

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ECOLE DOCTORALE 3MPL

Greffage de molécules électroactives sur carbones activés pour le stockage électrochimique de l'énergie

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie
Spécialité : Electrochimie, Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Estelle LEBEGUE

Le 3 octobre 2013

Directeur de thèse : Dr Charles COUGNON, Chargé de Recherche CNRS – HDR, *Université d'Angers*

Co-directeur : Pr Thierry BROUSSE, *Université de Nantes*

Co-encadrant : Dr Joël GAUBICHER, Chargé de Recherche CNRS, *Université de Nantes*

Président du jury : Dr Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS, Directeur de Recherche CNRS, *Université Paris-Est*

Rapporteur : Pr Daniel BELANGER, *Université du Québec à Montréal (Canada)*

Rapporteur : Dr Frédéric FAVIER, Chargé de Recherche CNRS – HDR, *Université de Montpellier II*

Examineur : Dr Bruno FABRE, Directeur de Recherche CNRS, *Université de Rennes 1*

Examineur : Dr Florence GENESTE, Chargé de Recherche CNRS – HDR, *Université de Rennes 1*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury présents à ma soutenance de thèse pour avoir accepté de juger le travail effectué. Je remercie tout particulièrement, le Professeur Daniel Bélanger de l'Université du Québec à Montréal et le Docteur Frédéric Favier, chargé de recherche au CNRS à l'Université de Montpellier II, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'associe à ces remerciements le Docteur Bruno Fabre, directeur de recherche au CNRS et le Docteur Florence Geneste, chargé de recherche au CNRS, tous deux venus de l'Université de Rennes 1, pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. J'adresse aussi mes sincères remerciements au Docteur Jean-Pierre Pereira-Ramos, directeur de recherche au CNRS à l'Université de Paris-Est, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse en tant que membre extérieur.

Mon travail de thèse a été effectué sur deux laboratoires : le laboratoire MOLTECH Anjou à Angers et l'Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Je tiens donc à remercier le Professeur Marc Sallé, directeur du laboratoire MOLTECH Anjou, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire où j'ai pu effectuer l'essentiel de mon travail de thèse. Je remercie également le Professeur Guy Ouvrard, directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes, pour m'avoir permis de travailler ponctuellement dans ses locaux. De même, je tiens à remercier les directeurs des équipes dans lesquelles j'ai évolué au cours de ces trois années : le Docteur Dominique Guyomard, directeur de recherche au CNRS à l'Université de Nantes, qui m'a accueilli au sein de son équipe ST2E de l'IMN et tout particulièrement, le Docteur Eric Levillain, directeur de recherche au CNRS à l'Université d'Angers, qui m'a permis d'effectuer mon travail dans de bonnes conditions au sein de son équipe ERDySS.

Par ailleurs, la réalisation et l'aboutissement de ce travail de thèse n'auraient pu être possibles sans le soutien de mes responsables de thèse. Ainsi, j'adresse mon entière reconnaissance à mon directeur de thèse, le Docteur Charles Cougnon, chargé de recherche au CNRS à l'Université d'Angers, qui n'aurait pu mieux me soutenir dans mon travail et m'apprendre les ficelles du métier. Je lui fais part de mon admiration et de ma gratitude pour sa patience, sa bonne humeur en toute circonstance, son investissement sur la thèse et sa motivation au travail, le tout toujours saupoudré d'humour. Je ne saurais que trop le remercier pour ces conseils avisés tout au long de ces trois années, et plus particulièrement, pour sa vivacité d'esprit que j'ai énormément apprécié lors de nos nombreuses discussions face à la

paillasse. Je tiens aussi à remercier sincèrement mon co-directeur de thèse, le Professeur Thierry Brousse de l'Université de Nantes, pour ses conseils continus et son dynamisme à toute heure lors de mes venues régulières au laboratoire nantais sur le site de la Chantrerie. J'adresse aussi mes remerciements à mon co-encadrant de thèse, le Docteur Joël Gaubicher, chargé de recherche au CNRS à l'Université de Nantes, pour avoir accepté de m'encadrer lors de mes passages ponctuels à l'IMN.

De plus, je souhaite adresser mes chaleureux remerciements à Valérie Bonnin pour ces nombreuses mesures d'analyse élémentaire C,H,N,S sur un nombre incalculable de poudres de carbone, ainsi qu'à Cécile Mézière pour l'analyse élémentaire en oxygène et Benjamin Siegler pour m'avoir formé sur la RMN ^1H , à Angers. Je remercie également Richard Retoux, ingénieur de recherche au laboratoire CRISMAT à Caen, pour les images de microscope électronique à transmission (MET). Je tiens aussi à remercier Lenaïc Madec pour avoir effectué les premières mesures de spectrométrie photoélectronique X (XPS) à Nantes, lorsqu'il était en thèse, avant que je ne sois formée et autonome sur la machine. J'associe à ces remerciements Vincent Fernandez, responsable de l'XPS à l'IMN, pour m'avoir laissé manipuler sur le spectromètre XPS NOVA et Jonathan Hamon pour m'avoir appris à le faire correctement. Je souhaite adresser mes sincères remerciements au Docteur Olivier Crosnier, maître de conférences à l'Université de Nantes, pour m'avoir appris à concevoir des électrodes à base de carbone modifié, ainsi qu'à Patrick Soudan, pour ces précieux conseils lors de mes manipulations à l'IMN. Je remercie aussi chaleureusement le Docteur Christelle Gautier, chargé de recherche au CNRS à l'Université d'Angers, pour m'avoir formé avec bonne humeur sur la spectroscopie infra rouge (IR), ainsi que le Docteur Olivier Alévêque, pour m'avoir appris à manipuler en boîte à gants. J'adresse aussi mes remerciements au Docteur Stéphanie Legoupy, chargé de recherche au CNRS, pour la synthèse de molécules et au Docteur Frédéric Gohier, maître de conférences à l'Université d'Angers, pour m'avoir aidé lors de mes rares manipulations de synthèse. Je remercie également le Docteur Philippe Moreau, maître de conférences à l'Université de Nantes, pour les analyses EELS de mes échantillons, ainsi que Yann Borjon-Piron pour les photographies au microscope électronique à balayage (MEB) sur le site de la Chantrerie à Nantes et Karine Triballier pour son aide précieuse lors de mes manipulations à l'IMN. Je tiens aussi à adresser tous mes remerciements à Magali Paillard qui a géré avec une main de maître toute la logistique liée à mes nombreux déplacements entre Angers et Nantes, ainsi qu'à Nathalie Barreau pour avoir maintenu la communication entre les sites d'Angers et de Nantes dans le cadre du projet PERLE2 dont j'ai fait partie.

J'exprime également ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu au cours de ma thèse dans les différents laboratoires que j'ai fréquenté et je remercie en particulier tous les doctorants et post-doctorants qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail. Un grand merci à Alban Morel pour son aide aux traitements des données d'analyse thermogravimétrique (ATG), Claudia Ramirez-Castro pour nos discussions enrichissantes, Martin Weissmann pour son aide à l'ATG et la BET, Grégory Pognon pour son aide à la BET ainsi que pour ses explications précises, Renaud Frappier et Camille Douard pour leurs nombreux services et pour m'avoir accueilli dans leur bureau régulièrement sur le site de la Chantrerie, Pierre-Yves Blanchard pour avoir partagé le même bureau que moi pendant deux ans et demi à Angers et pour tous les échanges qui y sont intégrés et évidemment, tous les membres permanents et non permanents du laboratoire MOLTECH Anjou que j'ai côtoyé au quotidien durant ma thèse, ainsi que ceux des laboratoires nantais que j'ai croisé régulièrement.

Enfin, je ne pourrais exprimer toute ma reconnaissance et mon amour envers les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de ma vie, un profond et sincère remerciement du fond du cœur à mes parents, Sylvaine et Christophe, qui m'ont permis de faire des études et qui, par leur éducation, m'ont inculqué la passion et la motivation. Un clin d'œil à ma petite sœur Rachel qui, par l'artiste qu'elle est, m'a permis de conserver une grande ouverture d'esprit et un large horizon culturel. Pour finir, je tiens à féliciter mon amoureux Simon, qui m'a supporté et soutenu dans tous mes moments de stress et de doutes au cours de cette thèse, qui a gardé la « tête froide » pour nous deux dans mes moments de faiblesse et qui a fait preuve d'un total dévouement à tout moment, au détriment de sa carrière. Je te remercie mon Simon pour avoir fait de mes choix ta priorité et pour les sacrifices que tu as pu faire par amour.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIÈRES	7
INTRODUCTION GÉNÉRALE	13
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	21
1. Les systèmes de stockage de l'énergie électrique	23
<i>1.1. Généralités</i>	<i>23</i>
<i>1.2. Les supercondensateurs à double couche électrochimique</i>	<i>24</i>
<i>1.3. Les batteries</i>	<i>25</i>
<i>1.4. Les supercondensateurs à base de matériaux pseudo-capacitifs</i>	<i>26</i>
2. Processus d'électrification aux interfaces métal/solution	27
2.1. Etude des processus capacitifs	27
2.1.1. <i>Description de la double couche électrochimique</i>	<i>27</i>
2.1.2. <i>Développements récents sur la structure de la double couche dans les milieux confinés</i>	<i>29</i>
2.2. Etude des processus faradiques dans les électrodes de supercondensateurs ..	32
2.2.1. <i>Pseudo-capacité d'adsorption</i>	<i>33</i>
2.2.2. <i>Capacité faradique dans les matériaux capacitifs</i>	<i>34</i>
2.2.3. <i>Matériaux de batterie</i>	<i>35</i>
3. Dynamique des dispositifs de stockage	37
3.1. <i>Cas des électrodes polarisables</i>	<i>38</i>
3.2. <i>Cas des électrodes non-polarisables</i>	<i>38</i>
4. Vers des dispositifs de stockages alternatifs	39
4.1. <i>Les dispositifs de stockage hybrides de types batterie/supercondensateur</i>	<i>40</i>
4.2. <i>Les dispositifs de stockage hybrides composés d'électrodes modifiées chimiquement</i>	<i>41</i>
5. Vers des dispositifs organiques	43
5.1. <i>Utilisation de molécules et macromolécules organiques comme matériaux d'électrodes</i>	<i>44</i>

5.2.	<i>Fonctionnalisation chimique de substrats carbonés.....</i>	47
5.2.1.	<i>Un substrat de choix : le carbone.....</i>	47
5.2.2.	<i>Introduction d'hétéroatomes par traitements chimiques.....</i>	48
5.2.3.	<i>Introduction d'une contribution faradique à partir de fonctions de surface du carbone.....</i>	50
5.2.4.	<i>Introduction d'une contribution faradique par greffage covalent de molécules électroactives</i>	52
6.	Greffage permanent de molécules électroactives.....	54
6.1.	<i>Electrogreffage par voie oxydante</i>	54
6.2.	<i>Electrogreffage par voie réductrice</i>	56
6.3.	<i>Greffage spontané</i>	59
7.	Apport et limite de la stratégie de greffage	61
8.	Conclusion	65
CHAPITRE 2 : DIAZOTATION DES ACIDES ORGANIQUES AMINOENZÈNES CATALYSÉE PAR AUTO-PROTONATION . 71		
1.	Effet de l'acidité sur la modification spontanée des carbones activés	73
2.	Utilisation de l'acide para-aminobenzènesulfonique comme précurseur du sel de diazonium pour la modification de substrats carbonés.....	76
2.1.	<i>Etude électrochimique de la diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique assistée par le substituant acide organique</i>	76
2.2.	<i>Etude électrochimique du greffage de l'acide para-aminobenzènesulfonique sur carbone.....</i>	77
2.3.	<i>Suivi cinétique de la réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique catalysée par auto-protonation.....</i>	82
2.4.	<i>Effet du substituant acide sur la réaction de diazotation des dérivés acides organiques de l'aniline</i>	86
3.	Greffage spontané par auto-protonation sur poudre de carbone activé ..	89
3.1.	<i>Etude du greffage spontané de l'acide sulfanilique sur un carbone activé....</i>	90
3.2.	<i>Généralisation de la procédure de greffage aux acides para-aminobenzènesulfoniques et para-aminobenzylphosphoniques</i>	97
4.	Conclusion	104

CHAPITRE 3 : STRATÉGIES DE MODIFICATION SPONTANÉE

..... 107

1. Présentation générale	109
2. Modification spontanée du carbone Norit à partir de la 3,4-diméthoxyaniline.....	111
2.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée.....	113
2.2. Caractérisation électrochimique de la poudre de carbone modifiée	115
2.2.1. Préparation des électrodes	116
2.2.2. Etude par voltammétrie cyclique de la poudre de carbone NS-DMB-NH	116
3. Modification spontanée du carbone Norit à partir de la 3,4-diméthoxyaniline diazotée <i>in situ</i>	119
3.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée.....	121
3.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées.....	124
4. Modification du carbone Norit à partir de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque diazoté dans l'eau	127
4.1. Préparation et caractérisation des poudres de carbone modifiées	128
4.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées.....	131
5. Modification du carbone Norit à partir d'un intermédiaire benzyne	135
5.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée.....	138
5.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées.....	141
6. Conclusion	144

CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA PERTE D'ÉLECTROACTIVITÉ DE MATÉRIAUX COMPOSITES CATÉCHOL-CARBONE..... 149

1. Introduction.....	151
2. Etude d'électrodes de carbone vitreux modifiées	152
2.1. Comportement électrochimique d'électrodes de carbone vitreux modifiées.	152
2.2. Etude par spectrométrie XPS de surfaces d'or fonctionnalisées.....	157
3. Greffage spontané sur poudre de carbone activé	159
3.1. Première série de synthèses de matériaux composites catéchol-carbone.....	160
3.2. Deuxième série de synthèses de matériaux composites catéchol-carbone	163
3.3. Relation entre taux de greffage et efficacité redox des molécules greffées ..	167
4. Etude de la porosité des poudres modifiées.....	170

5. Conclusion	172
CHAPITRE 5 : VERS UN DISPOSITIF DE STOCKAGE HYBRIDE ASYMÉTRIQUE TOUT ORGANIQUE.....	175
1. Etude électrochimique des unités redox sélectionnées	179
1.1. Etude électrochimique en solution de la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (4-Amino-TEMPO)	179
1.2. Synthèse et étude électrochimique en solution de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide	181
1.3. Etude de la fonctionnalisation spontanée d'une électrode de carbone vitreux	183
2. Greffage des unités redox sélectionnées sur poudres de carbones.....	184
2.1. Modification du carbone activé Norit par greffage spontané des molécules électroactives sélectionnées	184
2.1.1. Synthèse des poudres de carbone Norit modifiées.....	184
2.1.2. Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées.....	185
2.2. Greffage spontané des unités redox choisies sur un carbone activé mésoporeux	188
2.2.1. Synthèse des poudres de carbone modifiées.....	189
2.2.2. Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées.....	190
2.3. Greffage de la 4-aminoTEMPO par couplage peptidique.....	191
2.3.1. Introduction de fonctions COOH sur le carbone activé CA.....	192
2.3.2. Etude électrochimique de la poudre de carbone TEMPO-CA _{COOH}	193
2.3.3. Couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO sur le carbone CA chimiquement oxydé.....	195
3. Caractérisations des poudres modifiées sélectionnées comme matériaux d'électrodes positive et négative.....	197
3.1. Evaluation des taux de greffage	197
3.2. Etude de la surface des poudres de carbone modifiées Naphtha-CA et TEMPO-CA _{OX}	200
3.3. Impact du greffage sur la texture des poudres de carbone modifiées Naphtha-CA et TEMPO-CA _{OX}	203
4. Performances électrochimiques du dispositif hybride asymétrique TEMPO-CA _{OX} /Naphtha-CA	205

4.1.	<i>Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées sélectionnées.....</i>	205
4.2.	<i>Impact du greffage sur la stabilité électrochimique de l'électrolyte</i>	207
4.3.	<i>Etude galvanostatique des courbes de charge/décharge des poudres de carbone sélectionnées</i>	211
4.4.	<i>Evaluation des performances du dispositif hybride TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA</i>	212
5.	Conclusion	214
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	217

Introduction générale

En réponse aux crises énergétiques de 1973 et de 1978, les grandes puissances économiques, parmi lesquelles le Japon, les Etats-Unis, la Chine et l'Union Européenne, ont clairement affiché une volonté politique en faveur du développement des énergies renouvelables. Des initiatives de politique publique, des mesures incitatives sous la forme d'aides gouvernementales pour le financement de programmes de recherche et l'adoption de lois qui donnent une impulsion au développement de ces énergies propres, témoignent de l'engagement de ces puissances en faveur du déploiement des énergies renouvelables, visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES). Cependant, l'intégration des énergies renouvelables comme sources d'énergies primaires pour la production d'électricité, impose une bonne maîtrise des flux énergétiques afin de corriger l'intermittence des énergies éolienne et photovoltaïque. Par conséquent, le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'électricité est un élément essentiel au succès de cette transition énergétique. En effet, les systèmes de stockage stationnaires viennent en appui à la production d'électricité à partir des énergies renouvelables, aux réseaux de distribution et à la consommation avec le déploiement des systèmes de stockage embarqués ou nomades, de plus petites capacités. De ce point de vue, les dispositifs de stockage de l'électricité sont essentiellement utilisés comme moyens de régulation et sont des outils indispensables pour atteindre les objectifs du Grenelle de l'environnement dans les secteurs des énergies renouvelables et des moyens de transport.

En particulier, la Chine qui représente le premier marché automobile mondial devant les Etats-Unis, s'est fixée l'objectif d'un million de véhicules électriques à l'horizon 2015, afin d'enrayer les problèmes de pollution dus aux émissions de GES. L'Allemagne, quant à elle, s'est imposé une feuille de route très ambitieuse avec une production d'au moins 80 % de son électricité à partir des énergies renouvelables d'ici 2050. A ce titre, le ministère fédéral allemand de l'Economie et de la Technologie (BMWi) a récemment annoncé le maintien de ses centrales nucléaires conventionnelles pour garantir la sécurité de l'approvisionnement en électricité de l'Allemagne, alors que la part des énergies renouvelables continue à augmenter. Ces centrales conventionnelles sont maintenues uniquement pour prendre le relais et couvrir la consommation en énergie lorsque les conditions ne sont plus réunies pour produire l'électricité à partir des fermes éoliennes ou photovoltaïques. À l'heure actuelle, cette régulation n'est possible qu'avec des centrales nucléaires conventionnelles flexibles, à défaut de moyens de stockage de grande capacité. En effet les pays qui, comme l'Allemagne, ont fait le choix d'une « électricité propre », sont contraints d'adopter une législation spécifique pour compenser les variations de production des énergies renouvelables. Ainsi, sécuriser l'approvisionnement en électricité, maintenir des prix de production abordables et augmenter

la part des énergies renouvelables constitue un véritable défi. Le développement de dispositifs de stockage innovants de l'électricité, inscrit dans la feuille de route du 6^{ème} Programme piloté par le BMWi, apparaît être un élément incontournable pour mener à bien cette transition énergétique.

A ce jour, la quasi-totalité de la capacité de stockage de l'énergie électrique dans le monde est assurée par des systèmes de stockage physiques. Ce sont des procédés de stockage stationnaire de l'électricité, comme le stockage hydraulique, le stockage d'air comprimé, le stockage par volant d'inertie, le stockage thermique et le stockage électromagnétique à base de matériaux supraconducteurs. Une capacité mondiale d'environ 100 gigawatts est constituée par les seuls procédés de pompage hydraulique. L'eau est pompée vers des lacs de retenues pour être ensuite « turbinées » pour produire de l'électricité. Ces technologies matures ne permettent cependant qu'un stockage stationnaire de l'électricité et les rendements de cycles atteignent difficilement 80 %. A court et moyen terme, les systèmes de stockage électrochimique semblent donc être l'option la plus prometteuse pour le déploiement des systèmes de stockage embarqués ou nomades, seuls capables de venir en appuis à l'acheminement et à la consommation de l'énergie électrique.

Actuellement, parmi les dispositifs de stockage électrochimique existants, on peut citer les piles à combustibles, les piles, les batteries, les supercondensateurs et les condensateurs. Les batteries se caractérisent par une grande densité d'énergie, permettant d'assurer l'alimentation d'un système électrique dans la durée, mais souffrent d'une puissance modérée, tandis que les condensateurs ont une très faible densité d'énergie, mais conservent l'avantage d'une grande puissance. Par opposition aux batteries, les condensateurs délivrent de façon cyclique des puissances très importantes mais la densité d'énergie associée est très faible. A court terme, les batteries électrochimiques semblent être l'option la plus avantageuse pour le stockage embarqué et la technologie lithium-ion équipe déjà de nombreux véhicules de nouvelle génération. Les supercondensateurs, de plus faibles capacités, sont quant à eux, utilisés comme convertisseurs de l'énergie. Ils sont déjà utilisés dans les moyens de transport ou de levage pour convertir l'énergie cinétique ou potentiel en énergie électrique. Ils alimentent notamment l'ouverture des portes d'urgence dans les Airbus A380, les systèmes « start and stop » des automobiles modernes et le mécanisme de certains chariots élévateurs où ils sont présents comme sources auxiliaires de puissance. Ils équipent également des véhicules électriques/hybrides où ils sont utilisés pour récupérer l'énergie de freinage, en complément d'une batterie ou d'une pile à combustible. La complémentarité de ces différents

dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie est un élément crucial pour optimiser et élargir leurs utilisations à différentes applications.

Les électrodes utilisées dans ces dispositifs de stockage sont souvent constituées d'un film de matière active laminé sur un collecteur de courant métallique et imprégné d'un électrolyte liquide. Afin d'améliorer les performances des systèmes de stockage électrochimique, de nombreuses équipes de recherches se sont concentrées sur la préparation de matériaux innovants.¹⁻³ Le succès de ces recherches est essentiellement conditionné par la découverte de nouveaux matériaux d'électrodes et par une meilleure compréhension des phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte. Ainsi, plusieurs approches sont envisagées pour améliorer les performances des systèmes de stockage électrochimique, concernant principalement la préparation de nouveaux matériaux d'électrodes et la synthèse ou la formulation de nouveaux électrolytes.

Dans les supercondensateurs, les carbones activés sont des substrats de choix pour la préparation de nouveaux composants entrant dans la composition de ces dispositifs. En effet, la texture de ces matériaux est facilement modulable par des traitements physique ou chimique et la réactivité de la structure aromatique des carbones activés offre la possibilité d'introduire des fonctionnalités chimiques qui permettent de contrôler les propriétés de surface des matériaux composites obtenus.⁴⁻⁶ Ainsi, la préparation de carbones activés possédant une surface spécifique très importante a permis d'augmenter considérablement la capacité électrochimique de double couche et les supercapacités obtenues présentent des capacités spécifiques massiques supérieures à 100 F.g^{-1} .⁷⁻⁹ Par ailleurs des avancées récentes dans le domaine des supercondensateurs ont montré que le greffage de molécules électroactives à la surface du carbone permettait de doubler les performances des dispositifs.¹⁰⁻¹² Le stockage de la charge électrique au sein de ces supercapacités redox est assuré à la fois par simple électrification du carbone et par la production d'une réaction électrochimique (Schéma 1).

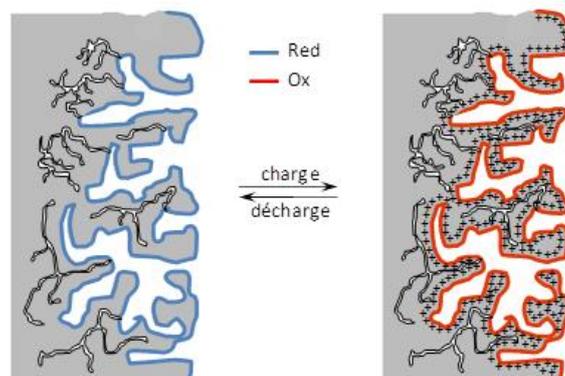


Schéma 1 : Principe de fonctionnement d'un supercondensateur redox.

Cependant, très peu de travaux illustrent ce concept et les molécules sélectionnées sont essentiellement électroactives en milieux aqueux. L'objectif de ma thèse consiste précisément à compléter ces récentes avancées avec l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites carbone/molécules pour le stockage électrochimique de l'énergie. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PERLE 2 (Pôle d'Excellence de la Recherche Ligérienne en Energie) financé par la région des Pays de la Loire. Le projet PERLE 2 réunit 45 chercheurs et enseignants chercheurs des Universités de Nantes, d'Angers et du Maine pour soutenir la recherche régionale dans le domaine de l'énergie à un niveau pré-industriel. L'axe 4 de ce projet, intitulé « stockage de l'énergie », vise à rapprocher les compétences régionales dans les domaines de la chimie et des matériaux afin de concevoir des matériaux innovants pour le stockage de l'énergie électrique. L'augmentation de la puissance et de la densité d'énergie des systèmes de stockage est une problématique récurrente dans les préoccupations scientifiques et industrielles. Pour améliorer les performances des dispositifs, le projet PERLE 2 propose de « lier de façon intime le matériau actif à un support carboné, combinant ainsi la conductivité électronique du carbone (puissance) et la capacité du matériau actif (énergie) ».

La thèse est divisée en cinq chapitres articulés autour de la stratégie du greffage de molécules électroactives sur des carbones activés pour la préparation de matériaux électroactifs utilisés comme constituants d'électrodes de supercapacités électrochimiques. Le chapitre 1 fait un état de l'art des différents dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie électrique et rappelle les processus physique et chimique par lesquels la charge électrique est accumulée à la surface des électrodes. Le chapitre 2 présente une nouvelle stratégie de greffage dans des conditions douces plus respectueuses des substrats carbonés, tandis que le chapitre 3 compare les différentes procédures de greffage spontané sur le carbone activé Norit. Le chapitre 4 discute de l'efficacité faradique des molécules électroactives greffées sur un carbone activé. Une étude comparée de différents matériaux composites catéchol/carbone permet de mieux comprendre l'origine de la perte d'électroactivité des poudres de carbone modifiées. Enfin, le chapitre 5 présente les performances d'un dispositif hybride totalement organique constitué par l'assemblage de deux matériaux composites modifiés par des molécules électroactives complémentaires. Dans cette dernière partie du travail, les molécules sélectionnées sont électroactives en milieux organiques et chaque électrode est conçue pour fonctionner sur un domaine de potentiel optimal afin de maximiser la tension de cellule. L'ensemble de ce travail montre les potentialités et les limitations de la stratégie du greffage de molécules électroactives pour maximiser la capacité de stockage électrochimique.

- (1) Armand M., Tarascon J.M., *Nature*, 2008, **451**, 652.
- (2) Simon P., Gogotsi Y., *Nature Materials*, 2008, **7**, 845.
- (3) Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Van Schalkwijk W., *Nature Materials*, 2005, **4**, 366.
- (4) Fitzer E., Weiss R., *Carbon*, 1987, **25**, 455.
- (5) Belanger D., Pinson J., *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3995.
- (6) Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Saveant J.M., *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 201.
- (7) Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F., Chesneau M., *Journal of Power Sources*, 2001, **101**, 109.
- (8) Conway B.E., Pell W.G., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003, **7**, 637.
- (9) Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/plenum, New York, 1999.
- (10) Algharaibeh Z., Pickup P.G., *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147.
- (11) Pognon G., Brousse T., Demarconnay L., Belanger D., *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117.
- (12) Pognon G., Cougnon C., Mayilukila D., Belanger D., *Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 3788.

Chapitre 1

Etat de l'art

1. Les systèmes de stockage de l'énergie électrique

1.1. Généralités

Les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie peuvent être divisés en deux grandes catégories : (1) les systèmes non-rechargeables, dont font partie les piles et (2) les systèmes rechargeables, représentés par les supercondensateurs et les batteries secondaires. Ces dispositifs sont qualifiés de « systèmes fermés », car ils sont assemblés pour être « chargés » et « déchargés ». A l'inverse, les piles à combustibles sont qualifiées de systèmes « ouverts », car le stockage de l'énergie se fait dans des réservoirs séparés du lieu où se produit le transfert de charge. Ces derniers sont en réalité des systèmes de conversion de l'énergie nécessitant l'apport d'un combustible venant de l'extérieur.¹

Le diagramme de Ragone montré à la Figure 1 permet de comparer les performances des différents dispositifs de stockage en termes de densité d'énergie et de puissance. Ainsi, les batteries et les piles à combustible sont caractérisées par une très grande densité d'énergie et une faible densité de puissance, tandis que les condensateurs et les supercondensateurs ont l'avantage d'une grande densité de puissance. Nous allons maintenant présenter succinctement les dispositifs usuels de stockage de l'électricité.

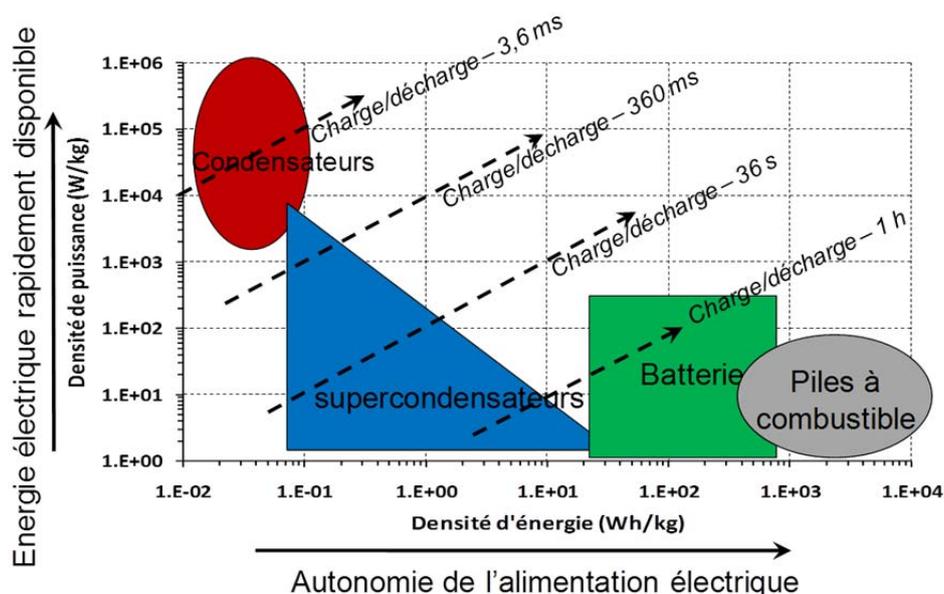


Figure 1 : Diagramme de Ragone simplifié.

1.2. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

Les condensateurs à double couche électrochimique, aussi nommés supercondensateurs, se distinguent des condensateurs diélectriques usuels par une capacité de stockage plus importante intervenant à l'interface électrode/électrolyte.² Le principe de fonctionnement d'un supercondensateur repose sur l'accumulation de charges électriques opposées à la surface de deux conducteurs placés à une distance minimale l'un de l'autre, formant ainsi une double couche à l'interface électrode/électrolyte de chaque électrode (Schéma 1).² Effectivement, les ions provenant de la solution électrolytique s'accumulent à l'interface électrode/électrolyte de chaque électrode. Ainsi, la formation d'une double couche électrochimique est observée sur l'électrode positive et sur l'électrode négative d'un supercondensateur. Le concept de supercapacité est basé sur le stockage purement électrostatique de la charge électrique à l'interface d'électrodes de grandes surfaces spécifiques et la charge injectée par polarisation dans l'électrode solide est compensée par une charge « miroir » accumulée en solution par les ions (cations ou anions) dans la couche diffuse.^{3,4} Ces dispositifs combinent les avantages de la faible distance de séparation des charges dans la double couche électrochimique (de 0,5 à 1 nm), avec la très grande surface spécifique des matériaux d'électrodes (colloïdes ou matériaux poreux) et sont caractérisés par une plus grande densité d'énergie que les condensateurs diélectriques classiques, ainsi qu'une très grande puissance.^{2,5,6}

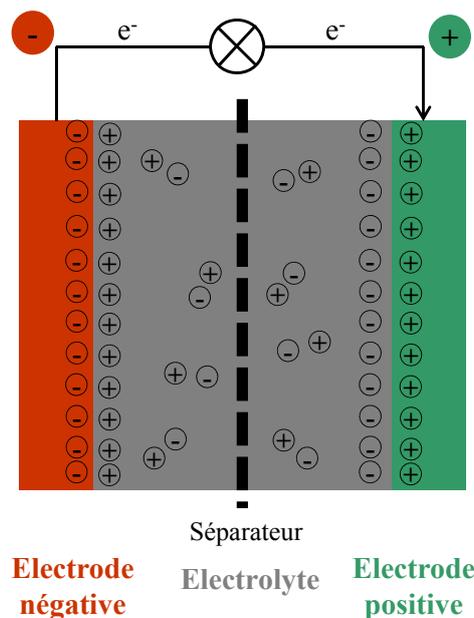


Schéma 1 : Principe de fonctionnement d'un supercondensateur.

En 1957, le premier brevet relatif aux supercondensateurs est déposé par la société américaine General Electric.⁷ Les dispositifs qui y sont décrits utilisent des collecteurs de courant métalliques enduits avec des carbones poreux de grandes surfaces spécifiques imprégnés d'un électrolyte acide (aqueux).⁸ Par ailleurs, il faut noter que la tension opérante des condensateurs électrochimiques est limitée par la décomposition de l'électrolyte à hauts potentiels.⁸ Ainsi, la tension maximale qui peut être délivrée par un supercondensateur dépend de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte et par conséquent, la densité d'énergie obtenue est limitée par les caractéristiques de l'électrolyte.⁹ Typiquement, une cellule utilisant un électrolyte organique peut atteindre des tensions de travail de l'ordre de 3 V, tandis qu'un électrolyte aqueux ne permet de dépasser que difficilement 1 V.¹⁰ Ainsi, afin de pallier la décomposition du solvant dans les électrolytes aqueux, la compagnie américaine SOHIO propose en 1969, d'utiliser des électrolytes organiques pour augmenter la tension de cellule.¹¹ Ces dispositifs sont commercialisés dès la fin des années 70 par les compagnies japonaises NEC et Matsushita.⁹ Néanmoins, les supercondensateurs dédiés aux applications industrielles de puissance ne sont apparus sur le marché qu'au début des années 90.¹⁰

Le processus de charge dans les condensateurs à double couche électrochimique est purement électrostatique et n'implique pas de transfert de charge dans le diélectrique.¹⁰ Par conséquent, l'énergie électrique est stockée puis libérée très rapidement, ce qui confère à ces dispositifs une très grande densité de puissance (de l'ordre de 10 kW.kg^{-1} pour le dispositif complet) sur des temps de charge/décharge très courts (quelques secondes).^{2,8,10} La principale limitation de ces dispositifs est liée aux performances des électrolytes liquides utilisés (concentration, conductivité et domaine de stabilité). Comparés aux électrolytes organiques, les électrolytes aqueux permettent de minimiser la résistance interne du fait de la très grande mobilité des ions dans l'eau, mais limitent fortement la tension de cellule.¹² Le caractère non lié des charges permet d'éviter la fatigue mécanique des matériaux actifs au cours des cycles de charge/décharge et confère aux supercondensateurs une très bonne stabilité sur près d'un million de cycles.^{7,11} Cependant, ces dispositifs sont caractérisés par une densité d'énergie modeste (de l'ordre de 5 Wh.kg^{-1} pour le dispositif complet) liée au mode de stockage capacitif des charges.

1.3. Les batteries

Les batteries secondaires sont les dispositifs de stockage de l'électricité les plus disponibles sur le marché, comparé aux supercondensateurs et aux piles à combustibles.^{1,13} Ce

sont les batteries acides au plomb qui dominent le marché des batteries rechargeables¹⁴ avec plus de 140 années d'activités de recherche et développement à leur sujet.¹³ La première batterie secondaire au plomb a été présentée par Gaston Planté devant l'Académie française des Sciences en 1859, quelques années avant le développement des dynamos par Siemens en 1866.^{15,16} Ces batteries sont constituées d'une électrode positive d'oxyde de plomb (PbO_2) et d'une électrode négative en plomb, immergées dans l'acide sulfurique dilué.¹³ Cependant, les changements de phases cristallines produits par les réactions électrochimiques détériorent les matériaux d'électrodes et sont à l'origine de la faible cyclabilité du système.¹³

A la différence des supercondensateurs, pour lesquels l'énergie électrique est uniquement stockée en surface par polarisation du matériau, l'énergie stockée dans les batteries implique des réactions électrochimiques et concerne toute la masse active du matériau d'électrode. La quantité d'énergie électrique stockée dans une batterie dépend donc directement de la masse des matériaux actifs et la puissance délivrée est limitée par la cinétique du transfert électronique, la conductivité ionique des matériaux, la résistivité du dispositif et par les potentiels standards des couples redox utilisés.¹⁷ Les batteries peuvent s'assimiler à des convertisseurs de l'énergie chimique en énergie électrique et le caractère lié des électrons conduit à une transformation chimique et éventuellement mécanique des matériaux au cours des processus de charge et de décharge. Ces modifications impliquent des cinétiques de transfert électronique plus lentes et induisent une fatigue des matériaux qui limitent la puissance et la stabilité de ces dispositifs.

1.4. Les supercondensateurs à base de matériaux pseudo-capacitifs

Afin d'améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs tout en conservant une bonne densité de puissance, une stratégie proposée est d'introduire un matériau faradique présentant des réactions redox de surface rapides et réversibles.¹⁷⁻¹⁹ Une contribution faradique est ajoutée au stockage purement capacitif de la charge électrique, mais la cinétique du transfert de charge est suffisamment rapide pour que la caractéristique de charge de ces systèmes soit comparable à celle des supercondensateurs.⁴ La signature électrochimique des matériaux pseudo-capacitifs ressemble à celle d'un supercondensateur à base de carbone, avec une variation linéaire du potentiel en fonction de la charge. Ces matériaux d'électrodes sont souvent des oxydes métalliques^{20,21} tels RuO_2 ,²² MnO_2 ,²³ ou certains nitrures^{24,25} et sont souvent associés avec des électrodes polarisables pour former des dispositifs asymétriques.^{26,27}

2. Processus d'électrification aux interfaces métal/solution

2.1. Etude des processus capacitifs

2.1.1. Description de la double couche électrochimique

Une électrode métallique plongée dans un électrolyte où ne se produit aucune réaction électrochimique est dite « idéalement polarisée ». L'interface solide/liquide peut alors être modélisée par un simple condensateur diélectrique et sa capacité (C) traduit la facilité d'électrification du matériau d'électrode. A l'équilibre, l'excès de charge (q) à l'électrode est localisé en surface et peut s'assimiler à une simple couche chargée dont l'épaisseur est souvent négligée. En solution, la charge compensatrice de signe contraire est localisée dans la double couche électrochimique dont la structure complexe varie d'un modèle à l'autre (Schéma 2).²⁸ L'électrification purement électrostatique des surfaces métalliques est gouvernée par les lois de la thermodynamique et la charge accumulée varie linéairement avec la permittivité de l'électrolyte (ϵ) et la surface géométrique de l'électrode (A), et est inversement proportionnelle à la distance qui sépare les plans moyens d'excès de charges contraires (d). Dans le cas des condensateurs diélectriques plans, auxquels les supercondensateurs peuvent se rapporter en première approximation, la capacité est donnée par la relation (1) :

$$C \text{ (F)} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R \text{ (F} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}}{d \text{ (m)}} A \text{ (m}^2\text{)} \quad (1)$$

où C est la capacité de l'électrode, ϵ_0 la permittivité électrique du vide ($8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ_R la permittivité relative de l'électrolyte, A la surface géométrique de l'électrode et d la distance entre les plans d'excès de charges. Lorsque les charges sont assimilées à des points sans dimensions, la capacité d'un tel condensateur idéal est indépendante du potentiel appliqué (E). Dans le modèle simplifié d'Helmholtz,³ les excès de charges contraires sont localisés à la surface de deux plans de charges parallèles (Schéma 2a) qui constituent une double couche compacte. Historiquement, le principal mérite de ce modèle est d'avoir fait correspondre à l'excès de charge sur l'électrode un excès de charge en solution (à l'époque l'existence d'espèces chargées en solution n'était pas démontrée). Cependant, cette représentation de l'interface ne permet pas de rendre compte des effets de dilution de l'électrolyte, ni de la variation de la capacité avec le potentiel.

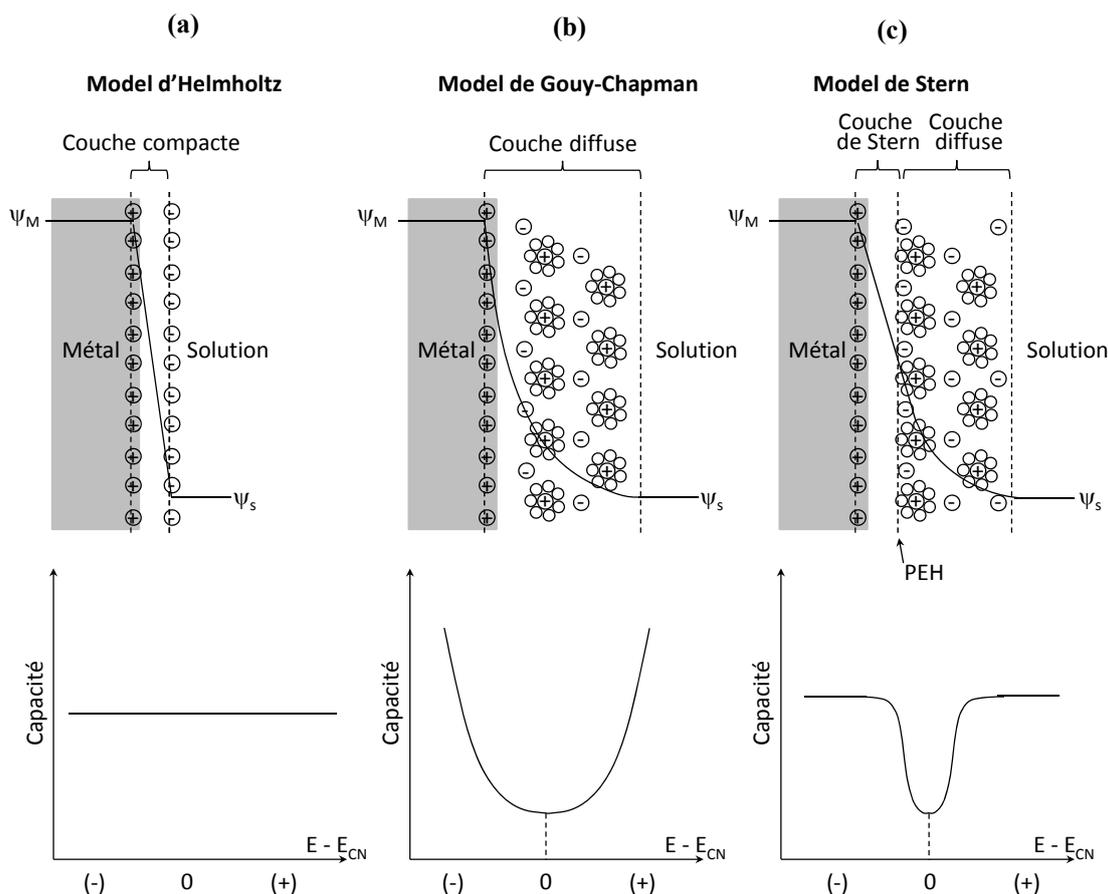


Schéma 2 : Représentations de la double couche électrochimique et des variations de la capacité différentielle associée autour du potentiel de charge nulle (E_{CN}).

Dans ce premier modèle, la couche compacte d'Helmholtz partage sans transition le système en deux régions où dominant les forces électrostatiques d'une part et les effets thermiques d'autre part. Rapidement, il a fallu admettre que l'excès de charge en solution était distribué dans le volume d'une couche diffuse correspondant à la diminution progressive de la concentration de charge pour des distances croissantes où les forces électrostatiques avec la surface métallique s'atténuent et où domine l'agitation thermique (Schéma 2b). Dans ce modèle proposé par Gouy et Chapman,^{29,30} la distance d dans l'expression de la capacité est à présent remplacée par la longueur de Debye représentant la distance moyenne qui sépare la surface de l'électrode du barycentre de l'excès de charge en solution. Une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou un écart du potentiel d'électrode au potentiel de charge nulle (E_{CN}) provoque une compression de la couche diffuse et donc une augmentation de la capacité.

Le principal succès de ce modèle est d'exprimer la capacité en fonction de la longueur de Debye et de rendre ainsi compte de sa dépendance avec toutes les variables qui ont un effet sur la compression de la couche diffuse en solution. Cependant le modèle de Gouy-Chapman

prédit une croissance hyperbolique de la capacité pour des écarts finis du potentiel au point de charge nulle ($E - E_{CN}$). L'étude des systèmes réels est en accord avec cette description pour de faibles écarts au potentiel de charge nulle (lorsque l'excès de charge sur l'électrode est faible) et pour des électrolytes dilués, mais donne des valeurs surestimées de la capacité à des potentiels plus extrêmes où la capacité différentielle atteint une valeur finie.³¹ Le problème vient de ce que les espèces chargées sont assimilées à des charges ponctuelles, comme dans le modèle d'Helmholtz, et peuvent ainsi s'approcher de la surface de l'électrode jusqu'à ce que la distance s'annule.

Pour limiter les valeurs anormalement élevées de la capacité différentielle prédites par le modèle de Gouy-Chapman, il faut à nouveau modifier la description de la double couche électrochimique et introduire de nouvelles restrictions quant à la localisation des charges dans la couche diffuse. C'est ainsi que Stern a introduit, dans le volume de la couche diffuse, un plan d'excès de charge appelé plan de Stern (ou plan externe d'Helmholtz, noté PEH).³² Ce plan représente la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher les espèces chargées, tenant compte pour la première fois de la dimension des espèces chargées en solution (Schéma 2c). Le plan de Stern peut s'assimiler à la couche compacte d'Helmholtz qui délimite le début de la couche diffuse en solution. Ce plan de moindre approche fixe une limite à l'augmentation de la capacité différentielle lorsque la distance à la surface de l'électrode diminue. Comme aucune charge n'est présente entre la surface de l'électrode et le plan de Stern, le champ électrique est uniforme dans l'épaisseur de cette couche compacte et la capacité y est indépendante du potentiel (nous verrons plus loin que ce point constitue le principal désaccord avec le comportement des systèmes réels).

Dans sa description et dans sa forme analytique, le modèle de Stern correspond exactement à la somme des modèles d'Helmholtz et de Gouy-Chapman. La capacité de la double couche (C_{dc}) peut alors être modélisée par la combinaison de deux condensateurs en séries, correspondants aux capacités des excès de charges localisées sur le plan de Stern (C_{St}) et dans la couche diffuse (C_D) :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_{St}} + \frac{1}{C_D} \quad (2)$$

2.1.2. Développements récents sur la structure de la double couche dans les milieux confinés

L'expression de la capacité définie par l'équation (1) est uniquement applicable, en toute rigueur, aux cas des condensateurs plans idéaux, mais son emploi est généralisé à toutes

les interfaces pouvant s'y rapporter. En électrochimie, son usage est quasi systématique, même si elle ne décrit bien que le comportement d'une électrode idéalement polarisée, plongée dans un électrolyte concentré où aucune espèce n'interagit spécifiquement avec la surface.

Dans le cas des matériaux possédant une très grande surface spécifique, la contribution de la surface externe à la capacité de double couche est très faible et celle de la surface interne domine. Le transport des ions au sein du matériau peut alors être gêné lorsque le diamètre des pores diminue et des écarts au comportement d'un condensateur plan idéal peuvent être observés.³³ Typiquement, la taille des grains d'un carbone activé est de quelques micromètres et chaque grain possède une structure poreuse. Le diamètre des pores, la distribution de la porosité et la contribution de la porosité à la surface spécifique du carbone activé conditionnent les performances du matériau.³⁴⁻³⁶ En accord avec les conventions adoptées par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry),³⁷ la distribution de la porosité est partagée en plusieurs domaines en fonction du diamètre moyen des pores : les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm, les mésopores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm et les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm.

L'étude du comportement capacitif de carbones activés montre un bon accord avec la relation (1) pour des matériaux macroporeux, mais des variations sont observées lorsque le diamètre des pores diminue.^{38,39} Ce résultat suggère que la taille des pores ne peut plus être négligée lorsque le diamètre des pores devient inférieur à une valeur critique (Schéma 3). Ainsi, pour des matériaux mésoporeux, la capacité normalisée diminue légèrement lorsque le diamètre des pores diminue et pour le cas de matériaux microporeux, la capacité normalisée augmente dramatiquement lorsque le diamètre des pores devient inférieur à 1 nm.⁴⁰⁻⁴²

Récemment, un nouveau modèle a été publié pour décrire l'électrification de telles interfaces solide/liquide en milieux confinés.^{38,39} Les pores sont assimilés à des condensateurs cylindriques lorsque la longueur de Debye (d) n'est plus négligeable devant le rayon de courbure (b) de la paroi des pores (Schéma 3). La capacité normalisée est alors donnée par l'équation (3) :

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R}{b \cdot \ln(b/(b-d))} \quad (3)$$

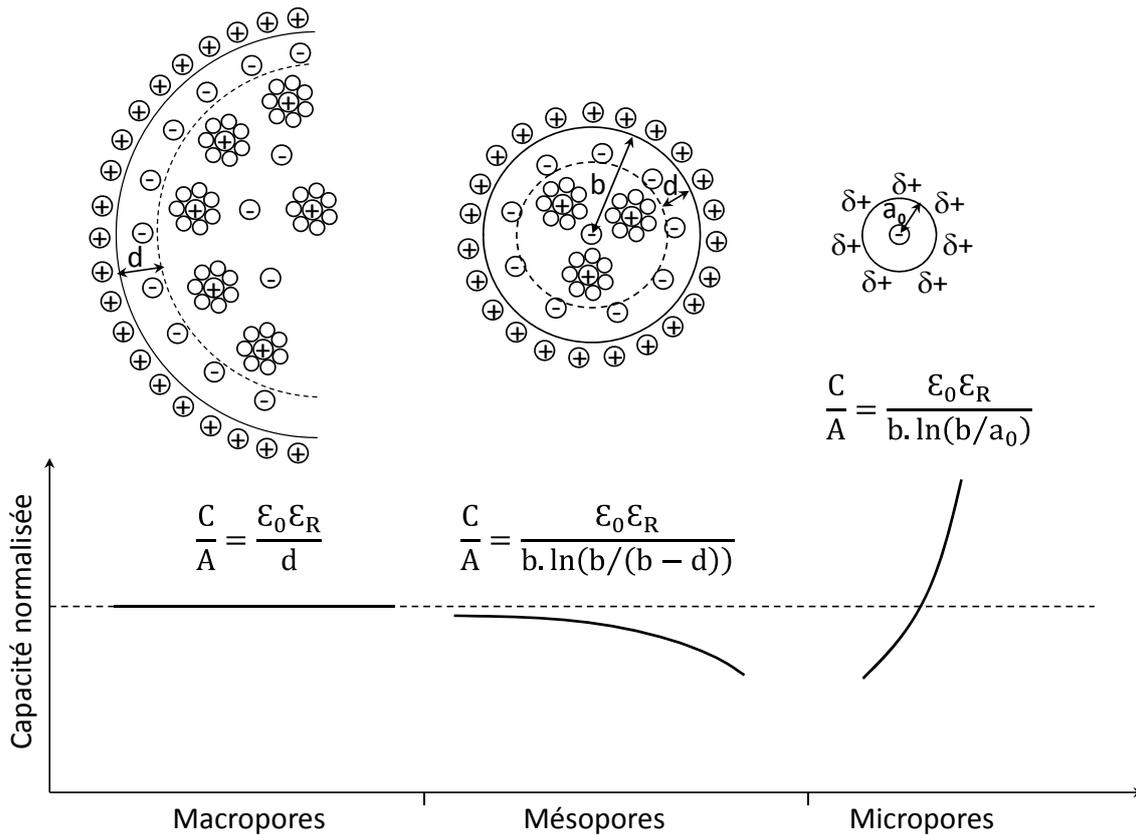


Schéma 3 : Représentation de la double couche électrochimique dans les matériaux poreux.

