique	Activation: NaOH
CMK-8 $\phi=4,3\text{nm}$		
	Précurseur: Sucrose	Activation: HF
CMK-3 $\phi=6,07\text{nm}$		
	Précurseur: Sucrose	Activation: NaOH
C-25 $\phi=6,3\text{nm}$		
	Précurseur: Résines phénoliques	Activation: NaOH
C-50 $\phi=8,8\text{nm}$		
	Précurseur: Résines phénoliques	Activation: NaOH

Figure 5 : Présentation des différents carbones mésoporeux

Dans cette partie, visant à présenter les différents carbones étudiés, nous traiterons plus particulièrement le cas de trois carbones activés présentant des textures très différentes : l'ACS μ porous, le CMK-8 et enfin l'ACS mesoporous.

Afin de caractériser la surface des carbones activés, des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Pour cela, on vient adsorber à la surface de l'échantillon un gaz, le plus souvent de l'azote ou de l'argon, en augmentant la pression du gaz d'une pression très faible jusqu'à p° la pression de vapeur saturante du gaz, tout en maintenant la température constante. On obtient alors une isotherme d'adsorption. La même chose est ensuite réalisée en faisant diminuer la pression afin d'obtenir l'isotherme de désorption.

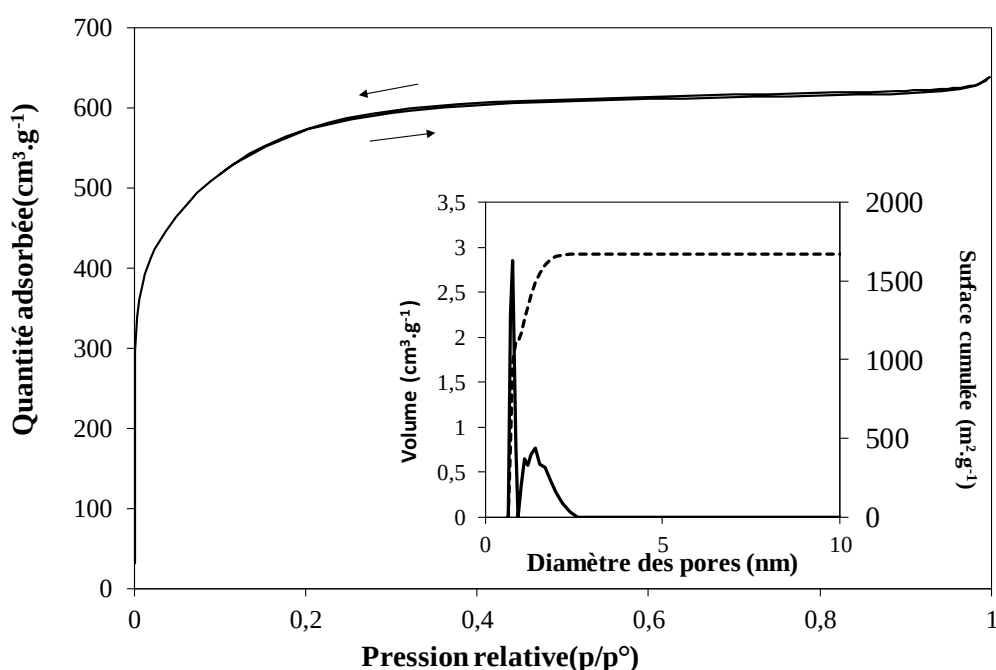


Figure 6 : Isotherme de l'ACS μ porous. En insert la distribution de porosité et la surface cumulée

La figure 6 est une isotherme d'adsorption et de désorption enregistrée sur l'ACS μ porous. Sa forme générale est très proche d'une isotherme de type I selon la classification IUPAC²⁴, ce qui correspond à un matériau poreux présentant presque exclusivement des micropores. Ces derniers se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur diamètre est petit. Si l'on zoom sur l'isotherme, on peut y constater un léger cycle d'hystérésis, qui est attribué à la

présence d'une mésoporosité. L'hystérésis ici est très peu ouverte et difficile à définir en suivant les conventions IUPAC.

Intéressons-nous maintenant à l'insert de la figure 6, qui représente l'évolution du volume poreux en fonction du diamètre moyen des pores (sur l'axe de gauche) et la surface cumulée en fonction du diamètre moyen des pores (sur l'axe de droite). Ces données ont été obtenues par QS-DFT à partir de l'isotherme d'adsorption. On peut constater que cette distribution est conforme à ce qui est attendu par rapport à l'isotherme, avec un fort volume poreux dû à de la microporosité ($d < 2$ nm), et la présence de quelques petits mésopores ($2 < d < 50$ nm).

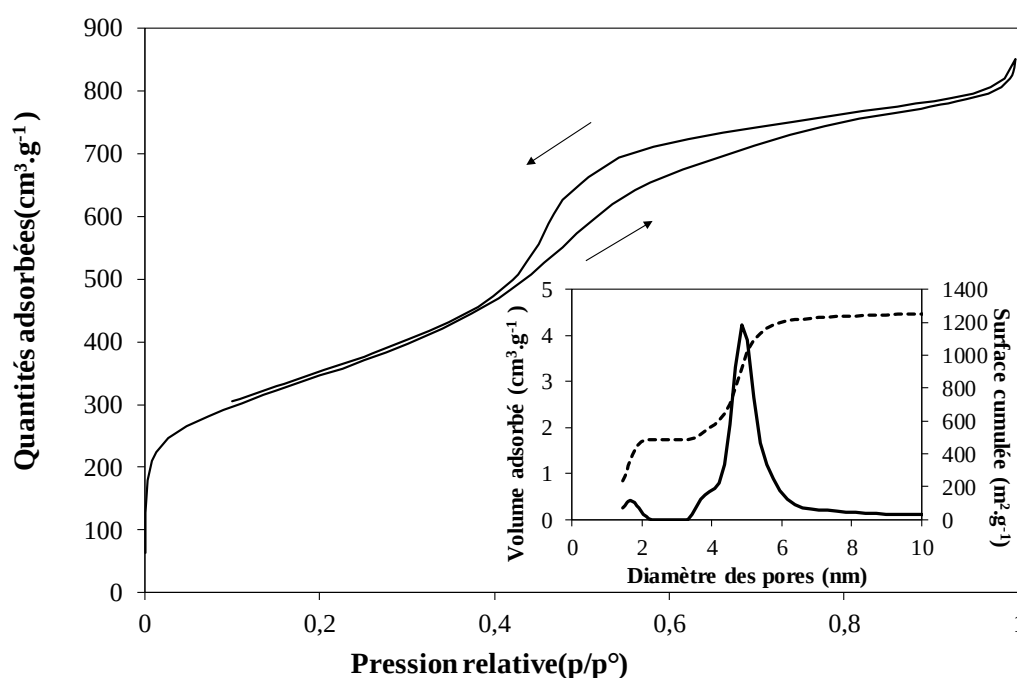


Figure 7 : Isotherme du CMK-8. En insert la distribution de porosité et la surface cumulée

La figure 7, quant à elle, montre l'isotherme d'adsorption/désorption enregistrée sur le CMK-8. Cette isotherme est en accord avec celles que l'on peut trouver dans la littérature²⁸⁻³⁰. On peut constater que l'isotherme enregistrée ici est très différente de celle obtenue pour l'ACS μ porous. L'adsorption aux faibles p/p° est relativement faible, ce qui dénote une faible présence de micropores. On observe, de plus, une boucle d'hystérésis, caractéristique de la présence de

mésopores au contraire de l'isotherme de l'ACS μ porous. Cette hystérésis est relativement étroite, ce qui tendrait à démontrer une faible dispersité dans le diamètre des pores.

On retrouve ces informations dans l'insert de la figure 7, représentant la distribution de porosité et la surface cumulée. On peut y voir un faible volume de micropores, comparé à l'ACS μ porous, mais un volume mésoporeux bien supérieur. On constate aussi que les pores sont relativement homogènes en diamètre, que ce soit pour les micropores ou les mésopores.

Enfin, la figure 8 présente l'isotherme de l'ACS mesoporous ainsi que sa distribution de porosité.

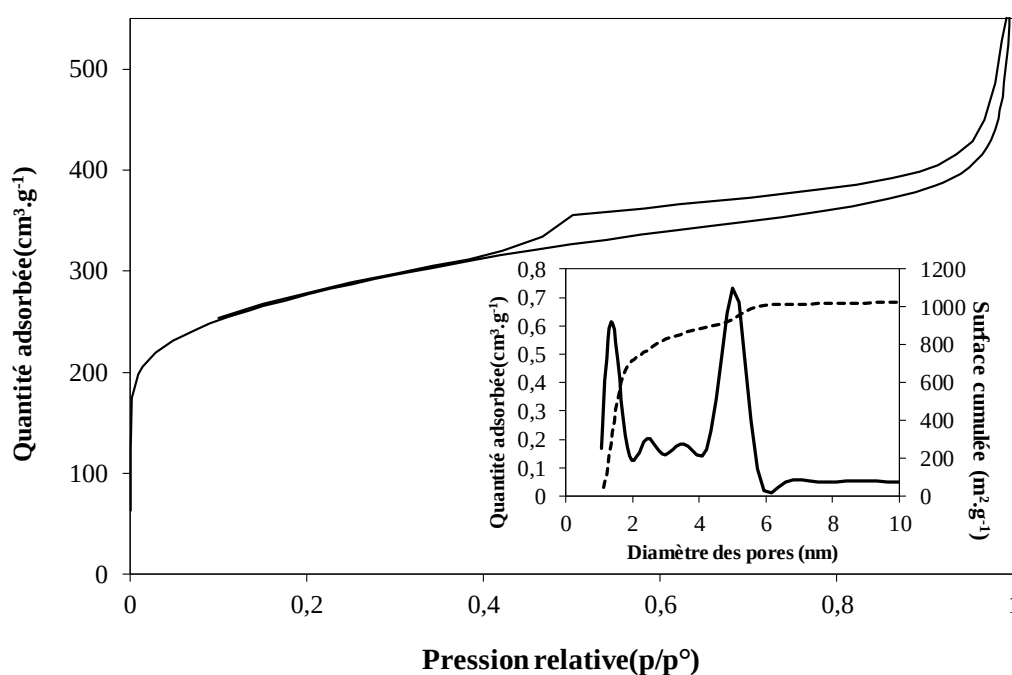


Figure 8 : Isotherme et distribution de porosité de l'ACS mesoporous

On constate tout d'abord que l'isotherme dans la zone des basses pressions relatives montre une forte augmentation, ce qui traduit la présence d'une surface microporeuse. On trouve aussi la présence d'une boucle d'hystérésis, indiquant l'existence d'une mésoporosité, le tout avec une isotherme de type II, caractéristique d'un matériau peu ou pas poreux avec une boucle proche d'un type H4, indiquant que la porosité s'approcherait d'un type feuillet. Le dernier point porte

sur la forte augmentation de la quantité de gaz adsorbée aux hautes pressions, ce qui indique un matériau possédant une surface externe relativement importante.

Nous constatons que ces trois carbones présentent donc des morphologies très différentes, avec un carbone presque exclusivement microporeux, l'ACS μ porous, un carbone très fortement mésoporeux et enfin un carbone présentant une distribution large, l'ACS mesoporous. Ces trois carbones présentent de plus des surfaces spécifiques très différentes, respectivement de l'ordre de 1900, 1200 et enfin 600 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Nous nous attendons donc à une réponse électrochimique très différente pour ces trois carbones.

La figure 9 présente les voltammogrammes cycliques de ces trois carbones enregistrés à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. Ces trois voltammogrammes cycliques présentent l'aspect très rectangulaire caractéristique d'un comportement capacitif.

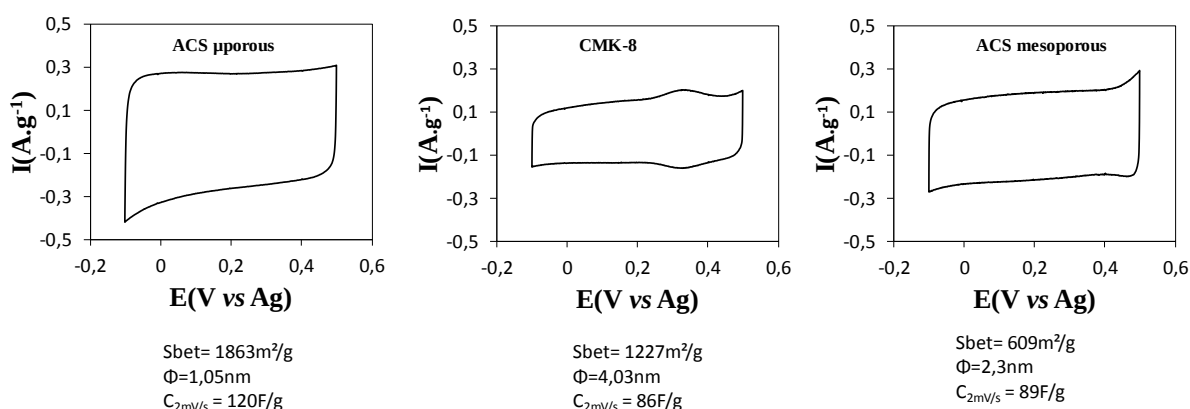


Figure 9 : Voltammogrammes cycliques des carbones ACS μ porous CMK-8 et ACS mesoporous dans H_2SO_4 1 M enregistrés à 2 mV.s^{-1}

On constate que pour une vitesse relativement lente de 2 mV.s^{-1} , l'ACS μ porous présente la capacité la plus importante, de 120 F.g^{-1} contre 86 F.g^{-1} pour le CMK-8 et 89 F.g^{-1} pour l'ACS mesoporous. L'ACS μ porous est un carbone majoritairement microporeux, avec une grande surface spécifique, il semble donc logique que celui-ci présente la capacité la plus importante aux faibles vitesses de balayage³¹. Le CMK-8 est, quant à lui, majoritairement mésoporeux. On constate que bien que celui-ci présente une surface développée relativement importante, sa

capacité est relativement faible comparée à celle d'un carbone microporeux. Enfin, nous avons le cas de l'ACS mesoporous, qui est un carbone présentant une forte population de micropores avec une population relativement large de mésopores, mais surtout une surface spécifique très faible, de l'ordre de $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Si seule cette surface importait pour la capacité, l'ACS mesoporous présenterait la capacité la plus faible de nos trois exemples, hors cela n'est pas le cas. On constate en effet que ce carbone présente une capacité comparable à celle du CMK-8. On peut donc en arriver à la conclusion que les micropores sont les principaux contributeurs à la capacité de double couche du carbone. Cet effet est souvent attribué dans la littérature à la faible distance séparant les charges dans ces pores³². Ceci pourrait donc expliquer pourquoi notre carbone présentant la plus faible surface spécifique présente une capacité aussi importante qu'un carbone mésoporeux présentant une surface spécifique deux fois supérieure.

On attribue dans la littérature aux mésopores la faculté d'améliorer le transport des ions dans la structure poreuse³³. Afin de vérifier ce fait, nous avons étudié nos trois carbones à différentes vitesses de balayage allant de 1 V.s^{-1} à 2 mV.s^{-1} . Trois exemples sont visibles sur figure 10 et l'ensemble des mesures est synthétisé sur la figure 11.

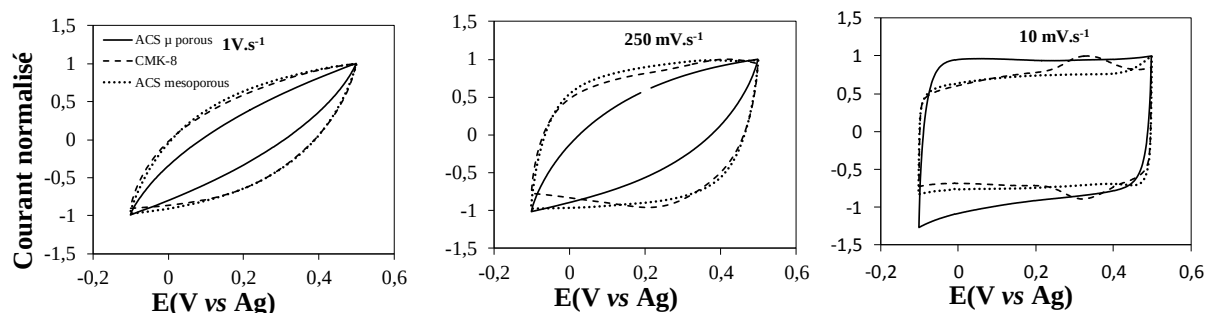


Figure 10 : Voltammogrammes cycliques normalisés (haut) de l'ACS μ porous, du CMK-8 et de l'ACS mesoporous à 1 V.s^{-1} , 250 mV.s^{-1} et 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M .

On constate que pour une vitesse de 1 V.s^{-1} , tous les voltammogrammes présentent une forte polarisation, caractéristique d'un comportement résistif. Les carbones CMK-8 et ACS mesoporous semblent néanmoins moins impactés que l'ACS μ porous par cette vitesse

importante. A une vitesse de 250 mV.s^{-1} , l'ACS μ porous présente toujours son aspect déformé, tandis que les carbones plus mésoporeux se rapprochent déjà du comportement d'une capacité, avec des voltammogrammes de plus en plus rectangulaires, et enfin à 10 mV.s^{-1} , tous les carbones présentent le voltammogramme typique d'une capacité. Il est intéressant de noter que du point de vue de la capacité, l'ACS mesoporous présente à des vitesses de 1 V.s^{-1} et 250 mV.s^{-1} la capacité la plus importante. L'ACS μ porous ne présentera, quant à lui, la capacité la plus élevée qu'aux vitesses les plus faibles, comme cela est visible sur la figure 10.

L'ensemble des mesures réalisées permet d'obtenir la figure 11, présentant l'évolution de la capacité normalisée en fonction de la vitesse de balayage.

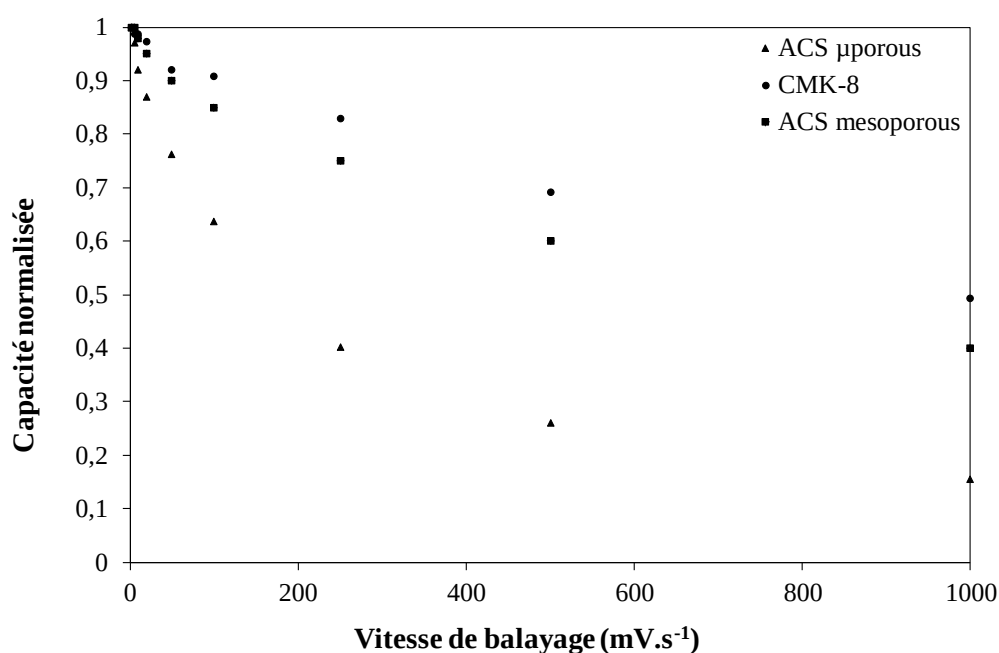


Figure 11 : Evolution de la capacité normalisée avec la vitesse de balayage

Comme attendu pour l'ACS μ porous, la capacité chute très fortement avec l'augmentation de la vitesse, perdant près de 81 % en passant de 2 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1} . Le CMK-8 présente quant à lui une perte quasi linéaire de sa capacité avec la vitesse de balayage, perdant 51 % de capacité en passant de 2 mV.s^{-1} à 1 V.s^{-1} . Enfin, l'ACS mesoporous, présente une perte que l'on peut qualifier d'intermédiaire aux deux carbones. L'allure de cette perte est celle d'une droite

(proche du comportement du CMK-8), mais légèrement déformée, à l'image de ce qui est observé pour l'ACS μ porous. Ceci permet donc de mettre en évidence l'importance des mésopores, permettant au carbone de conserver une bonne capacité même à des vitesses de balayage importantes. Il est aussi mis en évidence qu'une distribution de porosité adaptée permet à un carbone de faible surface spécifique de stocker autant qu'un carbone présentant une surface deux fois plus importante. La texture d'un carbone semble donc avoir plus d'impact sur les performances de ce dernier que sa seule surface spécifique. On note donc qu'en matière de capacité, les micropores semblent contribuer plus fortement que les mésopores, ce qui est en accord avec les observations faites dans la littérature^{5,34}. Les mésopores, quant à eux, semblent favoriser la diffusion des ions dans le matériau, ce qui est une fois encore en accord avec la littérature, mais le point le plus marquant est que nous avons deux carbones de surfaces spécifiques très différentes, l'un possédant une surface de $1220 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et l'autre de $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Nous nous attendions naturellement à ce que le CMK-8 présente une capacité plus importante, et pourtant, nous avons pu constater que l'ACS mesoporous présentait une capacité plus importante que le CMK-8³⁵. Il présente cependant une rétention de capacité un peu plus faible, 42 % contre 49 % pour le CMK-8 et 14 % pour l'ACS μ porous à 1 V.s^{-1} ³⁵.

Si on s'intéresse en détail à leurs différentes surfaces, qu'elles soient microporeuses ou mésoporeuses, comme résumé dans le tableau 1 ci-dessous, on constate une bonne corrélation entre la haute capacité de l'ACS μ porous à faible vitesse de balayage et sa grande surface microporeuse. Ce carbone présentant une forte surface microporeuse, il semble normal à la vue des observations faites dans la littérature que celui-ci perde la majeure partie de sa capacité avec l'augmentation de la vitesse^{33,36}.

Tableau 1 : Présentation des surfaces microporeuses, mésoporeuses ainsi que le rapport $S_{\text{micro}}/S_{\text{meso}}$ des trois carbones présentés

Carbone	S micro ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S meso ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S micro/S meso
ACS μ porous	1821	40	45
ACS mesoporous	560	118	5
CMK-8	482	786	0,61

III. Etude des carbones dans un électrolyte aqueux

Dans cette sous-partie, nous nous focaliserons sur les corrélations purement structurales sans tenir compte des différences chimiques qui existent entre les différents échantillons.

A. Corrélations surface/performances

Le tableau 2 regroupe les informations sur les différents carbones étudiés, comme par exemple leur surface spécifique, le diamètre moyen de leurs pores ou encore leur capacité.

Tableau 2 : Récapitulatif des caractéristiques des différents carbones étudiés.

Carbones	Diamètre moyen des pores (nm)	Surface B.E.T (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) ^a		Smicro/Smeso	Capacité (F.g ⁻¹)
			Surface mésoporeuse ^a	Surface microporeuse ^a		
YP50F	0,9	1732 ±26	34 ±0,68	1697 ±33,94	50,92	100
YP80F	0,99	2140 ±16	52 ±0,14	1812 ±5,07	34,67	120
Norit S-50	1,05	1611 ±35	40 ±0,17	1546 ±6,64	39,71	117
ACS μ porous	1,05	1863 ± 52	40 ±0,17	1820 ±7,82	45,43	120
MAST 125-250	1,66	1770 ±28	113 ±0,90	1779 ±14,23	15,73	111
MAST 250-500	1,68	1370 ±17	83 ±0,61	1161 ±8,59	13,94	95
ACS mesoporous	2,3	609 ±11	118 ±0,86	560 ±4,08	4,73	89
C-450	2,5	907 ±15	303 ±1,63	740 ±3,99	2,44	100
C-110	3,93	774 ±11	292 ±1,16	604 ±2,42	2,07	29
CMK-8	4,3	1227 ±2	786 ±4,24	482 ±2,60	0,61	86
CMK-3	6,07	998 ±20	835 ±6,76	243 ±1,96	0,29	85
C-25	6,3	971 ±15	372 ±3,01	712 ±5,76	1,91	100
C-50	8,8	1100 ±19	437 ±5,59	1029 ±13,27	2,35	60

^a Déduite de la surface cumulée obtenue par QSDFT

En dépit de leur origine ou procédé de fabrication très différents, une bonne corrélation est obtenue entre le diamètre moyen des pores et la surface spécifique totale pour la série des carbones étudiés (Figure 12). Avant de poursuivre l'étude de la texture des carbones microporeux et mésoporeux, il est utile de préciser le modèle utilisé pour calculer la surface poreuse et la distribution de porosité à partir des isothermes d'adsorptions. Les équations basées sur le modèle QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) ont été utilisées pour le calcul de la distribution de porosité à partir des isothermes d'adsorption de l'argon à 87,3 K. Ce modèle, récemment développé, est particulièrement bien adapté aux carbones activés dont le diamètre des pores est compris entre 0,4 et 35 nm et donne des résultats en meilleurs accords avec la réalité que les méthodes de calcul DFT classiques qui ignorent l'hétérogénéité des sites d'adsorption de surface. A titre d'exemple, la figure 12 montre un très bon accord entre les surfaces BET et les surfaces QSDFT, là où les méthodes de calcul DFT conventionnelles sous-estiment la surface spécifique, en particulier pour les carbones microporeux.

La figure 12 montre clairement une augmentation rapide de la surface spécifique totale à mesure que le diamètre moyen des pores diminue. Cette augmentation est particulièrement visible pour les carbones microporeux, car la surface géométrique de l'interface solide/gaz est d'autant plus grande que le matériau est divisé.

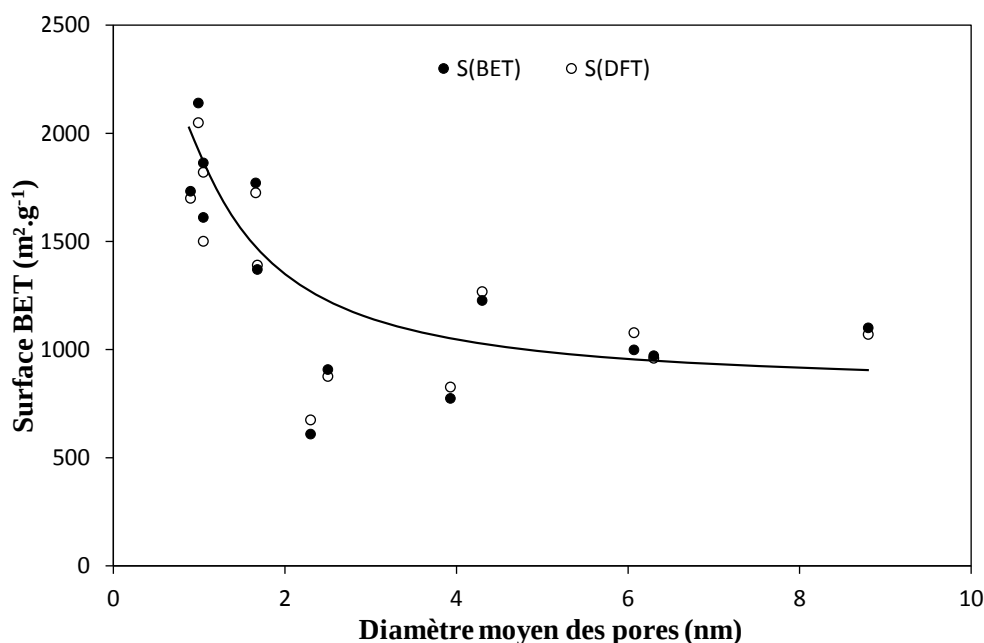
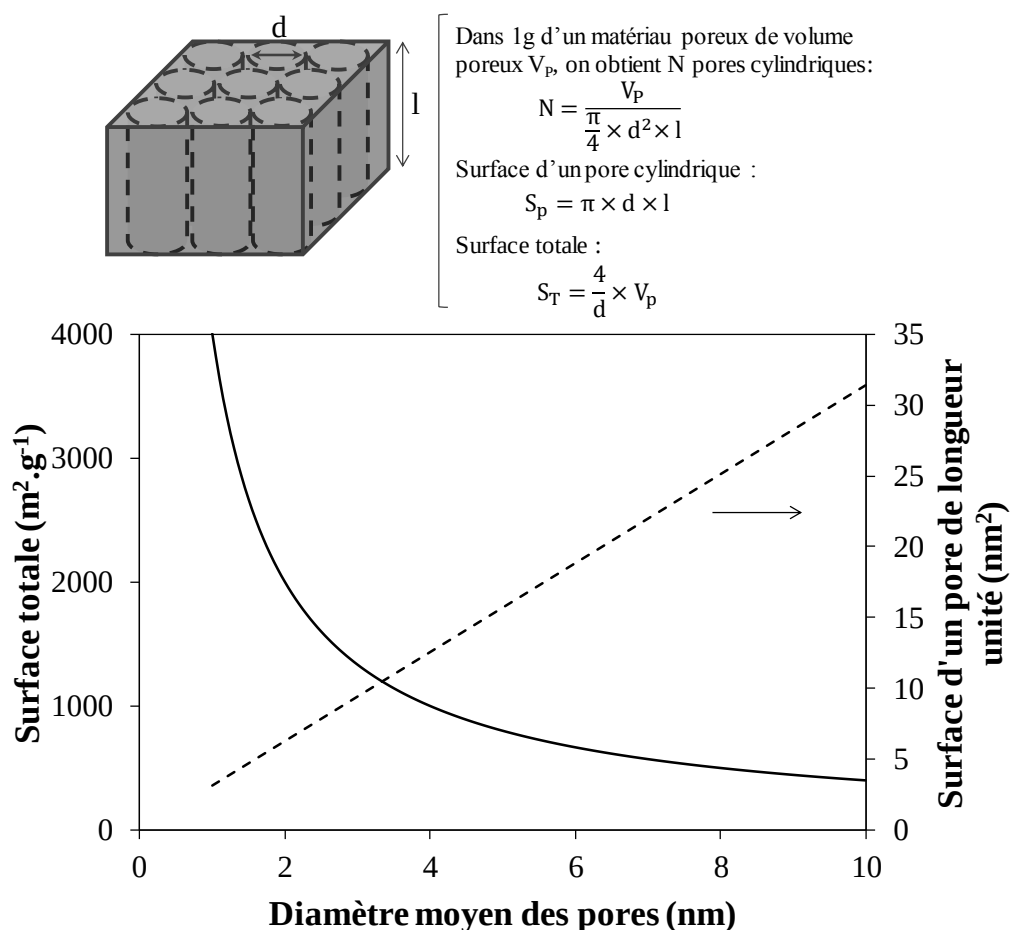


Figure 12 : Représentation de la surface spécifique des carbones en fonction du diamètre moyen de leurs pores

En effet, si la texture poreuse des carbones est supposée indéformable et constituée essentiellement de pores cylindriques, le nombre de pores contenus dans un gramme de matériau poreux, possédant un volume poreux V_p , varie comme l'inverse du diamètre au carré pour des pores de longueur unité. La surface spécifique totale augmente donc rapidement lorsque le diamètre des pores devient inférieur à 2 nm en raison de l'augmentation rapide du nombre de pores par unité de volume (figure 13). A l'inverse, la surface spécifique totale varie peu lorsque le diamètre des pores devient supérieur à 4 nm, car, bien que la surface géométrique d'un pore cylindrique augmente avec le diamètre, le nombre de pores pour un volume poreux donné diminue.



La variation du volume poreux avec le diamètre moyen des pores est également très instructive. La figure 14 montre une diminution régulière du volume poreux dans le domaine des mésopores, suivie d'une légère augmentation dans le domaine des micropores à mesure que le diamètre des pores diminue. Un minimum est obtenu pour un diamètre poreux moyen proche de 2,5 nm. L'évolution du volume poreux est directement corrélée aux variations de la surface poreuse et dépend de la géométrie des pores. Pour des pores cylindriques, le rapport de la surface totale et du volume poreux est donné par la relation $\frac{S_T}{V_p} = \frac{4}{d}$, impliquant que le volume poreux diminue plus rapidement que la surface lorsque le matériau est plus finement divisé. Parallèlement, comme le nombre de pores augmente lorsque le diamètre des pores diminue, le volume poreux passe par un minimum et ré-augmente lorsque le matériau devient microporeux.

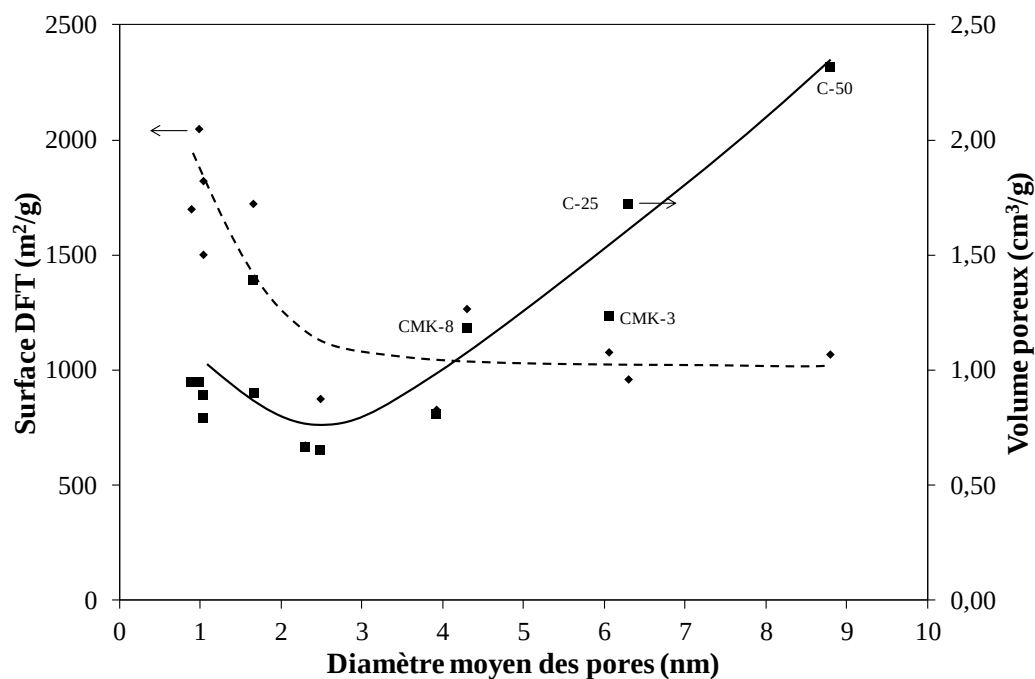


Figure 14 : Evolution de la surface spécifique avec le diamètre moyen des pores (axe de gauche) et du volume poreux (axe de droite)

Il est intéressant de noter que le rapport de la surface totale et du volume poreux est indépendant de la longueur des pores, ce qui rend son évolution particulièrement pertinente. La figure 15 montre que les valeurs expérimentales et théoriques de ce rapport corréleront bien pour les carbones CMK-3 et CMK-8, ainsi que pour la série des carbones C-25 à C-450. Ce bon accord entre valeurs expérimentales et théoriques est lié aux procédures de synthèse de ces carbones.

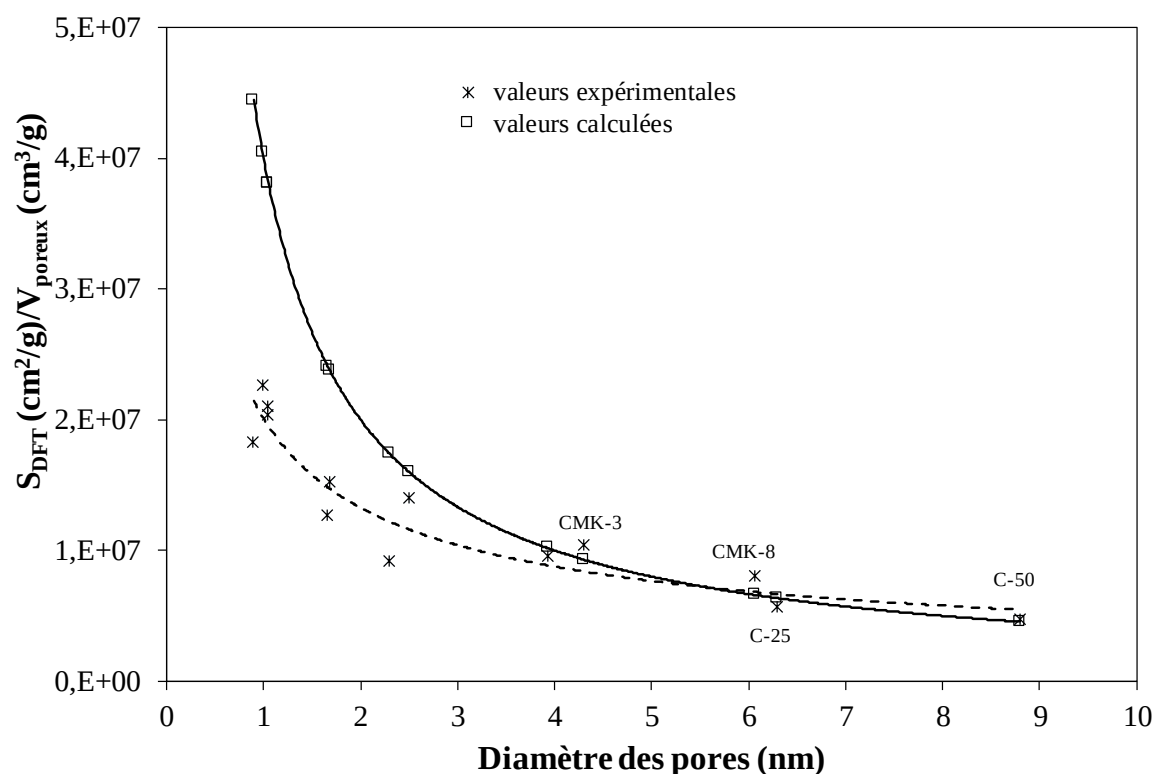


Figure 15 : Evolution du rapport entre la surface DFT et le volume poreux en fonction du diamètre moyen des pores

Les carbones CMK sont obtenus par réplique négative de silices mésoporeuses. La silice mésoporeuse est imprégnée d'un précurseur carboné (le sucre) et après une étape de carbonisation, la silice est éliminée par traitement avec de l'acide fluorhydrique ou de la soude (figure 16). La structure carbonée obtenue conserve un arrangement hexagonal compact de pores quasi-cylindriques, dont le diamètre moyen est déterminé par le choix de la réplique de silice. Pour la synthèse des carbones de la série C, le modèle de silice est obtenu par sédimentation d'une solution colloïdale de nanoparticules de SiO_2 . Après polymérisation du phénol dans l'espace interstitiel entre les nanoparticules de SiO_2 , la résine phénolique est carbonisée à 1073 K. Le carbone mésoporeux est obtenu par élimination du modèle de silice par lavage avec une solution NaOH 1 M. Les carbones ainsi préparés sont notés C suivi du diamètre en nanomètre des particules de SiO_2 qui constituent le modèle de silice.

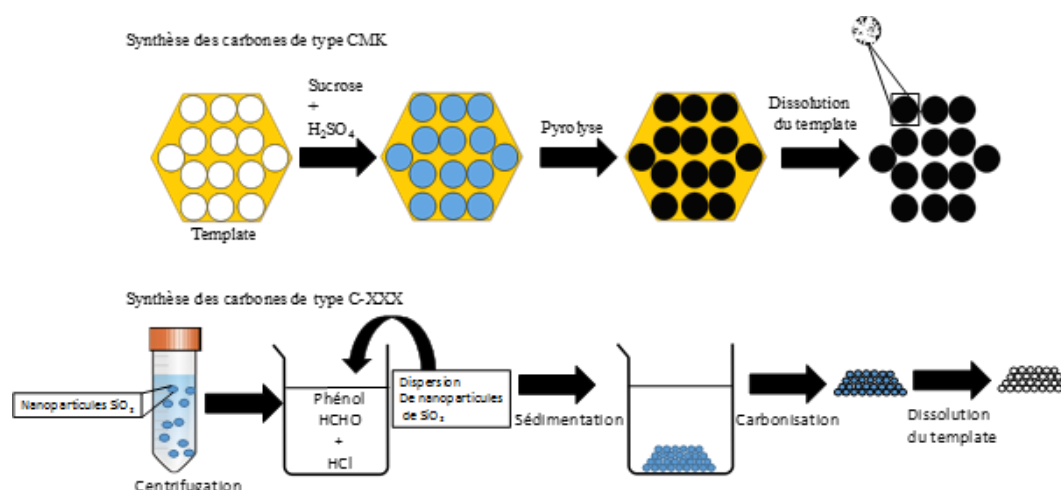


Figure 16 : Schéma de synthèse des carbones de type CMK et des carbones de la série C.

Pour ces carbones, dont la mésoporosité est contrôlée, le bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques du rapport surface/volume résulte de la géométrie quasi idéale de l'interface solide/gaz. En revanche, pour les carbones activés microporeux et les carbones MAST obtenus par broyage mécanique, le rapport surface/volume est inférieur à celui normalement attendu pour une structure poreuse de géométrie contrôlée en raison de la complexité de la structure poreuse (figure 15). Notamment, des valeurs plus faibles du rapport surface/volume peuvent provenir de la présence de pores ouverts interconnectés.

La figure 17 présente l'évolution de la capacité spécifique avec la surface BET pour les différents carbones étudiés. La capacité spécifique, déterminée par voltammétrie cyclique à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M, est donnée par gramme de matériau actif qui représente 80 % de la masse totale de l'électrode, excluant ainsi la masse du liant et de l'agent de conduction. Malgré une grande dispersion des valeurs de la capacité spécifique liée aux différences de textures et de chimie des carbones, la figure 17 montre deux régions auxquelles correspondent des évolutions différentes. Pour les plus faibles surfaces BET, la capacité spécifique augmente sensiblement avec la surface jusqu'à atteindre une valeur de 100 F.g^{-1} pour une surface BET proche de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Pour des surfaces BET plus importantes, la capacité spécifique totale est pratiquement indépendante de la surface et atteint un plateau. En faisant l'hypothèse que la

capacité surfacique des différents carbones est constante et en assumant que la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte est proportionnelle à la surface spécifique du carbone, la capacité spécifique totale devrait théoriquement augmenter linéairement avec la surface sur l'ensemble du domaine de surface BET couvert par les différents échantillons de carbone étudiés. De ce point de vue, l'augmentation régulière de la capacité spécifique avec la surface BET pour les plus faibles surfaces spécifiques suggère que l'accumulation de la charge électrique est essentiellement contrôlée par le développement de la surface de l'interface solide/électrolyte. En revanche, la présence d'un plateau pour les plus grandes surfaces BET prouve que la valeur de la capacité spécifique n'est pas uniquement contrôlée par la surface BET, et suggère qu'un compromis entre texture et surface doit être trouvé^{1,37-39}.

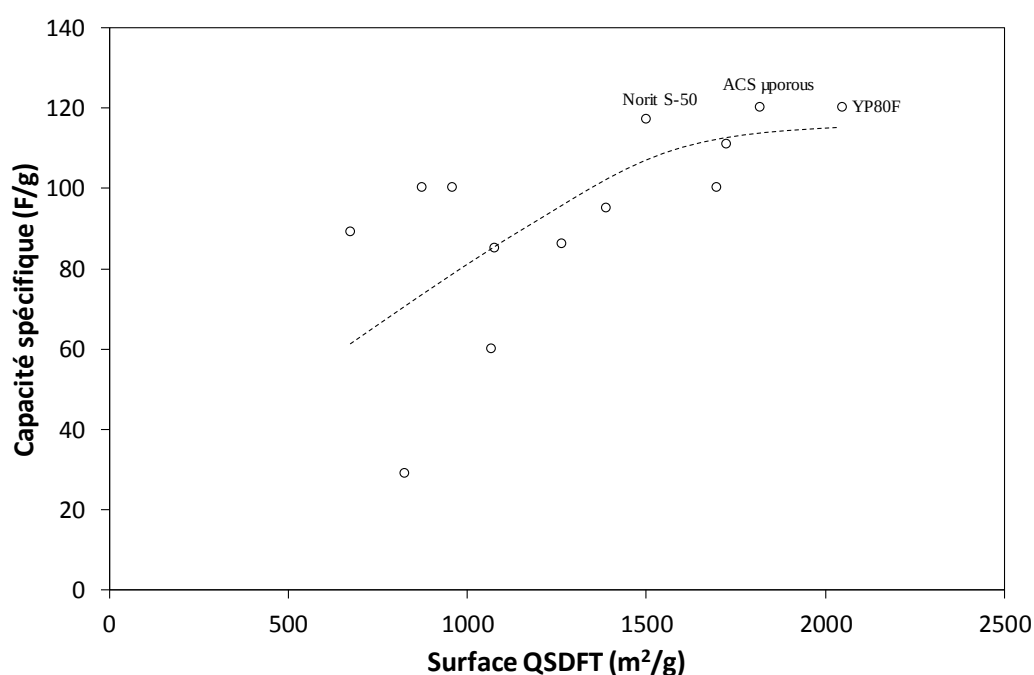


Figure 17 : Evolution de la capacité en fonction de la surface spécifique.

Le cas des carbones microporeux YP80F, ACS μporous et Norit S-50 est particulièrement instructif. Ces trois carbones ont une capacité spécifique proche de 120 F.g⁻¹ malgré une différence de surface spécifique, déterminée par QSDFT, de plus de 500 m².g⁻¹. La figure 18

montre l'évolution de la surface cumulée avec le diamètre moyen des pores pour ces trois carbones. Dans tous les cas, l'essentiel de la surface est microporeuse et la différence de surface entre ces carbones correspond en grande partie à la surface cumulée des pores dont le diamètre est inférieur à 1 nm. Cette augmentation de la surface ultramicroporeuse, correspondant à la fraction la plus faible de la microporosité, pourrait expliquer l'origine du plateau observé sur la figure précédente si on considère que les plus petits pores ne sont pas accessibles électrochimiquement aux ions de l'électrolyte. Dans les électrolytes aqueux, de nombreuses études montrent en effet que les pores dont le diamètre est inférieur à 1 nm sont difficilement accessibles aux ions^{22,40,41}.

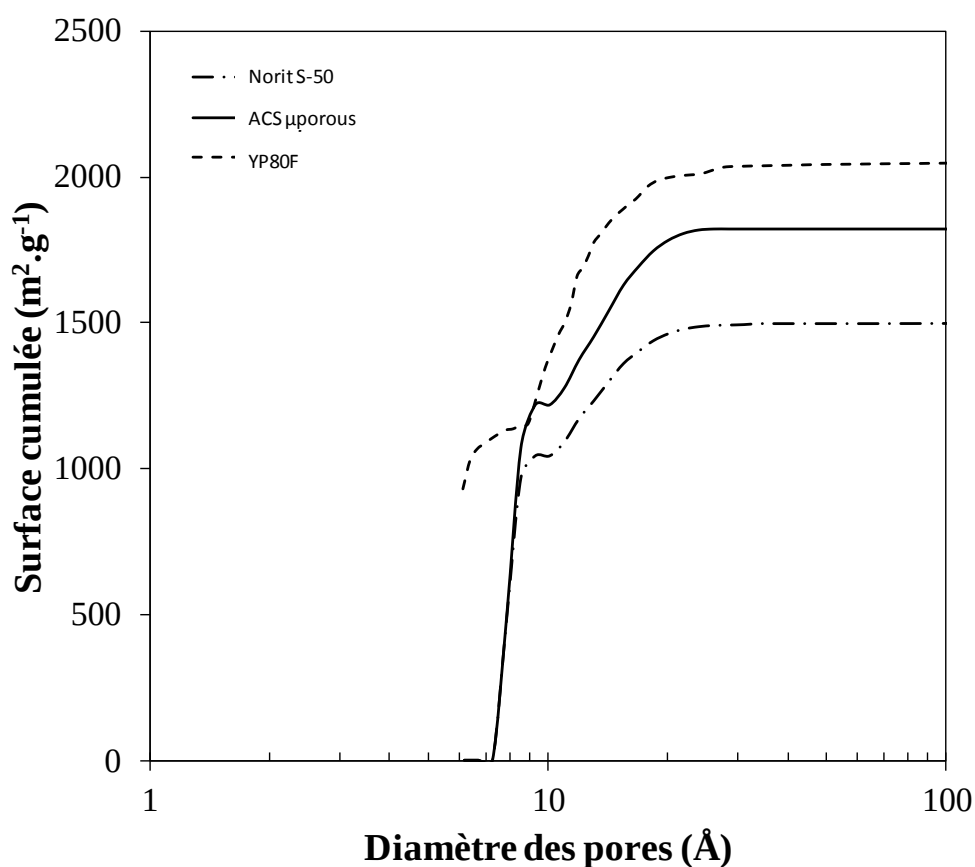


Figure 18 : Surface cumulée de l'ACS μ porous, du YP80F et du Norit S-50 en fonction du diamètre des pores

Cet effet de la texture sur la capacité spécifique totale est clairement démontré sur la figure 19 qui présente l'évolution de la capacité spécifique totale en fonction du rapport entre la surface

microporeuse et mésoporeuse. Pour des valeurs de ce rapport supérieures à 5, la capacité spécifique n'évolue pratiquement plus et atteint un palier correspondant à une valeur proche de 100 F.g^{-1} . Ce résultat suggère que l'essentiel de la surface microporeuse ne contribue pas à la capacité de double couche et que la surface électrochimiquement inaccessible aux ions de l'électrolyte est d'autant plus importante que la valeur du rapport surface microporeuse/surface mésoporeuse augmente.

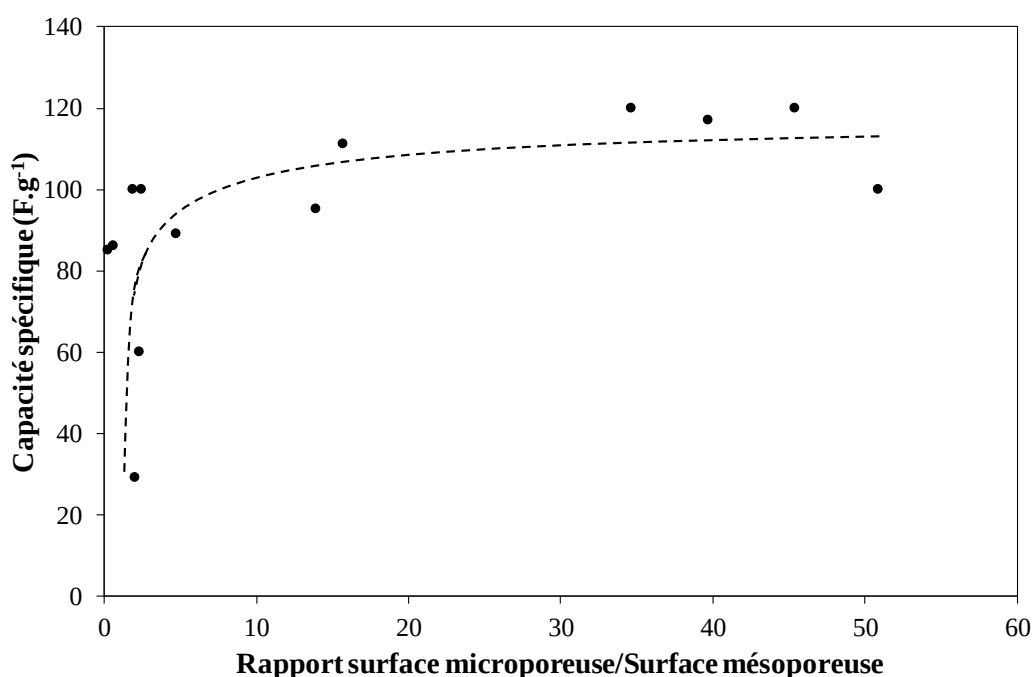


Figure 19 : Evolution de la capacité spécifique avec le rapport entre la surface microporeuse et la surface mésoporeuse

Afin d'estimer approximativement le diamètre des pores accessibles aux ions de l'électrolyte, il est intéressant de comparer l'évolution de la capacité volumique, déterminée en divisant la capacité spécifique par le volume poreux, et l'évolution de la capacité volumique théorique, calculée en supposant que chaque pore, de volume égal au cube de son rayon, contient un seul ion. Ce calcul très simplifié a le mérite de ne poser aucune hypothèse sur les dimensions des ions en solution.