Dans les milieux poreux, l'évolution de la constante diélectrique avec le degré de confinement est particulièrement instructive. Il est admis depuis longtemps que la constante diélectrique d'un électrolyte diminue dans la double couche électrochimique comparé à sa valeur loin de la surface de l'électrode.⁴³ Cette diminution s'accroît encore dans des espaces plus confinés, jusqu'à tendre vers une valeur proche de la permittivité du vide lorsque le diamètre des pores devient inférieur à la taille de l'ion solvaté.^{39,44}

La constante diélectrique décrit la facilité d'un milieu à répondre à un champ électrique extérieur et représente le déplacement du champ électrique appliqué par la polarisation du milieu. Des études récentes ont montré que des molécules d'eau peuvent être polarisées par simple orientation, sous la contrainte d'un confinement des molécules sans qu'aucun champ électrique ne soit appliqué.⁴⁵ Ainsi, lorsque le milieu est très confiné, les charges peuvent s'organiser sous la contrainte géométrique du système. C'est le cas lorsque le diamètre des pores est plus petit que le rayon de l'ion solvaté. Une valeur proche de l'unité pour la constante diélectrique de ces systèmes et une augmentation anormale de la capacité lorsque le diamètre des pores devient inférieur à 1 nm suggèrent que les ions sont insérés sans leur sphère de solvation pour former une rangée de contre-ions dans un condensateur

cylindrique.⁴⁶ Dans ce cas, l'expression de la capacité normalisée est déduite de la relation (3) en remplaçant la distance d par le rayon interne des pores a_0 qui s'apparente aux dimensions de l'espèce chargée non solvatée (équation 4). La densité électronique autour de l'espèce chargée est alors assimilée au diélectrique, en accord avec une diminution ultime de la constante diélectrique qui se rapproche de la permittivité du vide.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R}{b \cdot \ln(b/a_0)} \quad (4)$$

La principale contribution de ce modèle est de prendre en compte l'effet de la tortuosité des pores sur la distribution des charges en solution. Cependant, il ne donne de bons résultats que lorsqu'il est appliqué au cas de pores unimodaux.^{42,47-49} La difficulté principale de ce modèle réside dans la modélisation de carbones activés possédant une distribution de porosité étendue (micropores, mésopores et macropores) ayant chacune une contribution différente à la capacité.³⁹ Enfin, ce modèle ne prend pas en compte les processus faradiques associés aux fonctions chimiques naturellement présentes à la surface des carbones activés.

2.2. *Etude des processus faradiques dans les électrodes de supercondensateurs*

Avec le modèle de Gouy-Chapman-Stern, nous disposons à présent d'une représentation de la double couche électrochimique qui permet de prédire les variations de la capacité différentielle d'une interface métal/solution en prenant en compte l'effet de la concentration de l'électrolyte et des dimensions finies des espèces chargées en solution sur un large domaine de potentiel autour du point de charge nulle. Cependant, le modèle de Gouy-Chapman-Stern auquel nous avons abouti ne prend en compte que des interactions faibles (électrostatiques ou dipôle/dipôle) et ignore la structure du diélectrique dans la couche compacte. Or, le comportement des systèmes réels peut montrer, dans certains cas, une augmentation de la capacité différentielle pour des distances inférieures au plan de Stern, suggérant une compression de la couche diffuse contre l'électrode au-delà du plan de moindre approche (à des distances inférieures aux dimensions des espèces chargées en solution).

Pour lever partiellement la restriction de localisation des charges dans la couche diffuse et permettre ainsi aux ions de s'approcher de l'électrode à des distances inférieures au PEH, Stern a défini un plan interne d'Helmholtz (PIH) localisé dans la couche compacte (Schéma 4). Le PIH correspond à la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher les ions ou les molécules non solvatées (c'est le cas des espèces adsorbées). Cet espace est le lieu

d'interactions chimiques fortes avec la surface de l'électrode (les interactions avec la surface sont alors dites spécifiques) et la nature chimique des espèces ne peut plus être ignorée.

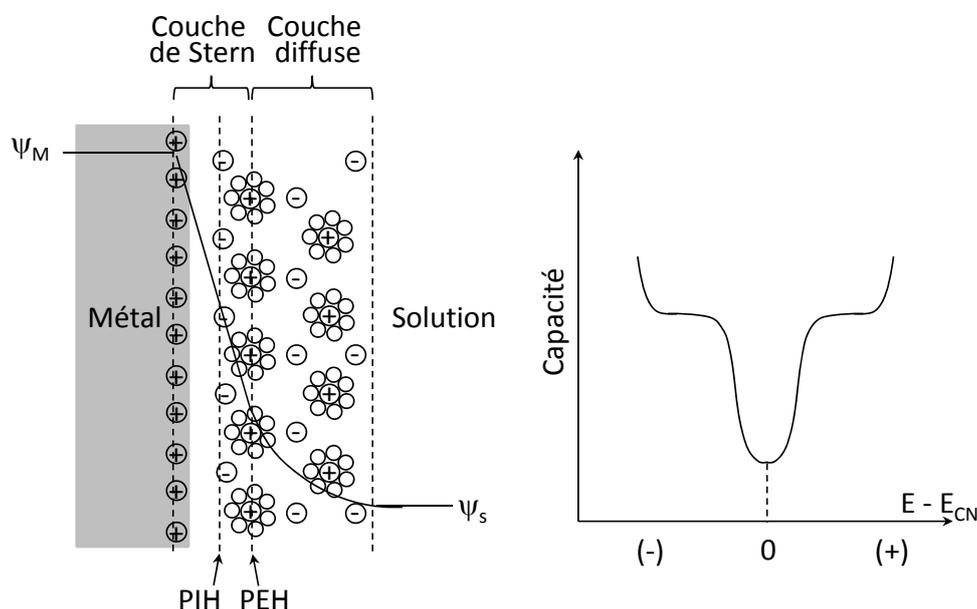


Schéma 4 : Représentation des plans interne et externe dans le modèle de Gouy-Chapman-Stern.

La chimisorption d'espèces neutres ou chargées à la surface de l'électrode peut être couplée à un transfert d'électrons.¹⁸ La double couche cesse alors de se comporter comme un condensateur idéal, puisque la formation d'une couche d'adsorbats est produite par le transfert d'une quantité de charge Q dans la double couche. La facilité de stockage de la charge à l'interface métal/solution est alors caractérisée par une pseudo-capacité associée à un processus faradique. Nous allons traiter à présent l'étude des processus pseudo-capacitifs où la capacité n'est plus simplement associée à une accumulation purement électrostatique de la charge.

2.2.1. Pseudo-capacité d'adsorption

Lorsqu'un ion est réduit à la surface d'une électrode, le dépôt d'une première monocouche peut se produire à un potentiel sous Nernstien (à un potentiel plus positif que le potentiel d'équilibre du couple redox concerné, dans le cas d'une réduction). La formation de tels dépôts en sous tension (under potential deposition : UPD) est réversible et des courbes de polarisation symétriques (images l'une de l'autre) sont obtenues en voltammétrie cyclique au

balayage aller (électroadsorption de la monocouche) et retour (électrodésorption de la monocouche).^{50,51}

Puisque ses phénomènes sont parfaitement réversibles et que la charge consommée lors de l'électroadsorption ou de l'électrodésorption de la monocouche est proportionnelle à la quantité de matière engagée, il en résulte une pseudo-capacité d'adsorption Q_{ads} :

$$Q_{ads} = Q_1 \left(\frac{d\theta_i}{dV} \right) \quad (5)$$

où θ_i représente le taux de recouvrement normalisé de l'espèce i considérée ($0 \leq \theta_i \leq 1$) et Q_1 est la charge associée à la formation d'une monocouche complète ($\theta_i = 1$).

Un exemple bien connu est la pseudo-capacité associée au processus réversible d'électrosorption d'une monocouche d'hydrogène à la surface d'une électrode métallique (Pt, Rh, Ir, etc...).⁵² Le Schéma 5 illustre ce phénomène dans le cas d'une électrode de platine polarisée en milieu acide. Une monocouche d'atomes d'hydrogène peut être déposée dans une zone de potentiel plus positif par rapport au potentiel d'équilibre, correspondant à une charge totale $Q_1 \approx 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour l'adsorption d'une monocouche complète d'hydrogène sur platine, soit approximativement 100 à 150 fois plus que la capacité de double couche d'une surface de platine.

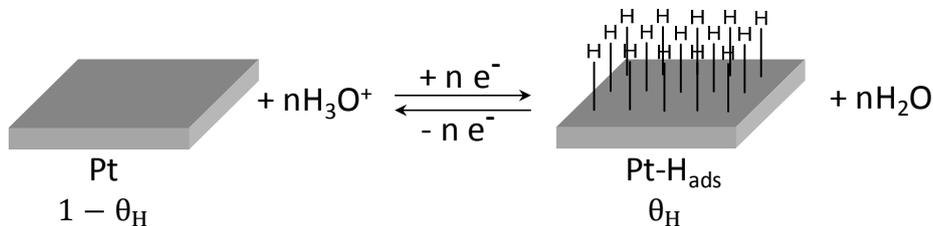


Schéma 5 : Adsorption d'une monocouche d'hydrogène en sous tension.

2.2.2. Capacité faradique dans les matériaux capacitifs

Lorsque les formes réduite (R) et oxydée (Ox) d'un couple redox sont immobilisées à la surface d'une électrode, la réaction électrochimique n'est plus perturbée par la diffusion des espèces en solution et la charge consommée est entièrement déterminée par la quantité de matière électroactive greffée sur l'électrode (Schéma 6). Si le couple redox immobilisé est réversible, une capacité faradique C_f est associée à la réaction électrochimique et une charge $|Q_1| = n z F$ est consommée pour convertir les n moles d'espèce oxydée attachée en n moles d'espèce réduite (et inversement), avec F la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) et z le nombre d'électron(s) échangé(s) par molécule.¹⁸

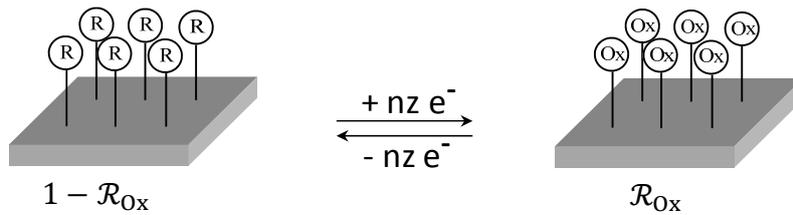


Schéma 6 : Réactions redox des molécules électroactives greffées sur une électrode.

Il est à noter que la charge faradique à la même forme analytique que la charge d'adsorption et peut s'écrire :

$$Q_f = nzF \left(\frac{d\mathcal{R}_{Ox}}{dV} \right), \text{ où } \mathcal{R}_{Ox} = \frac{\Gamma_{Ox}}{\Gamma_{Ox} + \Gamma_{Red}} \quad (6)$$

où \mathcal{R}_{Ox} représente la fraction relative d'espèce oxydée définie par le rapport du taux de recouvrement de la forme oxydée (Γ_{Ox}) sur le taux de recouvrement totale des molécules redox greffées ($\Gamma_{Ox} + \Gamma_{Red}$).

De tels matériaux composites peuvent être préparés par greffage de différentes molécules redox.⁵³⁻⁵⁵ Cette stratégie sera discutée plus en détail à la section 6 de ce chapitre.

2.2.3. Matériaux de batterie

Au cours du dix-neuvième siècle, une grande variété de couples électrochimiques a été proposée comme matériaux actifs pour les batteries. Cependant au début du vingtième siècle, les batteries secondaires les plus populaires sont les batteries acides au plomb et les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd).⁵⁶ En 1977, cette dernière est d'ailleurs la seule petite batterie rechargeable produite sous forme scellée,¹⁴ malgré un développement de ce type de batteries alcalines depuis le début des années 50.¹³ Afin de limiter la consommation de l'électrolyte lors des réactions électrochimiques, des systèmes rechargeables de type nickel-hydrures métalliques (Ni-MH) sont commercialisés dès le début des années 90.^{14,25} Dans ces dispositifs, le cadmium est remplacé par un alliage contenant de l'hydrogène.¹⁴ Deux séries d'alliages ont été développés, basés sur les alliages lanthanum-nickel et sur les alliages titanium-zirconium.¹⁶

Ces batteries Ni-MH permettent de stocker une plus grande densité d'énergie dans des dispositifs plus compacts, autorisant ainsi des applications dans le domaine de l'électronique portable.¹⁴ Dans ces systèmes, les ions H^+ sont insérés et extraits de façon réversible au niveau des électrodes positive et négative, simultanément au mouvement des électrons.⁵⁷ Ce processus est illustré dans le Schéma 7.

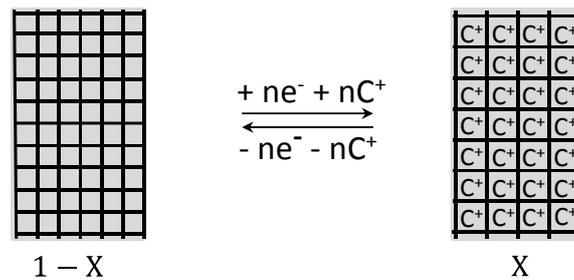


Schéma 7 : Processus d'intercalation/désintercalation des cations dans les électrodes positive et négative d'une batterie.

Les mêmes processus de charge/décharge sont à l'œuvre dans les batteries rechargeables lithium-ion qui s'imposent sur le marché de l'électronique portable depuis leur première commercialisation par Sony en 1991.¹⁴ Le plus souvent, l'ion Li^+ est engagé dans un processus d'intercalation/désintercalation réversible entre une électrode de carbone (Li_xC_6) et un oxyde métallique ($\text{Li}_{1-x}\text{M}^{\text{T}}\text{O}_2$, où M^{T} est un métal de transition : cobalt, nickel ou manganèse) imprégnés d'un électrolyte organique constitué en général d'un mélange de solvants carbonatés contenant un sel de lithium.^{23,57} Afin de diminuer l'impact de l'électrolyte sur les performances des dispositifs, les matériaux peuvent être choisis de telle sorte que les ions soient échangés d'une électrode à l'autre au cours du processus de charge/décharge. Les électrodes fonctionnent en mode « rocking-chair » et la concentration de l'électrolyte reste constante sur un cycle complet de charge-décharge.

En raison de sa petite dimension et de sa force électromotrice très élevée (-3,05 V vs. ENH), l'élément lithium confère à ces dispositifs une haute densité d'énergie associée à une grande tension de cellule.⁵⁸ Cependant, la cinétique lente des processus d'intercalation/désintercalation des ions lithium au sein d'un certain nombre de matériaux d'électrodes, parfois accompagnée d'une variation de leurs volumes, produit généralement une surchauffe du dispositif et donc une dégradation des matériaux lors du cyclage de la batterie.^{58,53}

Malgré une cyclabilité améliorée (plus de 3500 cycles), la toxicité de ces dispositifs et l'utilisation de matériaux issus de ressources naturelles non renouvelables restent leurs principales limitations.¹³ Ainsi, dans le but de mieux préserver l'environnement, le développement de nouvelles batteries organiques a fait depuis peu l'objet d'une attention particulière.⁵⁹ Cette évolution de la recherche vers des systèmes plus performants et plus respectueux de l'environnement, s'exprime par un nombre croissant de publications depuis ces dernières années et sera discutée en détail dans la section 5 de ce chapitre.^{60-62,63-65}

3. Dynamique des dispositifs de stockage

Lorsque le stockage est purement électrostatique, les électrodes sont dites polarisables et lorsque le stockage est purement faradique, les électrodes sont dites non-polarisables. Ces différences ont des conséquences profondes sur les performances des dispositifs de stockage (Schéma 8).¹⁷ La principale différence entre les électrodes polarisables et non-polarisables est liée à l'origine de l'énergie électrique qui y est stockée ou délivrée. Dans le cas d'une électrode polarisable, l'énergie dérive de la différence de potentiel créée par les interactions électrostatiques entre charges de signes contraires, tandis que pour les électrodes non-polarisables, l'énergie n'est stockée ou délivrée qu'à l'issue d'une transformation chimique de l'un de ses constituants.¹⁸ Dans le premier cas, les électrons sont libres et dans le second, ils sont engagés dans des liaisons chimiques.

Pour un système de stockage purement capacitif, le potentiel de l'électrode varie linéairement lorsque le courant de charge ou de décharge est constant ($I = C dU/dt = cte$), traduisant l'énergie croissante du système avec l'augmentation continue de la charge.⁶⁶ A l'inverse, pour un système de stockage purement faradique, la charge consommée ne dépend que de la quantité de matière engagée et du potentiel formel du couple redox concerné. Dans ce cas, le système est dit non-polarisable et la charge est accumulée à potentiel constant.^{66,67} Ce dernier cas est souvent illustré par le comportement des matériaux d'intercalation qui impliquent deux phases tridimensionnelles indépendantes et est typique du fonctionnement des batteries.

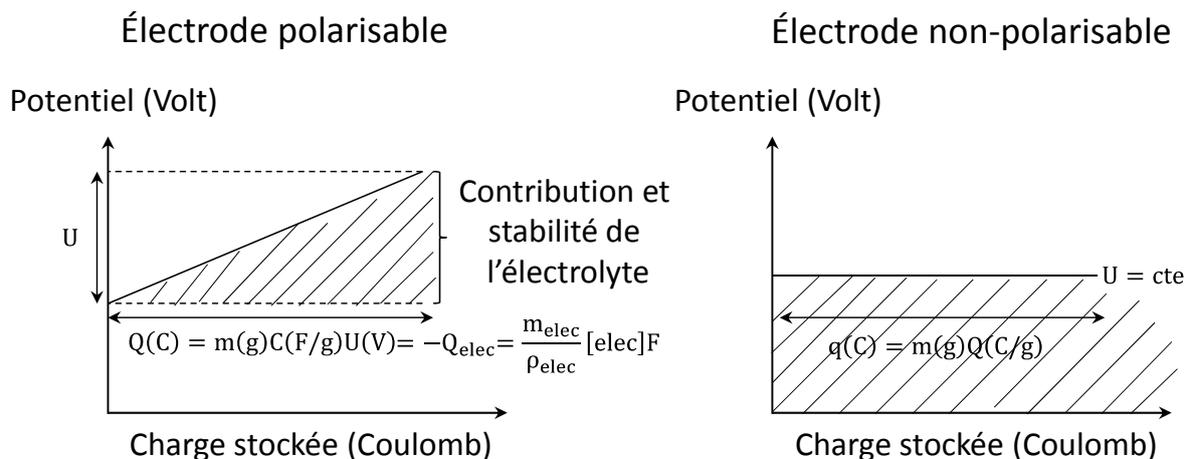


Schéma 8 : Comportements capacitif d'une électrode polarisable et d'une électrode non-polarisable.

3.1. Cas des électrodes polarisables

Dans le cas d'une électrode polarisable (cas d'un condensateur à double couche électrochimique), la charge accumulée Q est proportionnelle à la variation du potentiel U de l'électrode, à la masse m de matériau électroactif et à sa capacité spécifique C :

$$Q(C) = m(g) C(F/g) U(V) \quad (7)$$

La quantité d'énergie E (Joule) stockée correspond ainsi à l'aire du graphe potentiel-charge ($U-Q$) obtenue en multipliant la variation du potentiel de l'électrode par la charge accumulée à sa surface.

$$E = \int U dQ = \frac{1}{2} Q U \quad (8)$$

Un tel dispositif met à contribution l'électrolyte et la charge à la surface de l'électrode est équilibrée en solution par une charge équivalente de signe contraire portée par les ions de l'électrolyte :

$$Q_{elec} = \frac{m_{elec}}{\rho_{elec}} [elec] F \quad (9)$$

où m_{elec} , ρ_{elec} et $[elec]$ représentent la masse, la densité et la concentration en électrolyte engagé dans la double couche. F est la constante de Faraday.

A partir de cette description sommaire des électrodes polarisables, on comprend mieux l'impact de la dynamique de ces systèmes de stockage sur les performances des dispositifs obtenus. L'état non lié des électrons dans la double couche électrochimique assure une très bonne réversibilité du processus de charge et de décharge et une très bonne cyclabilité, puisqu'aucune transformation chimique du système n'accompagne le transfert de la charge. En revanche, la dépendance en potentiel d'un condensateur à double couche électrochimique limite rapidement les performances des dispositifs capables de stocker une densité de charge importante, car leur utilisation est restreinte par le domaine de stabilité de l'électrolyte.⁶⁸⁻⁷¹ Dans les dispositifs les plus performants, la quantité d'électricité stockée correspond à une charge moyenne comprise entre 0,1 et 0,2 électrons par atome de carbone de surface.²

3.2. Cas des électrodes non-polarisables

Dans le cas d'une électrode de type batterie (non-polarisable), la charge accumulée ne dépend que de la masse m de matériau électroactif et de sa charge spécifique Q :

$$q(C) = m(g) Q(C/g) \quad (10)$$

Puisque la charge est stockée à potentiel constant, l'énergie accumulée dans ces dispositifs est deux fois plus importante que celle accumulée dans une électrode polarisable, si la charge spécifique Q est identique pour les deux types d'électrodes :

$$E = \int U dQ = U \int dQ = U Q \quad (11)$$

Or, la charge spécifique d'une électrode non-polarisable est usuellement très supérieure à celle d'une électrode polarisable. En revanche, l'état « lié » des électrons dans ces dispositifs faradiques implique une résistance interne non négligeable et la transformation chimique du matériau au cours du transfert de la charge dégrade la cyclabilité du système.

4. Vers des dispositifs de stockages alternatifs

Un moyen d'allier les avantages des différents mécanismes de stockage de l'électricité pour maximiser les densités de puissance et d'énergie des dispositifs est de combiner le stockage capacitif et faradique de la charge dans un même système. En raison des différents mécanismes de stockage qui sont à l'œuvre dans chacune des électrodes, ces dispositifs sont qualifiés d'hybrides.^{27,72-74} En effet, un système hybride combine une électrode capacitive ou pseudo-capacitive, avec une électrode de type batterie (faradique), dans le but d'allier les avantages des supercondensateurs (caractérisés par une grande densité de puissance) et des batteries (caractérisées par une grande densité d'énergie). Dans ces dispositifs, les processus redox et électrostatiques participent ensemble au stockage de l'énergie électrique. Tandis qu'un dispositif asymétrique peut simplement combiner deux électrodes du même matériau mais avec des masses actives différentes et/ou inclure une électrode pseudo-capacitive. Il est ainsi possible d'augmenter conjointement la densité d'énergie et la puissance des dispositifs de stockage en accordant les propriétés des matériaux actifs à chaque électrode.²⁷

Les graphes potentiel-charge ($U-Q$) pour des dispositifs combinés sont un bon moyen de visualiser simplement les avantages des différentes combinaisons en termes de densité de puissance et d'énergie. Ce concept est illustré par deux exemples : l'un concernant un système hybride obtenu par l'association d'une électrode polarisable et d'une électrode de type batterie et l'autre concernant un dispositif composé de deux électrodes hybrides qui peuvent être préparées par greffage d'une molécule redox sur un matériau de grande surface spécifique, comme un carbone activé. Ces deux types de systèmes sont exprimés ci-après.

4.1. Les dispositifs de stockage hybrides de types batterie/supercondensateur

Le Schéma 9 montre les variations du potentiel d'une électrode négative non-polarisable combinée à une électrode positive polarisable. L'accumulation électrostatique de la charge à la surface de l'électrode positive (électrode polarisable) produit une augmentation linéaire du potentiel, tandis que l'intercalation des ions dans le réseau hôte de l'électrode négative (électrode non-polarisable) s'effectue à potentiel constant.

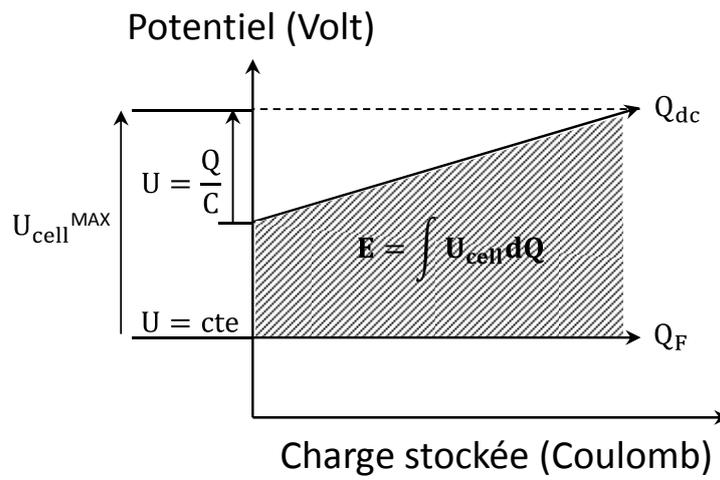


Schéma 9 : Comportement capacitif d'un système hybride composé d'une supercapacité et d'une électrode de type batterie. U représente le potentiel des électrodes, U_{cell} la tension de cellule, Q_{dc} la charge de l'électrode polarisable, Q_F la charge de l'électrode non-polarisable, Q la charge globale du système, C la capacité de l'électrode positive et E l'énergie électrique du dispositif.

L'électrode non-polarisable est choisie de telle sorte que le potentiel redox du processus faradique correspond avec la limite basse de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte et la masse de l'électrode polarisable est adaptée pour que la charge stockée dans la double couche soit maximale lorsque la tension de cellule est la plus grande. Cette configuration d'électrodes permet de concilier les avantages des batteries, qui offrent une grande densité d'énergie, avec ceux des matériaux capacitifs qui présentent une résistance interne faible, une bonne stabilité et une puissance importante même pour de grandes vitesses de cycle charge/décharge. Les performances et la durée de vie de ces dispositifs s'en trouvent améliorées.

Toutefois, l'électrode polarisable consomme une partie de l'électrolyte dont la concentration en solution diminue rapidement au cours de la charge, produisant une augmentation importante de la résistance interne lorsque la tension de cellule est maximale.² Dans un électrolyte $LiPF_6$ couramment employé dans ces dispositifs, les ions Li^+ s'insèrent

dans le matériau d'intercalation et les contre ions PF_6^- migrent à l'électrode positive pour assurer l'électroneutralité au cours de la charge capacitive. Ceci oblige à introduire l'électrolyte en large excès au détriment de la masse du dispositif. Ainsi, la concentration de l'électrolyte, sa fenêtre de stabilité en potentiel mais également les masses des électrodes et leurs potentiels d'abandon affectent directement les performances de ces dispositifs.

4.2. Les dispositifs de stockage hybrides composés d'électrodes modifiées chimiquement

Récemment, des études ont montré que l'addition de molécules redox à des matériaux purement capacitifs permettait d'améliorer les performances des supercondensateurs conventionnels par l'introduction d'une contribution faradique au stockage de la charge électrique.^{53,55} Dans ce cas, le stockage des charges par voie électrostatique est couplé à un stockage faradique par les molécules redox. Le Schéma 10 montre les variations du potentiel au cours de la charge de deux électrodes polarisables modifiées par des molécules électroactives en fonction du taux de charge, dans le cas idéal où le greffage ne modifie pas la charge de double couche Q_{dc} . En pratique, de telles électrodes sont obtenues par greffage de molécules redox à la surface de carbones activés. Lorsque le transfert électronique entre les formes oxydées et réduites des centres redox est suffisamment rapide et que l'intensité du courant faradique (qui s'ajoute au courant capacitif) domine, l'électrode composite obtenue peut devenir quasiment non-polarisable sur un étroit domaine de potentiel où le système a un comportement Nernstien.¹⁸ Idéalement, la courbe de polarisation du système en fonction de sa charge se divise en plusieurs domaines correspondant à la charge capacitive du matériau lorsque la variation du potentiel est linéaire et à la charge faradique lorsque le potentiel est quasiment constant. La courbe en trait plein illustre les potentialités de cette stratégie, comparée aux performances de la supercapacité seule, représentées en pointillés. L'extension de la charge le long de l'axe des abscisses correspond à la composante faradique Q_F et l'aire du rectangle en pointillés correspond à l'augmentation de la densité d'énergie liée à la capacité redox. Il est important de noter que la capacité spécifique du système est augmentée dans la même fenêtre de stabilité de l'électrolyte en raison du caractère quasiment non-polarisable de l'électrode sur le domaine de potentiel où sa réponse est Nernstienne. Un tel comportement est obtenu lorsque la charge du matériau composite résulte à la fois d'une contribution capacitive et faradique et peut donc être assimilé à un processus hybride de stockage de la charge.

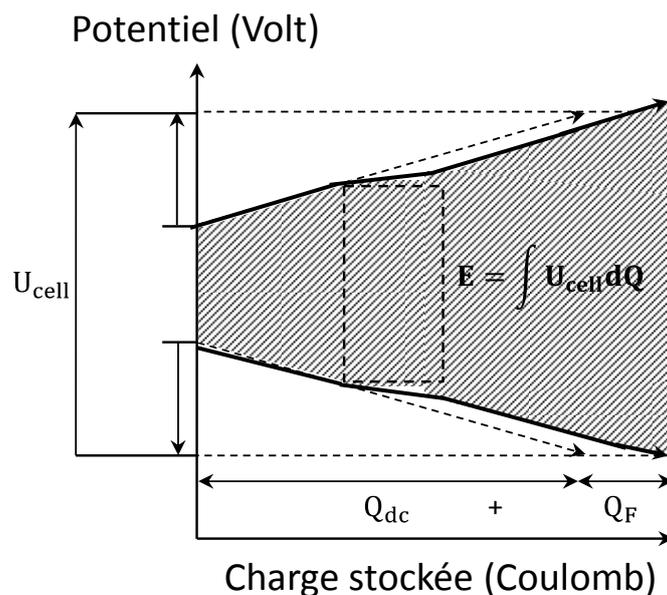


Schéma 10 : Comportement capacitif idéal d'un système hybride composé de deux électrodes de carbone activé fonctionnalisées par des molécules redox. U_{cell} représente la tension de cellule, Q_{dc} la charge capacitive du carbone, Q_{F} la charge faradique des molécules greffées, Q la charge totale accumulée et E l'énergie électrique du dispositif.

Cette stratégie est illustrée à la Figure 2 par le comportement d'un système réel obtenu par greffage d'unités catéchol sur le carbone activé Norit S-50 ($S = 1250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cet exemple sera discuté plus en détail au chapitre 3, mais il est intéressant de noter dès à présent la bonne adéquation entre l'allure de la courbe réelle de décharge de l'électrode modifiée et le comportement idéal d'un supercondensateur redox précédemment discuté dans le Schéma 10. La courbe de décharge en trait plein montre un palier de potentiel à + 0,4 V, correspondant au potentiel formel du couple redox déterminé à partir du voltammogramme cyclique présenté en insert.

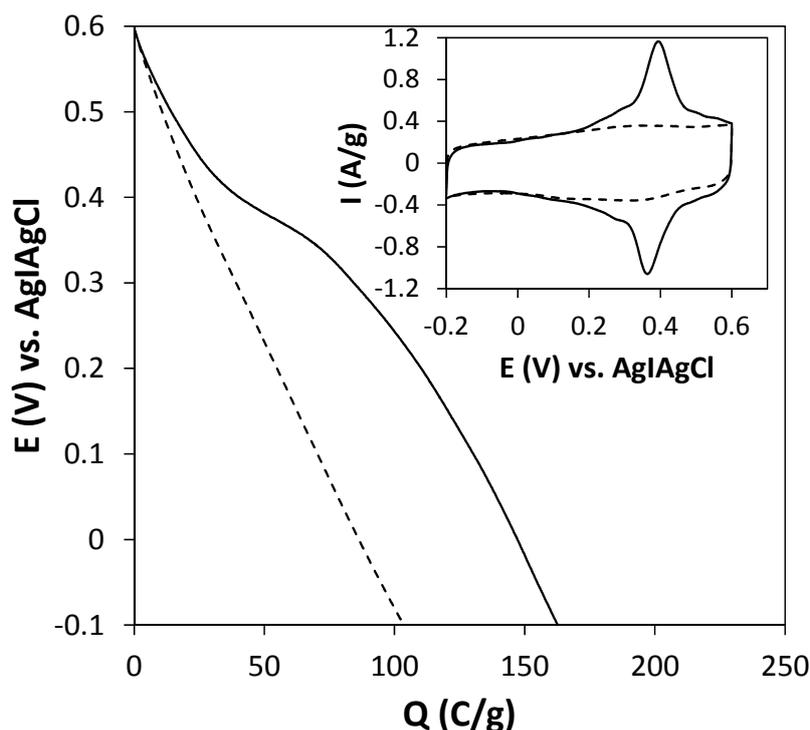


Figure 2 : Courbe de décharge galvanostatique d'une électrode de carbone Norit modifiée avec des unités redox catéchol (courbe en trait plein) comparée à la réponse d'une électrode de Norit non-modifiée (courbe en pointillés). La figure en insert montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M avec une électrode de carbone modifiée (courbe en trait plein) et non-modifiée (courbe en pointillés).

Le greffage des molécules redox à la surface de carbones activés offre donc des potentialités pour augmenter la densité d'énergie stockée, mais le succès de la stratégie du greffage est étroitement lié au choix du matériau organique électroactif et à la procédure utilisée pour introduire l'unité redox à la surface du matériau capacitif. La section 5 présente les stratégies les plus couramment utilisées pour concevoir des matériaux d'électrodes organiques ou pour modifier chimiquement les substrats carbonés.

5. Vers des dispositifs organiques

L'emploi de molécules organiques électroactives dans la préparation de matériaux d'électrodes pour le stockage de l'énergie électrique est principalement lié aux contraintes environnementales. En effet, les batteries au lithium actuellement commercialisées ont une empreinte carbone conséquente, de l'ordre de 70 kg de dioxyde de carbone libéré par kWh d'énergie électrique produite.⁵⁷ Cet inconvénient majeur est principalement dû à l'utilisation de matériaux actifs inorganiques (oxydes métalliques lithiés) obtenus par synthèse à haute

température⁵⁹ et qui proviennent, en outre, de ressources naturelles limitées.⁵⁹ Par conséquent, l'utilisation de molécules organiques électroactives issues de la biomasse⁵⁷ pour la préparation d'une nouvelle génération de matériaux d'électrodes plus respectueux de l'environnement à fait récemment l'objet de nombreuses études.⁵⁹

5.1. Utilisation de molécules et macromolécules organiques comme matériaux d'électrodes

Récemment, les développements dans le domaine du stockage de l'énergie électrique se sont accélérés, à l'instar des progrès accomplis dans la filière du photovoltaïque au cours des deux dernières décennies ; se tournant résolument vers le stockage organique de l'électricité.⁵⁷ Les matériaux organiques redox présentent à cet égard des propriétés remarquables, telles que (1) une contribution faradique supplémentaire liée à la charge des molécules électroactives, (2) des temps de charge/décharge courts due à la cinétique rapide du transfert électronique et (3) une extension de la tension de cellule par un choix approprié du substrat et de la molécule. Ainsi, par une sélection appropriée de la molécule et/ou du substrat carboné, l'approche moléculaire offre la possibilité de maximiser la densité d'énergie tout en conservant la puissance des dispositifs.

Malgré le nombre croissant de dispositifs organiques rapportés dans la littérature, des règles simples pour le choix des molécules et du substrat font encore cruellement défaut et des études récentes ont été publiées pour rationaliser cette sélection.⁶³ La Figure 3 illustre l'impact de quelques molécules sur la capacité spécifique totale du matériau. Il apparaît que la contribution faradique au stockage de la charge est principalement gouvernée par le nombre d'électrons échangés par molécule. Cependant, si l'emploi de molécules impliquant le transfert d'un ou deux électrons est largement rapporté dans la littérature,^{54,55,75,76} les études de systèmes faradiques échangeant plus de deux électrons sont rares.⁷⁷

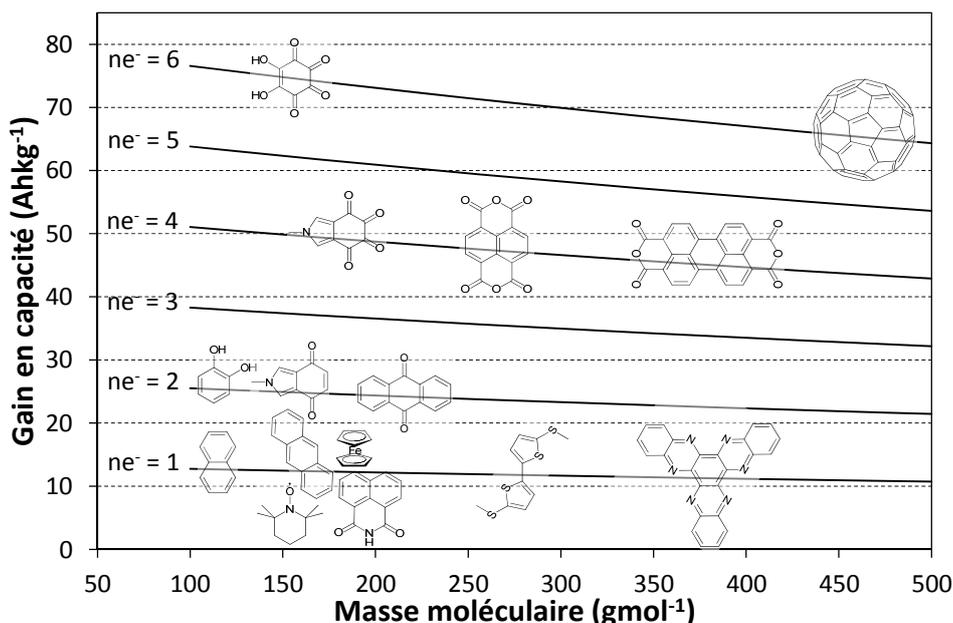


Figure 3 : Gain en capacité en fonction de la masse molaire pour quelques molécules électroactives introduites dans les matériaux d'électrodes, pour un carbone activé de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pour un taux de recouvrement en molécules de $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les composés électroactifs contenant des fonctions carbonyles ont fait l'objet d'une attention particulière. Les molécules aromatiques dérivées de motifs quinones ont été parmi les premières à être étudiées pour la préparation de matériaux pseudo-capacitifs en raison du transfert de deux électrons par molécule en milieux acides.^{54,55}

Cependant, le transfert concerté de deux protons limite leurs utilisations aux milieux protiques et des efforts ont été faits pour étendre leurs électroactivités aux milieux organiques.⁷⁸ La réaction réversible d'énolisation est une étape clé pour atteindre cet objectif (Schéma 11).

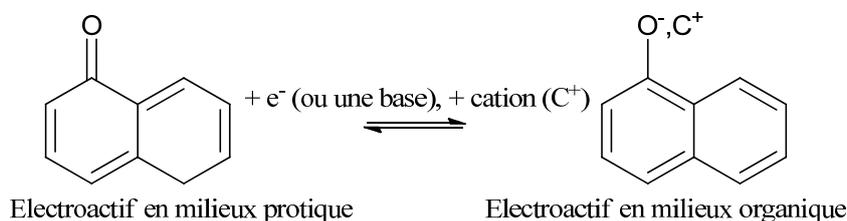


Schéma 11 : Formation d'énolate par réaction d'énolisation d'un dérivé quinone.

Les polycétones aromatiques sont rapidement devenues des matériaux incontournables pour la capture d'ions par formation d'énolates et en particulier la formation d'énolates de lithium a permis de reconsidérer ces composés pour la préparation de nouvelles matrices organiques utilisables dans des batteries organiques issues de ressources naturelles

renouvelables.⁵⁹ En effet, les polycétones sont présentes en abondance dans la biomasse. Cependant, leurs solubilités dans les solvants organiques limitent la stabilité de ce type de matériaux et donc leur cyclabilité dans les électrolytes liquides. Pour atténuer la perte de capacité liée à la diffusion des molécules dans la phase liquide, de nombreux auteurs proposent d'augmenter la masse moléculaire des composés carbonylés.^{78,79} Récemment, des structures aromatiques de type poly-C₆ avec des fonctions carbonyles en périphérie ont fait l'objet de nombreuses études, car une extension du noyau aromatique permet de diminuer la solubilité de ces composés, en exaltant conjointement la conductivité électrique des matériaux résultants.^{59,80,81} Toutefois, des études montrent qu'une fraction de la matière organique reste inactive.⁸²

La polymérisation des unités actives a également été étudiée et les films obtenus semblent offrir un bon compromis entre stabilité et efficacité faradique.⁶⁷ Ainsi, les films polyaniline^{83,84,85}, polypyrrole⁸⁶ et polythiophène^{87,86} sont des candidats comme matériaux de cathodes.⁸⁸⁻⁹¹ Mais le principal inconvénient des électrodes polymères est leur manque de stabilité sur des temps de cyclage prolongés ainsi que leur réversibilité limitée dans les électrolytes aqueux.⁸⁵ En particulier, le groupe de Nishide a proposé un concept de dispositif rechargeable organique basé sur des polymères porteurs de groupes radicalaires électroactifs de types nitroxyles^{61,36,37}. Dans ce dispositif, les processus de dopage p et de dopage n sont exploités à l'électrode positive et négative, respectivement.^{60,62,92,93} Le couple redox nitroxyde/cation oxoammonium est un système électrochimique réversible caractérisé par une cinétique de transfert électronique particulièrement rapide liée aux propriétés intrinsèques des radicaux redox. En effet, l'extraction ou l'injection d'un électron non apparié dans la SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) s'accompagne d'une faible énergie de réorganisation en raison de l'absence de changements conformationnels entre les états réduits et oxydés.⁹⁴ Par ailleurs, ce couple redox ne dépend pas du pH et le transfert électronique reste rapide en milieux aqueux comme en milieux organiques. Par conséquent, ces polymères radicalaires redox sous forme de couches minces ont été proposés comme alternative aux matériaux inorganiques dans les micro-batteries, car ils ont l'avantage d'être légers, flexibles, respectueux de l'environnement et peu limités par les ressources naturelles.⁵⁸ Cependant, les matériaux organiques souffrent d'une mauvaise stabilité thermique et d'une solubilité partielle dans les électrolytes liquides usuels.⁵⁷ En outre, la structure des films est difficile à contrôler et une large distribution de la taille des chaînes de polymères est en générale obtenue. Une dissolution partielle du film polymère est en général observée, couplée à une fatigue mécanique du matériau pour des temps de charge/décharge longs liée aux processus

d'intercalation et de désintercalation des ions. De plus, lors de la fabrication des électrodes, la nécessité d'ajouter beaucoup d'agent conducteur électronique, de type noir de carbone, diminue d'autant la quantité relative de matière active dans l'électrode.

Face à ces difficultés, la stratégie du greffage offre une alternative prometteuse pour stabiliser les petites molécules redox à la surface des matériaux capacitifs et bloquer la diffusion vers l'électrolyte. Cependant, le principal désavantage de cette approche reste la faible concentration en molécules immobilisées.

5.2. *Fonctionnalisation chimique de substrats carbonés*

La modification chimique de substrats constitue un domaine de recherche important en termes de publications et d'activités industrielles, car elle permet de moduler leurs propriétés physico-chimiques de surface et ouvre des perspectives intéressantes pour de nouvelles applications dans les sciences de la vie ou pour l'élaboration de nouveaux matériaux.⁹⁵ Le carbone est l'un des substrats dont la modification chimique a été la plus étudiée, principalement en raison de ses différentes formes allotropiques auxquelles correspondent une réactivité chimique variée et des comportements physiques très différents.

5.2.1. Un substrat de choix : le carbone

Le carbone existe sous différentes formes allotropiques (graphite, diamant, graphène, fullerènes, nanotubes, carbone amorphe, etc.) caractérisées par des degrés de graphitisation très différents auxquels correspondent des objets de dimensions variées et qui peuvent être structurés sous différentes formes (poudres, fibres, feutres, tissus et composites).⁹⁶ Le carbone amorphe peut lui-même être divisé en deux catégories : le carbone doux (carbone qui peut être facilement graphitisé) et le carbone dur, représentés respectivement par le carbone graphitique et le diamant.⁹⁷ Leur principale différence étant que le carbone graphitique a une hybridation sp^2 , tandis que le carbone type diamant a une hybridation sp^3 .⁹⁸ Le premier est un excellent conducteur électrique, tandis que le second est caractérisé par une grande stabilité chimique.⁹⁷ Bien que le graphène, les nanotubes de carbone et les fullerènes soient tous des dérivés du graphite, ces différentes structures carbonées ont chacune une réactivité chimique particulière, à l'origine de l'engouement des chimistes pour les objets carbonés.⁹⁷ Ces différentes caractéristiques font du carbone un matériau très attractif pour des applications électrochimiques, particulièrement pour le stockage de l'énergie. Les substrats carbonés

employés comme matériaux d'électrodes ont une conductivité électrique qui dépend fortement du traitement physique ou chimique du carbone, ainsi que de sa texture.⁹⁶ De plus, son caractère amphotère permet de doper le carbone indépendamment avec des espèces donneuses ou accepteuses d'électrons.⁹⁹ Enfin, la disponibilité du carbone, présent en abondance dans les ressources naturelles, justifie pleinement l'intérêt que lui porte de nombreuses équipes de recherche.⁹⁶ Il a l'avantage d'être chimiquement stable dans différents milieux (acides ou basiques) et est stable sur un large intervalle de température. En outre, des procédures physiques et chimiques d'activation permettent de produire des matériaux avec une surface spécifique et une distribution de pores contrôlées qui déterminent l'interface électrode/électrolyte pour des applications électrochimiques.⁹⁶ Plusieurs voies de synthèses permettent de produire des substrats carbonés de porosité contrôlée, parmi lesquelles les procédés sol-gel, mais aussi la gravure des carbures métalliques et le nanomoulage.⁹⁷ Différentes procédures permettent également d'introduire à la surface du carbone des fonctions chimiques variées. On peut citer l'action des acides sulfurique ou nitrique, le traitement thermique sous atmosphères variées (action de l'oxygène à haute température), l'oxydation, l'irradiation ou encore le traitement des surfaces par plasmas.^{100,101} Depuis le début des années 90, de nouvelles procédures plus douces et plus flexibles ont été développées pour permettre l'introduction d'une grande variété de fonctionnalités chimiques sur des surfaces conductrices ou isolantes. Quelques-unes des principales techniques de fonctionnalisation de surface sont présentées dans les sections suivantes.

5.2.2. Introduction d'hétéroatomes par traitements chimiques

Récemment, des auteurs ont comparé, en milieux aqueux et en milieux organiques, le comportement d'une série de carbones différemment activés par des procédés chimiques ou physiques.¹⁰² Au cours de ces études, il apparaît que l'activation impacte directement la texture et la chimie de surface des substrats carbonés.