La figure 20 montre que pour des diamètres de pores supérieurs à 1 nm, les valeurs de la capacité volumique sont toutes supérieures aux valeurs calculées, impliquant que chaque pore

est en moyenne occupé par plusieurs ions. En revanche, pour des diamètres de pores inférieurs à 1 nm, les valeurs expérimentales de la capacité volumique sont inférieures aux valeurs calculées, impliquant que certains pores ne contiennent pas de charge. En outre, il est également intéressant de noter que pour les carbones dont le diamètre poreux moyen est compris entre 1 et 2 nm, la capacité volumique augmente sensiblement lorsque les pores deviennent plus petits. Ce résultat est en accord avec de nombreuses études dans la littérature qui montrent que l'efficacité des pores pour le stockage capacitif de la charge électrique augmente lorsque leur diamètre diminue dans cet intervalle^{1,5,11}.

En supposant que les pores dont le diamètre est inférieur à 1 nm ne sont pas accessibles aux ions de l'électrolyte, il est alors possible de déterminer à partir de l'évolution de la surface cumulée, une surface électrochimiquement accessible, correspondant à la surface cumulée des pores dont le diamètre est supérieur à 1 nm.

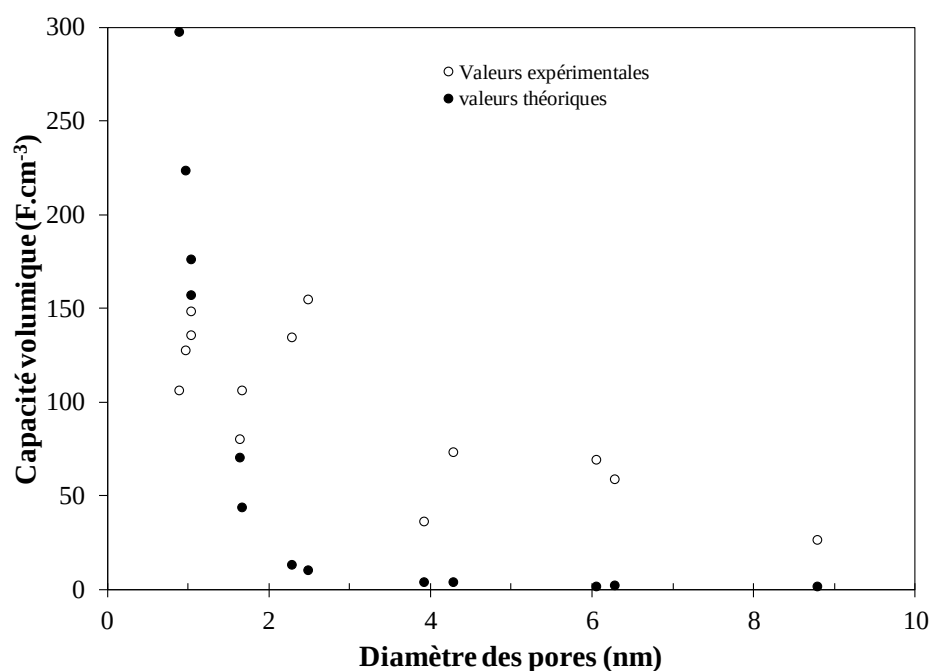


Figure 20 : Evolution de la capacité volumique expérimentale (ronds vides) et théorique (ronds pleins) avec le diamètre moyen des pores

La figure 21 montre l'évolution de la capacité spécifique en fonction de la surface électrochimiquement accessible ainsi déterminée. Il est remarquable de constater que

l'évolution de la capacité spécifique avec la surface « accessible » passe par un maximum, correspondant au cas particulier des trois carbones microporeux évoqué précédemment, puis diminue rapidement pour des surfaces supérieures à $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce résultat, contre-intuitif, montre que toute la porosité ne contribue pas de la même façon à la capacité spécifique totale.

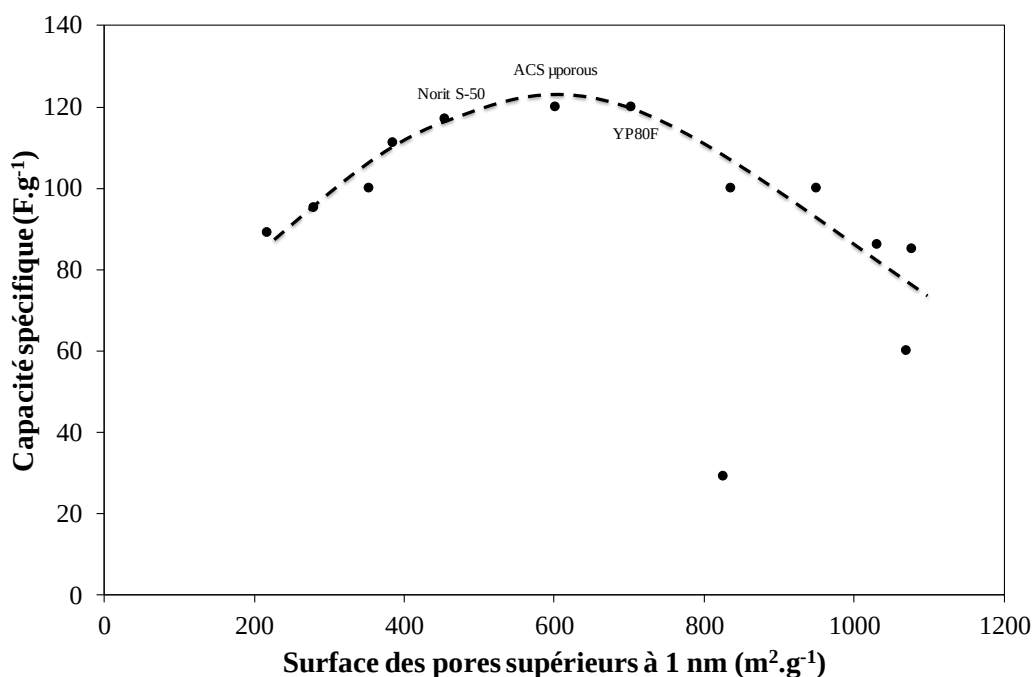


Figure 21 : Evolution de la capacité spécifique avec la surface poreuse inférieure à 1 nm

L'histogramme montré à la figure 22 présente pour chaque carbone étudié la surface microporeuse et la surface mésoporeuse et précise également les surfaces « inaccessibles » et « accessibles » aux ions de l'électrolyte correspondant aux surfaces cumulées des pores dont le diamètre est inférieur ou supérieur à 1 nm. Il apparaît que les carbones dont la surface « accessible » est comprise entre 200 et $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sur la figure ont tous une fraction importante de leur surface poreuse constituée de micropores. A l'inverse, les carbones dont la surface accessible est supérieure à $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sont tous des carbones mésoporeux dont les pores contribuent peu à la capacité de double couche.

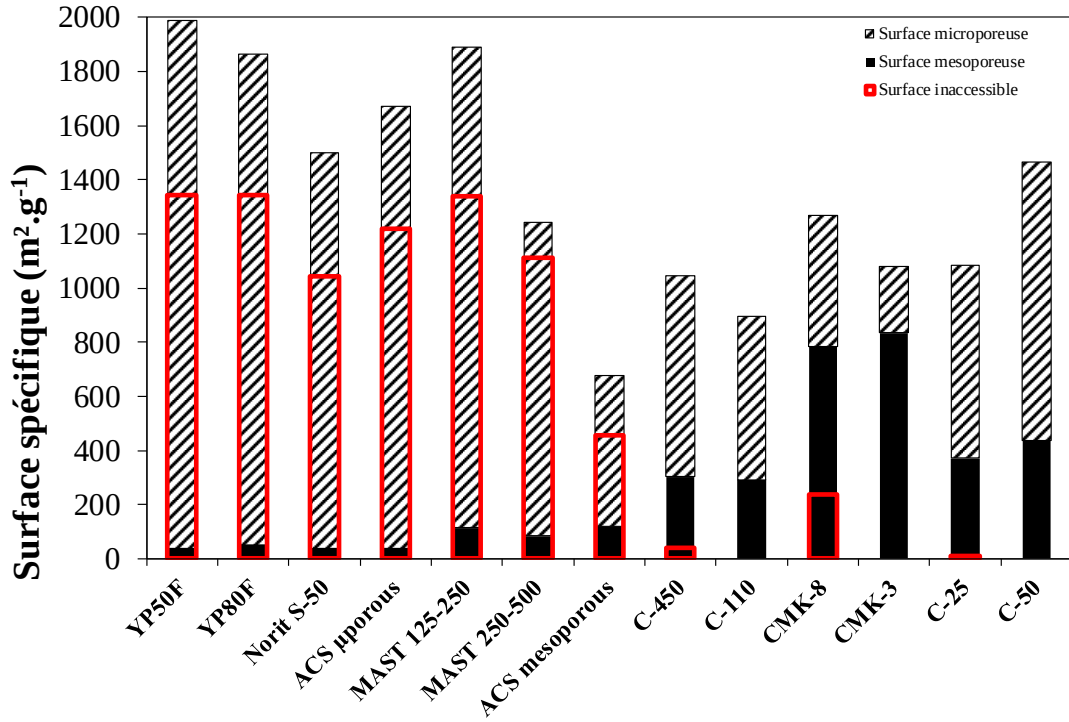


Figure 22 : Histogramme présentant les surfaces microporeuses, mésoporeuses, et inaccessible des différents carbones activés

Si on assume que les micropores et les mésopores contribuent différemment à la capacité gravimétrique totale, celle-ci peut s'écrire comme la somme de deux termes correspondants aux produits des capacités surfaciques des micropores et des mésopores par les surfaces microporeuses accessibles et mésoporeuse, respectives³⁴.

$$C_{g,T} = C_{g,\mu} + C_{g,méso} = S_{\mu,accessible} \times C_S^{\mu} + S_{méso} \times C_S^{méso}$$

L'expression précédente de la capacité gravimétrique totale est linéarisée en fonction de la surface mésoporeuse :

$$\frac{C_{g,T}}{S_{méso}} = \frac{S_{\mu,accessible}}{S_{méso}} \times C_S^{\mu} + C_S^{méso}$$

Le graphique de $C_{g,T}/S_{méso}$ en fonction de $S_{\mu,accessible}/S_{méso}$ (figure 23) permet alors de calculer les capacités surfaciques moyennes des micropores et des mésopores par régression linéaire. A partir de la figure 23, on obtient $C_S^{\mu} = 23 \mu F/cm^2$ et $C_S^{méso} = 10 \mu F/cm^2$, en très bon accord avec la littérature³⁴.

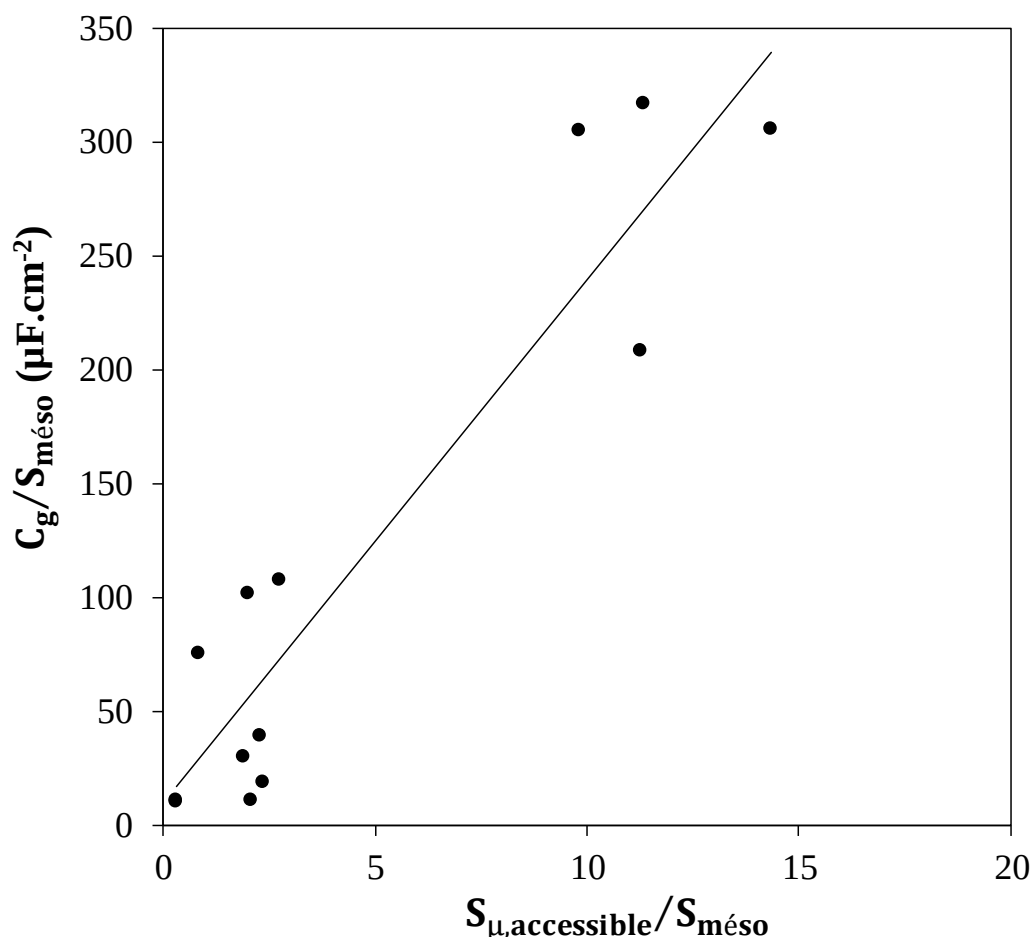


Figure 23 : Evolution du rapport entre la capacité gravimétrique et la surface mésoporeuse en fonction du rapport entre la surface microporeuse accessible et la surface mésoporeuse

La figure 24 montre les contributions de la microporosité et de la mésoporosité à la capacité gravimétrique totale pour les différents carbones étudiés. On comprend mieux à présent pourquoi les carbones dont la surface accessible est supérieure à $700 m^2.g^{-1}$ sur la figure 21 sont aussi ceux pour lesquels la capacité spécifique diminue rapidement. Pour ces carbones, la surface accessible est constituée en grande partie de mésopores qui contribuent peu à la capacité de double couche. La surface spécifique développée est alors de moins en moins efficace pour le stockage et la capacité spécifique totale diminue malgré une plus grande surface de l'interface carbone/électrolyte.

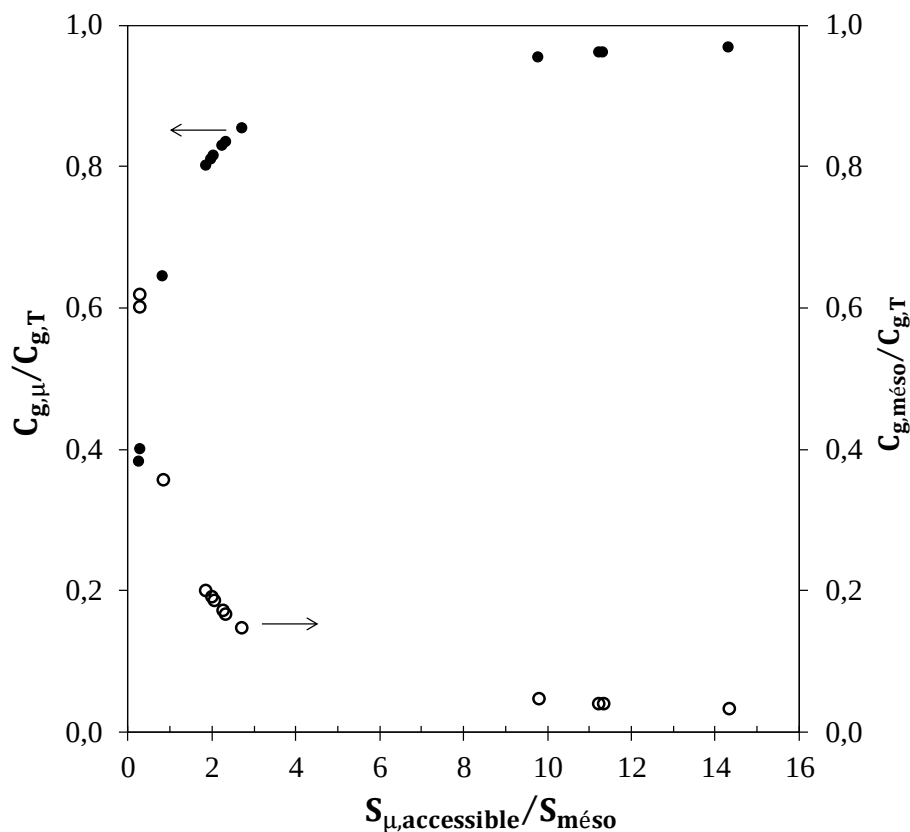


Figure 24 : Contribution de la microporosité et de la mésoporosité à la capacité totale de chacun des carbones étudiés

B. Corrélations entre la chimie de surface des carbones, leur texture et leur capacité spécifique

Dans les électrolytes aqueux, la présence d'hétéroéléments dans la structure des carbones peut avoir une influence sur leurs performances électrochimiques. Notamment, les fonctions oxygénées de surfaces peuvent apporter une contribution pseudocapacitive au stockage de la charge par la production de réactions faradiques de surface⁴²⁻⁴⁴. La composition chimique des carbones étudiés a été déterminée par analyse élémentaire et les pourcentages massiques en C, N et O sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Teneurs en carbone, azote et oxygène (% massique) des différents carbones

Carbone	C %	N %	O %
YP50F	91,36	0,00	1,68
YP80F	92,70	0,04	1,81
Norit	89,77	0,48	2,07
ACS μ porous	92,54	0,00	1,53
MAST 125-250	77,77	0,85	3,16
MAST 250-500	76,58	0,46	3,82
DMC	80,23	0,00	4,80
C450	87,08	0,00	1,64
C110	86,52	0,00	1,87
CMK-8	91,22	0,00	1,58
CMK-3	87,09	0,00	2,19
C25	72,57	0,00	8,51
C50	71,42	0,00	7,31

En fonction de leur teneur en oxygène, deux familles de carbones peuvent être distinguées. Les carbones Norit, YP50F, YP80F, ACS μ porous, C450, C110, CMK8 et CMK3 qui contiennent tous des pourcentages massiques en oxygène proches de 2 %, et les carbones MAST125, MAST 250-500, ACS mesoporous, C50 et C25 dont les teneurs en oxygène sont comprises entre 3 et 9 % en masse. La plupart des études publiées sur le sujet s'accordent pour conclure que les fonctions oxygénées de surface sont essentiellement présentes sur les parois des mésopores^{45,46}. En ce qui concerne la série des carbones étudiés dans ce travail, la plupart des représentations de la teneur en oxygène, en fonction des différents paramètres qui caractérisent la texture des carbones, montre une grande dispersion et seule l'évolution de la quantité d'oxygène avec la surface mésoporeuse semble conduire à des corrélations pertinentes. La figure 25 présente les fractions massiques en oxygène des carbones étudiés en fonction de leur surface mésoporeuse. L'insert de la figure 25 présente l'évolution de la quantité d'oxygène avec le diamètre moyen des pores. Ces deux représentations montrent une augmentation quasi linéaire de la teneur en oxygène avec la surface mésoporeuse, lorsque cette première varie.

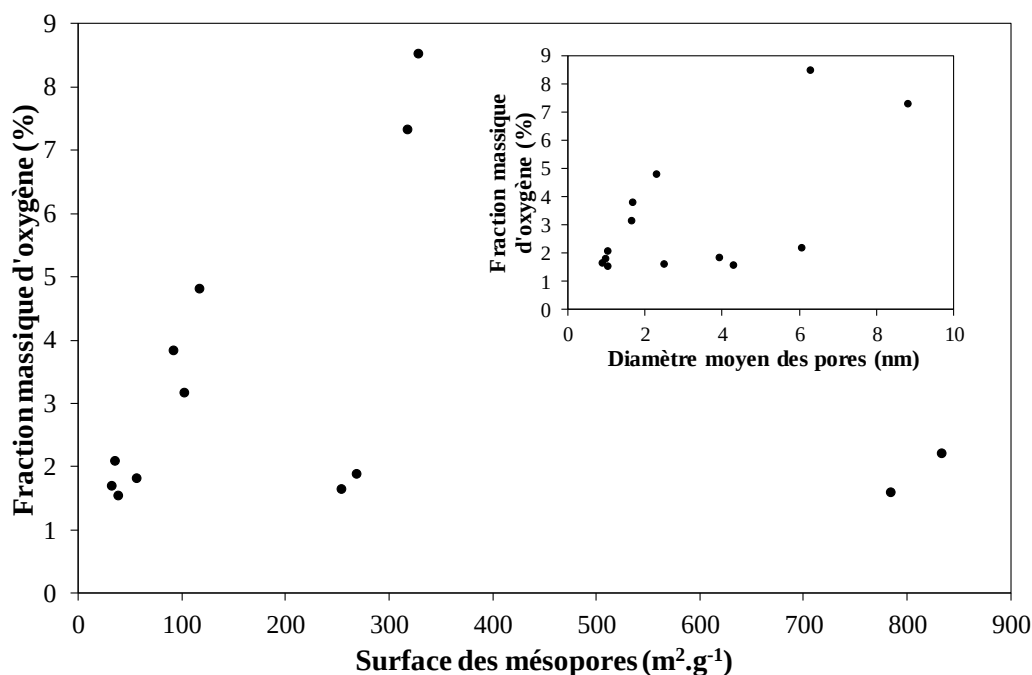


Figure 25 : Evolution de la fraction massique d'oxygène en fonction de la surface mésoporeuse, avec en insert l'évolution de la fraction massique avec le diamètre moyen des pores.

Il apparaît évident que la présence de fonctions oxygénées dans la structure des carbones est étroitement liée à leur « histoire » et notamment aux procédures d'activation qui permettent de développer la porosité. Par conséquent, il apparaît difficile d'établir des corrélations entre la chimie de ces carbones et leur texture sans une connaissance très fine de leurs procédés de synthèse. Toutefois, en assumant que les fonctions oxygénées sont pour l'essentiel présentes dans la mésoporosité, nous avons déterminé pour chaque carbone une concentration surfacique d'oxygène dans la mésoporosité (notée $[O]_S^m$ et exprimée en $\mu\text{mol.m}^{-2}$). L'évolution de cette concentration est présentée à la figure 26 en fonction de la surface mésoporeuse et, en insert à la figure 26, en fonction du rapport surface microporeuse / surface mésoporeuse.

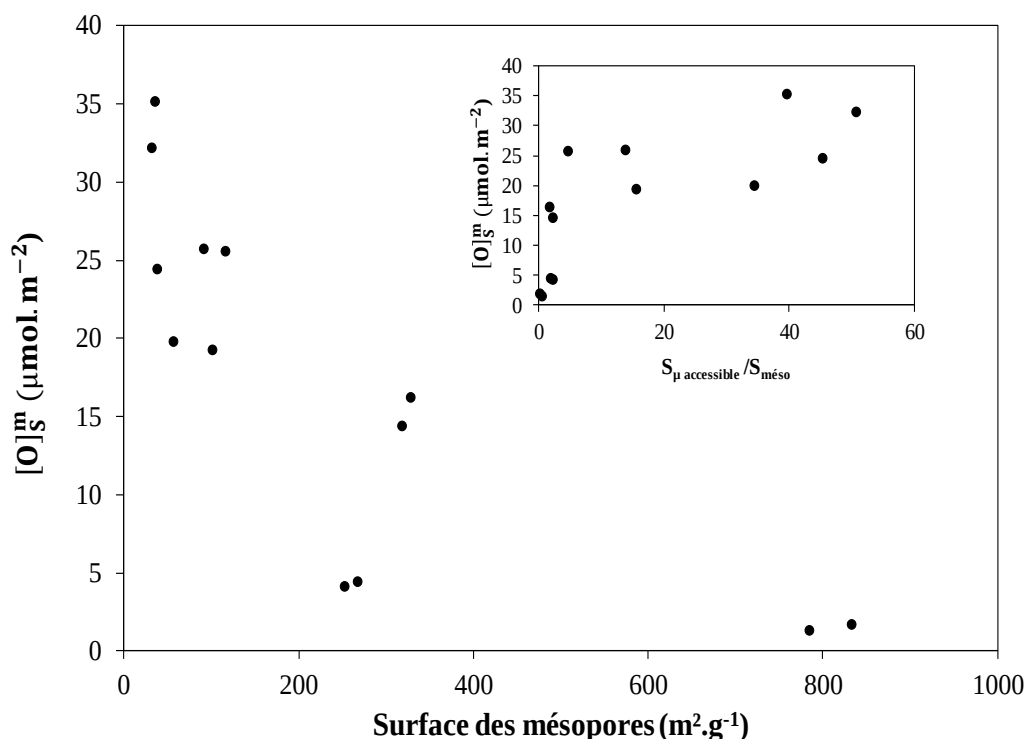


Figure 26 : Evolution de la concentration surfacique d'oxygène en fonction de la surface mésoporeuse avec en insert l'évolution de la concentration surfacique d'oxygène en fonction du ratio $S_{p \text{ accessible}} / S_{\text{mésoporeux}}$.

Dans cette représentation, une corrélation entre la teneur en oxygène et la texture de l'ensemble des carbones étudiés est possible. Il apparaît clairement que les fonctions oxygénées sont plus concentrées à la surface des mésopores des carbones microporeux, qui sont aussi souvent les carbones les plus activés. Pour autant, il est difficile d'affirmer que les fonctions oxygénées sont introduites lors de l'étape d'activation. Une concentration importante en oxygène peut aussi résulter d'une diminution apparente de la surface mésoporeuse au cours de l'étape d'activation qui développe préférentiellement la surface microporeuse. Ainsi, les carbones qui ont un rapport surface microporeuse / surface mésoporeuse supérieur à 5 ont une teneur élevée en oxygène. Dans tous les cas, il semble donc que la teneur en oxygène soit davantage liée à la procédure d'activation qu'à la nature du précurseur carboné utilisé pour synthétiser le carbone (souvent une résine phénolique ou un dérivé sucré).

Nous avons vu plus haut que la capacité gravimétrique totale pouvait s'écrire comme la somme des produits des surfaces microporeuse accessible aux ions de l'électrolyte et mésoporeuse par leurs capacités surfaciques respectives ³⁴ :

$$C_{g,T} = S_{\mu,accessible} \times C_S^{\mu} + S_{més0} \times C_S^{més0}$$

Si, comme nous l'avons supposé, les fonctions oxygénées sont présentes à la surface des mésopores, la teneur en oxygène pourrait avoir un impact sur la valeur de $C_S^{més0}$. La figure 27 présente l'évolution du rapport $\frac{C_{g,T}}{S_{més0}}$ en fonction de la concentration en oxygène. Il est remarquable de constater que la valeur de ce rapport augmente brutalement avant d'atteindre un palier lorsque la concentration en oxygène devient supérieure à 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$.

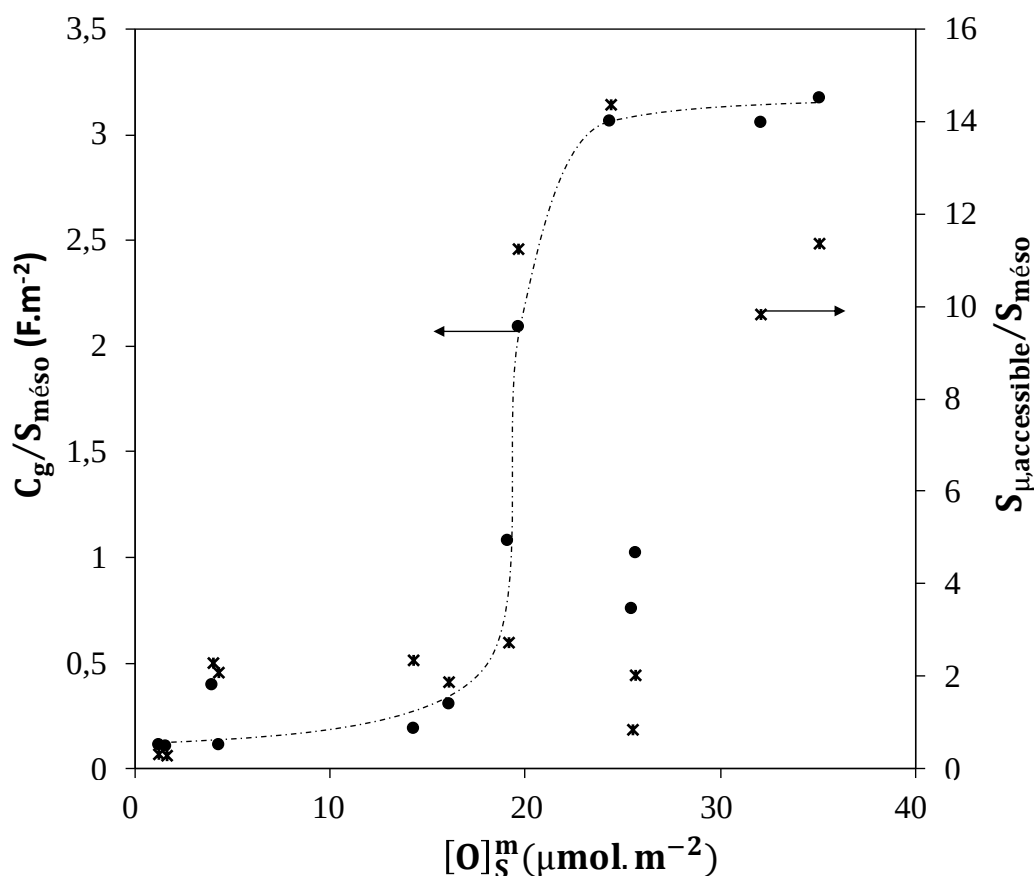


Figure 27 : Evolution du rapport entre la capacité et la surface mésoporeuse en fonction de la concentration surfacique d'oxygène sur l'axe principal. Sur l'axe secondaire, l'évolution du rapport entre la surface microporeuse accessible et la surface mésoporeuse en fonction de la concentration surfacique en oxygène.

Toutefois, le rapport $\frac{C_{g,T}}{S_{més0}}$ dépend lui-même, comme nous l'avons vu, du rapport $\frac{S_{\mu,accessible}}{S_{més0}}$ et avant d'affirmer que la teneur en oxygène a un impact sur la capacité, il convient d'examiner les variations de ce rapport de forme avec la concentration en oxygène. Les variations du rapport des surfaces microporeuse accessible et mésoporeuse en fonction de la concentration en oxygène sont superposées à la figure 26. Dans la plupart des cas, les variations des rapports $\frac{C_{g,T}}{S_{més0}}$ et $\frac{S_{\mu,accessible}}{S_{més0}}$ avec la concentration en oxygène sont identiques, ce qui suggère que les capacités surfaciques des micropores et des mésopores (C_S^{μ} et $C_S^{més0}$) sont constantes et que seul le rapport des surfaces contrôle la valeur de la capacité spécifique totale. Toutefois, pour des concentrations en oxygène supérieures à $25 \mu\text{mol.m}^{-2}$ (cas des carbones YP50 et Norit), le rapport des surfaces microporeuse et mésoporeuse diminue, tandis que le rapport $\frac{C_{g,T}}{S_{més0}}$ reste constant. Dès lors, on peut suspecter pour ces carbones une contribution des fonctions oxygénées de surface à la capacité spécifique totale, puisque la fraction des micropores qui contribuent plus efficacement au stockage diminue au profit de la fraction de mésopores, ce qui devrait normalement s'accompagner d'une diminution de la capacité totale. Cependant, sur l'ensemble des carbones étudiés, seuls les carbones YP50F et Norit S-50 couvrent ce domaine de concentration en oxygène et, dans l'état, ces conclusions sont difficilement généralisables. En revanche, il apparaît clairement que si les fonctions oxygénées apportent une contribution au stockage, c'est essentiellement le rapport des surfaces microporeuse et mésoporeuse qui détermine la valeur de la capacité spécifique totale.

IV. Corrélations structures propriétés en milieu organique

Cette dernière partie traitera de l'étude de notre série de carbones activés en milieu organique, et plus particulièrement dans un électrolyte composé de perchlorate de lithium (LiClO_4) à une concentration de 1 M dans du carbonate de propylène (PC).

En raison des plages de potentiel accessible plus importantes, de l'ordre de 2 à 3 V, ces électrolytes permettent aux supercondensateurs d'atteindre des puissances plus importantes que leurs équivalents en milieu aqueux⁴⁷. Ces électrolytes présentent cependant des conductivités et des permittivités beaucoup plus faibles que les électrolytes aqueux, ce qui se traduit par des résistances plus importantes et le plus souvent des capacités plus faibles^{2,5,48–50}.

Nous nous intéresserons par la suite aux corrélations que nous avons pu établir entre la structure de nos carbones et leurs propriétés dans ce milieu, à l'image de celles que nous avons pu établir en milieu aqueux précédemment.

La figure 28 présente l'évolution de la capacité des différents carbones en fonction de leur surface QSDFT en milieu aqueux (ronds vides) et en milieu organique (ronds pleins). La première observation que nous pouvons faire sur l'ensemble de la figure est qu'il est très difficile d'établir une dépendance entre la surface de nos carbones et leur capacité. On constate cependant une tendance à l'augmentation sur les surfaces allant jusqu'à $1100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ puis une stagnation voir une légère diminution de capacité spécifique. Nous pouvons ici faire le parallèle avec la figure 12. Plus la surface spécifique sera importante et plus le diamètre des pores tendra à être faible. Or, les ions ici étant plus volumineux, le diamètre « critique », diamètre en dessous duquel un pore n'est plus accessible, sera lui aussi plus important.

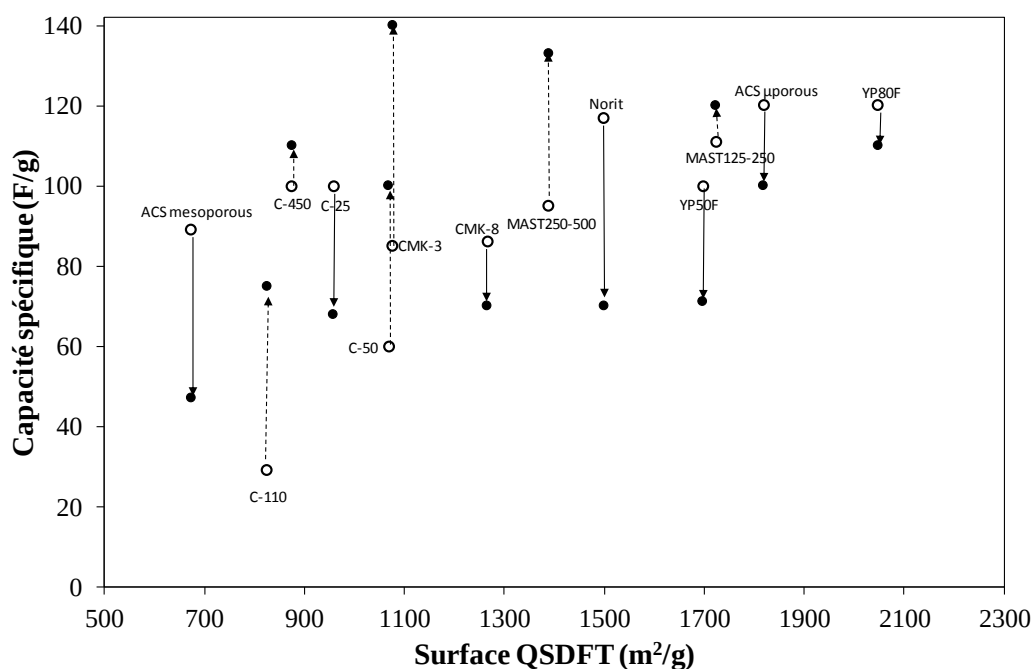


Figure 28 : Evolution de la capacité gravimétrique en fonction de la surface DFT des différents carbones. En rond noir les résultats en milieu organique, en rond vide, les résultats en milieu aqueux

Il peut donc sembler parfaitement logique de voir la capacité chuter. Cependant, nous constatons que, pour presque la moitié de nos carbones, la capacité mesurée en milieu organique est supérieure à celle mesurée en milieu aqueux. Dans certains cas, comme par exemple celui des deux carbones MAST, nous attribuons ce gain à la présence d'azote (0,85% pour le MAST 152-250 et 0,46% pour le MAST 250-500). En effet, les fonctions à base d'azote sont connues pour ajouter une contribution pseudocapacitive au matériau^{51,52}. Ces fonctions sont cependant peu stables en milieu acide, ce qui permet d'expliquer ce gain de capacité. Intéressons-nous maintenant au cas des carbones C-XXX. Ces carbones présentent tous une forte population de micropores et une population étendue de mésopores. L'hypothèse que nous émettons est que cette augmentation de capacité est liée à cette texture particulière. Il est admis que la capacité surfacique augmente fortement à mesure que l'on se rapproche du diamètre de l'ion. Il est donc tout à fait possible que le gain que nous observons soit lié à cet effet, les ions en solution étant plus volumineux dans notre milieu d'étude organique que dans notre milieu aqueux^{6,11,53}.

La figure 29 présente l'évolution de la capacité dans nos deux milieux d'études en fonction du rapport entre la surface microporeuse et la surface mésoporeuse. On peut constater que si, en milieu aqueux, la capacité augmente rapidement avec l'augmentation de la surface microporeuse, elle se stabilise aussi très rapidement à partir d'un rapport de 10 et se maintient quasiment constante, ce qui tendrait à montrer qu'au-delà d'une certaine quantité de micropores, ceux-ci deviennent trop petits pour être accessibles.

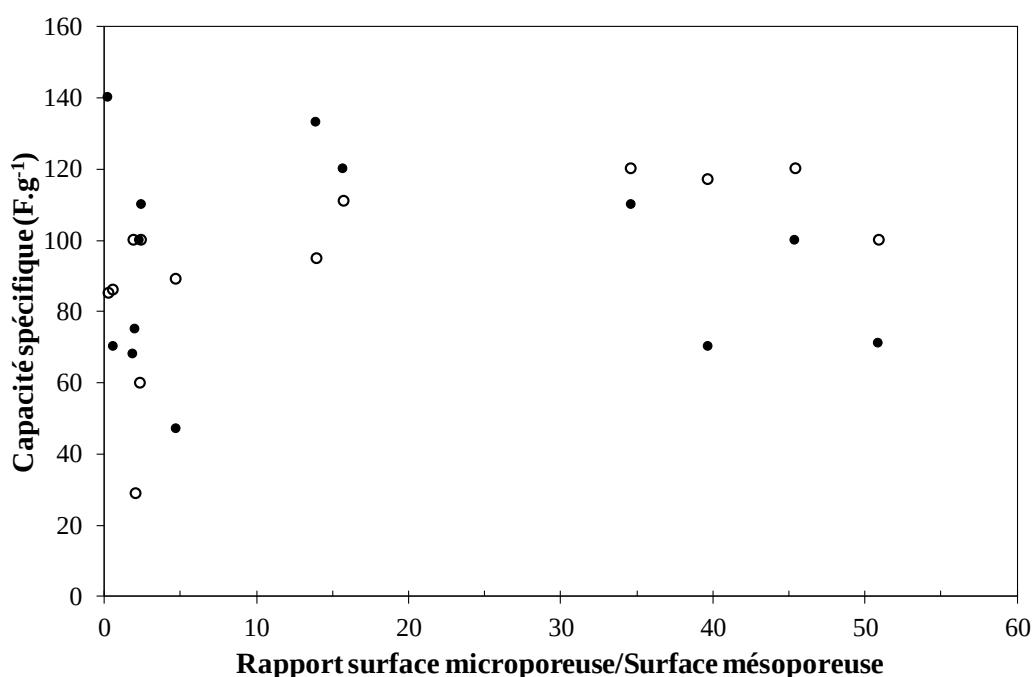


Figure 29 : Evolution de la capacité en fonction du rapport entre la surface microporeuse et la surface mésoporeuse en milieu aqueux (ronds vides) et en milieu organique (ronds pleins)

Dans le cas de notre électrolyte organique, cet effet est encore plus marqué, puisque nous constatons encore une fois cette augmentation de capacité liée à l'augmentation de la surface microporeuse, mais très rapidement, la capacité ne va cette fois plus augmenter, mais commencer à chuter, ce qui permet de mettre en avant le fait que la microporosité devient inaccessible plus tôt aux ions en milieu organique qu'en milieu aqueux. Précédemment, nous avons supposé que les pores en dessous du nanomètre n'étaient plus accessibles aux ions en

milieu aqueux. Cette figure permet de constater que dans le cas de notre électrolyte organique, ce diamètre serait plus important.

La figure 30 présente l'évolution de la capacité surfacique des différents carbones en fonction du diamètre moyen des pores. Si l'on considère la figure dans son ensemble, on constate que la capacité semble augmenter de manière très importante à mesure que le diamètre moyen des pores augmente, ce qui rejoint de nombreuses observations faites dans la littérature^{5,11,49,54}. La capacité pour les pores dans le domaine de la mesopores semble quant à elle tendre vers une constante, de l'ordre de $10 \mu\text{F.cm}^{-2}$, ce qui est en accord avec les valeurs précédemment rapportées dans la littérature³⁴.

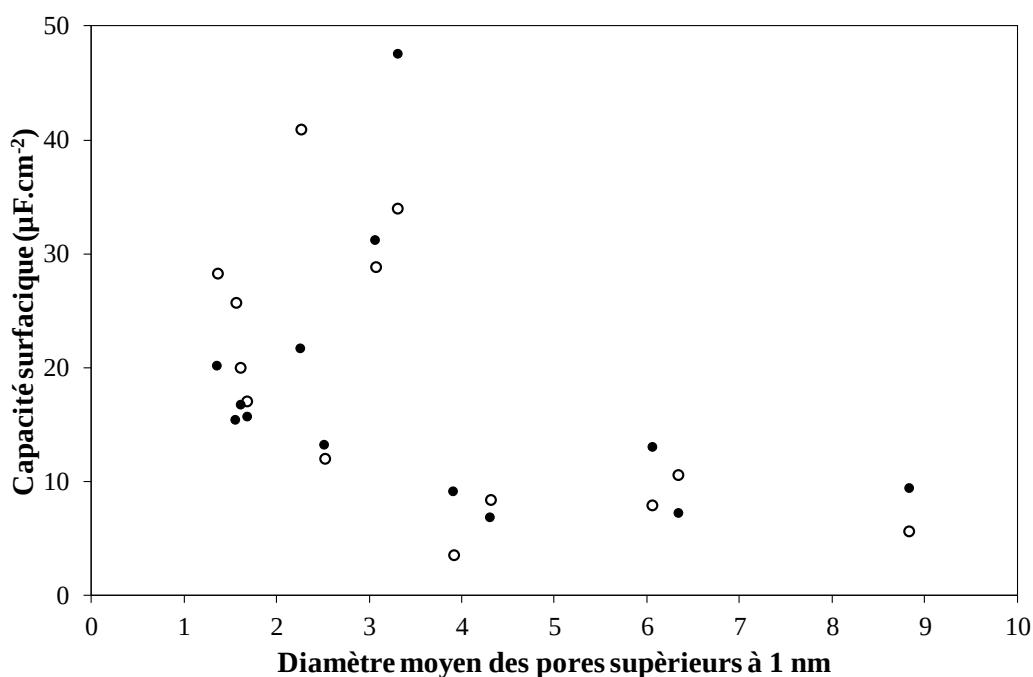


Figure 30 : Evolution de la capacité surfacique en fonction du diamètre moyen des pores en milieu aqueux (ronds vides) et en milieu organique (ronds pleins).

Nous avons néanmoins cherché à déterminer plus finement la contribution de chacune de ces populations de pores, ce qui est présenté sur la figure 31, en montrant l'évolution du rapport entre la capacité mesurée et la surface mésoporeuse, et le rapport entre la surface microporeuse accessible et la surface mésoporeuse. L'objectif est de chercher à déterminer la contribution de chacun des domaines de la porosité, à l'image de la figure 23.

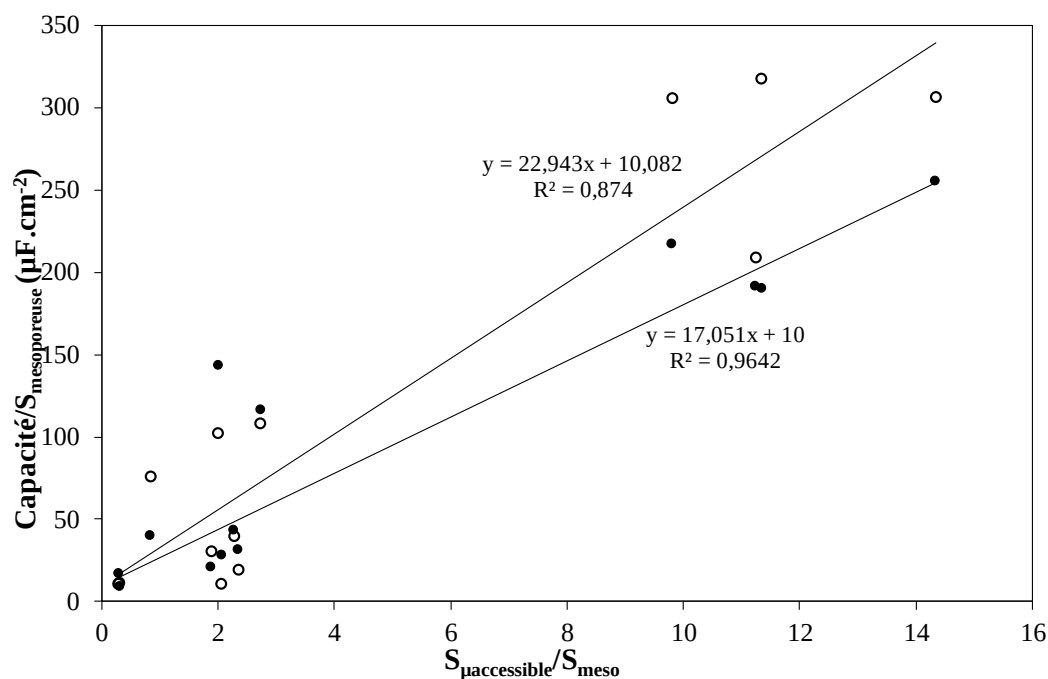


Figure 31 : Evolution du rapport entre la capacité sur la surface mésoporeuse et le rapport entre la surface microporeuse accessible et la surface mésoporeuse.

Comme dans le cas de la figure 23, la contribution des mésopores est donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite. On peut donc ainsi constater que le milieu n'a que peu d'influence sur la capacité des mésopores, qui est dans les deux cas de l'ordre de 10 $\mu\text{F.cm}^{-2}$, un résultat qui semble assez intuitif car les mésopores présentent un diamètre suffisant pour être pleinement accessibles à l'électrolyte. Dans le cas de la capacité microporeuse, nous constatons que celle-ci présente une valeur moyenne de l'ordre de 17 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ en milieu organique contre 23 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ dans le cas de notre étude en milieu aqueux. L'origine peut être rapprochée de certains faits que nous avons présentés précédemment, comme par exemple un diamètre des ions plus important.

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux performances des différents carbones activés, fournis par le CIRIMAT, et avons tenté d'établir des corrélations entre les performances de ceux-ci et leurs structures. Nous les avons pour cela étudiés dans différents milieux, l'un étant acide et l'autre organique. Nos carbones présentaient des porosités allant de la microporosité à la mésoporosité avec des distributions plus ou moins larges. Nous avons ainsi pu observer que les performances dépendaient dans un premier temps du milieu d'étude, avec des capacités en général plus importantes en milieu acide, mais aussi de la morphologie de ceux-ci. En effet, le mode de stockage des charges sur un carbone activé est principalement capacitif. Il pouvait donc sembler intuitif que les carbones présentant les plus grandes surfaces spécifiques présentent aussi les meilleures performances. Au cours de cette étude, nous nous sommes rendu compte que si cette surface spécifique avait un réel impact, les performances idéalement attendues n'étaient jamais atteintes. Nous avons ainsi constaté qu'en dessous d'un certain diamètre, les pores n'étaient plus accessibles.

Passé un certain diamètre, que nous estimons aux environs de 2,3 nm, l'écart entre la surface spécifique et la surface accessible diminue, sans pour autant devenir nulle quand les pores deviennent très ouverts, ce qui traduit une dépendance de cette accessibilité à d'autres paramètres pour le moment mal élucidés.

Dans le chapitre suivant, nous nous pencherons sur le devenir de ces carbones après une étape de greffage visant à ajouter une contribution faradique à la contribution capacitive du carbone.

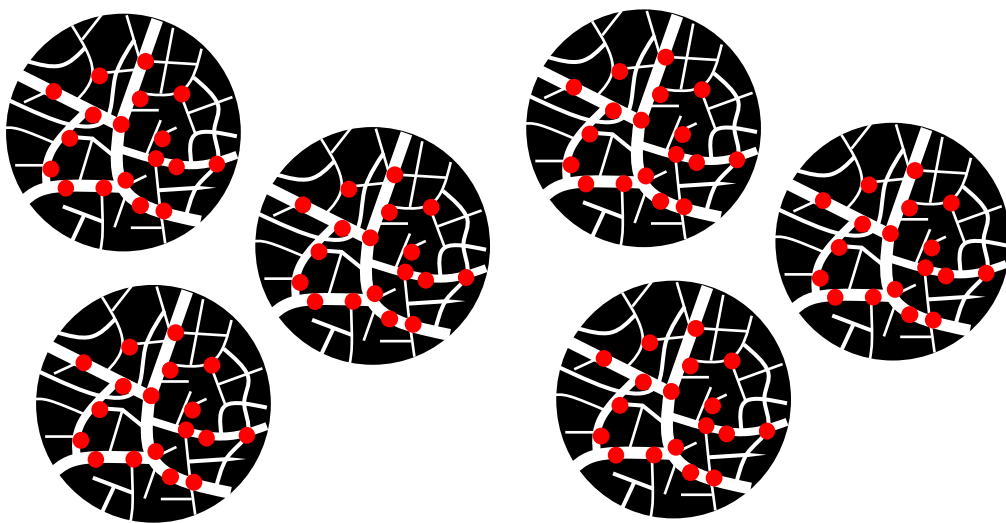
BIBLIOGRAPHIE

- (1) Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F. Relationship between the Nanoporous Texture of Activated Carbons and Their Capacitance Properties in Different Electrolytes. *Carbon Energy Storage Environ. Prot.* 2006, *44*, 2498–2507.
- (2) Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 2520–2531.
- (3) Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Adv. Mater.* 2014, *26*, 2219–2251.
- (4) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, *58*, 1189–1206.
- (5) Simon, P.; Burke, A. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *Electrochem.Soc.Interface*, 2008, 38–44.
- (6) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat Mater* 2008, *7*, 845–854.
- (7) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.; Everett, D.; Haynes, J.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.; Unger, K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1994, *66*, 1739–1758.
- (8) Bleda-Martínez, M. J.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Chemical and Electrochemical Characterization of Porous Carbon Materials. *Carbon* 2006, *44*, 2642–2651.
- (9) Gamby, J.; Taberna, P. .; Simon, P.; Fauvarque, J. .; Chesneau, M. Studies and Characterisations of Various Activated Carbons Used for Carbon/carbon Supercapacitors. *J. Power Sources* 2001, *101*, 109–116.
- (10) Chmiola, J.; Yushin, G.; Dash, R.; Gogotsi, Y. Effect of Pore Size and Surface Area of Carbide Derived Carbons on Specific Capacitance. *J. Power Sources* 2006, *158*, 765–772.
- (11) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* 2006, *313*, 1760–1763.
- (12) Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; M. Oh, S.; Bum Kim, K. Synthesis of a New Mesoporous Carbon and Its Application to Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Chem. Commun.* 1999, 2177–2178.
- (13) Fernández, J. A.; Morishita, T.; Toyoda, M.; Inagaki, M.; Stoeckli, F.; Centeno, T. A. Performance of Mesoporous Carbons Derived from Poly(vinyl Alcohol) in Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* 2008, *175*, 675–679.
- (14) Joo, S. H.; Jun, S.; Ryoo, R. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieves CMK-1. *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, *44–45*, 153–158.
- (15) Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 10712–10713.
- (16) Ryoo, R.; Joo, S.; Jun, S.; Tsubakiyama, T.; Terasaki, O. Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieves by Templated Synthesis: The Structural Varieties. *Stud Surf Sci Catal* 2001, *135*, 150–158.
- (17) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* 1999, *103*, 7743–7746.
- (18) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* 1999, *103*, 7743–7746.

- (19) Guo, B.; Wang, X.; Fulvio, P. F.; Chi, M.; Mahurin, S. M.; Sun, X.-G.; Dai, S. Soft-Templated Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube Composites for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2011, 23, 4661–4666.
- (20) Wang, X.; Lee, J. S.; Tsouris, C.; DePaoli, D. W.; Dai, S. Preparation of Activated Mesoporous Carbons for Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 4602–4608.
- (21) Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F. Electrochemical Energy Storage in Ordered Porous Carbon Materials. *Carbon* 2005, 43, 1293–1302.
- (22) Salitra, G.; Soffer, A.; Eliad, L.; Cohen, Y.; Aurbach, D. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2486–2493.
- (23) Eliad, L.; Pollak, E.; Levy, N.; Salitra, G.; Soffer, A.; Aurbach, D. Assessing Optimal Pore-to-Ion Size Relations in the Design of Porous Poly(vinylidene Chloride) Carbons for EDL Capacitors. *Appl. Phys. A* 2005, 82, 607–613.
- (24) Thommes Matthias; Kaneko Katsumi; Neimark Alexander V.; Olivier James P.; Rodriguez-Reinoso Francisco; Rouquerol Jean; Sing Kenneth S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051.
- (25) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS AND POWDERS: SURFACE AREA, PORE SIZE AND DENSITY.*
- (26) Thommes, M.; Cychosz, K. A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. *Adsorption* 2014, 20, 233–250.
- (27) Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Charact. Porous Mater. Angstroms Millim. Collect. Sel. Pap. Present. 6th Int. Workshop CPM-6 April 30 – May 2nd 2012 Delray Beach FL USA Co-Spons. Quantachrome Instrum.* 2013, 437, 3–32.
- (28) Kawase, T.; Yoshitake, H. Cathodes Comprising Li₂MnSiO₄ Nanoparticles Dispersed in the Mesoporous Carbon Frameworks, CMK-3 and CMK-8. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 155, 99–105.
- (29) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ryoo, R.; Joo, S. H. Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 7960–7968.
- (30) Lezanska, M.; Wloch, J.; Szymański, G.; Szpakowska, I.; Kornatowski, J. Properties of CMK-8 Carbon Replicas Obtained from KIT-6 and Pyrrole at Various Contents of Ferric Catalyst. *Carbon Catal. CarboCat-III Symp. Berl. Ger. 2008* 2010, 150, 77–83.
- (31) Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 1294–1301.
- (32) Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V. Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 520–524.
- (33) Xu, F.; Cai, R.; Zeng, Q.; Zou, C.; Wu, D.; Li, F.; Lu, X.; Liang, Y.; Fu, R. Fast Ion Transport and High Capacitance of Polystyrene-Based Hierarchical Porous Carbon Electrode Material for Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 1970–1976.
- (34) Zhou, H.; Zhu, S.; Hibino, M.; Honma, I. Electrochemical Capacitance of Self-Ordered Mesoporous Carbon. *J. Power Sources* 2003, 122, 219–223.
- (35) Fuertes, A. B.; Lota, G.; Centeno, T. A.; Frackowiak, E. Templated Mesoporous Carbons for Supercapacitor Application. *Electrochimica Acta* 2005, 50, 2799–2805.
- (36) Qu, D.; Shi, H. Studies of Activated Carbons Used in Double-Layer Capacitors. *J. Power Sources* 1998, 74, 99–107.
- (37) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* 2006, 157, 11–27.

- (38) Shi, H. Activated Carbons and Double Layer Capacitance. *Electrochimica Acta* 1996, 41, 1633–1639.
- (39) Endo, M.; Maeda, T.; Takeda, T.; Kim, Y. J.; Koshiba, K.; Hara, H.; Dresselhaus, M. S. Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, A910–A914.
- (40) Eliad, L.; Salitra, G.; Soffer, A.; Aurbach, D. Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6880–6887.
- (41) Eliad, L.; Salitra, G.; Soffer, A.; Aurbach, D. Proton-Selective Environment in the Pores of Activated Molecular Sieving Carbon Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 10128–10134.
- (42) Hsieh, C.-T.; Teng, H. Influence of Oxygen Treatment on Electric Double-Layer Capacitance of Activated Carbon Fabrics. *Carbon* 2002, 40, 667–674.
- (43) Nian, Y.-R.; Teng, H. Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A1008–A1014.
- (44) Milczarek, G.; Ciszewski, A.; Stepniak, I. Oxygen-Doped Activated Carbon Fiber Cloth as Electrode Material for Electrochemical Capacitor. *J. Power Sources* 2011, 196, 7882–7885.
- (45) Ren, T.-Z.; Liu, L.; Zhang, Y.; Yuan, Z.-Y. Nitric Acid Oxidation of Ordered Mesoporous Carbons for Use in Electrochemical Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* 2013, 17, 2223–2233.
- (46) Tanaka, S.; Fujimoto, H.; Denayer, J. F. M.; Miyamoto, M.; Oumi, Y.; Miyake, Y. Surface Modification of Soft-Templated Ordered Mesoporous Carbon for Electrochemical Supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 217, 141–149.
- (47) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat Mater* 2008, 7, 845–854.
- (48) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4303–4418.
- (49) Balducci, A.; Dugas, R.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Plée, D.; Mastragostino, M.; Passerini, S. High Temperature Carbon–carbon Supercapacitor Using Ionic Liquid as Electrolyte. *IBA – HBC 2006 Selected Pap. Int. BATTERY Assoc. HAWAII BATTERY Conf. 2006 Waikoloa Hawaii USA 9-12 January 2006* 2007, 165, 922–927.
- (50) Arbizzani, C.; Bisio, M.; Cericola, D.; Lazzari, M.; Soavi, F.; Mastragostino, M. Safe, High-Energy Supercapacitors Based on Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes. *J. Power Sources* 2008, 185, 1575–1579.
- (51) Cagniant, D.; Gruber, R.; Boudou, J. P.; Bilem, C.; Bimer, J.; Salbut, P. D. Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energy Fuels* 1998, 12, 672–681.
- (52) Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H. Amination and Ammoxidation of Activated Carbons. *Carbon* 1994, 32, 1507–1516.
- (53) Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-Layer Theory. *Angew. Chem.* 2008, 120, 3440–3443.
- (54) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 2730–2731.

Chapitre II : Modification de carbones activés pour le stockage de l'énergie électrique



I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux performances de différents carbones activés afin d'établir des corrélations entre la structure de ces carbones et leurs performances électrochimiques. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux performances des carbones après modification chimique.

Parallèlement au développement des condensateurs à double couche électrochimique, une nouvelle stratégie consiste à introduire à la surface du matériau capacitif des fonctions redox qui sont le lieu d'échanges électroniques entre la solution et la surface (Figure 1). La production de réactions faradiques à la surface du matériau est à l'origine d'une capacité qui dépend de la tension appliquée et qui s'ajoute à la capacité de la double couche électrochimique : on parle alors de supercondensateurs redox. L'introduction de sites redox peut correspondre à la présence d'hétéroatomes dans la structure du carbone, à l'électroactivité faradique d'un film polymère conducteur ou au greffage d'une fonctionnalité chimique appropriée.

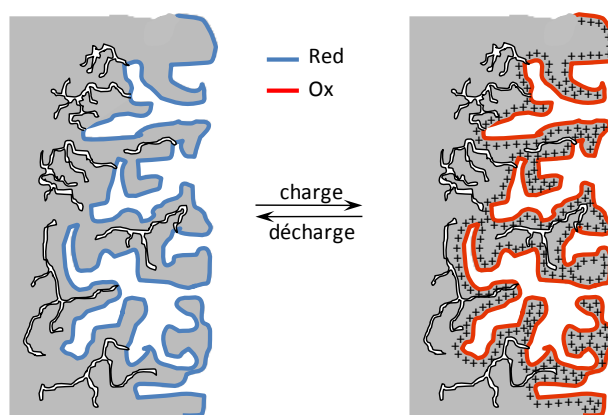


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un supercondensateur redox.

L'insertion d'hétéroatomes peut se faire en sélectionnant un précurseur possédant une forte proportion de l'élément que l'on souhaite introduire, comme par exemple le soufre, le phosphore, l'azote, l'oxygène ou encore le bore¹⁻³. L'enrichissement en hétéroéléments peut également être réalisé au cours de la phase d'activation du carbone, en utilisant un agent activant

riche en élément à introduire, comme par exemple de l'ammoniaque, du peroxyde d'hydrogène, de la vapeur d'eau ou encore du dioxyde de carbone⁴⁻⁷. Enfin, un traitement chimique postérieur à la synthèse du carbone activé peut être réalisé, par exemple avec de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène ou encore de l'acide hydroborique⁴⁻⁷. Ceci a pour objectif de créer à la surface du carbone ainsi traité des fonctions de surfaces comme illustrées à la figure 2⁸⁻¹⁰. Ces fonctions n'ajoutent en général pas de système redox bien définis, mais ajoutent une contribution de type pseudocapacitif à la contribution purement capacitive du carbone activé, ce qui se traduit par une augmentation globale du courant sur la plage de potentiel étudiée^{1,11}.

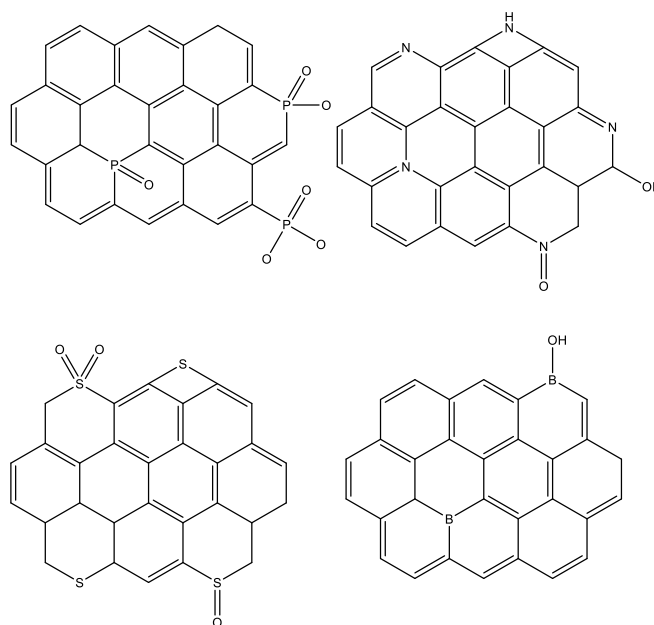


Figure 2 : Exemples de dopages par le phosphore, l'azote, le soufre et le bore

Cependant, il est à noter que la création de ces fonctions peut conduire à la réduction de la surface spécifique du carbone activé ainsi modifié, ce qui peut se révéler dommageable. De plus, ces fonctions peuvent catalyser des réactions de décomposition de l'électrolyte, ce qui se traduit par une diminution de la plage de potentiel exploitable et donc de la puissance des dispositifs obtenus^{4,12,13}. Grâce à ce type de modification, il a été possible d'atteindre des capacités de l'ordre de 200 à 300 F.g⁻¹^{1,11}.

Depuis le milieu des années 1990, une des stratégies proposées consiste à introduire sur la surface du matériau une molécule électroactive qui participe au stockage de la charge électrique^{2,3}. De cette façon, le matériau et le groupe redox immobilisé en surface fonctionnent en tandem pour améliorer les performances du dispositif. Le stockage de la charge est obtenu à la fois par accumulation d'ions à la surface (selon un processus purement capacitif) et par oxydation ou réduction d'un groupement électroactif attaché à la surface. Les performances de ces supercondensateurs redox dépendent donc directement de l'efficacité de l'étape de greffage et du choix du couple redox introduit^{4,5}.

Les molécules peuvent être physisorbées par simple imprégnation du carbone, ou greffées de manière covalente. Ainsi, le 2-nitro-1-naphtol a été physisorbé sur un carbone activé. Après imprégnation du carbone poreux, le 2-nitro-1-naphtol a été réduit en aminonaphtol, puis en 1,2-naphtoquinone, stable dans H_2SO_4 utilisé comme électrolyte. Cette modification permet d'augmenter la capacité de stockage du carbone de 35 mAh.g^{-1} , mais présente une chute de capacité de 20 % sur les 1000 premiers cycles¹⁴. On peut aussi citer l'exemple de la 1,4,9,10-anthracènetetraone. Cette étude rapporte à nouveau une importante perte de capacité après 1000 cycles, mais le gain apporté par les molécules reste appréciable puisqu'il permet de doubler la capacité de stockage du matériau¹⁵.

Afin de profiter de la contribution faradique des molécules, tout en conservant une bonne stabilité au cours du cyclage, il est nécessaire de créer des liaisons covalentes entre la surface de l'électrode et le motif d'intérêt. Nous nous intéresserons tout particulièrement à l'immobilisation de motif par réduction de sels de diazonium, car cette méthode permet l'obtention de couches robustes, résistant bien aux contraintes mécaniques et aux solvants organiques¹⁶. La réduction des cations diazoniums formés (figure 3) peut être effectuée aussi bien par voie électrochimique¹⁷ que par voie spontanée¹⁸ sur des substrats métalliques¹⁹, semi-conducteurs²⁰ ou carbonés²¹.

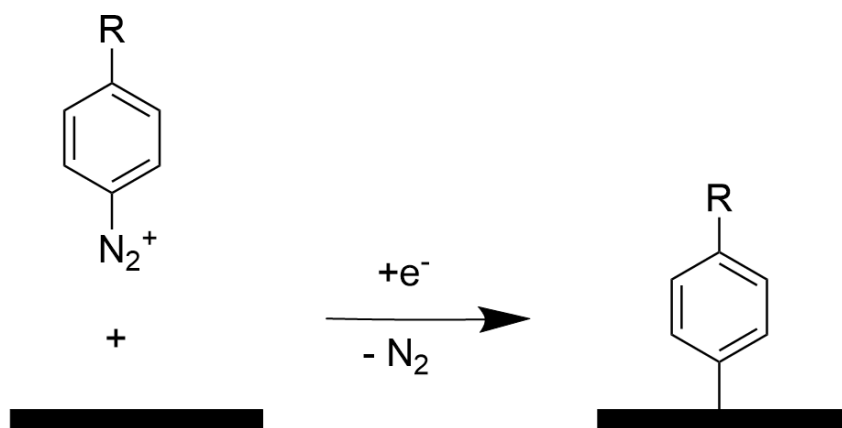


Figure 3 : Schéma du principe du greffage par réduction d'un cation diazonium

Les sels de diazonium sont faciles à synthétiser et peuvent être générés *in situ* à partir d'une molécule comportant une amine aromatique²². En outre, il est possible de contrôler la quantité de molécules greffées en variant les conditions expérimentales en solution²³. Cette méthode a été utilisée pour fonctionnaliser des carbones activés afin de réaliser des électrodes de supercondensateurs²⁴⁻²⁶, permettant ainsi d'augmenter la capacité de stockage de l'ordre de 40 à 50 %. Cependant le greffage de molécules à la surface du carbone présente certains inconvénients, le plus important étant la diminution de la surface spécifique du carbone activé au cours du greffage, qui peut, dans certain cas, être très importante^{23,27}. Cette chute de la surface spécifique peut produire, une perte notable de la capacité de double couche. Ce phénomène est particulièrement marqué sur les carbones présentant un fort taux de microporosité²⁸. Cette perte de surface spécifique peut même, dans le cas d'un dispositif fonctionnant en milieu organique, conduire à des performances plus faibles que celles de l'électrode native²⁹.

Une autre limitation de la stratégie du greffage est l'augmentation de la résistance du matériau. Cette augmentation de résistance s'accompagne d'une augmentation du temps nécessaire pour effectuer une charge complète efficace du dispositif²⁵.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons en détail l'impact du greffage sur la texture et les performances électrochimiques des différents carbones activés étudiés au cours du chapitre précédent. Nous chercherons à établir des corrélations entre greffage, texture et performances, pour rationaliser la sélection des carbones appropriés au greffage.

Les carbones seront modifiés par réaction avec le sel de diazonium de la 3,4 diméthoxyaniline qui est une forme protégée du 4-aminocatéchol (figure 4).

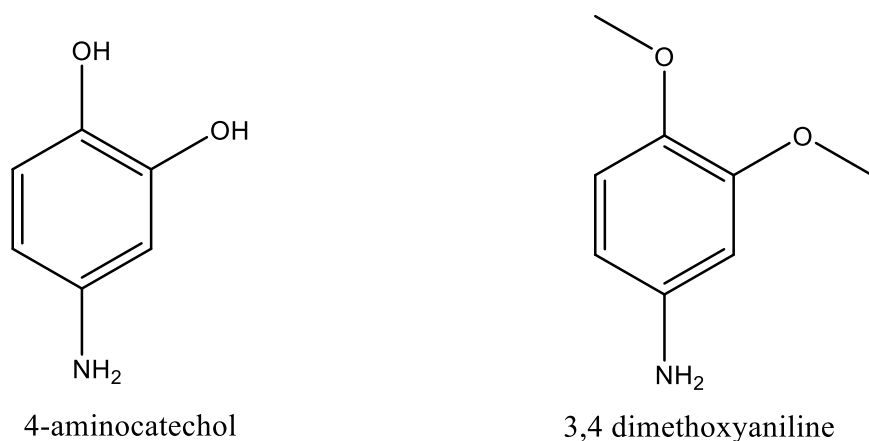


Figure 4 : 4-aminocatéchol (à gauche) et 3,4 diméthoxyaniline (à droite)

Le motif catéchol (dihydroxybenzène) présente l'avantage d'échanger deux électrons et deux protons pour une masse moléculaire faible, ce qui lui confère une grande capacité théorique, permettant à la fois de réduire la masse des dispositifs et d'augmenter leur densité de puissance. La capacité théorique du catéchol est égale à 1752 C.g^{-1} , comparée à la capacité spécifique des carbones activés usuels, comprise entre 100 et 150 C.g^{-1} .

II. Matériels et méthodes

A. Protocole de fonctionnalisation des carbones

Afin de comparer les performances des différents carbones modifiés et d'étudier l'impact du greffage sur leur texture, le greffage des carbones a été réalisé dans les mêmes conditions

expérimentales. Dans le protocole détaillé ci-après, les quantités sont données pour la modification de 400 mg de carbone.

La poudre de carbone est dispersée dans 50 mL d'un mélange eau/acétonitrile (rapport volumique de 1:1) et passée aux ultrasons durant 20 minutes. On ajoute ensuite 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone), 1,38 g de nitrite de sodium (3 équivalents par rapport à la 3,4-diméthoxyaniline) et 1 mL d'acide chlorhydrique à 37 %. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C pendant 24 heures. Après réaction, le produit carboné est filtré sur une membrane Téflon (Sartorius Stedim, diamètre de pores 0,2 μm), puis lavé avec successivement 100 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1:1), 100 mL de DMF, 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone, avant d'être séché à 80°C durant 24 heures.

B. Préparation et activation des électrodes

Les électrodes sont conçues à partir d'encre dont la formulation a été décrite au chapitre précédent, puis étudiées dans des cellules EL-Cell à trois électrodes dans H_2SO_4 1 M utilisé comme électrolyte, correspondant aux mêmes conditions que pour l'étude des carbones non modifiés.

Avant d'étudier les performances des électrodes, il est nécessaire de déprotéger les motifs diméthoxybenzène introduits pour restaurer le signal des unités catéchols. Cette étape d'initialisation de l'électrode consiste en une déprotection électrochimique par coupure oxydante des liaisons éther réalisée par simple cyclage dans le milieu d'étude. A titre d'exemple, la figure 5 montre la déprotection d'une électrode de YP80F modifiée. On constate qu'au fur et à mesure du cyclage, des systèmes redox font leur apparition sur le voltammogramme cyclique. L'électrode est étudiée après déprotection complète et stabilisation du système électrochimique du catéchol.

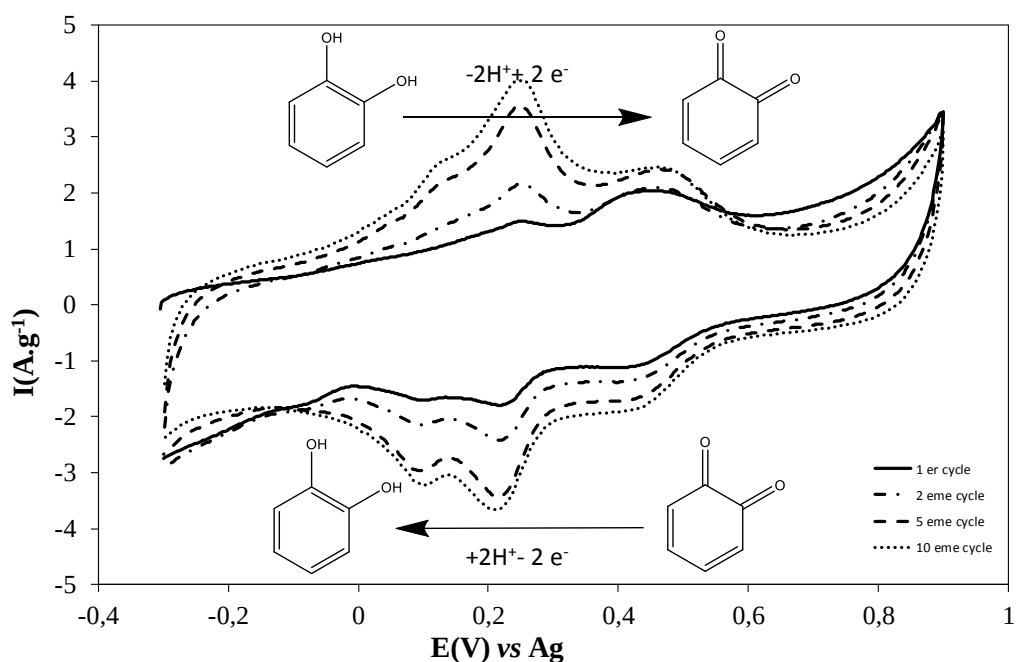


Figure 5 : Voltamperogrammes cycliques de la déprotection électrochimique du YP80F greffé par de la 3,4 dimethoxyaniline.

La charge spécifique totale est déterminée par intégration du voltammogramme cyclique enregistré à 2 mV.s^{-1} sur un domaine de potentiel de 0,7 ou 0,8 V selon le carbone étudié.

III. Etude de la modification chimique des carbones.

L'analyse chimique de la couche organique déposée lors de la modification des carbones est une étape cruciale dans la caractérisation des matériaux composites carbone-molécules, notamment pour la détermination du taux de greffage, qui est une donnée essentielle pour apprécier la contribution des molécules électroactives à la capacité spécifique totale du matériau carboné hybride. Selon la méthode employée pour déterminer la fraction massique de molécules introduites, différentes hypothèses de travail sont nécessaires et il est souvent difficile d'obtenir un bon accord entre les différents résultats. Dans le cadre de ce travail, des résultats obtenus par analyse élémentaire (AE), par analyse thermogravimétrique (ATG) et par électrochimie sont discutés et comparés. Aucune de ces techniques ne permet seule une bonne compréhension de la nature de la modification chimique des carbones, mais nous verrons comment la divergence

des résultats obtenus se révèle être très instructive. Dans ce paragraphe, nous traiterons les résultats relatifs à la nature de la modification chimique des carbones, sans aborder l'impact de la modification chimique sur les propriétés intrinsèques des carbones qui sera discuté en détail dans les paragraphes suivants.

Le tableau 1 présente l'ensemble des résultats obtenus après modification spontanée des carbones par le sel de diazonium de la 3,4 diméthoxyaniline généré *in situ*.

Tableau 1 : Composition en azote et oxygène, perte de masse par ATG et charge faradique des différents carbones. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux carbones bruts avant modification chimique.

Entrée	Carbone	Composition chimique déterminée par analyse élémentaire		Perte de masse déterminée par	Charge faradique
		O (% m) ^a	N (% m) ^a	ATG (%)	(C.g ⁻¹)
1	YP50F	9,75±0,06 (1,68±0,03)	2,95±0,05 (0,00±0,00)	17,80	83
2	YP80F	13,25±0,28 1,81±0,03	3,55±0,02 0,04±0,07	14,66	88
3	Norit S-50	9,93±0,74 2,07±0,05	2,60±0,02 0,48±0,01	20,00	83.1
4	ACS μ porous	12,49±0,06 1,53±0,05	3,21±0,03 0,00±0,00	27,77	86.9
5	MAST 125-250	12,61±0,15 3,16±0,05	3,52±0,01 0,85±0,03	14,83	76.9
6	MAST 250-500	10,70±0,38 3,82±0,11	2,77±0,02 0,46±0,02	13,97	42.9
7	ACS mesoporous	8,00±1,03 4,80±1,49	1,37±0,05 0,00±0,00	9,60	28,9
8	C-450	8,78±1,22 1,64±0,04	1,59±0,03 0,00±0,00	10,92	20.3
9	C-110	2,33±0,03 1,87±0,65	0,81±0,01 0,00±0,00	10,79	34.4
10	CMK-8	8,64±0,09 1,58±0,05	1,17±0,04 0,00±0,00	15,00	50.8
11	CMK-3	11,45±0,62 2,19±0,19	1,38±0,01 0,00±0,00	13,40	57
12	C-25	13,07±0,20 8,51±0,58	1,60±0,02 0,00±0,00	6,96	45
13	C-50	15,09±0,31 7,31±0,43	1,50±0,02 0,00±0,00	7,15	65

^a Moyenne sur 3 mesures

A. Etude des matériaux composites carbone-molécules par analyse élémentaire

La modification chimique des carbones est étudiée par analyse élémentaire de l'oxygène et de l'azote, en accord avec la présence de ces éléments dans la molécule. Le tableau 1 montre les fractions massiques en oxygène et en azote moyennées sur trois mesures et les résultats entre parenthèses correspondent aux carbones bruts avant modification chimique. Pour chaque échantillon, un taux d'azote significatif est obtenu après greffage, en accord avec de très nombreux travaux dans la littérature^{18,30}. En effet, la réaction spontanée des sels de diazonium sur le carbone peut suivre deux mécanismes différents selon qu'il y ait dédiazotation ou non du sel de diazonium. Le carbone peut être modifié soit par attaque radicalaire du radical aryle obtenu par dédiazotation homolytique du sel de diazonium, soit par addition électrophile du diazonium à la surface du carbone³¹. La présence d'azote dans la couche organique déposée à la surface du carbone peut ainsi correspondre aux molécules liées à la surface par des ponts azo³², ou provenir de l'amine de départ, correspondant à une réaction de diazotation incomplète de la 3,4 diméthoxyaniline.

La figure 6 présente les variations de la teneur en azote en fonction du diamètre moyen des pores pour l'ensemble des carbones étudiés. La figure en insert montre l'évolution du rapport entre les fractions massiques d'azote et d'oxygène. Il est remarquable de constater une forte augmentation du taux d'azote lorsque le diamètre des pores devient inférieur à 2 nm. Cette augmentation peut être le résultat d'une différence de réactivité des carbones à mesure que le matériau est plus finement divisé. En effet, une plus grande densité de défauts de structure, concentrés à l'entrée des pores dans le carbone, peut avoir un impact sur le mécanisme du greffage en faveur de l'addition électrophile³³. Parallèlement, le rapport entre les taux d'azote et d'oxygène augmente lorsque le diamètre des pores diminue et se rapproche d'un rapport 1:2, correspondant à la situation où toutes les molécules seraient liées par un pont azo. Il est à noter

que les croix sur la figure en insert correspondent aux cas des carbones ACS mesoporeux et C25 qui contiennent une forte teneur en oxygène avant modification.

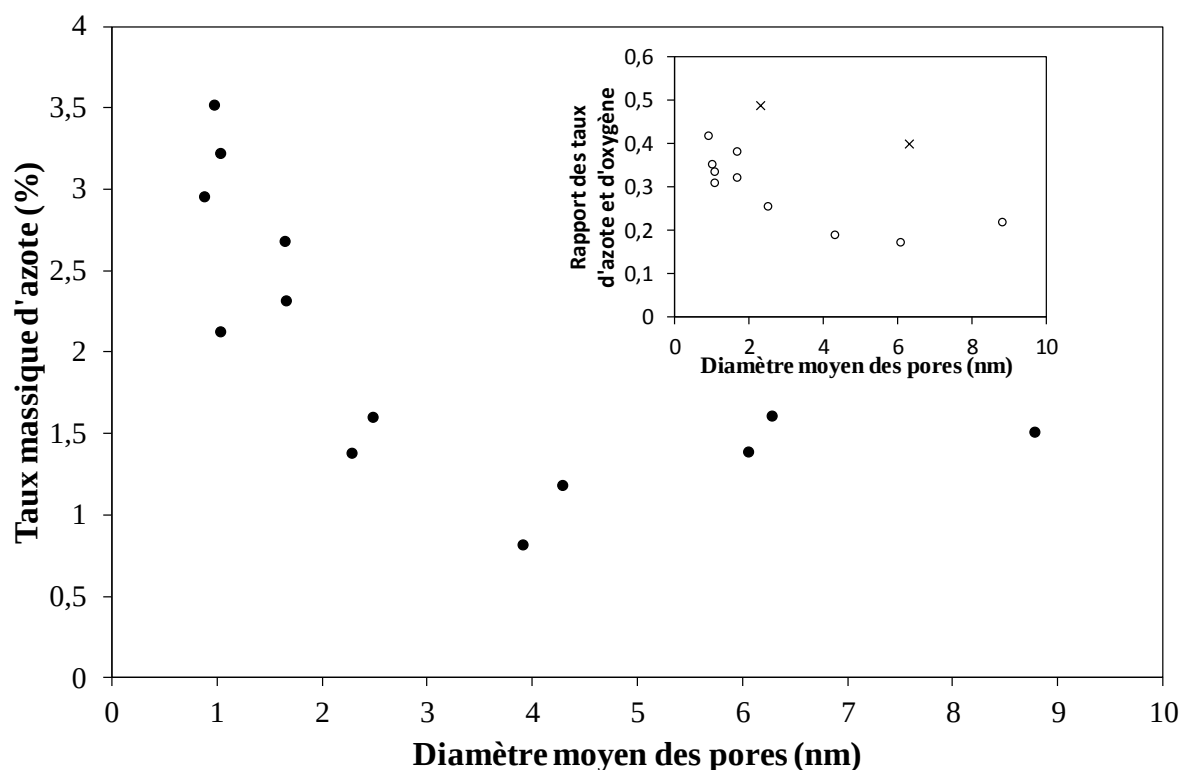


Figure 6 : Evolution du taux massique d'azote en fonction du diamètre moyen des pores. En insert, l'évolution du rapport entre les taux d'azote et d'oxygène en fonction du diamètre moyen des pores

Cependant, les résultats obtenus par analyse élémentaire doivent être discutés avec toute la prudence requise et ne permettent pas de déterminer un taux de greffage sans une bonne compréhension du mécanisme de greffage. Les carbones natifs contiennent dans leur structure des hétéroéléments, tel que l'oxygène (Tableau 1), susceptibles de participer au greffage et dont la teneur finale dans le matériau composite carbone-molécules est impossible à déterminer avec précision³⁴. Toutefois, les données de l'analyse élémentaire, et en particulier les teneurs en azote, montrent qu'il existe une corrélation entre la composition chimique de la couche organique déposée et la texture des carbones.

B. Etude des matériaux composites carbone-molécules par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les matériaux composites ont également été étudiés par ATG. En pratique, un échantillon de 5 à 10 mg est maintenu à 100 °C sous argon pendant 20 minutes, puis la température est augmentée jusqu'à 1000 °C à la vitesse de 10 °C.min⁻¹. Un logiciel enregistre les variations de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette technique, comme l'analyse élémentaire, est destructive et permet l'analyse d'un échantillon dans l'ensemble de son volume. Après modification chimique, les matériaux composites préparés ont montré des pertes de masse sur un intervalle de température compris entre 250 et 500 °C, correspondant à la perte des molécules chimisorbées à la surface du carbone³⁵. Les valeurs rassemblées dans le tableau 1 correspondent aux pertes de masse déterminées à 700 °C après correction des pertes de masses résiduelles déduites des profils thermogravimétriques des carbones bruts non modifiés étudiés dans les mêmes conditions. La figure 7 présente les données ATG du tableau 1 en fonction du diamètre moyen des pores pour les carbones étudiés. La figure en insert montre les variations de la perte de masse en fonction de la surface BET. Malgré une légère dispersion des résultats pour les carbones mésoporeux, on observe une très nette augmentation de la perte de masse lorsque le matériau est divisé (i.e. lorsque le diamètre moyen des pores diminue et que la surface BET augmente). Cet effet est particulièrement marqué pour les carbones microporeux présentant une surface BET importante. Ce résultat montre qu'il existe une corrélation entre la quantité de matière introduite lors du greffage et la texture des carbones.

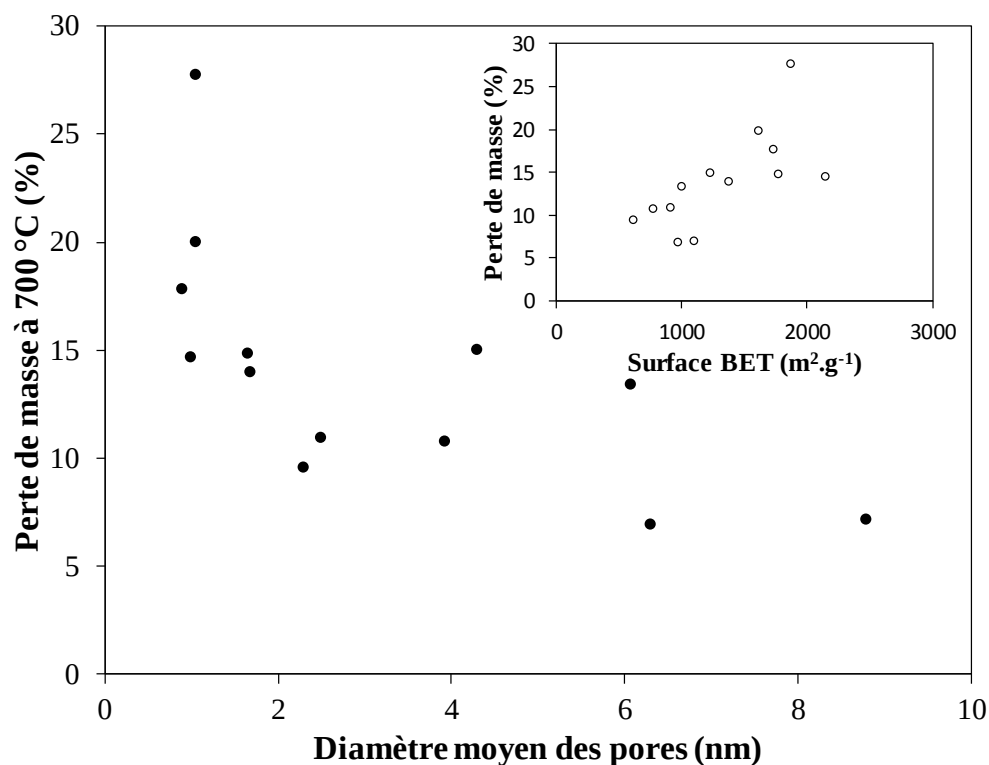


Figure 7 : Evolution de la perte de masse à 700 °C en fonction du diamètre moyen des pores. En insert, évolution de la perte de masse à 700 °C en fonction de la surface BET.

Dans la littérature, il est couramment admis que les molécules se greffent préférentiellement à l'entrée des pores, au niveau des défauts de la structure carbonée²³. Or la densité des pores est inversement proportionnelle à leur diamètre et les carbones présentent une densité de sites actifs pour le greffage d'autant plus importante que le matériau est divisé. En accord avec ces études, les pertes de masses les plus importantes sont obtenues pour les carbones microporeux ayant les surfaces BET les plus grandes.

C. Etude des matériaux composites carbone-molécules par électrochimie

Les matériaux composites ont également été étudiés par électrochimie après mise en forme des électrodes contenant le carbone, un agent de conduction et le liant dans des rapports massiques de 80 :10 :10. Dans la suite de ce travail, les courants et les charges électriques sont normalisés par rapport à la masse de matériau actif (sans l'agent de conduction et le liant). La charge

faradique stockée au niveau des molécules est calculée par intégration des voltammogrammes cycliques enregistrés à 2 mV.s^{-1} sur un intervalle de potentiel de 700 à 800 mV, dont les bornes sont ajustées en fonction du matériau composite pour permettre une bonne soustraction de la charge capacitive du carbone (figure 8).

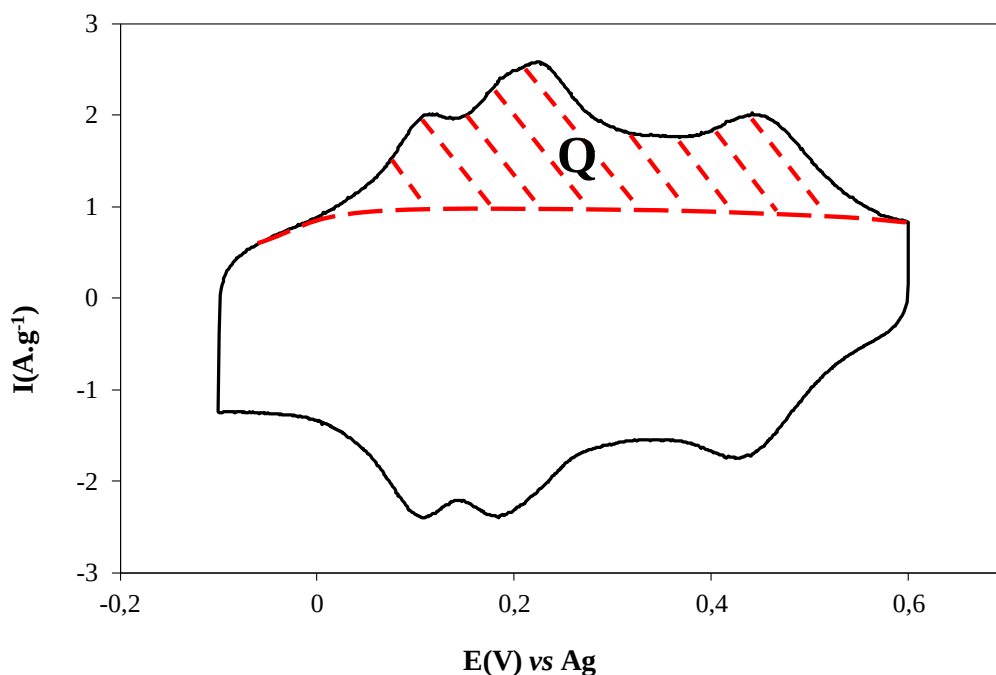


Figure 8 : Exemple de détermination de la contribution des molécules sur un carbone YP80F greffé.

La figure 9 montre l'évolution de la charge faradique en fonction du diamètre moyen des pores des différents carbones étudiés. Sachant que la perte de masse déterminée par ATG augmente à mesure que le diamètre des pores diminue, il est remarquable de constater que la charge stockée au niveau des molécules passe par un minimum pour une valeur du diamètre moyen des pores proche de 3 nm. Ce résultat suggère que l'efficacité faradique des molécules varie en fonction du diamètre des pores.

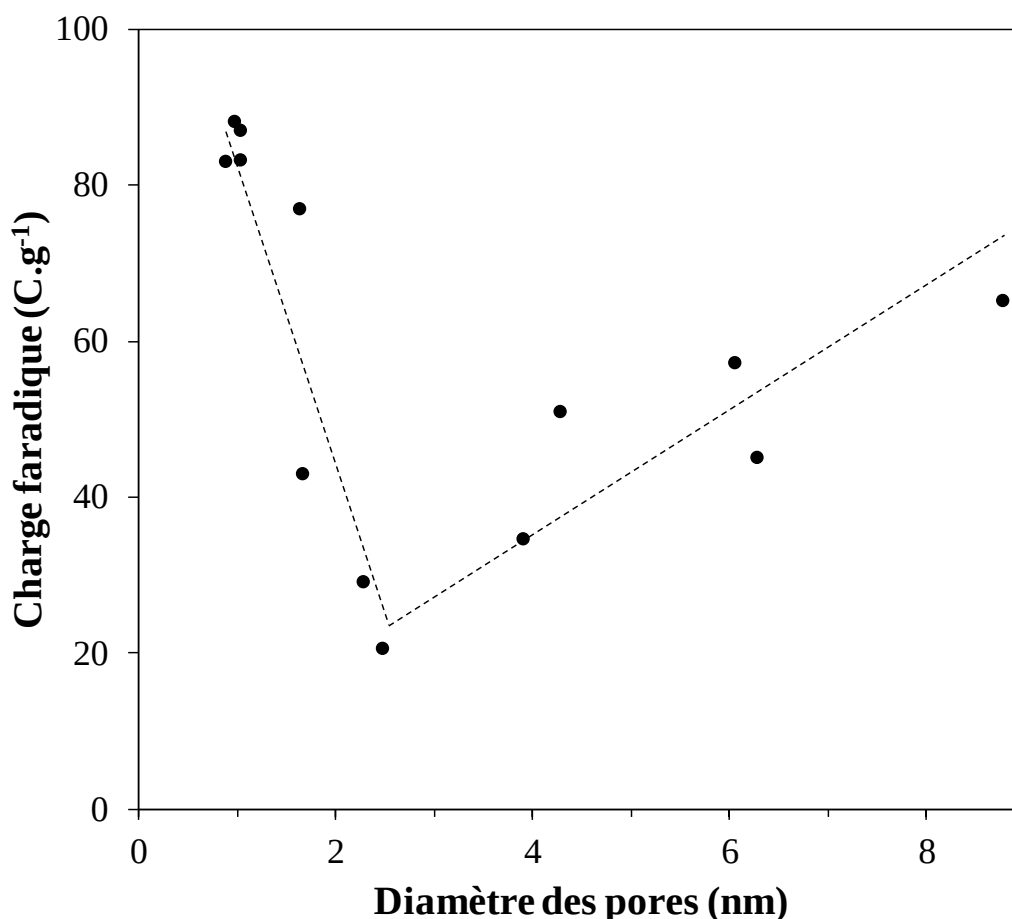


Figure 9 : Evolution de la charge faradique en fonction du diamètre moyen des pores

Par ailleurs, à partir de l'électroactivité bien connue des motifs catéchols, il est possible de calculer la fraction massique en molécules électroactives. La figure 10-A montre l'évolution du pourcentage massique de molécules électroactives en fonction du diamètre moyen des pores des carbones et la figure 10-B montre les variations du rapport entre ce pourcentage et la perte de masse déterminée par ATG. Ainsi, les résultats montrés à la figure 10-A peuvent s'identifier à un taux de greffage déterminé par électrochimie, tandis que ceux montrés à la figure 10-B correspondent à l'efficacité faradique des molécules introduites. Les résultats montrent clairement que pour l'ensemble des carbones modifiés, les fractions massiques en molécules déterminées par électrochimie sont très inférieures aux pertes de masse déterminées par ATG, en accord avec une efficacité faradique partielle des molécules. Le taux de molécules électroactives devient particulièrement faible lorsque les pores ont un diamètre moyen de 3 nm.

Dans le cas le plus défavorable, seulement 10 % des molécules sont électroactives, créant du même coup une masse "morte" qui réduit d'autant la capacité spécifique totale du matériau. L'effet du greffage sur la texture des carbones est discuté en détail dans le paragraphe suivant et ce résultat sera reconsidéré à la lumière des études d'adsorption/désorption d'argon.

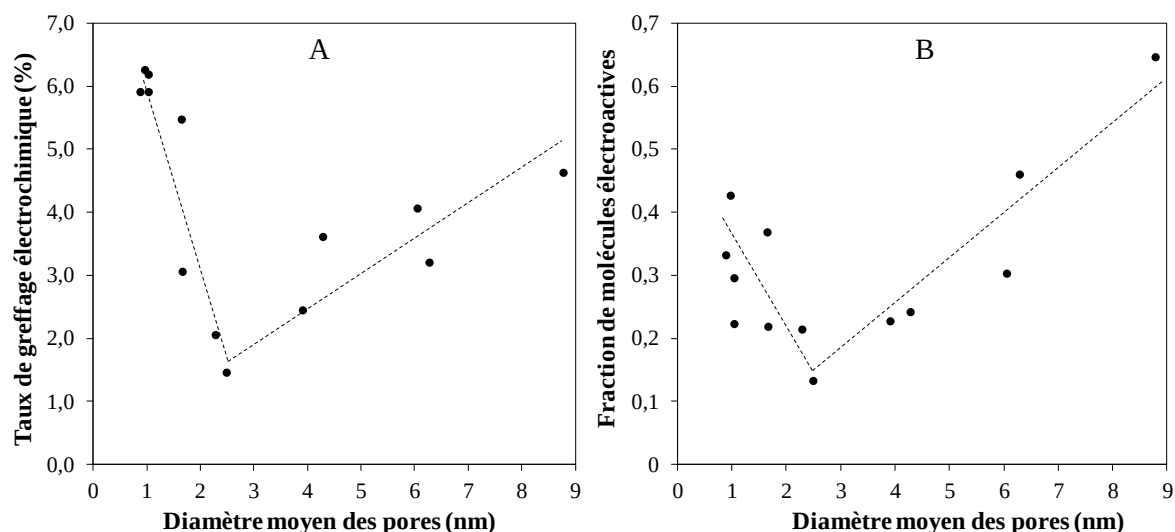


Figure 10 : Evolution du taux de greffage électrochimique (A) et de la fraction de molécules électroactives (B) en fonction du diamètre moyen des pores

D. Impact du greffage sur la texture des carbones.

Dans la plupart des cas, si la capacité spécifique totale des matériaux composites carbone-molécules obtenus après greffage est supérieure à la capacité des carbones non modifiés, le greffage de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telles que la capacité de double-couche et la résistance au transport des ions dans la microstructure du carbone²⁵. Les limitations de la stratégie du greffage sont essentiellement dues à l'impact du greffage sur la texture des carbones, conduisant à une diminution importante de la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte³⁶. Des efforts importants restent donc à faire pour rationaliser la sélection des carbones pour le greffage. L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'établir des corrélations entre la

texture et les performances électrochimiques des matériaux composites carbone-molécules pour que l'assemblage de ces éléments génériques hautement modulables soit optimal.

Les matériaux composites carbone-molécules préparés ont été étudiés par adsorption/désorption d'argon et l'impact du greffage sur la surface cumulée et sur la distribution de porosité a été étudié. La figure 11 montre les variations de la perte de surface spécifique après greffage en fonction du diamètre poreux moyen et la figure en insert présente la surface perdue en pourcentage, comparée à la surface initiale avant modification. Pour le cas des carbones mésoporeux (dont le diamètre moyen des pores est supérieur à 2 nm), la surface perdue représente approximativement 50 % de la surface BET initiale avant greffage. En revanche, les carbones deviennent plus sensibles au greffage à mesure que le diamètre des pores diminue. Pour le cas des carbones microporeux, la perte de surface après greffage représente plus de 80 % de la surface BET initiale.

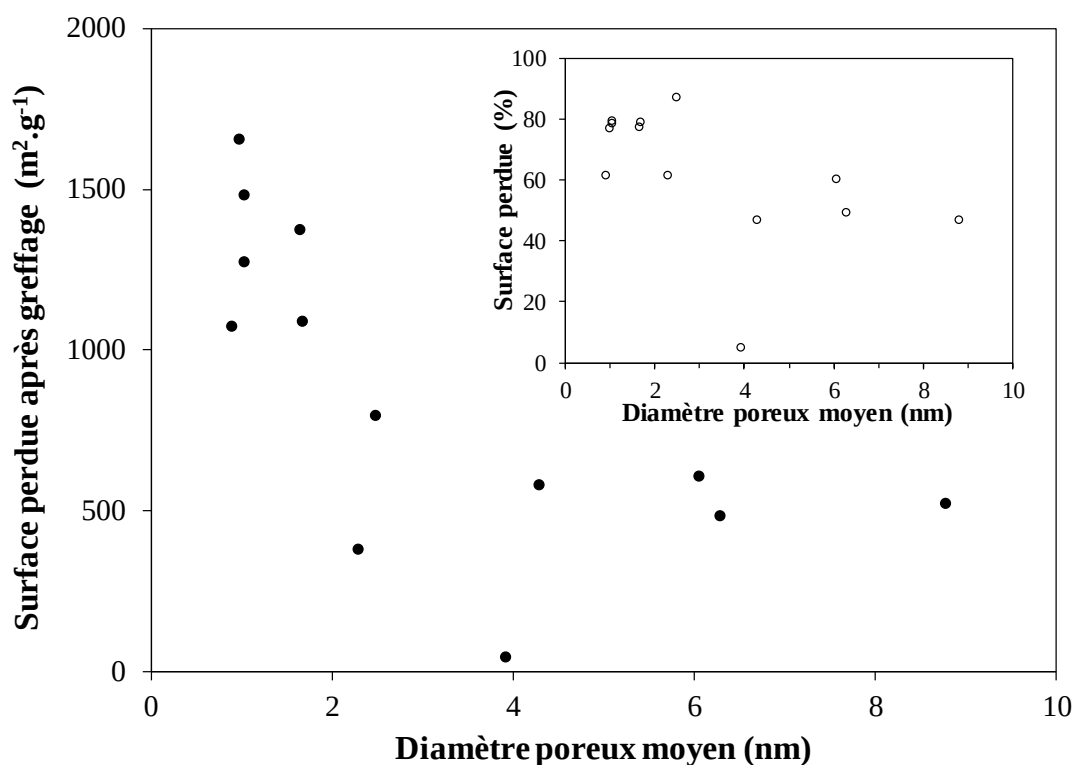


Figure 11: Perte de surface spécifique et taux de greffage en fonction du diamètre moyen des pores. En insert le taux de surface perdue

En outre, la figure 12 montre que la surface perdue est essentiellement constituée de la surface des micropores. La diminution importante de la surface interne des carbones est due à la grande réactivité des sels de diazonium qui conduit à un mauvais contrôle du greffage. En particulier, la microporosité, qui contribue efficacement au stockage capacitif de la charge, diminue rapidement en raison de l'accumulation des molécules greffées à l'entrée des pores, au niveau des défauts de la structure carbonée²³. Cet effet d'"étranglement" des micropores a été largement étudié dans la littérature et permet de rendre compte de la diminution rapide de la surface et du volume poreux dès les faibles taux de greffage²³.