Il existe de nombreuses procédures d'activation telles que (1) l'activation chimique par oxydation du carbone en milieux acides nitrique et sulfurique¹⁰³ ou en milieux alcalins (KOH, NaOH), (2) l'activation physique par traitements thermiques sous atmosphères inertes ou oxygénées¹⁰³ et par (3) oxydation électrochimique du carbone utilisé comme anode dans des solutions aqueuses au potentiel d'évolution de l'oxygène ou dans des solutions d'acide nitrique ou de permanganate de potassium.¹⁰⁰

Bien que les études fassent apparaître une bonne corrélation entre la surface spécifique des carbones et la capacité résultante, les meilleurs résultats sont obtenus pour des carbones de surfaces intermédiaires, ce qui prouve que l'activation des substrats joue un rôle important dans l'amélioration de leurs performances comme matériaux d'électrodes.¹⁰⁴ Ainsi, des capacités spécifiques de plus de 300 F.g⁻¹ de matériaux actifs ont été obtenues avec des carbones enrichis en oxygène dont la surface BET n'était que de 1500 m².g⁻¹, dépassant les performances de carbones possédant une surface BET plus élevée. Ainsi, bien que la porosité joue un rôle clé dans l'exaltation de la capacité de double couche, ces déviations confirment que l'introduction d'hétéroatomes dans la structure carbonée exalte la capacité spécifique totale des matériaux activés. La contribution positive des fonctions de surface introduites peut s'expliquer par (1) une meilleure mouillabilité du carbone qui facilite le contact entre la phase solide du matériau et la phase liquide de l'électrolyte (spécialement en milieux aqueux),¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ (2) par une meilleure capacité d'adsorption des ions et (3) par l'addition de processus faradiques⁵⁵ liés à l'introduction de centres électroactifs comme l'azote,^{108,109} l'oxygène¹¹⁰ ou le phosphore¹¹¹ qui contribuent à augmenter la pseudo-capacité du carbone. D'une manière générale, l'activation chimique permet de développer et d'étendre la distribution de la porosité dans le domaine de la microporosité avec une augmentation conjointe de la teneur en hétéroatomes, tandis que l'activation physique par traitement thermique semble concerner les domaines supérieurs de la micro et de la mésoporosité avec une décomposition concomitante de certaines fonctions de surface à mesure que la température de recuit augmente.¹⁰²

Toutefois, il est à noter qu'une augmentation excessive de la teneur en hétéroatomes peut avoir des conséquences négatives sur les performances des matériaux résultants et peut limiter leur utilisation. Outre le fait qu'une activation thermique excessive peut conduire à une dégradation partielle de la texture du carbone, l'introduction de certains groupements fonctionnels diminue la stabilité des matériaux carbonés obtenus et limite la tension de cellule maximale en pleine charge en exaltant les processus de décomposition de l'électrolyte.^{68,112} Aussi, un effort particulier a été porté sur l'identification des fonctions chimiques introduites et sur leurs contributions individuelles à la capacité spécifique du matériau d'électrode.¹¹³ Les procédés d'activation chimique conduisent à la formation d'une large variété de fonctions oxygénées de surface et souffrent d'un manque de sélectivité, générant des groupements carboxyliques, quinoniques, cétoniques, hydroxyliques ou éther (Schéma 12a).^{113,114} Des traitements chimiques de surface par chauffage du carbone en présence de petites molécules azotées (mélamine ou urée) sont également rapportés et permettent l'introduction de groupements azotés dans la structure carbonée.^{113,114}

La nature exacte et le nombre de groupements fonctionnels oxygénés ainsi formés sont difficiles à identifier et à contrôler. De plus, la corrosion de la surface du carbone est souvent observée.^{100,115} Bien que les mécanismes par lesquels les groupements fonctionnels introduits participent à améliorer la pseudo-capacité du matériau soient encore mal connus, les fonctions carbonyles et les unités quinones créées semblent jouer un rôle important. Ces fonctions de surface paraissent améliorer l'accessibilité des ions à la microporosité et confèrent au carbone une réactivité chimique acido-basique et redox qui améliore le stockage des ions par formation d'énolates (Schéma 12b).¹⁰⁴ La formation de groupements azotés quaternaires chargés positivement a également été proposée pour expliquer l'amélioration des performances dans le cas de carbones enrichis en azote.¹¹³

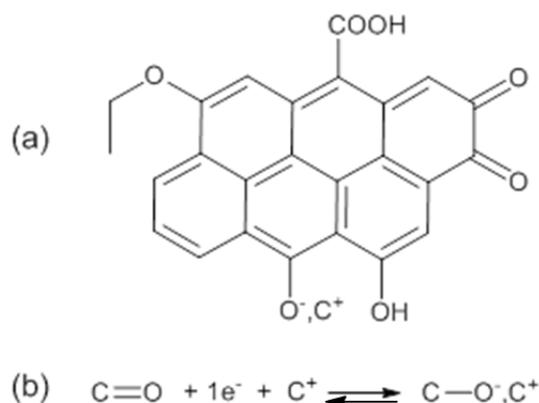


Schéma 12 : (a) Fonctions oxygénées de surface créées par activation chimique de carbones activés. (b) Mécanisme proposé pour la formation d'énolates à partir des fonctions carbonyles de surface.

5.2.3. Introduction d'une contribution faradique à partir de fonctions de surface du carbone

Afin d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs, de nombreux auteurs ont proposé d'introduire des molécules redox organiques dans les matériaux d'électrodes pour ajouter une contribution faradique au stockage de l'énergie électrique.¹¹⁶ Dans ce cas, la charge stockée dans la double couche électrochimique peut être complétée par la production d'une réaction électrochimique réversible. Les processus électrostatique et faradique de stockage de la charge fonctionnent en parallèle¹⁸ et la capacité globale de l'électrode composite est alors idéalement égale à la somme de la capacité de double couche et de la capacité redox.^{84,116} A ce titre, un certain nombre de petites molécules organiques redox ont été sélectionnées et des électrodes composites préparées par modification de carbones activés ont été testées. En outre, la nature organique de ces dispositifs et la grande disponibilité de

leurs constituants, issus pour la plupart de la biomasse, confèrent à cette stratégie un intérêt particulier.¹¹⁷

Des matériaux carbonés modifiés par imprégnation de molécules électroactives conjuguées ont ainsi été préparés et testés.¹¹⁶ Les molécules sélectionnées sont le plus souvent des polycétones aromatiques et les travaux qui s'y rapportent montrent que l'activité redox des molécules adsorbées ou encapsulées dans la porosité du carbone permet de compléter efficacement la charge électrostatique des carbones de grandes surfaces. Ainsi des matériaux préparés par adsorption d'unités 2-nitro-1-naphthol ultérieurement réduites en 2-amino-1-naphthol, puis directement converties en 1,2-naphthaquinones par transformation chimique de la forme oxydée o-naphthaquinoneimine instable en milieu sulfurique, ont montré une augmentation significative de la densité d'énergie liée à la contribution faradique du couple redox o-naphthaquinone/o-naphthahydroquinone adsorbé sur le carbone (gain en capacité de 35 mAh.g⁻¹ de matériau actif).¹¹⁶ Toutefois, les auteurs rapportent une diminution progressive de la capacité due à une lente désorption des molécules (20 % de perte après 1000 cycles).

Plus récemment, une étude sur le comportement électrochimique de carbones activés modifiés par imprégnation d'unités 1,4,9,10-anthracène-tétraone, a été effectuée.¹¹⁸ Dans ce cas, deux systèmes réversibles ont été identifiés par voltammétrie cyclique en milieu acide, correspondant au transfert de quatre électrons par molécule attribués aux deux motifs quinones de la polycéto. Malgré une perte importante de la capacité liée à diffusion des molécules dans l'électrolyte, un gain en capacité de plus de 50 % est obtenu après 1000 cycles de charge/décharge à 200 mA.g⁻¹. En dépit d'une stabilité décevante, ces études permettent de mieux comprendre l'origine de la perte d'électroactivité des supercapacités redox. L'instabilité des matériaux composites résultants est étroitement liée à la nature du carbone et à la solubilité de la molécule redox d'intérêt, et la durée de vie de ces dispositifs peut être efficacement prolongée par greffage covalent des molécules.^{118,119}

D'autres stratégies consistent à introduire des molécules redox dans l'électrolyte, ces molécules sont censées être piégées dans la porosité des électrodes de carbone donc localisées en surface du carbone. Actuellement, des études plus récentes concernant l'introduction d'espèces halogénées dans l'électrolyte ont vu le jour à travers le concept de supercondensateurs d'électrolytes redox. En effet, la source de l'apport faradique qui intervient à l'interface électrode/électrolyte est dans ce cas l'électrolyte lui-même, avec des réactions redox rapides des espèces halogénées, principalement bromure¹²⁰ ou iodure,¹²¹ qui permettent un ajout considérable de capacité à l'électrode positive, grâce à des tensions de cellule largement améliorées même en milieu aqueux (1,8 V).¹²⁰ Frackowiak et son équipe ont

rapporté des capacités atteignant 2000 F.g^{-1} pour l'électrode positive, dans un électrolyte aqueux contenant des iodures (souvent KI) employés comme sel de fond.^{121,122} Tandis qu'Ishikawa met en évidence un système de stockage électrolytique utilisant des bromures pour les réactions redox de l'électrolyte liquide ionique non-aqueux, présentant ainsi une capacité de décharge plus élevée qu'un supercondensateur organique standard et une très bonne cyclabilité.¹²⁰

5.2.4. Introduction d'une contribution faradique par greffage covalent de molécules électroactives

Pour pallier la solubilité des petites molécules organiques et améliorer la stabilité des matériaux composites obtenus, un effort a été fait pour immobiliser de manière permanente les unités redox d'intérêt.⁵⁵ La stratégie la plus utilisée pour créer un lien covalent entre une molécule et un substrat est la réduction spontanée du sel de diazonium correspondant, lui-même le plus souvent généré *in situ*.¹²³ Cette procédure de greffage sera présentée en détail à la section suivante et nous ne discuterons ici que des propriétés des matériaux carbonés résultants.

En variant les conditions expérimentales, il est possible de moduler et de contrôler la quantité de molécules greffées.¹²⁴ La charge en molécules est le plus souvent comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} mol par gramme de substrat. L'étude du temps de réaction sur le taux de greffage montre que la surface des carbones est rapidement saturée en molécules, en accord avec la grande réactivité des sels de diazonium.^{119,125} En général, un taux de recouvrement optimal est obtenu en moins d'une heure, même si le temps de réaction est souvent prolongé. Il est à noter qu'en raison de la cinétique rapide de réduction des sels de diazonium, le greffage est davantage limité par la formation du sel de diazonium en solution que par l'état de surface du carbone choisi. Ainsi, en changeant les conditions de la réaction de diazotation en solution, le groupe de D. Bélanger a ainsi préparé une série de matériaux carbonés avec des charges massiques en anthraquinones comprises entre 0,8 et 14 %.¹²⁴

Cette stratégie a permis d'étudier l'effet de la concentration des molécules en surface sur les performances des matériaux composites préparés. Les résultats obtenus par le groupe de D. Bélanger sur la série de carbones activés (Black Pearls 2000) modifiés par la 1-aminoanthraquinone diazotée *in situ*, montrent que la capacité de double couche du carbone n'est pas altérée pour des taux de greffage massiques inférieurs à 7 %.¹²⁴ En revanche, pour des charges en molécules supérieures, la capacité de double couche diminue progressivement

et chute de 27 % lorsque le taux de greffage massique est de 14 %. Ceci s'explique par le blocage rapide, dès les faibles taux de greffage, de l'ultramicroporosité qui ne contribue pas à la capacité de double couche, suivi du blocage progressif des pores de diamètres supérieurs lorsque le greffage est maximisé. La capacité totale (estimée par voltammétrie cyclique à 2 mV.s⁻¹) est doublée pour une charge en anthraquinone de 14 %, malgré une diminution partielle de la capacité de double couche du carbone. La même étude montre que l'évolution de la capacité totale en fonction de la vitesse de balayage du potentiel suit les variations de la capacité de double couche du carbone non-modifié pour une charge en anthraquinone de 11 %. Ce résultat remarquable est la conséquence d'un transfert électronique rapide entre l'électrode et les molécules greffées. Par ailleurs, une étude de la stabilité sur 10 000 cycles de charge/décharge complète ce travail et montre une légère diminution de la capacité faradique sur les 2000 premiers cycles suivi d'une diminution très faible (de l'ordre de 1 % par 1000 cycles de charge/décharge). Bien que l'origine de cette perte d'électroactivité ne soit pas encore bien comprise, la diminution observée au cours des premiers cycles est attribuée à la lente désorption des molécules physisorbées. Malgré une relative stabilité, les produits carbonés obtenus montrent une perte progressive de l'électroactivité des espèces greffées qui limite rapidement leurs performances comparé aux supercondensateurs stables sur plus d'un million de cycles.⁵⁵ Une extrapolation de la diminution de la capacité totale du carbone greffé montre que la capacité du matériau composite reste supérieure à la capacité de double couche du carbone jusqu'à 84 000 cycles de charge/décharge. Ces résultats sont confirmés par d'autres équipes et ont été généralisés à d'autres molécules.^{117,126} En particulier, le greffage d'unités dihydroxybenzènes sur des carbones activés donne des résultats prometteurs comme matériaux d'électrodes positives.^{54,127}

Toutefois, cette stratégie souffre de quelques limitations : (1) les matériaux préparés sont principalement utilisables comme électrodes positives et fonctionnent en général en milieux aqueux, (2) une part importante des molécules introduites sont physisorbées et les dispositifs peuvent présenter une faible stabilité en raison de la solubilité de leurs constituants dans les électrolytes liquides conventionnels,¹¹⁹ (3) la vitesse de cyclage est limitée par la cinétique du transfert électronique et (4) les faibles taux de greffage obtenus limitent la densité de charge.

Cependant, la stratégie du greffage reste prometteuse et la perspective d'un greffage robuste, dense et permanent des molécules à la surface du substrat insoluble permet de reconsidérer l'emploi de petites molécules redox pour la préparation de surfaces de matériaux d'électrodes. La potentialité de cette stratégie dépend donc directement de l'efficacité du

greffage et l'étude de nouvelles procédures fait donc l'objet d'une attention particulière. Les avancées les plus récentes dans ce domaine sont brièvement rapportées à la section suivante.

6. Greffage permanent de molécules électroactives

Récemment, des procédures électrochimiques de modification de surfaces carbonées ou métalliques ont été appliquées à la préparation et au contrôle de la réactivité de surfaces redox dédiées au développement d'électrodes hybrides.^{53,88} Le principal avantage de ces procédures est de permettre l'immobilisation permanente d'une large variété de fonctions chimiques et de moduler les propriétés électrochimiques des surfaces redox préparées.¹⁰⁰

Par activation électrochimique, la modification permanente de substrats est le plus souvent obtenue par attaque d'une espèce radicalaire électrogénérée.^{95,128} Le greffage est favorisé lorsque la cinétique de formation du radical est suffisamment rapide pour que ce dernier soit produit au voisinage de l'électrode et puisse réagir avec la surface. Par voie oxydante, les amines,^{129,130} les carboxylates,¹³¹ les alcools¹³² et les hydrazines¹³³ peuvent être immobilisés sur la surface (Schéma 13). Par voie réductrice, l'utilisation de composés vinyliques,¹³⁴ de sels d'aryldiazonium,¹¹⁵ de sels d'aryliodonium¹³⁵ et de dérivés halogénés est rapportée (Schéma 14).^{136,137}

En général, l'espèce radicalaire est électrogénérée à potentiel imposé ou par voltammétrie cyclique, en variant le potentiel d'électrode. Dans tous les cas, une diminution rapide du courant est observée, correspondant à la passivation de l'électrode par greffage des molécules. Bien que la nature covalente de la liaison créée entre la molécule immobilisée et le substrat soit difficile à démontrer, la bonne tenue des surfaces modifiées aux ultrasons prouve la formation d'un lien chimique très fort.

6.1. *Electrogreffage par voie oxydante*

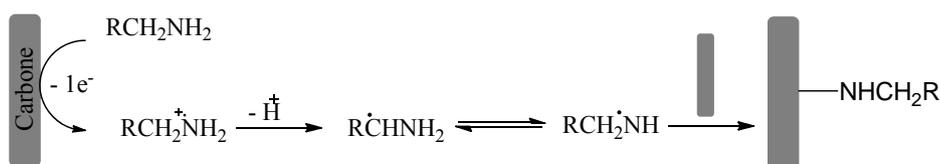
En 1990, Barbier et Pinson¹²⁹ sont les premiers à suspecter la formation d'une liaison covalente entre une surface de carbone et les produits d'oxydation d'amines primaires aliphatiques (Schéma 13). En milieux aprotiques, une vague irréversible à un électron est observée en voltammétrie cyclique et le courant de pic diminue rapidement dès le deuxième cycle de potentiel. Les auteurs rapportent que les amines primaires sont efficacement greffées, tandis que les amines secondaires sont moins réactives et que les amines tertiaires ne montrent

aucune affinité avec la surface des électrodes de carbone. Ces variations de réactivité peuvent s'expliquer par l'encombrement stérique des substituants sur l'amine qui gênent l'accès aux sites actifs de la surface du carbone.¹²⁸ Le mécanisme du greffage permet également de mieux comprendre ce résultat. Le radical cation obtenu par oxydation de l'amine perd un proton en α de l'azote pour conduire à un radical aminyle après réarrangement.¹³⁸ Dès lors, on comprend mieux pourquoi les amines tertiaires ne sont pas greffées.

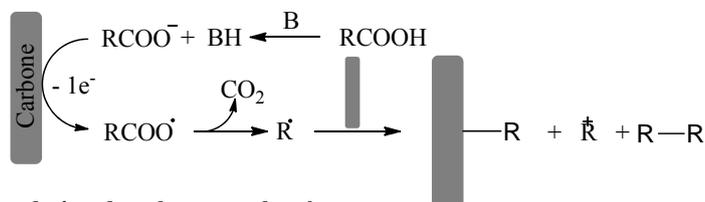
Depuis, cette procédure a été étendue au greffage d'amines aromatiques¹³⁹⁻¹⁴¹ et des électrodes ont été modifiées dans l'eau.¹⁴² Le potentiel d'oxydation des amines primaires aromatiques est inférieur à celui des amines primaires aliphatiques, ce qui a rendu possible l'introduction d'une grande variété de fonctions sur des surfaces carbonées et métalliques. Quelques années plus tard, le greffage de substrats carbonés par oxydation d'acétates d'aryles a également été rapporté (Schéma 13).¹³¹ L'oxydation de la base conjuguée conduit, selon un mécanisme de Kolbe,¹⁴³ à la formation d'un radical benzyle après décarboxylation.¹³¹ La cinétique rapide de décarboxylation conduit à la formation d'une espèce radicalaire au voisinage de l'électrode, susceptible elle-même de s'oxyder en carbocation avant de diffuser en solution. L'efficacité du greffage résulte alors d'une compétition entre l'attaque radicalaire de la surface et la formation de produits d'addition nucléophile en solution.

Une approche alternative consiste à oxyder le substrat carboné en présence d'un nucléophile en solution.^{132,144,145} Ainsi, le greffage d'alcools aliphatiques par voie oxydante a été observé en milieux acides (Schéma 13). Bien que le mécanisme ne soit pas encore totalement élucidé, la formation de radicaux cations par anodisation du carbone est suspectée et le greffage d'alcools serait le produit d'une addition nucléophile en surface. La principale limitation de cette procédure est le potentiel élevé auquel s'oxyde le substrat qui empêche l'introduction de certains groupements électroactifs.

Oxydation des amines



Oxydation des carboxylates



Oxydation du substrat carboné

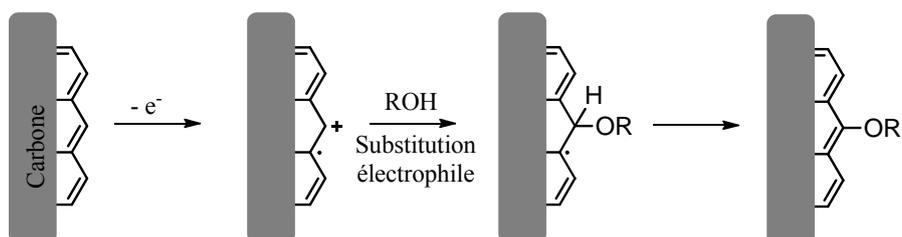


Schéma 13 : Electrogreffage par voie oxydante.

6.2. Electrogreffage par voie réductrice

Les procédures de modification de substrats carbonés par voies oxydantes peuvent conduire à la formation de fonctions oxygénées de surface et parfois même à une dégradation partielle de la surface. Pour cette raison, des procédures de modification par voies réductrices ont été développées pour permettre la fonctionnalisation de substrats oxydables. Dès le début des années 80, le groupe de Lécayon a rapporté la modification de surfaces métalliques et carbonées par réduction de dérivés vinyliques (Schéma 14).¹⁴⁶ Le greffage se fait par réduction monoélectronique du dérivé vinylique adsorbé à l'électrode. Le radical anion obtenu est greffé en surface par attaque radicalaire et une polymérisation anionique se poursuit en solution.¹³⁴ Un film polymère immobilisé en surface par une liaison covalente est ainsi obtenu. Cette procédure de modification est par conséquent essentiellement contrôlée par les conditions en solution. Les potentiels très négatifs auxquels se réduisent ces composés et la nécessité de procéder en milieux anhydres parfaitement désoxygénés imposent de travailler en boîte à gants et restreignent cette procédure à l'introduction de dérivés vinyliques fonctionnalisés par des groupements oxydables.

En 1992, J. Pinson rapporte une procédure de modification qui permet l'introduction d'une grande variété de fonctions, dans des conditions très douces, par réduction de sels

d'aryldiazonium (Schéma 14).¹¹⁵ La réduction monoélectronique des sels de diazonium conduit, par dédiazonation homolytique, à la formation du radical correspondant. Seuls les sels d'aryldiazonium peuvent être greffés en raison de la très grande instabilité de leurs homologues aliphatiques. La facilité avec laquelle ces composés sont réduits (proche de 0 V vs. ECS) autorise l'immobilisation de groupements sensibles et même de motifs moléculaires ou macromoléculaires complexes issus du vivant.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ En outre, les sels de diazonium peuvent être facilement générés *in situ* dans la solution électrolytique par diazotation de l'amine correspondante, soit en milieu aqueux par action du nitrite de sodium,¹⁵⁰ soit en milieu organiques par action du *tert*-butylnitrite.¹⁵¹ La principale limitation de cette procédure est l'instabilité des sels de diazonium en milieu neutres ou basiques.¹⁵² La modification de surface par réduction d'autres sels d'onium a également été rapportée, mais leurs potentiels de réduction plus négatifs limitent le choix des molécules fonctionnalisées qui peuvent être immobilisées de cette façon.¹⁵³ Seuls les sels d'aryliodonium ont trouvé quelques applications (Schéma 14).¹³⁵

Enfin, dans le cas particulier des substrats carbonés, J. Simonet a récemment mis en évidence la fonctionnalisation chimique d'électrodes de carbone vitreux au cours de la charge cathodique en présence de dérivés halogénés (Schéma 14).^{136,137} Cette procédure peut être considérée comme le pendant cathodique de l'anodisation du carbone en présence d'alcools. Au cours de la réduction en milieu organiques, le carbone acquiert une charge négative et se comporte comme une surface nucléophile. Dans ce cas, le greffage se fait par attaque électrophile du dérivé halogéné à la surface.

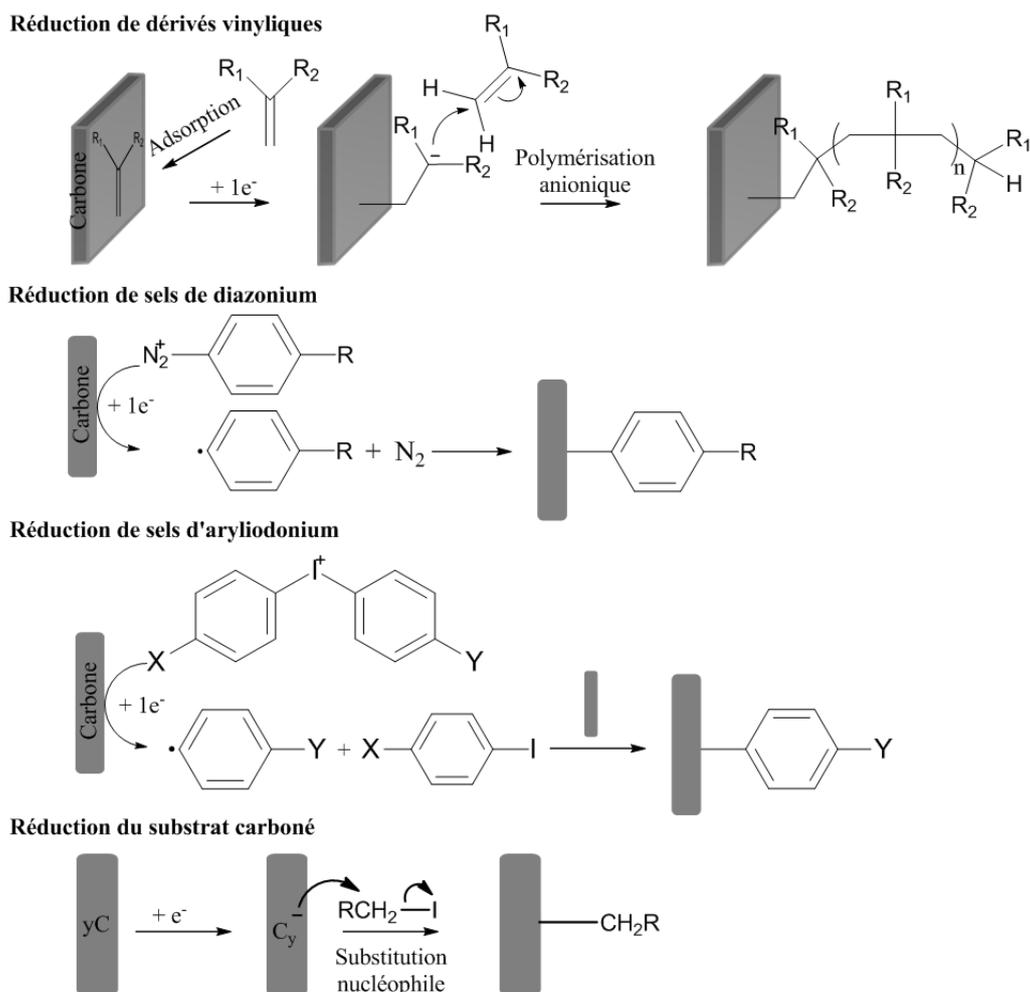


Schéma 14 : Electrogreffage par voie réductrice.

Il est à noter que le choix de la procédure de modification conditionne l'organisation de la couche organique déposée. En effet, la réduction électrochimique de composés vinyliques¹³⁴ conduit à la formation d'un film polymère lié de manière covalente à l'électrode, la réduction des sels de diazonium¹⁵⁴ conduit le plus souvent à la formation de multicouches par attaque radicalaire des premières molécules greffées et le greffage d'alcools ou d'halogènes au cours de la charge anodique ou cathodique du carbone conduit au dépôt d'une quantité de molécules contrôlée par la charge consommée. Par ailleurs, selon le choix de la procédure, une liaison C-N, C-C ou C-O est créée entre le substrat et la molécule, ce qui affecte directement les propriétés de conduction de la couche organique déposée. Enfin, ces procédures ont en générale été étendues aux substrats carbonés les plus couramment rencontrés, incluant le carbone vitreux, le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG),¹⁰⁰ les fibres de carbone, les feutres de carbone,¹⁴² les carbones activés¹²³ et des systèmes aromatiques modèles tels que les nanotubes et le graphène.^{155,156} Cependant, le greffage par

induction électrochimique est limité aux substrats carbonés qui peuvent être mis en forme et manipulés comme des électrodes. Aussi, les procédures électrochimiques de modification de surfaces ont dû être adaptées à la fonctionnalisation de poudres dispersées en solution.¹⁵⁷

6.3. Greffage spontané

Principalement deux procédures, parmi celles évoquées précédemment, ont fait l'objet d'une attention particulière pour des applications stockage de l'énergie : le greffage par les sels de diazonium et par les amines (Schémas 15a et b). Dans les deux cas, ces procédures permettent la modification spontanée (sans activation électrochimique) de substrats par simple trempage dans une solution contenant un sel de diazonium¹⁵⁸ ou un composé aminé^{159,160} et peuvent être appliquées à la fonctionnalisation de poudres dispersées en solution.

Bien que le mécanisme du greffage spontané sur carbone reste controversé, il est admis que le niveau de Fermi de la surface est suffisamment bas pour permettre la réduction spontanée des sels de diazonium.^{161,162} Le carbone se comporte alors comme un donneur d'électron π et le greffage se fait par dépôt galvanique des molécules. Une étude du greffage spontané sur carbone activé a montré que les fonctions oxygénées de surface pouvaient promouvoir le processus galvanique en ajustant la valeur du potentiel d'abandon du matériau.¹²³ Quel que soit le mécanisme de la réaction de dédiazotation (homolytique ou hétérolytique), il est admis que les fonctions chimiques de surface favorisent le greffage, soit en induisant un effet de champ qui affecte le niveau de Fermi, soit par réaction de couplage avec l'espèce à immobiliser. Ainsi, dans une étude récente, Bélanger et Toupin ont montré que le greffage par réduction spontanée de sels de diazonium s'accompagnait d'une diminution du taux d'oxygène.¹²³ De son côté, A.J. Downard suggère que le dépôt organique sur la surface procède en deux temps, impliquant des espèces intermédiaires radicalaires produites au voisinage immédiat de la surface par dédiazonation homolytique, puis des espèces chargées produites en solution par dédiazonation hétérolytique.¹⁶³ Ce mécanisme permet de rendre compte du blocage rapide de la surface qui s'accompagne d'une augmentation du potentiel d'abandon du matériau et de la croissance spontanée du dépôt sur l'électrode passivée. Ainsi, bien qu'il soit difficile d'étudier séparément les effets de la surface et de la solution sur l'efficacité du greffage spontané, il semble que les deux interviennent successivement. Par ailleurs, des études ont montré que les films greffés par réduction spontanée de sels de diazonium ont les mêmes caractéristiques que ceux greffés électrochimiquement.¹⁰¹ Toutefois, les taux de greffage obtenus sont souvent beaucoup plus

faibles.¹⁰¹ Le greffage spontané d'amines primaires par simple trempage du substrat carboné nécessite, quant à lui, des temps de réaction important et se fait le plus souvent à reflux dans un milieu organique. Cette procédure de greffage semble être sous contrôle thermodynamique et une participation des fonctions oxygénées de surface par des réactions de Michael semble promouvoir l'addition nucléophile des amines.^{101,164}

D'autres stratégies de greffage spontané par polissage de substrats carbonés en présence d'ammoniaque,¹⁶⁵ par activation thermique en présence d'alcynes ou d'alcènes (Schéma 15c),¹⁶⁶ par irradiation UV de dérivés azotures ou diazirines pour générer des nitrènes et des carbènes par élimination de molécule de diazote (Schéma 15d),^{167,168} ou par réactions de cycloaddition^{169,170} sur la structure aromatique des carbones (Schéma 15e), ont été rapportées.

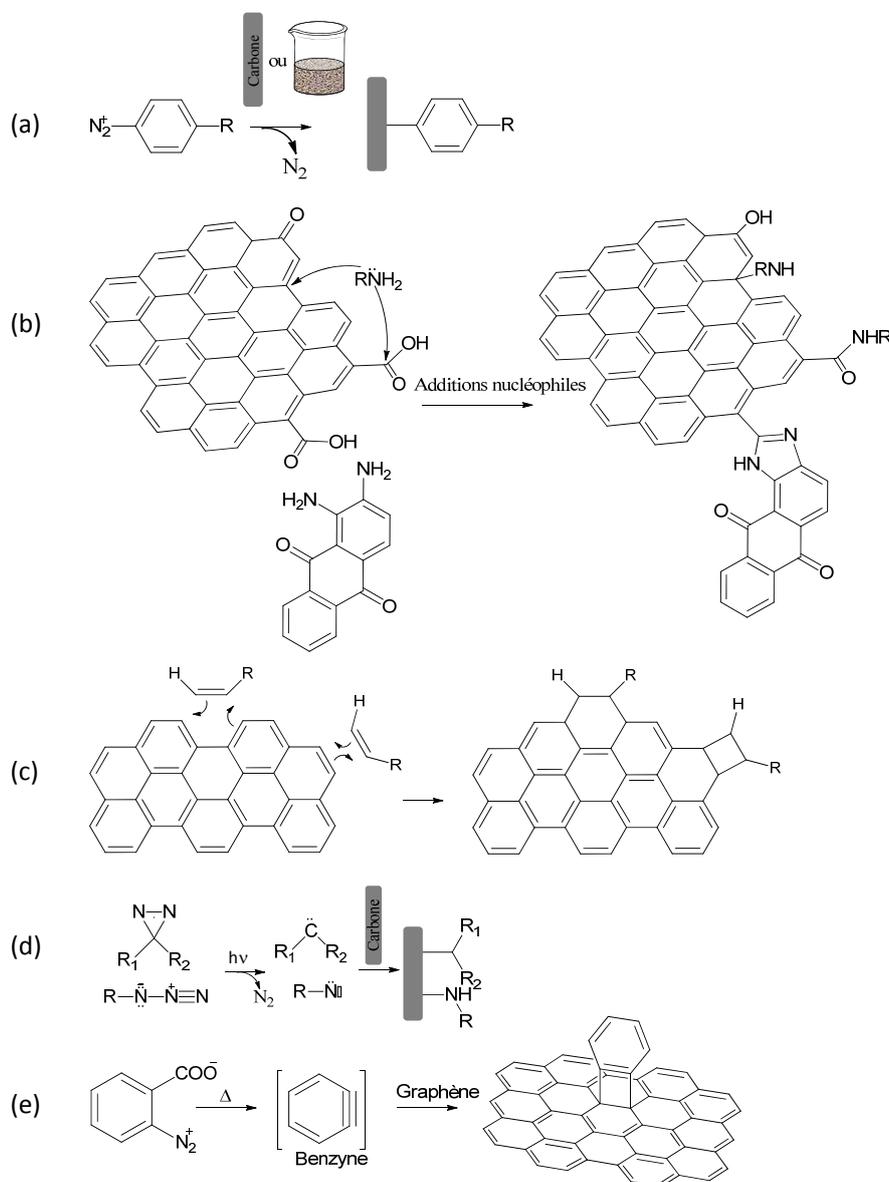


Schéma 15 : Procédures de greffages spontanés sur des substrats carbonés.

7. Apport et limite de la stratégie de greffage

Le greffage d'une molécule redox sur un carbone activé conduit à une capacité spécifique totale théorique Q_T qui correspond à la somme de la capacité spécifique de double couche Q_{dc} et de la capacité spécifique faradique Q_f multipliées par les fractions massiques en carbone x_c et en molécules x_f , respectivement.

$$Q_T(\text{C. g}^{-1}) = x_c Q_{dc}(\text{C. g}^{-1}) + x_f Q_f(\text{C. g}^{-1}) \quad (12)$$

où $x_c = \frac{1}{1+y}$ et $x_f = \frac{y}{1+y}$ avec $y = \Gamma(\text{mol. m}^{-2})M(\text{g. mol}^{-1})S(\text{m}^2. \text{g}^{-1})$

et $Q_{dc} = C_{dc}(\text{F. m}^{-2})\Delta U(\text{V})S(\text{m}^2. \text{g}^{-1})$ et $Q_f = \frac{n_e F (\text{C. mol}^{-1})}{M(\text{g. mol}^{-1})}$

$$\text{soit, } Q_T = \frac{y}{1+y} \left[\frac{C_{dc} \Delta U + n_e F \Gamma}{\Gamma M} \right] \quad (13)$$

La capacité spécifique totale de l'électrode dépend donc directement de la surface spécifique S du substrat carboné, du taux de recouvrement Γ en molécules électroactives, de la masse moléculaire M des unités redox greffées et du nombre d'électrons n_e échangés par molécule.¹⁷¹ La Figure 4 ci-dessous montre les variations théoriques du gain de capacité faradique Q_f en fonction de la masse moléculaire de l'unité greffée et de son taux de recouvrement. Les valeurs de la capacité faradique ajoutée ont été calculées en considérant un carbone activé de $1000 \text{ m}^2. \text{g}^{-1}$ et pour le cas où seul un électron est échangé par molécule greffée. Cette modélisation montre clairement que l'introduction de sites redox à la surface du carbone permet d'accroître significativement la capacité théorique de stockage du matériau (la capacité spécifique d'un carbone activé non-modifié est comprise entre 20 et 40 Ah/kg). Par ailleurs, pour de faibles concentrations en molécules à la surface du carbone, il apparaît que la masse moléculaire de l'unité redox immobilisée influe peu sur la valeur de Q_f . A l'inverse, pour des taux de greffage plus importants, Q_f augmente lorsque M diminue. Une attention particulière doit donc être portée au choix de la molécule redox d'intérêt. Elle doit avoir un faible poids moléculaire et échanger idéalement plus d'un électron par molécule. En outre, le greffage doit être permanent afin d'éviter les pertes en matière active par dilution dans l'électrolyte et le taux de recouvrement doit être maximisé. Des efforts ont donc été fait pour optimiser la stratégie de greffage et pour sélectionner les molécules à greffer afin d'augmenter la charge faradique.

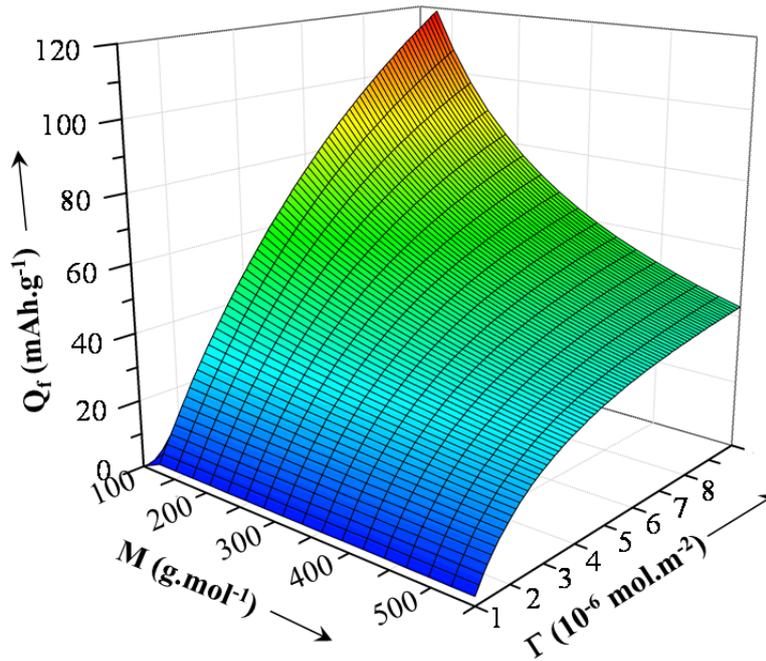


Figure 4 : Gain en capacité d'une électrode de carbone modifiée en fonction du taux de recouvrement en molécules électroactives et de la masse molaire de la molécule greffée sur un carbone de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, pour le cas d'un simple transfert monoélectronique.

Le gain en capacité, noté Q_f , apporté par la charge faradique est donné par la différence entre la capacité totale d'un gramme de matériau modifié et la capacité de double couche d'un gramme de matériau non-modifié :

$$Q_f = Q_T - Q_{dc} \quad (14)$$

La Figure 5 montre l'évolution de Q_T et de Q_f pour un carbone modifié par une molécule électroactive ($M = 200 \text{ g.mol}^{-1}$ et $n_e = 2$) avec un taux de greffage de $5.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ en fonction de $y = \Gamma M S$ (M et Γ étant fixés, y varie comme S). La capacité totale Q_T augmente très rapidement et tend asymptotiquement vers un palier à mesure que la fraction massique en carbone diminue. Le gain, quant à lui, passe par un maximum et diminue rapidement à mesure que la surface spécifique du carbone augmente.

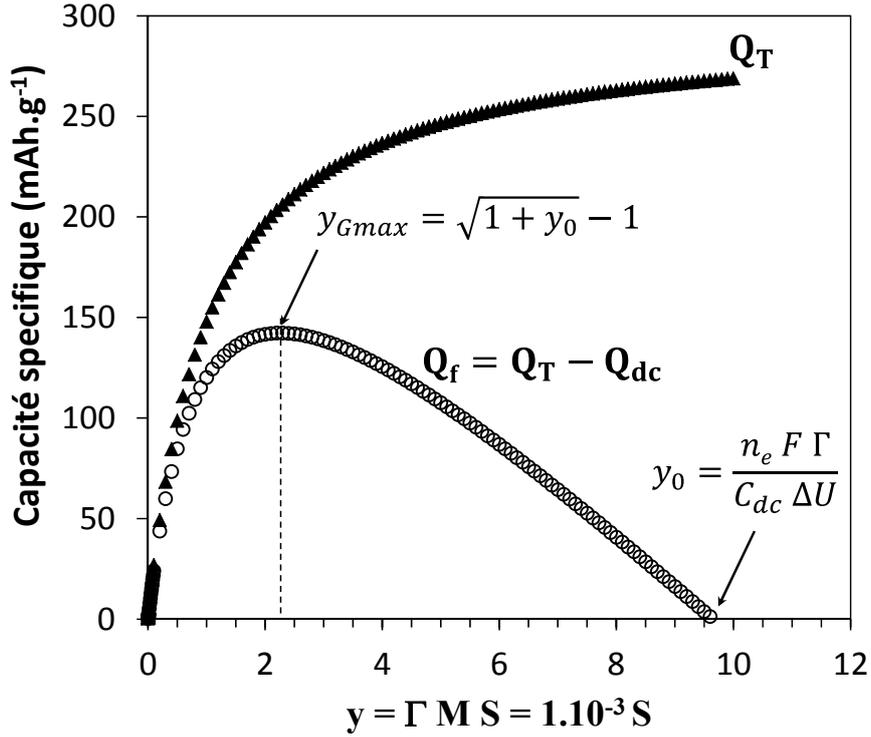


Figure 5 : Evolution de la capacité totale et du gain faradique en fonction de la surface spécifique pour un carbone modifié par une molécule électroactive de 200 g.mol^{-1} échangeant 2 électrons. Le taux de recouvrement en molécules est de $5.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$.

Partant des valeurs choisies pour Γ et M , le gain devient nul pour

$$y_0 = \frac{n_e F \Gamma}{C_{dc} \Delta U} = 9,65 \quad (15)$$

avec $n_e = 2$; $\Gamma = 5.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$; $C_{dc} = 0,1 \text{ F.m}^{-2}$ et $\Delta U = 1 \text{ V}$

Ce qui signifie que, dans ces conditions, le greffage d'une molécule électroactive a un impact positif sur la capacité spécifique totale de l'électrode de carbone tant que la surface développée du matériau reste inférieure à $S = 1000 y_0 = 9650 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. En pratique, une telle surface n'est pas accessible avec les matériaux actuels, donc l'apport des molécules électroactives est théoriquement significatif quelque soit le carbone utilisé.

Par ailleurs, le gain passe par un maximum lorsque $\frac{dQ_f}{dy} = 0$, correspondant à la valeur remarquable $y_{Q_f\text{max}}$:

$$y = y_{Q_f\text{max}} = \sqrt{1 + y_0} - 1 = 2,26 \quad (16)$$

Ce qui signifie que, dans ces conditions, le gain en capacité apporté par la contribution faradique est optimal pour un carbone dont la surface développée est égale à $S = 1000 y_{Q_f\text{max}} = 2260 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les carbones activés actuellement disponibles ont une surface spécifique maximale de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui laisse apparaître que la stratégie du greffage est viable dans l'hypothèse où toute la surface du carbone est accessible aux molécules. Or, il est évident que la distribution de la porosité a un impact direct sur les performances des matériaux composites obtenus.

Bien qu'il ait sur ce sujet trop peu d'études pour saisir clairement l'apport et les limites de cette stratégie, des premiers résultats permettent de discuter l'effet de la charge en molécule sur les performances des matériaux composites obtenus.¹²⁴ Il apparaît clairement que la quantité de molécules introduites a un impact direct sur la capacité spécifique totale, la capacité de double couche, la surface spécifique et la porosité du matériau modifié. Pour les taux de greffage les plus importants (typiquement supérieurs à 10 % en masse), la capacité spécifique de l'électrode peut être multipliée par deux avec cependant des conséquences négatives sur la porosité du substrat carboné et sur sa capacité de double couche. En revanche pour des taux de greffage plus faibles (typiquement inférieurs à 5 % en masse), l'immobilisation de molécules électroactives n'a pas ou peu d'incidence sur la capacité de double couche du carbone, de sorte que la contribution faradique au stockage s'ajoute à la charge capacitive du substrat. Ces résultats s'expliquent par l'impact du greffage sur la distribution de la porosité du substrat. Un faible taux de greffage bouche la microporosité qui ne contribue pas à la capacité de double couche (cas des pores dont le diamètre est inférieur à 0,65 nm), tandis que des taux de greffage plus importants affectent les domaines de la microporosité et de la mésoporosité qui participent à la charge capacitive. La distribution de la porosité des carbones activés doit donc être optimisée pour que les dispositifs obtenus soient viables. Cet aspect du sujet est sans doute l'un des plus complexes à maîtriser et constitue une des limites de la stratégie du greffage. En effet, idéalement, la texture du carbone devrait être optimisée pour augmenter la fraction de la surface spécifique accessible aux molécules, sans que le greffage ne bloque les pores, ni ne gêne le mouvement des ions dans la porosité du matériau. La préparation de carbones caractérisés par une porosité contrôlée est possible par chloration à haute température d'un film de carbure de métal (TiC, SiC, ZrC...). Cependant, la synthèse de carbones parfaitement contrôlés reste un véritable défi. Une autre limitation au greffage de molécules redox concerne la stabilité de l'électrolyte. Avec des substrats poreux comme les carbones activés, certains auteurs ont montré que la porosité et les fonctionnalités de surface affectaient directement le domaine de stabilité de l'électrolyte.^{68,69} Une étude comparative de plusieurs carbones activés permet de conclure qu'une plus grande surface de mésopores et de macropores exalte la décomposition de l'électrolyte sur le matériau chargé. La décomposition de l'électrolyte consiste en une oxydation ou une réduction irréversible des

ions et/ou du solvant pour des valeurs extrêmes du potentiel d'électrode.⁷¹ Ces processus faradiques irréversibles seraient catalysés par les fonctionnalités chimiques de surface comme en atteste la moins bonne stabilité des électrolytes au contact de carbones traités chimiquement.⁶⁸ De ce point de vue, on ne peut pas exclure que le greffage de molécules électroactives ait un impact négatif sur la stabilité des électrolytes.

Ainsi, si l'étude théorique de l'apport du greffage de molécules redox à la capacité spécifique totale des matériaux modifiés justifie pleinement cette stratégie, l'évolution du gain montre qu'un effort particulier doit être apporté au choix du carbone activé.

8. Conclusion

La stratégie envisagée au cours de ma thèse consiste précisément à modifier chimiquement des poudres de carbones activés, couramment utilisées pour la préparation d'électrodes de supercondensateurs, en ajoutant une contribution faradique à la contribution capacitive du carbone par l'introduction de molécules électroactives. Le but est de mieux comprendre l'impact de cette stratégie sur les performances électrochimiques des matériaux obtenus, par l'étude d'une sélection de molécules électroactives, de carbones activés micro et mésoporeux et l'utilisation de différentes méthodes de greffage. Ainsi, plusieurs techniques d'accroches ont été envisagées afin d'optimiser le greffage et améliorer les performances redox des molécules greffées. L'étude de matériaux modifiés avec des molécules électroactives en milieux aqueux ou organiques a permis de mieux comprendre les potentialités et les limitations du greffage.

- (1) Winter M., Brodd R.J., *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4245.
- (2) Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/plenum, New York, 1999.
- (3) Helmholtz H.N., *Annals of Physics*, 1879, **29**, 337.
- (4) Cericola D., Kotz R., *Electrochimica Acta*, 2012, **72**, 1.
- (5) Shukla A.K., Sampath S., Vijayamohan K., *Current Science*, 2000, **79**, 1656.
- (6) Largeot C., Portet C., Chmiola J., Taberna P.-L., Gogotsi Y., Simon P., *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 2730.
- (7) Becker H.E., *U.S. Patent 2800616*, General Electric, 1957.
- (8) Simon P., Gogotsi Y., *Nature Materials*, 2008, **7**, 845.
- (9) Sharma P., Bhatti T.S., *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**, 2901.
- (10) Kotz R., Carlen M., *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 2483.
- (11) Boos D.I., *U.S. Patent 3536963*, Standard Oil (SOHIO), 1970.
- (12) Pech D., Guay D., Brousse T., Belanger D., *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008, **11**, A202.
- (13) Diaz-Gonzalez F., Sumper A., Gomis-Bellmunt O., Villafafila-Robles R., *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**, 2154.
- (14) Brodd R.J., Bullock K.R., Leising R.A., Middaugh R.L., Miller J.R., Takeuchi E., *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, K1.
- (15) Planté G., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1859, **49**, 402.
- (16) Beck F., Ruetschi P., *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 2467.
- (17) Conway B.E., *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, **138**, 1539.
- (18) Conway B.E., Birss V., Wojtowicz J., *Journal of Power Sources*, 1997, **66**, 1.
- (19) Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Van Schalkwijk W., *Nature Materials*, 2005, **4**, 366.
- (20) Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Frackowiak E., Beguin F., *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2006, **82**, 567.
- (21) Toupin M., Brousse T., Belanger D., *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 3184.
- (22) Liu T.C., Pell W.G., Conway B.E., *Electrochimica Acta*, 1997, **42**, 3541.
- (23) Lee H.Y., Goodenough J.B., *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**, 220.
- (24) Liu T.C., Pell W.G., Conway B.E., Roberson S.L., *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**, 1882.
- (25) Choi D., Blomgren G.E., Kumta P.N., *Advanced Materials*, 2006, **18**, 1178.
- (26) Duffy N.W., Baldsing W., Pandolfo A.G., *Electrochimica Acta*, 2008, **54**, 535.
- (27) Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Beguin F., *Journal of Power Sources*, 2006, **153**, 183.
- (28) Grahame D.C., *Chemical Reviews*, 1947, **41**, 441.
- (29) Gouy G., *Le journal de physique et le radium*, 1910, **9**, 457.
- (30) Chapman D.L., *Philosophical Magazine*, 1913, **25**, 475.
- (31) Torrie G.M.V., J.P., *The Journal of Physical Chemistry* 1982, **86**, 3251.
- (32) Stern O., *Z. Elektrochem.*, 1924, **30**, 508.
- (33) Zhang L.L., Zhao X.S., *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 2520.
- (34) Fuertes A.B., Pico F., Rojo J.M., *Journal of Power Sources*, 2004, **133**, 329.
- (35) Raymundo-Pinero E., Kierzek K., Machnikowski J., Beguin F., *Carbon*, 2006, **44**, 2498.
- (36) Fernandez J.A., Tennison S., Kozynchenko O., Rubiera F., Stoeckli F., Centeno T.A., *Carbon*, 2009, **47**, 1598.
- (37) Sing K.S.W.E., D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquorol, J.; Siemieniewska, T., *Pure & Appl. Chem.*, 1982, **57**, 603.
- (38) Huang J., Sumpter B.G., Meunier V., *Carbon Materials*, 2008, **47**, 520.
- (39) Huang J.S., Sumpter B.G., Meunier V., *Chemistry-a European Journal*, 2008, **14**, 6614.
- (40) Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L., *Science*, 2006, **313**, 1760.
- (41) Largeot C., Portet C., Chmiola J., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P., *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 2730.
- (42) Daffos B., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P., *Fuel Cells*, 2010, **10**, 819.
- (43) Conway B.E.B., J.O'M.; Ammar, I.A., *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 756.
- (44) Dzubiella J., Hansen J.P., *Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**.
- (45) Senapati S., Chandra A., *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 5106.
- (46) Chmiola J., Largeot C., Taberna P.L., Simon P., Gogotsi Y., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**, 3392.
- (47) Heon M., Lofland S., Applegate J., Nolte R., Cortes E., Hettlinger J.D., Taberna P.L., Simon P., Huang P.H., Brunet M., Gogotsi Y., *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 135.
- (48) Chmiola J., Yushin G., Dash R., Gogotsi Y., *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 765.