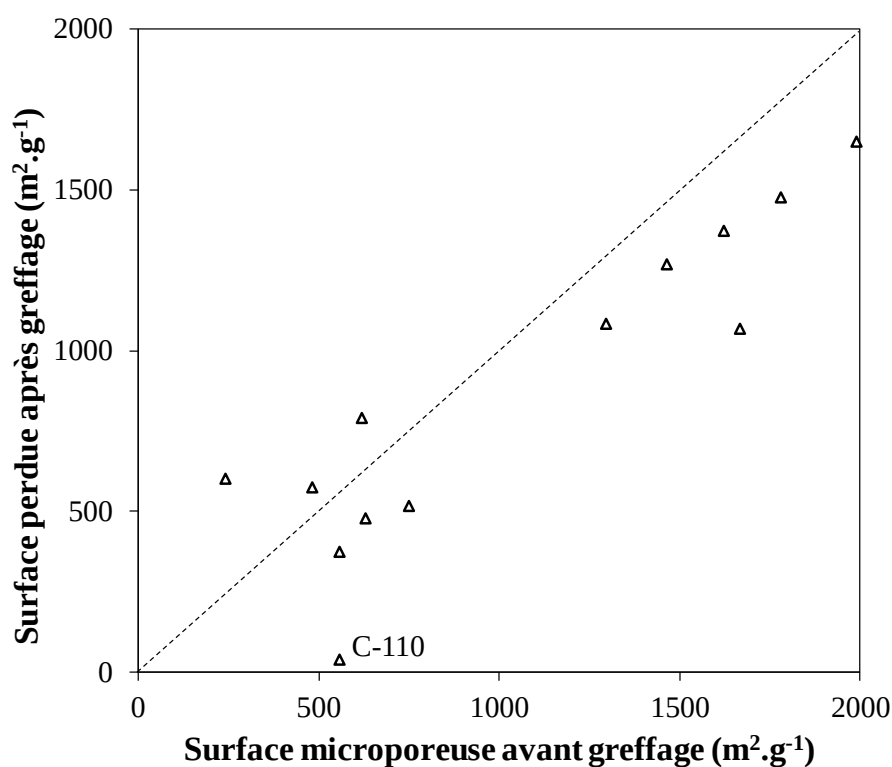


Figure 12 : Surface perdue après greffage en fonction de la surface microporeuse

Cependant, il est à noter que le carbone C110 a un comportement très différent des autres carbones étudiés. En effet, le C110 semble indifférent au greffage et sa surface spécifique ne diminue pratiquement pas après modification chimique. Pour comprendre ce résultat singulier, il faut étudier en détail l'allure des isothermes d'adsorption et de désorption et les distributions de porosité avant et après greffage (figure 13). Après modification chimique du C110, l'allure

des isothermes d'adsorption et de désorption montrent que le volume de gaz absorbé aux faibles pressions partielles d'argon diminue, correspondant à une diminution du volume microporeux, en accord avec les variations de la distribution de porosité dans le domaine des micropores. En revanche, dans la région des fortes pressions partielles d'argon, une boucle d'hystérésis très prononcée est observée après greffage, en accord avec la formation de mésopores. La distribution de porosité pour ce carbone confirme que la modification chimique s'accompagne de la formation de pores de diamètres compris entre 25 et 40 nm. Ce comportement singulier et remarquable suggère que l'accumulation des molécules a créé des espaces interstitiels supplémentaires.

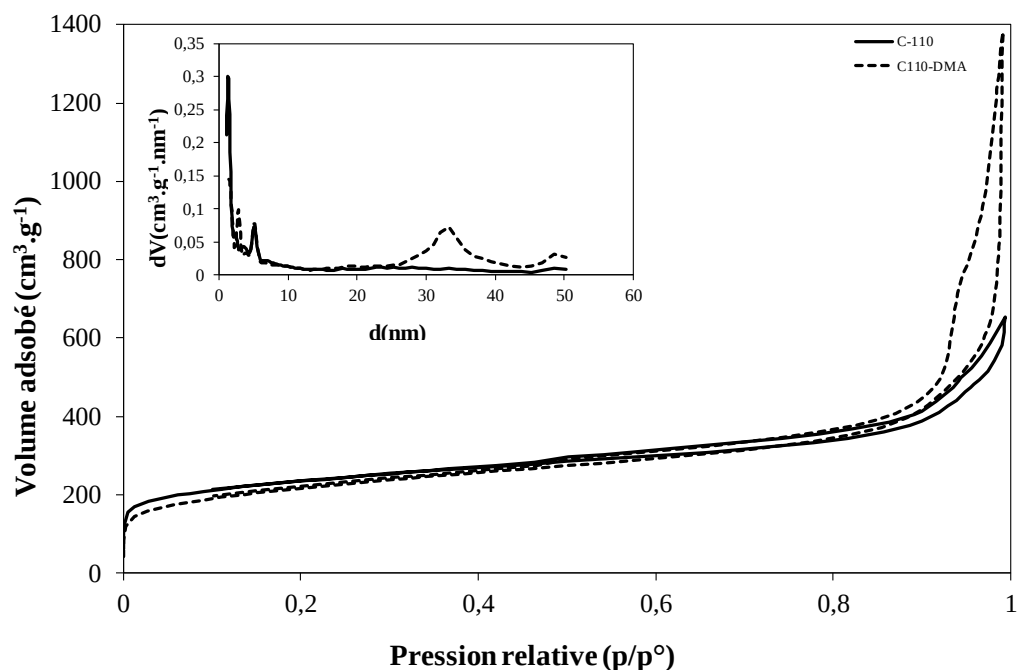


Figure 13 : Isothermes du C-110 avant (trait plein) et après (pointillés) modification. En insert sa distribution de porosité avant et après modification

Afin de mieux rendre compte du blocage de la microporosité lors du greffage des carbones, la figure 14 présente l'évolution de la surface BET des carbones avant et après greffage. Pour les carbones modifiés, une forte discontinuité dans l'évolution de la surface BET sépare le domaine de porosité étudié en deux régions distinctes. Pour les carbones dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 3 nm, la surface BET initiale, essentiellement constituée par la surface des

micropores, diminue rapidement. A l'inverse, les carbones dont le diamètre moyen des pores est supérieur sont moins sensibles au greffage et une diminution partielle de leur surface BET est observée. Au-delà de la distinction arbitraire faite par l'IUPAC entre micropores et mésopores, selon que le diamètre des pores est inférieur ou supérieur à 2 nm, la figure 14 montre que la valeur critique du diamètre moyen des pores sensibles au greffage est voisine de 3 nm.

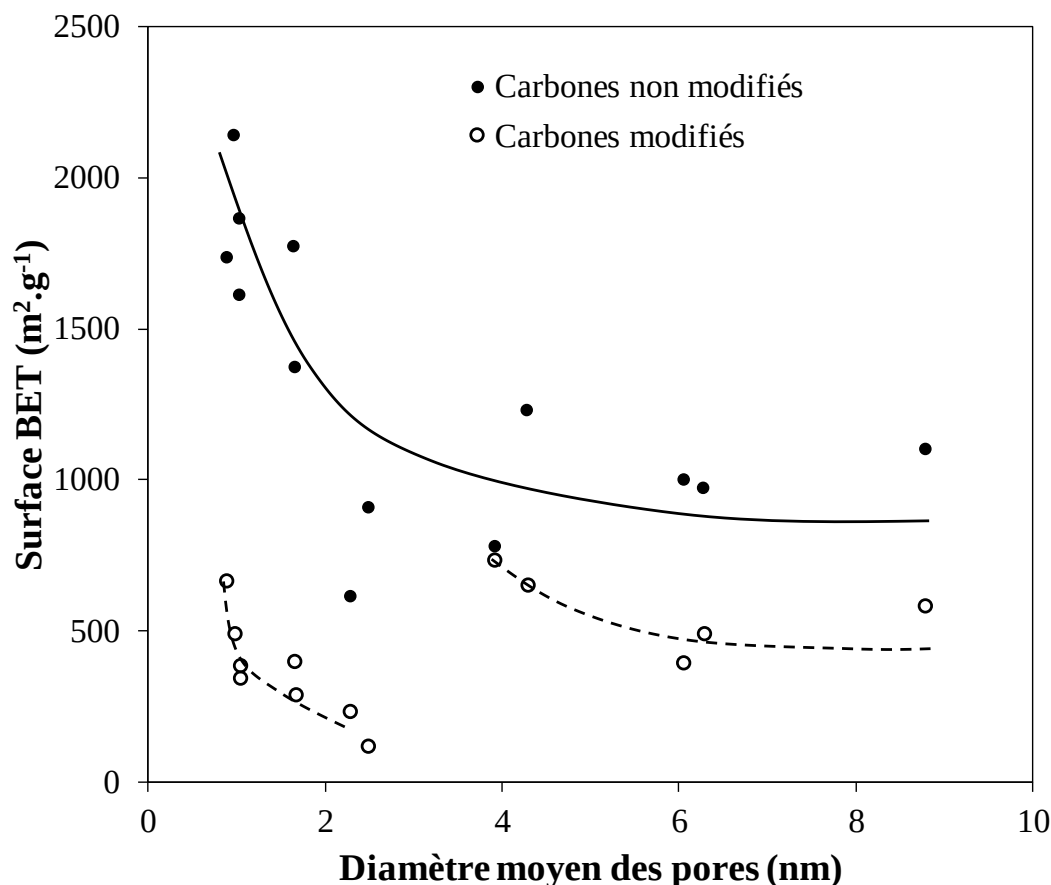


Figure 14 : Evolution de la surface BET avant greffage (ronds pleins) et après greffage (ronds vides)

Cette valeur peut être affinée par une étude détaillée de l'évolution de la distribution de porosité au cours du greffage.

La figure 15 présente les distributions de porosité avant et après greffage pour le carbone CMK8. La porosité interne de ce carbone est principalement constituée de 2 populations de pores dont les diamètres moyens sont centrés à 5,19 nm et 1,69 nm avant greffage.

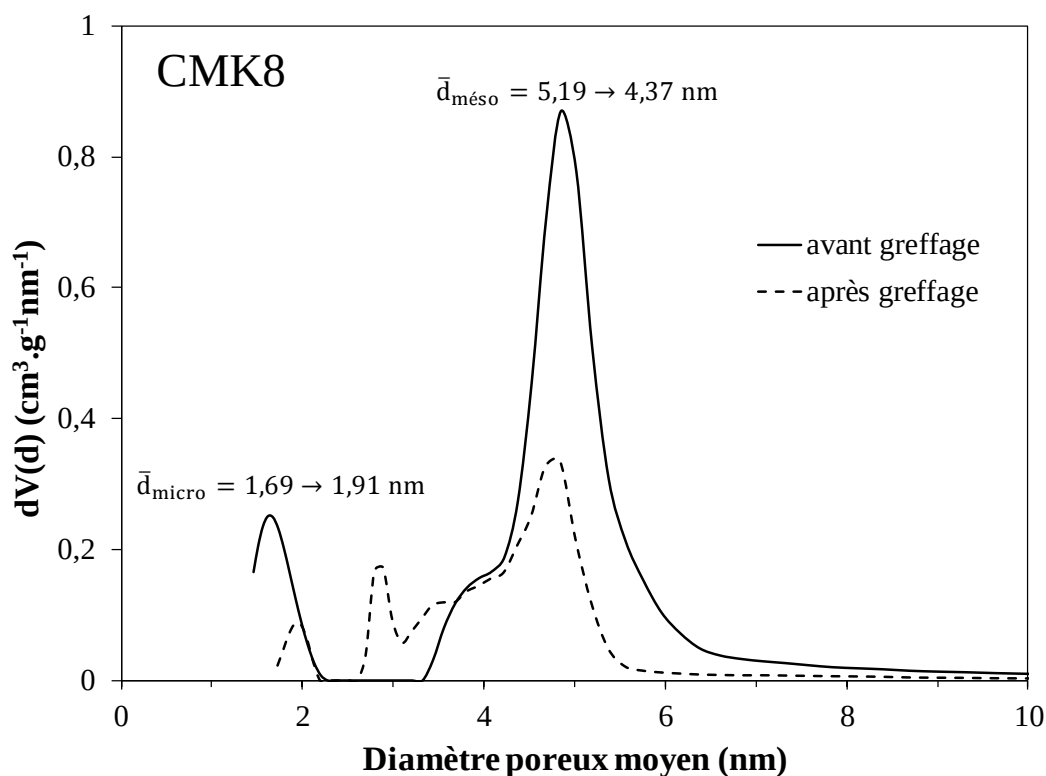


Figure 15 : Distribution de porosité du CMK8 avant et après greffage.

Après modification chimique, la fraction la plus faible de la microporosité est bloquée et le diamètre moyen des micropores augmente, tandis que le diamètre moyen des mésopores est réduit, en accord avec un greffage sur les parois internes des mésopores accessibles aux molécules.

La figure 16 présente les variations du diamètre moyen des micropores et des mésopores pour les carbones qui possèdent des populations de pores dans ces domaines respectifs de la porosité. Les résultats montrent que le diamètre moyen des pores augmente ou diminue d'autant plus que leur diamètre moyen avant greffage est inférieur ou supérieur à une valeur critique de 2,4 nm. L'augmentation du diamètre moyen des pores les plus petits est en accord avec le blocage rapide de la microporosité due à l'accumulation de molécules greffées à l'entrée des pores, tandis que la diminution du diamètre moyen des pores les plus gros correspond à une réduction de leur diamètre interne après greffage des molécules sur leurs parois internes.

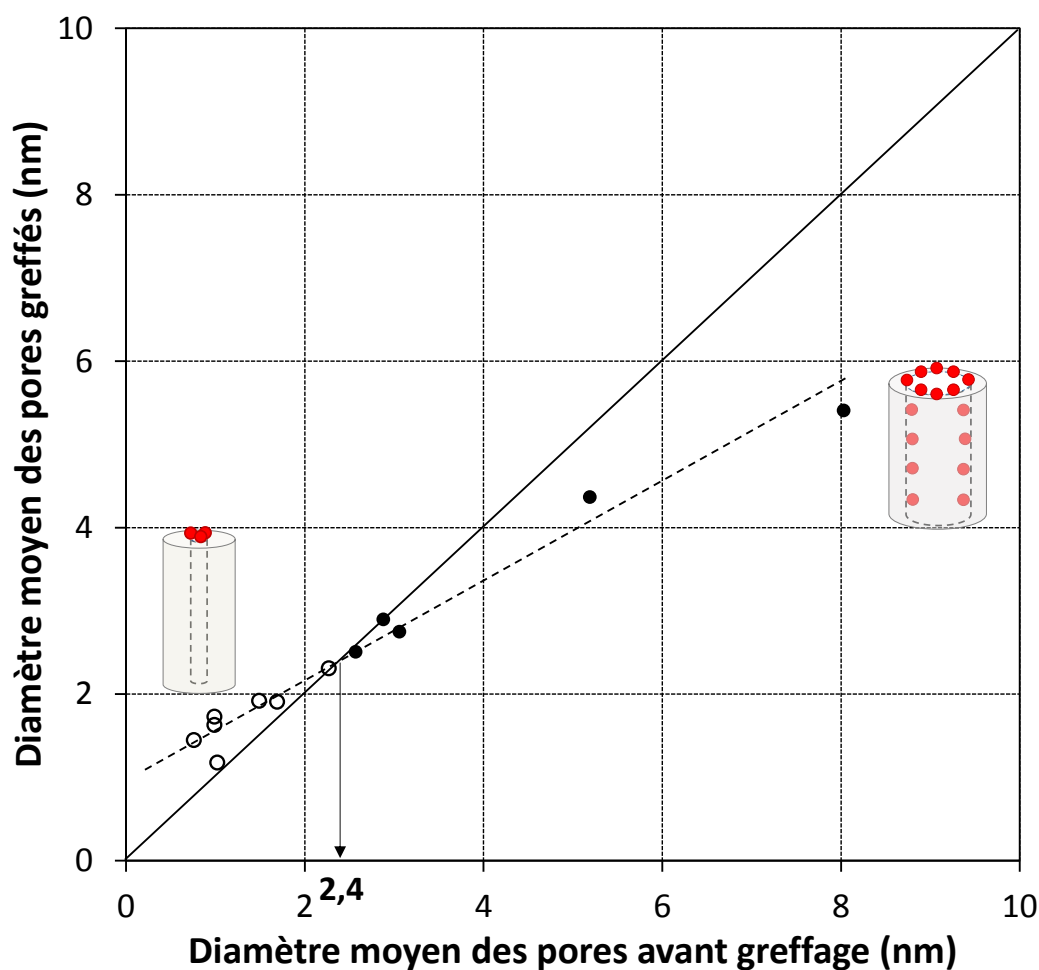


Figure 16: Evolution du diamètre moyen des pores après greffage en fonction du diamètre moyen des pores avant greffage

E. Impact du greffage sur les performances électrochimiques des carbones.

Les performances électrochimiques des carbones modifiés ont été étudiées par voltammétrie cyclique à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. La charge spécifique a été déterminée par intégration des voltammogrammes cycliques et les résultats obtenus avant et après greffage sont présentés à la figure 17 en fonction du diamètre moyen des pores pour la série des carbones étudiés. Dans tous les cas, le greffage s'accompagne d'un gain de la charge spécifique lié à la contribution faradique des molécules introduites. Cependant, pour un diamètre de pore proche de 3 nm, on observe après greffage une forte discontinuité dans l'évolution de la charge spécifique qui sépare le domaine de porosité en deux régions distinctes. Lorsque le rayon moyen des pores est voisin de 3 nm, les carbones deviennent particulièrement sensibles au greffage et une forte

diminution de la charge spécifique totale est observée malgré des taux de greffage importants. Pour les carbones dont le diamètre des pores est supérieur à 3 nm, la charge spécifique totale obtenue après greffage varie peu, correspondant à un gain de charge proche de 80 %. En revanche, pour les carbones dont le diamètre des pores est compris entre 1 nm et 3 nm, une diminution rapide de la charge spécifique totale est observée lorsque le diamètre des pores augmente sur cet intervalle. Comme cela a été discuté dans le paragraphe précédent, une évolution similaire de la surface spécifique a été observée, suggérant un blocage rapide des pores dont le diamètre est inférieur à 3 nm.

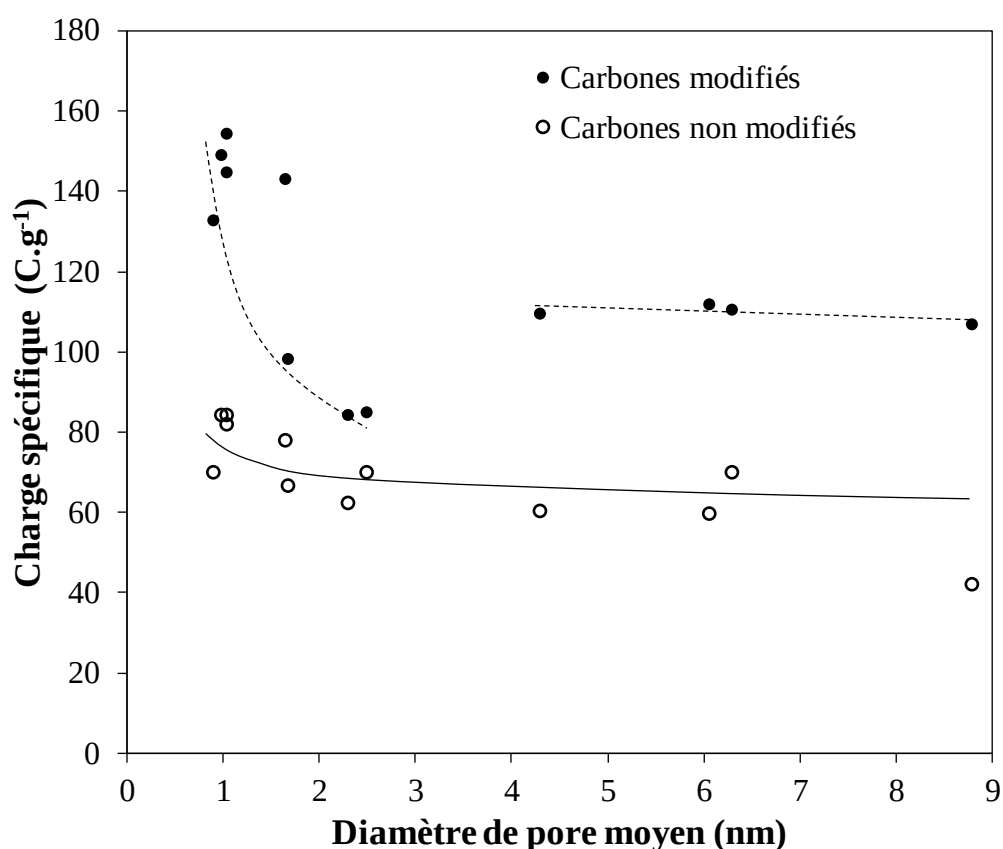


Figure 17 : Evolution de la charge spécifique après greffage (ronds vides) et avant greffages (ronds pleins)

Il est remarquable d'observer une forte corrélation entre la perte de surface et la diminution de la charge spécifique totale pour les carbones possédant une fraction élevée de micropores. Ce résultat implique qu'une quantité importante de molécules est piégée dans le volume microporeux et ne contribue pas au stockage de la charge, en accord avec un minimum à 3 nm

de l'efficacité faradique des molécules mis en évidence à partir des pertes de masse déterminées par ATG (figure 10).

Cette hypothèse devient plus évidente encore lorsqu'on décompose la charge spécifique totale en ses contributions capacitive et faradique (figure 18). Une diminution progressive de la charge stockée au niveau des molécules sur le domaine de porosité compris entre 1 et 3 nm, suivie d'une augmentation de la contribution des molécules pour des pores de diamètres supérieurs, implique une corrélation étroite entre la texture des carbones et la réactivité des molécules. De la même façon que l'accès de la surface du carbone aux ions de l'électrolyte est gêné lorsque le diamètre des pores est inférieur à 1 nm, il semble que les molécules introduites dans la microporosité soient également plus difficiles d'accès aux ions de l'électrolyte.

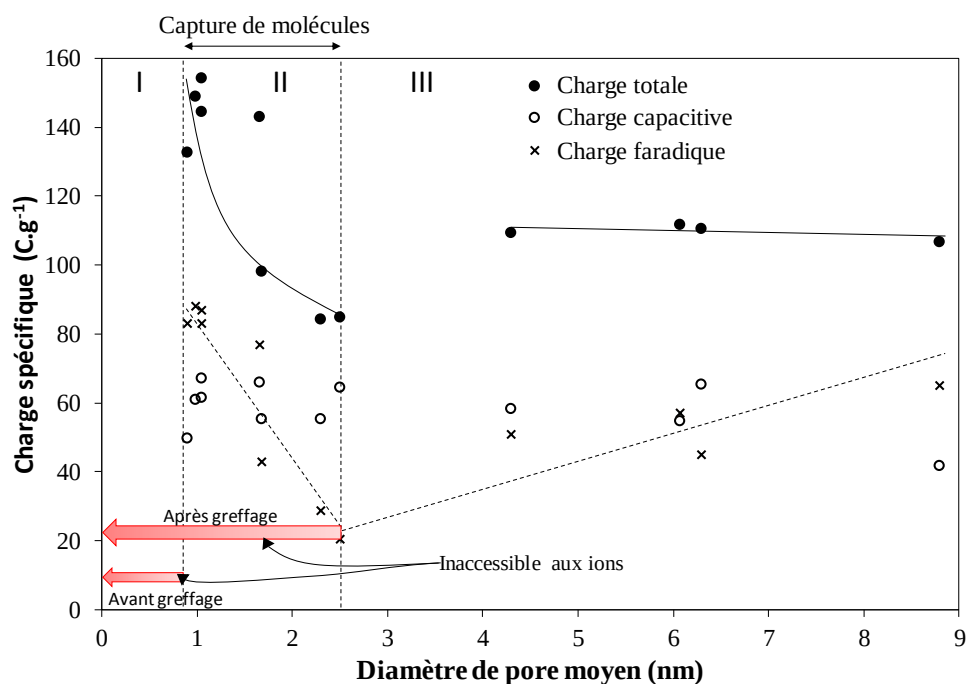


Figure 18 : Charge spécifique en fonction du diamètre moyen des pores. En ronds noirs la charge totale, en ronds vides la charge capacitive. Les croix représentent la charge faradique.

Cet effet de la texture des carbones sur la contribution des molécules au stockage de la charge est illustré sur le schéma 19. Lorsque le rayon des pores est inférieur aux dimensions de la molécule, la surface et le volume poreux correspondant sont rapidement bloqués. A l'inverse,

pour les mésopores dont le diamètre est important, comparé aux dimensions de la molécule, la surface et le volume des pores sont simplement réduits, sans toutefois gêner l'accès du carbone et des molécules aux ions. En revanche, pour les pores dont le diamètre est intermédiaire, une accumulation des molécules à l'entrée des pores supprime rapidement le volume poreux correspondant et empêche l'accès des premières molécules piégées aux ions³⁷. La quantité de molécules ainsi capturées constitue une masse "morte" qui ne contribue plus au stockage de la charge, réduisant du même coup la capacité massique de l'électrode.

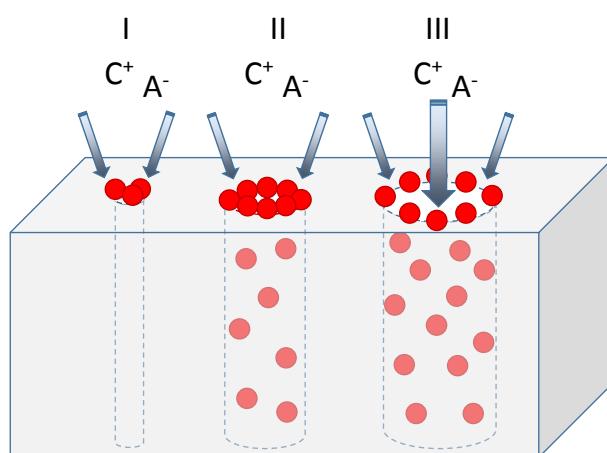


Figure 19 : Schéma présentant l'effet de la texture des carbones sur l'électroinactivité des molécules

Pour bien comprendre l'apport et les limitations de la stratégie du greffage, il est essentiel d'avoir une réflexion d'ensemble sur l'accessibilité de tous les composants qui participent au stockage de la charge. La figure 20 présente l'évolution de la capacité spécifique de double couche du carbone avant et après greffage. La capacité de double couche après greffage est déterminée par soustraction de la charge faradique à la charge totale obtenue après greffage. Comme cela est largement illustré dans la littérature, le greffage s'accompagne d'une diminution de la capacité de double couche du carbone. La figure 20 B montre la perte de capacité de double couche en pourcentage. Sachant que le diamètre moyen des pores est une donnée statistique qui devient de moins en moins pertinente à mesure que la distribution de porosité est plus étendue, une très bonne corrélation entre la perte de capacité de double couche et le

diamètre poreux moyen est obtenue. Il apparaît clairement que le greffage impacte particulièrement la capacité de double couche des carbones microporeux, en raison essentiellement d'une diminution importante de la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte par le blocage de la surface microporeuse qui contribue le plus efficacement à la double couche.

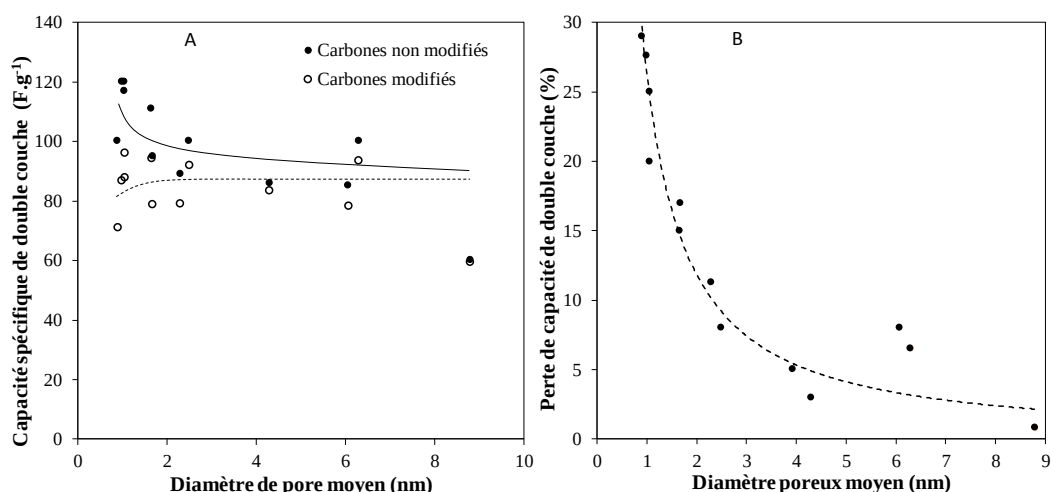


Figure 20 : A) Capacité de double couche avant et après greffage. B) taux de perte de la capacité de double couche en fonction du diamètre moyen des pores.

IV. Conclusion

La stratégie du greffage présente une très grande modularité par le choix quasiment illimité de molécules électroactives cibles, par le nombre important de variétés allotropiques du carbone et par le choix des procédures de greffage. Cette approche modulaire permet de construire un matériau hybride sur mesure en fonction de l'application visée. Mais cette extrême souplesse oblige à faire des compromis pour que l'union d'une molécule et d'un carbone soit optimale. Aussi, des règles doivent être respectées pour que la stratégie du greffage soit bénéfique.

Dans la plupart des cas, si la capacité spécifique totale des matériaux composites carbone-molécules obtenus après greffage est supérieure à la capacité des carbones non modifiés, le greffage de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telles que la capacité de double-couche et la résistance au transport des

ions dans la microstructure du carbone²⁵. Les limitations de la stratégie du greffage sont essentiellement dues à l'impact du greffage sur la texture des carbones, conduisant à une diminution importante de l'accessibilité des composants actifs pour le stockage aux ions de l'électrolyte. Des efforts importants restent donc à faire pour améliorer l'intégration des molécules aux matériaux carbonés afin d'apporter une contribution faradique au stockage, tout en conservant les bonnes propriétés du carbone. L'accessibilité des molécules et du carbone aux ions de l'électrolyte est un verrou pour le développement des matériaux composites carbone-molécules appliqués au stockage de l'énergie. Dans ce chapitre, nous avons montré que les contributions des processus faradique et capacitif au stockage de la charge sont étroitement liées à la surface interne accessible aux ions. Une mauvaise accessibilité des composants actifs pour le stockage de la charge s'accompagne d'une augmentation équivalente de la masse "morte" qui diminue d'autant la capacité gravimétrique du matériau d'électrode.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter une alternative à la stratégie du greffage du carbone. Dans cette approche, le carbone n'est plus modifié et le liant, utilisé pour conférer au matériau composite de bonnes propriétés mécaniques et considéré jusqu'à présent comme une masse "morte", deviendra la plateforme du greffage.

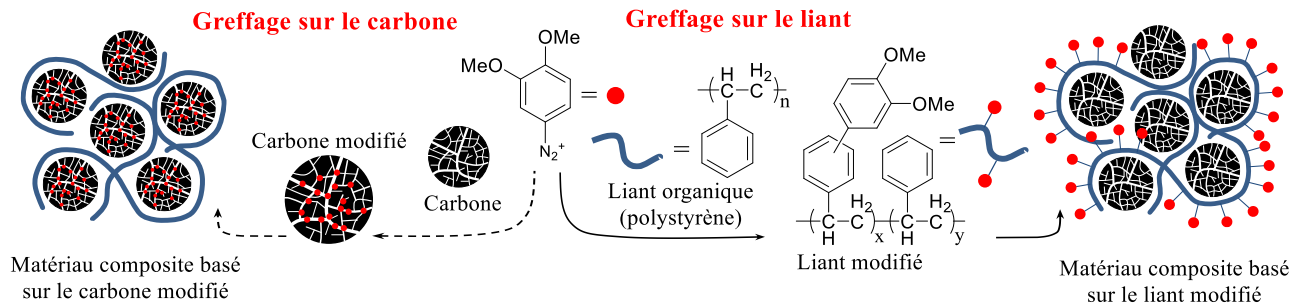
BIBLIOGRAPHIE

- (1) Li, L.; Liu, E.; Li, J.; Yang, Y.; Shen, H.; Huang, Z.; Xiang, X.; Li, W. A Doped Activated Carbon Prepared from Polyaniline for High Performance Supercapacitors. *J. Power Sources* 2010, *195*, 1516–1521.
- (2) Kim, Y. J.; Abe, Y.; Yanagiura, T.; Park, K. C.; Shimizu, M.; Iwazaki, T.; Nakagawa, S.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S. Easy Preparation of Nitrogen-Enriched Carbon Materials from Peptides of Silk Fibroins and Their Use to Produce a High Volumetric Energy Density in Supercapacitors. *Carbon* 2007, *45*, 2116–2125.
- (3) Wang, D.-W.; Li, F.; Chen, Z.-G.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M. Synthesis and Electrochemical Property of Boron-Doped Mesoporous Carbon in Supercapacitor. *Chem. Mater.* 2008, *20*, 7195–7200.
- (4) Jaramillo, J.; Álvarez, P. M.; Gómez-Serrano, V. Oxidation of Activated Carbon by Dry and Wet Methods: Surface Chemistry and Textural Modifications. *Fuel Process. Technol.* 2010, *91*, 1768–1775.
- (5) Moreno-castilla, C.; Carrasco-marín, F.; Maldonado-hódar, F. J.; Rivera-utrilla, J. Effects of Non-Oxidant and Oxidant Acid Treatments on the Surface Properties of an Activated Carbon with Very Low Ash Content. *Carbon* 1998, *36*, 145–151.
- (6) Molina-Sabio, M.; Muñecas-Vidal, M. A.; Rodríguez-Reinoso, F. Modification in Porous Texture and Oxygen Surface Groups of Activated Carbons by Oxidation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 329–339.
- (7) Jurewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A.; Wachowska, H. Ammoxidation of Active Carbons for Improvement of Supercapacitor Characteristics. *Electrochimica Acta* 2003, *48*, 1491–1498.
- (8) Cagniant, D.; Gruber, R.; Boudou, J. P.; Bilem, C.; Bimer, J.; Salbut, P. D. Structural Characterization of Nitrogen-Enriched Coals. *Energy Fuels* 1998, *12*, 672–681.
- (9) Hsieh, C.-T.; Teng, H. Influence of Oxygen Treatment on Electric Double-Layer Capacitance of Activated Carbon Fabrics. *Carbon* 2002, *40*, 667–674.
- (10) Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H. Amination and Ammoxidation of Activated Carbons. *Carbon* 1994, *32*, 1507–1516.
- (11) Hasegawa, G.; Aoki, M.; Kanamori, K.; Nakanishi, K.; Hanada, T.; Tadanaga, K. Monolithic Electrode for Electric Double-Layer Capacitors Based on Macro/meso/microporous S-Containing Activated Carbon with High Surface Area. *J. Mater. Chem.* 2011, *21*, 2060–2063.
- (12) Xu, K.; Ding, M. S.; Richard Jow, T. A Better Quantification of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes in Double Layer Capacitors. *Electrochimica Acta* 2001, *46*, 1823–1827.
- (13) Cazorla-Amorós, D.; Lozano-Castelló, D.; Morallón, E.; Bleda-Martínez, M. J.; Linares-Solano, A.; Shiraishi, S. Measuring Cycle Efficiency and Capacitance of Chemically Activated Carbons in Propylene Carbonate. *Carbon* 2010, *48*, 1451–1456.
- (14) Leitner, K. W.; Gollas, B.; Winter, M.; Besenhard, J. O. Combination of Redox Capacity and Double Layer Capacitance in Composite Electrodes through Immobilization of an Organic Redox Couple on Carbon Black. *Electrochimica Acta* 2004, *50*, 199–204.
- (15) Isikli, S.; Díaz, R. Substrate-Dependent Performance of Supercapacitors Based on an Organic Redox Couple Impregnated on Carbon. *J. Power Sources* 2012, *206*, 53–58.
- (16) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* 2005, *34*, 429–439.

- (17) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* 2016, *120*, 4423–4429.
- (18) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* 2012, *28*, 11767–11778.
- (19) Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. Covalent Modification of Iron Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 4541–4549.
- (20) de Villeneuve, C. H.; Pinson, J.; Bernard, M. C.; Allongue, P. Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *J. Phys. Chem. B* 1997, *101*, 2415–2420.
- (21) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 201–207.
- (22) Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent Applications of Arene Diazonium Salts in Organic Synthesis. *Org. Biomol. Chem.* 2013, *11*, 1582–1593.
- (23) Pognon, G.; Brousse, T.; Bélanger, D. Effect of Molecular Grafting on the Pore Size Distribution and the Double Layer Capacitance of Activated Carbon for Electrochemical Double Layer Capacitors. *Carbon* 2011, *49*, 1340–1348.
- (24) Kalinathan, K.; DesRoches, D. P.; Liu, X.; Pickup, P. G. Anthraquinone Modified Carbon Fabric Supercapacitors with Improved Energy and Power Densities. *Spec. Sect. Sel. Pap. 1st Pol. FORUM FUEL CELLS Hydrog.* 2008, *181*, 182–185.
- (25) Pognon, G.; Cougnon, C.; Mayilukila, D.; Bélanger, D. Catechol-Modified Activated Carbon Prepared by the Diazonium Chemistry for Application as Active Electrode Material in Electrochemical Capacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, *4*, 3788–3796.
- (26) Algharaibeh, Z.; Pickup, P. G. An Asymmetric Supercapacitor with Anthraquinone and Dihydroxybenzene Modified Carbon Fabric Electrodes. *Electrochem. Commun.* 2011, *13*, 147–149.
- (27) Cougnon, C.; Lebègue, E.; Pognon, G. Impedance Spectroscopy Study of a Catechol-Modified Activated Carbon Electrode as Active Material in Electrochemical Capacitor. *J. Power Sources* 2015, *274*, 551–559.
- (28) Toupin, M.; Bélanger, D. Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations. *Langmuir* 2008, *24*, 1910–1917.
- (29) Lebègue, E.; Benoit, C.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Cougnon, C. Effect of the Porous Texture of Activated Carbons on the Electrochemical Properties of Molecule-Grafted Carbon Products in Organic Media. *J. Electrochem. Soc.* 2015, *162*, A2289–A2295.
- (30) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* 2007, *19*, 4570–4575.
- (31) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* 2005, *34*, 429–439.
- (32) Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which Are Electrochemically Responsive? *Langmuir* 2010, *26*, 10812–10821.
- (33) Denis, P. A.; Iribarne, F. Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene. *J. Phys. Chem. C* 2013, *117*, 19048–19055.

- (34) Hurley, B. L.; McCreery, R. L. Covalent Bonding of Organic Molecules to Cu and Al Alloy 2024 T3 Surfaces via Diazonium Ion Reduction. *J. Electrochem. Soc.* 2004, *151*, B252–B259.
- (35) Lyskawa, J.; Grondein, A.; Bélanger, D. Chemical Modifications of Carbon Powders with Aminophenyl and Cyanophenyl Groups and a Study of Their Reactivity. *Carbon* 2010, *48*, 1271–1278.
- (36) Grondein, A.; Bélanger, D. Chemical Modification of Carbon Powders with Aminophenyl and Aryl-Aliphatic Amine Groups by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations: Applicability of the Grafted Powder towards CO₂ Capture. *Fuel* 2011, *90*, 2684–2693.
- (37) Senthil Kumar, A.; Swetha, P. Electrochemical-Assisted Encapsulation of Catechol on a Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrode. *Langmuir* 2010, *26*, 6874–6877.

Chapitre III : Alternative au greffage des carbones : utilisation d'un liant redox comme matière active dans les supercondensateurs électrochimiques



I. Introduction

Malgré un apport indéniable, la stratégie du greffage montre des limitations. En effet, bien que la capacité spécifique totale des matériaux composites carbone-molécules soit toujours supérieure à la capacité des carbones non modifiés, le greffage de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telles que la capacité de double-couche et la résistance au transport des ions dans la microstructure du carbone. Nous avons montré dans le chapitre précédent que la texture des carbones activés est profondément affectée par le greffage des molécules. En outre, des travaux récents ont montré que les carbones microporeux étaient particulièrement sensibles au greffage et qu'une faible quantité de molécules suffisait à produire une diminution importante de leur surface spécifique, tout particulièrement lorsque l'ultramicroporosité contribue pour une part importante à la porosité¹⁻³. Ces limitations peuvent devenir particulièrement préjudiciables dans les électrolytes organiques où la conductivité ionique est plus faible que dans les électrolytes aqueux. Pour cette raison, il est essentiel d'adapter la porosité des carbones à la stratégie du greffage, afin que le substrat carboné conserve une grande surface accessible aux ions de l'électrolyte.

Pour contourner les limitations de la stratégie du greffage, des méthodes de greffage non-covalent ont été rapportées dans la littérature pour intégrer les molécules au carbone^{4,5}. Dans le cadre de nos travaux, nous proposons d'utiliser le liant organique comme plateforme pour le greffage, afin d'augmenter la capacité spécifique totale tout en préservant les bonnes propriétés du carbone et en minimisant la charge en matière inactive (Figure 1). En effet, les électrodes de carbones sont préparées le plus souvent à partir d'un mélange contenant la poudre de carbone, un agent de conduction et un polymère organique utilisé comme liant pour conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques. Dans ces dispositifs, le liant ne participe pas au stockage de la charge électrique et peut être considéré comme une masse "morte" qui réduit d'autant la

capacité gravimétrique. Pour une application stockage de l'énergie, le téflon (PTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) sont les liants les plus couramment utilisés en raison de leur grande résistance chimique. Mais on trouve aussi des liants comme l'alcool polyvinylique, la carboxyméthylcellulose ou encore le polystyrène, bien que ces derniers soient principalement utilisés dans les électrolytes aqueux. Jusqu'à présent, les études se sont majoritairement portées sur la réduction de la quantité du liant^{3,6}, mais une autre approche consiste à remplacer les liants conventionnels par des polymères redox ou conducteurs. Cette approche, peu illustrée dans la littérature, a été appliquée aux batteries au lithium⁷ dans le but d'améliorer le contact électrique entre les grains de matériau actif. Les auteurs de cette étude rapportent que l'utilisation d'un liant poly(N-vinylcarbazole) en remplacement d'un liant fluoré PVDF a permis d'obtenir un gain de capacité de 10 %.

Dans ce chapitre, nous proposons de reconsidérer les liants organiques conventionnels comme matériau actif pour le stockage en greffant les molécules électroactives sur les chaînes polymères, dans le but d'améliorer les performances électrochimiques des dispositifs sans réduire la capacité de double couche du carbone, ni augmenter la résistance ionique par obstruction d'une fraction de la microporosité.

Dans cette nouvelle approche, le polymère joue à la fois le rôle de liant (propriétés mécaniques) et de matière active (propriétés électrochimiques). Cette stratégie originale a été démontrée avec un liant polystyrène modifié selon deux procédures différentes. La première procédure consiste à faire réagir le polystyrène avec un sel de diazonium produit *in situ* et la seconde consiste à synthétiser par RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfert) un matériau polymère d'architecture contrôlée, possédant une masse moléculaire prédéterminée.

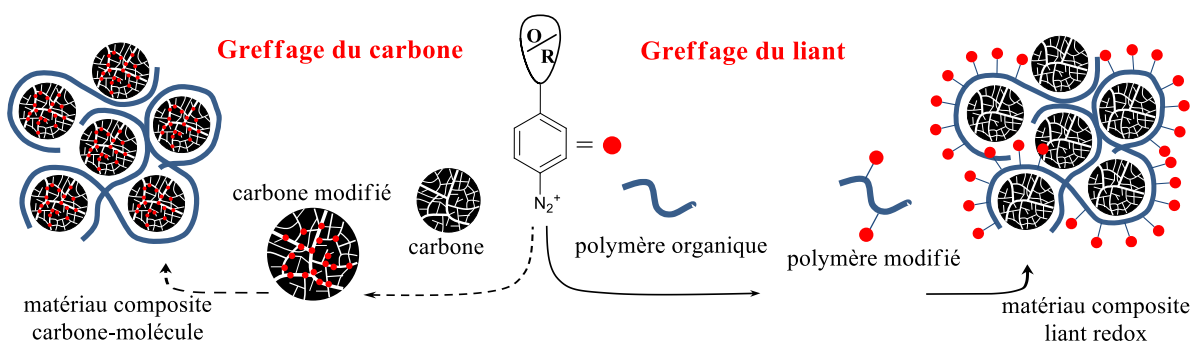


Figure 1 : Utilisation du liant comme nouvelle plateforme pour le greffage

II. Modification du liant par attaque radicalaire

A. Modification chimique d'un liant polystyrène

Le liant modifié a été obtenu par réaction du sel du 3,4-diméthoxybenzènediazonium sur un polystyrène commercial (Sigma Aldrich) d'une masse molaire de $250\,000\text{ g.mol}^{-1}$. 200 mg de polystyrène ont été solubilisés dans 100 mL de THF sous agitation magnétique. Après 30 minutes, 29 mg de 3,4-diméthoxyaniline (0,1 équivalent par rapport au monomère styrène) et 76 μL de tert-butylnitrite (0,3 équivalent par rapport au monomère styrène) ont été introduits dans le mélange pour générer *in situ* le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium. Après agitation à température ambiante pendant 108 heures, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est ensuite purifié par chromatographie sur colonne d'alumine avec un gradient d'élution obtenu en variant les volumes de dichlorométhane et de méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99/1, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5 et MeOH pure). 80 mg d'un solide brun sont obtenus. L'analyse du solide par spectroscopie RMN, spectroscopie infrarouge (IR) et spectroscopie du photoélectron-X (XPS) est présentée dans le paragraphe D.

B. Modification chimique du carbone YP80F

400 mg du carbone activé YP80F sont dispersés par sonication dans 50 mL d'un mélange eau/acétonitrile (50:50, v/v). Après un traitement de 20 minutes aux ultrasons, 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone) et 1,38 g de nitrite de sodium (0,6 équivalent par rapport au carbone) sont introduit. Après 5 minutes de sonication supplémentaire, 1 mL d'acide chlorhydrique concentré (37 %) est ajouté pour produire *in situ* le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium. Après agitation à 50 °C pendant 24 heures, la suspension de carbone est filtrée sur une membrane Téflon (commercialisée par Sartorius Stedim) de 0,2 µm de diamètre de pores. Le produit carboné obtenu est abondamment rincé avec 100 mL d'un mélange eau/acétonitrile, 100 mL de DMF, 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone avant d'être séché une nuit à 80 °C.

C. Préparation des électrodes

Afin d'étudier la contribution du liant modifié au stockage de la charge, les performances d'une électrode contenant le carbone YP80F non modifié et le polystyrène modifié (YP/PS_{mod}) ont été comparées aux performances de deux électrodes témoins : l'une contenant le liant polystyrène et le carbone activé non modifié (YP/PS) et l'autre contenant le carbone greffé et le liant polystyrène non modifié (YP_{mod}/PS).

Pour la formulation des encres, des solutions à 10 % en masse du liant non modifié et modifié dans la N-méthyl-2-pyrrolidone sont préalablement préparées. Les électrodes sont obtenues à partir d'encres qui contiennent le carbone activé, le liant et un carbone de conduction dans le rapport massique final de 80:10:10. Un faible volume de N-méthyl-2-pyrrolidone est ajouté aux constituants pour permettre d'homogénéiser le mélange par agitation. Après une nuit d'agitation, 0,1 mL d'encre carbonée sont déposés sur des collecteurs métalliques qui sont des disques de platine de 18 mm de diamètre. Les électrodes sont ensuite séchées à 120°C pendant

3 heures avant d'être utilisées. Par cette procédure, des films de 1 à 3 mg sont obtenus. A noter que les électrodes utilisées comme électrodes auxiliaires sont préparées en déposant 0,2 mL d'encre carbonée sur des collecteurs en or.

D. Caractérisation du liant polystyrène modifié

i. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

La figure 2 présente les spectres infrarouges du polystyrène (figure 2a), de la 3,4 diméthoxyaniline (figure 2b) et du polymère modifié (figure 2c). Les spectres IR montrent une diminution de la bande d'élongation des liaisons CH aromatiques à 3050 cm^{-1} , en accord avec le remplacement de liaisons C-H par des liaisons C-phényles par attaque radicalaire lors du greffage⁸. De façon concomitante, la modification chimique du polystyrène s'accompagne de l'apparition de la bande de vibration symétrique de la liaison C-H des groupements méthoxy. A noter que les bandes présentes à 3360 et 1714 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence d'eau adsorbée⁹. Cependant, le domaine de fréquences le plus utile pour caractériser la nature des structures aromatiques dans le matériau est présenté en insert dans la figure 2. Dans cette région qui s'étend de 700 à 1700 cm^{-1} , une forte similarité entre les spectres du polystyrène modifié et de la 3,4-diméthoxyaniline est observée, démontrant que les unités 3,4-diméthoxybenzène ont été intégrées dans la structure du polystyrène après réaction¹⁰.

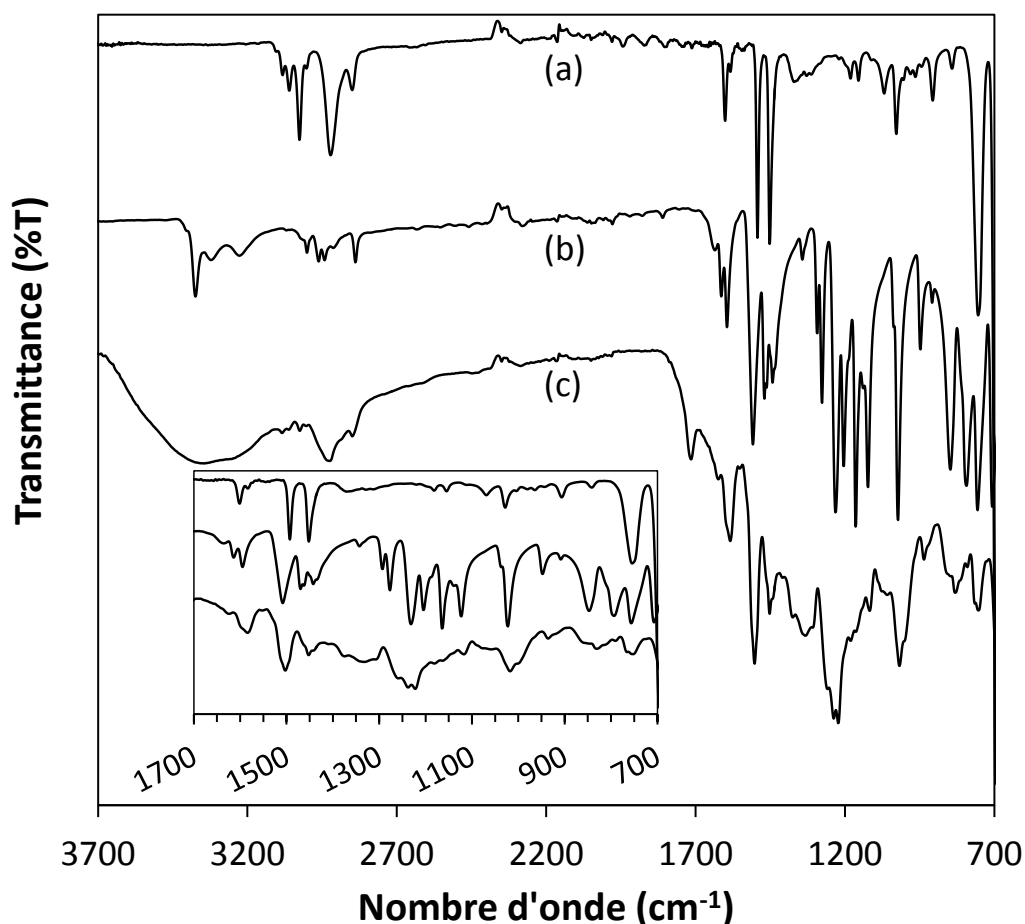


Figure 2 : Spectres infrarouges du polystyrène (a), de la 3,4 diméthoxyaniline (b) et du polymère modifié (c)

ii. Caractérisation par spectroscopie RMN

La présence des motifs 3,4-diméthoxybenzène sur les chaînes du polystyrène est également confirmée par RMN du proton (figure 3). En effet, comparé aux signaux larges du polystyrène dans les domaines de déplacement chimique caractéristiques des protons aromatiques et aliphatiques, le polymère modifié montre un multiplet entre 3,5 et 4 ppm associé aux groupements méthoxy (figure 3B). De plus, l'apparition de structures fines dans le signal des protons aromatiques accompagnée du déblindage des pics, suggère que la modification du polymère a principalement lieu au niveau des cycles aromatiques.

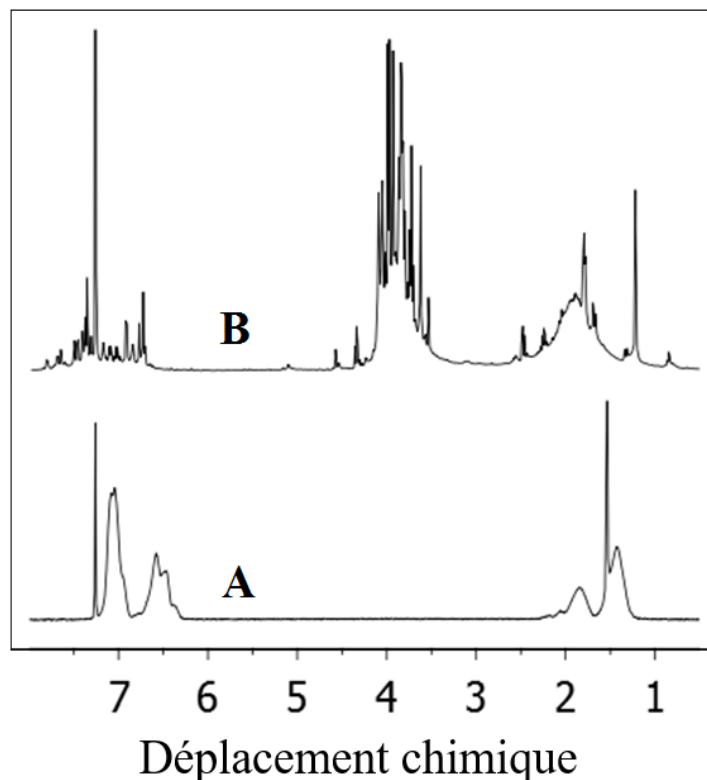


Figure 3 : Spectres RMN (300 mHz) du polystyrène avant (A) et après modification (B) enregistrés dans CDCl₂

iii. Caractérisation par spectroscopie du photoélectron-X (XPS)

La figure 4 présente les spectres XPS des orbitales C1s du polystyrène avant et après modification. Le spectre du polystyrène non modifié montre deux composantes principales à 284,8 et 285,1 eV qui correspondent respectivement aux carbones aromatiques et aliphatiques de la chaîne principale¹¹. Par intégration des composantes, on obtient un ratio de 3 carbones aromatiques pour 1 carbone aliphatique, en bon accord avec la structure du polystyrène. La présence d'unités pendantes aromatiques dans le polystyrène donne également un large pic satellite à des énergies comprises entre 290,1 and 295 eV qui se décompose en 4 contributions attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique¹². Après modification du polymère, la diminution en intensité de ce pic satellite est attribuée dans la littérature à une modification des noyaux aromatiques du polystyrène¹³. Le spectre XPS du niveau C1s pour le polystyrène modifié montre l'apparition de nouvelles contributions correspondant à l'élément carbone dans

des états d'oxydation plus importants. Notamment, la contribution à 286 eV peut être attribuée aux carbones liés à l'oxygène dans les fonctions éther des motifs 3,4-diméthoxybenzène¹⁴. Cependant, pour le polystyrène modifié, une analyse complète du spectre C1s est difficile en raison du nombre et de la proximité en énergie des fonctions azotée et oxygénée qui contribuent au signal.

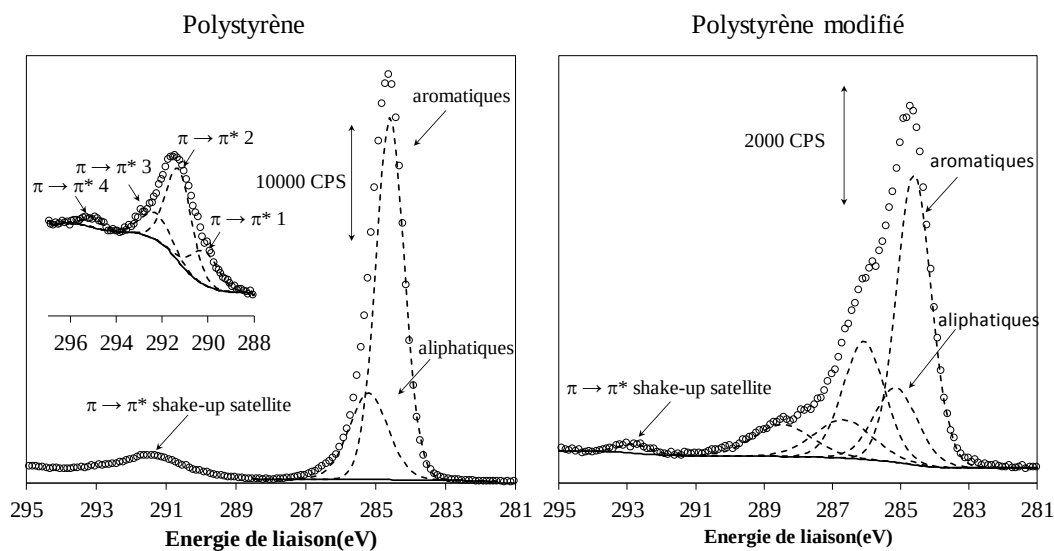


Figure 4 : Spectre XPS du C1s polystyrène avant et après modification chimique.

E. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base du liant modifié

Afin de démontrer la potentialité du liant modifié comme matériau actif dans le stockage de la charge, une électrode contenant le liant polystyrène modifié a été étudiée par voltammétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les performances de cette électrode ont été comparées aux performances de deux électrodes témoins contenant le liant polystyrène et le carbone activé non-modifiés (YP/PS) pour l'une, et le carbone greffé avec le liant polystyrène non modifié (YPmod/PS) pour l'autre.

i. Etude par voltammétrie cyclique

La figure 5 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. Les électrodes de carbone ont été préalablement cyclées entre 0 et + 1,1 V dans H_2SO_4 1 M afin de déprotéger les unités catéchols électroactives par coupure anodique des groupes méthoxy¹⁵.

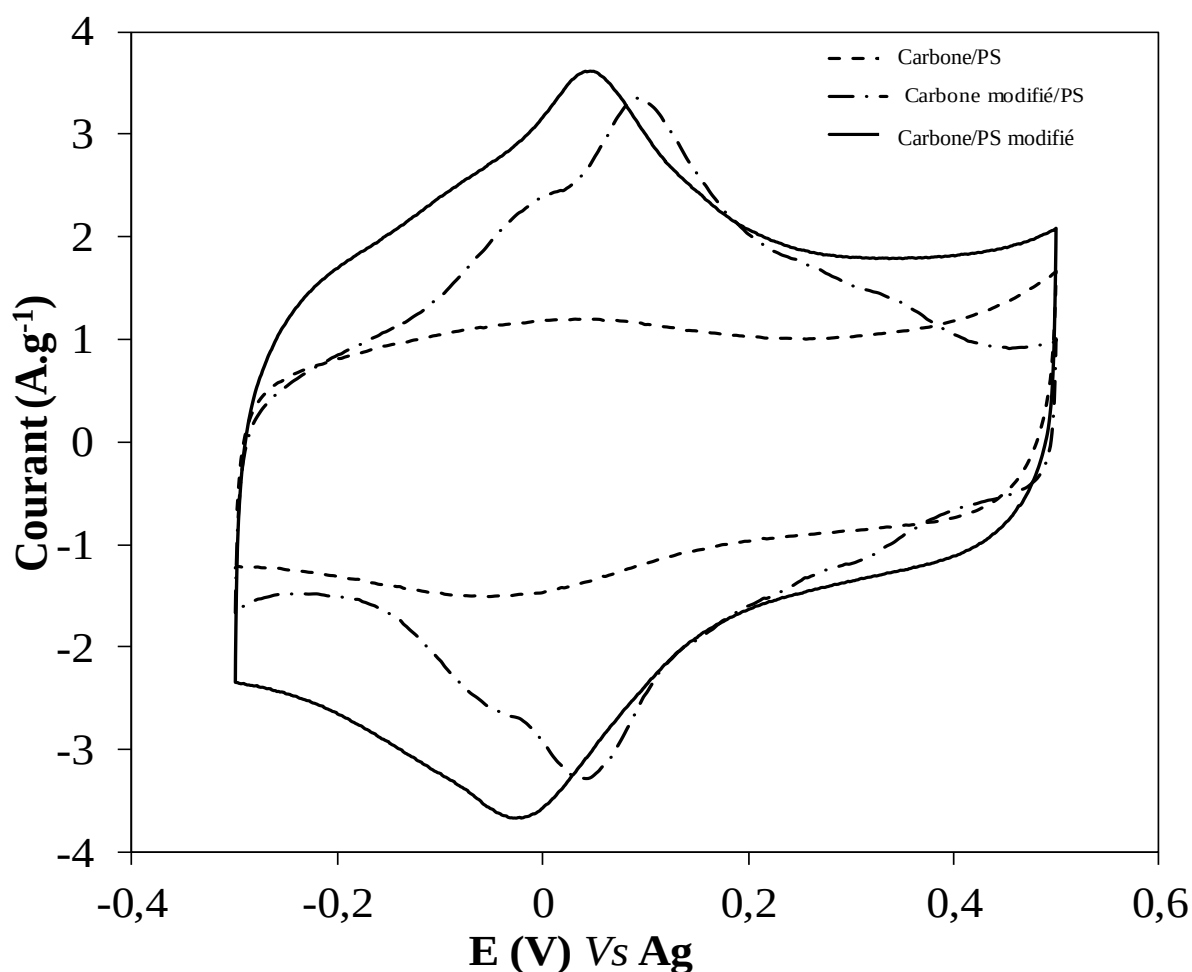


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques réalisés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. Un fil d'argent est utilisé comme pseudo référence

Comparé au voltammogramme cyclique obtenu avec l'électrode non modifiée (YP/PS), dont la forme quasi-rectangulaire correspond au comportement d'un matériau purement capacitif, une enveloppe faradique complexe est obtenue lorsque le carbone est greffé (YPmod/PS). Avec le liant modifié (YP/PSmod), un profil courant-potential similaire est obtenu, mais il est remarquable que le courant soit supérieur sur tout le domaine de potentiel parcouru, suggérant

une augmentation du courant capacitif. La charge spécifique totale, déterminée par intégration des voltammogrammes cycliques, est égale à 188 C.g^{-1} avec le liant modifié, contre 76 C.g^{-1} pour YP/PS et 123 C.g^{-1} pour YPmod/PS (la charge est divisée par la masse de carbone et de liant). Ce résultat est d'autant plus surprenant que le liant n'est présent qu'à 10 % en masse, contre 80 % de carbone. La charge faradique stockée par le liant modifié portant des unités pendantes de type catéchols peut être déduites des voltammogrammes cycliques en soustrayant la capacité de double couche. Cette contribution est estimée à $35,3 \text{ C.g}^{-1}$ de matériau rapporté à la masse de carbone activé et de liant. Ceci correspond à une charge de 2,5 % massique de motifs catéchols rapport à la masse totale de l'électrode. Il est à noter que dans le cas des électrodes YP80mod/PS cette fraction massique de catéchol déterminée électrochimiquement est estimée à 4,3 % en masse. Ceci implique que le polymère modifié contiendrait une densité plus importante de motifs électroactifs que la poudre de carbone modifiée du fait que celui-ci n'est présent qu'à 10 % en masse contre 80 % dans le cas du carbone greffé. Il ressort donc des calculs que la charge stockée au niveau des molécules greffées sur le liant ne permet pas d'expliquer seule l'augmentation de la charge totale obtenue avec le liant modifié. L'essentiel de la charge supplémentaire est capacitif, comme le suggère l'augmentation du courant dans des régions capacitives du potentiel où les molécules ne sont pas électroactives. Puisque la capacité de double-couche d'un carbone est étroitement liée à son affinité pour les ions de l'électrolyte¹⁶, il semble que le liant modifié améliore la mouillabilité du carbone et augmente la surface accessible aux ions. Cette hypothèse est confortée par les voltammogrammes cycliques présentés à la figure 6. En particulier, la comparaison des voltammogrammes cycliques obtenus avec une électrode contenant le liant modifié (YP/PSmod) et une électrode contenant à la fois le carbone et le liant modifiés (YPmod/PSmod) est très instructive. Lorsque tous les constituants sont modifiés (le carbone et le liant), une enveloppe faradique plus importante est obtenue en voltammétrie cyclique, mais le courant capacitif, mesuré à un

potentiel où les molécules ne sont pas électroactives, n'est que très légèrement supérieur à celui de l'électrode témoin non modifiée. Dans ce cas, l'augmentation du courant capacitif n'est pas aussi importante que pour l'électrode contenant le liant modifié seul (figure 5). Ce phénomène est tellement marqué que la charge spécifique totale de l'électrode YPmod/PSmod est légèrement inférieure à celle déterminée pour l'électrode YP/PSmod. Ce résultat confirme que dès lors que le carbone est greffé, une fraction importante de la surface est difficilement accessible aux ions.

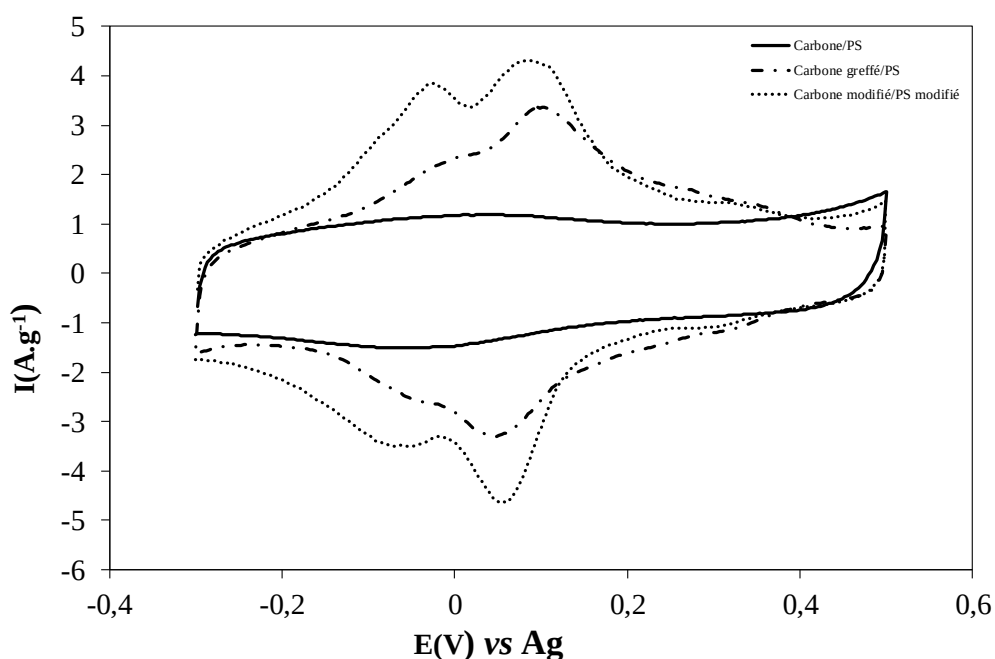


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques du carbone natif, du carbone modifié, et du carbone natif formulé avec un liant modifié, enregistrés dans H_2SO_4 1 M à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Un fil d'argent est utilisé comme pseudo référence.

D'autres expériences ont été réalisées pour vérifier cette hypothèse : i) une étude de la variation de la charge spécifique déterminée par voltammétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel et ii) une étude de l'impact de la quantité de liant modifié incorporée dans l'électrode sur la capacité de double couche du carbone. Les figures 7 et 8 présentent les résultats obtenus.

La figure 7 montre l'évolution de la charge spécifique déduite de voltammogrammes cycliques enregistrés à des vitesses de balayage comprises entre 2 et 100 mV.s^{-1} . L'insert à la figure 7 montre la charge spécifique normalisée et précise la rétention de charge à 100 mV.s^{-1} par rapport à la plus faible vitesse de balayage.

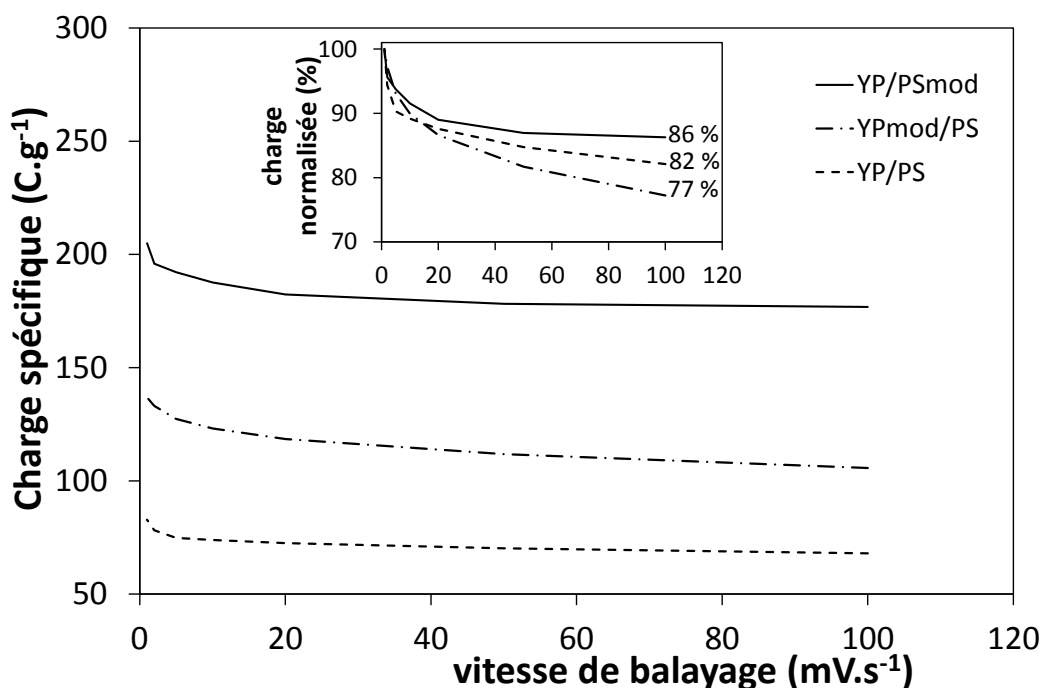


Figure 7 : Evolution de la charge spécifique d'une du carbone natif, du carbone modifié et du carbone natif formulé avec un liant modifié en fonction de la vitesse de balayage

Pour le carbone non modifié contenant le liant polystyrène, la charge reste relativement stable avec l'augmentation de la vitesse de balayage, atteignant une valeur proche de 70 C.g^{-1} pour des vitesses comprises entre 5 et 100 mV.s^{-1} . Pour des vitesses plus faibles, la charge augmente brutalement, en raison d'une augmentation de la surface électrochimiquement accessible aux ions de l'électrolyte qui peuvent mieux imprégner la microstructure du carbone à ces échelles de temps. Le profil du carbone greffé est, quant à lui, sensiblement différent. En effet, la charge spécifique diminue linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage sur l'ensemble du domaine des vitesses étudiées. Aux faibles vitesses, la charge spécifique augmente moins rapidement, comparée à l'électrode non modifiée. Cette évolution de la charge spécifique traduit une plus grande résistance au mouvement des ions dans la structure poreuse du carbone,

en accord avec une obstruction partielle de la porosité après le greffage du carbone. L'augmentation de la résistance ionique après le greffage du carbone, est clairement mise en évidence par la perte de rétention de charge à 100 mV.s^{-1} , normalisée par rapport à la charge à 2 mV.s^{-1} , passant de 82 à 77 % (insert de la Figure 7). A l'opposé quand les molécules redox sont greffées sur le liant, les électrodes (YP/PSmod) montrent une charge spécifique bien plus importante, peu impactée par la vitesse de balayage, avec une rétention de charge de 86 % à 100 mV.s^{-1} , ce qui suggère un meilleur transport ionique à l'intérieur de la structure du carbone.

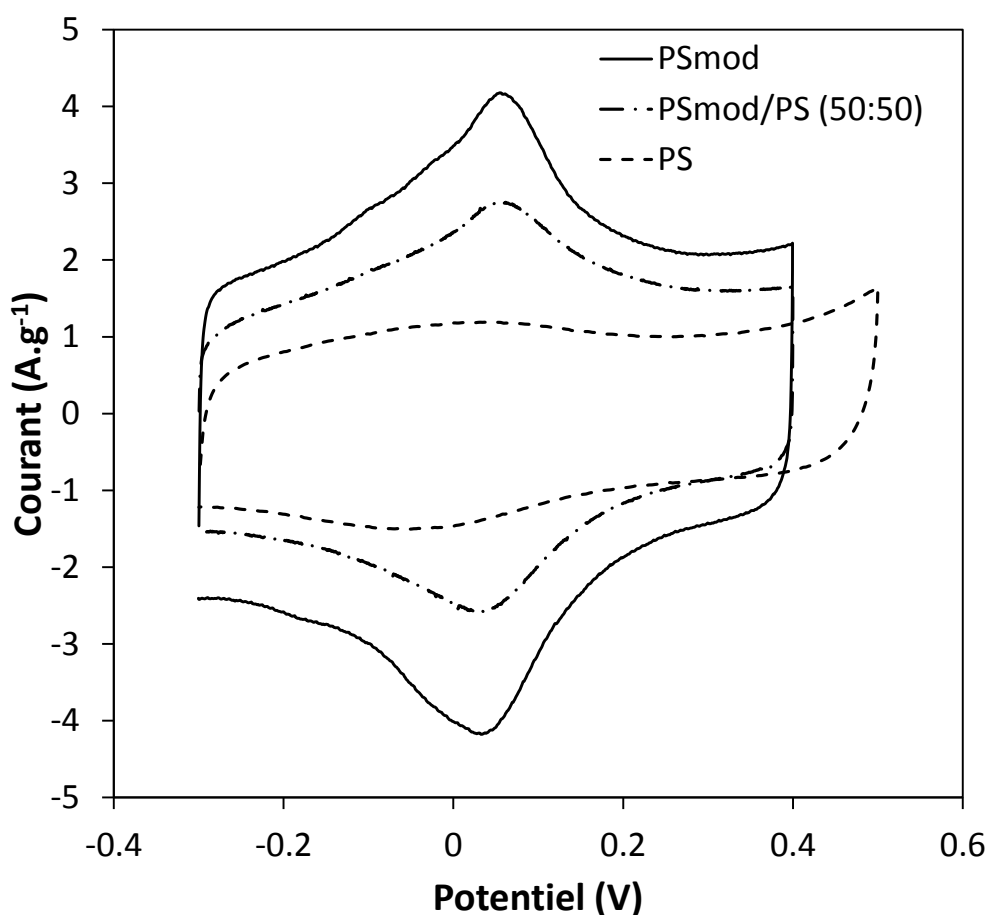


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques du carbone natif, du carbone avec un liant modifié, et du carbone avec un mélange de liant modifié/non modifié enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. Un fil d'argent est utilisé comme pseudo référence

Nous avons par la suite voulu observer l'influence du taux de motifs catéchols introduits dans la chaîne sur les performances électrochimiques. Nous avons pour cela utilisés comme liant un mélange contenant 50% en masse de notre liant modifié et 50% de polystyrène non modifié.

Les résultats, visibles figure 8, montrent que la composition chimique du liant a une influence non négligeable sur la capacité de double couche du carbone activé, le courant capacitif augmentant et la polarisation diminuant avec l'augmentation de la teneur en polymère modifié. Ceci mettant en évidence une augmentation de la surface accessible et un meilleur transport ionique.

ii. Etude par spectrométrie d'impédance électrochimique

La figure 9 présente les spectres d'impédances réalisés sur des électrodes contenant du carbone activé et un liant polystyrène (triangles), un carbone non modifié avec un liant modifié (cercles) et enfin un carbone modifié avec un liant non modifié (carrés).

Après greffage du carbone, la résistance série, correspondant au point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, augmente significativement, en accord avec une plus grande résistance électrique du matériau d'électrode pouvant résulter d'un mauvais contact intergrain ou entre le carbone greffé et le collecteur de courant. En outre, le greffage du carbone s'accompagne d'une plus grande dispersion de l'impédance en fréquence qui fait se déplacer le processus capacitif aux basses fréquences vers les plus grandes valeurs de la résistance. Ce déplacement augmente le temps de relaxation du système, qui correspond au temps nécessaire pour charger la double couche électrochimique, et impacte directement la cyclabilité de l'électrode. Le temps de relaxation du processus de charge aux basses fréquences est couramment utilisé comme facteur de mérite dans les dispositifs de stockage et une plus grande valeur de la résistance série correspond à une augmentation des pertes de courant par effet joule lors de la charge ou de la décharge de la double couche électrochimique³.

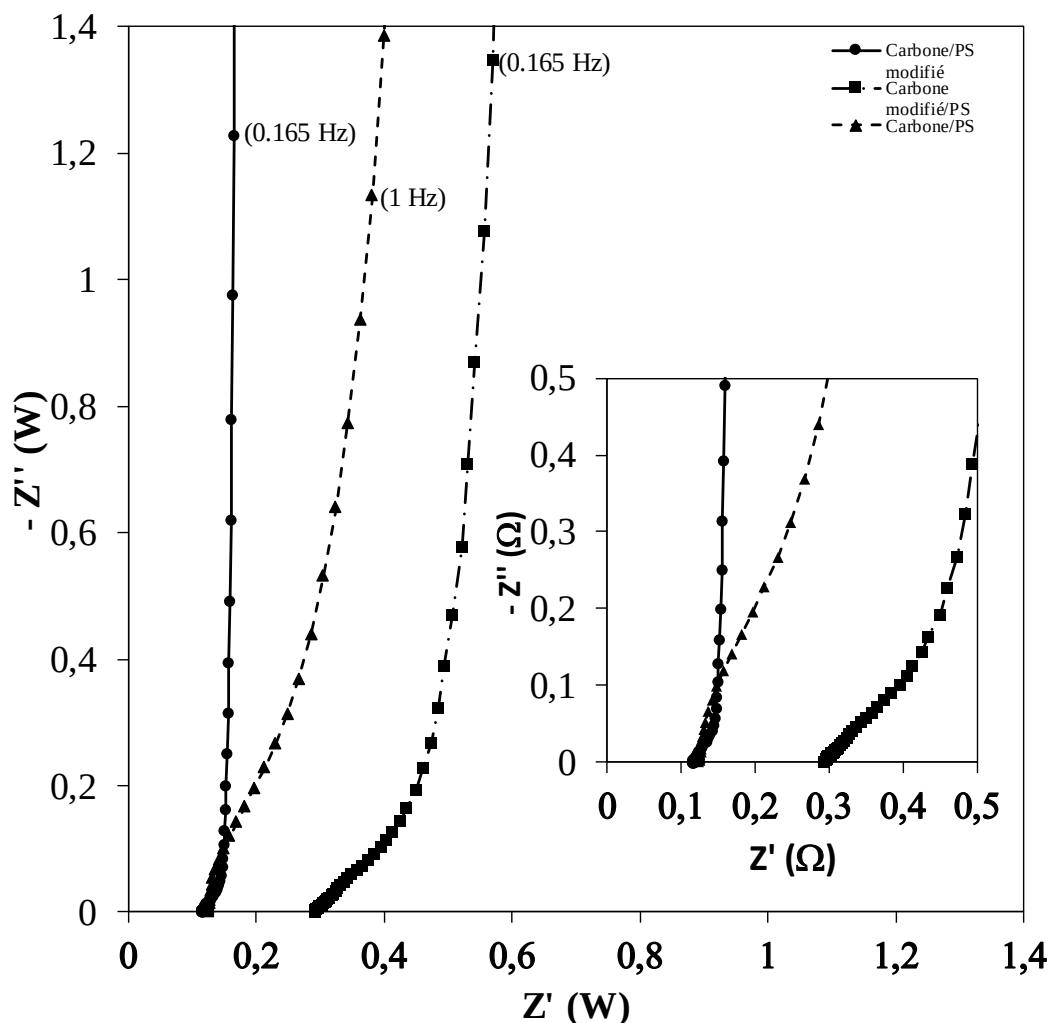


Figure 9 : Diagrammes de Nyquist obtenus à 0 V dans H_2SO_4 1 M pour des électrodes YP80/PS, YP80mod/PS et YP80/PSmod.

A l'inverse, lorsque le liant polystyrène est modifié, la valeur de la résistance série varie peu, comparé à celle de l'électrode témoin YP/PS, et les variations de l'impédance totale sur l'ensemble du domaine de fréquence étudié se rapprochent de celles normalement attendues pour un condensateur électrochimique idéal. La très faible dispersion des variations de l'impédance en fréquence maintient le processus de charge aux basses fréquences à de faibles valeurs de la résistance, ce qui diminue d'autant le temps de relaxation. Il est intéressant de faire remarquer que cette diminution de résistance aux basses fréquences est essentiellement due à une très nette diminution de la résistance ionique, qui s'identifie, dans la représentation de Nyquist, à une variation linéaire de l'impédance totale sur un domaine de fréquences

intermédiaires qui peut être assimilée à une impédance de Warburg¹⁷. Lorsque l'électrode de carbone contient le polymère modifié, cette variation linéaire de l'impédance est presque totalement supprimée, en accord avec un meilleur transport des ions de l'électrolyte dans la structure poreuse du carbone.

iii. Etude de la stabilité des électrodes

Un supercondensateur électrochimique est un dispositif dont l'une des principales caractéristiques est de pouvoir subir un grand nombre de cycles de charge/décharge avec une perte minimale de la capacité de stockage. Pour tester la stabilité des différents constituants des électrodes, un grand nombre de voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M entre - 0,3 et 0,5 V par rapport à un fil d'argent utilisé comme pseudo électrode de référence.

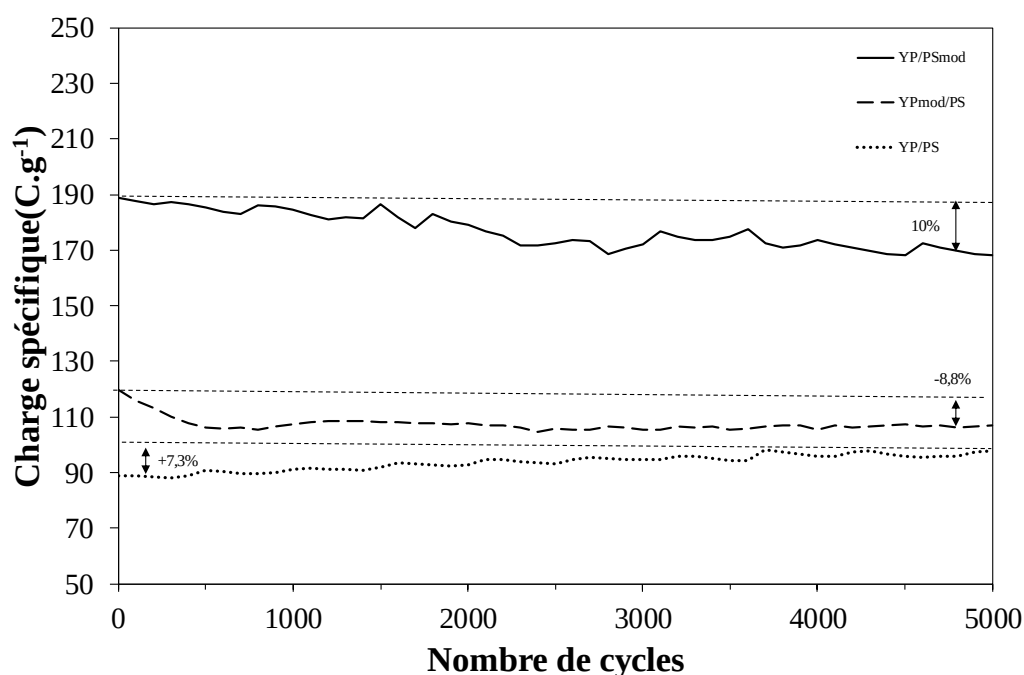


Figure 10: Variation de la charge spécifique en fonction du nombre de cycles pour les électrodes de carbone YP80F avec un liant polystyrène (courbe en pointillés), d'un carbone YP80F modifié par de la 3,4 dimethoxyaniline et un liant polystyrène (tirets) et du carbone YP80F avec notre liant modifié (trait plein) enregistré à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M

La figure 10 montre l'évolution de la charge spécifique sur l'enregistrement de 5000 voltammogrammes cycliques pour les électrodes YP/PSmod, YPmod/PS et YP/PS.

L'électrode YP/PS montre une légère augmentation de sa charge spécifique sur 5000 cycles, en raison de la création de fonctions oxygénés de surfaces au cours du balayage¹⁸. Lorsque le carbone est greffé (YPmod/PS), la charge spécifique totale de l'électrode diminue rapidement sur les 500 premiers cycles, puis se stabilise. Cette diminution au cours des premiers cycles est attribuée à la perte des molécules physisorbées.

Au terme des 5000 cycles, un faible gain de charge est obtenu, comparé à l'électrode non modifiée (YP/PS). Le profil de stabilité de l'électrode YP/PSmod contenant le liant modifié est très différent. En effet, une diminution progressive de la charge spécifique totale de l'ordre de 10 % est observée sur 5000 cycles. Ce profil linéaire de perte peut être attribué à une dégradation des chaînes du polymère. Au terme de l'enregistrement des 5000 cycles, un gain de charge important est conservé et par extrapolation du profil de perte linéaire, il apparaît que les performances de l'électrode YP/PSmod resteront supérieures à celles d'une électrode non modifiée sur environ 20 000 cycles.

III. Synthèse du liant redox par polymérisation radicalaire contrôlée

L'augmentation du courant capacitif sur les voltammogrammes cycliques enregistrés avec des électrodes de carbone contenant le liant polystyrène modifié est le résultat le plus remarquable de la première partie de ce travail. Cette augmentation a été attribuée à une meilleure mouillabilité du matériau qui augmente d'autant la surface accessible aux ions de l'électrolyte. Afin de confirmer cette hypothèse et de généraliser ces conclusions, différents carbones activés vont être testés dans cette seconde partie du travail et des polymères de différentes compositions chimiques vont être synthétisés par polymérisation et copolymérisation radicalaire contrôlées de monomères styrène et 3,4-diméthoxystyrène.

A. Polymérisation contrôlée de dérivés du styrène

i. Synthèse du 3,4-diméthoxystyrène par réaction de Wittig

Le 3,4-diméthoxystyrène est obtenu par substitution nucléophile du sel de phosphonium sur le 3,4-diméthoxybenzaldéhyde en présence du n-butyllithium pour produire l'ylure de phosphore. Le 3,4-diméthoxystyrène est obtenu par réarrangement de l'intermédiaire cyclique oxophosphétane (figure 11).

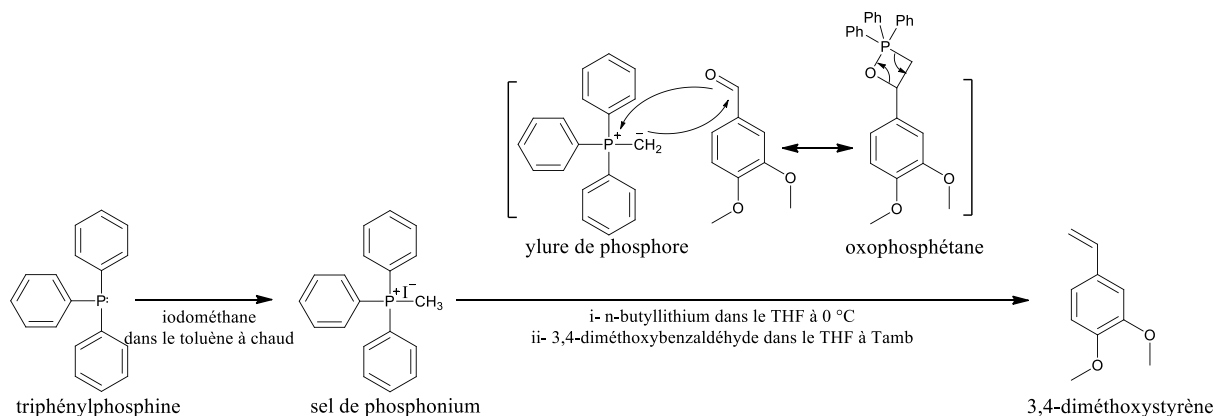


Figure 11 : Schéma réactionnel de la synthèse du 3,4 diméthoxystyrène par réaction de Wittig.

Le sel de phosphonium est obtenu par réaction de 7,8 mL d'iodométhane (1,93 mol) et 32 g de triphénylphosphine (0,12 mol) dans 120 mL de toluène. Après 12 heures d'agitation magnétique à température ambiante, le précipité est filtré puis lavé à l'éther diéthylique avant d'être séché sous vide. 5 g du sel de phosphonium (35,79 mmol) sont dissous dans 100 mL de THF sous atmosphère inerte. Le mélange est refroidi à 0°C et 23 mL de n-butyllithium à 1,6 mol/L dans l'hexane (36,16 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Après 3 heures d'agitation magnétique à température ambiante, 5 g de 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (30,13 mmol) dissous dans 5 mL de THF sont introduit. Après 12 heures sous argon à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée. La phase organique est récupérée, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation, le produit obtenu est purifié par élution sur colonne de silice avec un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle 9/1, puis 6/4. Le 3,4-diméthoxystyrène est obtenu avec un rendement de 67 %.

ii. Synthèse d'homopolymères du 3,4-diméthoxystyrène

Le poly(3,4-diméthoxystyrène) est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée du 3,4-diméthoxystyrène en présence de S-1-dodécyl-S'-(α,α' -diméthyl- α'' -acétic acid)trithiocarbonate (DDMAT) comme agent de transfert et de l'amorceur 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Le polymère obtenu est ensuite déprotégé chimiquement par réaction du tribromure de bore ou par oxydation électrochimique après mise en forme des électrodes (figure 12).

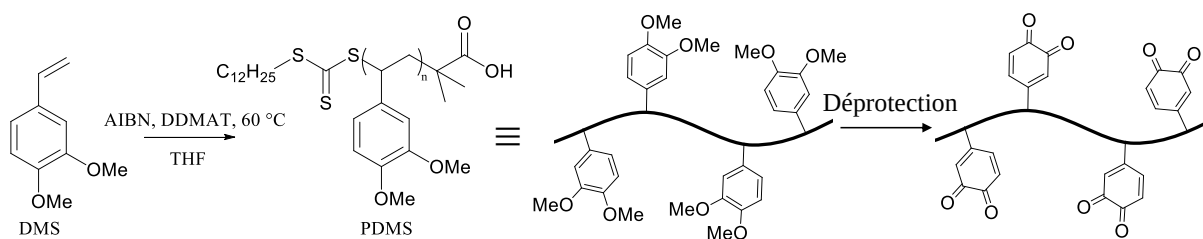


Figure 12 : Schéma réactionnel de la synthèse de l'homopolymère poly 3,4 diméthoxystyrène).

En pratique, 2,83 g de 3,4-diméthoxystyrène (17 mmol) sont dissous dans 5 mL de THF sous atmosphère inerte et 20,64 mg d'agent de transfert DDMAT (0,057 mmol) sont introduits avec 9,30 mg de l'amorceur AIBN (0,057 mmol). Après 12 heures de réaction à 60°C, le polymère est obtenu par précipitation dans l'hexane, puis filtré avant d'être séché sous vide. La distribution en poids moléculaire des polymères obtenus est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique par élution des échantillons dans le THF et par comparaison avec des étalons polystyrène. Des chaînes polymères de poids moléculaires moyens en nombre proches de 50 kg.mol⁻¹ sont typiquement obtenues avec des indices de polymolécularité voisins de 1,2.

iii. Copolymérisation radicalaire aléatoire du styrène et du 3,4-diméthoxystyrène

Les copolymères sont préparés par copolymérisation radicalaire aléatoire des monomères styrène et 3,4-diméthoxystyrène dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (figure 13).

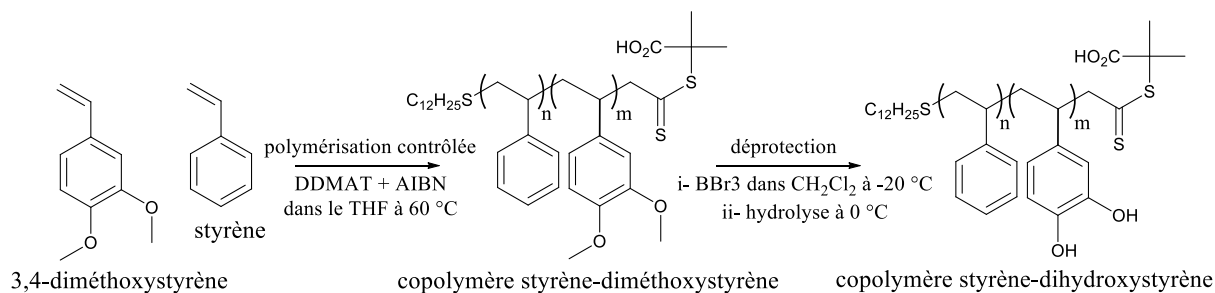


Figure 13 : Schéma de la synthèse de copolymères aléatoires styrène/diméthoxystyrène.

Différents copolymères sont obtenus en variant les rapports molaires des monomères en solution. Le taux de motifs diméthoxystyrène dans les copolymères est déterminé par RMN du proton à partir du rapport des intensités des pics attribués aux groupements méthoxy et aux protons aromatiques. Dans tous les cas, le rapport entre les unités styrène et diméthoxystyrène dans les copolymères corrèle parfaitement avec le rapport des monomères en solution. La distribution en poids moléculaire des copolymères a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'homopolymère du 3,4-diméthoxystyrène.

Les matériaux polymères utilisés comme liants dans la formulation des électrodes étudiées ont été sélectionnés pour que leur poids moléculaire en nombre soit comparable et proche de $50 \pm 5 \text{ kg.mol}^{-1}$. La suite de ce chapitre décrit le comportement d'électrodes préparées à partir de liants polystyrène (PS), poly(3,4-diméthoxystyrène) (PDMS) et copoly(styrène/diméthoxystyrène) (CPSDMS) contenant 10 % (CPSDMS-90:10), 50 % (CPSDMS-50:50) et 90 % (CPSDMS-10:90) d'unités diméthoxystyrène.

B. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base de poly(3,4-diméthoxystyrène)

iv. Etude d'électrode de carbone YP80F

Pour cette étude, les électrodes ont été préparées à partir d'encre carbonées formulées comme indiqué précédemment et contiennent le carbone activé, le liant et le carbone de conduction dans le rapport massique final de 80:10:10. Les résultats présentés ici sont relatifs à des électrodes contenant le PDMS ou le PS comme liants et les carbones activés Norit, YP50F et YP80F présentés et étudiés dans les deux chapitres précédents.

La figure 14 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M avec les électrodes YP80/PDMS et YP80/PS. Avec le liant PDMS, un très fort courant capacitif domine la réponse de l'électrode en voltammétrie cyclique. Ainsi, à - 0,15 V où les unités dihydroxybenzène du polymère ne sont pas électroactives, un courant capacitif de $2,2 \text{ A.g}^{-1}$ est obtenu, contre $0,9 \text{ A.g}^{-1}$ pour l'électrode YP80/PS.

Cette augmentation du courant capacitif est encore plus importante que celle obtenue avec l'électrode contenant de liant PS modifié par attaque radicalaire (figure 14) et il y correspond une charge spécifique totale de 258 C.g^{-1} . La charge spécifique record qui est obtenue ici sur une plage de potentiel de seulement 0,8 V indique une très bonne mouillabilité du matériau qui s'accompagne d'une augmentation de la surface microporeuse accessible aux ions qui contribue efficacement à la capacité de double couche électrochimique.

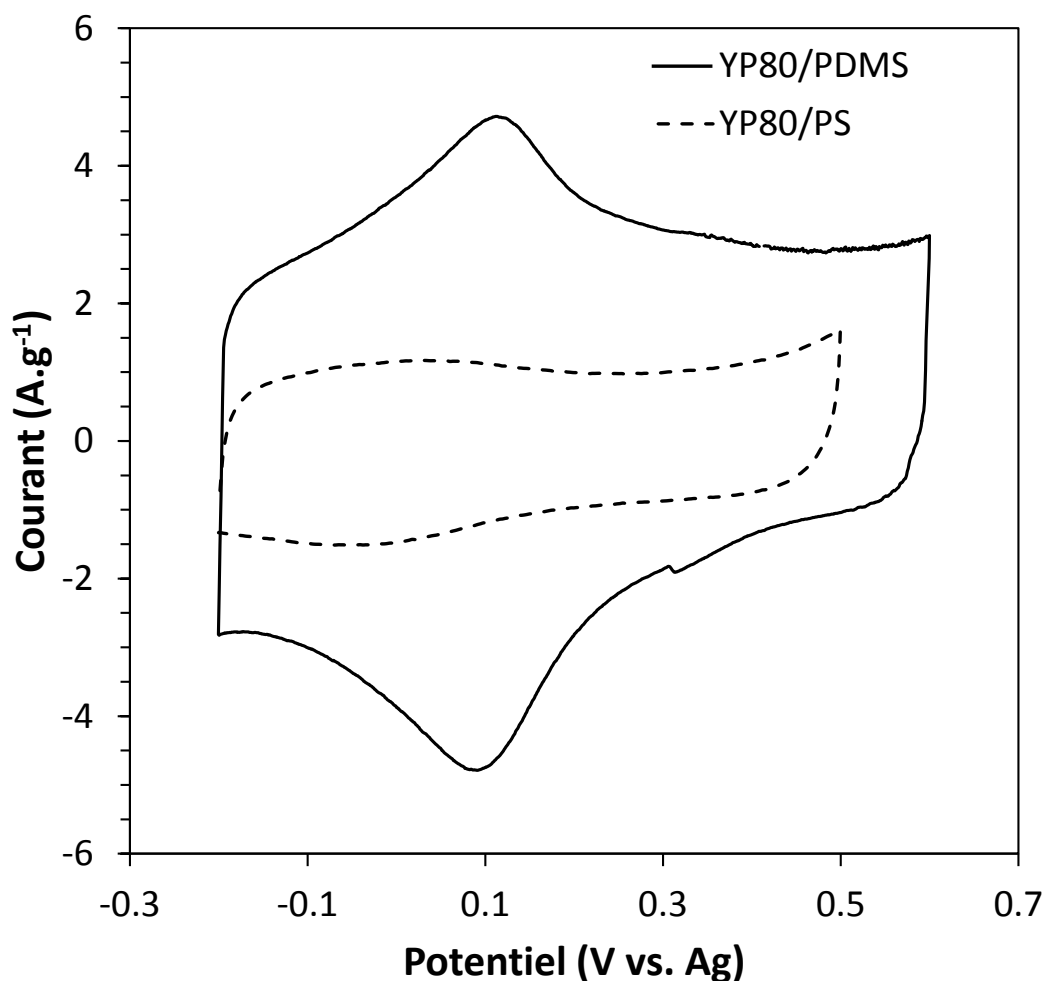


Figure 14 : Voltammogrammes cycliques du carbone natif et du carbone natif formulé avec l'homopolymère poly (3,4 diméthoxystyrène) enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 M}$

v. Etude de différents carbones microporeux

Pour généraliser ces résultats, différentes électrodes préparées à partir de liants PDMS et PS avec des carbones activés possédant des surfaces BET différentes ont été étudiés. Les carbones Norit ($S_{\text{BET}} = 1611 \text{ m}^2/\text{g}$), YP50F ($S_{\text{BET}} = 1732 \text{ m}^2/\text{g}$) et YP80F ($S_{\text{BET}} = 2140 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été choisis pour cette étude. Pour chaque carbone, trois électrodes ont été préparées à base du carbone modifié, du liant PS ou PDMS et sont notées par la suite C/PS, Cmod/PS et C/PDMS où C correspond au carbone.

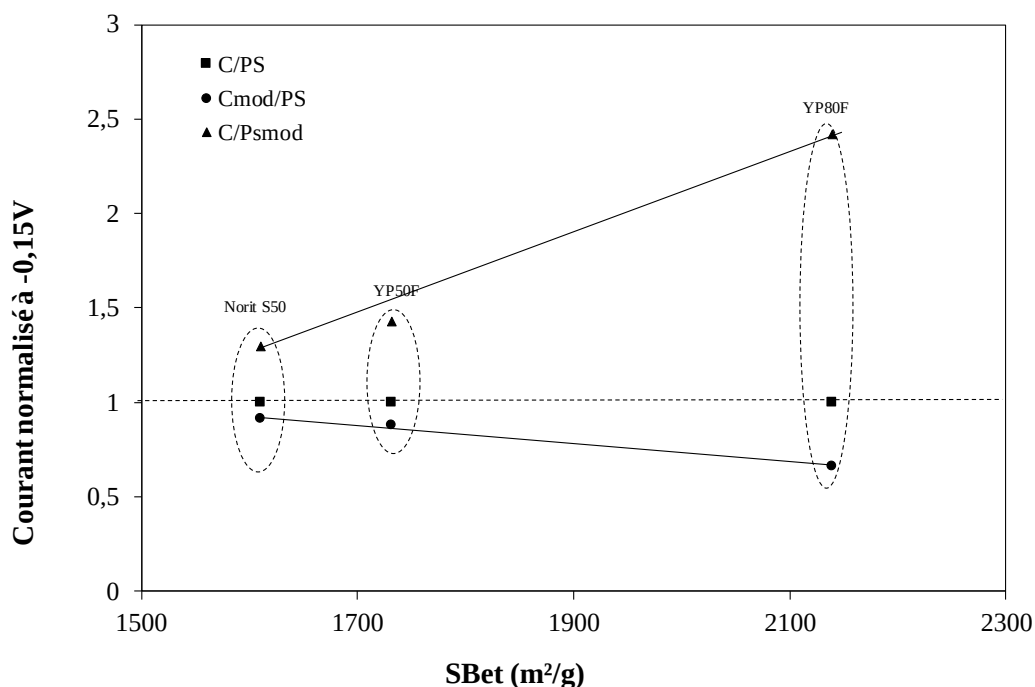


Figure 15 : Courant normalisé à $-0,15$ V en fonction de la surface spécifique BET de différents carbones.

Pour chaque électrode, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M et la valeur du courant capacitif à $-0,15$ V a été mesurée. La figure 15 présente, en fonction de la surface spécifique du carbone natif, la valeur de ce courant normalisée par rapport au courant capacitif obtenu avec l'électrode non modifiée C/PS correspondant au carbone considéré. Dans tous les cas, le courant capacitif diminue lorsque le carbone est greffé et augmente lorsque le liant PDMS est incorporé au matériau d'électrode. Cette tendance est d'autant plus marquée que la surface spécifique des carbones est plus importante. Il est à noter que tous les carbones sélectionnés sont microporeux et diffèrent essentiellement par la surface microporeuse totale développée lors de l'étape d'activation des carbones. L'augmentation ou la diminution du courant capacitif, selon que le liant ou le carbone sert de plateforme aux unités diméthoxybenzène, démontre que la surface microporeuse joue dans les deux cas un rôle essentiel. Lorsque le carbone est greffé, cette surface, qui contribue efficacement à la capacité de double couche électrochimique, est rapidement bloquée et une perte de capacité de double couche est obtenue. A l'inverse, lorsque le liant PDMS est incorporé à l'électrode, la surface

rendue accessible aux ions est d'autant plus importante que la surface microporeuse est plus développée dans le carbone étudié. L'utilisation du liant PDMS est donc beaucoup plus avantageuse dans le cas d'un carbone microporeux possédant une grande surface spécifique. Ce résultat est très important, car ce sont précisément ces carbones qui sont à la fois les plus prometteurs pour le stockage de l'électricité et les plus sensibles au greffage.

vi. Effet du liant modifié sur la balance hydrophile-hydrophobe de la surface carbonée

Afin de mieux comprendre le rôle joué par le liant sur les propriétés de l'interface carbone/électrolyte, nous avons réalisé des mesures d'angle de contact sur des électrodes YP80/PS, YP80mod/PS et YP80/PDMS. Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus.