- (49) Chmiola J., Yushin G., Dash R.K., Hoffman E.N., Fischer J.E., Barsoum M.W., Gogotsi Y., *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8**, A357.
- (50) Herrero E., Buller L.J., Abruna H.D., *Chemical Reviews*, 2001, **101**, 1897.
- (51) Chen C.H., Vesecky S.M., Gewirth A.A., *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 451.
- (52) Gloaguen F., Leger J.M., Lamy C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, **467**, 186.
- (53) Kalinathan K., DesRoches D.P., Liu X.R., Pickup P.G., *Journal of Power Sources*, 2008, **181**, 182.
- (54) Pognon G., Cougnon C., Mayilukila D., Belanger D., *Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 3788.
- (55) Pognon G., Brousse T., Demarconnay L., Belanger D., *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117.
- (56) Linden D., Reddy T., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- (57) Armand M., Tarascon J.M., *Nature*, 2008, **451**, 652.
- (58) Nishide H., Koshika K., Oyaizu K., *Pure and Applied Chemistry*, 2009, **81**, 1961.
- (59) Chen H.Y., Armand M., Courty M., Jiang M., Grey C.P., Dolhem F., Tarascon J.M., Poizot P., *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 8984.
- (60) Nishide H., Iwasa S., Pu Y.J., Suga T., Nakahara K., Satoh M., *Electrochimica Acta*, 2004, **50**, 827.
- (61) Nakahara K., Iwasa S., Satoh M., Morioka Y., Iriyama J., Suguro M., Hasegawa E., *Chemical Physics Letters*, 2002, **359**, 351.
- (62) Koshika K., Chikushi N., Sano N., Oyaizu K., Nishide H., *Green Chemistry*, 2010, **12**, 1573.
- (63) Burkhardt S.E., Lowe M.A., Conte S., Zhou W.D., Qian H.L., Rodriguez-Calero G.G., Gao J., Hennig R.G., Abruna H.D., *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 7176.
- (64) Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H., *Advanced Materials*, 2011, **23**, 751.
- (65) Suga T., Ohshiro H., Sugita S., Oyaizu K., Nishide H., *Advanced Materials*, 2009, **21**, 1627.
- (66) Zheng J.P., *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150**, A484.
- (67) Geng J.Q., Bonnet J.P., Renault S., Dolhem F., Poizot P., *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**, 1929.
- (68) Xu K., Ding M.S., Jow T.R., *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1823.
- (69) Moosbauer D., Jordan S., Wudy F., Zhang S.S., Schmidt M., Gores H.J., *Acta Chimica Slovenica*, 2009, **56**, 218.
- (70) Kurzweil P., Chwistek M., *Journal of Power Sources*, 2008, **176**, 555.
- (71) Azais P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.A., Linares-Solano A., Peres J.P., Jehoulet C., Beguin F., *Journal of Power Sources*, 2007, **171**, 1046.
- (72) Zhang J.T., Jiang J.W., Li H.L., Zhao X.S., *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 4009.
- (73) Wu Z.S., Ren W.C., Wang D.W., Li F., Liu B.L., Cheng H.M., *Acs Nano*, 2010, **4**, 5835.
- (74) Fan Z.J., Yan J., Wei T., Zhi L.J., Ning G.Q., Li T.Y., Wei F., *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**, 2366.
- (75) Smith R.D.L., Pickup P.G., *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 10.
- (76) Algharaibeh Z., Liu X.R., Pickup P.G., *Journal of Power Sources*, 2009, **187**, 640.
- (77) Karlsson C., Jamstorp E., Stromme M., Sjodin M., *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 3793.
- (78) Han X.Y., Chang C.X., Yuan L.J., Sun T.L., Sun J.T., *Advanced Materials*, 2007, **19**, 1616.
- (79) Kim D.J., Je S.H., Sampath S., Choi J.W., Coskun A., *Rsc Advances*, 2012, **2**, 7968.
- (80) Song Z.P., Zhan H., Zhou Y.H., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, **49**, 8444.
- (81) Han X.Y., Qing G.Y., Sun J.T., Sun T.L., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, **51**, 5147.
- (82) Poizot P., Dolhem F., *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 2003.
- (83) MacDiarmid A.G., Yang L.S., Huang W.S., Humphrey B.D., *Synthetic Metals*, 1987, **18**, 393.
- (84) Chen W.C., Wen T.C., Teng H., *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 641.
- (85) Chen W.C., Wen T.C., *Journal of Power Sources*, 2003, **117**, 273.
- (86) Ghenaatian H.R., Mousavi M.F., Rahmanifar M.S., *Electrochimica Acta*, 2012, **78**, 212.
- (87) Laforgue A., Simon P., Sarrazin C., Fauvarque J.F., *Journal of Power Sources*, 1999, **80**, 142.
- (88) Suematsu S., Naoi K., *Journal of Power Sources*, 2001, **97-8**, 816.
- (89) Rudge A., Davey J., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P., *Journal of Power Sources*, 1994, **47**, 89.
- (90) Rudge A., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P., *Electrochimica Acta*, 1994, **39**, 273.
- (91) Naoi K., Morita M., *The Electrochemical Society Interface*, 2008, **44**.
- (92) Koshika K., Sano N., Oyaizu K., Nishide H., *Chemical Communications*, 2009, 836.
- (93) Suga T., Yoshimura K., Nishide H., *Macromolecular Symposia*, 2006, **245**, 416.
- (94) Finklea H.O., Madhiri N., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **621**, 129.
- (95) Belanger D., Pinson J., *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3995.
- (96) Frackowiak E., Beguin F., *Carbon*, 2001, **39**, 937.
- (97) Candelaria S.L., Shao Y., Zhou W.D., Li X., Xiao J., Zhang J.G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G., *Nano Energy*, 2012, **1**, 195.
- (98) McCreery R.L., *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2646.
- (99) Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Beguin F., *Carbon*, 2005, **43**, 1293.

- (100) Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Saveant J.M., *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 201.
- (101) Barriere F., Downard A.J., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 1231.
- (102) Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., *Carbon*, 2005, **43**, 2677.
- (103) Fitzer E., Weiss R., *Carbon*, 1987, **25**, 455.
- (104) Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Shiraishi S., Kurihara H., Oya A., *Carbon*, 2003, **41**, 1765.
- (105) Boehm H.P., *Carbon*, 1994, **32**, 759.
- (106) Nakajima T., Matsuo Y., *Carbon*, 1994, **32**, 469.
- (107) Fang B., Wei Y.Z., Kumagai M., *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 487.
- (108) Lota G., Grzyb B., Machnikowska H., Machnikowski J., Frackowiak E., *Chemical Physics Letters*, 2005, **404**, 53.
- (109) Hulicova D., Kodama M., Hatori H., *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 2318.
- (110) Bleda-Martinez M.J., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., *Carbon*, 2006, **44**, 2642.
- (111) Hulicova-Jurcakova D., Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D., Lu G.Q., *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 5026.
- (112) Cazorla-Amoros D., Lozano-Castello D., Morallon E., Bleda-Martinez M.J., Linares-Solano A., Shiraishi S., *Carbon*, 2010, **48**, 1451.
- (113) Hulicova-Jurcakova D., Seredych M., Lu G.Q., Bandosz T.J., *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 438.
- (114) Seredych M., Hulicova-Jurcakova D., Lu G.Q., Bandosz T.J., *Carbon*, 2008, **46**, 1475.
- (115) Delamar M., Hitmi R., Pinson J., Saveant J.M., *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 5883.
- (116) Leitner K.W., Gollas B., Winter M., Besenhard J.O., *Electrochimica Acta*, 2004, **50**, 199.
- (117) Wu Q., Sun Y.Q., Bai H., Shi G.Q., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 11193.
- (118) Isikli S., Diaz R., *Journal of Power Sources*, 2012, **206**, 53.
- (119) Smith R.D.L., Pickup P.G., *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 2305.
- (120) Yamazaki S., Ito T., Yamagata M., Ishikawa M., *Electrochimica Acta*, 2012, **86**, 294.
- (121) Lota G., Frackowiak E., *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 87.
- (122) Lota G., Fic K., Frackowiak E., *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 38.
- (123) Toupin M., Belanger D., *Langmuir*, 2008, **24**, 1910.
- (124) Pognon G., Brousse T., Belanger D., *Carbon*, 2011, **49**, 1340.
- (125) Abiman P., Wildgoose G.G., Compton R.G., *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2008, **21**, 433.
- (126) Weissmann M., Crosnier O., Brousse T., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250.
- (127) Algharaibeh Z., Pickup P.G., *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147.
- (128) Downard A.J., *Electroanalysis*, 2000, **12**, 1085.
- (129) Barbier B., Pinson J., Desarmot G., Sanchez M., *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, 1757.
- (130) Deinhammer R.S., Ho M., Anderegg J.W., Porter M.D., *Langmuir*, 1994, **10**, 1306.
- (131) Andrieux C.P., Gonzalez F., Saveant J.M., *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 4292.
- (132) Maeda H., Yamauchi Y., Hosoe M., Li T.X., Yamaguchi E., Kasamatsu M., Ohmori H., *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1994, **42**, 1870.
- (133) Malmos K., Iruthayaraj J., Pedersen S.U., Daasbjerg K., *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 13926.
- (134) Palacin S., Bureau C., Charlier J., Deniau G., Mouanda B., Viel P., *Chemphyschem*, 2004, **5**, 1469.
- (135) Vase K.H., Holm A.H., Pedersen S.U., Daasbjerg K., *Langmuir*, 2005, **21**, 8085.
- (136) Jouikov V., Simonet J., *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, **42**, 527.
- (137) Lorcy D., Shin K.S., Guerra M., Simonet J., *Electrochimica Acta*, 2013, **89**, 784.
- (138) Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I., Pinson J., Vila N., *Langmuir*, 2004, **20**, 8243.
- (139) Li X.F., Wan Y., Sun C.Q., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **569**, 79.
- (140) Yang G.C., Shen Y., Wang M.K., Chen H.J., Liu B.F., Dong S.J., *Talanta*, 2006, **68**, 741.
- (141) Holm A.H., Vase K.H., Winther-Jensen B., Pedersen S.U., Daasbjerg K., *Electrochimica Acta*, 2007, **53**, 1680.
- (142) Geneste F., Moinet C., *New Journal of Chemistry*, 2005, **29**, 269.
- (143) Kolbe H., *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1849, **69**, 257.
- (144) Maeda H., Li T.X., Hosoe M., Itami M., Yamauchi Y., Ohmori H., *Analytical Sciences*, 1994, **10**, 963.
- (145) Maeda H., Itami M., Yamauchi Y., Ohmori H., *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1996, **44**, 2294.
- (146) Lecayon G., Bouizem Y., Le Gressus C., Reynaud C., Juret C., *Chemical Physics Letters*, 1982, **91**, 506.

- (147) Corgier B.P., Laurent A., Perriat P., Blum L.J., Marquette C.A., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, 4108.
- (148) Blankespoor R., Limoges B., Schollhorn B., Syssa-Magale J.L., Yazidi D., *Langmuir*, 2005, **21**, 3362.
- (149) Corgier B.P., Marquette C.A., Blum L.J., *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 18328.
- (150) Baranton S., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24401.
- (151) Baranton S., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961.
- (152) Lewis E.S., Suhr H., *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1367.
- (153) Datsenko S., Ignat'ev N., Barthen P., Frohn H.J., Scholten T., Schroer T., Welting D., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1998, **624**, 1669.
- (154) Pinson J., Podvorica F., *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 429.
- (155) Pandurangappa M., Lawrence N.S., Compton R.G., *Analyst*, 2002, **127**, 1568.
- (156) Dyke C.A., Stewart M.P., Maya F., Tour J.M., *Synlett*, 2004, 155.
- (157) Belmont J.A., Amici R.M., Galloway C.P., *U.S. Patent 5851280*, Cabot Corporation, 1998.
- (158) Toupin M., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 5394.
- (159) Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 491.
- (160) Gallardo I., Pinson J., Vila N., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 19521.
- (161) Choi H.C., Shim M., Bangsaruntip S., Dai H.J., *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 9058.
- (162) Chen J.H., Wang M.Y., Liu B., Fan Z., Cui K.Z., Kuang Y., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 11775.
- (163) Lehr J., Williamson B.E., Downard A.J., *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 6629.
- (164) Buttry D.A., Peng J.C.M., Donnet J.B., Rebouillat S., *Carbon*, 1999, **37**, 1929.
- (165) Anne A., Blanc B., Moiroux J., Saveant J.M., *Langmuir*, 1998, **14**, 2368.
- (166) Ssenyange S., Anariba F., Bocian D.F., McCreery R.L., *Langmuir*, 2005, **21**, 11105.
- (167) Dontha N., Nowall W.B., Kuhr W.G., *Anal Chem*, 1997, **69**, 2619.
- (168) Nowall W.B., Dontha N., Kuhr W.G., *Biosens Bioelectron*, 1998, **13**, 1237.
- (169) Hoffmann R.W., *Dehydrobenzene and cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967.
- (170) Quintana M., Spyrou K., Grzelczak M., Browne W.R., Rudolf P., Prato M., *Acs Nano*, 2010, **4**, 3527.
- (171) Madec L., Bouvree A., Blanchard P., Cougnon C., Brousse T., Lestriez B., Guyomard D., Gaubicher J., *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 5379.

Chapitre 2

Diazotation des acides organiques aminobenzènes catalysée par auto- protonation

Dans ce chapitre, nous allons étudier la réaction de diazotation dans l'eau de plusieurs dérivés acides organiques de l'aniline. Les sels de diazonium sont générés *in situ* à partir d'acides organiques aminobenzènes en absence d'un acide fort extérieur, pour modifier spontanément des poudres de carbone. L'efficacité de la réaction de diazotation assistée par l'acidité de la molécule à greffer est comparée à la réaction de diazotation en présence d'un acide fort. Par ailleurs, cette procédure, qui permet de modifier les substrats carbonés dans des conditions plus douces, est envisagée pour optimiser le taux de molécules greffées spontanément à la surface des poudres de carbone. Enfin, plusieurs acides organiques aminobenzènes sont étudiés et comparés, afin de discuter de l'effet de l'acidité de la solution sur le greffage.

1. Effet de l'acidité sur la modification spontanée des carbones activés

Par activation électrochimique, la réduction des sels d'aryldiazonium conduit en général à la formation de multicouches et les études à ce sujet indiquent que le greffage se fait par attaque radicalaire de la surface.¹⁻³ La participation d'espèces radicalaires a été démontrée par RPE et par spectroscopie d'absorption.⁴ En outre, Schmidt et coll. ont montré que la présence d'un radical nitroxyde en solution lors de la réduction électrochimique du sel de 4-bromobenzènediazonium inhibe totalement le greffage par capture en solution du radical aryle électrogénéré.⁴ L'inhibition du greffage en présence du radical stable 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (TEMPO), couramment utilisé comme piège à radicaux, constitue une preuve directe de la production d'espèces radicalaires par réduction électrochimique des sels de diazonium. En revanche, lorsque la réduction du sel de diazonium se fait spontanément, par simple trempage de l'électrode, le taux de greffage obtenu est plus faible et le mécanisme apparaît plus complexe.⁵⁻⁷ Ainsi, Smith et Pickup rapporte que la concentration de molécules immobilisées à la surface du carbone black Vulcan XC72 ne dépend pas de la charge électrique du carbone,⁸ tandis que Downard note que le greffage spontané se poursuit même lorsque le transfert électronique à la surface de l'électrode est bloqué.⁹ Ces observations laissent à penser que, dans ces conditions, des espèces non-radicalaires participent au greffage spontané.

En milieux aqueux, un acide fort est en général utilisé pour promouvoir la réaction de diazotation du composé aminé qui est souvent diazoté *in situ* pour pallier l'instabilité des sels de diazonium.¹⁰ En effet, un pH acide prévient la formation de l'ion diazotate et stabilise les

sels de diazonium. Par activation électrochimique, la conversion du sel de diazonium en radical aryle est forcée par la charge consommée à l'électrode et la stabilité du sel de diazonium en solution ne limite pas la formation de l'espèce radicalaire intermédiaire. En revanche, lors du greffage spontané, la stabilité relative du sel de diazonium semble avoir davantage d'impact sur le taux de greffage et les conditions en solution influent directement sur l'efficacité du greffage. Ainsi, Compton et Pickup rapportent indépendamment que la présence d'un acide fort, nécessaire à la formation *in situ* du sel de diazonium, a un effet inhibiteur sur le greffage spontané de l'ion diazonium sur le carbone.^{8,11} A l'inverse, les mêmes auteurs montrent que l'absence d'acide en solution permet de maximiser le taux de greffage des carbones activés. Ceci pourrait s'expliquer par la formation d'espèces intermédiaires réactives liée à l'instabilité du sel de diazonium dans ces conditions. L'addition électrophile de carbocations est suspectée et une participation des fonctions oxygénées de surface a été avancée. Dans ce contexte, une étude récente a conclu que d'autres approches de greffage spontané devaient être développées pour augmenter le taux de greffage sur les poudres de carbone.⁷

Selon la réaction de Griess, l'équivalent de deux protons est nécessaire pour la réaction de diazotation d'une amine primaire en milieu aqueux. Néanmoins, dans un brevet déposé par la Cabot Corporation, il a été montré que le sel de diazonium pouvait être généré *in situ* dans l'eau en présence d'un défaut de protons, voir même, sans ajout d'acide extérieur lorsque l'amine aromatique est substituée par un groupement acide organique.¹² Dans ce cas, la réaction de diazotation est catalysée par auto-protonation, en utilisant simplement l'acidité de la molécule. Le sel de diazonium peut alors être produit *in situ* dans des conditions plus douces et moins contraignantes pour le substrat carboné. Selon cette procédure, la réaction de diazotation dans l'eau est effectuée par simple réaction d'une amine primaire aromatique substituée par un groupement acide organique, en présence d'une source de nitrite, sans ajout d'un autre acide fort (Schéma 1).

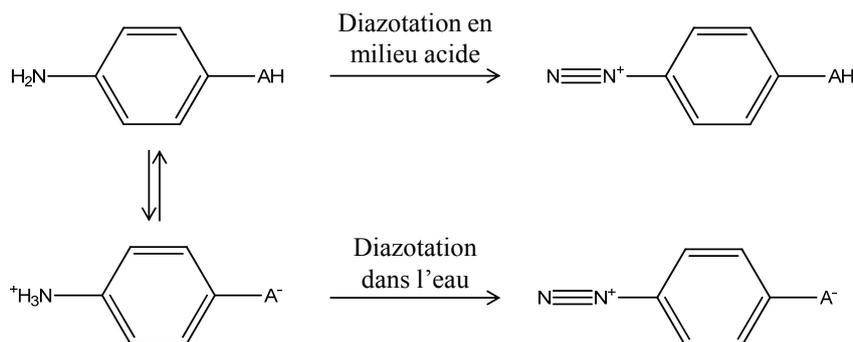


Schéma 1 : Réaction de diazotation des acides organiques aminobenzènes dans l'eau en présence et en absence d'un acide fort extérieur.

Plusieurs exemples sont décrits dans le brevet et utilisent l'acide para-aminobenzènesulfonique (acide sulfanilique) comme précurseur du sel de diazonium.¹² Des carbones activés sont modifiés et le greffage est quantifié par analyse élémentaire. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus avec l'acide para-aminobenzènesulfonique. Parmi les exemples rapportés dans ce brevet, certains illustrent la réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique dans l'eau, sans ajout d'acide fort extérieur. Dans ce cas, la diazotation de l'amine initiale est assistée uniquement par l'acidité de la molécule et seul le nitrite de sodium, utilisé comme agent de diazotation, est introduit en solution, sans ajout d'acide complémentaire.

	Poudre de carbone black	Volume d'eau	Source de nitrite	Acide ajouté	Température	Temps de réaction	Taux de soufre du carbone modifié
8,83 g	50 g (560 m ² .g ⁻¹)	420 mL	5,16 g NO ₂ dissout dans 30 mL d'eau glacée	-	ambiante	quelques minutes	1,94% (0,24% pour carbone non modifié)
2,13 g	10 g (350 m ² .g ⁻¹)	90 mL	1,27 g d'isobutyl nitrite	-	ambiante	30 minutes	2,02% (0,5% pour carbone non modifié)
8,83 g	50 g (560 m ² .g ⁻¹)	420 mL	3,51 g NaNO ₂	4,6 g HNO ₃ concentré	30 °C	quelques minutes	1,97% (0,24% pour carbone non modifié)
40,4 g	200 g (560 m ² .g ⁻¹)	60 mL	19,7 g NaNO ₂ dissout dans 35 mL d'eau	25,2 g HNO ₃ concentré	ambiante	5 minutes	2,15% (0,24% pour carbone non modifié)
42,4 g	200 g (350 m ² .g ⁻¹)	-	20,7 g NaNO ₂ dissout dans 150 mL d'eau	-	ambiante	45 secondes	3,47% (0,5% pour carbone non modifié)
2,12 g	10 g (350 m ² .g ⁻¹)	90 mL à 70 °C	1,04 g NaNO ₂ dissout dans 10 mL d'eau	-	ambiante	30 minutes	3,19% (0,5% pour carbone non modifié)
2,12 g	10 g (350 m ² .g ⁻¹)	90 mL à 100 °C	1,04 g NaNO ₂ dissout dans 10 mL d'eau	-	100 °C	20 minutes	3,16% (0,5% pour carbone non modifié)

Tableau 1 : Arylation spontanée de carbones activés par diazotation *in situ* de l'acide para-aminobenzènesulfonique assistée par le substituent acide organique (extrait du brevet 5851280 déposé par la compagnie Cabot).

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 montrent que des taux de greffage optimisés peuvent être obtenus avec la diazotation *in situ* assistée seulement par l'acidité du substituent

de la molécule, sans toutefois que la nature de la liaison entre la molécule et le substrat carboné soit précisée. Or, pour de nombreuses applications, parmi lesquelles le stockage de l'énergie électrique, la quantité de molécules greffées conditionne les performances des dispositifs obtenus et ces considérations mécanistiques deviennent primordiales pour optimiser le greffage. Ainsi, nous allons étudier l'effet de l'acidité sur la réaction de diazotation dans l'eau des dérivés acides organiques de l'aniline. Les sels de diazonium correspondants, générés *in situ* en présence ou en absence d'un acide fort extérieur, sont utilisés pour modifier spontanément des poudres de carbone et l'effet de l'acidité de la solution sur le greffage est discuté.

2. Utilisation de l'acide para-aminobenzènesulfonique comme précurseur du sel de diazonium pour la modification de substrats carbonés

2.1. Etude électrochimique de la diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique assistée par le substituant acide organique

Afin de mettre en évidence la diazotation *in situ* de l'acide para-aminobenzènesulfonique dans l'eau en absence d'un acide fort et d'étudier les effets de l'acidité de la solution sur le greffage, une électrode de carbone vitreux (modèle MF-2012, Bioanalytical Systems, 3 mm de diamètre) a été modifiée spontanément ou par électro-réduction en absence ou en présence de HCl. Avant chaque mesure, l'électrode de carbone vitreux est soigneusement polie sur un feutre avec une suspension d'alumine 0,05 μm , puis les électrodes greffées sont ensuite nettoyées dans l'eau pendant 5 min aux ultrasons. La Figure 1 montre une série de voltammogrammes cycliques enregistrée sur une électrode de carbone vitreux plongée dans une solution aqueuse contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique, en absence (Figure 1a) ou en présence de HCl (Figure 1b). Avant addition de nitrite de sodium, des voltammogrammes cycliques de contrôle sont enregistrés et ne montrent qu'une très faible électroactivité pour l'acide para-aminobenzènesulfonique sur le domaine de potentiel parcouru (courbes en pointillés). En revanche, 15 minutes après l'addition de 3 équivalents de nitrite de sodium (NaNO_2), une vague de réduction irréversible localisée vers - 0,6 V *vs.* ECS est enregistrée au premier balayage des potentiels. De plus, l'intensité du courant de pic diminue rapidement au cours de l'enregistrement des voltammogrammes cycliques suivants. Cette vague est attribuable à la réduction des cations

para-sulfobenzènediazonium générés *in situ*. Puis, la passivation de l'électrode est observée après l'enregistrement d'une dizaine de voltammogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en accord avec le greffage de groupements para-sulfophényles à la surface de l'électrode.

Cependant, en absence d'un acide fort en solution, l'intensité du courant de pic cathodique au premier cycle de potentiel est environ sept fois moins intense que l'intensité du courant enregistré dans HCl 0,5 M. Comme la réaction de diazotation en présence d'un acide fort et d'un excès de nitrite de sodium est rapide et totale, cette observation suggère que la formation du sel de diazonium dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M est incomplète. En absence de HCl, la réaction de diazotation est promue uniquement par l'acidité de la molécule et contrairement à la réaction de Griess qui utilise un acide fort en large excès, la formation du sel de diazonium est limitée par un défaut de protons.

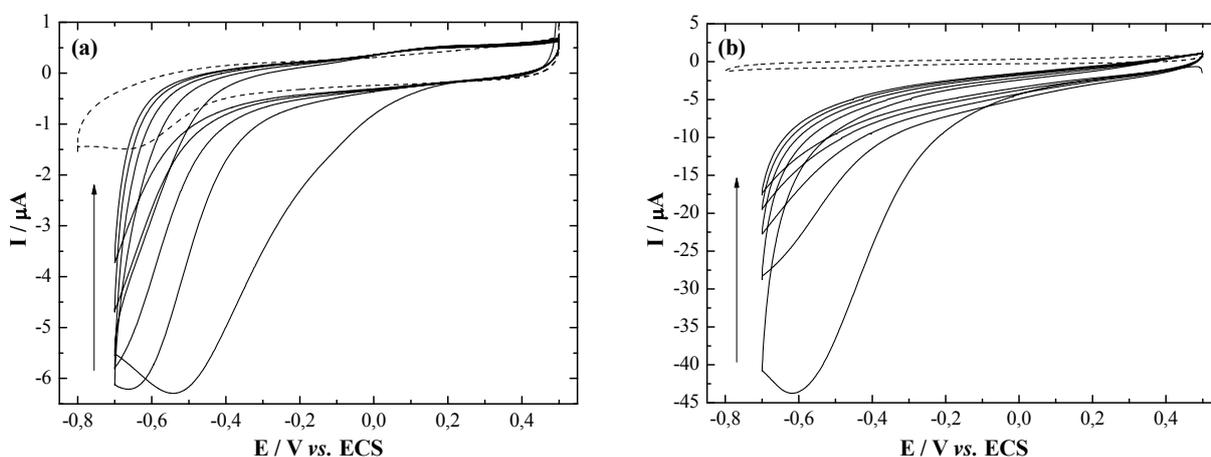


Figure 1 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M (a) ou dans HCl 0,5 M (b) contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique avant (courbes en pointillées) et après (courbes en trait plein) ajout de 3 équivalents de NaNO_2 .

Nous venons de montrer que l'acidité du milieu a un impact direct sur l'efficacité de la réaction de diazotation en solution. Nous allons à présent étudier l'effet de l'acidité du milieu sur l'efficacité du greffage électrochimique d'une part, et spontané d'autre part.

2.2. Etude électrochimique du greffage de l'acide para-aminobenzènesulfonique sur carbone

Dans un premier temps, des électrodes de carbone vitreux plongées dans une solution HCl 0,5 M contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique avec 3 équivalents de nitrite de sodium, sont modifiées par voltammétrie cyclique d'une part, et spontanément (par

simple trempage pendant une heure) d'autre part. Après lavage aux ultrasons dans l'eau pendant 5 min, l'effet bloquant du greffage sur le transfert électronique est étudié par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse LiClO_4 0,1 M contenant 5 mM du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (Figures 2a et b). Le comportement de ces électrodes est comparé à celui d'électrodes de carbone vitreux modifiées dans les mêmes conditions dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M mais en absence de HCl (Figures 2c et d).

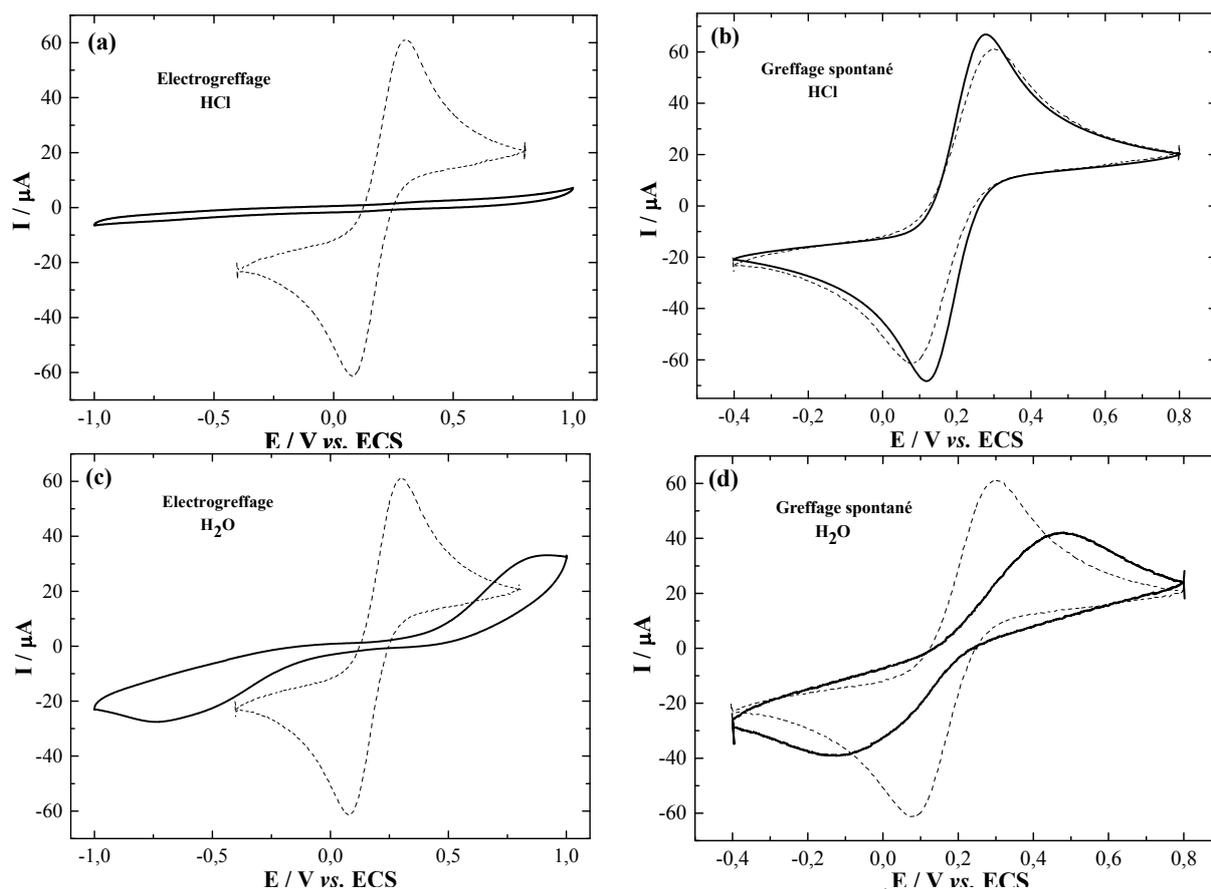


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M contenant 5 mM du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sur des électrodes de carbone vitreux modifiées.

Conditions de modification : les électrodes de carbone vitreux sont modifiées en milieu aqueux contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique et 3 équivalents de NaNO_2 , par électrogreffage par voltammétrie cyclique (de 0,5 à -0,7 V vs. ECS à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; 10 cycles) dans HCl 0,5 M (a) ou dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M (c) et par greffage spontané dans HCl 0,5 M (b) ou dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M (d).

Les Figures 2a et 2c montrent que le greffage par réduction électrochimique des sels de diazonium générés *in situ* modifie profondément la réponse de l'électrode dans la solution d'étude contenant le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, comparée à la réponse d'une électrode de carbone vitreux non-modifiée (courbes en pointillés). Sur l'électrode de carbone non-modifiée, un

écart en potentiel de 0,22 V est obtenu entre les pics d'oxydation et de réduction du couple Fe(III)/Fe(II). Pour l'électrode de carbone vitreux modifiée par électrogreffage en milieu acide, l'écart en potentiel de pic-à-pic est tellement important que les pics d'oxydation et de réduction du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ne sont pas visibles dans la fenêtre de potentiel parcourue (de -1 à +1 V vs. ECS), en accord avec une passivation totale de l'électrode. En effet, une augmentation de l'écart en potentiel de pic-à-pic correspond à une diminution de la cinétique du transfert électronique. En revanche, lorsque l'électrode de carbone est électrogreffée dans l'eau + LiClO_4 0,1 M (Figure 2c), les pics d'oxydation et de réduction sont visibles avec un écart en potentiel de pic-à-pic de 1,66 V à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Bien que cette différence de potentiel traduise un blocage important du transfert électronique à la surface de l'électrode modifiée, l'électrode semble moins passivée dans ces conditions. Ce résultat est en accord avec la diazotation incomplète de l'acide para-aminobenzènesulfonique en absence de HCl, comme suggéré à la Figure 1a. En revanche, l'étude du comportement des électrodes modifiées spontanément est plus difficile à comprendre. L'électrode modifiée spontanément en absence d'un acide fort en solution, montre un blocage partiel du transfert électronique ($\Delta E = 0,60 \text{ V}$), tandis qu'aucun effet bloquant n'est observé sur l'électrode modifiée spontanément en milieu acide ($\Delta E = 0,16 \text{ V}$). Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'efficacité de la réaction de diazotation est meilleure dans HCl 0,5 M. Ces variations de comportement en présence ou en absence de HCl en solution, suggèrent que des espèces chimiques différentes participent au greffage selon que la modification de surface procède par activation électrochimique ou par greffage spontané. Des études récentes concernant le mécanisme du greffage des surfaces carbonées par les sels de diazonium, montrent que différents intermédiaires réactionnels interviennent dans le processus de modification.^{9,13} Downard a rapporté que l'électrogreffage sur carbone s'effectuait en deux étapes : un premier processus, dépendant du potentiel, implique des espèces radicalaires produites au voisinage de l'électrode et un deuxième processus, indépendant du potentiel, conduit à une croissance plus lente du dépôt par réaction de la première couche greffée avec des intermédiaires non-radicalaires produits en solution par dédiazotation hétérolytique du sel de diazonium.⁹ La formation de ces intermédiaires, de type carbocations, dépend directement de la stabilité du sel de diazonium et est étroitement liée aux conditions en solution. En absence d'activation électrochimique, certains auteurs remettent même en cause la nature radicalaire du greffage et mettent en évidence la complexité et la particularité du greffage spontané.^{5,14} Par exemple, lorsque le sel de diazonium est solubilisé dans l'eau, Pickup et Compton montrent que le taux de greffage obtenu sur poudre de carbone est plus important sans ajout d'acide qu'en présence d'un acide

fort.^{8,11} La plus grande concentration de molécules en surface est attribuée à l'instabilité des sels de diazonium dans l'eau à pH neutre.

Dans ces études, le suivi du potentiel d'abandon donne une indication précieuse sur l'évolution du niveau de Fermi des électrons dans le matériau au cours de la modification spontanée, ce qui permet d'apprécier le caractère réducteur du carbone. Ainsi, nous avons reproduit ces expériences dans le cas d'une électrode de carbone vitreux plongée dans une solution aqueuse contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique avec 3 équivalents de nitrite de sodium en présence et en absence de HCl, pour vérifier si le carbone pouvait induire spontanément la réduction du sel de diazonium sans qu'un potentiel soit appliqué (Figure 3a). En effet, certaines études suggèrent que le carbone se comporte comme un donneur d'électrons π .⁷ Dans ce cas, puisque le circuit extérieur est ouvert, le matériau carboné se charge positivement au cours de la réduction spontanée des sels de diazonium et son potentiel d'abandon augmente jusqu'à devenir supérieur au potentiel de réduction du sel de diazonium, stoppant rapidement la modification de la surface. Cette expérience a été complétée par le suivi des variations du pH de la solution aqueuse lorsque le sel de diazonium est produit *in situ* en absence de HCl (Figure 3b). Le suivi du potentiel de l'électrode à circuit ouvert et les variations du pH de la solution aqueuse sont enregistrés pendant une heure, immédiatement après addition du nitrite de sodium.

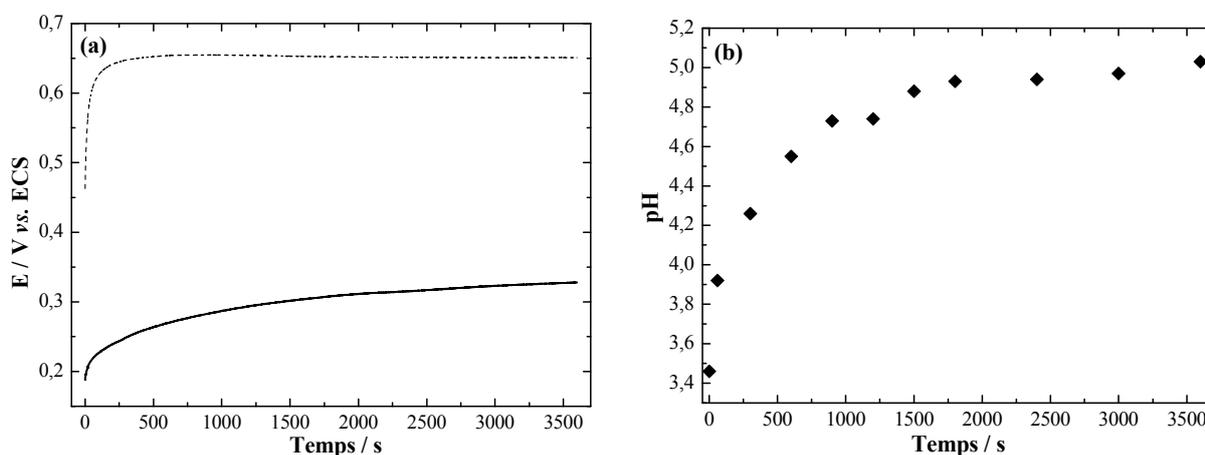


Figure 3 : (a) Suivi des variations du potentiel d'abandon d'une électrode de carbone vitreux plongée dans H₂O + LiClO₄ 0,1 M (courbe en trait plein) ou dans HCl 0,5 M (courbe en pointillés) en présence de 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique. (b) Variations du pH de la solution H₂O + LiClO₄ 0,1 M contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique. Dans tous les cas, 3 équivalents de NaNO₂ sont ajoutés à t = 0.

En présence de HCl, le potentiel d'abandon d'une électrode de carbone fraîchement polie est de 0,45 V vs. ECS à t = 0 et augmente rapidement pour se stabiliser à 0,65 V vs. ECS

au bout d'une centaine de secondes. En absence de HCl, le potentiel d'abandon varie de 0,18 à 0,3 V vs. ECS au cours des 1500 premières secondes. Dans le même temps, le pH de la solution augmente de 3,4 à 5 à mesure que la solution prend une coloration légèrement rouge.

En présence de HCl, le potentiel de l'électrode à circuit ouvert, mesuré immédiatement après addition du nitrite de sodium, est beaucoup plus élevé que le potentiel de seuil de réduction du sel de diazonium, situé approximativement vers - 0,1V vs. ECS sur la Figure 1a. En revanche, en absence d'acide, le potentiel à circuit ouvert mesuré à $t = 0$ correspond exactement au potentiel de seuil de réduction du sel de diazonium dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M (situé vers 0,2 V vs. ECS sur la Figure 1b). Lorsque le sel de diazonium est produit en milieu acide, le potentiel d'abandon de l'électrode est beaucoup trop élevé pour que le carbone vitreux puisse réduire spontanément le sel de diazonium. En outre, le sel de diazonium est stable en milieu acide et par conséquent, la formation d'espèces radicalaires et/ou de produit de dédiazotation hétérolytique n'est pas favorisée dans ces conditions. En revanche, lorsque le sel de diazonium est produit dans l'eau, sans addition d'acide fort, le potentiel d'abandon de l'électrode est suffisamment bas pour permettre la réduction des sels de diazonium en solution et l'augmentation rapide du pH favorise la décomposition du sel de diazonium en solution. Dans ce cas, il est possible d'observer une augmentation progressive du potentiel de l'électrode en circuit ouvert sur un temps relativement long.

Il est intéressant de comparer ces résultats aux comportements des électrodes de carbone modifiées spontanément et étudiées dans $\text{H}_2\text{O} + \text{LiClO}_4$ 0,1 M en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (Figures 2b et d). Aucun effet bloquant n'a été observé sur l'électrode de carbone modifiée spontanément dans HCl 0,5 M, tandis qu'un blocage partiel du transfert électronique à la surface de l'électrode est obtenu après modification spontanée du carbone en absence de HCl. Cette première étude de l'effet de l'acidité du milieu sur la production et le greffage spontané du sel de para-sulfobenzènediazonium suggère que les conditions en solution sont déterminantes. Le greffage spontané du carbone est plus efficace en absence d'acide fort. Bien que le mécanisme précis du greffage spontané sur carbone fasse encore l'objet de discussions,⁶ la stabilité du sel de diazonium en solution semble avoir un impact direct sur l'efficacité du greffage.⁹ Lorsque la réaction de diazotation en solution est assistée par l'acidité de la molécule, la conversion de l'amine initiale n'est pas complète et le sel de diazonium est produit dans une solution faiblement acide. L'obtention d'un mélange complexe en solution et/ou l'instabilité du sel de diazonium dans ces conditions de pH semblent favoriser le greffage. Il est à présent utile d'étudier la réaction de diazotation de

l'acide para-aminobenzènesulfonique par des techniques qui permettent d'identifier les différentes espèces en solution et de suivre les changements de composition de la solution.

2.3. Suivi cinétique de la réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique catalysée par auto-protonation

Afin de mieux comprendre l'origine des changements observés en solution lorsque la réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique dans l'eau est promue seulement par l'acidité de la molécule, des études par spectrométrie UV-visible (Figure 4) et par spectrométrie RMN du proton (Figure 5) ont été effectuées.

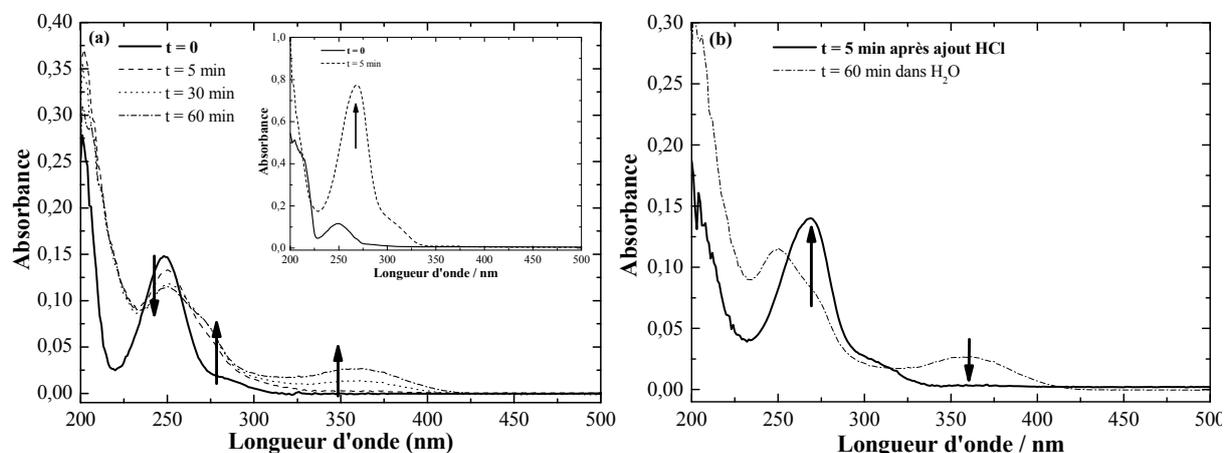


Figure 4 : (a) Spectres UV-visible d'une solution H₂O contenant 50 μ M d'acide 4-aminobenzènesulfonique avant (courbe en trait plein) et après (courbes en pointillés) ajout de 3 équivalents de NaNO₂. La figure en insert montre les spectres UV-visible d'une solution HCl 0,5 M + 50 μ M d'acide 4-aminobenzènesulfonique avant (courbe en trait plein) et après (courbes en pointillés) ajout de 3 équivalents de NaNO₂. (b) Spectres UV-visible obtenus avant (courbe en pointillés) et après (courbe en trait plein) addition de HCl dans une solution H₂O + 50 μ M d'acide 4-aminobenzènesulfonique préparée depuis 1 heure.

Avant addition de nitrite de sodium dans l'eau contenant 5 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique, le spectre UV-visible de la solution, présenté en trait plein à la Figure 4a, montre une vague à 250 nm. 5 minutes après ajout de 3 équivalents de nitrite de sodium, un pic localisé à 270 nm émerge et la vague à 250 nm, attribuée au composé aminé de départ, diminue progressivement sans toutefois disparaître totalement, en accord avec la diazotation incomplète de l'amine. Enfin, l'apparition d'une large bande d'absorption centrée à 358 nm correspond à l'apparition d'une coloration légèrement rouge en solution. Lorsque la diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique est réalisée dans HCl, le spectre UV-

visible présenté en insert sur la Figure 4a montre un pic à 268 nm qui reste stable pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, la réaction de diazotation est totale, en accord avec la disparition du pic à 250 nm et le pic à 268 nm peut donc être attribué au sel de diazonium généré *in situ*. Par ailleurs, l'absence d'une vague à 358 nm lorsque l'acide para-aminobenzènesulfonique est diazoté dans HCl 0,5 M, permet de conclure que cette bande d'absorption ne correspond pas à la formation de produits résultants d'une dégradation du sel de diazonium. La bande d'absorption à 358 nm est observée uniquement dans l'eau, en l'absence d'un acide fort et apparaît après plusieurs minutes de réaction, conjointement à la disparition progressive de l'amine et à la formation du sel de diazonium. Cette vague peut donc être attribuée à la formation d'un produit de couplage entre le sel de diazonium et l'amine de départ n'ayant pas réagi.¹⁵ En l'absence de HCl, nous avons vu que le pH de la solution se stabilise rapidement à 5 (Figure 3b) et dans ces conditions, la formation du triazène par réaction de l'amine non protonée avec le sel de diazonium peut être suspectée. En revanche, en milieux très acides, la formation du triazène n'est pas observée car l'amine de départ est entièrement sous forme protonée.¹⁵ Les triazènes sont d'ailleurs souvent utilisés en synthèse pour protéger les sels de diazonium et une réaction d'acidolyse est effectuée pour régénérer l'amine et le sel de diazonium de départ.¹⁶ Afin de vérifier cette hypothèse, un excès de HCl est introduit dans la cellule d'analyse 1 heure après la réaction de diazotation dans l'eau en absence d'acide. Le spectre UV-visible obtenu est montré à la Figure 4b. Immédiatement après addition de 1 mL de HCl 1 M, la solution redevient incolore et la bande d'absorption à 358 nm disparaît, tandis qu'un pic intense à 270 nm émerge, en accord avec la déprotection du sel de diazonium par acidolyse du triazène correspondant.

Afin d'identifier avec certitude la formation d'un produit de couplage entre l'amine de départ et le sel diazonium produit *in situ*, la réaction de diazotation est étudiée par RMN du proton. La réaction est effectuée dans un tube RMN contenant 0,75 mL d'eau deutérée et 1 mg d'acide para-aminobenzènesulfonique. Des spectres RMN du proton sont régulièrement enregistrés pendant trois heures après addition de 3 équivalents de nitrite de sodium (Figure 5a). Avant introduction de nitrite de sodium, deux doublets d'égales intensités situés à 7,45 et 7,90 ppm sont obtenus et correspondent à l'acide para-aminobenzènesulfonique. 5 minutes après addition de 1 mg de nitrite de sodium, les doublets de l'amine sont déplacés à 6,87 et 7,58 ppm en raison de l'augmentation rapide du pH, et deux nouveaux doublets apparaissent à 8,29 et 8,72 ppm, attribuables aux protons aromatiques des cations parasulfobenzènediazonium générés *in situ*. Quelques minutes après l'addition du nitrite de sodium, la concentration en sel de diazonium se stabilise et reste constante, tandis que

l'intensité des doublets correspondants à l'amine diminue progressivement avec l'apparition concomitante de deux doublets situés à 7,62 et 7,84 ppm qui peuvent être attribués, d'après la littérature, au composé triazène produit par couplage du sel de diazonium avec l'acide para-aminobenzènesulfonique initial.^{15,17} Au cours des trois premières heures qui suivent l'introduction du nitrite de sodium dans le tube RMN, la concentration en sel de diazonium reste stable, tandis que l'amine est presque totalement consommée pour produire le composé triazène correspondant. La diazotation incomplète de l'acide para-aminobenzènesulfonique en absence d'acide fort extérieur, s'accompagne donc de la formation d'un produit de couplage et un mélange de produits est obtenu, contenant à la fois le sel de diazonium, l'amine de départ et le triazène. L'intégration des doublets attribués aux différents constituants de la solution reflète leurs abondances relatives, tandis que la variation dans le temps des nombres d'intégration permet de suivre l'évolution de la composition du milieu. La Figure 5b montre l'évolution des nombres d'intégration des doublets à 6,87 ; 8,29 et 7,84 ppm qui reflètent les abondances relatives en solution de l'amine, du sel de diazonium et du triazène, respectivement. La réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique est également réalisée dans un plus grand volume d'eau (10 mL) contenant 1 mM de l'amine, afin de suivre les variations du pH de la solution sur la même période de temps après addition de 3 équivalents de nitrite de sodium. Les variations du pH sont reportées à titre indicatif sur la Figure 5b.

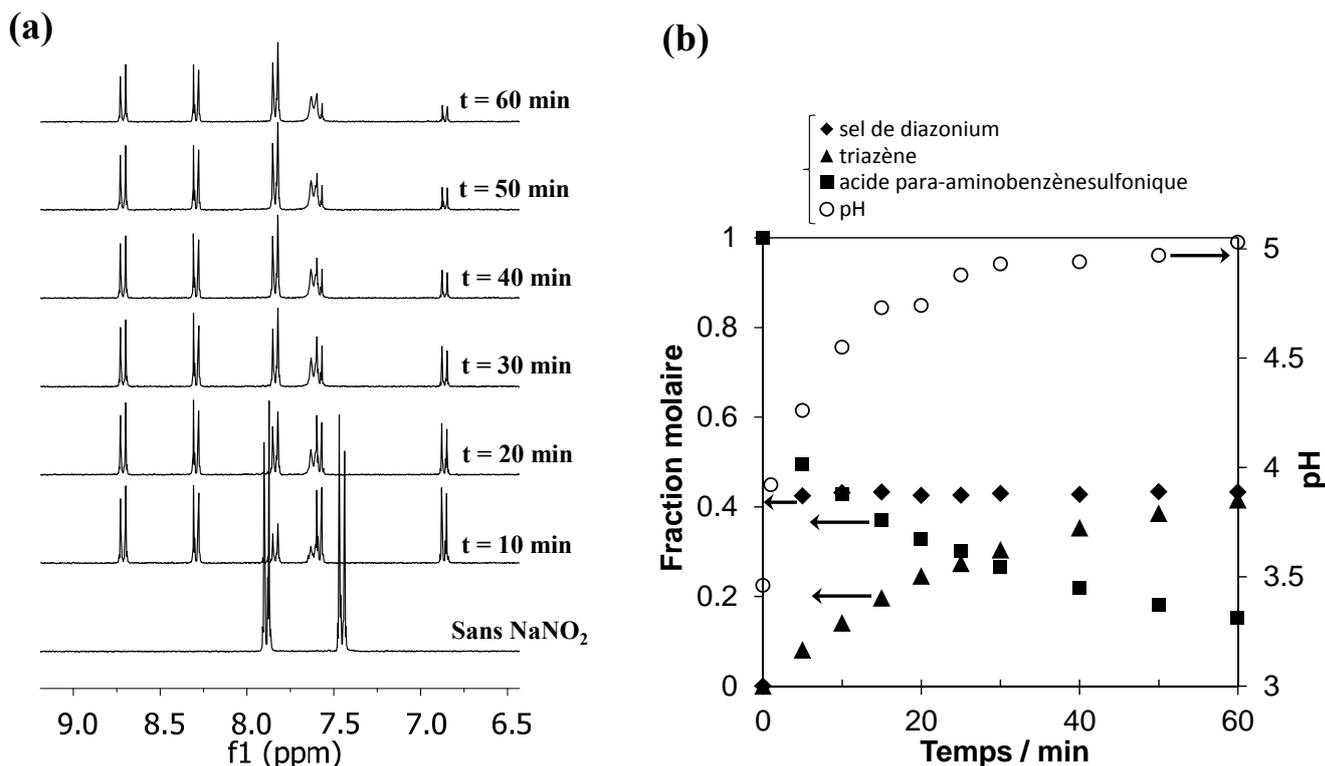


Figure 5 : (a) Spectres RMN ¹H enregistrés au cours du temps après ajout de 3 équivalents de NaNO₂ dans D₂O contenant l'acide para-aminobenzènesulfonique. (b) Evolution de la composition de la solution déduite de l'intégration des doublets à 6,87 ; 8,29 et 7,84 ppm. Les variations du pH d'une solution 1 mM d'acide para-aminobenzènesulfonique dans H₂O après ajout de 3 équivalents de NaNO₂ sont superposées.

Il est à noter que les doublets de l'amine et du sel de diazonium correspondent chacun à deux protons, tandis que le doublet attribué au triazène correspond à quatre protons, si on admet que le triazène subit un rapide changement de configuration par tautomérisation.^{16,18} La Figure 5b indique que 42 % de l'acide para-aminobenzènesulfonique sont rapidement diazotés. Après 5 minutes de réaction, la concentration en sel de diazonium reste constante, mais l'amine de départ continue à être consommée pour donner le triazène par réaction avec le sel de diazonium généré *in situ*. Dans ce cas, un équilibre complexe entre le sel de diazonium, le triazène et l'amine initiale est obtenu, en relation étroite avec le pH de la solution qui est contrôlé par l'acidité du substituant acide organique présent en para de l'amine initiale. En effet, lorsque la réaction de diazotation est induite par l'acidité de la molécule, la formation *in situ* du sel de diazonium est limitée par l'apport d'un seul proton et le pKa de l'acide organique aminobenzène contrôle l'avancement de la réaction. Afin de mieux comprendre l'effet de l'acidité du substituant acide organique sur la formation et la stabilité des espèces produites lors de la réaction de diazotation catalysée par auto-

de 3 équivalents de nitrite de sodium. Les variations du pH sont reportées à titre indicatif sur les Figures 6b et 6d.

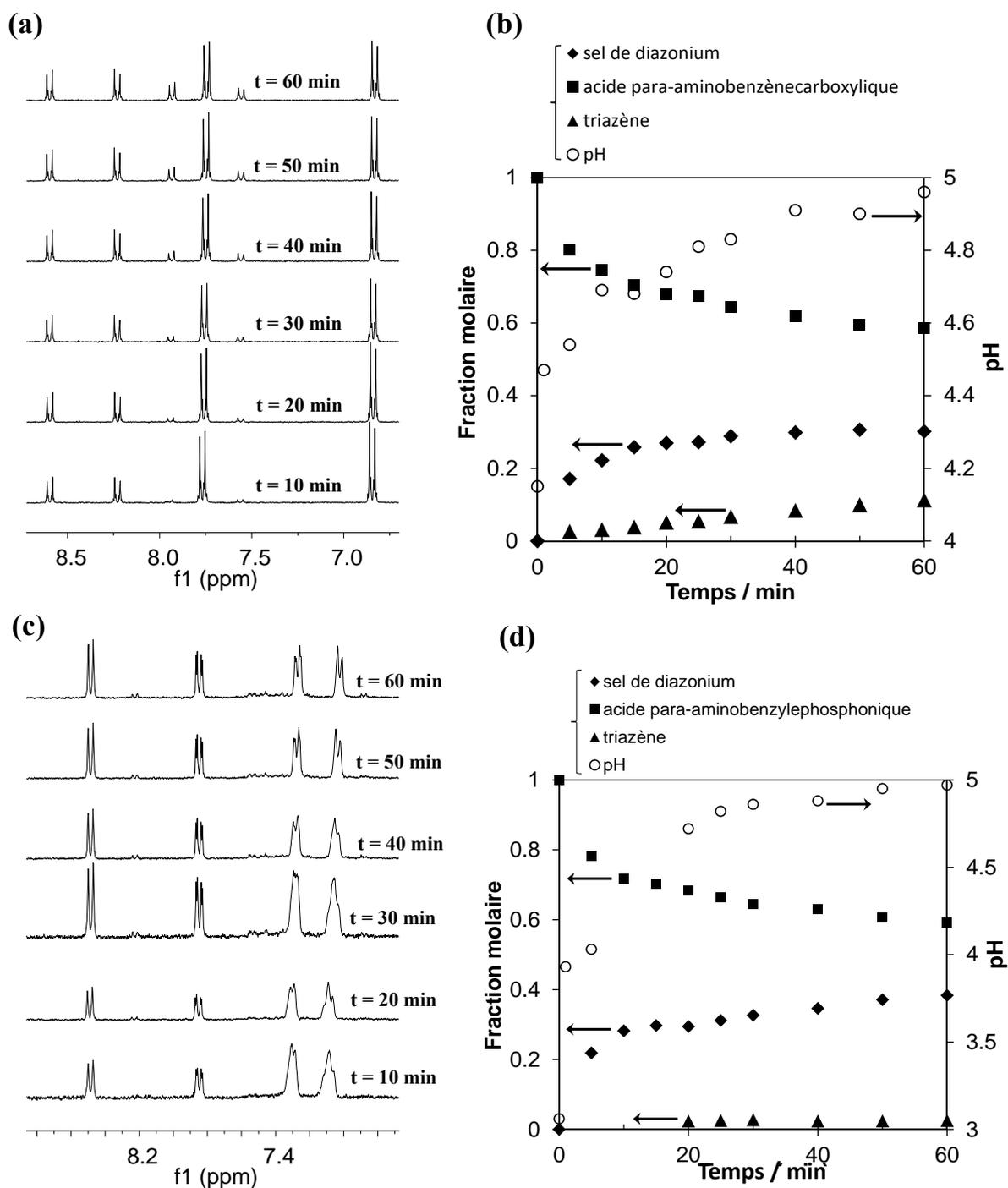


Figure 6 : Spectres RMN ¹H de l'acide para-aminobenzènegarboxylique (a) et de l'acide para-aminobenzylephosphonique (c) après ajout de 3 équivalents de NaNO₂ dans D₂O. Les figures (b) et (d) montrent l'évolution de la composition de la solution déduite des spectres RMN ¹H pour ABCA (b) et ABPA (d), respectivement. Les variations du pH après addition de 3 équivalents de NaNO₂ dans H₂O contenant 1 mM de ABCA (b) et de ABPA (c), sont superposées.

Pour les deux dérivés ABCA et ABPA, une évolution similaire des spectres RMN du proton est obtenue. Sur le spectre RMN enregistré 10 min après addition du nitrite de sodium, les deux doublets situés à 6,84 et 7,75 ppm sont attribuables à l'acide para-aminobenzèncarboxylique initial (Figure 6a) et ceux à 7,03 et 7,27 ppm correspondent aux protons aromatiques de l'acide para-aminobenzylphosphonique (Figure 6c). Dans les deux cas, l'amine de départ est rapidement convertie en sel de diazonium, comme le montre l'apparition de nouveaux doublets à 8,24 et 8,61 ppm pour ABCA et 7,83 et 8,45 ppm pour le dérivé ABPA. Lorsque la réaction de diazotation est induite par le groupement acide carboxylique, la concentration en sel de diazonium se stabilise après 20 minutes de réaction, correspondant à la diazotation de 30 % de l'amine de départ (Figure 6b). Au-delà, la concentration en amine continue lentement à diminuer, tandis que deux nouveaux doublets émergent à 7,56 et 7,94 ppm, correspondant à la formation du triazène.¹⁹ Après une heure de réaction, la solution contient approximativement 60 % d'amine, 30 % de sel diazonium et 10 % du triazène. En revanche, lorsque la diazotation est assistée par l'acide phosphonique, seules des traces du produit de couplage, attribué à l'apparition des doublets à 7,48 et 8,18 ppm, sont détectées après une heure de réaction et la solution contient principalement l'amine de départ et le sel de diazonium (Figure 6d).

L'étude comparative des trois dérivés acides organiques de l'aniline (ABSA, ABCA et ABPA) montre que leur réactivité est étroitement liée à la nature du substituent acide organique. L'impact du groupe acide en para sur la réaction de diazotation peut être discuté en terme de pKa. Lorsque la diazotation est promue par l'acidité seule de la molécule, la réaction est plus efficace si l'amine initiale est plus acide, en accord avec les valeurs de pKa trouvées pour ABSA (pKa₁ = 1,5 et pKa₂ = 3,24), pour ABCA (pKa₁ = 2,2 et pKa₂ = 4,68) et pour ABPA (pKa₁ = 4,9 et pKa₂ = 7,55).^{20,21} Il est à noter que les valeurs de pKa₁ et pKa₂ pour l'acide para-aminobenzylphosphonique ne sont pas connues et ont été déterminées par titration dans l'eau avec une solution de soude. Les valeurs de pKa obtenues pour ABPA sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour l'acide para-aminobenzèncarboxylique.²² Ainsi, la réactivité des dérivés étudiés respecte l'ordre suivant : ABSA > ABCA > ABPA. Dans tous les cas, les solutions obtenues sont un mélange complexe du sel de diazonium, de l'amine de départ et du triazène correspondant, présents dans des proportions différentes selon la nature du substituant acide organique. Des études montrent que l'effet électronique du substituant en position para influe sur la stabilité du triazène en milieu acide : plus l'effet électro-attracteur du substituant est fort, plus le triazène correspondant est stable en solution.²³ Le pouvoir électro-attracteur d'un substituant peut être

estimé par la valeur de son coefficient de Hammet σ .²⁴ Plus la valeur de σ est grande et plus le substituant est électro-attracteur. Des valeurs de 0,43 et de 0,64 sont rapportées dans la littérature pour les groupes $-\text{COOH}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$.^{24,25} En revanche, la valeur de σ pour $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ n'est pas connue, mais un lien méthylène entre le groupe acide phosphonique et le noyau aromatique diminue considérablement l'effet électro-attracteur. Ces considérations permettent de mieux comprendre les différentes cinétiques de formation du triazène. Ainsi, le produit de couplage obtenu avec ABSA est plus stable que celui obtenu avec ABCA, lui-même plus stable que celui formé avec ABPA. Cette tendance est confirmée par l'analyse RMN de la composition des solutions, si l'on considère qu'une quantité importante de triazène est obtenue par diazotation de ABSA et que des traces du produit de couplage sont détectées lors de la diazotation de ABPA.

Ainsi, lorsque la réaction de diazotation est uniquement assistée par l'acidité du substituant acide, l'efficacité de la réaction est d'autant plus importante que l'acide est fort, tandis que la formation du produit de couplage entre l'amine et le sel de diazonium généré *in situ* est favorisée par un effet électro-attracteur du substituant. Dans tous les cas, un mélange complexe est obtenu et nous allons à présent étudier l'efficacité du greffage dans ces conditions.

3. Greffage spontané par auto-protonation sur poudre de carbone activé

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude de la réaction de diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique a montré que les conditions en solution affectaient directement la réaction, conduisant au sel de diazonium en milieu acide ou à un mélange complexe de l'amine initiale, du sel de diazonium et du triazène, dans l'eau. Nous allons à présent étudier l'effet de l'acidité sur le greffage spontané des dérivés aminobenzènes ABCA, ABSA et ABPA sur le carbone activé Norit S-50 (NS). Pour cela, des poudres de carbone sont modifiées par réaction dans l'eau avec un acide organique aminobenzène diazoté *in situ* en présence ou en absence de HCl. Les produits carbonés résultants sont caractérisés par analyse élémentaire et par spectrométrie photoélectronique X (XPS), afin de déterminer la composition des matériaux en azote et en soufre et de caractériser la modification chimique des surfaces au cours des différents traitements. Dans un premier temps, des poudres de carbones modifiées avec le sel de diazonium de l'acide para-aminobenzènesulfonique généré

in situ ou synthétisé, sont étudiées. Les matériaux composites obtenus à partir des dérivés acide carboxylique et acide phosphonique sont considérés dans un deuxième temps.

3.1. Etude du greffage spontané de l'acide sulfanilique sur un carbone activé

Le Tableau 2 résume les conditions expérimentales pour la préparation des poudres de carbone modifiées à partir de l'acide para-aminobenzènesulfonique. Quatre poudres de carbone modifiées sont préparées par réaction du carbone activé Norit (NS) avec l'acide para-aminobenzènesulfonique diazoté *in situ* dans l'eau (NS-ABSA_{H2O}) ou dans une solution HCl (NS-ABSA_{HCl}) et avec le sel de sulfobenzènediazonium solubilisé dans l'eau (NS-SBD_{H2O}) ou dans une solution HCl (NS-SBD_{HCl}).

Poudres	Eq. para-ABSA	Eq. para-SBD	Eq. NaNO ₂	V _{HCl} (mL)
NS	-	-	-	-
NS-ABSA _{H2O}	0,2	-	0,6	-
NS-ABSA _{HCl}	0,2	-	0,6	2
NS-SBD _{H2O}	-	0,2	-	-
NS-SBD _{HCl}	-	0,2	-	2

Tableau 2 : Conditions de greffage des poudres de carbone modifiées.

Dans chaque cas, 200 mg de carbone Norit sont mis en suspension dans 30 mL d'eau, puis la solution est homogénéisée par sonication pendant 30 minutes. Pour la préparation des poudres de carbone modifiées spontanément à partir de l'acide para-aminobenzènesulfonique diazoté *in situ*, 0,2 et 0,6 équivalent (molaires) par rapport au carbone, du dérivé aminobenzène et de nitrite de sodium, respectivement, sont ajoutés ensemble, sous agitation, à la suspension aqueuse (pour la préparation de NS-ABSA_{H2O}) ou 5 min après l'addition de 2 mL de HCl concentré à 37 % (pour la préparation de NS-ABSA_{HCl}). Pour la préparation des matériaux composites obtenus par modification spontanée du carbone Norit par les cations sulfobenzènediazonium préalablement synthétisés, 0,2 équivalent par rapport au carbone, du sel de diazonium sont ajoutés à la suspension aqueuse (pour la préparation de NS-SBD_{H2O}) ou 5 min après l'addition de 2 mL de HCl concentré à 37 % (pour la préparation de NS-SBD_{HCl}).

Après 24 heures de réaction à température ambiante et sous agitation, les suspensions de carbone sont filtrées sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 µm de porosité commercialisée par Sartorius Stedim. Les poudres sont ensuite rincées successivement avec

100 mL d'eau ultra-pure, 100 mL de diméthylformamide (DMF), 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone, avant d'être séchées au four à 80 °C pendant toute une nuit.

Pour la préparation des poudres NS-SBD_{H2O} et NS-SBD_{HCl}, le sel de chlorure de para-sulfobenzènediazonium est synthétisé par diazotation de 1 g d'acide para-aminobenzènesulfonique dans 25 mL d'une solution HCl 1 M par action du nitrite de sodium (478 mg, soit 1,2 équivalent de NaNO₂). Après une heure sous agitation à 2 °C, un précipité est obtenu et la solution est filtrée sur Büchner. Le résidu solide est rincé avec 50 mL d'eau froide, puis séché pendant 24 heures à température ambiante. On note que le solide blanc de chlorure de sulfobenzènediazonium obtenu est très explosif et doit être manipulé avec précaution.

Les poudres de carbones sont ensuite étudiées par analyse chimique élémentaire du soufre et de l'azote. Le Tableau 3 montre que tous les produits carbonés contiennent de l'azote et du soufre, comparé au carbone Norit non-modifié qui ne contient aucune trace de ces éléments. Par conséquent, les quantités d'azote et de soufre dosées ne proviennent que des molécules introduites au cours de la modification chimique du carbone. Par ailleurs, le soufre est un élément sonde de choix pour quantifier le greffage, car quelle que soit la manière dont les molécules sont introduites en surface, chaque motif apporte un atome de soufre, tandis que seules les molécules liées au carbone par l'amine ou le groupement diazo contribuent à augmenter la teneur en azote. Il est à noter que la présence d'azote peut également correspondre à l'utilisation de nitrite de sodium comme agent de diazotation.

Poudres	% N	% S
NS	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
NS-ABSA _{H2O}	1,4 ± 0,1	5,6 ± 0,2
NS-ABSA _{HCl}	0,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2
NS-SBD _{H2O}	0,5 ± 0,1	4,9 ± 0,1
NS-SBD _{HCl}	0,7 ± 0,1	5,6 ± 0,1

Tableau 3 : Teneurs en azote et en soufre pour le carbone Norit (NS) non-modifié et les matériaux composites préparés.

L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

Pour les carbones modifiés NS-SBD_{H2O} et NS-SBD_{HCl}, un taux de soufre supérieur est déterminé lorsque le sel de diazonium est utilisé en présence de HCl. Ce résultat est en contradiction avec les travaux publiés indépendamment par Pickup et Compton, qui montrent

que la concentration en molécules à la surface des carbones activés est plus importante lorsque les sels de diazonium sont utilisés dans l'eau, du fait de leur plus grande instabilité.^{8,11} La plus forte teneur en soufre pour le produit NS-SBD_{HCl} peut s'expliquer, pour une part, par l'attaque électrophile du sel de diazonium sur le carbone qui conduit à la formation d'un pont azo, en accord avec un pourcentage massique en azote plus important, comparé à NS-SBD_{H₂O}. A l'inverse, pour les matériaux composites NS-ABSA_{H₂O} et NS-ABSA_{HCl}, préparés à partir de l'acide para-aminobenzènesulfonique diazoté *in situ*, le taux de soufre obtenu en absence de HCl est plus important, tandis que la présence de HCl gêne le greffage et conduit au taux de soufre le plus faible de la série des produits carbonés préparés. Ces résultats sont en accord avec le comportement observé à la section 2.2 de ce chapitre pour les électrodes de carbone vitreux modifiées dans les mêmes conditions et étudiées dans H₂O + LiClO₄ 0,1 M en présence de 5 mM du couple Fe(CN)₆^{3-/4-}. L'effet bloquant du greffage sur le transfert électronique a été observé seulement dans le cas d'une électrode de carbone vitreux modifiée spontanément en absence de HCl, comparé à la réponse d'une électrode modifiée dans HCl 0,5 M qui est superposable à celle d'une électrode de carbone polie (Figure 2). Il est intéressant de noter que la concentration massique en soufre pour NS-ABSA_{H₂O} est égale à celle déterminée pour NS-SBD_{HCl}, correspondant au taux de soufre le plus important de la série. En revanche, les carbones modifiés NS-ABSA_{H₂O} et NS-SBD_{HCl} se différencient par une teneur en azote qui varie d'un facteur 2. Une teneur en azote particulièrement élevée est obtenue lorsque la diazotation *in situ* de l'acide para-aminobenzènesulfonique est induite par l'acidité de la molécule et semble indiquer que, dans ces conditions, le mécanisme du greffage est différent, impliquant des intermédiaires azotés.

Ainsi, lorsque la diazotation est assistée par le substituant acide organique, la composition chimique du produit carboné résultant (NS-ABSA_{H₂O}) semble être le reflet de la composition chimique complexe de la solution. En conclusion de cette première section, deux questions se posent : (1) Est-ce que le sel de diazonium, l'amine de départ et le triazène présents en solution participent ensemble au greffage ? (2) Une coopération chimique peut-elle favoriser le greffage ? Pour répondre à ces questions, les poudres de carbone NS-ABSA_{H₂O} et NS-ABSA_{HCl} préparées à partir de l'acide para-aminobenzènesulfonique diazoté *in situ* en absence et en présence de HCl, sont étudiées par spectrométrie XPS afin de déterminer précisément la nature chimique de la surface des matériaux modifiés. La Figure 7 présente les spectres N 1s de l'azote pour NS-ABSA_{H₂O} et NS-ABSA_{HCl}, comparés à celui du carbone Norit non-modifié.

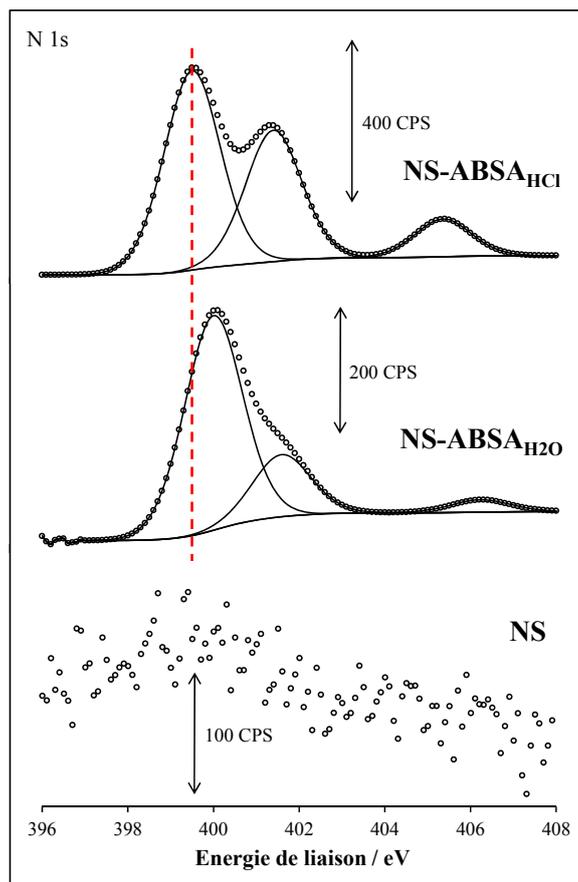


Figure 7 : Spectres XPS N 1s du carbone Norit (NS) non-modifié et des poudres NS-ABSA_{H2O} et NS-ABSA_{HCl}.

Comparé au carbone Norit de départ qui ne présente aucune composante de l'azote, les poudres de carbones modifiées montrent plusieurs pics dans un domaine d'énergie compris entre 398 et 408 eV. Les pics situés entre 405 et 407 eV correspondent aux groupements NO₂ provenant du nitrite de sodium utilisé comme agent de diazotation.¹⁰ Cette composante de l'azote est très souvent rapportée dans la littérature et donne un pic large, situé sur un domaine d'énergie qui peut varier de plusieurs électrons volts.¹⁰ On note que le pic d'émission N 1s vers 406 eV est exalté lorsque le sel de diazonium est généré *in situ* en présence de HCl, bien que cela ne soit pas clairement expliqué. Pour les matériaux carbonés NS-ABSA_{HCl} et NS-ABSA_{H2O}, un pic à 401,5 eV, dont l'intensité varie en fonction de l'acidité du milieu, est également observé et peut être attribué aux cations ammonium de l'acide para-aminobenzènesulfonique initial.¹⁰ Cette attribution est confortée par une augmentation de l'intensité du pic à 401,5 eV lorsque le sel de diazonium est produit *in situ* en milieu HCl et par une diminution lorsque la diazotation est effectuée dans l'eau, sans addition de HCl. Dans tous les cas, la présence de groupements ammonium suggère que la

diazotation de l'acide para-aminobenzènesulfonique initial est incomplète, que ce soit en absence ou en présence de HCl.

Enfin, un pic correspondant à la contribution la plus importante en azote et dont la position en énergie change selon l'acidité du milieu, domine à 399,4 eV pour NS-ABSA_{HCl} et à 400 eV pour NS-ABSA_{H2O}. Ce pic est attribué dans la littérature à la création de liaisons C-N et/ou à la formation de ponts azo entre la molécule et le substrat carboné.²⁶ La présence d'une contribution de l'azote au greffage par les sels de diazonium est souvent observée et s'explique par une dédiazotation incomplète du sel de diazonium qui peut alors se greffer par addition électrophile sur des sites riches en électrons à la surface du substrat.²⁶ Pour NS-ABSA_{H2O}, la réaction de diazotation dans l'eau, assistée par le substituant acide, est incomplète et conduit au mélange en solution de l'amine initiale, du sel de diazonium produit *in situ* et du triazène. Dans ces conditions, le pH de la solution se stabilise rapidement à 5 et la forme déprotonée de l'amine peut également contribuer au greffage par attaque nucléophile sur le carbone. Une différence en énergie de 0,6 eV entre les deux principales contributions de l'azote pour NS-ABSA_{HCl} et NS-ABSA_{H2O} suggère une interaction différente entre l'azote et le carbone selon la procédure de diazotation utilisée.

Bien que la contribution de l'azote au greffage soit encore mal comprise, la présence de groupements ammonium sur les spectres XPS de l'azote permet de suspecter l'existence d'une interaction ionique entre des molécules d'acide para-aminobenzènesulfonique présentes en solution sous forme zwitterionique et des groupes sulfonate attachés au carbone, comme cela a été récemment avancé par Baranton et Bélanger.¹⁰ Pour clarifier la nature de la liaison entre l'azote et le substrat, une étude XPS du soufre est particulièrement instructive. A la Figure 8, le spectre XPS S 2p du soufre pour NS-ABSA_{H2O} présente un signal complexe qui peut être déconvolué en deux paires de doublets situés à 167,6 et 168,7 eV d'une part, et à 168,5 et 169,7 eV d'autre part. La première série de doublet est attribuée aux contributions S 2p_{1/2} et S 2p_{3/2} des groupements sulfonate (SO₃⁻), en accord avec la présence d'un pic du sodium à 1070 eV sur le spectre large montré en insert sur la Figure 8, tandis que la deuxième série de doublet, observée aux plus hautes énergies, correspond à des atomes de soufre moins riches en électrons et peut être attribuée à des groupements acide sulfonique (SO₃H).²⁷ La présence de groupements sulfonate chargés négativement à la surface du carbone, combinée à l'existence d'un pic à 401,5 eV attribuable aux groupes ammonium (Figure 7), suggère une accumulation de molécules en surface par interaction électrostatique.

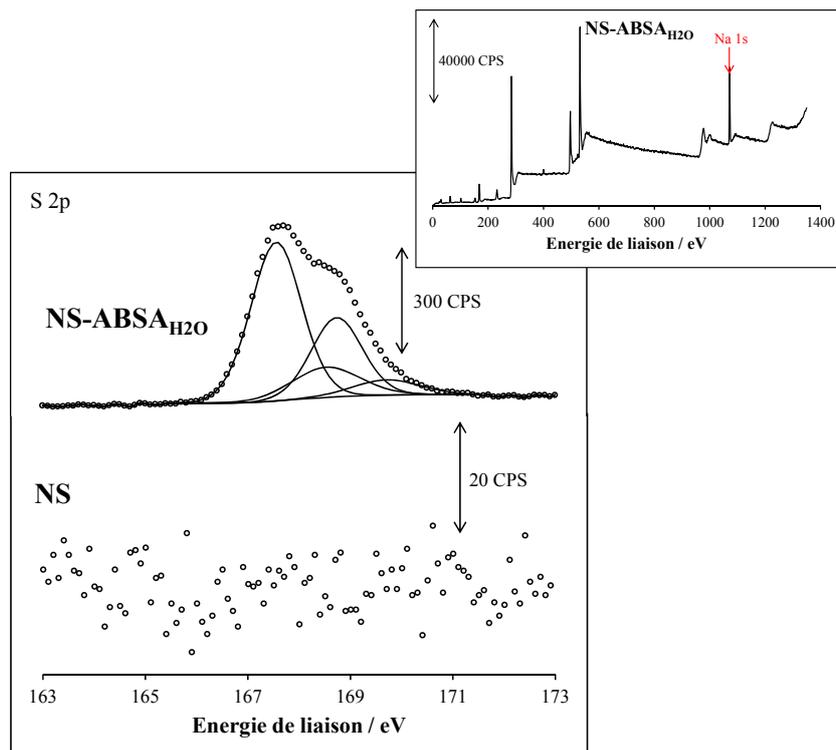


Figure 8 : Spectres XPS S 2p du carbone Norit (NS) non-modifié et de la poudre modifiée NS-ABSA_{H2O}. Le spectre large obtenu avec la poudre NS-ABSA_{H2O} est montré en insert.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, le produit carboné NS-ABSA_{H2O} a été étudié par spectrométrie XPS avant et après rinçage avec KOH 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-KOH) et HCl 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-HCl) pendant 30 minutes. La Figure 9 montre l'évolution du spectre XPS de l'azote avant et après les lavages en milieux acide et basique et le Tableau 4 indique les pourcentages atomiques en sodium, en azote et en soufre déterminés par XPS en fonction des différents traitements.

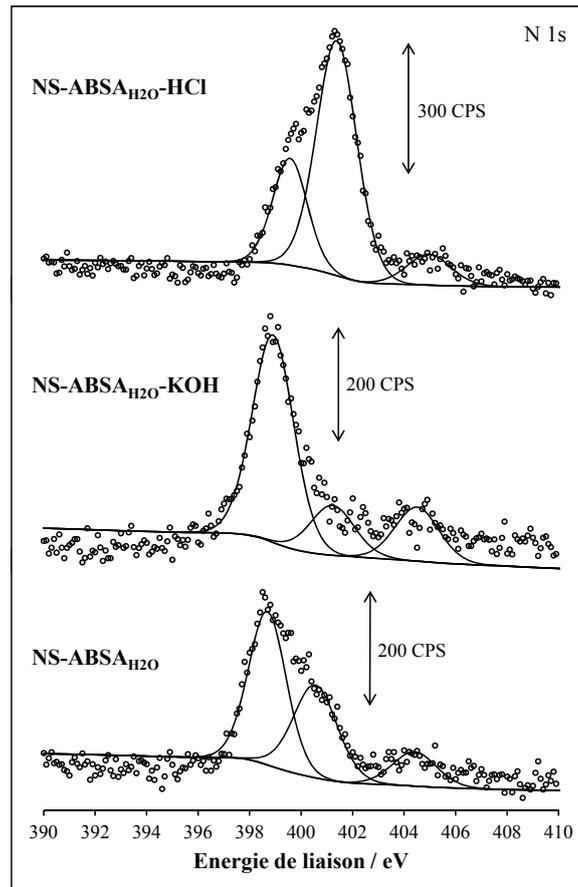


Figure 9 : Spectres XPS N 1s de la poudre de carbone modifiée NS-ABSA_{H2O} avant et après rinçage avec HCl 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-HCl) ou KOH 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-KOH).

La Figure 9 montre que l'intensité du pic à 401,5 eV, correspondant aux groupements ammonium, varie en fonction de la nature acide ou basique des lavages effectués. L'intensité du pic à 401,5 eV augmente lorsque le produit carboné NS-ABSA_{H2O} est rincé avec 100 mL d'une solution aqueuse HCl 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-HCl) et diminue fortement après rinçage avec 100 mL d'une solution aqueuse KOH 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-KOH). Dans le même temps, le Tableau 4 montre que le sodium présent dans la composition chimique de la couche greffée, est éliminé par rinçage en milieu acide ou basique. Ainsi la présence du sodium peut être attribuée à la formation de sel de sulfonate de sodium en surface. En revanche, le Tableau 4 montre que seul le rinçage en milieu basique s'accompagne d'une diminution combinée des taux de soufre et d'azote. Dans ce cas, la neutralisation des groupements ammonium s'accompagne de la perte d'une fraction de molécules retenues à la surface par interaction électrostatique avec les groupes sulfonate attachés au carbone, en accord avec la diminution très nette du pic à 401,5 eV attribué aux groupes ammonium. Au contraire, après rinçage avec HCl, l'élimination du sodium n'est pas accompagnée d'une diminution de la teneur en soufre et en azote, ce qui semble indiquer que les liaisons ioniques entre les groupements sulfonate et

ammonium sont préservées en milieu acide, comme cela a été observé par Baranton et Bélanger.¹⁰

Carbones modifiés	% Na	% N	% S
NS-ABSA _{H2O}	3,06	1,14	5,52
NS-ABSA _{H2O} -KOH	0,12	0,57	4,82
NS-ABSA _{H2O} -HCl	0,22	1,29	5,42

Tableau 4 : Composition chimique déterminée par XPS du carbone modifié NS-ABSA_{H2O} avant et après rinçage avec KOH 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-KOH) ou HCl 0,1 M (NS-ABSA_{H2O}-HCl).

Pour conclure cette étude, il semble que la diazotation *in situ* de l'acide para-aminobenzènesulfonique en absence d'acide fort extérieur, favorise la participation de plusieurs espèces chimiques (diazonium, amine, triazène) lors du greffage sur carbone et offre ainsi à la molécule la possibilité d'interagir avec le substrat de différentes manières pour conduire à la formation de liaisons covalentes C-C et C-N et/ou ioniques entre les groupes sulfonate et ammonium. Cette variété d'accroches semble maximiser le taux de greffage à la surface du carbone Norit, ce qui permet de valider l'objectif de départ de ce chapitre. En effet, comparé à la méthode de diazotation traditionnelle, cette première étude sur poudre de carbone met en évidence l'optimisation du taux de greffage effectué spontanément par diazotation catalysée par auto-protonation. Cette procédure moins contraignante pour le substrat de carbone, peut se généraliser à d'autres acides para-aminobenzène et présenter un intérêt pour l'amélioration du taux de greffage.

3.2. Généralisation de la procédure de greffage aux acides para-aminobenzèncarboxylique et para-aminobenzylphosphonique

Afin de généraliser la procédure de modification dans l'eau précédemment illustrée avec l'acide para-aminobenzènesulfonique, l'étude est étendue aux acides para-aminobenzèncarboxylique et para-aminobenzylphosphonique. Des poudres de carbone Norit sont modifiées en absence ou en présence de HCl, puis les matériaux obtenus sont caractérisés par analyse chimique élémentaire et par spectrométrie XPS. Cinq échantillons de carbone Norit modifié ont été préparés et le Tableau 5 résume les conditions de synthèse des produits carbonés.

Poudres	Eq. para-ABEt	Eq. para-ABCA	Eq. para-ABPA	Eq. NaNO ₂	V _{HCl} (mL)
NS-ABEt	0,2	-	-	0,6	-
NS-ABCA _{H2O}	-	0,2	-	0,6	-
NS-ABCA _{HCl}	-	0,2	-	0,6	2
NS-ABPA _{H2O}	-	-	0,2	0,6	-
NS-ABPA _{HCl}	-	-	0,2	0,6	2

Tableau 5 : Conditions de greffage des poudres de carbone modifiées.

Pour chaque échantillon, 200 mg de carbone Norit sont dispersés dans 50 mL d'eau ultra-pure par sonication pendant 30 minutes. 0,2 équivalent (molaires) de l'acide organique para-aminobenzène et 0,6 équivalent de nitrite de sodium (690 mg) par rapport au carbone sont ensuite ajoutés à la suspension. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les solutions sont filtrées, rincées et séchées selon les mêmes protocoles que pour les poudres modifiées avec l'acide para-aminobenzènesulfonique. Cette procédure est appliquée à la préparation des produits carbonés NS-ABCA_{H2O} (obtenu par addition de 457 mg d'acide para-aminobenzèncarboxylique) et NS-ABPA_{H2O} (obtenu par addition de 623 mg d'acide para-aminobenzylphosphonique). Une expérience de contrôle consiste à faire réagir le carbone Norit dans les mêmes conditions avec 550 mg d'éthyl para-aminobenzoate où le substituant acide est protégé, afin de démontrer la participation du substituant acide en comparant le produit carboné NS-ABEt obtenu avec le produit NS-ABCA_{H2O}. Afin d'étudier l'impact des conditions en solution sur le greffage, la préparation des produits NS-ABCA_{H2O} et NS-ABPA_{H2O} est doublée par la synthèse de deux autres poudres de carbone Norit modifiées selon la même procédure, mais avec l'ajout supplémentaire de 2 mL de HCl concentré à 37 % (massique). Les matériaux composites NS-ABCA_{HCl} et NS-ABPA_{HCl} sont ainsi obtenus. Les pourcentages massiques en azote et en oxygène déterminés par analyse élémentaire pour l'ensemble des produits carbonés préparés sont présentés dans le Tableau 6.

Poudres	% O	% N
NS	1,5 ± 0,1	0,0 ± 0,1
NS-ABEt	2,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
NS-ABCA _{H2O}	9,3 ± 0,3	2,2 ± 0,1
NS-ABCA _{HCl}	11,8 ± 0,2	1,1 ± 0,1
NS-ABPA _{H2O}	11,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
NS-ABPA _{HCl}	10,8 ± 0,5	1,0 ± 0,1

Tableau 6 : Teneurs en oxygène et en azote pour le carbone Norit (NS) non-modifié et pour les poudres modifiées.

L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

Pour le carbone Norit non-modifié, on note l'absence d'azote et un taux d'oxygène résiduel, correspondant aux fonctionnalités oxygénées de surface naturellement présentes dans les carbones activés. Pour le produit NS-ABEt, des teneurs en oxygène et en azote très proches de celles déterminées pour le carbone Norit de départ, sont obtenues. Cet échantillon témoin prouve que le greffage dans l'eau en absence de HCl, n'est pas efficace lorsque le substituant acide organique est protégé. Comparé au taux d'oxygène élevé déterminé pour NS-ABCA_{H2O} préparé dans les mêmes conditions, ce résultat montre que la présence du substituant acide COOH est nécessaire pour que le greffage ait lieu, en accord avec la participation du substituant acide à la réaction de diazotation de l'amine initiale. Les taux résiduels en azote et en oxygène pour NS-ABEt peuvent provenir de l'attaque directe de l'amine sur le carbone et/ou à un greffage non spécifique par adsorption. A l'inverse, les pourcentages massiques élevés obtenus avec le groupe COOH permettent d'exclure une contribution importante de l'amine et/ou de l'adsorption au greffage sur carbone. De plus, lorsque l'on compare les compositions chimiques des matériaux carbonés NS-ABCA_{H2O} et NS-ABCA_{HCl}, des teneurs plus importantes en azote mais plus faibles en oxygène sont obtenues en absence de HCl. Un taux d'azote anormalement élevé pour NS-ABCA_{H2O} peut s'expliquer par l'accumulation supplémentaire de molécules à la surface du carbone par formation d'interactions électrostatiques, comme cela a été suspecté pour l'acide para-aminobenzènesulfonique, ou par la formation de liens amides avec les groupes COOH des molécules greffées sur le carbone, même si une telle réaction de couplage peptidique semble difficile en l'absence d'agent de couplage.

Dans le cas des produits carbonés préparés à partir de l'acide para-aminobenzylphosphonique (NS-ABPA_{H2O} et NS-ABPA_{HCl}), des teneurs importantes en azote

et en oxygène sont obtenues, sans qu'il soit possible de mettre clairement en évidence un effet de l'acidité de la solution sur le greffage. Dans tous les cas, les pourcentages massiques en oxygène déterminés par analyse élémentaire permettent de confirmer le greffage des dérivés acides organiques diazotés *in situ* en absence d'un acide fort extérieur, et des taux de greffage massique de 44 % pour l'acide para-aminobenzènesulfonique, 34 % pour l'acide para-aminobenzylphosphonique et 30 % pour l'acide para-aminobenzèncarboxylique sont obtenus.

Toutefois, l'analyse élémentaire des carbones modifiés ne donne qu'une composition chimique moyenne des échantillons, sans permettre une analyse fine de la structure chimique de la couche modifiée en surface. Pour compléter les analyses chimiques élémentaires et afin de mieux comprendre la nature du greffage, des études XPS ont été effectuées sur les poudres de carbone modifiées à partir des acides para-aminobenzylphosphonique et para-aminobenzèncarboxylique. Seuls les spectres XPS du carbone obtenus avec les poudres modifiées dans l'eau, sans ajout d'acide fort supplémentaire, sont présentés sur la Figure 10 car les différentes composantes C 1s des spectres XPS du carbone, proches en énergie, montrent des variations très faibles en absence ou en présence de HCl.

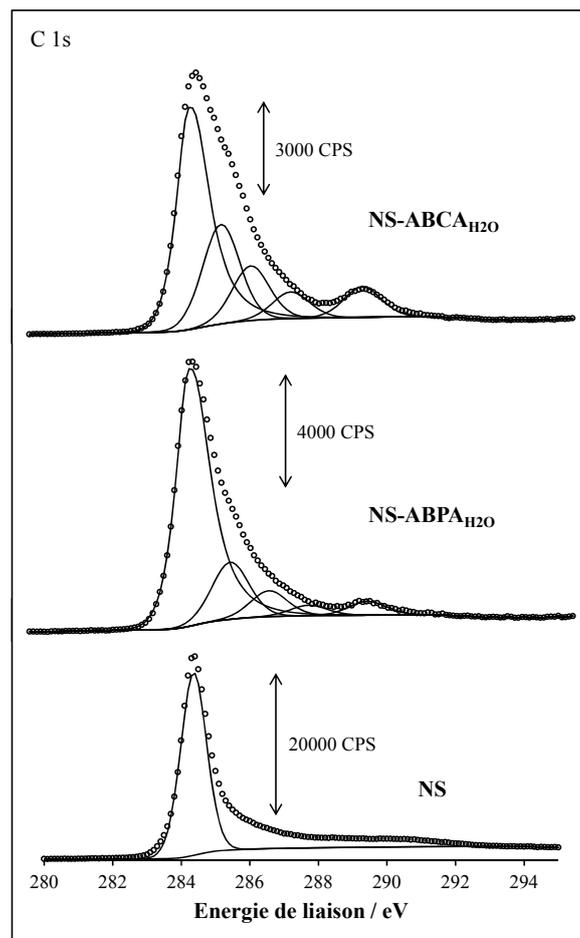


Figure 10 : Spectres XPS C 1s du carbone Norit (NS) non-modifié et des poudres de carbone modifiées dans l'eau NS-ABCA_{H2O} et NS-ABPA_{H2O}.

Sur les spectres C 1s, le pic le plus intense à 284,4 eV est attribué aux liaisons C-C sp^2 et aux liaisons C-H de la structure du carbone Norit. Ce pic principal se prolonge, vers les hautes énergies, par des pics d'émission plus faibles qui correspondent à des atomes de carbone déficients en densité électronique. Le signal XPS résultant peut être déconvolué en plusieurs composantes qui sont caractéristiques de l'environnement chimique de l'élément étudié. Les pics d'émission centrés vers 285 eV (285,5 et 285,3 eV pour les poudres NS-ABPA_{H2O} et NS-ABCA_{H2O}, respectivement) peuvent être attribués à la formation de carbones hybridés sp^3 au cours du processus de greffage ou au carbone aliphatique présent dans le groupement acide benzylphosphonique pour la poudre NS-ABPA_{H2O}. Par ailleurs, les énergies de liaison à 286 eV (286,6 et 286,1 eV pour les poudres NS-ABPA_{H2O} et NS-ABCA_{H2O}, respectivement) représentent les contributions oxygénées C-O et C=O. Pour le carbone Norit modifié à partir de l'acide para-aminobenzènedicarboxylique, des liens amides entre les groupements acides carboxyliques terminaux et l'amine peuvent aussi être suspectés. Ainsi, pour la poudre NS-ABCA_{H2O}, le pic C 1s à 287,2 eV peut être attribué aux contributions

carbonyles et amides, tandis que le pic C 1s à 286,1 eV peut être dû aux contributions C-O et C-N. Enfin, les pics localisés à des énergies de liaison plus élevées, voisines de 289 eV (289,3 et 289,2 eV pour les poudres NS-ABPA_{H2O} et NS-ABCA_{H2O}, respectivement), peuvent être attribués aux fonctions acides carboxyliques naturellement présentes sur la surface du carbone activé Norit ou introduites pendant le greffage, en accord avec l'intensité plus importante du pic à 289,3 eV pour le produit carboné NS-ABCA_{H2O}.

Les spectres XPS C 1s des poudres modifiées, comparés au spectre XPS du carbone Norit, montre clairement la présence d'une couche organique greffée. Comme nous l'avons montré précédemment, lorsque la diazotation *in situ* de l'acide organique aminobenzène est induite par le substituant acide de la molécule, un mélange de fonctionnalités diazonium, amine et triazène est obtenu et par conséquent, l'azote est un élément de choix pour sonder la contribution de ces différentes espèces au greffage. Les spectres XPS N 1s présentés à la Figure 11 sont par conséquent très instructifs et présentent des variations significatives selon que les poudres de carbone sont modifiées en absence ou en présence de HCl.

Comme le carbone Norit ne contient pas d'azote, les pics des spectres N 1s observés sur les poudres modifiées sont attribuables au greffage et la décomposition du signal permet de distinguer différentes contributions en azote. Comme pour le cas des poudres de carbone modifiées à partir de l'acide para-aminobenzènesulfonique (Figure 7), il est possible de déconvoluer les spectres XPS N 1s de la Figure 11 en trois contributions distinctes.

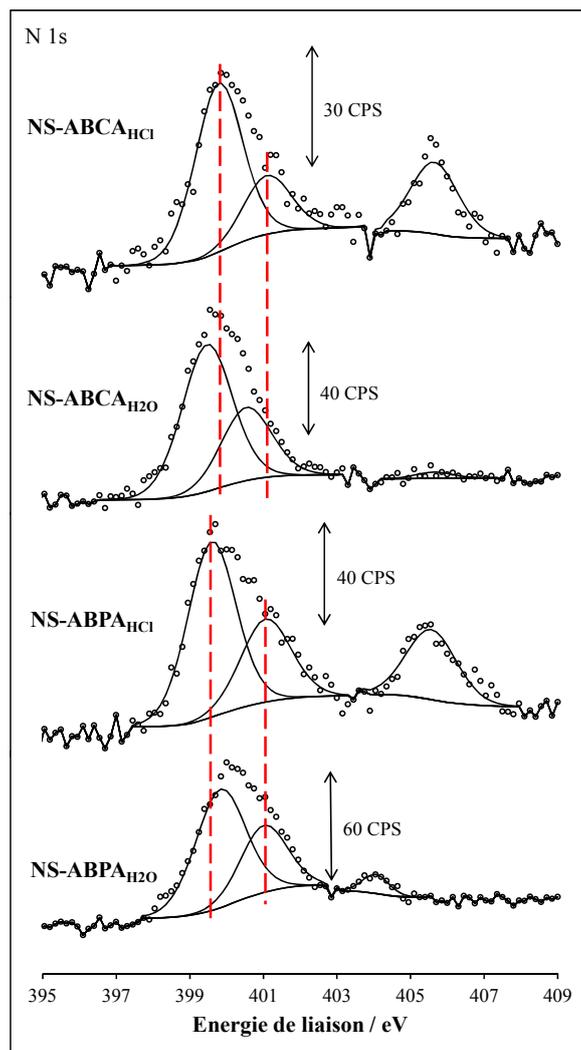


Figure 11 : Spectres XPS N 1s des poudres de carbone modifiées par les acides para-aminobenzèncarboxylique et para-aminobenzèncarboxylique en présence et en absence de HCl.