Tableau 1 : Mesures d'angle de contact effectuées sur différentes électrodes. Mesures effectuées avec de l'eau à 20°C

Matériau	Angle moyen mesuré (8 mesures) (°)	Photographie prise après 30 minutes ^a
YP80/PS	97,5 ± 8,3	
YP80/PDMS	38,3 ± 2,7	
YP80/PDMS après déprotection	11,3 ± 1,9	
YP80mod/PS	119,0 ± 4,5	
YP80mod/PS après déprotection	101,7 ± 0,5	

Pour l'électrode YP80/PS, un angle de contact moyen de 97,5 ° est obtenu. Lorsque le carbone subit une étape de greffage, l'angle moyen augmente. Ceci est lié au fait que la molécule utilisée possède avant déprotection deux groupements méthoxy qui ont tendance à augmenter

^a Sauf pour la mesure effectuée sur le YP/PDMS déprotégé qui a dû être effectuée après 15 secondes

l'hydrophobicité du carbone. Après déprotection électrochimique par cyclage de l'électrode dans H_2SO_4 1 M, l'électrode présente un angle de contact de $101,7^\circ$, soit un angle à peine plus faible que celui du carbone greffé. Ce résultat s'explique par le fait que le greffage a lieu essentiellement sur la surface interne du carbone et qu'une fraction importante des molécules ne sont pas accessibles à l'électrolyte comme cela a été démontré au chapitre 3.

Lorsque l'électrode contient le liant PDMS, une forte diminution de l'angle de contact témoigne d'une importante augmentation de la mouillabilité de la surface de l'électrode. Un angle de $38,3^\circ$ est obtenu. Lorsque l'électrode est cyclée plusieurs fois dans H_2SO_4 1 M, l'angle de contact diminue encore pour atteindre la valeur de $11,3^\circ$. Cette valeur, contrairement aux valeurs précédemment donnée a été prise au bout de 15 secondes, toutes les autres mesures ayant été prises après 30 minutes. En effet, la goutte d'eau déposée est rapidement absorbée par l'électrode, ce qui prouve que les propriétés de surface ont été profondément modifiées.

vii. Etude de la stabilité d'une électrode YP80/PDMS

Dans cette partie nous nous intéresserons à la stabilité de l'homopolymère poly(3,4 diméthoxystyrène). Cette étude a été menée par cyclage galvanostatique à courant constant. Pour cela nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés à la rétention de charge de nos électrodes avec l'augmentation de la vitesse de charge. Les résultats ont été comparés aux performances d'électrodes composées de carbone YP80F et de polystyrène. Pour cette étude, nous fixons la plage de potentiel étudiée à 0,8 V, respectivement 0,6 et - 0,2 V par rapport à notre quasi-référence.

Si l'on se réfère au tableau 2, il est possible de constater que l'électrode comportant le liant modifié conserve 80 % de sa capacité lorsque l'on augmente le courant de charge de 1 à 10 A.g^{-1} (rapporté à la masse de matériau actif), une rétention de capacité comparable à celle du carbone non modifié.

Tableau 2 : Performances des différents dispositifs en fonction de la vitesse de charge

Densité de courant (A.g⁻¹) Charge (C.g⁻¹) Electrode	1	5	10
Carbone/Polymère modifié	219	185	175
Carbone/polystyrène	93	81	77

Ce résultat peut être expliqué par la vitesse de charge utilisée. En effet, un courant de 1 A.g⁻¹ d'électrode présente déjà une vitesse d'importante, ne permettant pas forcément au dispositif de tirer parti de la contribution redox de tous les motifs électroactifs.

Au vu de ces résultats nous avons donc décidé de réaliser le test de stabilité par cyclage galvanostatique à courant constant en nous fiant à une valeur de courant de 10 A.g⁻¹, un courant important comme celui-ci nous permet de nous rapprocher de conditions réelles d'utilisation d'une électrode de supercondensateur électrochimique.

La figure 16 présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des électrodes YP/PDMS et YP/PS. La capacité a été mesurée sur la décharge du système. Tout au long du cyclage, l'efficacité coulombique du système reste supérieure à 99 %. Comme présenté précédemment, nous avons réalisé ce cyclage à un courant de 10 A.g⁻¹ rapporté à la masse de matériau actif.

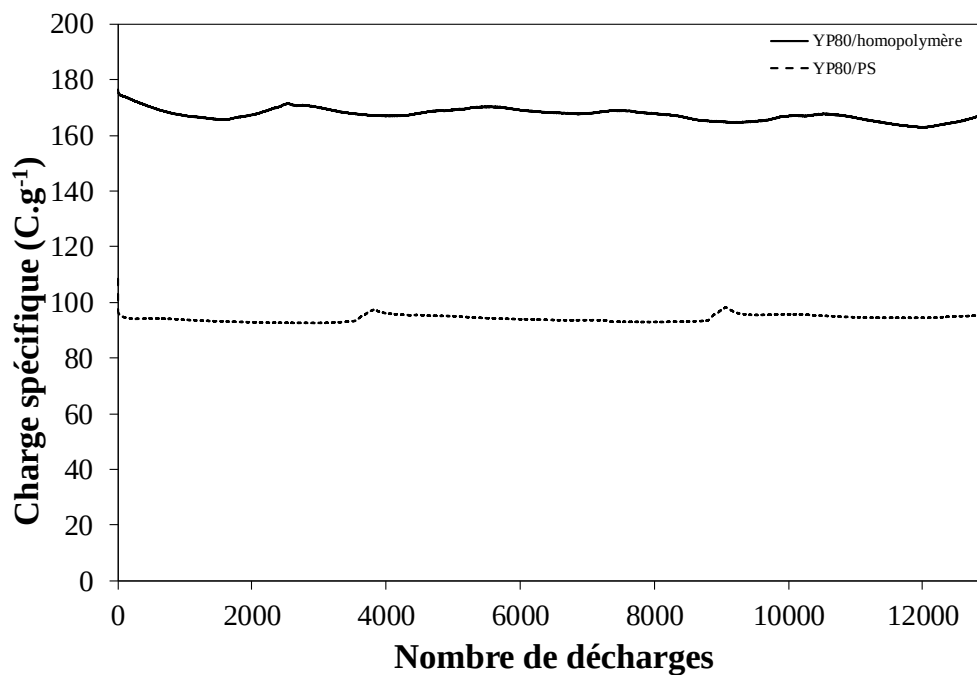


Figure 16 : Courbes de stabilités réalisées par cyclage galvanostatique à courant constant (10 A.g^{-1} de matériau actif) d'une électrode YP/PDMS (trait plein) et YP/PS (pointillés) enregistrées dans H_2SO_4 1 M

La courbe de stabilité de notre électrode YP/PS est en tout point ce à quoi l'on peut s'attendre lors du cyclage d'un matériau capacitif comme le carbone activé. On observe une légère perte de capacité sur les premières décharges puis une stabilisation de la charge spécifique de l'électrode.

Sur l'ensemble du cyclage, nous observons une légère augmentation de la charge spécifique stockée par notre électrode, de l'ordre de 3 % qui peut être attribuée à l'électrolyte utilisé. En effet, un courant de 10 A.g^{-1} limite le phénomène d'oxydation du carbone activé, mais l'acide sulfurique 1 M reste un milieu oxydant, il n'est donc pas étonnant de constater cette augmentation, principalement liée à la création de fonction oxygénées de surface. La courbe obtenue après le cyclage de l'électrode contenant le polymère modifié présente un aspect relativement similaire à ce que nous avons obtenu pour le carbone natif. La perte de charge spécifique observée sur le carbone activé durant quelques cycles s'étend ici sur une durée plus importante, de l'ordre de quelques centaines de cycles. Nous pouvons attribuer ce phénomène à des phénomènes irréversibles sur le carbone, mais aussi au départ des chaînes polymériques

les plus courtes. Passé cette étape, l'électrode se stabilise à une charge spécifique de 170 C.g^{-1} de matériau actif, soit une perte de l'ordre de 2 %. Il est possible d'observer des augmentations et diminutions périodiques de la charge spécifique de l'électrode. Ceci est à mettre sur le compte de l'alternance jour-nuit. En effet, nous n'avons pas la possibilité de thermostatier nos cellules de test et sommes donc tributaires de la température ambiante. Cette alternance jour nuit est ici très visible car le cyclage a été réalisé au plus chaud du mois d'août.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la rétention de charge et à la stabilité de notre homopolymère de 3,4-diméthoxystyrène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la rétention de charge de ce polymère obtenue via une voie de synthèse contrôlée est comparable à ce qui avait pu être obtenu via une modification radicalaire. L'amélioration notable réside ici dans la stabilité du système. En effet, nous avons pu constater sur notre polymère modifié par attaque radicalaire que la charge spécifique tendait à diminuer linéairement au cours du cyclage, ce qui limitait fortement sa durée de vie, tandis que dans le cas de l'homopolymère obtenu par synthèse contrôlée, nous observons une perte sur les premiers cycles, puis une stabilisation de la charge spécifique sur plusieurs milliers de cycles.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons plus en détail à l'impact du taux de motifs électroactifs sur les performances du dispositif final.

C. Etudes électrochimiques d'électrodes de supercondensateurs à base de copolymères diméthoxystyrène/styrène

Les expériences précédentes ont démontré que l'impact du liant PDMS sur les performances de l'électrode carbonée était étroitement corrélé à la surface spécifique du carbone et les mesures d'angle de contact ont confirmé que la modification chimique du liant jouait un rôle sur les propriétés de l'interface carbone/électrolyte en milieu aqueux. Mais ces études ont été réalisées avec l'homopolymère du 3,4-diméthoxybenzène et nous allons à présent étudier l'impact du

liant en fonction de la teneur en unités 3,4-diméthoxybenzène dans le polymère. Pour cela, différents copoly(styrène/diméthoxystyrène) (CPSDMS) contenant 10 % (CPSDMS-90:10), 50 % (CPSDMS-50:50) et 90 % (CPSDMS-10:90) d'unités diméthoxystyrène ont été synthétisés et le carbone Norit a été sélectionné pour la préparation des électrodes de travail. En complément, des électrodes de carbone Norit à base de liant PS et PDMS ont été préparées et les 5 matériaux d'électrodes ainsi obtenus ont été étudiés par voltammétrie cyclique à 10 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M. La figure 17 présente la valeur du courant capacitif à $-0,15 \text{ V}$ normalisé par rapport au courant obtenu avec le liant PS en fonction de la teneur en unités diméthoxybenzènes exprimée en % massique.

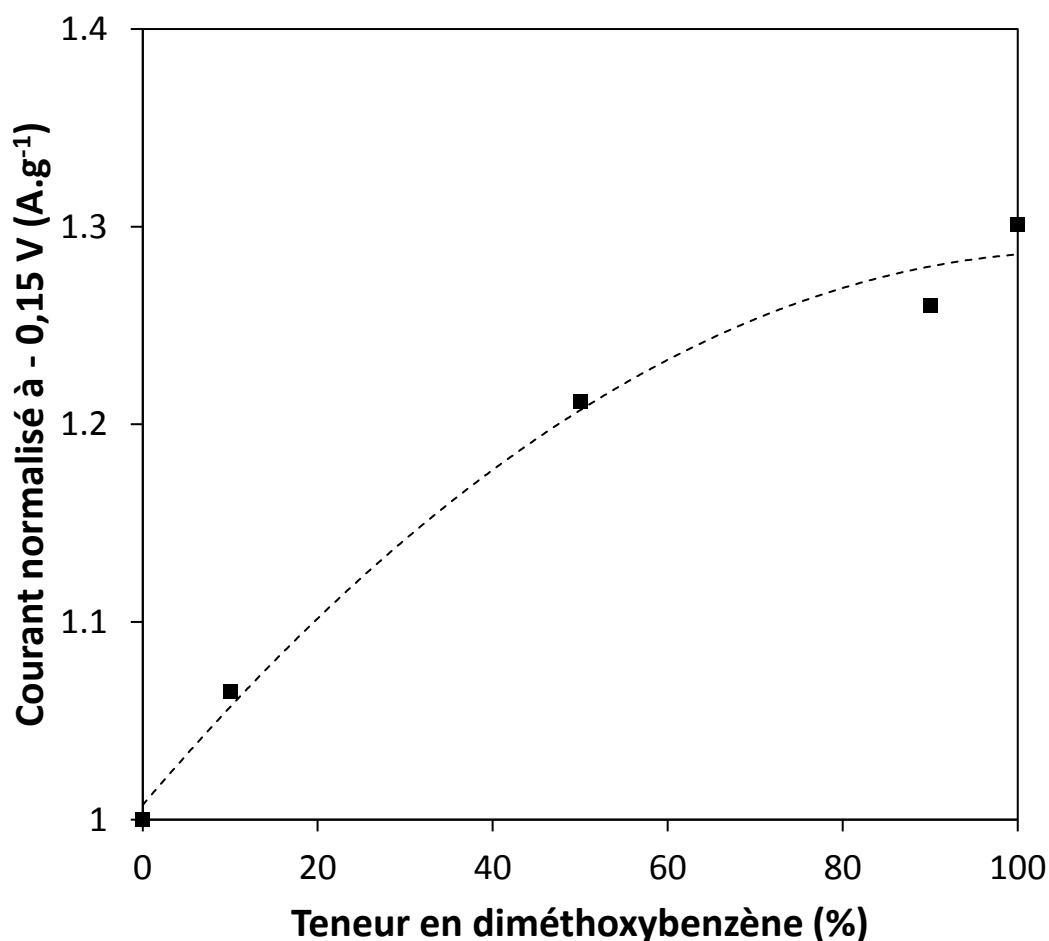


Figure 17 : Evolution du courant avec le taux de motifs électroactifs introduit dans les chaînes polymériques

Les résultats montrent que l'impact du copolymère sur le courant capacitif dépend étroitement de sa composition chimique. La valeur du courant capacitif augmente presque linéairement avec

la teneur en unités diméthoxybenzènes dans le copolymère jusqu'à un rapport de 1:1 entre les motifs phényle et diméthoxybenzènes sur la chaîne principale du copolymère. Lorsque les unités diméthoxybenzènes deviennent majoritaires, l'impact de la chimie du liant sur le courant capacitif est plus modéré. Il est cependant difficile de savoir si la distribution des différentes unités le long des chaînes du copolymère est réellement aléatoire ou si la copolymérisation des monomères styrène et 3,4-diméthoxystyrène se fait par bloc.

IV. Conclusion

L'accessibilité des molécules et du carbone aux ions de l'électrolyte est un verrou scientifique et technique pour le développement des matériaux composites carbone-molécules appliqués au stockage de l'énergie. En effet, les contributions respectives des processus faradique et capacitif à la capacité spécifique totale sont étroitement liées à la surface interne accessible aux ions. En outre, l'accessibilité intègre à la fois des notions de surface et de résistance qui déterminent l'énergie et la puissance de ces dispositifs hybrides. Une mauvaise accessibilité des composants actifs pour le stockage de la charge s'accompagne d'une augmentation équivalente de la masse "morte" qui diminue d'autant la capacité gravimétrique du matériau d'électrode. Il apparaît donc essentiel d'avoir une réflexion d'ensemble sur l'accessibilité de tous les composants qui participent au stockage de la charge.

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'utilisation d'un liant modifié chimiquement permettait d'augmenter considérablement la surface électrochimiquement accessible du carbone. Des molécules électroactives ont été greffées sur des chaînes polystyrène et le liant redox obtenu a été utilisé pour conférer au matériau composite de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques. Dans cette approche, le carbone n'est plus modifié et le liant, jusqu'à présent considéré comme une masse "morte", est devenu la plateforme du greffage. Le choix

d'une nouvelle plateforme pour le greffage a ouvert de nouvelles perspectives et posé de nouvelles questions. Le premier essai, réalisé en modifiant par attaque radicalaire des chaînes polystyrène, a permis d'augmenter considérablement la surface accessible des carbones activés, permettant d'augmenter considérablement le courant capacitif. Ainsi, pour le carbone microporeux YP80F, dont la surface totale est de $2144 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le courant capacitif a été doublé. Ce résultat spectaculaire pose la question du rôle du liant modifié dans le processus de charge. Alors que les études électrochimiques montrent qu'une très faible fraction des molécules greffées sur le polymère est électroactive, l'étude des propriétés de surface montre que la mouillabilité du matériau carboné est nettement améliorée. Une modification plus adaptée du liant par polymérisation radicalaire contrôlée a dû être réalisée, correspondant mieux à l'impact du liant modifié sur la balance hydrophile-hydrophobe de la surface. Pour autant, l'intégration des unités électroactives dans la structure du polymère reste à approfondir pour améliorer l'efficacité faradique du liant redox.

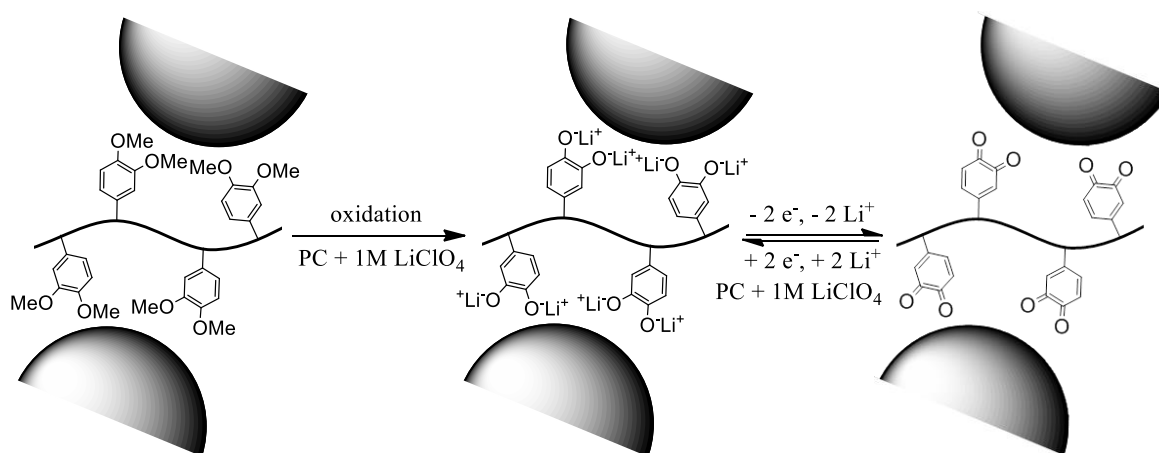
Jusqu'à présent, l'ensemble des résultats présentés dans cette thèse a concerné l'étude de matériaux composites carbone/molécules électroactifs dans les électrolytes aqueux, en raison du transfert concerté d'électrons et de protons dans les systèmes quinoniques. Le chapitre qui suit présente en détail l'énolisation chimique ou électrochimique de ces composés qui constitue une réaction clé pour étendre leur électroactivité aux électrolytes organiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Pognon, G.; Brousse, T.; Bélanger, D. Effect of Molecular Grafting on the Pore Size Distribution and the Double Layer Capacitance of Activated Carbon for Electrochemical Double Layer Capacitors. *Carbon* 2011, 49, 1340–1348.
- (2) Pognon, G.; Brousse, T.; Demarconnay, L.; Bélanger, D. Performance and Stability of Electrochemical Capacitor Based on Anthraquinone Modified Activated Carbon. *J. Power Sources* 2011, 196, 4117–4122.
- (3) Cougnon, C.; Lebègue, E.; Pognon, G. Impedance Spectroscopy Study of a Catechol-Modified Activated Carbon Electrode as Active Material in Electrochemical Capacitor. *J. Power Sources* 2015, 274, 551–559.
- (4) Mao, X.; Simeon, F.; Achilleos, D. S.; Rutledge, G. C.; Hatton, T. A. Metallocene/carbon Hybrids Prepared by a Solution Process for Supercapacitor Applications. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 13120–13127.
- (5) Madec, L.; Bouvree, A.; Blanchard, P.; Cougnon, C.; Brousse, T.; Lestriez, B.; Guyomard, D.; Gaubicher, J. In Situ Redox Functionalization of Composite Electrodes for High Power-High Energy Electrochemical Storage Systems via a Non-Covalent Approach. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5379–5386.
- (6) Tsay, K.-C.; Zhang, L.; Zhang, J. Effects of Electrode Layer Composition/thickness and Electrolyte Concentration on Both Specific Capacitance and Energy Density of Supercapacitor. *Electrochimica Acta* 2012, 60, 428–436.
- (7) Yao, M.; Senoh, H.; Sakai, T.; Kiyobayashi, T. Redox Active poly(N-Vinylcarbazole) for Use in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* 2012, 202, 364–368.
- (8) Kariuki, J. K.; McDermott, M. T. Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir* 2001, 17, 5947–5951.
- (9) Winkler, K.; Costa, D. A.; Fawcett, W. R.; Balch, A. L. Alteration of the Electrochemistry of Fullerene C60 in the Presence of Dioxygen: Formation of a Redox-Active Polymeric Film. *Adv. Mater.* 1997, 9, 153–156.
- (10) Sundaraganesan, N.; Priya, M.; Meganathan, C.; Joshua, B. D.; Cornard, J. P. FT-IR, FT-Raman Spectra and Quantum Chemical Calculations of 3,4-Dimethoxyaniline. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2008, 70, 50–59.
- (11) Merche, D.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Sferrazza, M.; Reniers, F. Synthesis of Polystyrene Thin Films by Means of an Atmospheric-Pressure Plasma Torch and a Dielectric Barrier Discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009, 37, 951–960.
- (12) France, R. M.; Short, R. D. Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Langmuir* 1998, 14, 4827–4835.
- (13) Lock, E. H.; Petrovykh, D. Y.; Mack, P.; Carney, T.; White, R. G.; Walton, S. G.; Fernsler, R. F. Surface Composition, Chemistry, and Structure of Polystyrene Modified by Electron-Beam-Generated Plasma. *Langmuir* 2010, 26, 8857–8868.
- (14) Pendashteh, A.; Mousavi, M. F.; Rahmanifar, M. S. Fabrication of Anchored Copper Oxide Nanoparticles on Graphene Oxide Nanosheets via an Electrostatic Coprecipitation and Its Application as Supercapacitor. *Electrochimica Acta* 2013, 88, 347–357.
- (15) Lebègue, E.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Cougnon, C. Chemical Functionalization of Activated Carbon through Radical and Diradical Intermediates. *Electrochem. Commun.* 2013, 34, 14–17.
- (16) Assresahegn, B. D.; Bélanger, D. Multifunctional Carbon for Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 6775–6785.

- (17) Wang, K.; Meng, Q.; Zhang, Y.; Wei, Z.; Miao, M. High-Performance Two-Ply Yarn Supercapacitors Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline Nanowire Arrays. *Adv. Mater.* 2013, 25, 1494–1498.
- (18) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. A Symmetric Carbon/carbon Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Solution. *Electrochem. Commun.* 2010, 12, 1275–1278.

Chapitre IV : Vers un transfert en milieu organique de l'électroactivité des motifs catéchols



I. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons porté notre attention sur l'influence de la texture des carbones activés sur leurs performances avant et après greffage. Il a ainsi été possible de mettre en avant les facteurs permettant dans les deux cas de bonnes performances, mais aussi les limitations de la méthode de greffage. Dans le troisième chapitre, une méthode alternative permettant l'intégration de molécules redox dans l'électrode, sans pour autant subir toutes les contraintes liées au greffage, a été présentée. Pour cela, nous avons eu recours à un liant redox visant à remplacer le liant existant qui n'était jusqu'à présent qu'une masse morte. Ces méthodes, qu'elles portent sur le greffage ou sur l'utilisation d'un liant modifié, ont permis d'augmenter de manière significative les performances de nos matériaux en milieu acide.

Ce chapitre portera, quant à lui, sur l'étude du transfert de l'électroactivité des motifs catéchols en milieu organique. Les quinones aromatiques sont des groupes redox de choix pour améliorer les performances des systèmes de stockage électrochimiques fonctionnant avec des électrolytes aqueux, car ces composés échangent réversiblement ou quasi-réversiblement 2 électrons. Toutefois, le transfert concerté d'électrons et de protons limite leur utilisation aux milieux protiques. L'énolisation chimique ou électrochimique de ces composés constitue une réaction clé pour étendre leur électroactivité aux électrolytes organiques.

L'énolisation des polycétones aromatiques a été largement étudiée comme alternative aux matériaux inorganiques dans les batteries au lithium¹⁻³. En effet, cette réaction permet de créer des charges négatives qui diminuent la solubilité des molécules dans les électrolytes liquides et la réversibilité électrochimique de la réaction d'énolisation permet un stockage faradique de la charge électrique dans des électrolytes organiques. En revanche cette réaction n'a pas été étudiée pour améliorer les performances des supercondensateurs électrochimiques en milieux aprotiques. Une attention toute particulière a donc été apportée à l'étude de la réactivité d'énolates de lithium confinés à la surface de carbones activés (Figure 1).

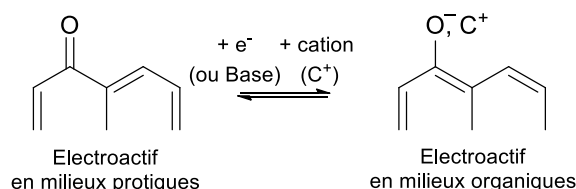


Figure 1 : Enolisation des unités quinones immobilisées

L'avantage des électrolytes organiques est qu'ils présentent une plage de stabilité électrochimique plus importante que les électrolytes aqueux et autorisent des tensions de cellule de l'ordre de 2,5 à 3,5 V, ce qui impacte directement l'énergie qui varie avec le carré de la tension. En revanche, les électrolytes organiques possèdent des conductivités beaucoup plus faibles, environ dix fois inférieures à celle des électrolytes aqueux, ce qui se traduit par des résistances plus importantes et des capacités plus faibles ^{4,5}.

Dans ce chapitre, nous étudierons en détail la procédure de lithiation des unités dihydroxybenzènes greffées pour transférer leur électroactivité aux électrolytes organiques, autorisant ainsi le transfert de tous les résultats obtenus au cours de cette thèse aux électrolytes organiques.

II. Matériel et méthodes

A. Préparation de l'énolate de lithium du catéchol en solution

Pour cette synthèse, nous nous sommes inspirés de la publication de *Kira et al*⁶. La synthèse a été réalisée intégralement sous argon. Afin d'être dans les conditions les plus anhydres possibles, la verrerie a été au préalable séchée à 130 °C durant une nuit. 500 mg de catéchol ont été introduit dans un tube de Schlenck et dégazé durant 5 heures sous vide. Après cette étape, le catéchol a été mis en solution dans 13 mL de tétrahydrofurane (THF) anhydre (une teneur en eau de 25 ppm est déterminée par la méthode de Karl-Fisher), puis refroidi à -78 °C à l'aide de glace carbonique avant d'introduire 5,75 mL d'une solution de butyllithium 1,6 M dans de l'hexane (2 équivalents par rapport au catéchol). Le mélange est laissé à réagir durant 5 heures. Par la suite, le sel dilithié sera étudié tel quel dans sa solution de THF.

B. Enolisation chimique du catéchol greffé sur une électrode de carbone vitreux

L'électrode de carbone vitreux est polie sur alumine 0,2 μm , puis rincée abondamment à l'eau. L'électrode est ensuite greffée par réduction électrochimique du sel de diazonium du catéchol généré *in situ*, puis après énolisation chimique des unités dihydroxybenzène de surface, l'électrode est étudiée en boîte à gants, en milieu aprotique. Le protocole d'étude est détaillé ci-après et illustré par la figure 2.

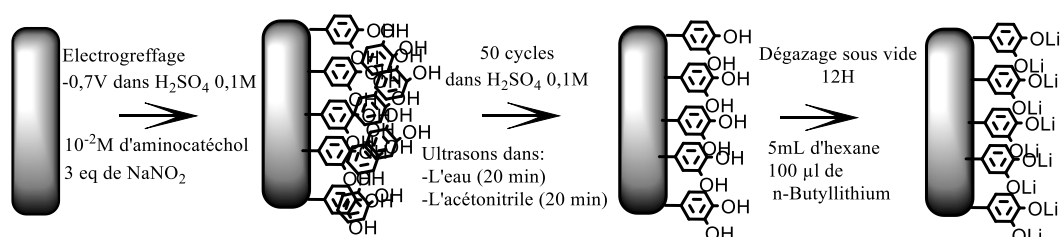


Figure 2 : Séquence réactionnelle de l'énolisation des catéchols greffés sur une électrode de carbone vitreux

Pour générer *in situ* le sel de diazonium, 3 équivalents de NaNO_2 sont ajoutés à une solution d'acide sulfurique 0,1 M contenant 10^{-2} M d'aminocatéchol. Après 5 minutes sous agitation magnétique, l'électrode de carbone vitreux est modifiée par voltammétrie cyclique, en réalisant 20 voltammogrammes cycliques de 0 à -0,7 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ à 50 mV.s^{-1} .

L'électrode est ensuite rincée et 50 voltammogrammes cycliques sont à nouveaux enregistrés entre -0,2 et 0,8 V à 50 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 0,1 M afin de désorber toutes les molécules non greffées et de déterminer le taux de greffage. Après cette étape, l'électrode est abondamment rincée à l'eau, passée aux ultrasons dans l'acétone et enfin mise à sécher dans un Schlenk pendant une nuit sous vide.

On introduit ensuite 5 mL d'hexane anhydre dans le Schlenk et, sous argon, on introduit 100 μL d'une solution de butyllithium à 1,6 M dans l'hexane. On laisse ensuite réagir de 1 à 60 minutes. Après cette étape, l'hexane est retiré avec une canule de transfert et l'électrode est rincée 3 fois à l'hexane anhydre afin d'éliminer le butyllithium résiduel. L'électrode ainsi traitée est conservée dans le Schlenk maintenu sous argon, pour être transférée dans une boîte à gants.

L'électrode est étudiée dans de l'acétonitrile anhydre avec du perchlorate de lithium LiClO_4 0,1 M comme sel support.

C. Enolisation chimique de poudres de carbones modifiées par le catéchol

Pour cette étude, deux carbones activés ont été sélectionnés : le Norit S-50 et le CMK-3. Nous avons retenu le Norit S-50 car c'est un carbone bien connu, sur lequel nous avons donc un certain recul. Le CMK-3 est, quant à lui, un carbone majoritairement mésoporeux, avec deux populations de pores bien définies, qui nous semblait au vu des résultats présentés dans le chapitre 2 un bon candidat. La procédure de modification des carbones est décrite ci-dessous et illustrée à la figure 3.

Le carbone (200 mg) est dispersé dans 25 mL d'eau distillée par sonication pendant 30 minutes. Sous agitation magnétique on ajoute 208 mg d'aminocatéchol (0,1 équivalent par rapport au carbone) et 352 mg de NaNO_2 (0,3 équivalents par rapport au carbone), puis la réaction de diazotation est initiée par l'ajout de 500 μL d'HCL concentré à 37 %.

Après 24 heures sous agitation à 50 °C, le mélange est filtré sur membrane téflon 0,2 μm et lavé avec 50 mL d'eau, 50 mL de DMF, 50 mL de méthanol, puis 50 mL d'acétone. Cette opération de rinçage est répétée autant de fois que nécessaire, jusqu'à ce que le filtrat soit parfaitement clair. La poudre est ensuite mise à sécher 24 heures à l'étuve à 120 °C.

Les poudres sont ensuite préparées sous la forme de films autosupportés. Pour cela on place dans un bécher 80 % de carbone activé, 10 % d'agent de conduction et 10 % de téflon (dispersion à 60 % en masse dans l'eau). Dans le cas du carbone de conduction, les proportions sont de 90 % de carbone de conduction pour 10 % de téflon.

On ajoute ensuite une petite quantité d'éthanol. On place le tout sous agitation vigoureuse et on chauffe afin d'évaporer progressivement l'éthanol. La pâte ainsi obtenue est étalée jusqu'à obtenir un film qui sera par la suite mis à sécher à 70 °C durant 24 heures. Les électrodes sont

découpées sous la forme de carrés de 5 mm de côté et serties dans du treillis métallique composé d'acier inoxydable 316L. L'électrode est ensuite pressée à 10 tonnes durant 1 minute.

Elle est ensuite introduite dans un tube de Schlenk et dégazée une nuit durant. On se place ensuite sous argon avant d'introduire 10 mL d'hexane anhydre (teneur en eau= 25 ppm d'eau) et 100 μ L de n-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane. L'électrode est laissée à réagir durant 1 heure avant d'être rincée 3 fois à l'hexane anhydre et transférée en boîte à gants pour réaliser les mesures.

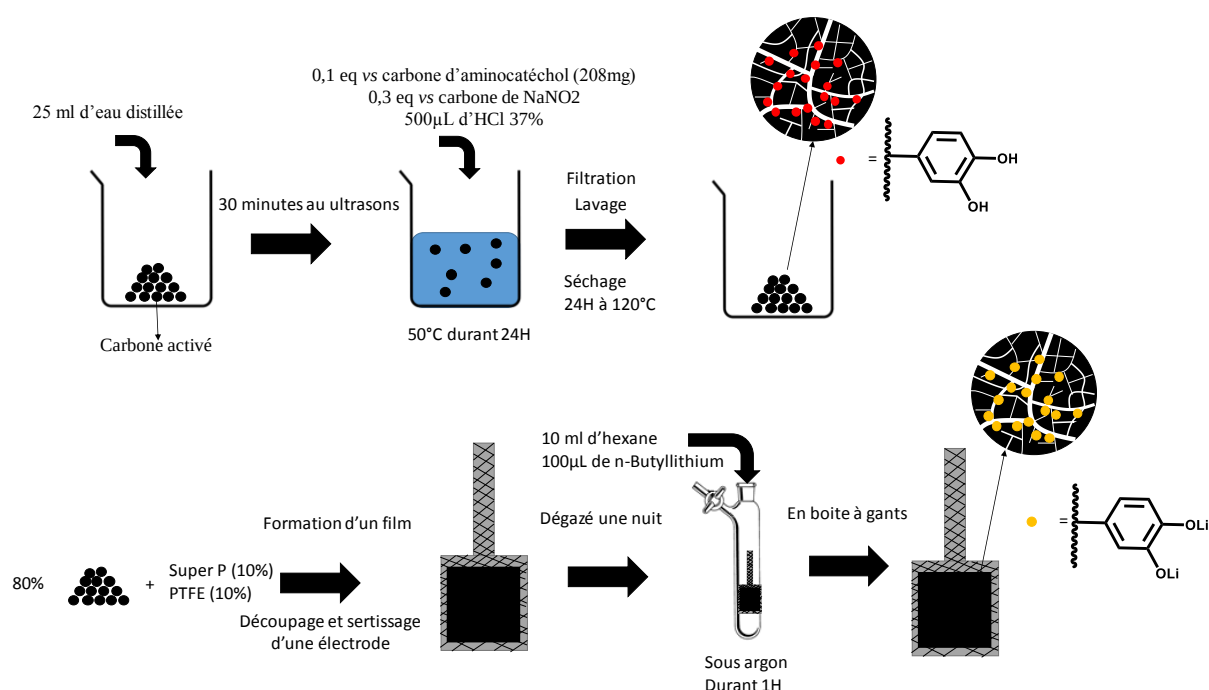


Figure 3 : Séquence réactionnelle en vue de l'obtention des énoles sur carbone poreux

III. Formation chimique d'énolates de lithium du catéchol

A. Etudes électrochimiques de l'énolate de lithium du catéchol en solution

Le sel dilithié du catéchol est étudié en solution dans le THF anhydre et sous boîte à gants. Pour éviter toute contamination de la solution en eau, le mélange est conservé dans le Schlenck en fin de réaction, puis placé dans une boîte à gants avant d'être transféré dans la cellule électrochimique et complété par LiClO_4 0,1 M comme électrolyte support. Au final, la

concentration du sel dilithié du catéchol dans le THF est de 2 mM. La figure 4 présente les résultats obtenus.

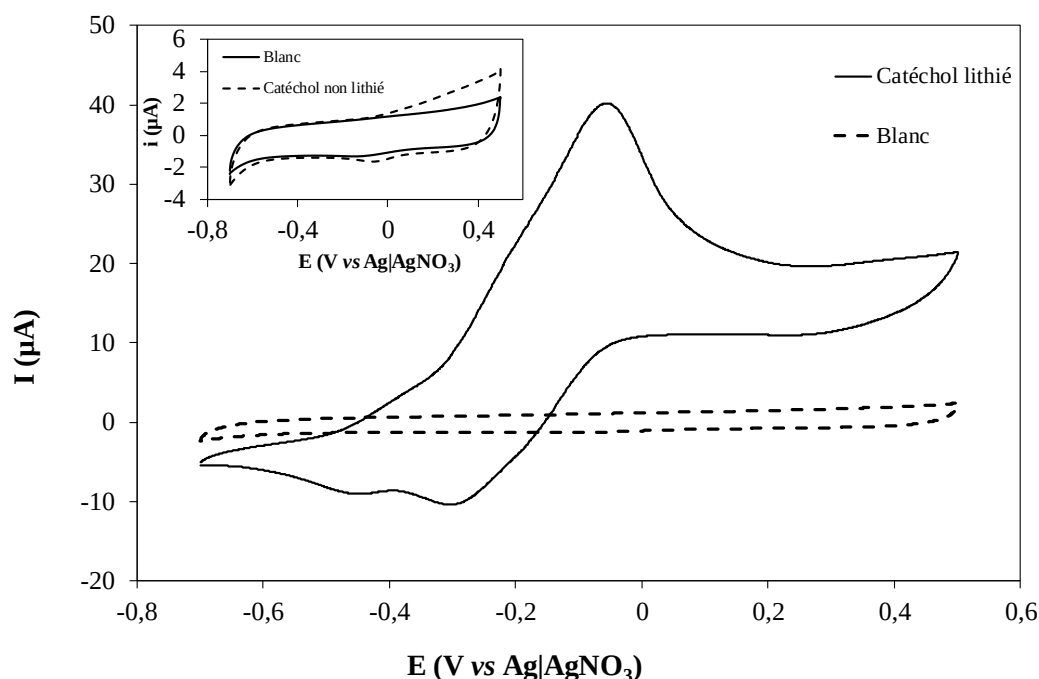


Figure 4 : Voltammogramme cyclique du catéchol dilithié enregistré dans le THF + 0,1 M LiClO₄ à 50 mV.s⁻¹

Nous pouvons ainsi observer que le catéchol non lithié, dont le voltammogramme cyclique est présenté en insert à la figure 4, n'est pas électroactif en milieu aprotique. Le voltammogramme cyclique obtenu est quasiment superposable à celui enregistré sur l'électrode de carbone vitreux. Il est intéressant de noter qu'au cours des cycles de potentiel successifs, aucune électroactivité n'est observée ce qui montre que l'échange proton/lithium ne se fait pas spontanément, malgré le large excès de cations lithium dans l'électrolyte par rapport aux protons. Les dérivés quinones, qui sont stables sous leur forme oxydée (polycétones), présentent un comportement électrochimique différent. Ainsi, l'anthraquinone, la tétrahydroxybenzoquinone ou encore la 1,10-phénantroline-5,6-dione^{7,8} sont électroactives en milieu aprotique. En revanche, le sel dilithié du catéchol présente un système électrochimique quasi-réversible intense caractérisé par un écart en potentiel de pic-à-pic de 250 mV, en accord avec le comportement électrochimique bien connu des dérivés du catéchol en solution⁹. Il est à

noter que la réversibilité du système peut être améliorée par un polissage plus grossier de la surface, suggérant une sensibilité particulière de sel dilithié du catéchol à l'état de surface de l'électrode¹⁰.

B. Etude électrochimique du sel dilithié du catéchol immobilisé sur électrode de carbone vitreux.

Nous nous sommes ici intéressés à la possibilité de réaliser ces énolates directement sur la surface. En effet, la synthèse d'aminocatéchol dilithié ne nous semblait pas être une solution, l'amine pouvant être attaquée au cours de la réaction de lithiation. L'objectif ici était double, premièrement déterminer si la réaction était possible sur surface et dans quelle mesure, mais aussi savoir si la réaction en elle-même n'allait pas détériorer la couche de molécule du fait d'un large excès en solution de n-butyllithium, celui-ci étant une base forte.

Afin d'étudier la viabilité de cette méthode, nous avons réalisé une série de mesures visant à déterminer le taux de lithiation en fonction du temps de réaction. Pour cela, il a fallu prendre certaines précautions. Entre autres, il a fallu déterminer précisément le taux de greffage de chacune des électrodes avant la réaction du substitution proton-lithium et ce afin de normaliser la réponse en courant des molécules lithiées par la réponse en courant des molécules protonées. Pour cela, nous avons intégré les pics redox des différents voltammogrammes cycliques avant et après lithiation. Ces résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Charges mesurées par intégration des pics redox avant et après énoisation

Durée de réaction (min)	Charge dans H ₂ SO ₄ 0,1 M (μC)	Charge dans LiClO ₄ 0,1 M (μC)	Taux de conversion (%)
1	6,65	0	0
10	8,20	2,11	25,7
30	7,85	7,43	94,7
45	5,24	5,22	99,6
60	6,45	6,30	97,7

Les voltammogrammes cycliques obtenus après énolation chimique des électrodes modifiées sont, quant à eux, présentés sur la figure 5 ci-dessous. Les différentes électrodes ont été étudiées dans une boîte à gants sous argon, dans un électrolyte composé de perchlorate de lithium 0,1 M dans de l'acétonitrile anhydre.

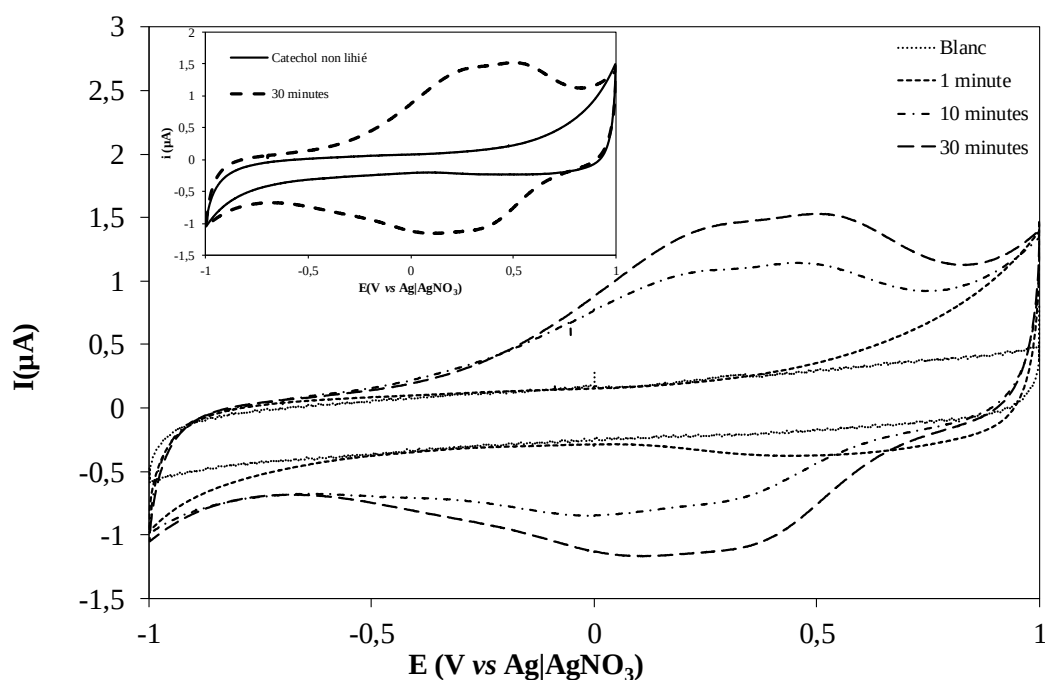


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 50 mV.s^{-1} dans LiClO_4 0,1 M dans de l'acétonitrile anhydre

Nous pouvons constater grâce à ceci que la réaction, et ce malgré un excès très large de *n*-butyllithium, n'est pas instantanée. Si on ne laisse réagir qu'une minute, l'électrode semble à peine affectée, et le signal ressemble fortement à celui d'une électrode greffée non lithiée. Il n'a pas été possible pour cette électrode de déterminer par intégration du pic une charge, celui-ci étant absent. On constate alors que des phénomènes irréversibles semblent se produire aux bornes de la plage de potentiels, qu'il serait tentant d'attribuer à l'influence des protons que nous avons introduits avec les catéchols non lithiés. La présence de protons ou d'eau est connue pour être une des causes de vieillissement d'un supercondensateur électrochimique en milieu organique ainsi qu'un facteur réduisant leur plage de potentiel utile¹¹.

Après 10 minutes de réaction un système réversible est bien visible. Par intégration nous avons pu déterminer que ce temps de réaction correspond à un taux d'avancement d'environ 25 %. L'intensité du système redox continue de croître jusqu'à 30 minutes de réaction, temps correspondant à un taux d'avancement de presque 95 %. Par soucis de clarté nous ne montrons pas ici les voltammogrammes enregistrés après 45 et 60 minutes, ceux-ci étant parfaitement superposables à ceux enregistrés après 30 minutes de réaction. Le taux d'avancement de la réaction pour ces deux temps est proche des 100 %, ce qui indique une conversion totale des alcools accessibles électrochimiquement en énoles.

L'évolution du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps est présentée sur la figure 6.

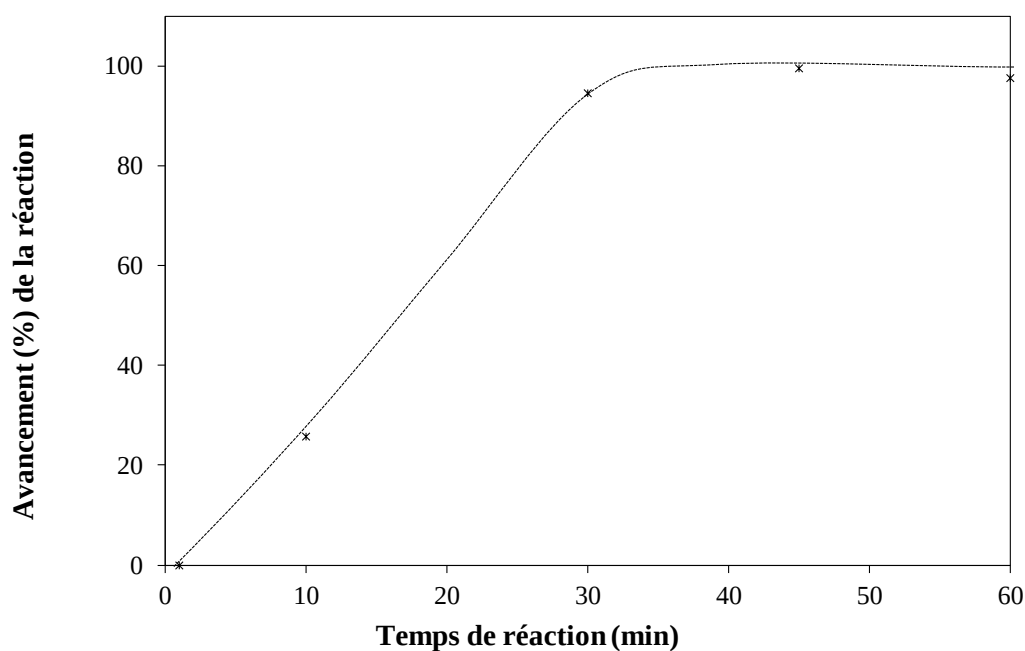


Figure 6 : Evolution du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps de réaction.

Nous pouvons ainsi constater une tendance à l'évolution linéaire dans les premières 30 minutes, puis passé ce délai, le taux de conversion se stabilise aux environs de 100 %, ce qui tend à montrer que toutes les molécules électrochimiquement accessibles sont bien lithiées au cours de la réaction.

Cette étape validée, nous nous sommes donc intéressés à la transposition de la méthode sur carbone poreux. Le premier carbone que nous allons présenter par la suite est le super P.

C. Etude électrochimique d'un carbone de conduction modifié par l'énolate de lithium du catéchol

Le carbone super P est un carbone dit de conduction (ou noir de carbone), il est en général utilisé comme agent de conduction (ou de percolation). Son rôle principal dans les électrodes de supercondensateurs électrochimiques est de remplir le vide entre les grains de carbone afin d'améliorer la conductivité du matériau. Il présente une surface spécifique de l'ordre de $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et nous avons choisi d'étudier dans un premier temps ce carbone qui ne présente pas de surface interne, avant de nous intéresser aux carbones activés, de plus grande surface spécifique, mais, aussi, possédant une texture plus complexe souvent sensible à la modification chimique.

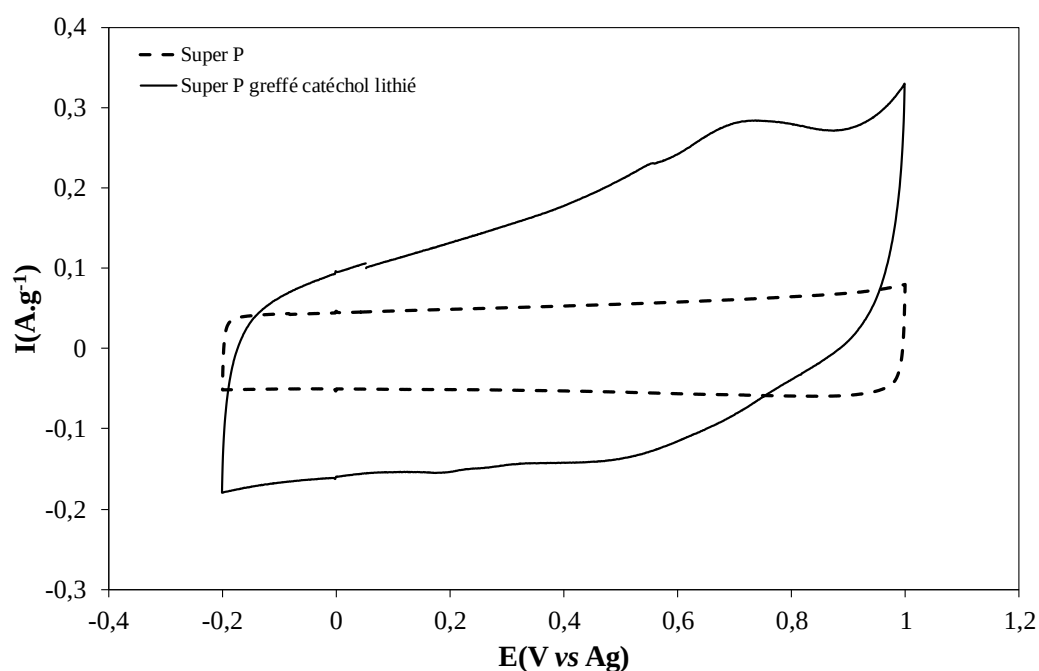


Figure 7 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 10 mV.s^{-1} dans LiClO_4 1 M dans de l'acétonitrile à 10 mV.s^{-1} .

La figure 7 présente les voltammogrammes cycliques du carbone super P avant modification (courbe en pointillés) et après modification par réaction spontanée du sel de diazonium du

catéchol, suivie d'un traitement du produit carboné au n-butyllithium. Comme chaque fois dans ce chapitre, les voltammogrammes cycliques sont enregistrés en boîte à gants.

Nous avons pu constater ici que le signal est globalement plus intense après modification, mais contrairement à ce que nous avons pu observer sur carbone vitreux, les signaux ne sont plus aussi bien définis. Il est intéressant toutefois de noter que l'intensité du courant a augmentée sur l'ensemble de la plage de potentiel étudiée.

En outre, on observe une polarisation du voltammogramme cyclique après modification chimique du carbone, comparé à l'allure quasi-rectangulaire du voltammogramme cyclique avant modification. Cette déformation indique une augmentation de la résistance du matériau. Ce caractère résistif, notable dès les faibles vitesses de balayage, peut être attribuable au greffage des molécules à la surface des grains de carbone qui augmente la résistance électrique inter grains ou entre les grains de carbone et le collecteur de courant¹². Il peut également être dû à une modification chimique du carbone lors du traitement au n-butyllithium, comme le suggère l'aspect gris métallique du carbone après traitement.

Dans tous les cas, la lithiation du carbone de conduction greffé ne s'accompagne pas d'une amélioration satisfaisante des performances, en raison essentiellement d'une augmentation considérable de la résistance du matériau.

D. Etude électrochimique de différents carbones activés modifiés par l'énolate de lithium du catéchol

Pour cette étude, deux carbones activés ont été sélectionnés : le Norit S-50 et le CMK-3, respectivement microporeux et mésoporeux. Ces carbones ont été modifiés chimiquement, puis lithiés selon la procédure détaillée dans la section II de ce chapitre.

i. Etude électrochimique du carbone Norit S-50 modifié

Le Norit S-50, avant et après traitement chimique, a été étudié par voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 8. Comme pour le carbone de conduction, nous avons remarqué que l'électrode semble avoir été impactée par le traitement au n-butyllithium et présente un aspect partiellement métallisé. En accord avec ce qui a été précédemment obtenu pour le carbone de conduction, l'allure des voltammogrammes cycliques après lithiation est caractéristique d'un système résistif.

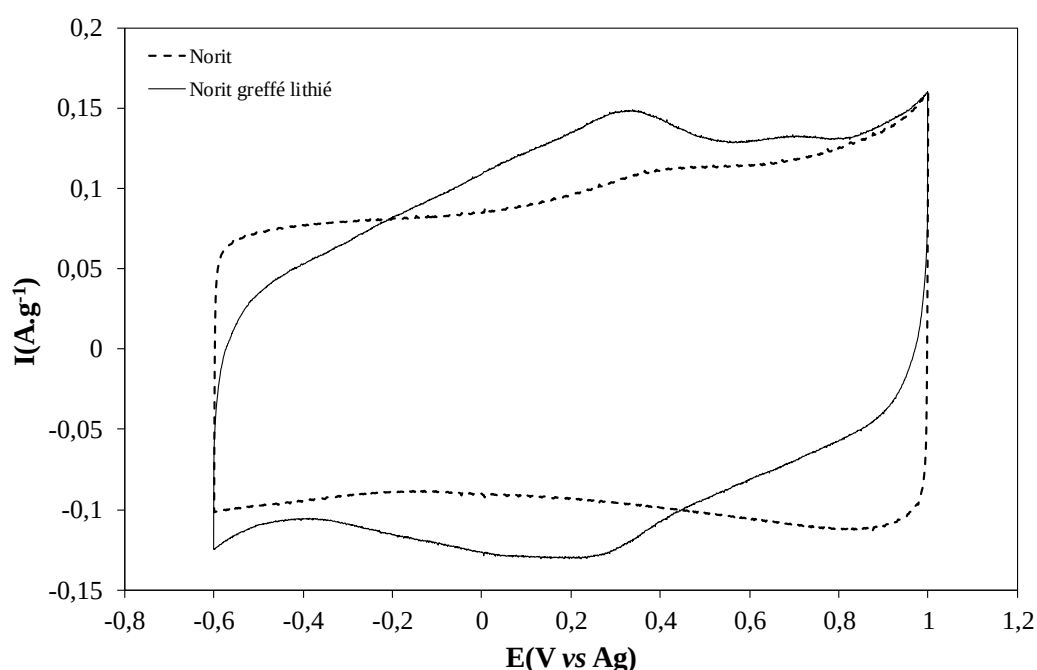


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques du Norit S-50 avant et après modification, enregistrés dans LiClO_4 1 M dans ACN à $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Comparé au voltammogramme cyclique du carbone natif, le carbone activé semble même avoir été plus sensible au n-butyllithium que le carbone de conduction, probablement en raison des fonctions oxygénées de surface plus nombreuses sur les carbones activés et de la texture complexe du matériau. Cependant, une faible contribution redox, attribuée aux énoles du catéchol, est visible à 0,2 V par rapport à l'argent utilisé comme pseudo-référence. Malgré la présence de ce système redox, la contribution des molécules au stockage de la charge peine à contre balancer la perte de capacité de double couche liée au traitement chimique.

Le carbone lithié présente une capacité de 94 C.g^{-1} contre 69 C.g^{-1} pour le carbone natif, ce qui représente un gain de 28 %. Ce gain de capacité est modeste si on le compare à certaines valeurs de la littérature, mais reste significatif, particulièrement en milieu organique¹³.

ii. Etude électrochimique du carbone CMK-3 modifié

Afin de tenter de nous affranchir des limitations que peut entraîner le greffage sur les carbones microporeux, nous avons choisi d'utiliser un carbone mésoporeux, le CMK-3. Ce carbone possède une distribution de porosité relativement homogène, avec deux populations de pores de diamètres moyens égaux à 1,25 et 6,3 nm. Par la suite, le carbone CMK-3 a été modifié et étudié dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sur ce carbone sont présentés à la figure 9. Comme avec le carbone Norit S-50, le carbone natif présente un voltammogramme cyclique quasi-rectangulaire, typique d'un matériau capacitif.

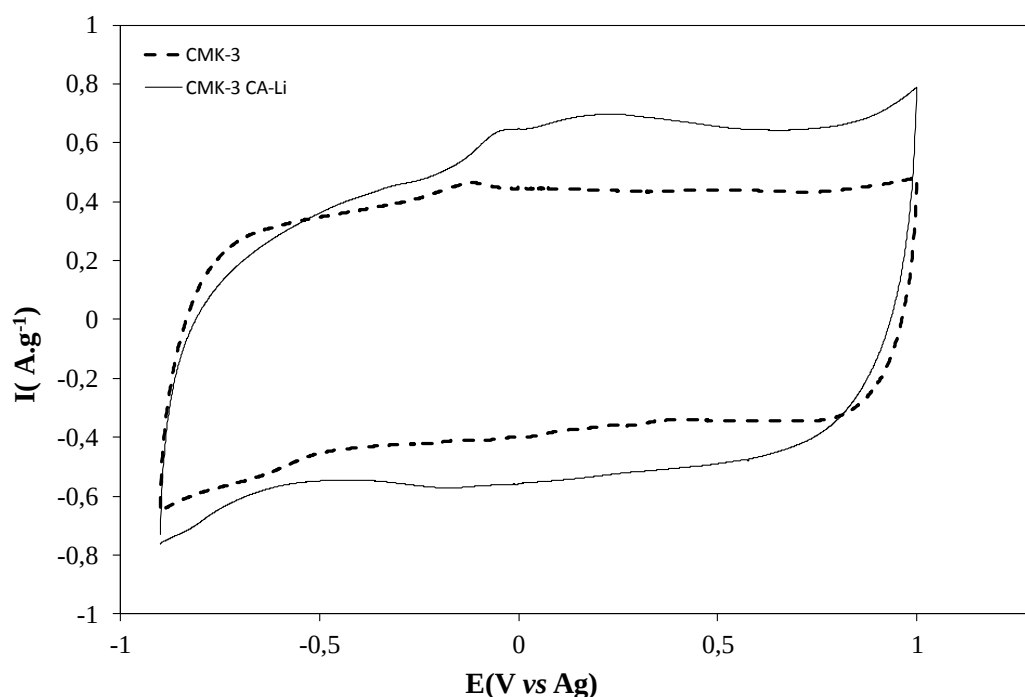


Figure 9 : Voltammogrammes cycliques du CMK-3 avant et après modification enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans LiClO_4 1 M dans de l'acétonitrile.

Après lithiation, un système redox peu marqué et mal défini est visible. Si le gain de capacité, obtenu par intégration des voltammogrammes cycliques, reste marginal (35 %), le matériau d'électrode semble avoir été moins impacté par le traitement chimique. En effet, la diminution

du courant capacitif de double couche est plus faible que pour le carbone Norit et l'augmentation de la résistance série, qui produit une déformation du voltammogramme cyclique, est plus modérée, en accord avec une texture plus adaptée à la modification chimique.

La réaction d'énolisation chimique des groupements catéchols permet d'étendre l'électroactivité des molécules greffées des électrolytes aqueux aux électrolytes organiques. Cependant, cette procédure n'a donné de bons résultats que dans le cas d'une surface modèle de carbone vitreux. Dans le cas des carbones activés, le traitement au butyllithium s'est accompagné d'une « métallisation » de la surface qui s'accompagne d'une nette augmentation de la résistance série du matériau d'électrode. Pour contourner ces difficultés, la réaction d'énolisation a été produite électrochimiquement. Cette procédure est présentée dans la suite de ce chapitre.

IV. Formation électrochimique d'énolates de lithium du catéchol

Le traitement au butyllithium des surfaces carbonées greffées a conduit à une dégradation du substrat, sans doute liée aux conditions basiques drastiques et à la chimie de surface complexe de ces carbones. Les meilleures performances ont été obtenues pour des carbones mésoporeux, mais l'impact du traitement sur propriétés électrochimiques des matériaux obtenus n'a pas permis de généraliser cette procédure. Des conditions de réactions plus douces ont donc été recherchées et des résultats satisfaisants ont été obtenus par lithiation électrochimique *in situ* des unités diméthoxybenzène greffées. Cette procédure originale se résume par l'échange des groupements méthyles protecteurs par les ions lithium provenant de l'électrolyte (figure 10).

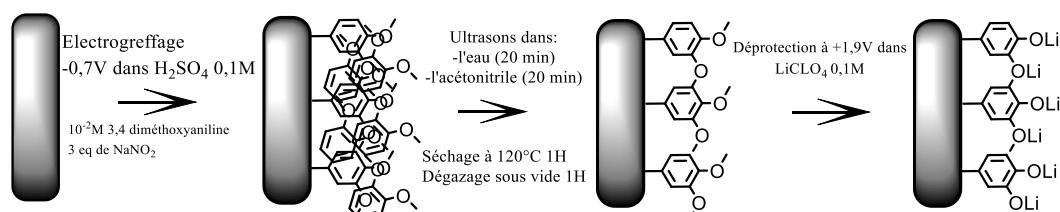


Figure 10 : Préparation d'énol *in situ* à partir du motif 3,4-diméthoxybenzène.

A. Enolisation électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée

Les premiers tests ont été réalisés sur une électrode de carbone vitreux préalablement modifiée par réduction électrochimique du sel de diazonium de la 3,4-diméthoxyaniline généré *in situ*, comme présenté dans la partie Matériels et méthodes.

Après un nettoyage minutieux comprenant 20 minutes aux ultrasons dans l'eau, puis dans l'acétonitrile et un séchage à 120 °C durant 1 heure, l'électrode modifiée est mise à dégazer sous vide dans un tube dans le sas de la boîte à gants durant au moins 1 heure. Cette dernière est ensuite transférée puis étudiée en boîte à gants sous atmosphère inerte, dans un électrolyte composé d'acétonitrile anhydre et de perchlorate de lithium 0,1 M, afin de pouvoir comparer les résultats de la lithiation chimique avec ceux obtenus par énolisation électrochimique des surfaces modifiées. La figure 11 présente les 5 premiers voltammogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode de carbone vitreux modifiée.

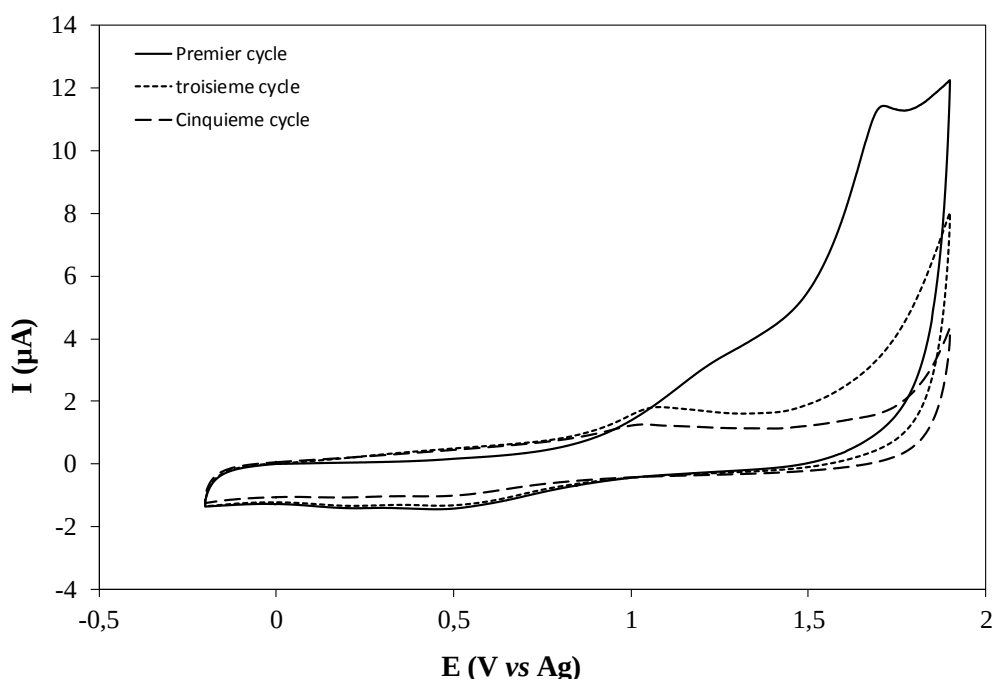


Figure 11 : Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée par du 3,4-diméthoxybenzène étudiée dans de l'acétonitrile $LiClO_4$ 0,1 M enregistrés à 50 mV.s^{-1} .

Sur le premier cycle nous observons une vague d'oxydation irréversible correspondant à la rupture des groupements protecteurs méthoxy. Au balayage retour du potentiel et au cours des

cycles suivants, un système émerge, tandis que l'intensité de la vague d'oxydation irréversible diminue rapidement, jusqu'à disparaître dès le troisième cycle de potentiel. La disparition rapide de la vague de déprotection électrochimique et l'apparition concomitante d'un système redox, témoignent de l'efficacité de la déprotection électrochimique et de la formation du sel dilithié électroactif.

B. Enolisation électrochimique d'un carbone de conduction modifié

Après avoir réalisé une mesure sur carbone vitreux nous nous sommes intéressés au transfert de la méthode sur poudre de carbone pour une application stockage. Comme précédemment, nous avons commencé par l'étude d'un carbone de conduction qui ne présente pas de porosité.

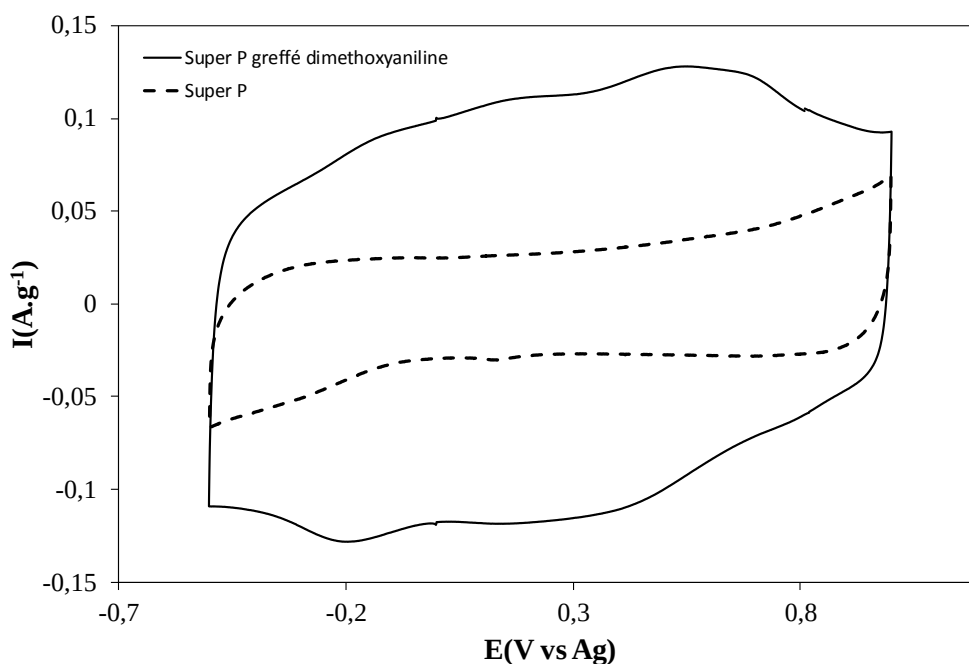


Figure 12 : Voltammogrammes cycliques du carbone super P enregistés à 10 mV.s^{-1} dans LiClO_4 1 M dans de l'acétonitrile.

Celui-ci a été modifié comme indiqué dans la partie Matériel et méthodes, mis sous forme de film, serti dans une grille d'acier et enfin mis à sécher à l'étuve à 70°C une nuit durant. L'électrode composite a ensuite été mise à dégazer 1 heure avant d'être transférée dans la boîte à gants et testée. Après une phase de déprotection, consistant en 10 balayages à 10 mV.s^{-1} de - 0,5 jusqu'à 1,5 V, nous obtenons le voltammogramme cyclique présenté à la figure 12.

A l'image de ce que nous avons observé avec l'énolisation chimique par traitement au n-butyllithium, nous n'obtenons pas ici de systèmes redox bien définis, mais une enveloppe faradique qui consiste en un système multi pics se recouvrant les uns les autres et étendu sur une large plage de potentiel. En revanche, une augmentation forte du courant est obtenue par rapport au blanc, ici en pointillés, et nous n'observons pas de déformation très marquée du voltammogramme cyclique, en accord avec un plus faible impact de l'énolisation électrochimique sur la résistivité de l'électrode. Cependant, la coupure anodique des groupements protecteurs méthoxy nécessite de polariser l'électrode à des potentiels extrêmes, ce qui peut conduire à la dégradation ou une oxydation irréversible du matériau d'électrode.

C. Enolisation électrochimique du carbone CMK-3 modifié

Pour l'application sur carbone activé, nous avons choisi de nous concentrer sur le carbone CMK-3, qui donnait les meilleurs résultats par lithiation chimique au n-Butyllithium. Comme pour le carbone de conduction, le CMK-3 modifié est mis sous forme de film, puis serti dans une grille métallique afin d'obtenir une électrode utilisable. Cette dernière est mise à sécher à l'étude à 70 °C durant 5 heures et mise à dégazer durant 24 heures avant étude.

Le carbone activé présentant une surface poreuse beaucoup plus importante que le carbone de conduction, 1200 m².g⁻¹ contre 60 m².g⁻¹ dans le cas du super P, la phase de dégazage précédant l'entrée en boîte à gants nécessite d'être plus longue et minutieuse afin d'éliminer toute trace d'oxygène et d'eau. Après une phase de déprotection réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, les voltammogrammes cycliques enregistrés sur les électrodes native et lithiée sont présentés à la figure 13.

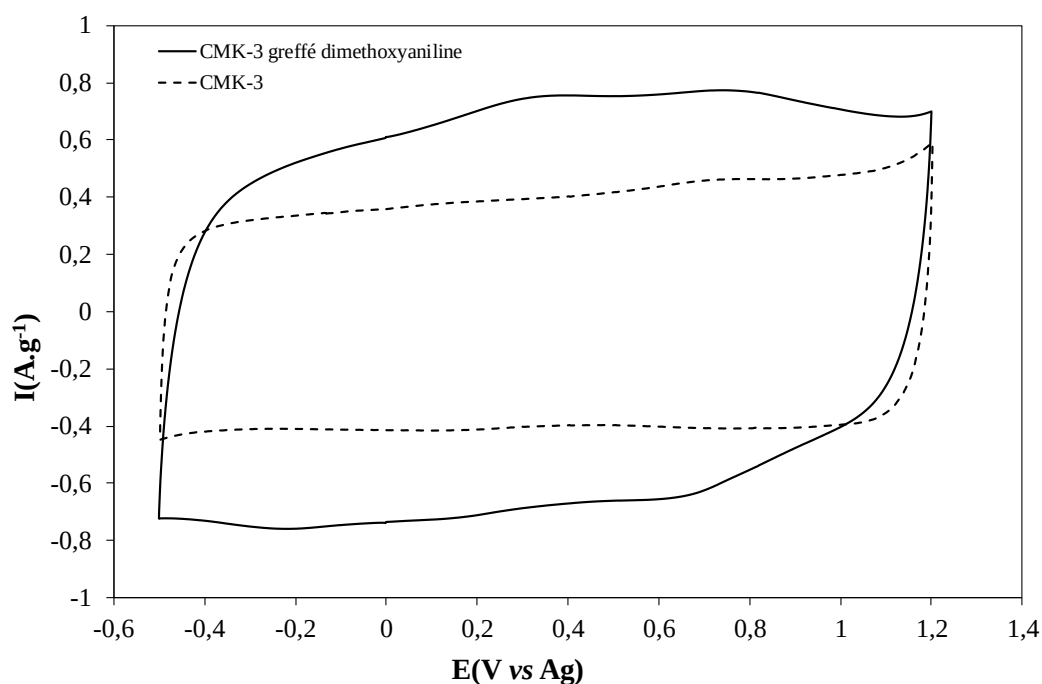


Figure 13 : Voltammogrammes cycliques du CMK-3 obtenus avant et après modification dans LiClO_4 1 M dans de l'acétonitrile à 5 mV.s^{-1} .

Nous constatons à l'image de ce que nous avons pu obtenir pour le carbone de conduction super P, que les systèmes redox ne sont pas bien définis et s'étendent sur toute la plage de potentiel étudiée. Ils permettent ainsi de faire passer la charge spécifique du carbone CMK-3 modifié de 133 à 212 C.g^{-1} dans notre milieu d'étude soit un gain de 60 %, tout en limitant les pertes de capacité de double couche. En effet, celle-ci ne montre une perte que modérée sur les extrémités de la plage de potentiel étudiée.

Afin de nous assurer de la stabilité de notre système, nous avons réalisé une suite de charge et de décharge à un courant de 1 A.g^{-1} de matériau actif soit ici le carbone activé, sur une plage de potentiel de 1,7 V. Les résultats de ce test peuvent être observés à la figure 14.

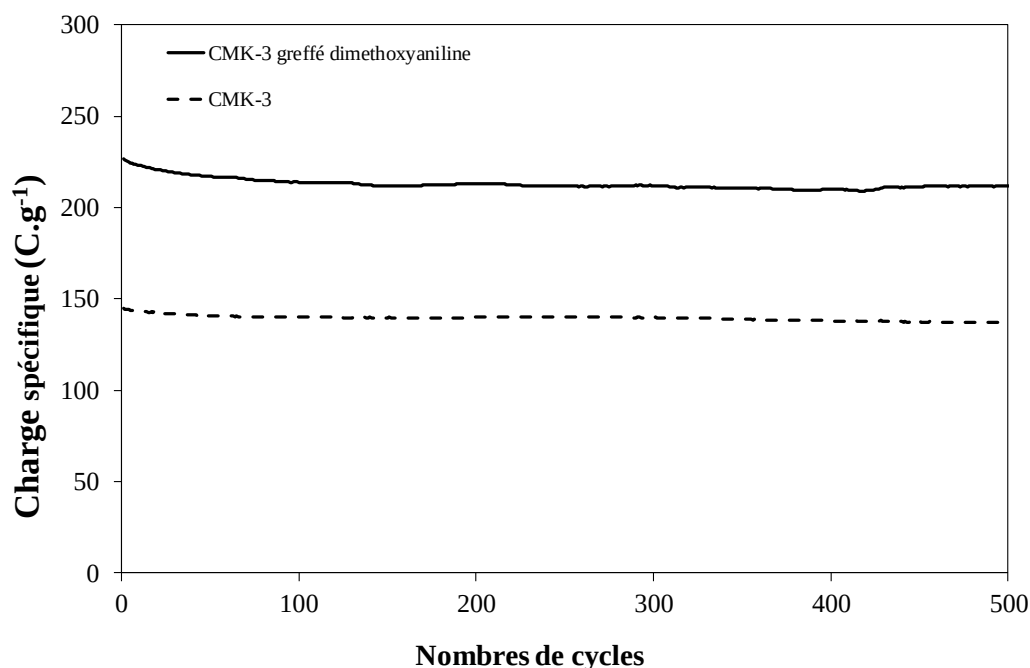


Figure 14 : Variation de la charge spécifique en fonction du nombre de cycles du CMK-3 et CMK-3 modifié enregistré à 1 A.g⁻¹ dans LiClO₄ 1 M dans de l'acétonitrile.

Nous constatons sur cette stabilité que le carbone non modifié présente une charge quasi constante au cours du cyclage, avec une valeur de l'ordre de 140 C.g⁻¹ avec une très légère perte sur les 10 premiers cycles, qui correspond à une stabilisation de l'électrode. Cette bonne stabilité est typique des carbones activés, qui sont des matériaux connus pour pouvoir cycliser plusieurs centaines de milliers de fois^{14,15}.

Le carbone modifié présente, quant à lui, une perte sur les premiers cycles un peu plus importante et surtout plus étendue sur la durée, puisqu'elle s'étend sur les 75 premiers cycles. Nous attribuons cette perte de capacité à la désorption de molécules non greffées. La stabilisation est ici beaucoup plus rapide que ce qui a pu être observé en milieu aqueux où cette désorption peut prendre plusieurs centaines de cycles¹⁶.

La charge spécifique de notre électrode de travail se stabilise à une valeur de 220 C.g⁻¹, ce qui correspond à une perte de l'ordre de 7 % sur les 500 premiers cycles.

D. Comparaison entre lithiation chimique et électrochimique

Les méthodes présentées au cours de ce chapitre ont toutes deux permis d'obtenir des motifs à base de catéchols électroactifs en milieu organique. Nous allons ici faire un bilan des avantages et des inconvénients de ces deux méthodes.

Dans le cas de l'étude sur carbone vitreux, nous avons pu constater que les deux méthodes permettent d'obtenir une molécule électroactive en milieu organique. Cependant, là où il est possible de suivre directement l'avancement de la réaction par voltammétrie cyclique dans le cas de la substitution chimique, ce suivi n'est pas possible dans le cas de la formation *in situ* car ceci empêcherait par la suite la formation directe d'énoles. La substitution *in situ* demande donc de travailler en aveugle jusqu'à la dernière étape.

Si l'on compare les deux méthodes de préparation des électrodes (figure 15), on constate que le nombre d'étape est le même. Cependant, les durées mises en jeu ne sont pas les mêmes. Là où l'attaque chimique demandera plus d'une journée, la substitution peut être réalisée en l'espace de 3 heures, ce qui représente un gain de temps non négligeable.

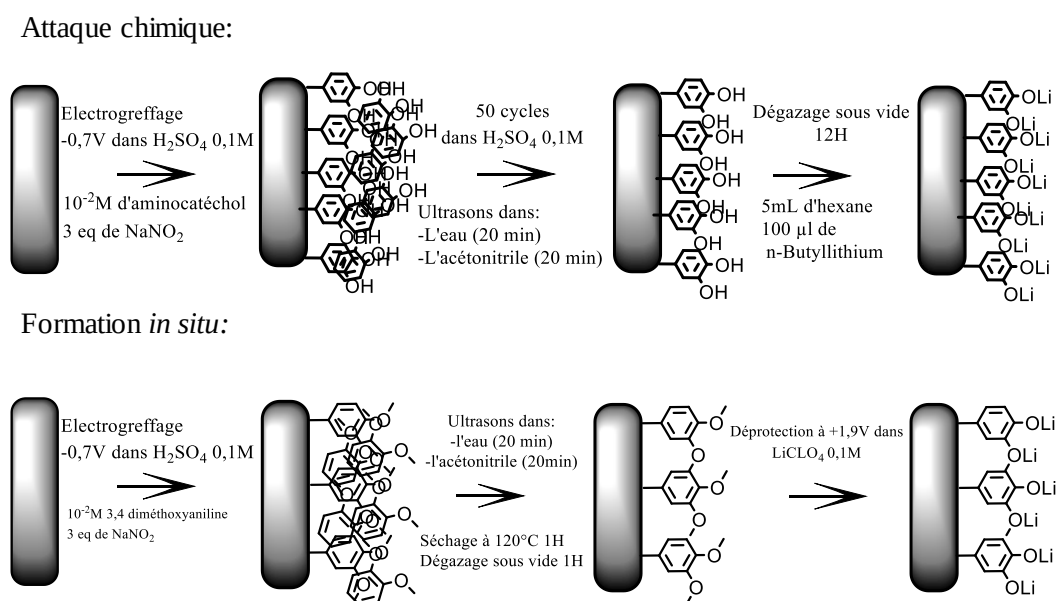


Figure 15 : Comparaison entre la formation chimique et électrochimique des énoles.

Se pose maintenant la question de la difficulté à transposer cette technique à des matériaux ultra divisés comme le carbone activé ou le carbone de conduction. Pour cela, il faut s'intéresser à la figure 16 qui présente les voltammogrammes superposés du carbone de conduction super P lithié chimiquement et électrochimiquement. Nous pouvons constater que la réponse électrochimique de nos deux systèmes est totalement différente, bien que la molécule finale soit supposée la même. Dans le cas de l'électrode lithiée chimiquement, nous pouvons constater que les systèmes redox de la molécule ne sont que très peu visibles, mais surtout que le voltammogramme cyclique est déformé et incliné, ce qui traduit le comportement d'un système résistif¹⁷.

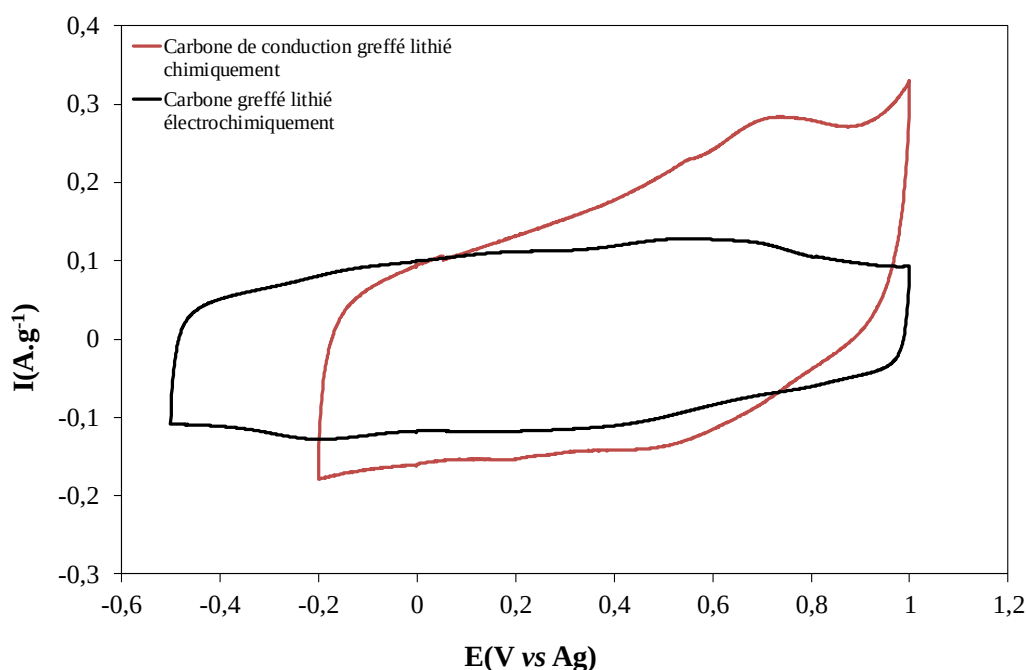


Figure 16 : Voltammogrammes cycliques superposés du carbone de conduction lithié chimiquement (en rouge) et lithié électrochimiquement (noir) enregistrés à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans LiClO_4 1 M dans de l'acétonitrile.

Dans le cas du voltammogramme cyclique présentant le carbone de conduction ayant subi la lithiation électrochimique (en noir), nous pouvons donc constater que les systèmes redox des molécules sont relativement peu marqués et étalés sur la plage de potentiel étudiée, couvrant plus de 1 V. Cependant, nous ne constatons pas la déformation que nous avons sur le voltammogramme cyclique du carbone ayant subi la lithiation chimique. Nous attribuons cette

résistivité importante à un phénomène d'attaque du carbone par le n-butyllithium lors de l'attaque chimique, ce qui se traduit par une métallisation partielle de l'électrode.

E. Conclusion sur la substitution

Dans les deux parties précédentes, nous avons présenté les deux méthodes étudiées afin d'obtenir des énoles de catéchols sur surface pour une application au stockage de l'énergie en milieu organique. L'une de ces méthodes repose sur une attaque chimique par du n-butyllithium sur des unités catéchols greffés tandis que l'autre repose sur la formation *in situ* via l'utilisation d'un dérivé du catéchol.

L'attaque chimique nous a permis d'obtenir des énoles stables sur électrode de carbone vitreux, mais lors du passage sur carbone de conduction puis sur carbone activé nous avons rencontré une difficulté inattendue. En effet, le n-Butyllithium, ne se contente pas ici d'attaquer les protons des molécules, il attaque aussi le carbone, le métallisant. Ceci a pour effet de rendre nos systèmes extrêmement résistifs et donc, pour le moment, impropre à l'utilisation dans un dispositif de stockage capacitif.

La deuxième méthode consiste, quant à elle, à former *in situ* via la rupture de liaisons O-CH₃ des énoles. Grâce à cette méthode il a été possible d'obtenir des énoles sur surface en s'affranchissant des risques d'attaque du n-butyllithium sur le substrat et en gagnant sur la durée de la manipulation. Cependant, cette méthode, bien qu'elle semble plus adaptée que la méthode de l'attaque chimique, présente néanmoins quelques inconvénients. Le protocole de manipulation, bien qu'il soit moins lourd, reste relativement contraignant, demandant de prendre de nombreuses précautions, notamment face à la présence d'eau. Elle nécessite de plus le recours à la phase d'activation, à une tension relativement élevée, ce qui peut dégrader les électrodes, l'électrolyte ou le séparateur au cours de la procédure.

Dans une dernière partie nous nous intéresserons à l'application de cette dernière méthode à l'un des polymères redox que nous avons présentés dans le chapitre 3 afin de voir s'il est possible de transférer une partie de ses propriétés en milieu organique.

V. Enolisation électrochimique du polydiméthoxystyrène

Dans le chapitre précédent nous avons présenté des travaux portant sur l'utilisation d'un liant redox afin d'améliorer les performances des supercondensateurs électrochimique en milieu aqueux. L'objectif principal était d'ajouter une contribution redox au carbone sans altérer la capacité de double couche comme cela se produit souvent après une étape de greffage. Nous avons ainsi pu constater une forte augmentation de la capacité de stockage des électrodes utilisant ce liant, principalement liée à une augmentation de mouillabilité, mais aussi par l'apport d'un léger système redox.

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à la possibilité d'utiliser notre liant en milieu organique, milieu dans lequel la perte de capacité de double couche du carbone activé peut conduire à des cas extrêmes dans lesquels le matériau final possède une capacité de stockage inférieure à celle du matériau de départ. Pour cette étude, nous nous sommes concentrés sur un homopolymère du 3,4-diméthoxystyrène d'une masse molaire de l'ordre de 50 000 g/mol.

Les polymères polydiméthoxystyrènes (PDMS), utilisés comme liants dans la préparation des électrodes carbonées, ont été préparés par polymérisation contrôlée comme indiqué dans le chapitre 3 et lithiés électrochimiquement pour permettre leur utilisation en milieu organique. Dans le cas des électrodes utilisant le liant électroactif, il n'est pas possible de mettre en forme les électrodes sous forme de films autosupportées comme nous l'avons fait jusqu'à présent dans ce chapitre. Les électrodes sont ici préparées sous la forme d'encres composées de 80 % de carbone activé, 10 % de carbone de conduction super P et 10 % de liant PDMS. Après une agitation de 3 jours afin d'obtenir un mélange homogène, quelques gouttes sont déposées sur des collecteurs métalliques (platine pour la l'électrode positive, or pour l'électrode négative)

dont on a pris la tare, et mis à sécher une nuit durant à 120 °C. Les électrodes sont ensuite pesées, rentrée en boîte à gants après un dégazage d'au moins 1 heure sous vide et assemblée dans une cellule El-CELL. On utilise dans cette cellule un séparateur composée de fibre de verre au préalable imprégné d'électrolyte. Une pseudo référence d'argent est utilisée.

A. Etude d'une électrode de carbone de conduction contenant le liant énolesé

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'étude d'une électrode à base de liant PDMS et de carbone de conduction (CC), afin de s'affranchir de la porosité des carbones activés et de mieux comprendre l'impact du liant modifié sur la conductivité du matériau carboné. La figure 18 montre le voltammogramme cyclique enregistré à 10 mV.s^{-1} sur une électrode CC/PDMS (figure 17).

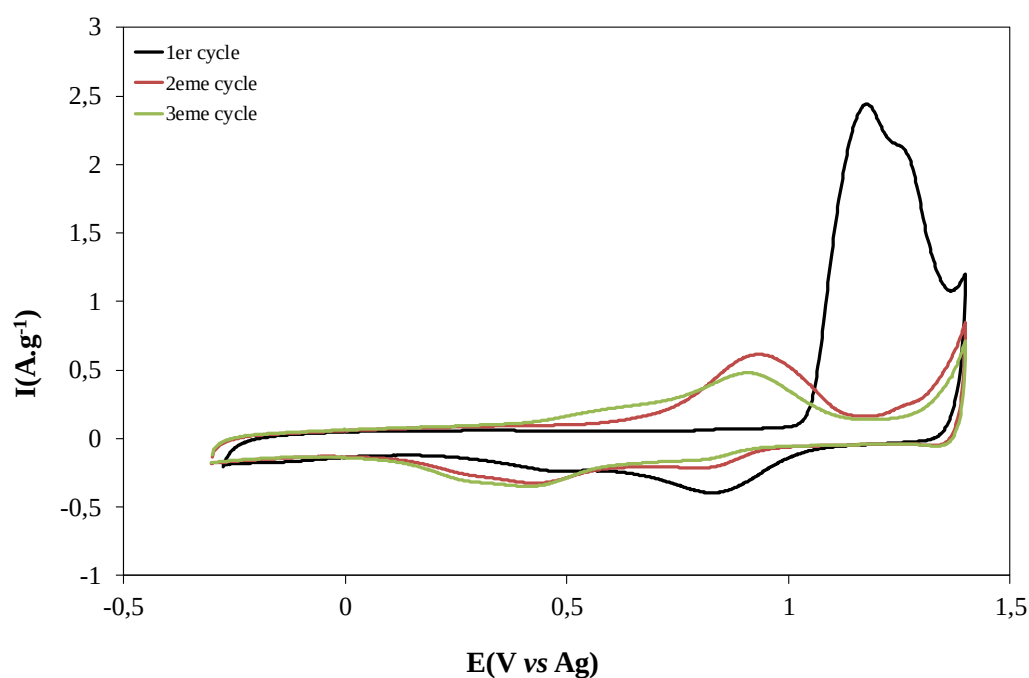


Figure 17 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 10 mV.s^{-1} d'une électrode de carbone de conduction avec un liant PDMS étudié dans LiClO_4 1 M dissous dans de l'acétonitrile .

Sur le premier balayage, nous pouvons observer une importante vague d'oxydation irréversible correspondant à la rupture des liaisons O-CH_3 , comparable à celle que nous avons présentée sur les motifs 3,4-diméthoxybenzènes greffés sur carbones dans le chapitre 2, et au balayage retour, l'apparition d'un système redox. Lors du deuxième cycle, le système irréversible n'est presque

plus visible et enfin sur le troisième celui-ci a complètement disparu. Dans le même temps, un système électrochimique, qui n'était pas présent au premier balayage aller du potentiel, apparaît. Au vu des travaux précédents, nous savions qu'il était possible de transférer l'électroactivité de nos motifs en milieu organique, mais le prétraitement étant un peu rude, nous avons craint la dégradation du polymère lors de l'opération, du fait de la tension à appliquer, mais aussi du solvant en lui-même. Nous pouvons ainsi constater que la tension appliquée pour la déprotection ne semble pas dégrader le polymère.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la stabilité de ce liant dans un milieu organique. En effet, si notre liant résistait relativement bien à un milieu acide comme l'acide sulfurique 1 M, il est permis d'avoir quelques craintes dans un milieu comme l'acétonitrile, car notre liant n'est au final qu'un dérivé du polystyrène, un polymère résistant peu aux solvants¹⁸, et dans notre cas les chaînes polymériques sont relativement courtes, de l'ordre de 52 000 g.mol⁻¹.

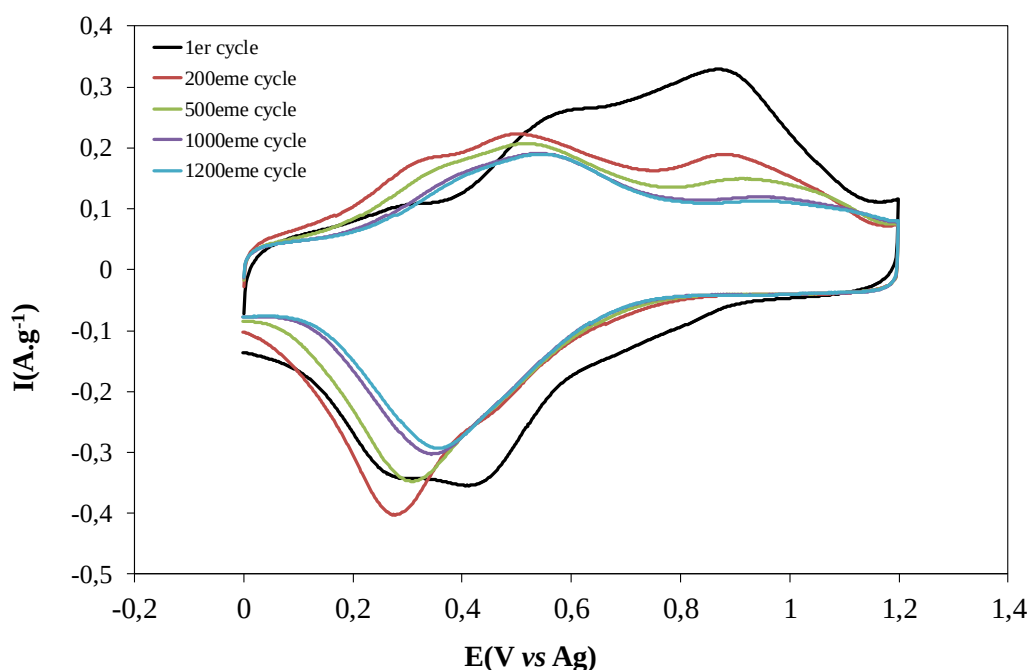


Figure 18 : Evolution du signal électrochimique du liant sur 1200 cycles, enregistrés à 10 mV.s⁻¹ dans LiClO₄ 1 M dans de l'acétonitrile .

Pour cela nous avons étudié une électrode ayant au préalable subi trois cycles de déprotection, durant 1200 cycles afin de voir si les voltammogrammes cycliques montraient une forte perte. Les résultats sont montrés à la figure 18.

Sur le premier cycle, en noir, on constate que la présence de deux systèmes redox bien marqués. Après les 200 premiers cycles, le système vers 0,9 V a perdu les 2/3 de son intensité tandis que celui vers 0,5 V a à peine chuté. Un troisième système, vers 0,2 V, qui était à peine visible sur le premier voltammogramme cyclique est maintenant presque aussi intense que celui vers 0,5 V. Ces variations peuvent sembler indiquer une dégradation du matériau, mais les dérivés de catéchol sont très sensibles à leur environnement. Les électrodes modifiées par des unités 3,4-diméthoxybenzènes présentent un comportement assez proche, présentant trois systèmes dont l'un, celui placé à plus haut potentiel disparaît progressivement au cours du cyclage, tandis que l'un des deux autres se développe¹². Le système retour est intéressant, car, là où nous avons deux systèmes sur les premiers cycles, nous en observons un très marqué, le deuxième étant devenu un épaulement à celui-ci. D'un point de vue charge, les trois vagues intègrent, quant à elles, pour 3,2 C.g⁻¹ en oxydation et 3,5 C.g⁻¹ en réduction, ce qui semble indiquer une bonne réversibilité des systèmes.

Lors de la suite du cyclage, l'intensité des pics redox continue à diminuer progressivement avant de se stabiliser vers 1000 cycles. L'hypothèse que l'on émet ici est que lors des 1000 premiers cycles nous perdons une partie des chaînes polymères, ce qui semble normal, le milieu est relativement agressif pour notre liant et les chaînes de ce dernier relativement courtes. Ces chaînes pourraient passer en solution au cours du cyclage, ce qui expliquerait cette perte.

Nous avons donc mis en évidence dans cette première sous partie la possibilité du transfert et la relative stabilité du système, bien qu'il serait intéressant de refaire ces mesures avec des polymères de plus forte masse moléculaire.

Par suite nous nous intéresserons à l'utilisation de ce liant combiné à un carbone activé.

B. Etude d'une électrode de carbone Norit S-50 contenant le liant énolesé

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'utilisation de notre liant polymère dans une électrode de supercondensateur électrochimique utilisant un carbone activé. Pour cette expérience, nous avons choisi le Norit S-50 car c'est un carbone présentant une bonne surface spécifique, environ $1\,600\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce carbone étant microporeux, nous savons qu'en cas de greffage, une grande partie de sa surface sera perdue (environ 80 %) ce qui peut se traduire par une capacité de stockage plus faible après greffage qu'avant greffage pour ce carbone ^{19,20}. Ces carbones microporeux étant très utilisés dans la fabrication d'électrodes de supercondensateurs électrochimiques, il serait intéressant de pouvoir leur ajouter une contribution redox en milieu organique.

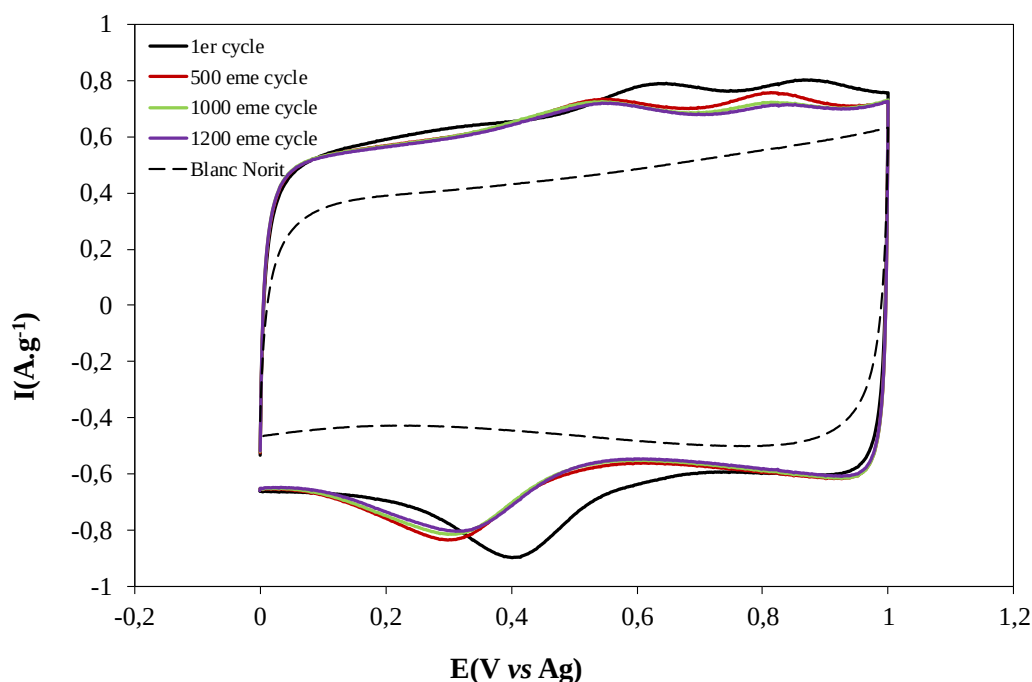


Figure 19 : Voltammogrammes cycliques du Norit S-50 avec un liant PDMS sur 1200 cycles réalisés à 10 mV.s^{-1} dans $\text{ACN} + \text{LiClO}_4\text{ } 1\text{ M}$.

Sur le premier cycle (figure 19), nous constatons que les systèmes redox du polymère sont assez peu marqués, un phénomène que nous avons déjà pu observer dans le chapitre 3 avec ce même liant en milieu aqueux. Si l'on compare ce premier cycle au blanc (en pointillés), on constate

que le courant capacitif de l'électrode utilisant le liant modifié est beaucoup plus important, puisque l'on double approximativement le courant capacitif, ceci permettant de faire passer la capacité de l'électrode de 45 C.g⁻¹ pour le Norit seul à 67 C.g⁻¹ à 10 mV.s⁻¹ avec le liant redox, mais on constate aussi un passage plus rapide d'un régime de charge à un régime de décharge ce qui traduirait une diminution de résistance de l'électrode comme nous avons pu l'observer en milieu aqueux ¹⁶.

La stabilité a été étudiée sur 1200 cycles afin de pouvoir la comparer à celle déjà obtenue sur une électrode à base de carbone de conduction et de liant PDMS. A l'image de ce que nous avons pu observer sur carbone de conduction, les systèmes redox évoluent au cours du cyclage, se décalant d'une centaine de millivolts vers les potentiels négatifs.

Si la perte de capacité est notable sur les 500 premiers cycles, celle-ci se stabilise plus rapidement que sur carbone de conduction, puisque les signaux ne montrent que très peu d'évolution sur les 700 cycles suivants. A 1200 cycles la capacité est de 64 C.g⁻¹ à 10 mV.s⁻¹, soit une perte de 4 %.

Nous pouvons donc constater que l'utilisation d'un liant organique, décrit lors du chapitre précédent, permet d'obtenir un gain de 48 % en milieu organique sur un carbone activé microporeux.