Pour NS-ABPA_{H2O}, les trois pic centrés à 399,8 ; 401 et 404 eV peuvent être attribués à la formation de liaisons amines et/ou de ponts azo avec le carbone, au sel d'ammonium et au groupe nitro provenant du nitrite de sodium. Lorsque l'acide para-aminobenzylphosphonique est diazoté en présence de HCl, le matériau composite obtenu (NS-ABPA_{HCl}) présente un spectre XPS de l'azote avec des composantes qui varient sensiblement en intensité et en énergie. Ces changements permettent de suspecter une contribution différente de l'azote au greffage selon les conditions en solution. Ainsi, pour NS-ABPA_{HCl}, un pic à 399,5 eV domine et peut être attribué à la formation de ponts azo avec le carbone. En effet, en milieu acide fort, la réaction de diazotation est favorisée et le sel de diazonium obtenu peut se greffer sans perte de diazote, par attaque électrophile à la surface du carbone. Par ailleurs, le pic à 401 eV, également observé en absence de HCl, est attribué aux groupements ammonium. Enfin, pour une raison encore inexpliquée, le pic à 406 eV qui représente les groupes nitro provenant du

nitrite de sodium, s'est déplacé vers les plus hautes énergies et a nettement augmenté en intensité. Pour le matériau carboné NS-ABCA_{H2O}, deux pics localisés à 399,4 et 400,5 eV sont déplacés vers les plus hautes énergies de liaison quand la poudre de carbone est modifiée en présence de HCl. Dans ce cas, la participation d'un lien amide peut être suspectée, en accord avec des données XPS reportées dans la littérature²⁸ et les résultats de l'analyse élémentaire présentés dans le Tableau 6.

Au bilan, les pourcentages massiques en azote, en oxygène ou en soufre déterminés par analyse chimique élémentaire montrent un taux de greffage important lorsque le sel de diazonium est généré puis utilisé *in situ* en absence de HCl. Tandis que l'analyse XPS de la surface des carbones modifiés suggère une contribution de l'amine au greffage par addition nucléophile de l'amine neutre sur la structure conjuguée du carbone et/ou par interaction électrostatique de la forme protonée de l'amine avec la base conjuguée du groupe acide organique (Schéma 3).

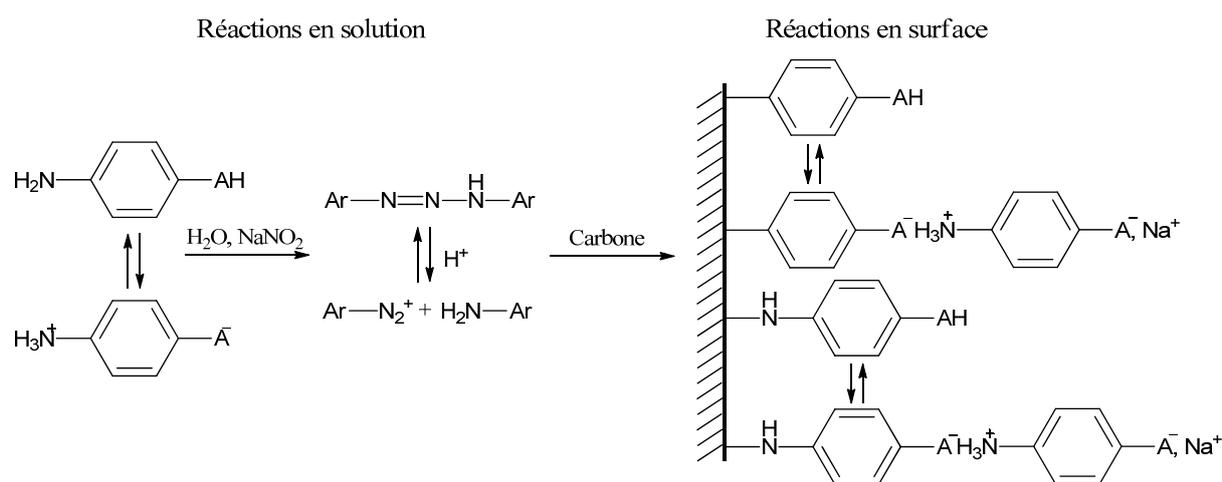


Schéma 3 : Mécanisme proposé pour le greffage de dérivés acides organiques aminobenzènes diazotés dans l'eau.

4. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, les études de la réaction de diazotation en solution ainsi que la caractérisation des matériaux composites préparés montrent que la diazotation *in situ* des acides organiques para-aminobenzènes permet d'optimiser le taux de greffage. En effet, la procédure de diazotation en absence d'acide fort, a permis d'augmenter les taux de greffage spontané des molécules sur la surface du carbone activé. La présence de plusieurs espèces en solution semble contribuer à maximiser le greffage par coopération chimique de différentes

fonctionnalités. Les potentialités de cette procédure de modification pour la préparation de matériaux composites appliqués au stockage de l'énergie électrique vont être étudiées en détail au chapitre 3. Nous montrerons notamment comment la réaction de diazotation assistée par un substituent acide organique peut permettre l'introduction directe d'une molécule électroactive sur un carbone activé, sans emploi d'acide fort.

- (1) Pinson J., Podvorica F., *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 429.
- (2) Downard A.J., *Electroanalysis*, 2000, **12**, 1085.
- (3) Belanger D., Pinson J., *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3995.
- (4) Schmidt G., Filoramo A., Derycke V., Bourgoin J.P., Chenevier P., *Chemistry-A European Journal*, 2011, **17**, 1415
- (5) Adenier A., Barre N., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Surface Science*, 2006, **600**, 4801.
- (6) Barriere F., Downard A.J., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 1231.
- (7) Toupin M., Belanger D., *Langmuir*, 2008, **24**, 1910.
- (8) Smith R.D.L., Pickup P.G., *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 2305.
- (9) Lehr J., Williamson B.E., Downard A.J., *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 6629.
- (10) Baranton S., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24401.
- (11) Pandurangappa M., Lawrence N.S., Compton R.G., *Analyst*, 2002, **127**, 1568.
- (12) Belmont J.A., Amici R.M., Galloway C.P., *U.S. Patent 5851280*, Cabot Corporation, 1998.
- (13) Cullen R.J., Jayasundara D.R., Soldi L., Cheng J.J., Dufaure G., Colavita P.E., *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 1031–1040.
- (14) Le Floch F., Simonato J.P., Bidan G., *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 3078.
- (15) Baranton S., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961.
- (16) Kimball D.B., Haley M.M., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2002, **41**, 3338.
- (17) Kazemekaite M., Talaikyte Z., Niaura G., Butkus E., *Molecules*, 2002, **7**, 706.
- (18) Vernin G., Siv C., Metzger J., Elguero J., Archavlis A., *Helvetica Chimica Acta*, 1977, **60**, 495.
- (19) Domingues V.O., Horner R., Reetz L.G.B., Kuhn F., Coser V.M., Rodrigues J.N., Bauchspiess R., Pereira W.V., Paraginski G.L., Locatelli A., Fank J.D., Giglio V.F., Horner M., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, **21**, 2226.
- (20) Folkers E., Runquist O., *Journal of Organic Chemistry*, 1964, **29**, 830.
- (21) Van de Graaf B., Hoefnagel A.J., Wepster B.M., *Journal of Organic Chemistry*, 1981, **46**, 653.
- (22) Jaffe H.H., Freedman L.D., Doak G.O., *Journal of the American Chemical Society*, 1953, **75**, 2209.
- (23) Chen N., Barra M., Lee I., Chahal N., *Journal of Organic Chemistry*, 2002, **67**, 2271.
- (24) Hansch C., Leo A., Taft R.W., *Chemical Reviews*, 1991, **91**, 165.
- (25) Imaizumi H., Koyanagi T., Zhao D., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, **252**, 467.
- (26) Doppelt P., Hallais G., Pinson J., Podvorica F., Verneyre S., *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 4570.
- (27) Tan S., Tieu J.H., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 14085.
- (28) Ramanathan T., Fisher F.T., Ruoff R.S., Brinson L.C., *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 1290.

Chapitre 3
Stratégies de modification
spontanée

1. Présentation générale

La problématique du stockage de l'énergie mobilise un nombre croissant d'équipes de recherche dans le monde depuis le premier choc pétrolier dans le milieu des années 70. Depuis peu, des contraintes environnementales se sont ajoutées aux problèmes d'inégalité dans la répartition des ressources et de coûts de transformation et d'acheminement de l'énergie jusqu'aux consommateurs. De ce point de vue, l'électricité est la forme d'énergie utilisable la plus souple, puisqu'elle peut être produite à partir de toutes les énergies primaires disponibles dans la nature et peut être transportée sous sa forme utilisable. En revanche, l'absence de dispositifs de stockage performants oblige à mettre en place des réseaux de distributions complexes et limite son utilisation dans les systèmes embarqués.

Récemment, les condensateurs à double couche électrochimique ont suscité l'attention d'une partie de la communauté scientifique en raison de leurs grandes potentialités pour le stockage de l'énergie. Le principe de fonctionnement des condensateurs à double couche électrochimique repose sur l'accumulation de charges électriques opposées à la surface de deux conducteurs placés à une distance minimale l'un de l'autre.¹ Pour cette application, le carbone sous toutes ses formes (carbone activé, graphite, nano « oignons » de carbone, nanotubes de carbone, aérogels de carbone) s'est rapidement imposé comme un matériau de choix en raison de sa très grande surface spécifique qui permet de maximiser la densité d'énergie des dispositifs. 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.² 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.

Depuis le milieu des années 90, une des stratégies proposées consiste à introduire sur la surface du matériau une molécule électroactive qui participe au stockage de la charge électrique.^{3,4} 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.^{5,6}

Dans ce chapitre, différentes procédures de greffage sont appliquées à la modification spontanée du carbone activé Norit S-50 par des unités diméthoxybenzènes. Les matériaux composites obtenus sont caractérisés par voltammétrie cyclique, par spectrométrie XPS et par analyse thermogravimétrique (ATG). Le Schéma 1 présente les molécules étudiées, les intermédiaires réactionnels préparés en fonction des stratégies de modification choisies et enfin, la nature supposée des espèces greffées à la surface du carbone.

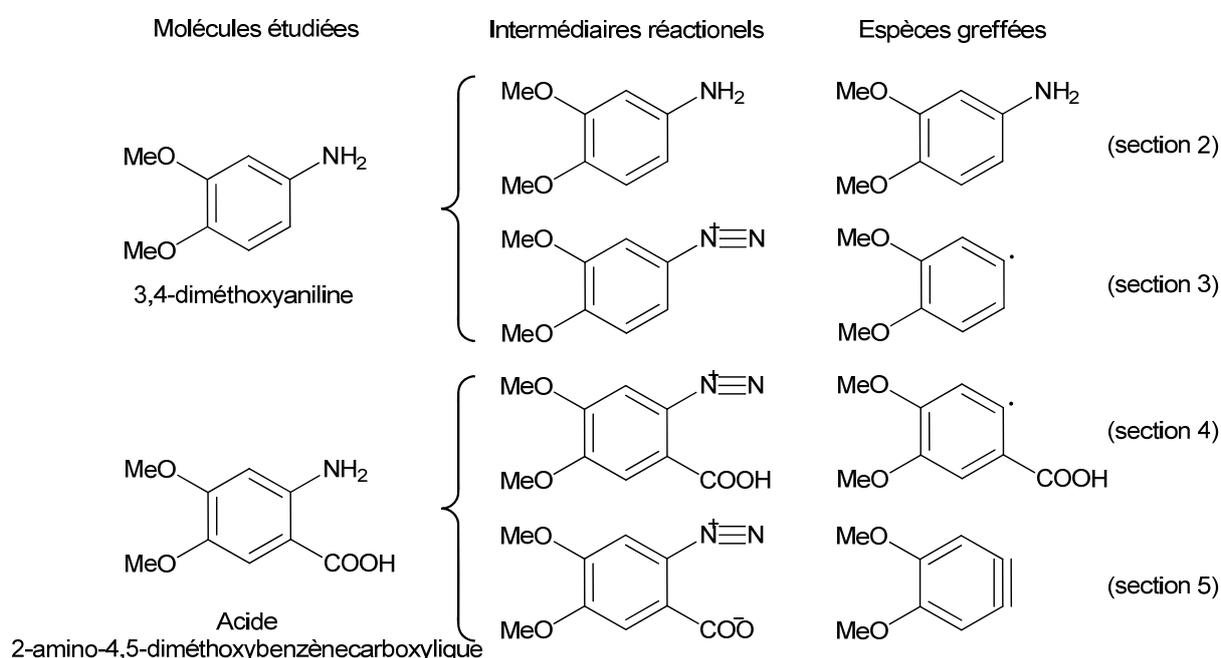


Schéma 1 : Présentation des molécules et des intermédiaires réactionnels étudiés pour la modification spontanée du carbone Norit.

Dans une première partie, le carbone Norit est modifié par réaction spontanée avec la 3,4-diméthoxyaniline par simple addition nucléophile de l'amine sur la structure aromatique du carbone. La section 3 de ce chapitre présente la modification du carbone Norit par le greffage spontané du sel de diazonium correspondant généré *in situ*. Les sections 4 et 5 concernent quant à elles, la modification du carbone Norit à partir de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzènegarboxylique diazoté *in situ* en présence ou en absence d'acide dans l'eau (section 4) ou en milieu organique dans l'acétonitrile à reflux (section 5). Cette dernière réaction de diazotation en milieu anhydre conduit au sel de diazonium "interne" qui donne,

par décomposition thermique, l'intermédiaire benzyne dont la réactivité est souvent comparait à celle d'un diradical.

Dans tous les cas, des électrodes de travail sont préparées à partir des matériaux composites diméthoxybenzène-carbone obtenus et leurs performances comme électrodes positives sont évaluées dans H_2SO_4 après déprotection électrochimique des unités diméthoxybenzène greffées pour restaurer l'électroactivité du couple quinone/dihydroquinone. Le choix du couple redox quinone/dihydroquinone est motivé par une bonne réversibilité électrochimique qui permet la charge et la décharge complète du dispositif et garantit une densité de puissance importante, même pour des vitesses de décharge rapides. En outre, les motifs électroactifs dérivés du catéchol (dihydroxybenzène) possèdent une masse moléculaire faible et échangent deux électrons par molécule, ce qui permet 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}). En conséquence, les dérivés du catéchol sont des cibles de choix pour la préparation de matériaux d'électrodes positives et sont utilisés dans ce chapitre pour comparer l'efficacité des différentes procédures de modifications étudiées.

2. Modification spontanée du carbone Norit à partir de la 3,4-diméthoxyaniline

Les amines primaires et secondaires peuvent être greffées sur des surfaces carbonées ou métalliques par oxydation électrochimique^{7,8} ou spontanément, par simple trempage du substrat.^{9,10} Sous activation électrochimique, un radical cation est obtenu par oxydation monoélectronique de l'amine initiale.^{7,11} Après déprotonation, le radical aminyle généré au voisinage de l'électrode se greffe à la surface de l'anode par attaque radicalaire (Schéma 2). La valeur élevée du potentiel d'oxydation des amines aliphatiques limite cette procédure de greffage à la modification du carbone ou des métaux nobles. Les matériaux qui s'oxydent à un potentiel inférieur à celui de l'amine choisie ne peuvent pas être modifiés de cette façon.

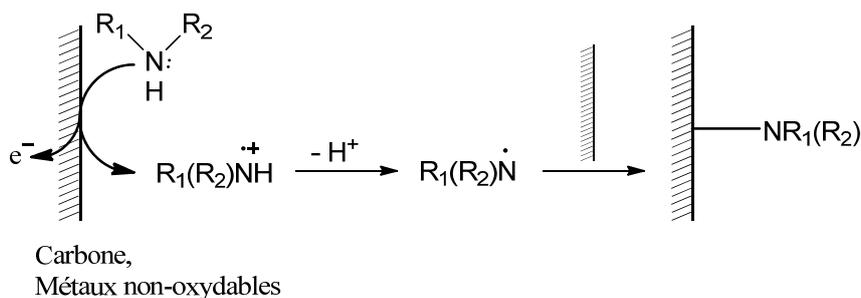


Schéma 2 : Mécanisme du greffage électrochimique des amines.

Cependant, des études ont montré que les amines primaires, secondaires et même tertiaires ont une affinité avec les surfaces carbonées ou métalliques et peuvent être greffées spontanément par simple trempage du substrat.^{9,10} Cette méthode a permis de reconsidérer les amines pour la modification de métaux ou d'alliages facilement oxydables. En général, l'efficacité du greffage est améliorée par chauffage et le temps de réaction est souvent de plusieurs heures ou de plusieurs jours. Bien que le mécanisme du greffage spontané ne soit pas encore bien compris, de nombreux travaux ont depuis longtemps mis en évidence la réactivité des amines sur des groupements vinyliques et suggèrent que le greffage spontané sur des substrats carbonés implique les doubles liaisons de la structure aromatique.^{9,10,12} Le caractère nucléophile des amines permet de suspecter la formation de produits d'addition de type Michael^{10,13} sur les doubles liaisons activées par les fonctions oxygénées naturellement présentes à la surface des substrats carbonés (Schéma 3a). Par ailleurs, l'addition nucléophile des amines est également possible sur des doubles liaisons non-activées. Dans ce cas, le caractère électrophile des groupements vinyliques est induit, soit par l'emploi d'un complexe métallique qui catalyse la réaction (Schéma 3b),¹⁴⁻¹⁷ soit par des structures aromatiques particulières qui peuvent exacerber localement l'électrophilicité du carbone (Schéma 3c).^{18,19} Enfin, des produits de condensation entre les amines et des fonctions oxygénées de surface sont également possibles et des adduits d'amines avec les carbones peuvent être obtenus par couplage peptidique ou par formation d'un lien imidazole (Schémas 3d et e).²⁰⁻²³ Bien qu'il soit difficile de clarifier la structure chimique de la couche organique greffée et d'élucider la nature exacte des liaisons créées, ces différentes études prouvent que l'addition des amines sur la structure aromatique des carbones est possible.

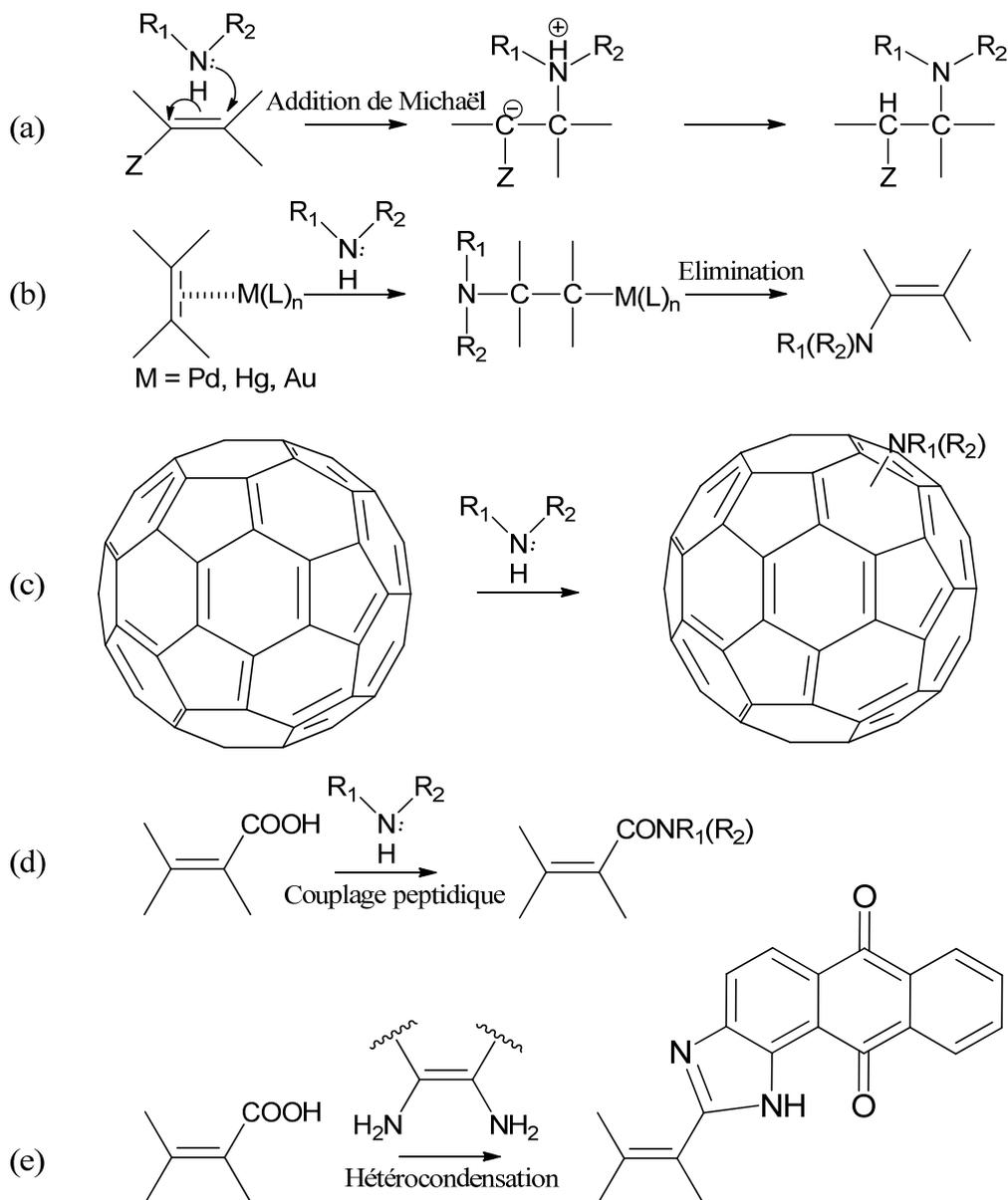


Schéma 3 : Réactivité des amines avec la structure aromatique des carbones.

2.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée

Nous allons à présent appliquer cette stratégie au greffage de la 3,4-diméthoxyaniline sur le carbone activé Norit. Pour la préparation de la poudre de carbone modifiée, 400 mg de carbone Norit sont dispersés dans un mélange 50/50 eau/acétonitrile (20 mL d'eau ultra pure + 20 mL d'acétonitrile) par sonication pendant 5 minutes. 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone) sont ajoutés à la suspension. Après 5 heures sous agitation magnétique à 50 °C, la solution est filtrée sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 µm de porosité (commercialisée par Sartorius Stedim), puis la poudre est rincée successivement

avec 100 mL d'acétonitrile, 100 mL de diméthylformamide (DMF), 100 mL de méthanol et enfin 100 mL d'acétone, avant d'être séchée au four à 80 °C pendant toute une nuit. La poudre NS-DMB-NH obtenue est ensuite caractérisée par ATG et par spectrométrie XPS.

Pour l'analyse thermogravimétrique, 15 mg de la poudre modifiée sont chauffés à l'air et les variations de masse de l'échantillon sont suivies en fonction du temps, pour un profil de température donné. La poudre est tout d'abord chauffée à 60 °C pendant 30 minutes, puis jusqu'à 750 °C avec une augmentation linéaire en température de 10 °C par minute. Le profil de décomposition du produit NS-DMB-NH (courbe en trait plein) est superposé à celui du carbone Norit (courbe en pointillés) sur la Figure 1. Comparé au carbone Norit non-modifié qui commence à se décomposer à 500 °C, une perte en masse est observée à partir de 300 °C pour la poudre de carbone modifiée. Cette première diminution de la masse correspond à la perte des molécules greffées et une variation en masse de 11,5 % est déterminée à 500 °C, correspondant à un taux de greffage de $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$.

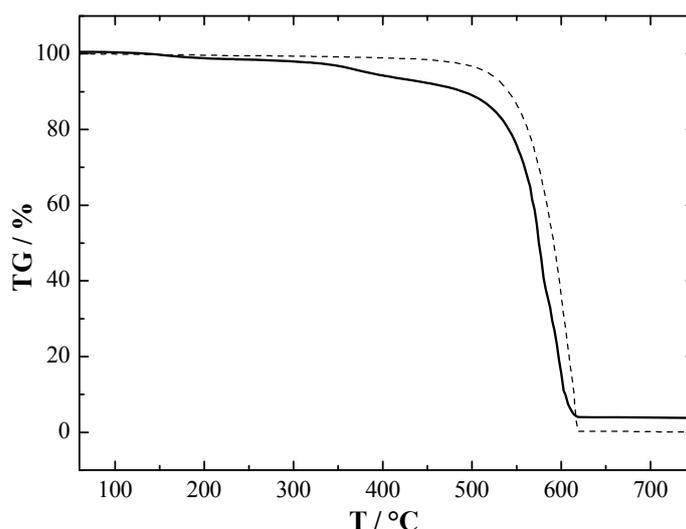


Figure 1 : ATG de la poudre modifiée NS-DMB-NH (courbe en trait plein) et du carbone activé Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Par ailleurs, la poudre de carbone modifiée est également caractérisée par spectrométrie XPS, afin d'étudier plus finement la composition chimique de la couche organique greffée en surface. La Figure 2 compare les spectres XPS C 1s et N 1s du carbone modifié et du carbone Norit de départ. Sur les spectres XPS du carbone (Figure 2a), un pic à 284,5 eV est visible et peut être attribué aux liaisons C-C sp^2 du carbone activé. Pour la poudre de carbone modifiée, un faible pic supplémentaire est aussi visible à 286 eV, caractéristique des liaisons C-O des groupes méthoxy, en accord avec le greffage des unités 3,4-diméthoxyaniline. Par ailleurs, comparé au carbone Norit qui ne montre aucune composante de l'azote sur le spectre XPS N

1s, la présence d'un pic à 399,6 eV pour le produit NS-DMB-NH correspond à une contribution C-N et indique la présence de molécules interagissant avec le substrat carboné par un lien amine (Figure 2b).

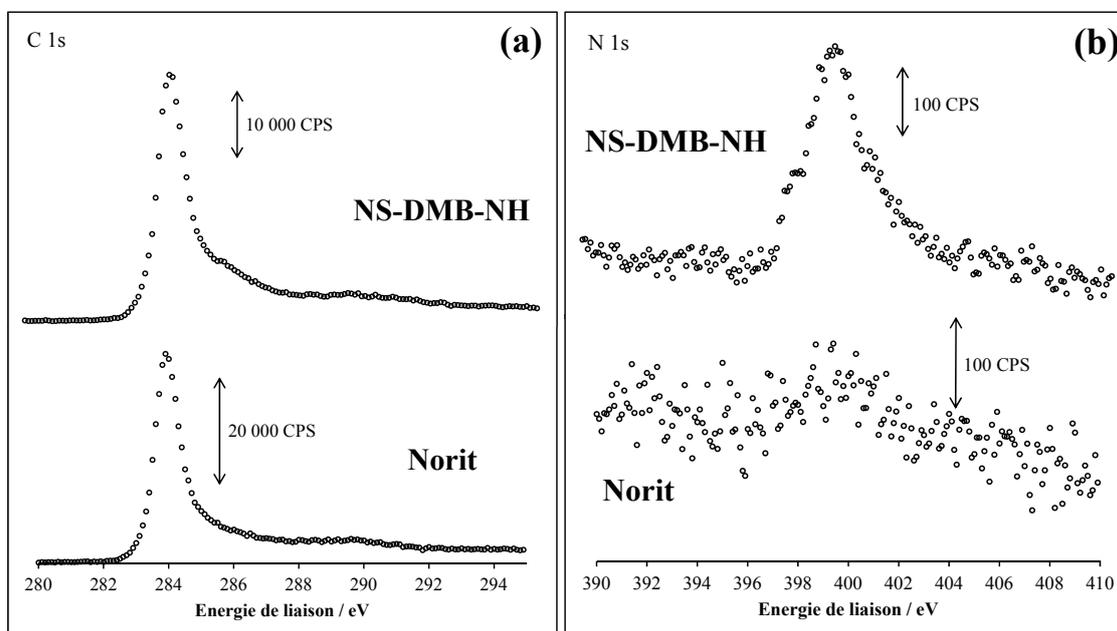


Figure 2 : Spectres XPS C 1s (a) et N 1s (b) de la poudre modifiée NS-DMB-NH et du carbone activé Norit non-modifié.

2.2. Caractérisation électrochimique de la poudre de carbone modifiée

Les unités diméthoxybenzène présentes à la surface du carbone peuvent conduire aux groupes dihydroxybenzène par oxydation électrochimique en milieu acide (Schéma 4).²⁴ Dans ce cas, le matériau composite diméthoxybenzène-carbone est converti en une surface modifiée par des unités catéchol et les propriétés redox bien connues du couple quinone/dihydroquinone peuvent être utilisées comme sonde électrochimique pour mettre en évidence le greffage.²⁵ Le matériau électroactif obtenu après déprotection électrochimique des unités catéchol est étudié par voltammétrie cyclique et ces performances comme électrode positive pour une application stockage de l'énergie sont évaluées dans H₂SO₄ 1 M.

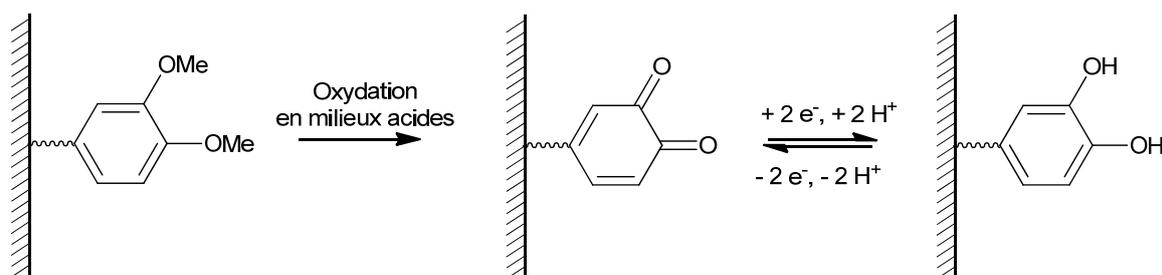


Schéma 4 : Déprotection des unités catéchol par oxydation électrochimique.

2.2.1. Préparation des électrodes

Des électrodes sont préparées à partir du matériau composite obtenu. Pour la préparation des électrodes, 15 % en masse de noir de carbone, employé comme agent conducteur (noir de carbone commercialisé par la société Superior Graphite) et 10 % en masse de Téflon, utilisé comme liant organique sous la forme d'une suspension aqueuse (solution de PTFE à 60 % en masse), sont mélangés à 75 % en masse de matériau actif (poudre de carbone modifiée). Le mélange est ensuite homogénéisé par agitation dans un faible volume d'éthanol (typiquement de quelques mL), puis chauffée pour obtenir une pâte de carbone après évaporation. Cette pâte est ensuite malaxée puis étalée pour obtenir un film homogène mince qui est mis à sécher une heure à 64 °C. Quelques milligrammes du film sont ensuite sertis entre deux grilles d'acier inoxydable utilisées comme collecteurs de courant (les grilles d'acier sont préalablement nettoyées aux ultrasons dans l'acétone pendant 30 minutes et séchées à l'étuve). L'ensemble est pressé à 10 tonnes pendant 1 minute avant d'être utilisé comme électrode. Les électrodes modifiées sont utilisées comme électrodes de travail et sont étudiées par voltammétrie cyclique dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode auxiliaire est une électrode de carbone Norit non-modifié préparée de la même manière et les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl.

2.2.2. Etude par voltammétrie cyclique de la poudre de carbone NS-DMB-NH

Les électrodes de carbone modifiées par les unités diméthoxybenzène sont d'abord oxydées dans l'acide sulfurique 1 M afin de rétablir le système électrochimique réversible du couple quinone/dihydroquinone par clivage anodique des liaisons éther O-Me, avant d'être étudiées dans le même milieu. La Figure 3 montre une série de 20 voltammogrammes

cycliques enregistrés à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M sur une électrode de carbone modifiée dont la masse active (masse de carbone modifié) est égale à 2,55 mg. Au cours de l'enregistrement des cycles de potentiel, un système réversible apparaît vers 0,4 V vs. Ag/AgCl et augmente progressivement en intensité. Ce système n'est pas observé au premier voltammogramme cyclique et n'apparaît que lorsque la valeur du potentiel de retour est suffisamment positive pour inclure le fort courant d'oxydation irréversible observé au-delà de 1 V. La réponse de l'électrode à 0,4 V correspond au couple quinone/dihydroquinone déprotégé par coupure anodique des liaisons O-Me et se stabilise au bout d'une vingtaine de voltammogrammes cycliques.

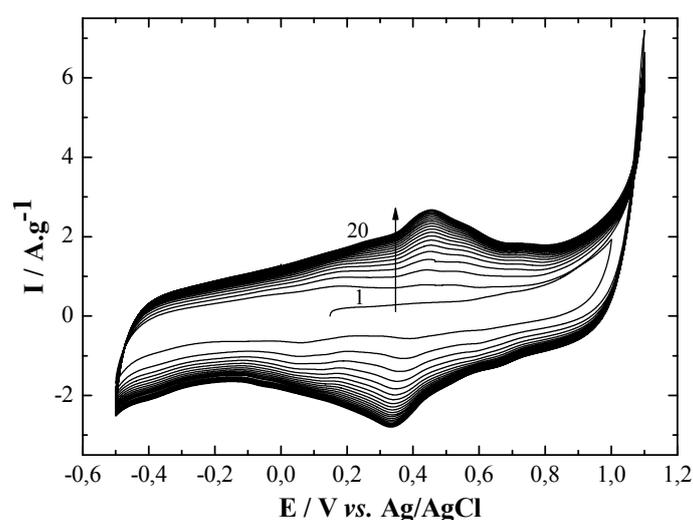


Figure 3 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'électrolyte H_2SO_4 1 M sur une électrode de carbone modifiée NS-DMB-NH.

Après cette première étape d'initialisation, l'électrode de carbone modifiée est étudiée dans le même milieu et sa réponse est comparée à celle d'une électrode de carbone non-modifiée. La Figure 4 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone modifiée (courbe en trait plein) et sur une électrode de carbone Norit (courbe en pointillés).

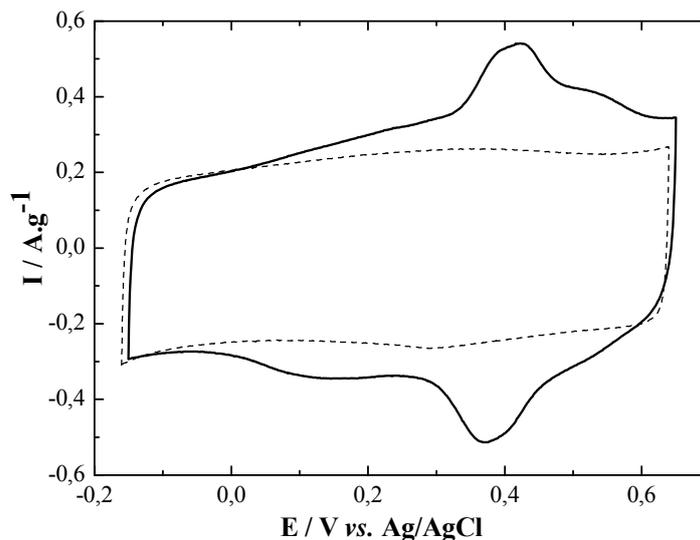


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M sur une électrode de carbone modifiée NS-DMB-NH (courbe en trait plein) et sur une électrode de carbone Norit non-modifiée (courbe en pointillés).

Comparé au comportement capacitif de l'électrode de carbone Norit correspondant au voltammogramme cyclique quasi-rectangulaire, une contribution faradique se superpose à cette signature rectangulaire pour le matériau composite NS-DMB-NH. Pour l'électrode de carbone modifiée, l'intensité du courant est supérieure au courant capacitif du carbone Norit sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 0,6 V vs. Ag/AgCl, avec une intensité de courant maximale vers 0,4 V. Ce courant additionnel est attribué aux fonctionnalités catéchols greffées.^{25,26} En intégrant la surface sous la courbe I-E au balayage aller (de - 0,15 à 0,65 V), il est possible de connaître la charge totale stockée dans le matériau au cours de son oxydation. En divisant cette valeur par l'intervalle de potentiel parcouru, on a ainsi accès à la capacité totale du matériau en farad par gramme. Ce calcul n'est pas idéal car il transforme une capacité faradique (C.g^{-1}) en un équivalent d'une capacité de double couche (F.g^{-1}) mais il permet cependant de comparer le comportement des deux électrodes. Ainsi, comparé à une capacité spécifique de 120 F.g^{-1} pour l'électrode de carbone Norit non-modifiée, une capacité spécifique totale de 160 F.g^{-1} est déterminée pour le matériau NS-DMB-NH, correspondant à un gain de capacité de 33 %. En outre, la superposition des deux voltammogrammes cycliques montre que la capacité de double couche du carbone activé n'est pas altérée de façon significative, comme en atteste la bonne superposition des voltammogrammes cycliques sur un domaine de potentiel compris entre 0,0 V et - 0,15 V vs. Ag/AgCl. Dans ce cas, la contribution faradique des molécules greffées s'ajoute au stockage purement électrostatique de la charge électrique. Cependant, en considérant que chaque molécule échange 2 électrons au cours du transfert électronique, un gain de capacité de 33 % correspond à une

concentration massique en molécules électroactives de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$, ce qui est très inférieur au taux de greffage massique déterminé par ATG ($7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$). Ce résultat indique que seulement 21 % des molécules greffées sont électroactives à cette vitesse de balayage. Cette perte d'électroactivité peut s'expliquer par (1) une déprotection électrochimique incomplète des unités diméthoxybenzène attachées au carbone, (2) une suroxydation des molécules greffées ou (3) une mauvaise accessibilité des protons aux centres redox des molécules greffées dans la porosité du carbone. Pour mieux comprendre l'origine de cette perte d'électroactivité, plusieurs expériences ont été réalisées. Une déprotection chimique des unités diméthoxybenzène a été effectuée par coupure des liaisons éther, en faisant réagir la poudre de carbone modifiée avec BBr_3 dans le dichlorométhane, mais les électrodes ainsi obtenues n'ont pas montré de meilleurs résultats. Au contraire, l'action de BBr_3 a même eu un effet préjudiciable sur la capacité de double couche du carbone. En revanche, des études par voltammétrie cyclique ont montré que la capacité spécifique totale de l'électrode de carbone modifiée augmente lorsque la vitesse de balayage des potentiels diminue, sans toutefois jamais correspondre à une efficacité faradique de 100 %. A ce stade de notre étude, l'origine de cette perte d'électroactivité reste difficile à comprendre, même si l'hypothèse d'une mauvaise accessibilité des protons aux centres redox des molécules greffées est privilégiée. Cette question sera étudiée plus en détail au chapitre 4.

3. Modification spontanée du carbone Norit à partir de la 3,4-diméthoxyaniline diazotée *in situ*

Les sels de diazonium sont sans conteste les intermédiaires réactionnels les plus couramment utilisés pour la modification de surfaces. Cette popularité est directement liée à la valeur élevée de leur potentiel de réduction (typiquement de 0 V vs. ECS) qui permet d'obtenir le radical aryle par dédiazotation homolytique en milieux aqueux ou organiques, sans que l'espèce radicalaire ne se réduise elle-même, comme c'est fréquemment le cas pour les dérivés halogénés.²⁷ La facilité avec laquelle les sels d'aryldiazonium sont réduits permet, en outre, l'introduction d'une très grande variété de fonctions à la surface de substrats carbonés, métalliques ou semi-conducteurs.²⁸ Comme c'est le cas avec les amines, la modification spontanée de substrats, par simple trempage dans une solution contenant le sel de diazonium, a été démontrée et a permis d'étendre cette procédure de greffage à la modification chimique de matériaux difficiles à utiliser comme matériaux d'électrodes.^{29,30}

Ainsi, cette méthode est particulièrement bien adaptée à la modification des poudres de carbones activés et trouve, de ce fait, de nombreuses applications dans le domaine du stockage de l'énergie.^{6,25,31} Enfin, la facilité avec laquelle les sels de diazonium sont préparés contribue pour beaucoup au succès de cette méthode.³² Ils sont d'ailleurs presque toujours préparés *in situ*, ce qui permet de pallier la très grande instabilité de ces intermédiaires.³³ Le Schéma 5 présente quelques procédures de préparation des sels de diazonium utilisées en synthèse organique ou appliquées à la modification de substrats. Les sels de diazonium sont en générale générés *in situ* à partir d'une amine primaire aromatique par diazotation dans l'eau en présence d'un acide fort et de nitrite de sodium ou en milieux organiques (acétonitrile ou DMF) en présence de tert-butylnitrite (Schéma 5a).^{33,34} Mais pour certaines applications spécifiques, des sels de diazonium ont également été préparés à partir du dérivé nitro correspondant (Schéma 5b).³⁵ Cette dernière procédure a permis de reconsidérer l'emploi des sels de diazonium pour la modification locale de surface en utilisant la technique de microscopie électrochimique ou peut aussi être avantageusement utilisée pour la préparation de sels de diazonium possédant des insaturations réductibles. J. M. Tour et son équipe ont également rapporté la production de sels de diazonium par déprotection d'un dérivé triazène par acidolyse en présence d'acide fluorhydrique (Schéma 5c).³⁶ Cette stratégie évite l'emploi d'un agent de diazotation et a été appliquée à la modification de surface de silicium. Dans ce cas, l'acide fluorhydrique est utilisé à la fois pour enlever la couche d'oxyde à la surface du silicium et pour générer le sel de diazonium qui peut spontanément se greffer sur le silicium, évitant ainsi la manipulation du substrat particulièrement sensible à l'oxygène de l'air. Au début des années 50, Sihlbom a également étudié la diazotation des dérivés dinitroaniline dans un milieu hyper-acide composé d'acide acétique glaciale et d'acide chlorhydrique fumant (Schéma 5d).³⁷ L'originalité de cette méthode est que l'agent de diazotation est produit *in situ* par transfert d'atomes entre l'acide chlorhydrique et un substituant nitro. De ce point de vue, la diazotation des dérivés acides organiques de l'aniline décrite au chapitre 2 de la thèse est complémentaire de cette procédure, puisque le proton qui catalyse la réaction de diazotation dans l'eau est apporté par le substituent acide organique (Schéma 5e).

Nous allons à présent appliquer la procédure montrée sur le Schéma 5a à la modification spontanée du carbone Norit et l'efficacité du greffage en milieux acide et organique va être comparée.

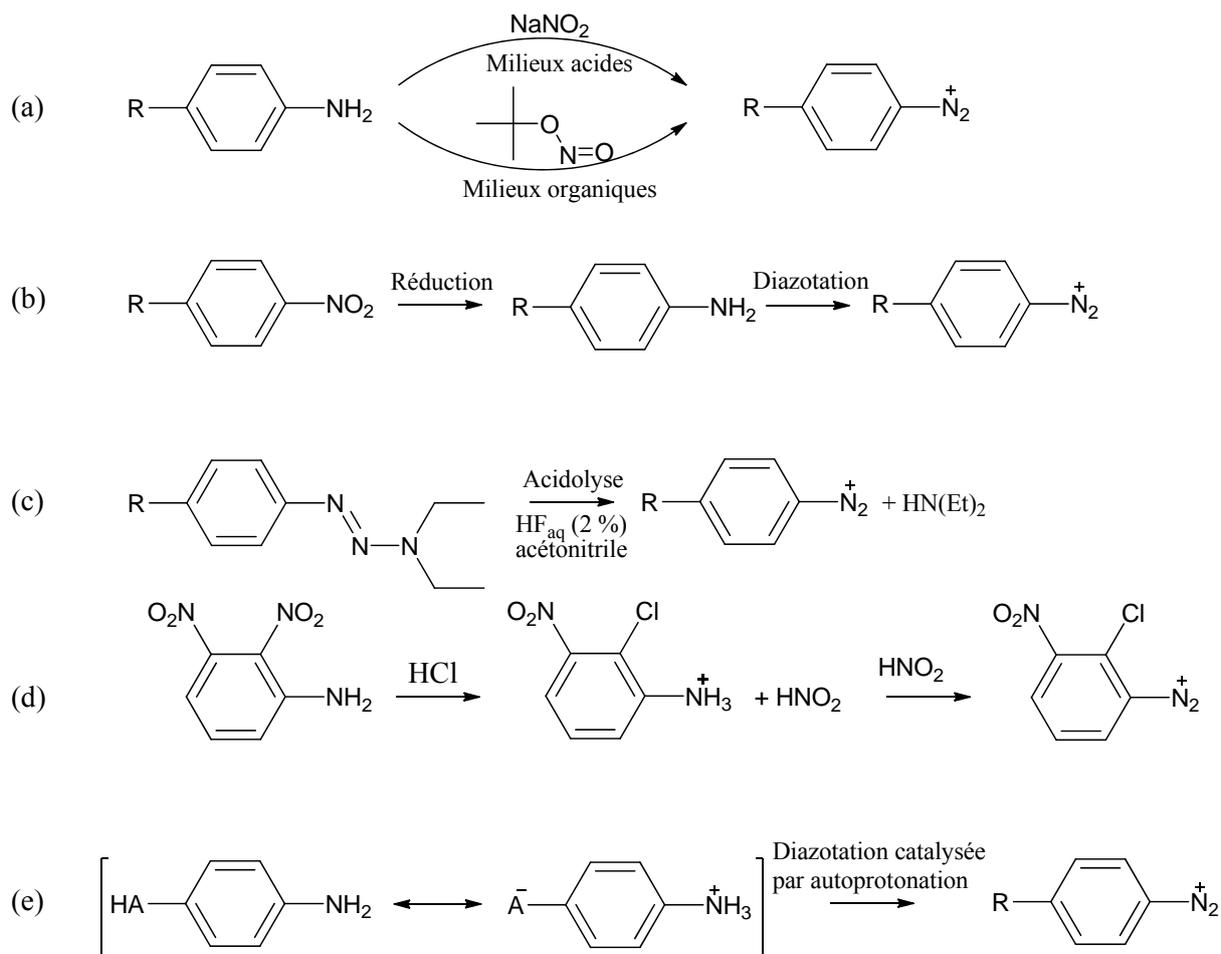


Schéma 5 : Procédures de préparation des sels de diazonium.

3.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée

Pour comparer l'impact des conditions de la réaction de diazotation en solution sur l'efficacité du greffage, le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium est produit *in situ* en milieu organique et en milieu aqueux. Pour la modification du carbone Norit en milieu organique, 400 mg de carbone sont dispersés dans 50 mL d'acétonitrile par sonication pendant 5 minutes. 1,53 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,3 équivalent par rapport au carbone) + 4 mL de tert-butylnitrite (0,9 équivalent par rapport au carbone) sont ajoutés simultanément à la suspension. Pour la modification du carbone Norit en milieu aqueux, 400 mg de carbone Norit sont dispersés aux ultrasons pendant 5 minutes dans un mélange 50/50 acétonitrile/eau (20 mL acétonitrile + 20 mL d'eau ultra pure) contenant 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone), 1,38 g de nitrite de sodium (0,6 équivalent par rapport au carbone) et 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl 37 %). Les deux synthèses de carbone sont ensuite placées 5 heures sous agitation magnétique à 50 °C, puis filtrées sous vide sur

une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité. Les poudres de carbone modifiées sont ensuite rincées successivement avec 200 mL d'acétonitrile, 200 mL de diméthylformamide, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone, avant d'être mises à sécher au four à 80 °C toute une nuit. Par la suite, la poudre de carbone modifiée dans l'acétonitrile sera nommée NS-DMB-orga et le matériau composite préparé en milieu acide sera appelé NS-DMB-HCl. Les matériaux composites préparés sont ensuite caractérisés par ATG et par spectrométrie XPS.

Pour l'analyse thermogravimétrique (ATG), 15 mg de chaque poudre modifiée sont chauffés à l'air et les variations de masse des échantillons sont suivies en fonction de la température (le profil de température est le même que celui utilisé à la section 2.1 de ce chapitre). La Figure 5 montre une perte de masse à partir d'environ 250 °C pour les poudres de carbone modifiées. Comparé au carbone Norit non-modifié, dont la combustion est observée à des températures supérieures à 500 °C, cette première perte de masse peut être attribuée à la décomposition des molécules greffées. A 500 °C, une diminution en masse de 21 % est déterminée pour le produit NS-DMB-orga, tandis qu'une perte globale de 25 % en masse est obtenue avec le produit NS-DMB-HCl. Ces résultats correspondent à des taux de greffage de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement. Il est à noter que ces taux de greffage sont très nettement supérieurs à celui déterminé par ATG pour la poudre de carbone modifiée à partir de l'amine correspondante. Dans ce cas, une perte de masse de 11,5 % avait été déterminée (Figure 1). Ce résultat est en accord avec la très grande réactivité des sels de diazonium.

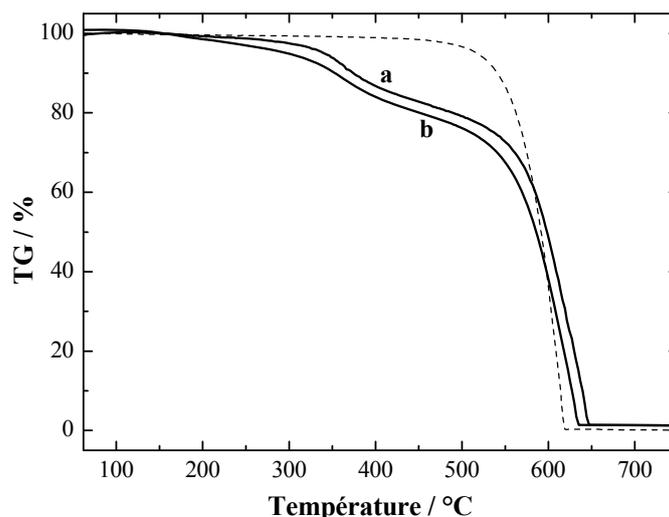


Figure 5 : ATG des poudres modifiées NS-DMB-orga (courbe a) et NS-DMB-HCl (courbe b), comparé au profil de décomposition thermique du carbone activé Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Afin de caractériser plus finement la structure chimique de la couche organique greffée à la surface du carbone, les matériaux composites NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl ont été étudiés par spectrométrie XPS. La Figure 6 montre les spectres XPS C 1s pour les deux poudres de carbone modifiées ainsi que celui du carbone Norit de départ et la Figure 7 présente les spectres XPS N 1s pour les poudres de carbone modifiées. Il est à noter que le Norit ne contient pas d'azote comme cela a été observé à la Figure 2.