VI. Conclusion.

Comme nous avons pu constater, dans cette partie consacrée à la formation électrochimique des énolates de lithium, que nous avons été capables d'assurer le transfert de l'électroactivité du motif catéchol en milieu organique sans avoir recours à une lithiation chimique dans des conditions drastiques moins respectueuses des substrats carbonés. Cette technique nous a permis d'utiliser des carbones activés greffés à partir la 3,4-diméthoxybenzène en milieu organique et d'obtenir des gains très intéressants, ainsi que de transférer une partie des

propriétés de notre liant en milieu organique. Cette méthode, bien que moins rude que l'attaque chimique, nécessite quand même une phase d'activation qui peut se révéler néfaste pour les électrodes et demande encore quelques perfectionnements et une étude de la stabilité sur des durées plus importantes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Barrès, A.-L.; Geng, J.; Bonnard, G.; Renault, S.; Gottis, S.; Mentré, O.; Frayret, C.; Dolhem, F.; Poizot, P. High-Potential Reversible Li Deintercalation in a Substituted Tetrahydroxy-P-Benzoquinone Dilithium Salt: An Experimental and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* 2012, *18*, 8800–8812.
- (2) Chen, H.; Armand, M.; Courty, M.; Jiang, M.; Grey, C. P.; Dolhem, F.; Tarascon, J.-M.; Poizot, P. Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 8984–8988.
- (3) Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribiere, P.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. Conjugated Dicarboxylate Anodes for Li-Ion Batteries. *Nat Mater* 2009, *8*, 120–125.
- (4) Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 2520–2531.
- (5) Simon, P.; Burke, A. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *Electrochem.Soc.Interface*, 2008, 38–44.
- (6) Kira, M.; Sato, K.; Sakurai, H. Chemistry of Organosilicon Compounds. 240. Pentacoordinate Allylsilicates: Characterization and Highly Stereoselective Reaction with Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 4599–4602.
- (7) Liang, Y.; Zhang, P.; Chen, J. Function-Oriented Design of Conjugated Carbonyl Compound Electrodes for High Energy Lithium Batteries. *Chem. Sci.* 2013, *4*, 1330–1337.
- (8) Chen, H.; Armand, M.; Courty, M.; Jiang, M.; Grey, C. P.; Dolhem, F.; Tarascon, J.-M.; Poizot, P. Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 8984–8988.
- (9) Nematollahi, D.; Alimoradi, M.; Husain, S. W. Electrochemical Synthesis of New Catechol Derivatives. *Electrochimica Acta* 2006, *51*, 2620–2624.
- (10) Chen, P.; McCreery, R. L. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. *Anal. Chem.* 1996, *68*, 3958–3965.
- (11) Azaïs, P.; Duclaux, L.; Florian, P.; Massiot, D.; Lillo-Rodenas, M.-A.; Linares-Solano, A.; Peres, J.-P.; Jehoulet, C.; Béguin, F. Causes of Supercapacitors Ageing in Organic Electrolyte. *J. Power Sources* 2007, *171*, 1046–1053.
- (12) Cougnon, C.; Lebègue, E.; Pognon, G. Impedance Spectroscopy Study of a Catechol-Modified Activated Carbon Electrode as Active Material in Electrochemical Capacitor. *J. Power Sources* 2015, *274*, 551–559.
- (13) Lebegue, E.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Retoux, R.; Cougnon, C. Toward Fully Organic Rechargeable Charge Storage Devices Based on Carbon Electrodes Grafted with Redox Molecules. *J. Mater. Chem. A* 2014, *2*, 8599–8602.
- (14) Liu, M.-C.; Kong, L.-B.; Zhang, P.; Luo, Y.-C.; Kang, L. Porous Wood Carbon Monolith for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta* 2012, *60*, 443–448.
- (15) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* 2006, *157*, 11–27.
- (16) Benoit, C.; Demeter, D.; Bélanger, D.; Cougnon, C. A Redox-Active Binder for Electrochemical Capacitor Electrodes. *Angew. Chem.* 2016, *128*, 5404–5407.
- (17) Conway, B. E.; Pell, W. G.; Liu, T.-C. Diagnostic Analyses for Mechanisms of Self-Discharge of Electrochemical Capacitors and Batteries. *20th Int. Power Sources Symp.* 1997, *65*, 53–59.
- (18) PDL, S. *Chemical Resistance, Vol. 2, Second Edition: Elastomers, Thermosets & Rubbers*; 2nd ed.; William Andrew, 1994; Vol. 2.

- (19) Lebègue, E.; Benoit, C.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Cougnon, C. Effect of the Porous Texture of Activated Carbons on the Electrochemical Properties of Molecule-Grafted Carbon Products in Organic Media. *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162, A2289–A2295.
- (20) Pognon, G.; Brousse, T.; Bélanger, D. Effect of Molecular Grafting on the Pore Size Distribution and the Double Layer Capacitance of Activated Carbon for Electrochemical Double Layer Capacitors. *Carbon* 2011, 49, 1340–1348.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet ANR ICROSS qui réunit différentes équipes de recherche, avec la participation du CIRIMAT de Toulouse, de l'IMN de Nantes, de MOLTECH-Anjou à Angers, mais aussi de l'Université du Québec à Montréal.

Ce projet vise à doubler la densité de matériaux carbonés pour la réalisation de supercondensateurs électrochimiques en milieu organique, en partant de l'échelle du laboratoire pour finir par la réalisation d'un prototype fonctionnel de 1000 F.

Dans le cadre de ce projet, une série de 13 carbones activés nous a été fournie par l'équipe du CIRIMAT. Une partie de ces carbones étant commerciaux, et l'autre préparée à façon.

Dans le premier chapitre nous nous sommes intéressés à l'impact de la structure de ces différents carbones activés sur leurs performances dans deux électrolytes différents, H_2SO_4 1 M et LiClO_4 1 M dans du carbonate de propylène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le fait que la surface spécifique à elle seule ne suffit pas à permettre à un carbone de stocker une grande quantité de charge, il faut aussi prendre en compte leur texture et le diamètre de sa porosité, mettant ainsi en évidence qu'en dessous d'un certain diamètre, comparable à celui de l'ion utilisé, la porosité n'est pas accessible. Nous avons aussi mis en évidence le fait que le diamètre moyen seul ne suffit pas.

Le deuxième chapitre présentait quant à lui la réponse des carbones étudiés dans le premier chapitre après une étape de greffage visant à introduire dans le matériau des unités 3,4-diméthoxybenzène afin d'améliorer sa capacité de stockage. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que les carbones pouvaient présenter deux types de comportements, le premier que nous avons associé aux carbones principalement microporeux, dont la porosité est presque intégralement perdue lors du greffage, ce qui peut conduire à des pertes de surface spécifique de l'ordre de 80 %, et le second que nous associons aux carbones plus mésoporeux, qui eux tendent à perdre 50 % de leur surface spécifique. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que

dans le cas des carbones mésoporeux présentant des pores dont le diamètre est supérieur à 2,5 nm la porosité est réduite mais non obstruée, comme ce qui est le cas pour les carbones microporeux. Il a aussi été possible de mettre en évidence l'existence d'un phénomène de « capture » de molécules lors de l'étape de greffage pour des pores présentant un certain diamètre. Ces travaux ont permis de donner dans le cas de notre molécule un portrait-robot du carbone idéal pour le greffage. Il serait cependant intéressant d'étendre ces observations à d'autres molécules de tailles différentes de celle du motif 3,4-diméthoxybenzène afin de voir si les observations réalisées au cours de ce chapitre restent valables, et se diriger vers une généralisation de ces observations. De même, il serait particulièrement intéressant de trouver des carbones possédant une porosité se situant dans la « zone d'ombre » se situant de 2,5 à 4 nm afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu et de déterminer plus finement les différentes zones présentées.

Le troisième chapitre portait quant à lui sur une solution alternative au greffage que nous avons développé au cours de cette thèse. Elle repose sur l'utilisation de liants portant des fonctionnalités redox. Dans un premier temps cette fonctionnalité redox a été introduite par attaque radicalaire de motifs diméthoxybenzènes sur un liant polystyrène. Cette méthode, bien qu'elle n'ait permis d'introduire que 10 % de motifs électroactifs dans le liant, a permis une amélioration de la capacité de stockage, la doublant. Nous avons aussi démontré que le principal effet de ce liant portait sur l'amélioration de la surface électrochimiquement accessible de l'électrode, n'apportant une contribution redox que limitée. Cependant, un point restait à améliorer, la stabilité du liant, montrant dans ce cas une perte progressive de la capacité de stockage au cours du cyclage. Pour cela, des liants redox à base de 3,4-diméthoxystyrène ont été synthétisés par le Dr Frédéric Gohier dans le cadre d'un stage de BTS réalisé par Pierre Fourier, ce qui nous a permis d'avoir accès à des polymères de longueurs de chaînes contrôlées, avec des taux d'unités électroactifs parfaitement connus. Il a ainsi été possible de mettre en

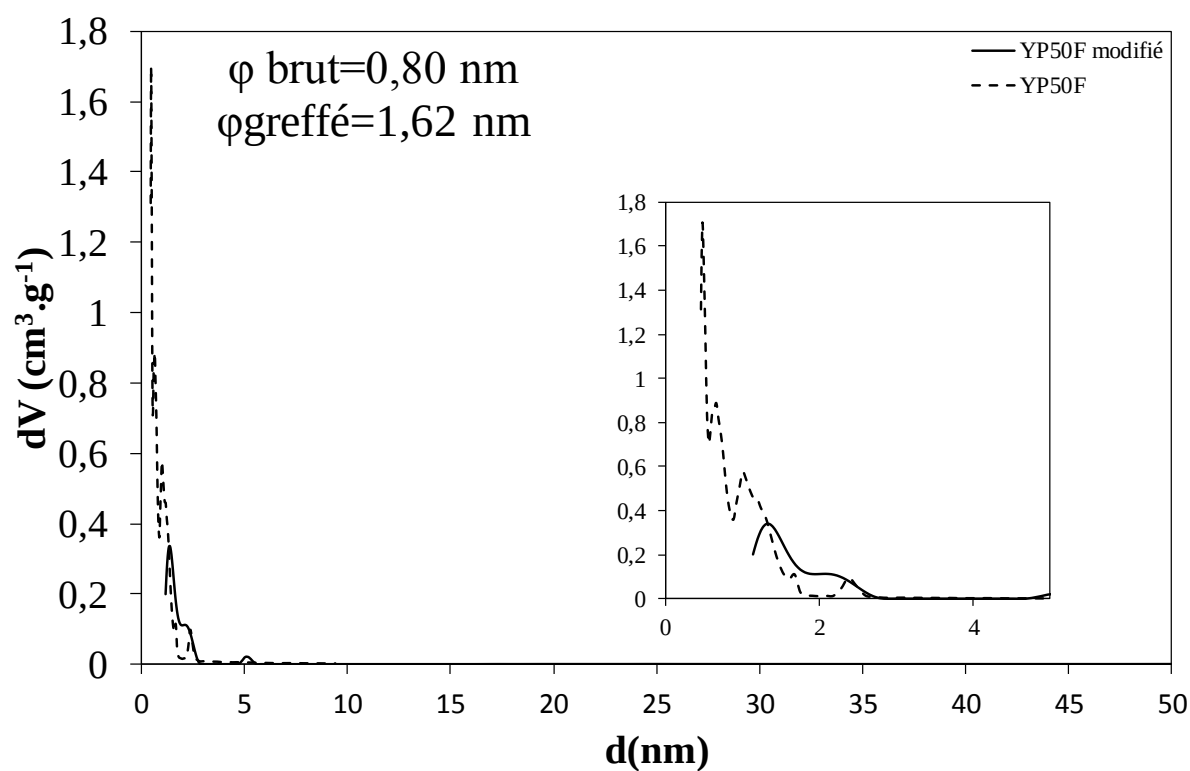
évidence l'influence du taux de motifs redox dans la chaîne polymérique et de constater via des mesures d'angles de contact que le liant jouait un rôle très important sur la mouillabilité de l'électrode et donc sur la surface électrochimiquement accessible de cette dernière. Il a aussi été possible de mettre en évidence l'impact de la microstructure du carbone sur les performances apportées par le liant. Ainsi, le carbone le plus microporeux s'est révélé être celui tirant le mieux parti des propriétés du liant. Le recours à des polymères contrôlés a aussi permis d'améliorer de manière significative la stabilité des électrodes, leur permettant d'adopter un comportement quasiment identique à des électrodes utilisant un liant classique. Parmi les pistes d'améliorations, il est possible de citer l'utilisation d'autres motifs redox que le 3,4-diméthoxystyrène dans le but d'apporter des contributions redox sur des plages de potentiels bien définies, ou encore l'utilisation d'un liant toujours réticulé. Ce dernier point vise à permettre la mise en forme des électrodes sous forme de films autosupportés facilement manipulables, ce qui n'est pas le cas pour le moment. Enfin, une étude sur du plus long terme, voire même en conditions réelles, pourrait apporter des réponses sur la viabilité de ce type de structure pour une application au stockage.

Le dernier chapitre porte quant à lui sur le transfert de l'électroactivité des motifs catéchols en milieu organique dans le but de réaliser un transfert de ces travaux de thèse en milieu organique afin de maximiser la plage de potentiel utilisable pour nos dispositifs. Pour cela nous avons suivi deux voies, la première reposait sur la synthèse via une attaque au n-butyllithium des protons de motifs catéchols que ceux-ci soient en solution, sur une électrode de carbone vitreux, ou greffés sur carbone activé. Nous avons réussi à montrer que cette opération était réalisable dans tous les cas, mais avec les matériaux carbonés divisés nous avons rencontré une difficulté inattendue, le n-butyllithium attaquait les protons mais aussi le substrat, le métallisant et le rendant extrêmement résistif et donc impropre à l'utilisation comme matériau d'électrode de supercondensateurs électrochimiques. Face à ce problème, nous n'avons trouvé d'autre solution

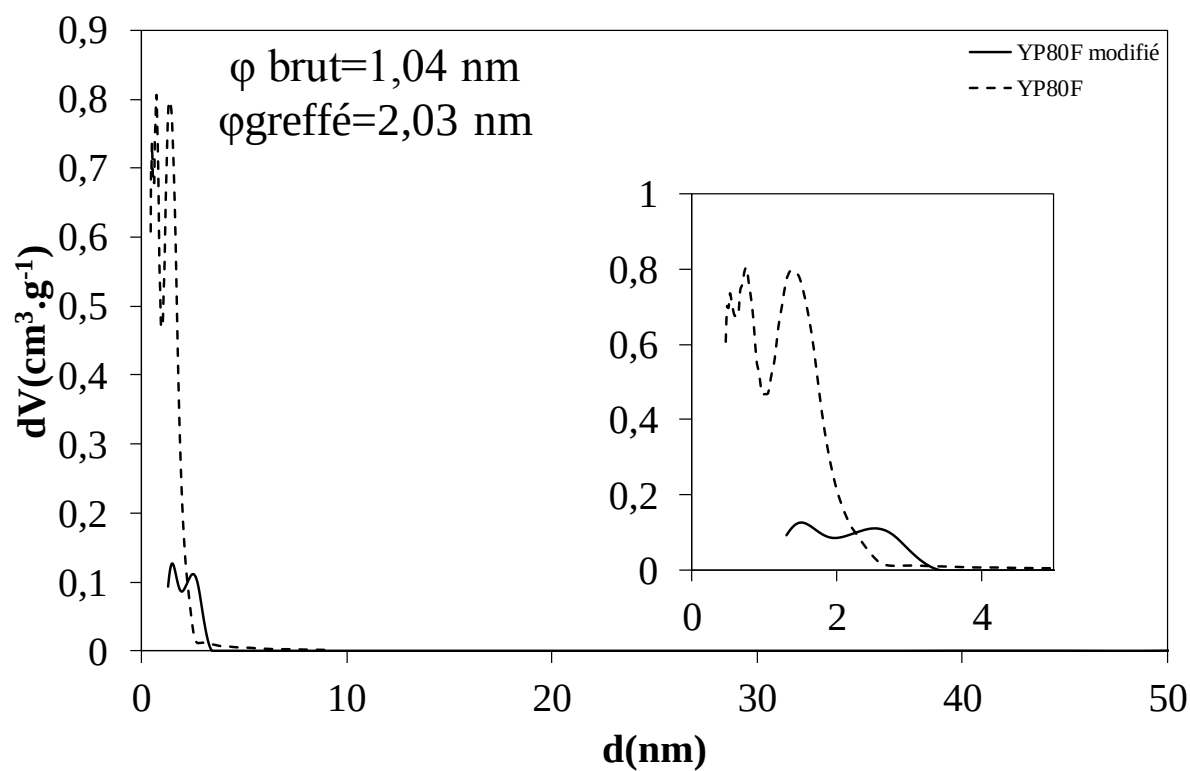
pour le moment que de se tourner vers une génération *in situ* des énols. Pour cela, nous ne partions plus de motifs catéchols, mais de motifs 3,4-diméthoxybenzènes dont nous venions cliver les liaisons O-CH₃ de manière électrochimique. Nous avons ainsi pu obtenir des énols utilisables pour une application stockage sans avoir à passer par une attaque chimique potentiellement néfaste pour le substrat. Cette méthode, bien que plus douce, doit cependant être réalisée avec prudence, le potentiel nécessaire à la rupture des O-CH₃ étant relativement importante et risquant de dégrader le système de test en cours d'opération. Forts de ces résultats, nous avons ainsi pu tenter de transférer les propriétés de notre liant redox au milieu organique. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'apporter une contribution redox et d'améliorer la capacité de stockage de carbones activés microporeux, qui auraient perdu la quasi-totalité de leur surface spécifique après une étape de greffage et se seraient donc retrouvés avec des gains de capacité de stockage faible, voire même des pertes. Les deux techniques mises en jeu lors de ce chapitre nécessitent encore des améliorations. Dans le cas de l'attaque chimique, il serait important de trouver des conditions expérimentales permettant d'attaquer sélectivement les protons des motifs catéchols sans venir dégrader le substrat, ce qui, pour le moment, n'a pu être obtenu. Dans le cas de la formation *in situ*, il serait important de voir comment évolue les systèmes sur la durée, chose qui n'a pas pu être réalisée au cours de cette thèse. Ce dernier point serait par ailleurs particulièrement intéressant dans le cas d'une application aux polymères redox, qui semblent pour le moment être une solution intéressante pour permettre de combiner fonctionnalités redox et carbones microporeux en milieu organique, mais dont le facteur durée de vie reste une inconnue.

Annexes

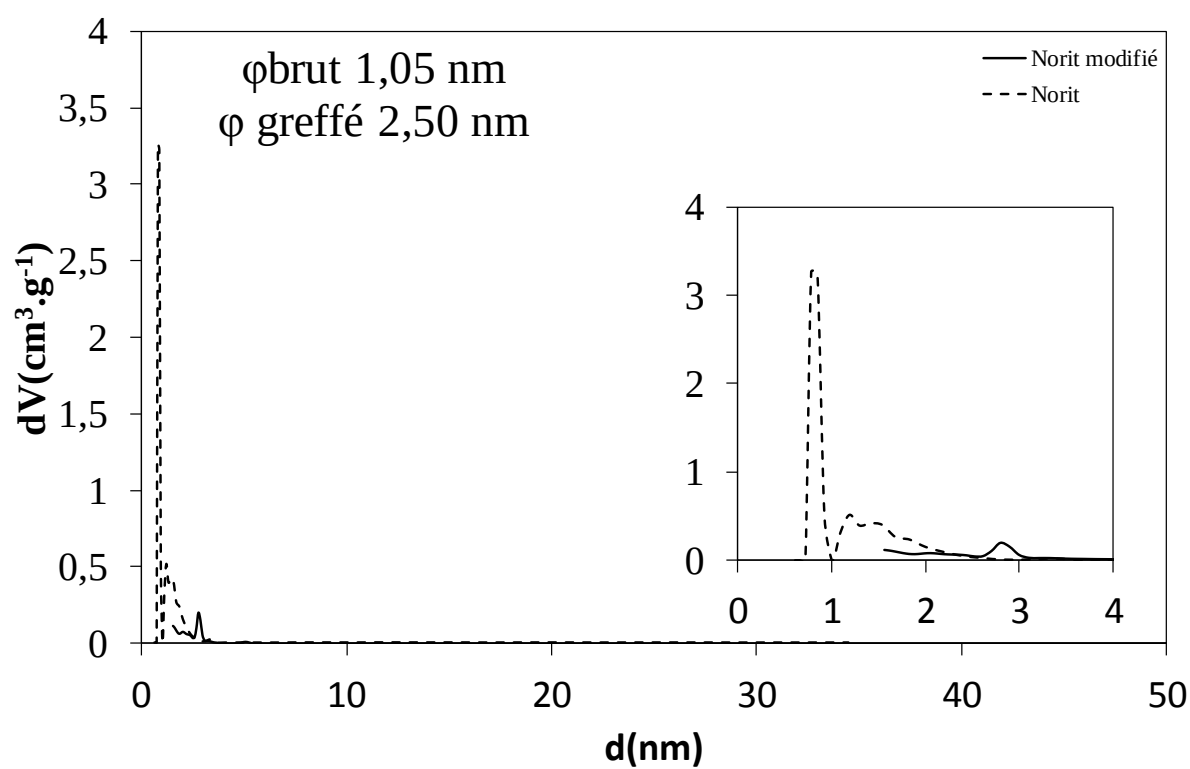
YP50F:



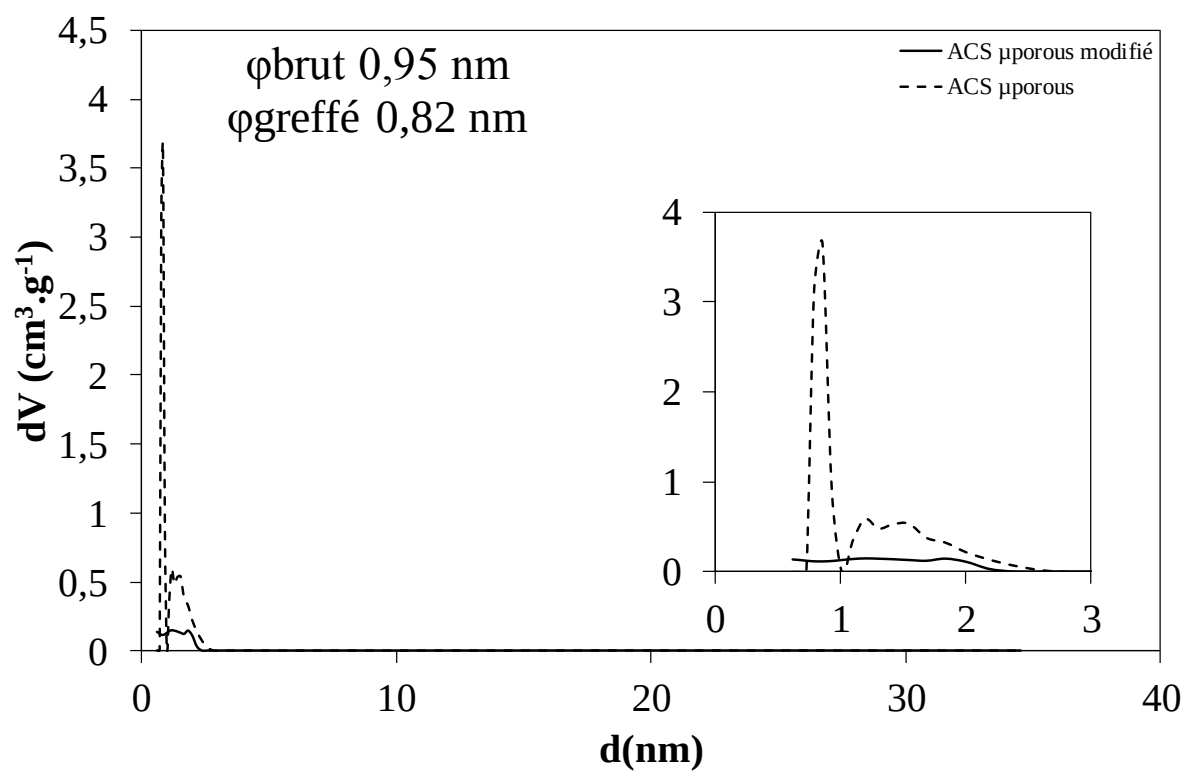
YP80F :



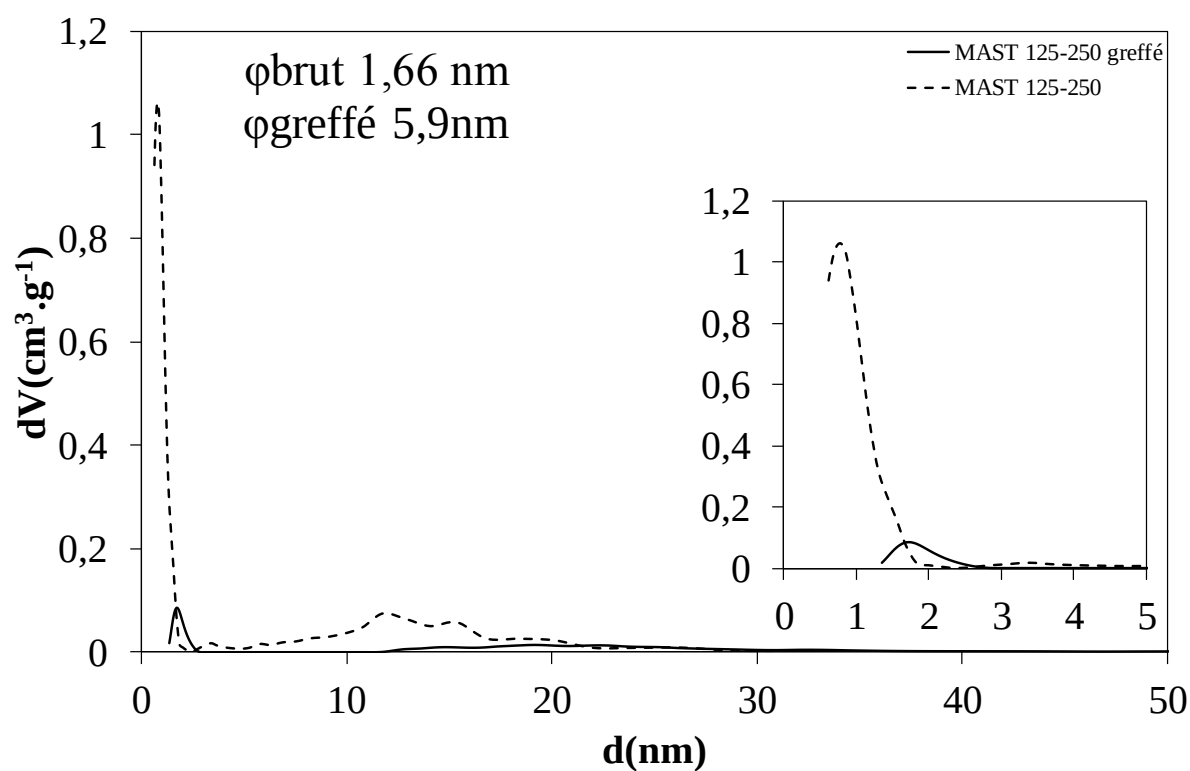
Norit S-50 :



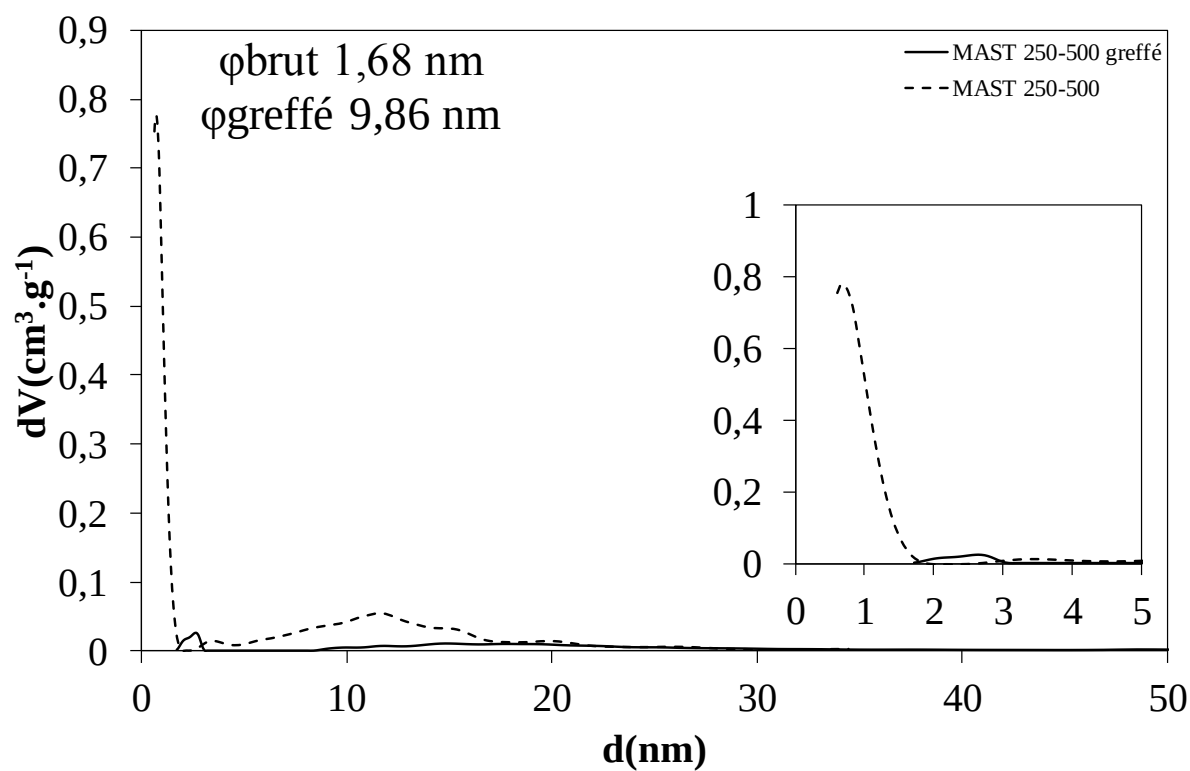
ACS μ porous :

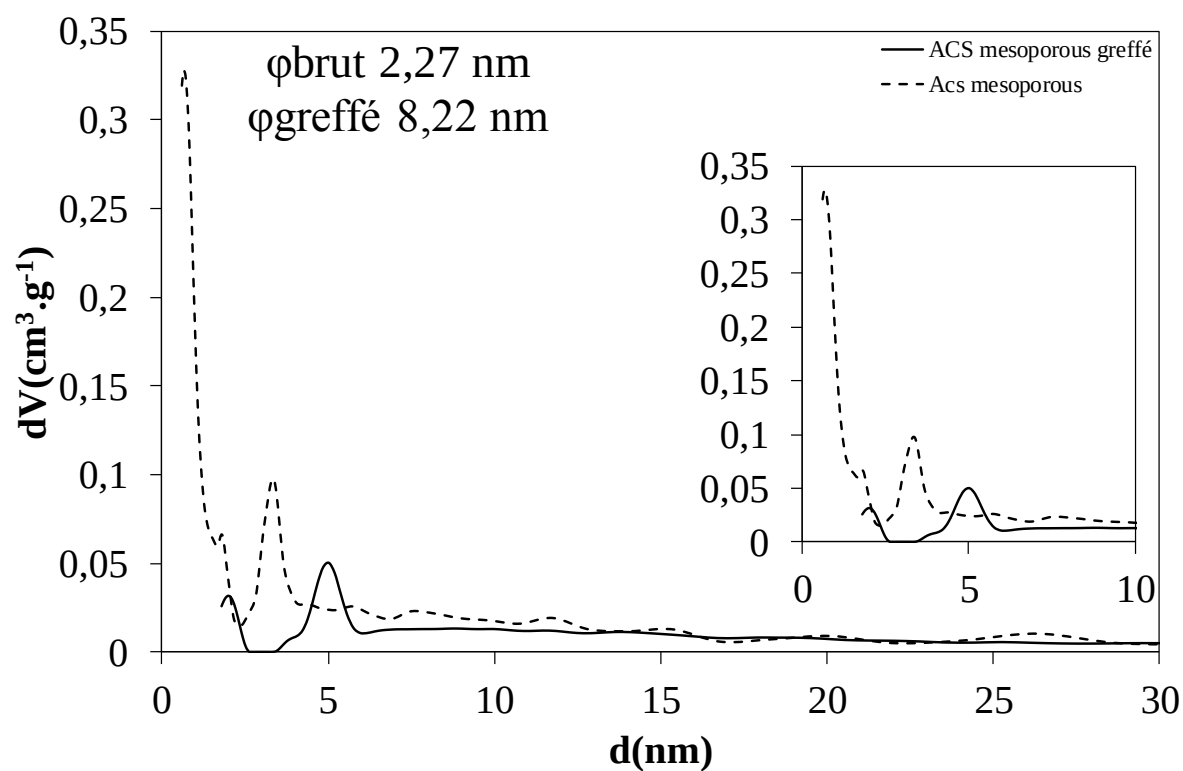
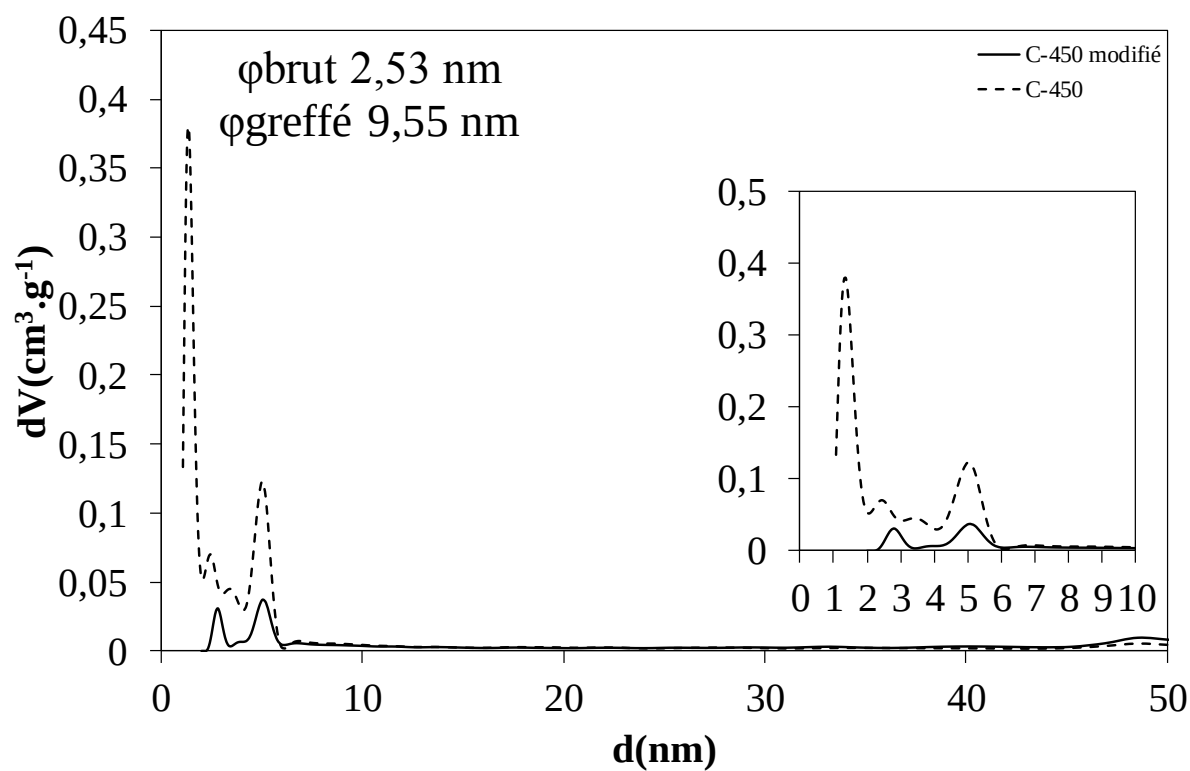


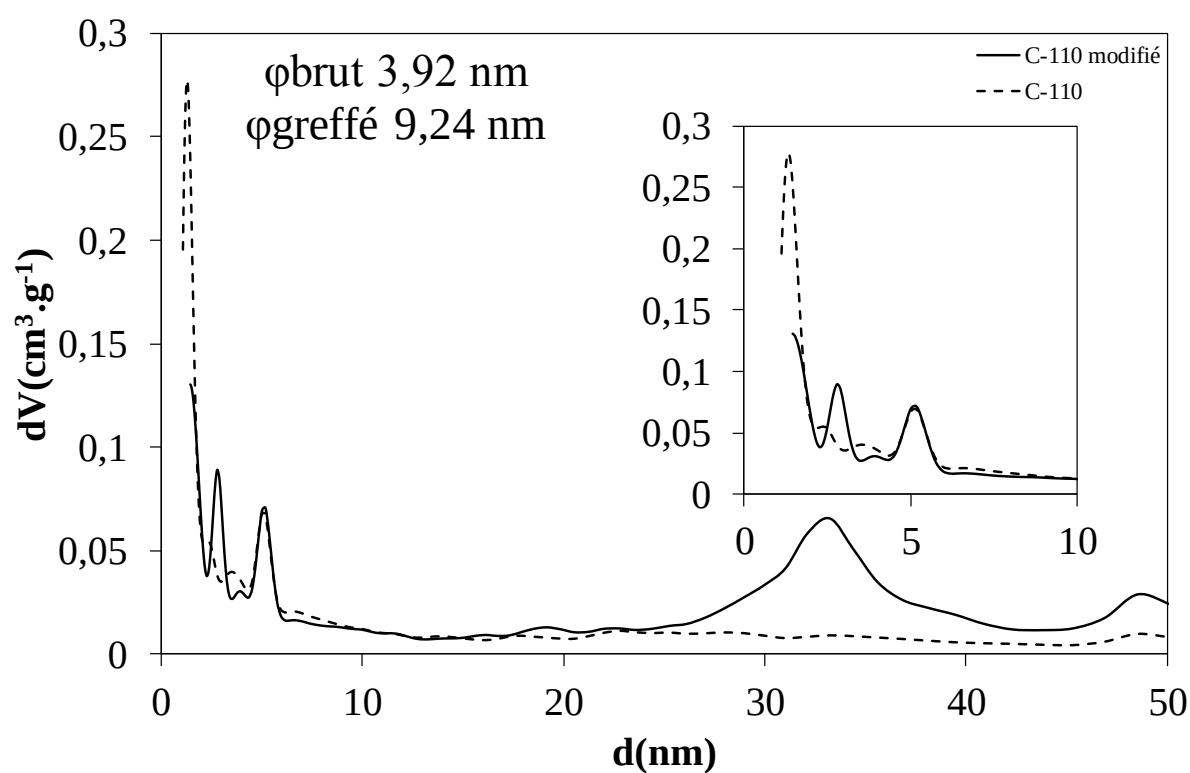
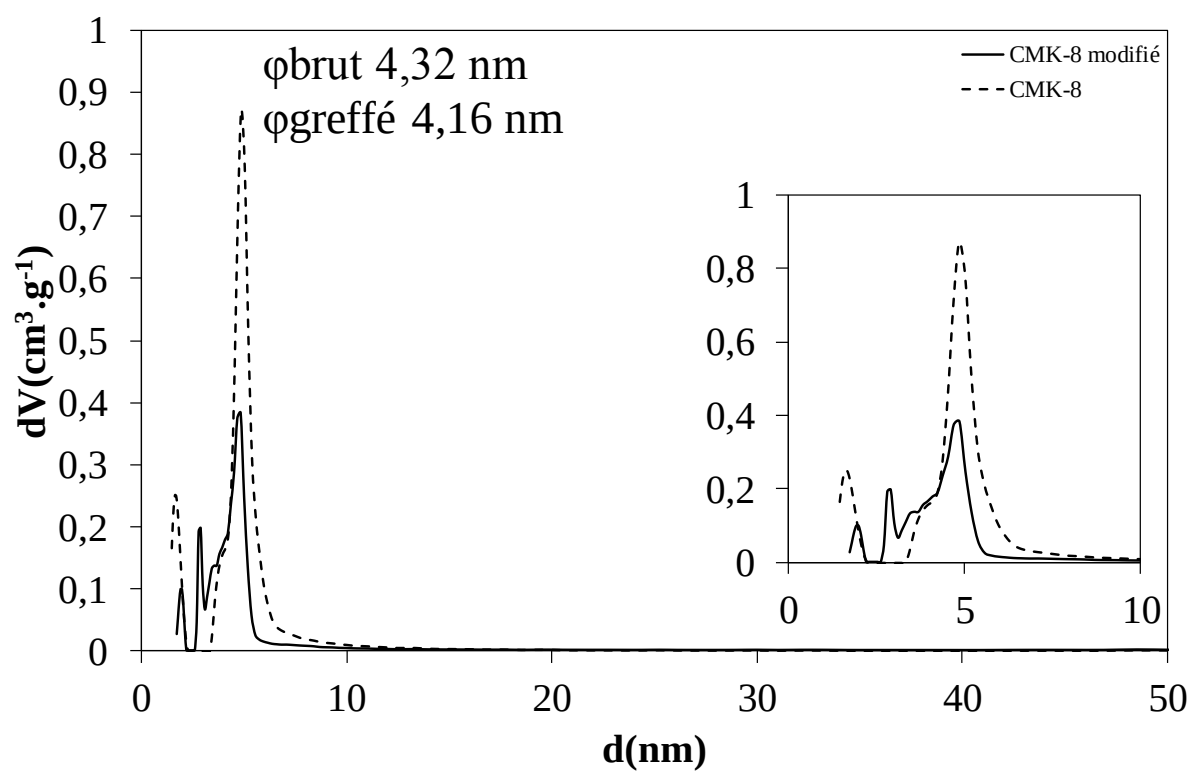
MAST 125-250 :



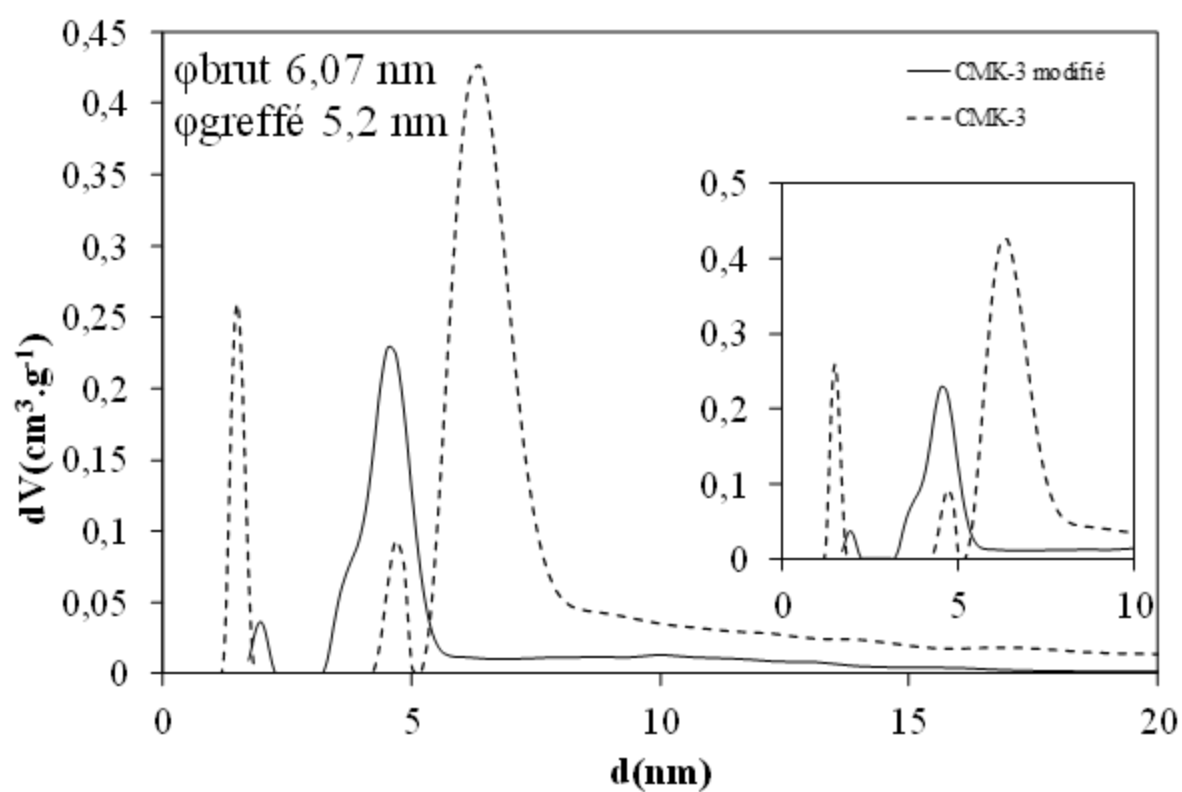
MAST 250-500 :



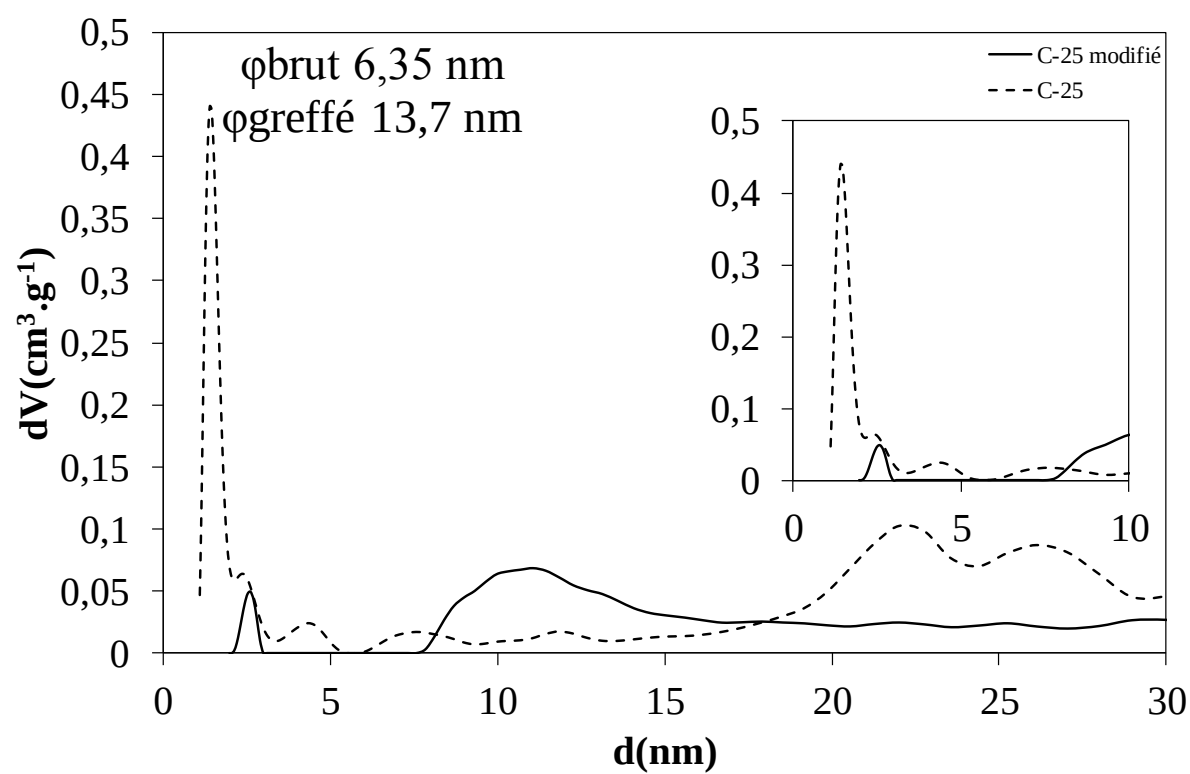
ACS mesoporous :C-450 :

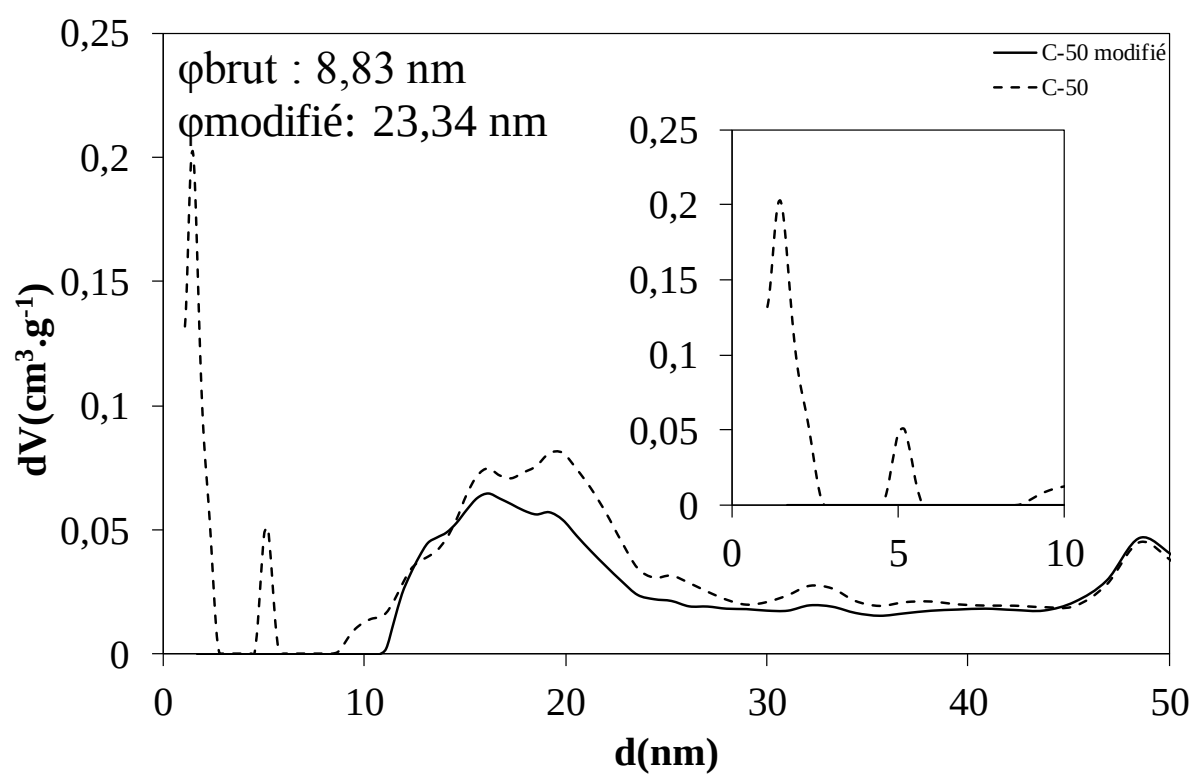
C-110:CMK-8:

CMK-3 :



C-25 :



C-50 :

Thèse de Doctorat

Corentin BENOIT

Impact de la texture de matériaux carbonés poreux sur la modification chimique de supercondensateurs. Vers une meilleure intégration des molécules dans les dispositifs hybrides

Impact of porous carbonaceous material texture on supercapacitors' electrodes chemical modification. Toward a better integration of molecules in hybrid devices

Résumé

L'intégration des énergies renouvelables pour la production d'électricité impose une bonne maîtrise des flux énergétiques et le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'électricité est devenu un élément clé pour corriger l'intermittence des énergies éolienne et photovoltaïque. Parmi les dispositifs de stockage électrochimiques existants, les batteries se caractérisent par une grande densité d'énergie, mais souffrent d'une faible puissance, tandis que les supercondensateurs électrochimiques ont une faible densité d'énergie, mais conservent l'avantage d'une grande puissance. La difficulté à réunir ensemble puissance et énergie laisse vacant un large domaine du diagramme de Ragone, devenu la cible de nouveaux dispositifs hybrides. Une stratégie récente pour améliorer les performances des dispositifs de stockage consiste à greffer des molécules électroactives sur les matériaux d'électrodes, afin d'ajouter une contribution faradique au stockage. Cette approche modulaire permet de construire un matériau hybride sur mesure en fonction de l'application visée, mais la stratégie du greffage montre des limitations et des efforts restent à faire pour concilier les bonnes propriétés des molécules et du carbone, souvent utilisé pour cette application. Au cours de cette thèse, l'impact des propriétés de texture de matériaux carbonés poreux sur la modification chimique d'électrodes de supercondensateurs a été étudié afin de rationaliser la sélection des carbones et améliorer l'intégration des molécules. Dans cette perspective, le greffage du liant, jusqu'à présent considéré comme une masse "morte", sera considéré comme une alternative au greffage du carbone.

Mots clés

Supercondensateurs ; modification de surface ; sel de diazonium ; liant redox ; polymères ; carbone activé ; énergie ; stockage

Abstract

The integration of renewable energy into the production of electricity, forces us to conceive innovative charge storage systems to deal with the issue of the intermittent supply of wind and solar-generated electricity. At present, electric storage devices range from electrochemical capacitors, which can supply high power densities but suffer from low energy densities, to batteries, which are considered as a high-energy-density and low-power-density technology. The difficulty of combining the high power density of supercapacitors with the high energy density of batteries creates a large free area in the Ragone diagram that is targeted by new hybrid energy systems. A recent strategy consists in grafting fast redox-active small molecules onto the surface of porous carbons for producing organic storage devices at the frontier between electrochemical capacitors and batteries. This modular approach allows designing universal electrode materials applicable both for anode and cathode, but efforts are still needed for improving the integration of molecules in the microporous structure of carbons. In this thesis, we have studied the impact of textural properties of a series of carbons on the electrochemical performances of the corresponding carbon-molecules composite materials to rationalize the selection of carbons and enhancing the integration of molecules in the microposity of carbons. An novel approach, presented at the end of this work, for improving performance without decreasing the double-layer capacitance contribution and hindering the ionic transportation is to use the binder for the charge storage by grafting molecules onto its polymeric skeleton.

Key Words

Supercapacitors; grafting; diazonium salt; redox binder; polymers; activated carbon; energy; storage