Comme pour la poudre de carbone modifiée à partir de la 3,4-diméthoxyaniline, les spectres XPS du carbone des produits NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl montrent un pic à 286 eV attribué aux liaisons C-O des groupes méthoxy, en accord avec le greffage d'unités diméthoxybenzène à la surface du carbone (Figure 6).

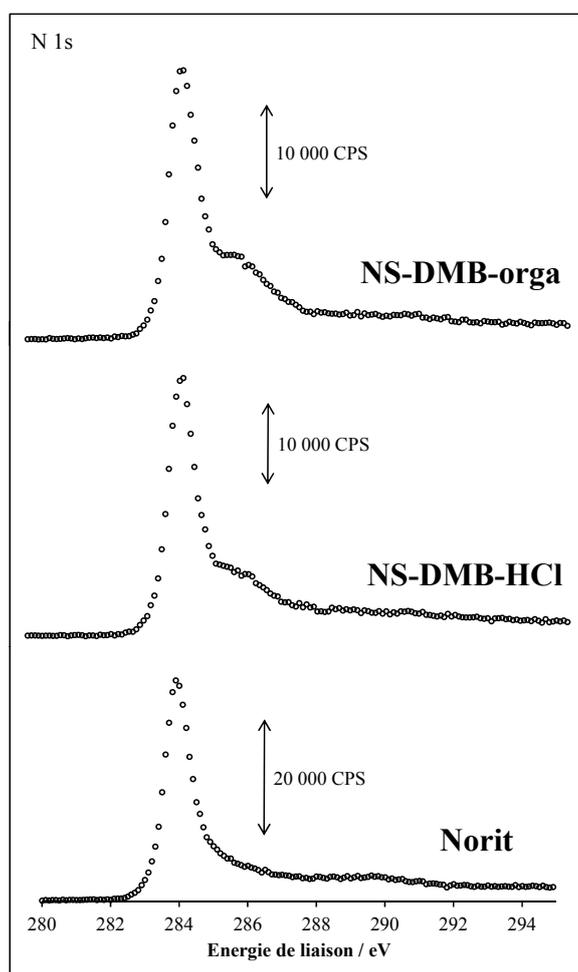


Figure 6 : Spectres XPS C 1s des poudres modifiées NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl, comparés au spectre du carbone activé Norit non-modifié.

Les spectres XPS de l'azote montrés sur la Figure 7 présentent des différences selon les conditions de la réaction de diazotation en solution. Pour la poudre de carbone modifiée en milieu organique, un pic à 399,4 eV domine, tandis que des composantes en azote plus faibles

en intensité sont observées à 400,3 eV et 402,3 eV (Figure 7a). Pour la poudre de carbone modifiée en milieu acide, le pic à 399,4 eV est plus faible en intensité et une seule composante supplémentaire en azote est observée à 401,3 eV attribuable aux groupements ammonium (Figure 7b). Par comparaison avec le spectre XPS de l'azote obtenu avec la poudre de carbone modifiée par la 3,4-diméthoxyaniline (Figure 2), le pic à 399,4 eV peut être attribué à des liaisons C-N créées par réaction entre l'amine de départ et le substrat, suggérant que la réaction de diazotation est incomplète. Cette interprétation est en accord avec une plus forte intensité du pic à 399,4 eV lorsque le tert-butylnitrite est utilisé comme agent de diazotation. En revanche, le pic de plus faible intensité obtenu à 400,3 eV pour la poudre NS-DMB-orga, n'est pas observé sur le matériau composite préparé à partir de la 3,4-diméthoxyaniline et pourrait ainsi correspondre à la formation de ponts azo avec le substrat. La formation de ponts azo est couramment observée au cours de la fonctionnalisation de surface par les sels de diazonium et correspond à une addition électrophile du sel de diazonium sur le carbone, ce qui implique que la réaction de dédiazotation n'est pas totale.³⁸ Enfin, le pic à 402 eV obtenu seulement pour la poudre de carbone modifiée en milieu organique, n'est pas clairement compris mais peut être attribué à des traces de solvants de rinçage adsorbés à la surface du carbone.

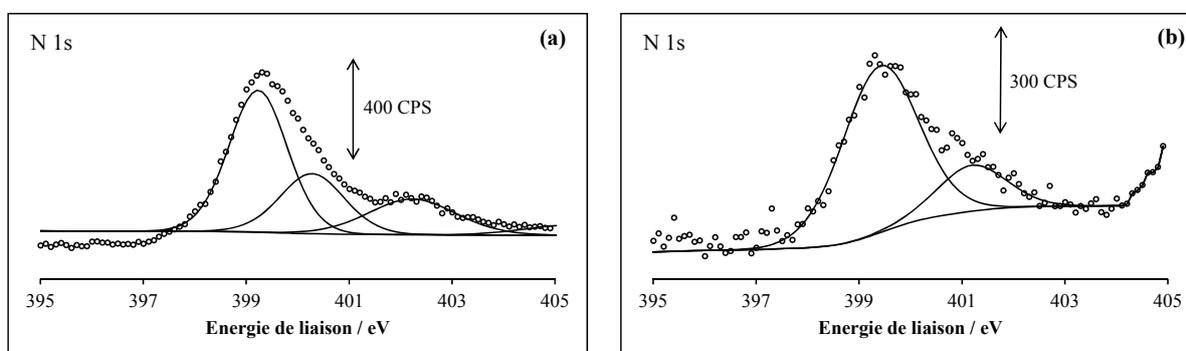


Figure 7 : Spectres XPS N 1s des poudres modifiées NS-DMB-orga (a) et NS-DMB-HCl (b).

3.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées

Les matériaux composites diméthoxybenzène-carbone préparés vont être maintenant étudiés par voltammétrie cyclique afin d'évaluer leurs performances comme matériaux d'électrodes positives pour une application stockage de l'énergie électrique.

Comme précédemment, des électrodes de travail sont conçues à partir des poudres de carbone modifiées NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl et leurs réponses dans H₂SO₄ 1 M sont

comparées à celle d'une électrode de carbone Norit non-modifié. Pour chaque électrode étudiée, une série de 20 voltammogrammes cycliques est préalablement enregistrée à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0,5$ et $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ afin de restaurer le signal du catéchol par coupure anodique des liaisons méthoxy. Les électrodes sont ensuite étudiées dans le même milieu. La Figure 8 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec les électrodes de carbone modifiées, comparés à la réponse d'une électrode de carbone non-modifiée (courbe en pointillés).

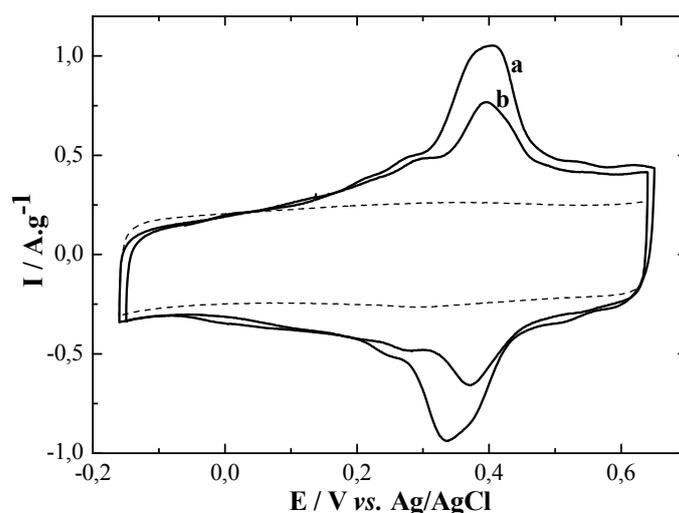


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M avec les électrodes de carbone modifiées NS-DMB-orga (courbe a) et NS-DMB-HCl (courbe b), comparés à la réponse d'une électrode de carbone Norit non-modifiée (courbe en pointillés).

Les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les électrodes de carbone modifiées montrent une allure similaire, malgré un courant plus important pour la poudre de carbone NS-DMB-orga. Comparé à la réponse purement capacitive du carbone Norit non-modifié, une enveloppe faradique complexe est observée pour les matériaux composites diméthoxybenzène-carbone et un système réversible à $0,37 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ domine. De tels voltammogrammes cycliques constitués d'un ensemble de plusieurs systèmes réversibles, très proches en potentiel, qui se recouvrent pour donner un profil de courant complexe, est caractéristique de la réponse électrochimique des carbones activés modifiés par des molécules électroactives.^{25,39,40} La présence d'un système de multi-pics est souvent attribuée à la façon dont les molécules sont liées au substrat ou à l'existence de sites différemment activés à la surface du carbone.^{25,41} Le courant faradique ajouté au courant capacitif du carbone Norit conduit à une augmentation de la capacité spécifique totale. Ce gain en capacité peut être estimé par intégration du courant sur le domaine de potentiel parcouru. De cette manière, les

valeurs de la capacité totale pour les matériaux carbonés NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl sont trouvées égales à 208 F.g^{-1} et 173 F.g^{-1} , respectivement, comparées à 120 F.g^{-1} pour le carbone Norit non-modifié. Le gain en capacité, attribuable aux molécules greffées, est donc de 73 % pour la poudre NS-DMB-orga et de 44 % pour le produit carboné NS-DMB-HCl. Sachant que deux électrons sont échangés par molécule greffée, la concentration en molécules électroactives à la surface du carbone peut être déduite de la charge consommée au cours de l'enregistrement du voltammogramme cyclique. Des taux de greffage massiques de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ et de $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ sont ainsi déterminés par électrochimie pour les poudres de carbone NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl, respectivement. Comme pour le cas de la poudre de carbone modifiée par la 3,4-diméthoxyaniline, on constate que les taux de greffage déterminés par ATG sont très supérieurs à ceux déterminés par électrochimie. En comparant les résultats obtenus par ATG et par électrochimie, il apparaît que seulement 27 % et 11 % des molécules greffées sont électroactives dans les matériaux composites NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl (Tableau 1). Par ailleurs, les données du Tableau 1 indiquent que l'efficacité redox des molécules diminue lorsque la quantité de molécules greffées augmente. Ainsi, la capacité spécifique du produit NS-DMB-HCl est plus faible que celle de NS-DMB-orga, malgré une concentration massique en molécules plus importante. Ici encore, un problème d'accessibilité des molécules greffées peut expliquer ces résultats. Lorsque le taux de greffage massique est plus important, il est raisonnable de penser que davantage de molécules sont greffées sur des sites difficiles d'accès dans la porosité du carbone et ne contribuent pas à la charge faradique du système. Au terme de cette étude, il apparaît donc que la poudre de carbone modifiée en milieu organique offre un meilleur compromis entre le taux de greffage et l'efficacité redox des molécules greffées. Enfin, s'il est clairement établi que les conditions de la réaction de diazotation en solution ont un impact direct sur le greffage, il apparaît que la texture du carbone à également une importance et gouverne pour une part l'électroactivité du matériau redox obtenu.

Poudre de carbone	Capacité spécifique (F.g ⁻¹)	Taux massique déterminé par ATG	Fraction de molécules électroactives
NS-DMB-orga	208	21%	27%
NS-DMB-HCl	173	25%	11%
Norit S-50	120	0%	-

Tableau 1 : Capacités spécifiques totales, taux de greffage massiques et efficacités faradiques des poudres modifiées NS-DMB-orga et NS-DMB-HCl, comparés au carbone Norit non-modifié.

4. Modification du carbone Norit à partir de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque diazoté dans l'eau

Au chapitre 2 de cette thèse, nous avons montré que la production *in situ* d'ions diazonium par diazotation d'un dérivé acide organique de l'aniline en absence d'un acide fort extérieur conduisait à un mélange de différentes fonctionnalités chimiques du fait de la réaction de diazotation incomplète de l'amine de départ. En particulier, la présence de l'amine initiale et du sel de diazonium généré dans ces conditions, semble avoir un effet positif sur le greffage spontané du carbone et une accumulation de molécules par interaction électrostatique avec la première couche organique greffée a été suspectée. Ainsi, la réaction de diazotation induite par l'acidité de la molécule, semble bien adaptée pour le greffage chimique et nous allons à présent appliquer cette procédure à l'introduction de molécules électroactives. Néanmoins, pour greffer une molécule électroactive de cette façon, le précurseur du sel de diazonium doit comporter une fonctionnalité amine et un groupement acide organique en plus d'une fonction électroactive. Cette procédure nécessite donc l'utilisation d'un dérivé poly-substitué de l'aniline et l'encombrement stérique de l'amine peut limiter le greffage du groupement phényle sur la surface.⁴² Des dérivés de l'aniline substitués par des groupements tert-butyles encombrants ont d'ailleurs été utilisés pour limiter l'introduction de molécules sur la surface et favoriser la formation d'une monocouche.⁴² Cependant, dans notre cas, le substituant acide organique participe à la réaction de diazotation et semble jouer un rôle actif dans le greffage.

Ainsi, pour valider l'introduction directe de molécules électroactives par la production *in situ* du sel de diazonium assisté par un substituant acide organique, l'acide commercial 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque a été choisi et la modification du carbone Norit en absence

d'un acide fort extérieur est étudiée. Afin de mieux comprendre le rôle joué par le substituant acide dans la réaction de diazotation et d'évaluer sa contribution au greffage, le carbone Norit est aussi modifié dans les mêmes conditions mais en présence d'un acide fort (Schéma 6).

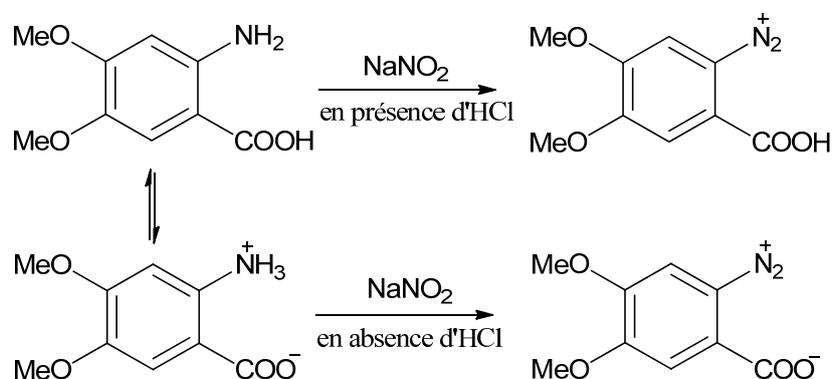


Schéma 6 : Procédures de diazotation de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque.

4.1. Préparation et caractérisation des poudres de carbone modifiées

Pour la modification du carbone Norit en absence d'acide, 400 mg de carbone sont introduits dans un mélange 50/50 eau/acétonitrile (50 mL acétonitrile + 50 mL d'eau ultra pure) contenant 1,31 g d'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque (0,2 équivalent par rapport au carbone) et 1,38 g de nitrite de sodium (0,6 équivalent par rapport au carbone). Pour la modification du carbone Norit en présence d'un acide fort, la synthèse est réalisée dans les mêmes conditions avec un ajout de 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (HCl 37 %). Dans les deux cas, après homogénéisation de la suspension pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons, la solution est agitée pendant 5 heures à 50 °C. Les suspensions de carbone sont ensuite filtrées sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 µm de porosité et les deux poudres de carbone modifiées obtenues sont rincées successivement avec 200 mL d'acétonitrile, 200 mL de DMF, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone, puis mises à sécher au four toute une nuit à 80 °C. Les matériaux composites préparés en absence et en présence de HCl sont notés NS-DMBAC-H₂O et NS-DMBAC-HCl, respectivement.

Les poudres de carbones modifiées sont ensuite étudiées par ATG afin de déterminer les taux de greffage massiques obtenus suivant les conditions de la réaction de diazotation en solution. La Figure 9 montre les profils de décomposition thermique correspondant aux poudres de carbone NS-DMBAC-H₂O et NS-DMBAC-HCl, comparées au carbone Norit non-modifié. Pour les poudres de carbone modifiées, une première perte de masse est observée sur un intervalle de température compris entre 150 et 250 °C, suivie d'une deuxième diminution

en masse à partir de 300 °C. La première variation de masse est identique dans les deux cas et peut être attribuée à la perte des molécules simplement adsorbées ou piégées dans la porosité du carbone, tandis que la seconde perte de masse, observée à des températures plus élevées, semble correspondre à la décomposition des molécules greffées de façon covalente.⁴³ Les profils de décomposition thermique indiquent qu'une quantité plus importante de molécules est greffée lorsque la réaction de diazotation est réalisée sans ajout de HCl. Une perte de masse globale de 31 % est déterminée pour le produit NS-DMBAC-H₂O, comparée à une perte de 19 % en masse pour le produit NS-DMBAC-HCl, correspondant à des taux de greffage massiques de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement.

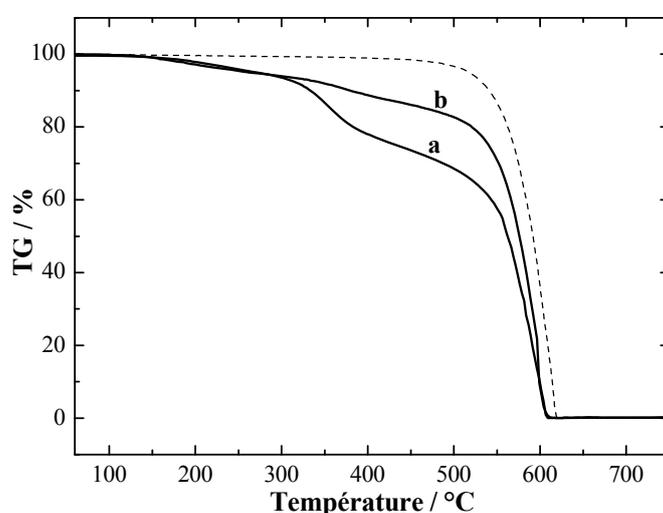


Figure 9 : ATG des poudres modifiées NS-DMBAC-H₂O (courbe a) et NS-DMBAC-HCl (courbe b), comparé au profil de décomposition thermique du carbone activé Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Il apparaît clairement que les conditions de la réaction de diazotation en solution ont un effet direct sur la modification du carbone. La diazotation de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque en absence de HCl conduit à un taux de greffage plus important. Comme cela a été suggéré au chapitre 2, une participation de l'amine et/ou la formation d'interactions électrostatiques entre les groupes carboxylates des molécules greffées et les groupes ammonium des molécules en solution peut expliquer ce résultat. Dans tous les cas, il est remarquable de constater que malgré la présence d'un groupement acide carboxylique en ortho de l'amine, des taux de greffage comparables à celui obtenu par modification du carbone à partir du sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium sont obtenus.

Bien qu'il soit difficile d'identifier la nature des liaisons dans la couche organique greffée, en raison même de la présence de plusieurs fonctions qui peuvent chacune contribuer au greffage, une étude par spectrométrie XPS a été réalisée. Les Figures 10a et 10b montrent

les spectres XPS du carbone pour les produits NS-DMBAC-H₂O et NS-DMBAC-HCl, respectivement.

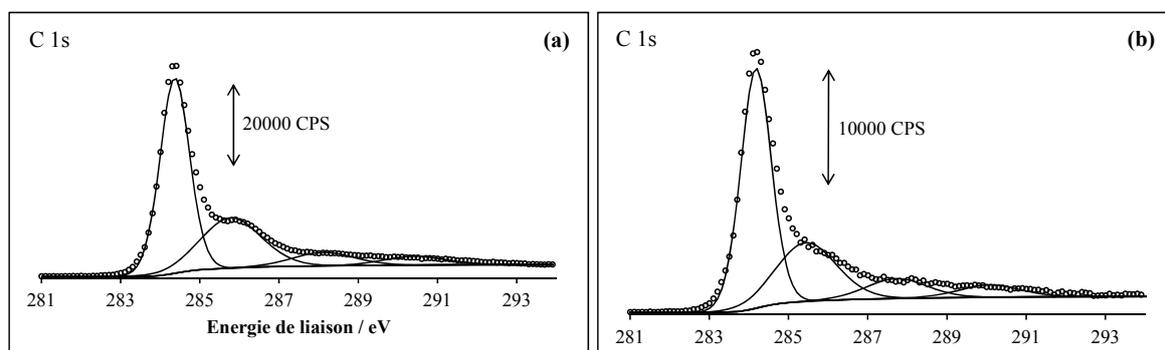


Figure 10 : Spectres XPS C 1s des poudres modifiées NS-DMBAC-H₂O (a) et NS-DMBAC-HCl (b).

Quelles que soient les conditions de la réaction de diazotation en solution, le spectre XPS C 1s montre un pic à 286 eV caractéristique des liaisons C-O des groupements méthoxy introduits en surface lors du greffage. Cependant, les spectres XPS du carbone ne montrent pas de variations significatives en fonction des conditions de la réaction en solution. De ce point de vue, les spectres XPS de l'azote montrés à la Figure 11 sont plus instructifs. Pour le produit NS-DMBAC-H₂O obtenu par modification du carbone en absence de HCl, le spectre N 1s montre deux contributions à 399,5 eV et 401,2 eV, tandis que pour NS-DMBAC-HCl, les contributions de l'azote à 399,2 eV et 401,2 eV sont plus faibles en intensité (environ 5 fois moins importante). Le pic vers 399 eV peut être attribué à la présence de molécules interagissant avec le carbone par des liaisons C-N ou par la formation de ponts azo. La forte intensité de ce pic pour le produit carboné NS-DMBAC-H₂O suggère une contribution plus importante de l'amine, en accord avec une réaction de diazotation incomplète dans ces conditions de pH. Par ailleurs, la présence d'un pic à 401,2 eV particulièrement plus intense pour le produit NS-DMBAC-H₂O, peut être attribuée aux groupes ammonium de la forme zwitterionique de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque et suggère la présence de molécules liées à la surface par interaction électrostatique avec des groupes carboxylates greffés sur le carbone. La plus forte intensité des contributions de l'azote pour la poudre NS-DMBAC-H₂O est en accord avec un taux de greffage plus important pour le produit préparé sans HCl, comme cela a été déterminé par ATG.

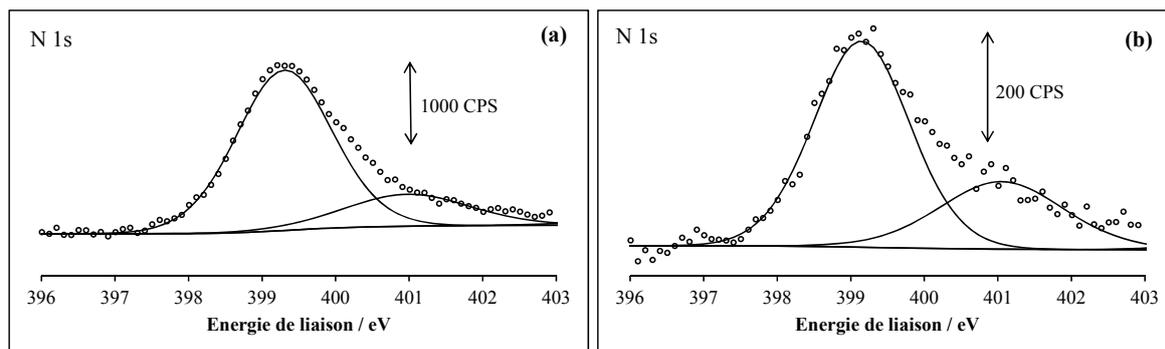


Figure 11 : Spectres XPS N 1s des poudres modifiées NS-DMBAC-H₂O (a) et NS-DMBAC-HCl (b).

4.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées

Afin d'évaluer leurs performances comme matériaux d'électrodes positives pour la préparation de supercondensateurs électrochimiques fonctionnant en milieux aqueux, les poudres de carbone modifiées sont étudiées par voltammétrie cyclique.

Des électrodes de travail sont préparées à partir des poudres de carbone modifiées selon la procédure décrite à la section 2.2.1 de ce chapitre, et leurs réponses dans H₂SO₄ 1 M sont comparées à celle d'une électrode de carbone Norit non-modifié. La Figure 12 montre la réponse des électrodes après avoir été préalablement initialisées par balayage du potentiel entre - 0,5 et 1,1 V vs. Ag/AgCl à 10 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 1 M jusqu'à obtenir un voltammogramme cyclique stable. Cette étape d'initialisation correspond à la déprotection électrochimique des molécules greffées par coupure anodique des liaisons méthoxy et permet de restaurer l'électroactivité du couple quinone/dihydroquinone. Après déprotection anodique des unités diméthoxybenzène, les voltammogrammes cycliques sont enregistrés à 2 mV.s⁻¹ pour permettre la charge et la décharge complète du matériau.

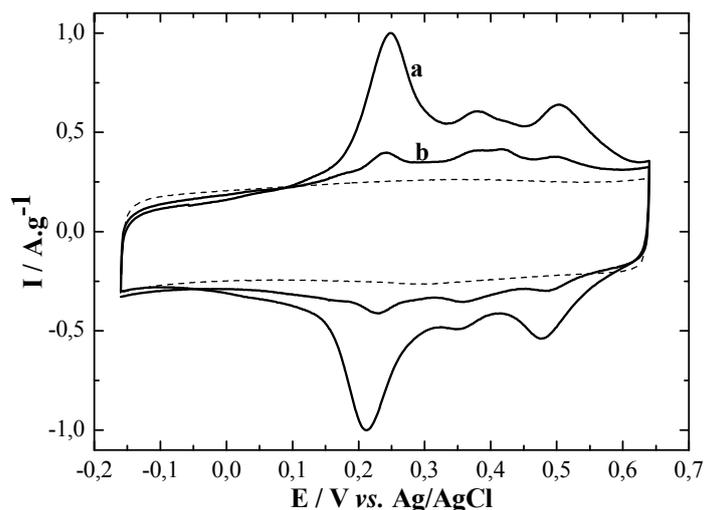


Figure 12 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M avec les électrodes de carbone modifiées NS-DMBAC- H_2O (courbe a) et NS-DMBAC-HCl (courbe b), comparés à la réponse d'une électrode de carbone Norit non-modifiée (courbe en pointillés).

Comparé au comportement capacitif du carbone Norit non-modifié, les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les électrodes de carbone modifiées montrent un système complexe de plusieurs pics, comme cela a été précédemment observé à la section 3.2 de ce chapitre pour l'électrode de carbone modifiée avec le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium. Pour les deux poudres de carbone, trois systèmes réversibles centrés à 0,23 V ; 0,35 V et 0,48 V vs. Ag/AgCl sont observés. En revanche, l'intensité de ces systèmes est étroitement liée aux conditions de modification du carbone. Avec le carbone modifié en présence de HCl, l'intensité du courant faradique est faible et la capacité spécifique totale, déterminée par intégration du voltammogramme cyclique au balayage aller du potentiel (de $-0,15 \text{ V}$ à $0,65 \text{ V}$), est égale à 140 F.g^{-1} , comparée à 120 F.g^{-1} pour le carbone Norit non-modifié, correspondant à un gain en capacité de 17 %. Pour le matériau composite NS-DMBAC- H_2O modifié en absence de HCl, une contribution faradique plus importante est observée et l'intégration du voltammogramme cyclique enregistré à 2 mV.s^{-1} conduit à une capacité spécifique totale de 200 F.g^{-1} , correspondant à un gain en capacité de 67 %. En considérant que 2 électrons sont échangés par molécule électroactive, les gains en capacité déterminés par électrochimie correspondent à des charges massiques en molécules électroactives de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ pour NS-DMBAC- H_2O et NS-DMBAC-HCl, respectivement. Ces taux de greffage déduits des voltammogrammes cycliques sont très inférieurs à ceux déterminés par ATG et indiquent que seulement 19 % et 10 % des molécules sont électroactives dans les poudres de carbones modifiées en absence et en présence de HCl, respectivement. Les résultats des études réalisées par ATG et par électrochimie sont

rassemblés dans le Tableau 2 et sont comparés à ceux précédemment obtenus dans la section 3.2 pour la poudre NS-DMB-HCl préparée dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'un groupement COOH sur la molécule.

Poudre de carbone	Capacité spécifique (F.g ⁻¹)	Taux massique déterminé par ATG	Fraction de molécules électroactives
NS-DMBAC-H ₂ O	200	31%	19%
NS-DMBAC-HCl	140	19%	10%
NS-DMB-HCl	173	25%	11%
Norit S-50	120	0%	-

Tableau 2 : Capacités spécifiques totales, taux de greffage massiques et efficacités faradiques des poudres modifiées NS-DMBAC-H₂O, NS-DMBAC-HCl et NS-DMB-HCl, comparés au carbone Norit non-modifié.

Pour la poudre modifiée par l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque diazoté en présence de HCl (NS-DMBAC-HCl), la présence du groupe COOH en α de l'amine semble être préjudiciable au greffage, puisqu'un taux de greffage massique plus faible que celui déterminé pour le matériau NS-DMB-HCl est trouvé. Ce dernier résultat peut s'expliquer par l'encombrement stérique du substituent acide carboxylique qui gêne le greffage de la molécule en surface.⁴² En revanche, il est remarquable de constater que le greffage est plus efficace lorsque le substituent acide carboxylique participe à la réaction de diazotation. En effet, la poudre NS-DMBAC-H₂O modifiée en présence de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque diazoté dans l'eau en absence de HCl, montre un taux de greffage massique déterminé par ATG plus important et un meilleur gain en capacité, même si le taux de molécules électroactives reste très faible. Ce dernier résultat suggère que le substituent COOH joue également un rôle actif dans le greffage et l'accumulation de molécules à la surface du carbone par formation de liaisons électrostatiques peut être suspectée, comme cela a été montré au chapitre 2 avec les dérivés acides organiques de l'aniline diazoté *in situ* dans l'eau. Par ailleurs, cette hypothèse est confortée par la présence, sur le spectre XPS N 1s du matériau composite NS-DMBAC-H₂O, d'un pic à 401,2 eV caractéristique des groupes ammonium.

Pour valider la formation d'interactions ioniques entre les groupes ammonium des molécules en solution et les groupements carboxylates des molécules greffées sur le carbone, la poudre de carbone modifiée NS-DMBAC-H₂O est mise en suspension dans une solution

KOH 0,1 M pendant 30 minutes, puis abondamment rincée avec de l'eau et séchée à 80 °C pendant toute une nuit. Une électrode de travail est ensuite préparée à partir de la poudre de carbone obtenue, puis étudiée par voltammétrie cyclique dans H₂SO₄ 1 M. La Figure 13 montre la superposition de deux voltammogrammes cycliques enregistrés avant et après lavage dans KOH 0,1 M.

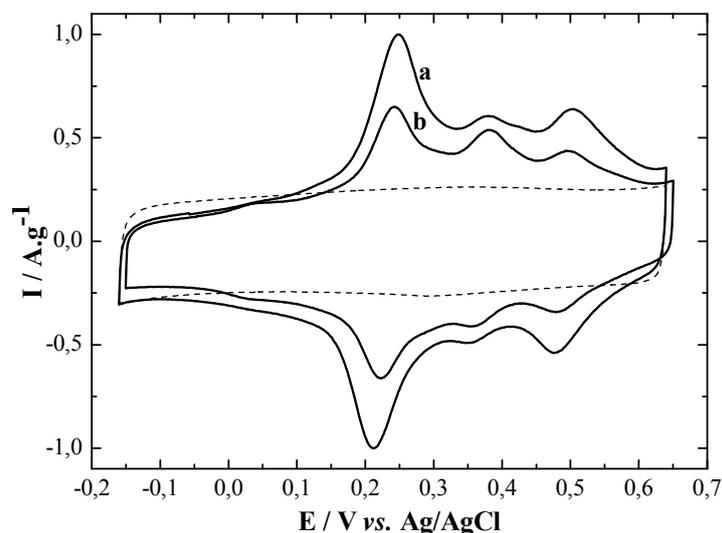


Figure 13 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 2 mV.s⁻¹ dans H₂SO₄ 1 M sur une électrode de carbone modifiée NS-DMBAC-H₂O avant (courbe a) et après (courbe b) lavage avec KOH 0,1 M, comparés à la réponse d'une électrode de carbone Norit non-modifiée (courbe en pointillés).

Après lavage avec KOH, une chute très nette de l'intensité du système réversible situé à 0,23 V vs. Ag/AgCl est enregistrée, correspondant à une diminution de 24 % de la capacité spécifique totale déterminée par intégration du voltammogramme cyclique. Cette perte en capacité pourrait être attribuée au départ des molécules liées à la surface du carbone par interaction électrostatique au cours de la neutralisation des groupes ammonium en milieu alcalin.³³

Pour conclure, la méthode de diazotation *in situ* assistée par le substituant acide de la molécule à greffer a permis l'introduction directe de centres redox à la surface du carbone. Cette procédure de fonctionnalisation spontanée a été appliquée à la modification du carbone Norit dans des conditions douces et le taux de greffage a pu ainsi être optimisé, permettant d'augmenter de 67 % la capacité spécifique totale de l'électrode (200 F.g⁻¹). La méthode d'auto-protonation a mis en évidence la participation active au greffage du substituant acide carboxylique avec des taux de greffage nettement améliorés.

5. Modification du carbone Norit à partir d'un intermédiaire benzyne

Les aryynes sont des intermédiaires réactionnels très utilisés en synthèse organique et de nombreuses méthodes ont été étudiées pour les préparer.⁴⁴ Notamment, les intermédiaires benzyne sont généralement obtenus à partir de dérivés o-dihalogénobenzène, o-(triméthylsilyl)phenyl triflate ou benzenediazonium-2-carboxylate (Schéma 7).

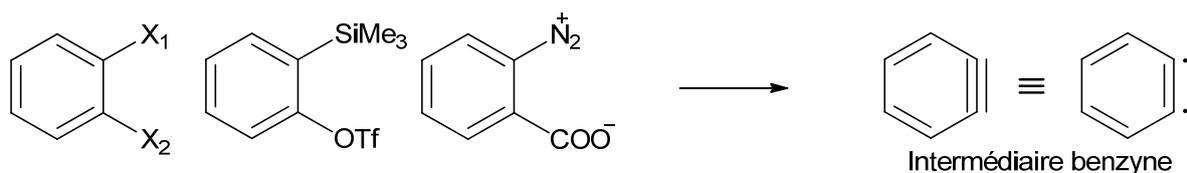


Schéma 7 : Précurseurs de benzynes.

Ces intermédiaires ont été mis en évidence par piégeage du benzyne avec des petites molécules aromatiques carbonées telles que l'anthracène, pour conduire à un triptycène facile à identifier par RMN.⁴⁵ Depuis, une grande variété de structures aromatiques du carbone ont été utilisées pour capturer ces espèces.^{46,47} La capacité des dérivés benzyne à former des adduits avec des objets carbonés a été validée avec les fullerènes, les nanotubes de carbone et très récemment avec le graphène (Schéma 8).⁴⁷⁻⁴⁹ Cependant, cette réaction n'a jamais encore été appliquée à la modification des surfaces.

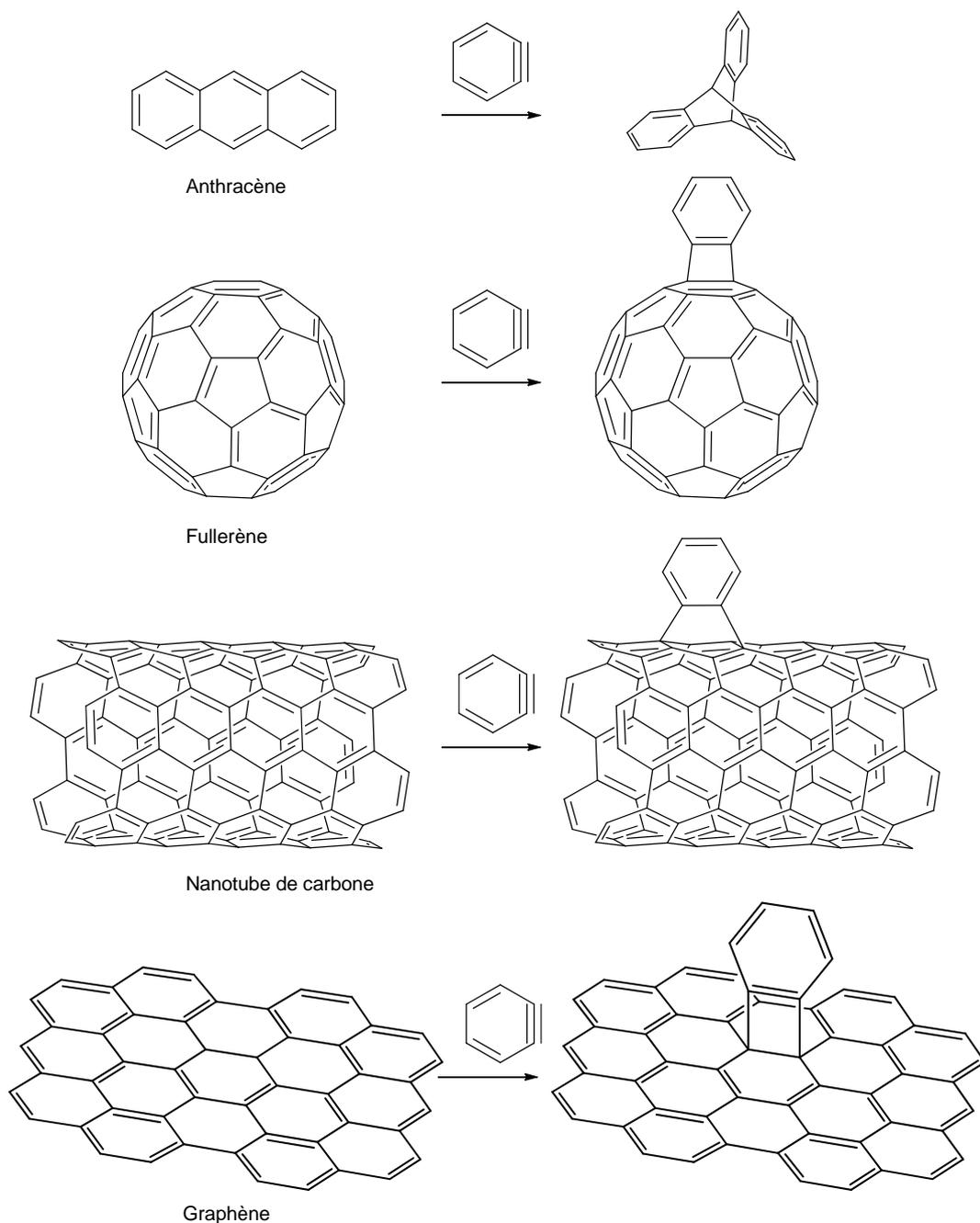


Schéma 8 : Réactivité des benzyne avec différentes structures carbonées conjuguées.

Parmi la grande variété de précurseurs d'arynes, l'acide 2-aminobenzoïque est très couramment utilisé.^{50,51} Dans la pratique, l'acide 2-aminobenzoïque est diazoté en milieu organique et l'intermédiaire benzyne correspondant est ensuite obtenu par décomposition thermique du sel de diazonium "interne" généré *in situ* (Schéma 9). Il est tout à fait remarquable de voir que, dans ces conditions, la préparation des dérivés benzyne se fait selon une procédure très proche de celle utilisée pour synthétiser les sels de diazonium. Ainsi, la production de sels de diazonium à partir de dérivés aniline et la synthèse de composés benzyne à partir de l'acide 2-aminobenzoïque utilisent les mêmes réactifs. Dans le premier

cas, la perte d'une molécule d'azote conduit à un radical aryle et dans le second cas, le départ combiné d'une molécule d'azote et d'une molécule de dioxyde de carbone conduit au benzyne qui peut être considéré comme un diradical (Schéma 9).

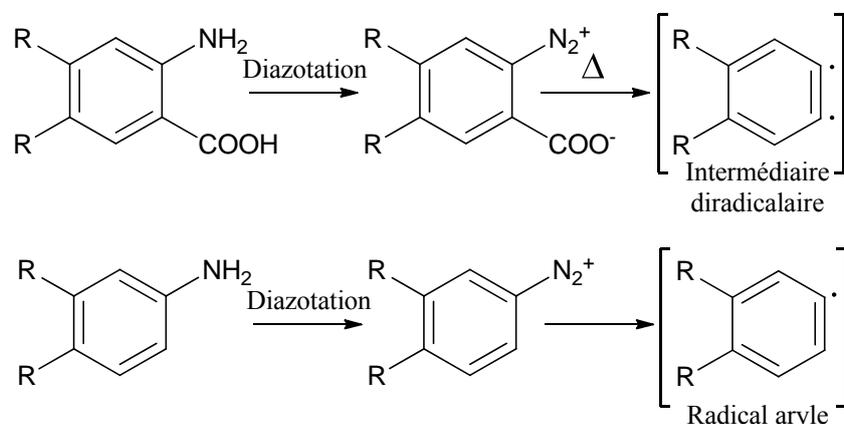


Schéma 9 : Voies de synthèses des intermédiaires benzyne et des sels de diazonium.

Si l'on considère que la chimie des diazoniums est largement utilisée pour la modification de surfaces en raison de la grande réactivité du radical obtenu par dédiazotation homolytique, les dérivés benzyne présentent de réelles potentialités pour l'arylation de substrats carbonés. Cependant, cette réaction n'a encore jamais été utilisée pour la modification de carbones activés, même si des études théoriques récentes montrent qu'une réaction d'addition [2+2] entre les benzyne et le graphène est possible.⁵² En outre, les calculs prévoient que l'énergie de liaison devrait augmenter avec le nombre de groupements arynes attachés, ce qui est prometteur pour la préparation de matériaux hautement fonctionnalisés.^{52,53} Par ailleurs, l'attaque des benzyne sur la structure aromatique du carbone se fait par réaction d'addition péricyclique et conduit à la formation de deux liaisons covalentes C-C. Ainsi, la réaction de greffage spontané à partir d'un intermédiaire benzyne généré *in situ* offre la possibilité de lier doublement la molécule au substrat carboné et pourrait permettre d'améliorer la stabilité du matériau composite obtenu.⁵¹

Pour étudier la réactivité des intermédiaires benzyne sur les carbones activés, le carbone Norit est modifié à partir de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque diazoté *in situ* dans l'acétonitrile au reflux. Le matériau composite obtenu sera comparé à une poudre de carbone modifiée par le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium généré *in situ* dans des conditions proches de celles utilisées pour générer le diméthoxybenzyne, puisque dans les deux cas, la même unité diméthoxybenzène est greffée.

5.1. Préparation et caractérisation de la poudre de carbone modifiée

Pour la modification du carbone Norit par l'intermédiaire benzyne, 200 mg de carbone sont dispersés dans 30 mL d'acétonitrile et la suspension est homogénéisée au bain à ultrasons pendant 30 minutes. 2,2 mL de tert-butyl nitrite (1 équivalent par rapport au carbone) sont ajoutés à la solution, puis le mélange est porté à reflux sous agitation magnétique. 657 mg d'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque (0,2 équivalent par rapport au carbone) solubilisés dans 20 mL d'acétonitrile sont ensuite ajoutés au goutte à goutte. Immédiatement après l'ajout d'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque, un épais dégagement gazeux blanc est observé pendant environ 30 minutes, correspondant au départ du dioxyde de carbone résultant de la décomposition du sel de diazonium "interne" qui conduit au benzyne. Après 24 heures à reflux sous agitation magnétique, la solution est filtrée sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité et le solide obtenu est rincé successivement avec 100 mL d'acétonitrile, 100 mL de DMF, 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone, puis mis à sécher au four à 80 °C pendant toute une nuit. Afin d'évaluer l'efficacité du greffage par réaction du carbone avec l'intermédiaire benzyne, le produit carboné obtenu (NS-DMBAC-B) est comparé avec une poudre de carbone modifiée par le sel de 3,4-diméthoxybenzènediazonium généré *in situ* dans des conditions expérimentales similaires. Pour la préparation de cette deuxième poudre de carbone modifiée, 400 mg de carbone Norit sont dispersés dans 50 mL d'acétonitrile par sonication pendant 30 minutes et 1,53 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,3 équivalent par rapport au carbone) + 4 mL de tert-butyl nitrite (0,9 équivalent par rapport au carbone) sont ensuite ajoutés. Le mélange réactionnel est ensuite placé 5 heures sous agitation magnétique à température ambiante avant d'être filtré sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité. La poudre de carbone obtenue, notée NS-DMB-D, est rincée successivement avec 200 mL d'acétonitrile, 200 mL de DMF, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone, avant d'être mise à sécher au four à 80 °C pendant toute une nuit. Il est à noter cependant que pour le matériau NS-DMB-D, la poudre de carbone a réagi avec le sel de diazonium pendant 5 h uniquement, comparait à 24 h pour la poudre NS-DMBAC-B. Toutefois, des résultats préliminaires ont montré que l'efficacité du greffage sur carbone à partir des sels de diazonium n'était pas sensiblement améliorée au-delà d'une heure de réaction. Par conséquent, les deux poudres NS-DMBAC-B et NS-DMB-D peuvent être comparées, puisque dans les deux cas, la même unité diméthoxybenzène est introduite en surface.

Dans un premier temps, les poudres de carbone sont étudiées par ATG afin de déterminer les taux de greffage massiques (Figure 14). Par rapport au carbone Norit dont la

combustion commence à 500 °C, les matériaux composites préparés se décomposent en deux temps sous l'effet de la température. Une première contribution à la perte de masse est observée entre 150 et 300 °C et une deuxième perte de masse est obtenue entre 350 et 500 °C. Ces diminutions successives de la masse correspondent au départ de molécules plus ou moins fortement liées au carbone. La première perte de masse peut être attribuée au départ des molécules physisorbées sur le carbone ou piégées dans la porosité, tandis que la seconde perte de masse peut être attribuée au départ des molécules liées au substrat de manière covalente.⁴³

Dans le cas de la poudre NS-DMBAC-B modifiée par réaction avec l'intermédiaire benzyne, la perte de masse totale est estimée à 34 % et correspond à un taux de greffage massique de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ (calculé pour le cas où toutes les molécules sont greffées par attaque de l'intermédiaire benzyne), tandis que pour la poudre NS-DMB-D modifiée en présence du sel de diazonium, la perte de masse à 500 °C est de 21 % et correspond à un taux de greffage massique de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Les profils de décomposition thermique indiquent que cette différence est due, pour une part, à une plus grande quantité de molécules adsorbées pour la poudre NS-DMBAC-B. Dans tous les cas, la poudre NS-DMBAC-B montre une fraction massique en molécules plus importante que celles déterminées pour toutes les autres poudres préparées au cours de cette thèse. Cette valeur élevée peut être liée à la forte réactivité de l'intermédiaire benzyne et correspond à l'immobilisation d'une molécule pour 22 atomes de carbone. Il est à noter que cette valeur est proche de celle obtenue sur graphène, où un degré de fonctionnalisation correspondant à une molécule pour 17 atomes de carbone a été déterminé par ATG.⁴⁷ Ainsi, il apparaît que le benzyne est un intermédiaire efficace pour le greffage du carbone, même si le profil de décomposition, très étendu en température, indique qu'une fraction des molécules est simplement adsorbée sur le carbone.

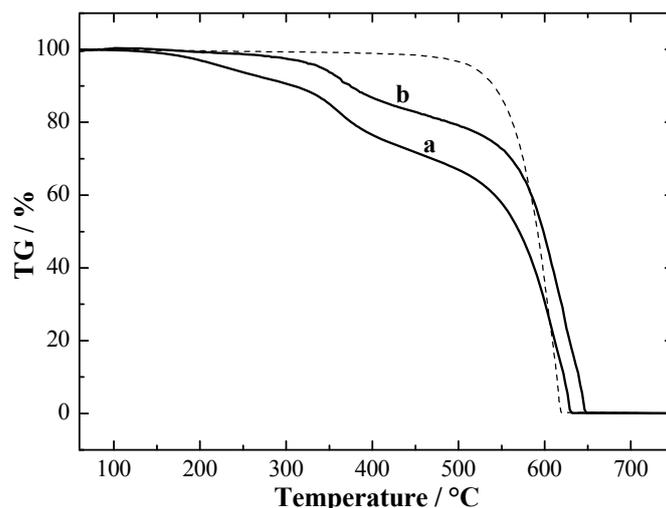


Figure 14 : ATG des poudres modifiées NS-DMBAC-B (courbe a) et NS-DMB-D (courbe b), comparé au profil de décomposition thermique du carbone activé Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Afin de compléter la caractérisation chimique des poudres de carbone modifiées, des études par spectrométrie XPS du carbone et de l'azote sont effectuées. Les spectres XPS C 1s des poudres NS-DMBAC-B et NS-DMB-D, montrés à la Figure 15, présentent deux contributions du carbone à 284,4 eV et 286 eV qui peuvent être attribuées aux liaisons C-C sp^2 du carbone et aux liaisons C-O des groupes méthoxy présents sur les molécules greffées. Les spectres XPS N 1s montrés à la Figure 16, présentent quant à eux, trois pics à 399,4 eV ; 402,1 eV et 405 eV pour le produit NS-DMB-D et à 399,6 eV ; 401,2 eV et 405,5 eV pour le produit NS-DMBAC-B. Le pic vers 405 eV est attribuable à la présence de groupes nitro provenant de l'utilisation de tert-butyl nitrite. On note que l'intensité de ce pic est beaucoup plus importante dans le spectre XPS de la poudre NS-DMBAC-B. Bien qu'il n'y ait pas une explication claire pour ce résultat, nous avons souvent remarqué qu'un milieu acide exaltait cette composante de l'azote. Dans le cas de la poudre NS-DMBAC-B, l'acidité de l'acide 2-amino-4,5-diméthoxybenzoïque en solution pourrait donc expliquer ce résultat. Par ailleurs, le pic à 402,1 eV n'est pas totalement compris et peut correspondre à la présence de traces de solvants de rinçage physisorbés ou piégés dans la porosité du carbone. Enfin, les principales contributions de l'azote correspondent aux pics situés à 399,6 eV pour NS-DMBAC-B et à 399,4 eV pour NS-DMB-D, celles-ci peuvent être attribuées soit à la formation d'un lien azo résultant d'une attaque électrophile du groupement diazo sur la surface, soit à la formation d'une liaison C-N résultant d'une attaque nucléophile des composés aminés de départ. Dans tous les cas, la présence de molécules interagissant avec la surface par un lien azoté permet d'affirmer que les étapes de décomposition qui conduisent au radical aryle ou à l'intermédiaire benzyne, ne sont pas complètes. En accord avec la quantité importante de

molécules adsorbées déterminée par ATG, la présence d'une forte contribution de l'azote sur les spectres XPS suggère une structure chimique complexe pour la couche organique greffée en surface avec des liaisons de différentes natures entre les molécules et le substrat.

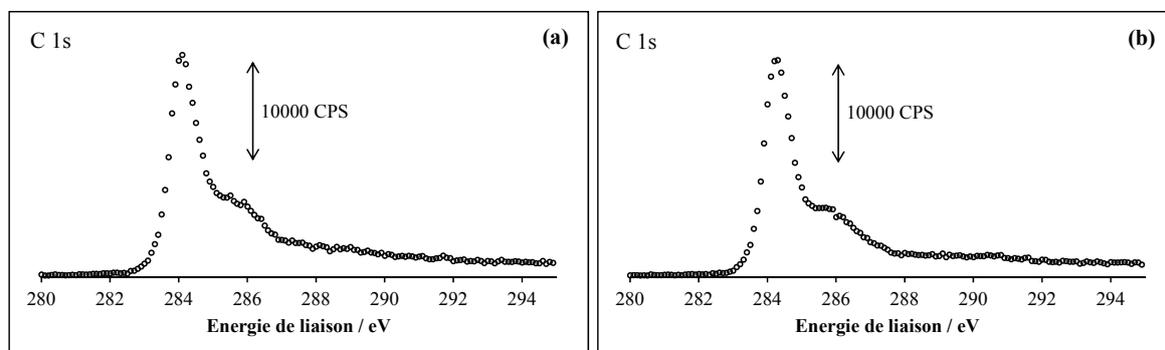


Figure 15 : Spectres XPS C 1s des poudres modifiées NS-DMBAC-B (a) et NS-DMB-D (b).

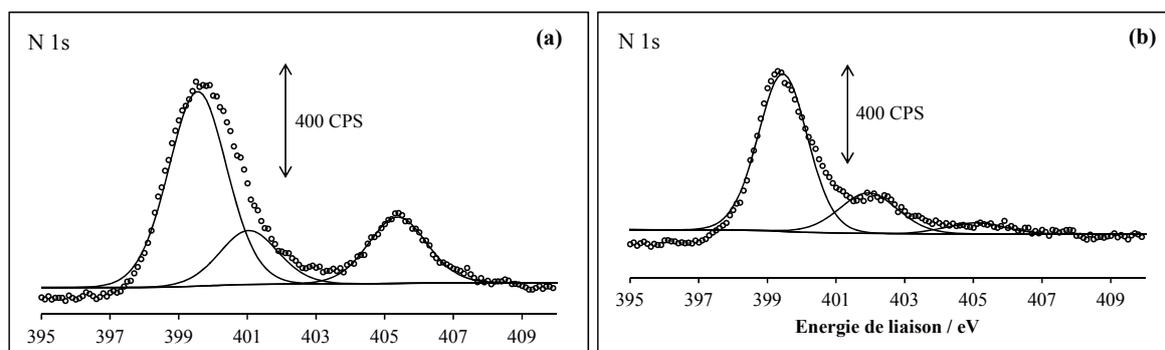


Figure 16 : Spectres XPS N 1s des poudres modifiées NS-DMBAC-B (a) et NS-DMB-D (b).

5.2. Caractérisation électrochimique des poudres de carbone modifiées

Après avoir été caractérisées par ATG et par spectrométrie XPS, les poudres de carbone modifiées sont étudiées par voltammétrie cyclique. Des électrodes de travail sont préparées comme indiqué précédemment, à partir du carbone Norit de départ et des poudres de carbone modifiées NS-DMBAC-B et NS-DMB-D. Les électrodes obtenues sont ensuite initialisées au cours de l'enregistrement d'une série de voltammogrammes cycliques de - 0,5 à 1,1 V vs. Ag/AgCl à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M, jusqu'à ce que la réponse des électrodes soit stable. Au cours de l'enregistrement de ces premiers cycles de potentiel, l'intensité du courant augmente progressivement, correspondant à l'apparition d'un courant faradique attribuable à l'électroactivité du couple quinone/dihydroquinone restaurée par coupure anodique des liaisons éther OMe des unités diméthoxybenzène attachées sur la surface. Lorsque la réponse

électrochimique des électrodes modifiées se stabilise, les poudres de carbone sont étudiées par voltammétrie cyclique à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le même milieu d'étude. La Figure 17 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec le carbone Norit de départ et les poudres de carbone modifiées NS-DMBAC-B et NS-DMB-D.

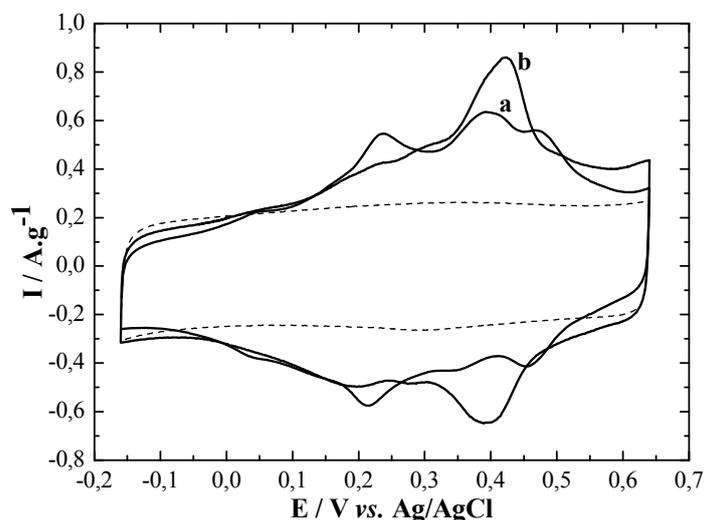


Figure 17 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M avec les électrodes de carbone modifiées NS-DMBAC-B (courbe a) et NS-DMB-D (courbe b), comparés à la réponse d'une électrode de carbone Norit non-modifiée (courbe en pointillés).

Pour la poudre de carbone NS-DMBAC-B modifiée par l'intermédiaire benzyne, une série de plusieurs systèmes réversibles très proches en potentiel s'étend sur un large intervalle de potentiel, comparée à la poudre de carbone NS-DMB-D qui montre principalement un système réversible qui domine à $0,37 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. De tels voltammogrammes cycliques complexes, avec un profil présentant plusieurs pics faradiques, sont couramment observés avec des carbones activés modifiés par des molécules électroactives.^{25,39,40} Dans la littérature, la présence de multi-pics est souvent expliquée par l'existence de différentes liaisons possibles entre les molécules et le carbone.^{25,41} Selon la nature de la liaison entre les molécules et le substrat, le potentiel formel du couple redox varie et la présence d'un système multi-pics correspond aux différents états liés des molécules qui peuvent être chimisorbées, physisorbées ou piégées dans la structure poreuse du carbone.^{41,54} Les profils de courant obtenus pour NS-DMBAC-B et NS-DMB-D sont donc très certainement en relation étroite avec l'organisation de la structure chimique des surfaces modifiées et les variations observées suggèrent des états de liaisons chimiques différents selon la procédure utilisée.

L'intégration du courant au cours du balayage aller du potentiel (de $-0,15 \text{ V}$ à $0,65 \text{ V}$), permet de déterminer la capacité spécifique totale du matériau d'électrode. Les valeurs de la

capacité spécifique totale trouvées pour NS-DMB-D et pour NS-DMBAC-B sont égales à 197 F.g⁻¹ et 174 F.g⁻¹, respectivement. Comparée à la capacité de double couche du carbone Norit (120 F.g⁻¹), ces valeurs correspondent à des gains de capacité de 64 % et 45 %, respectivement. Il apparaît que, dans les deux cas, la capacité totale est améliorée par le greffage de molécules électroactives. Cependant, comme cela a déjà été observé précédemment, seule une fraction des molécules greffées est électroactive. En effet, la plus faible capacité spécifique est obtenue pour NS-DMBAC-B, qui a pourtant le plus fort taux de greffage massique déterminé par ATG. Une comparaison des résultats obtenus par ATG et par électrochimie (Tableau 3), révèlent que 9 % des molécules sont électroactives pour la poudre NS-DMBAC-B, comparé à une efficacité faradique de 21 % pour la poudre NS-DMB-D. Comme cela a déjà été suggéré, il semble que le taux de greffage et la perte d'électroactivité sont étroitement liés. C'est particulièrement évident pour la poudre NS-DMBAC-B où le taux de greffage massique et l'efficacité faradique sont respectivement le plus fort et la plus faible de toute la série des matériaux composites étudiés dans ce chapitre.

Poudre de carbone	Capacité spécifique (F.g⁻¹)	Taux massique déterminé par ATG	Fraction de molécules électroactives
NS-DMBAC-B	174	34%	9%
NS-DMB-D	197	21%	21%
Norit S-50	120	0%	-

Tableau 3 : Capacités spécifiques totales, taux de greffage massiques et efficacités faradiques des poudres modifiées NS-DMBAC-B et NS-DMB-D, comparés au carbone Norit non-modifié.

Lorsque la fraction massique en molécules augmente dans le matériau composite, les voltammogrammes cycliques présentés à la Figure 17 montre très clairement une diminution du courant capacitif vers - 0,1 V vs. Ag/AgCl, qui indique une perte de la capacité de double couche du carbone pour des taux de greffage importants. Cette perte de capacité résulte d'une diminution de la surface interne du carbone au cours du greffage, en raison de l'obstruction des pores par les molécules greffées. D. Bélanger et son équipe ont rapporté que pour des charges massiques en molécules supérieures à 7 %, le greffage s'accompagne d'une diminution de la surface interne du carbone dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité.⁵⁵ Ainsi, pour des taux de greffage extrêmes, la fraction massique de molécules inaccessibles augmente rapidement et il en résulte une perte d'électroactivité importante. Par

conséquent, pour des taux de greffage très élevés, la modification chimique contribue davantage à augmenter la masse du matériau que sa capacité spécifique. Il semble donc que le taux de greffage extrême obtenu par réaction du carbone Norit avec l'intermédiaire diméthoxybenzène, souligne davantage les limites de la stratégie de greffage que ses potentialités. L'emploi d'un intermédiaire benzène très réactif conduit à un greffage non-contrôlé des molécules. Le profil de décomposition déterminé par ATG montre qu'une quantité importante de molécules sont simplement adsorbées, tandis que la présence d'un système multi-pics étendu sur un large intervalle de potentiel suggère une organisation complexe de la couche organique greffée. Enfin, le taux de greffage très élevé obtenu conduit à une diminution dramatique du taux de molécules électroactives. Cette dernière procédure de modification suggère donc qu'un compromis doit être trouvé entre taux de greffage massique et efficacité électrochimique du matériau composite résultant.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, des poudres de carbone ont été modifiées chimiquement à partir d'un composé aminé (NS-DMB-NH), à partir de sels de diazonium générés *in situ* en milieu acide (NS-DMB-HCl et NS-DMBAC-HCl), organique (NS-DMB-orga et NS-DMB-D) ou dans l'eau (NS-DMBAC-H₂O), et à partir d'un intermédiaire aryne (NS-DMBAC-B). Nous avons montré que la quantité de molécules greffées à la surface du carbone était en relation étroite avec les conditions expérimentales en solution. Ainsi, selon la procédure choisie, des taux de greffage massiques compris entre $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ ont été obtenus et les matériaux composites préparés ont montré des capacités spécifiques totales variant entre 140 F.g⁻¹ et 208 F.g⁻¹. Toutefois, les résultats montrés à la Figure 18a indiquent que la plus forte valeur de la capacité spécifique totale ne correspond pas au meilleur taux de greffage. Ainsi, un gain maximal en capacité est obtenu avec la poudre NS-DMB-orga qui présente un taux de greffage massique de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$. A l'inverse, une valeur plus faible de la capacité spécifique totale a été déterminée pour la poudre NS-DMBAC-B qui possède pourtant la plus forte fraction massique en molécules de toute la série des produits carbonés préparés. Ainsi, il semble que l'apport faradique des molécules redox greffées à la capacité totale n'est pas uniquement fonction de la charge massique du matériau en molécules. La variation non-linéaire de la capacité totale de l'électrode avec le taux de greffage suggère que toutes les molécules greffées ne sont pas électroactives. La Figure 18b montre le taux de molécules

électroactives en fonction du taux de greffage pour la série des poudres de carbones modifiées.

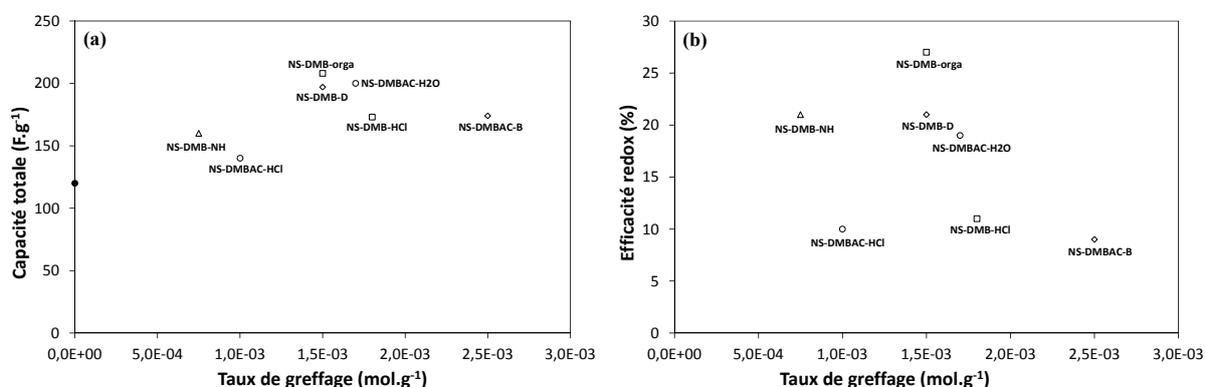


Figure 18 : Variation de la capacité totale (a) et de l'efficacité redox (b) des électrodes modifiées en fonction du taux de greffage.

Il apparait clairement que la fraction de molécules redox efficace diminue avec le taux de greffage. Ainsi pour la poudre NS-DMBAC-B, un fort taux de greffage conduit à un très faible taux de molécules électroactives. A l'inverse, pour la poudre NS-DMB-origa, un taux de greffage plus faible combiné à une efficacité redox plus importante des molécules greffées, conduit à une meilleure capacité spécifique. L'étude des performances électrochimiques de l'ensemble des poudres de carbone modifiées montre donc qu'un compromis doit être trouvé entre taux de greffage et efficacité redox des molécules greffées. La Figure 19 montre que la capacité totale des électrodes dépend davantage du pourcentage de molécules électroactives que du taux de greffage. Au terme de cette étude, il semble donc que, pour une application stockage de l'énergie, il peut être avantageux de choisir une procédure de greffage moins efficace, mais qui préserve mieux l'activité redox des molécules greffées.

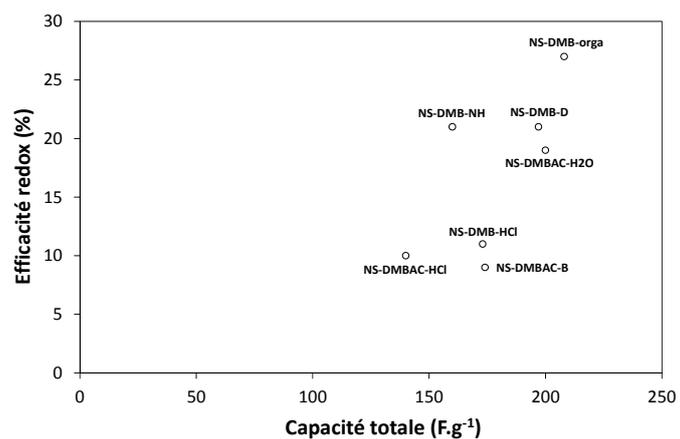


Figure 19 : Variation de l'efficacité redox des molécules greffées en fonction de la capacité totale.

- (1) Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/plenum, New York, 1999.
- (2) Conway B.E., *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, **138**, 1539.
- (3) Leitner K.W., Gollas B., Winter M., Besenhard J.O., *Electrochimica Acta*, 2004, **50**, 199.
- (4) Pognon G., Brousse T., Demarconnay L., Belanger D., *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117.
- (5) Toupin M., Belanger D., *Langmuir*, 2008, **24**, 1910.
- (6) Smith R.D.L., Pickup P.G., *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 2305.
- (7) Barbier B., Pinson J., Desarmot G., Sanchez M., *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, 1757.
- (8) Deinhammer R.S., Ho M., Anderegg J.W., Porter M.D., *Langmuir*, 1994, **10**, 1306.
- (9) Gallardo I., Pinson J., Vila N., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 19521.
- (10) Buttry D.A., Peng J.C.M., Donnet J.B., Rebouillat S., *Carbon*, 1999, **37**, 1929.
- (11) Adenier A., Chehimi M.M., Gallardo I., Pinson J., Vila N., *Langmuir*, 2004, **20**, 8243.
- (12) Barriere F., Downard A.J., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 1231.
- (13) Bernasconi C.F., Renfrow R.A., Tia P.R., *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**, 4541.
- (14) Perie J.J., Laval J.P., Roussel J., Lattes A., *Tetrahedron*, 1972, **28**, 675.
- (15) Hegedus L.S., Allen G.F., Waterman E.L., *Journal of the American Chemical Society*, 1976, **98**, 2674.
- (16) Baeckvall J.E., Bjoerkman E.E., *The Journal of Organic Chemistry*, 1980, **45**, 2893.
- (17) Gasc M.B., Lattes A., Perie J.J., *Tetrahedron*, 1983, **39**, 703.
- (18) Haddon R.C., Brus L.E., Raghavachari K., *Chemical Physics Letters*, 1986, **125**, 459.
- (19) Hirsch A., Li Q., Wudl F., *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1991, **30**, 1309.
- (20) Donnet J.B., Guilpain G., *Carbon*, 1989, **27**, 749.
- (21) Nakayama Y., Soeda F., Ishitani A., *Carbon*, 1990, **28**, 21.
- (22) Chun B.-W., Randall Davis C., He Q., Gustafson R.R., *Carbon*, 1992, **30**, 177.
- (23) Desimoni E., Casella G.I., Salvi A.M., Cataldi T.R.I., Morone A., *Carbon*, 1992, **30**, 527.
- (24) Trammell S.A., Moore M., Schull T.L., Lebedev N., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, **628**, 125.
- (25) Pognon G., Cougnon C., Mayilukila D., Belanger D., *Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 3788.
- (26) Algharaibeh Z., Pickup P.G., *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147.
- (27) Baizer M.M., Lund H., *Organic electrochemistry an introduction and a guide*, M. Dekker, New York, 1983.
- (28) Belanger D., Pinson J., *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3995.
- (29) Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 491.
- (30) Adenier A., Barre N., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Surface Science*, 2006, **600**, 4801.
- (31) Weissmann M., Crosnier O., Brousse T., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250.
- (32) Zollinger H., *Diazo Chemistry I : Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, 1994.
- (33) Baranton S., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24401.
- (34) Baranton S., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6961.
- (35) Cougnon C., Gohier F., Belanger D., Mauzeroll J., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, **48**, 4006.
- (36) Chen B., Flatt A.K., Jian H., Hudson J.L., Tour J.M., *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 4832.
- (37) Sihlbom L., *Acta Chemica Scandinavica*, 1951, **5**, 872.
- (38) Doppelt P., Hallais G., Pinson J., Podvorica F., Verneyre S., *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 4570.
- (39) Nagaoka T., Yoshino T., *Analytical Chemistry*, 1986, **58**, 1037.
- (40) Uchiyama S., Watanabe H., Yamazaki H., Kanazawa A., Hamana H., Okabe Y., *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**, F31.
- (41) Kumar A.S., Sornambikai S., Gayathri P., Zen J.M., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **641**, 131.
- (42) Combellas C., Jiang D., Kanoufi F., Pinson J., Podvorica F.I., *Langmuir*, 2009, **25**, 286.
- (43) Gabriel G., Sauthier G., Fraxedas J., Moreno-Manas M., Martinez M.T., Miravittles C., Casabo J., *Carbon*, 2006, **44**, 1891.
- (44) Kitamura T., *Australian Journal of Chemistry*, 2010, **63**, 987.
- (45) Klanderma B.H., Criswell T.R., *The Journal of Organic Chemistry*, 1969, **34**, 3426.
- (46) Meier M.S., Wang G.-W., Haddon R.C., Brock C.P., Lloyd M.A., Selegue J.P., *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 2337.
- (47) Zhong X., Jin J., Li S.W., Niu Z.Y., Hu W.Q., Li R., Ma J.T., *Chemical Communications*, 2010, **46**, 7340.
- (48) Hoke S.H., Molstad J., Dilettato D., Jay M.J., Carlson D., Kahr B., Cooks R.G., *Journal of Organic Chemistry*, 1992, **57**, 5069.

- (49) Criado A., Gomez-Escalonilla M.J., Fierro J.L.G., Urbina A., Pena D., Guitian E., Langa F., *Chemical Communications*, 2010, **46**, 7028.
- (50) Friedman L., Logullo F.M., *The Journal of Organic Chemistry*, 1969, **34**, 3089.
- (51) Nakamura Y., Takano N., Nishimura T., Yashima E., Sato M., Kudo T., Nishimura J., *Organic Letters*, 2001, **3**, 1193.
- (52) Denis P.A., Iribarne F., *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 5470.
- (53) Zhao J.X., Wang H.X., Gao B., Wang X.G., Cai Q.H., Wang X.Z., *Journal of Molecular Modeling*, 2012, **18**, 2861.
- (54) Kumar A.S., Swetha P., *Langmuir*, 2010, **26**, 6874.
- (55) Pognon G., Brousse T., Belanger D., *Carbon*, 2011, **49**, 1340.

Chapitre 4

Etude de la perte d'électroactivité de matériaux composites catéchol- carbone

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que seule une fraction des molécules immobilisées était électroactive, quelle que soit la procédure de greffage utilisée. Bien que l'origine de cette perte d'électroactivité ne soit pas bien comprise, l'ensemble des résultats rapportés au chapitre 3 suggère que l'efficacité redox des molécules greffées est étroitement liée à la quantité de molécules introduite. Les différentes procédures de modification testées ont conduit à des taux de greffage compris entre $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$, correspondant à des pourcentages massiques en molécules électroactives compris entre 21 % et 9 %. L'augmentation linéaire de la fraction en molécules électroactives avec la diminution du taux de greffage suggère que l'efficacité redox des molécules ne dépend pas de la procédure de greffage choisie, mais uniquement de la charge du carbone en molécules. Cependant, la faible efficacité redox des molécules introduites peut avoir plusieurs origines et l'objet de ce chapitre est de mieux comprendre les causes de cette perte d'électroactivité. Une électroactivité partielle des molécules greffées peut être due à une dégradation électrochimique des molécules au cours des cycles de charge/décharge, à une déprotection partielle des unités électroactives sélectionnées par coupure anodique des groupements méthoxy et enfin, à une mauvaise accessibilité des centres redox greffés dans la porosité du carbone activé. Pour tester ces différentes hypothèses, trois molécules ont été choisies : la 3,4-dihydroxyaniline (4-aminocatéchol), la 3,4-diméthoxyaniline (4-aminovératrole) et la 3,4-(méthylènedioxy)-aniline (Schéma 1).

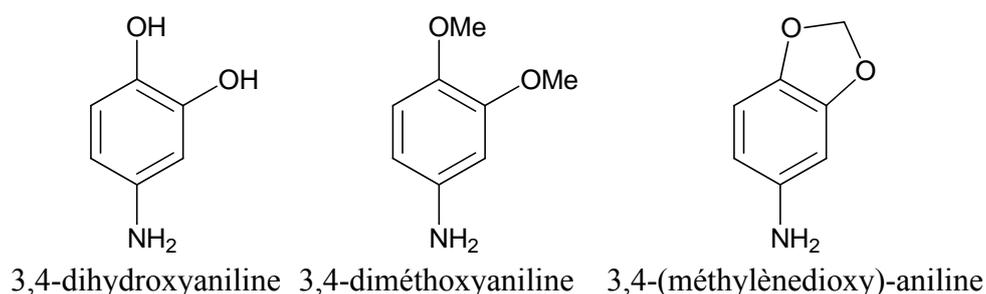


Schéma 1 : Structures des molécules étudiées.

Ces molécules constituent une série de composés homologues qui ont en commun de posséder le même motif dihydroxybenzène électroactif présent sous une forme déprotégée ou protégée par des groupes éther. Ces dérivés de l'aniline seront greffés sur des carbones par réduction spontanée des sels de diazonium correspondants et les matériaux composites

obtenus sont caractérisés par analyse chimique élémentaire de l'oxygène. Après déprotections électrochimiques le cas échéant, les matériaux composites dihydroxybenzène-carbone obtenus sont étudiés par voltammétrie cyclique afin de déterminer l'efficacité redox des molécules greffées. Enfin, dans une dernière partie l'impact du greffage sur la porosité du carbone est évalué. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre les effets de la déprotection électrochimique et de la réactivité chimique des molécules greffées, ainsi que l'impact de la texture du carbone sur l'activité redox des molécules greffées.

2. Etude d'électrodes de carbone vitreux modifiées

2.1. Comportement électrochimique d'électrodes de carbone vitreux modifiées

Dans un premier temps, des électrodes de carbone vitreux sont modifiées par réduction électrochimique des sels de diazonium générés *in situ* à partir des dérivés aniline sélectionnés, afin d'étudier la réaction de déprotection électrochimique des motifs catéchol sur une surface de carbone modèle. Les sels de diazonium sont générés *in situ* dans la cellule électrochimique par addition de 3 équivalents de nitrite de sodium dans un mélange 50/50 acétonitrile/HCl 1 M contenant 5 mM du dérivé aniline choisi (Schéma 2). Dans ces conditions, les trois dérivés de l'aniline sélectionnés sont étudiés dans le même milieu et la réactivité des groupes dihydroxybenzène, diméthoxybenzène et méthylènedioxybenzène peut être comparée. Il est à noter que la 3,4-dihydroxyaniline (4-aminocatéchol) a été préalablement obtenue par électrolyse du 4-nitrocatéchol dans HCl 0,5 M sur une plaque de carbone polarisée à -0,6 V vs. ECS. Après concentration de la solution sous pression réduite, l'ion anilinium correspondant est obtenu pur.

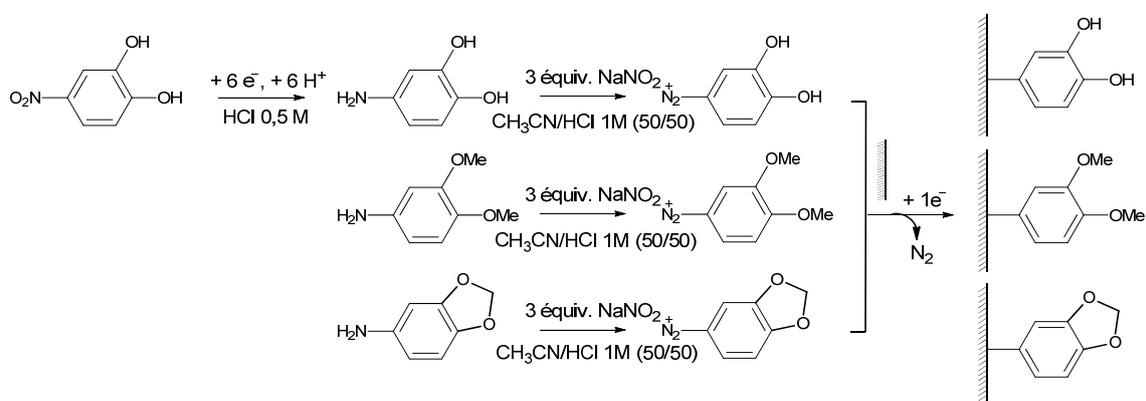


Schéma 2 : Procédures de modification des surfaces de carbone vitreux.

Après 20 minutes sous agitation à température ambiante et sous atmosphère d'argon, l'électrode de carbone vitreux (Bioanalytical Systems ; modèle MF-2012), soigneusement polie et nettoyée dans l'éthanol aux ultrasons pendant 5 minutes, est modifiée par réduction électrochimique du sel de diazonium produit *in situ*. Les voltammogrammes cycliques obtenus avec les sels de 3,4-dihydroxybenzènediazonium, 3,4-diméthoxybenzènediazonium et 3,4-(méthylènedioxy)-benzènediazonium sont montrés à la Figure 1. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine et les potentiels sont donnés par rapport au système de référence Ag/AgCl.

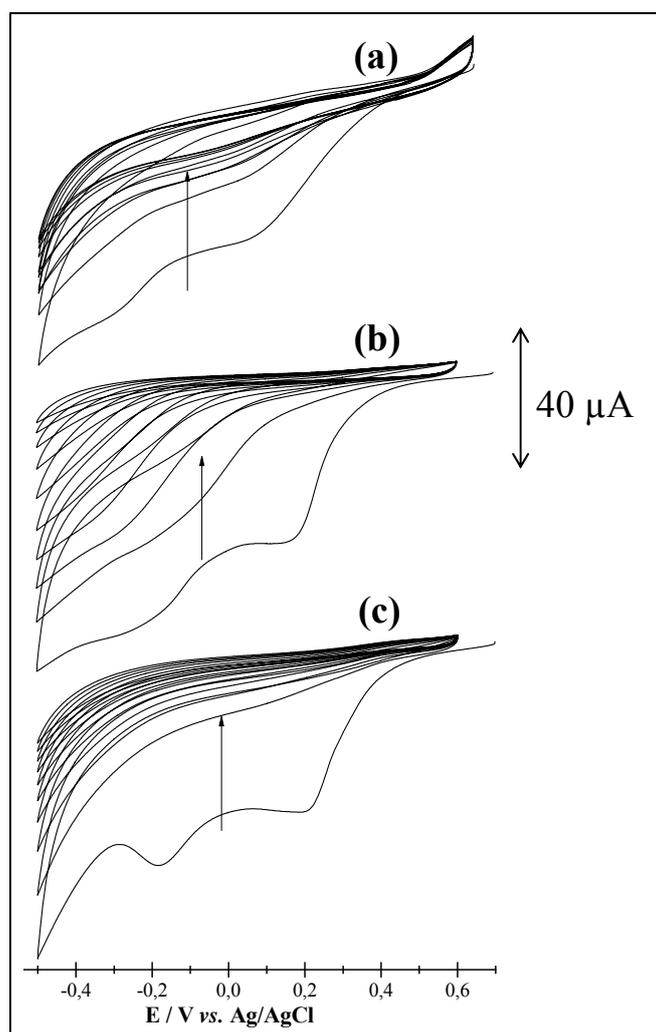


Figure 1 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux plongée dans un mélange 50/50 acétonitrile/HCl 1M contenant 5 mM de 4-aminocatéchol (a), de 3,4-(méthylènedioxy)-aniline (b) et de 3,4-diméthoxyaniline (c) après ajout de 3 équivalents de NaNO_2 .

Dans chaque cas, deux vagues de réduction situées entre 0,2 V et - 0,2 V, attribuables à la réduction des sels de diazonium générés *in situ*, sont observées au premier balayage aller du

potentiel. La présence de deux vagues cathodiques est couramment rapportée dans la littérature et peut être attribuée à la réduction des sels de diazonium sur des sites différemment activés à la surface du carbone.^{1,2} Au cours de l'enregistrement des voltammogrammes cycliques suivants, l'intensité du courant anodique diminue jusqu'à devenir nulle après une dizaine de cycles, en accord avec une passivation de l'électrode attribuable au greffage des molécules sur la surface du carbone.

Après modification, les électrodes sont nettoyées dans l'eau aux ultrasons, puis transférées dans une cellule contenant H_2SO_4 0,1 M pour être étudiée par voltammétrie cyclique. La Figure 2 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les électrodes de carbones modifiées, comparé à la réponse d'une électrode de carbone fraîchement polie (courbes en pointillées). Par ailleurs, le comportement des électrodes modifiées est également comparé à la réponse du catéchol en solution montrée à la Figure 2d.

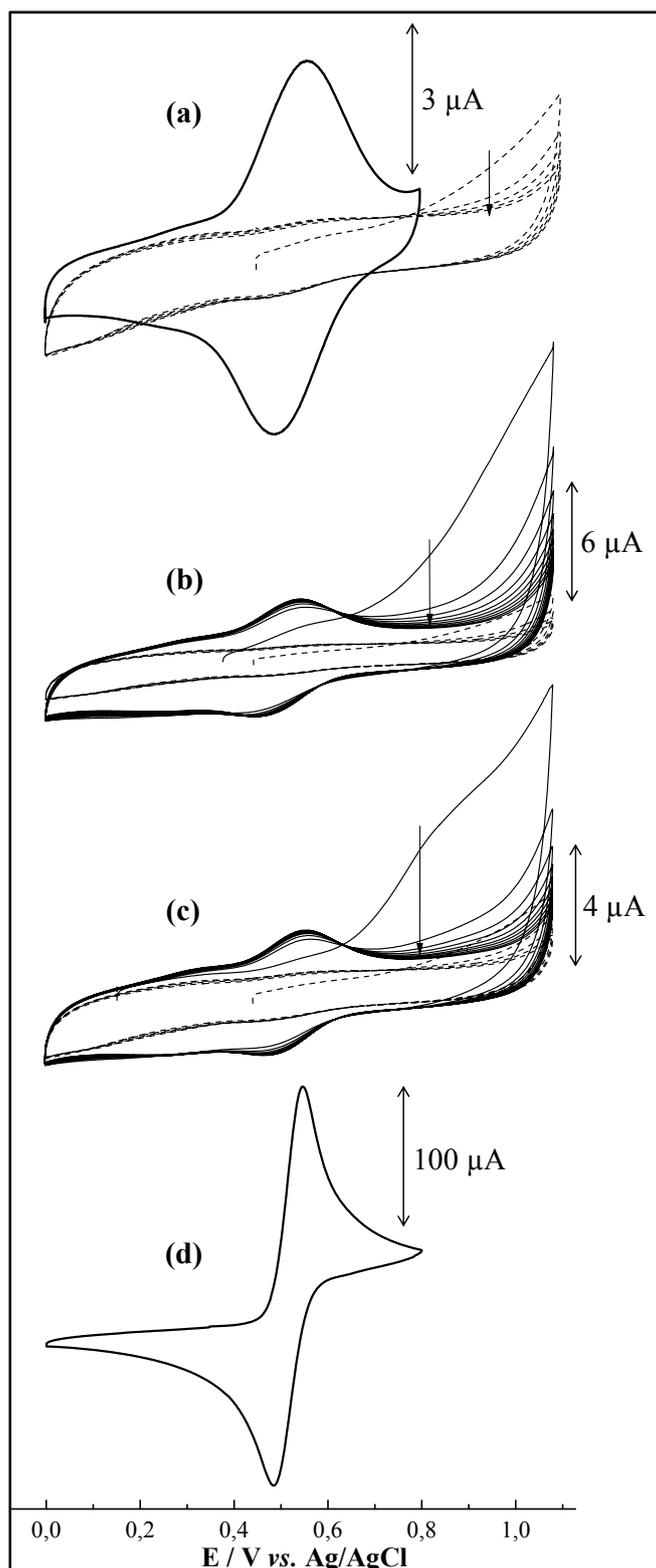


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par réduction électrochimique des sels de 3,4-dihydroxybenzène diazonium (a), de 3,4-(méthylènedioxy)-benzène diazonium (b) et de 3,4-diméthoxybenzène diazonium (c), comparés à la réponse d'une électrode de carbone vitreux polie plongée dans une solution H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ contenant 5 mM de catéchol (d). Les courbes en pointillés montrent la réponse d'une électrode de carbone vitreux polie dans H_2SO_4 $0,1 \text{ M}$.

Pour l'électrode modifiée par réduction du sel de 3,4-dihydroxybenzènediazonium (Figure 2a), un système réversible centré à 0,52 V est obtenu dès le premier voltammogramme cyclique et peut être attribué à l'électroactivité des groupes catéchols greffés, en accord avec la réponse d'une électrode de carbone polie plongée dans une solution H₂SO₄ 0,1 M contenant 5 mM de catéchol (Figure 2d). En revanche, pour les électrodes modifiées par les unités méthylènedioxybenzène (Figure 2b) ou diméthoxybenzène (Figure 2c), un comportement différent est observé. Au premier balayage aller du potentiel, un courant d'oxydation est enregistré à partir de 0,8 V, dont l'intensité diminue rapidement au cours des voltammogrammes cycliques suivants. Dès le premier balayage retour du potentiel, une vague de réduction localisée vers 0,5 V apparaît, associée à une vague d'oxydation à 0,58 V observée à partir du deuxième balayage aller du potentiel. Ainsi, l'oxydation de la couche organique greffée conduit à l'apparition d'un système réversible qui n'est pas observé lorsque la valeur du potentiel de retour est inférieure à 0,7 V. Il est à noter que l'intensité de ce système réversible augmente légèrement à mesure que l'intensité du courant anodique enregistré au-delà de 0,8 V diminue. Comparé à la réponse de l'électrode de carbone modifiée par des unités dihydroxybenzène, le système réversible qui apparaît vers 0,5 V peut être attribué au couple quinone/dihydroquinone restauré après déméthylation des groupes méthoxy par coupure anodique des liaisons éther, en accord avec des travaux antérieurs rapportés par Trammell sur le comportement anodique de surfaces d'or modifiées par des thiols fonctionnalisés par des groupes méthoxybenzène (Schéma 3).³

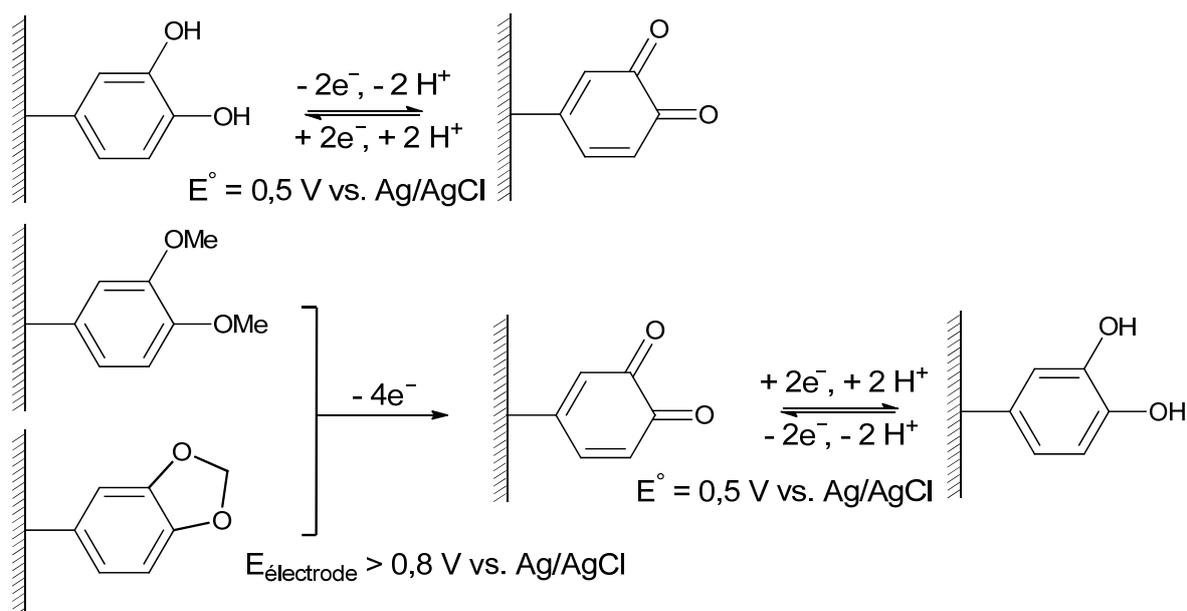


Schéma 3 : Comportement redox des surfaces de carbone vitreux modifiées.

Les voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 2 prouvent que les électrodes de carbones vitreux ont été modifiées de manière permanente par réduction électrochimique des sels de 3,4-dihydroxybenzènediazonium, 3,4-diméthoxybenzènediazonium et 3,4-(méthylènedioxy)-benzène diazonium. Par ailleurs, pour le cas des électrodes modifiées par les unités diméthoxybenzène et méthylènedioxybenzène, l'électroactivité des groupes catéchol peut être restaurée par oxydation électrochimique dans H_2SO_4 0,1 M. Toutefois, l'intensité des systèmes réversibles attribués au couple quinone/dihydroxyquinone obtenus après déprotection est plus faible que l'intensité du système réversible observée après l'introduction directe des groupes dihydroxybenzène. Ce résultat peut s'expliquer par (1) des taux de greffage différents, (2) par une déprotection incomplète des molécules greffées, ou (3) par une dégradation partielle de la couche organique par suroxydation lors de l'étape de déprotection électrochimique.

Pour vérifier ces différentes hypothèses, une étude de surface par spectrométrie photoélectronique X (XPS) a été effectuée sur des électrodes d'or modifiées dans les mêmes conditions que pour les électrodes de carbones vitreux.

2.2. Etude par spectrométrie XPS de surfaces d'or fonctionnalisées

Pour l'étude XPS, des électrodes d'or sont préparées par condensation de vapeurs métalliques (Physical Vapor Deposition) sur des substrats de verre préalablement recouverts d'une fine couche de chrome (5 nm) permettant d'améliorer l'adhésion de la couche d'or (100 nm). Les électrodes d'or PVD obtenues ont une surface de $0,2 \text{ cm}^2$ et la valeur moyenne de la rugosité de surface, déterminée par microscopie à force atomique (AFM), est de $1,3 \text{ nm}$.⁴ Ces électrodes sont conservées à l'abri de l'oxygène, dans une boîte à gants, avant d'être utilisées.

Afin de faire une analyse chimique complète des surfaces d'or modifiées, des électrodes d'or PVD sont fonctionnalisées par réduction électrochimique d'une solution 50/50 acétonitrile/HCl 1 M contenant 5 mM de 3,4-diméthoxyaniline et 3 équivalents de nitrite de sodium. Après 20 minutes sous agitation à température ambiante, deux électrodes d'or PVD sont modifiées au cours de l'enregistrement d'une série de 20 voltammogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 V et - 0,5 V vs. Ag/AgCl. Les électrodes sont ensuite nettoyées dans l'eau aux ultrasons pendant 5 minutes. Une des deux électrodes d'or PVD fonctionnalisée est ensuite oxydée au cours de l'enregistrement de 10 voltammogrammes cycliques de 0 V à 0,9 V vs. Ag/AgCl dans H_2SO_4 0,1 M, afin de restaurer le système redox du catéchol par déprotection des motifs diméthoxybenzène greffés. Après nettoyage à l'eau ultra pure et à

l'éthanol, les surfaces d'or obtenues avant (Au-OMe) et après (Au-OH) déprotection électrochimique des unités diméthoxybenzène immobilisées, sont étudiées par spectrométrie XPS du carbone (Figure 3).

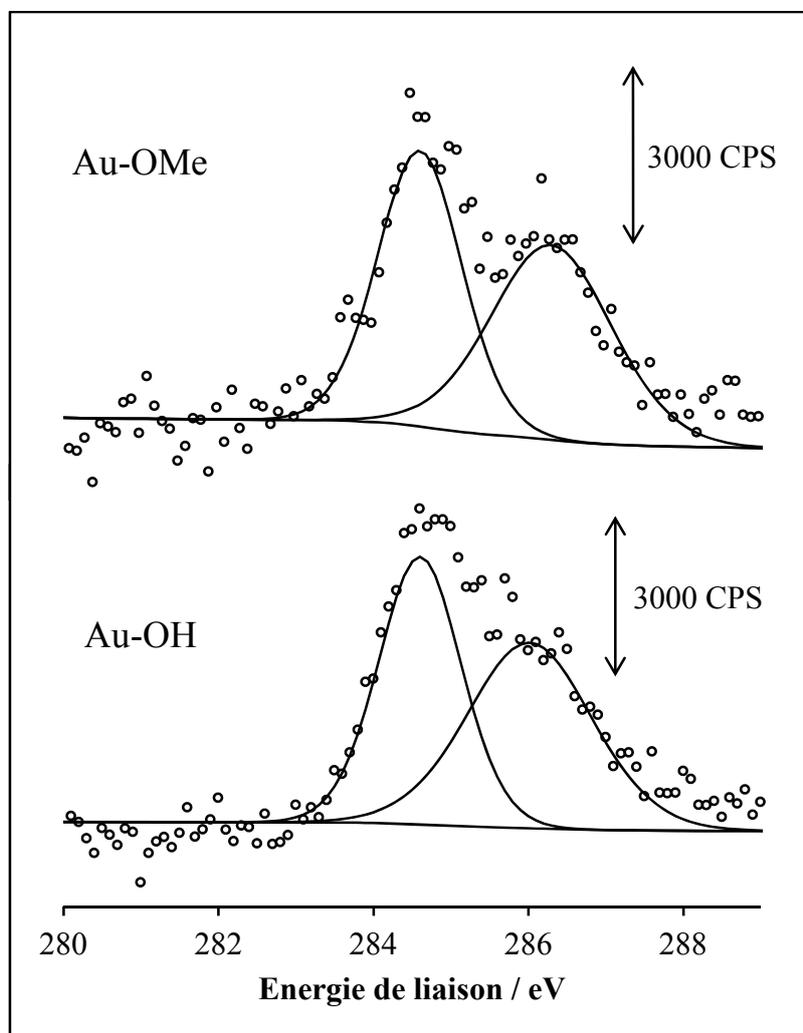


Figure 3 : Spectres XPS C 1s des deux électrodes d'or PVD fonctionnalisées par la 3,4-diméthoxybenzène avant (Au-OMe) et après (Au-OH) déprotection électrochimique.

Pour les deux électrodes d'or modifiées, les spectres XPS C 1s montrent un pic commun qui domine à 284,6 eV, attribuable aux liaisons C-C sp^2 et C-H des noyaux aromatiques.^{5,6} En revanche, les deux surfaces d'or PVD se distinguent par la composante carbone située à 286,3 eV pour l'électrode Au-OMe et à 286 eV pour l'électrode Au-OH. Pour la surface Au-OMe, le spectre XPS montre clairement deux pics distincts bien séparés en énergie, tandis que pour la surface Au-OH, les composantes carbone à 284,6 eV et 286 eV sont plus proches en énergie et forment un épaulement. Après déprotection électrochimique des unités catéchol, le déplacement vers les plus faibles énergies de liaisons de la composante carbone située à 286

eV, peut être attribué à la conversion des groupes OMe en C=O par coupure anodique des liaisons éther. Néanmoins, la faible différence d'énergie de liaison entre les contributions OMe et C=O du carbone rend difficile l'exploitation des spectres XPS du carbone et ne permet pas de caractériser avec certitude la déprotection des groupements OMe. En revanche, la présence des pics XPS du carbone prouve que les surfaces d'or ont été modifiées et que la déprotection par oxydation électrochimique ne dégrade pas la couche greffée, en accord avec une intensité du pic à 284,6 eV identique pour les surfaces Au-OMe et Au-OH.

Cette première étude sur des surfaces modèles de carbones vitreux et d'or doit maintenant être complétée par l'étude de substrats carbonés poreux, afin de tenir compte de l'état de surface complexe des carbones activés.

3. Greffage spontané sur poudre de carbone activé

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible d'introduire le motif catéchol à la surface d'une électrode de carbone vitreux, soit directement par électrogreffage de la 3,4-dihydroxyaniline, soit par électrogreffage de dérivés protégés du catéchol. Dans tous les cas, l'électroactivité du couple quinone/dihydroquinone peut être restaurée par déprotection électrochimique des groupes éther en milieu acide fort. De cette façon, les dérivés de l'aniline sélectionnés (la 3,4-dihydroxyaniline, la 3,4-diméthoxyaniline et la 3,4-(méthylènedioxy)-aniline), constituent une série de molécules intéressante pour étudier l'impact du greffage sur l'électroactivité des matériaux composites obtenus. En effet, les dérivés de l'aniline choisis ont des réactivités chimiques différentes selon que les groupes hydroxy sont protégés ou non, ont des dimensions qui varient légèrement en fonction de la nature du groupement protecteur et enfin, sont susceptibles d'interagir différemment avec le substrat carboné, notamment par la participation de liaisons hydrogène entre la 3,4-dihydroxyaniline et des fonctions oxygénées présentes à la surface du carbone.

Dans la suite de ce chapitre, des poudres de carbone Norit sont modifiées par les trois dérivés de l'aniline sélectionnés afin de tenir compte de l'état de surface particulier des carbones activés. En outre, le carbone Norit a déjà été largement utilisé au cours des chapitres précédents et constitue un substrat de référence. Les matériaux composites ont été préparés par réaction spontanée du carbone Norit avec les dérivés anilines diazotés *in situ*. Enfin, pour étudier l'impact du taux de greffage sur l'électroactivité des poudres de carbone modifiées, deux séries de synthèses sont effectuées à des concentrations et des températures différentes

afin d'évaluer le comportement électrochimique des matériaux obtenus sur un large intervalle de taux de greffage.

3.1. Première série de synthèses de matériaux composites catéchol-carbone

Pour préparer des poudres de carbone modifiées avec de faibles taux de greffage, une première série de synthèses est effectuée à température ambiante et avec des concentrations en réactifs relativement faibles, comparées aux synthèses décrites dans les chapitres précédents. En pratique, 400 mg de carbone Norit sont dispersés aux ultrasons dans un mélange acétonitrile/eau (50 mL/50 mL). Après 20 minutes de sonication, 0,2 équivalent par rapport au carbone du dérivé aniline choisi, sont ajoutés à la suspension avec 1,38 g de NaNO_2 (0,6 équivalent par rapport au carbone) et 5 mL de HCl concentré à 37 %. Ainsi, 1,08 g de 4-aminocatéchol, 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline et 0,913 g de 3,4-(méthylènedioxy)-aniline, sont respectivement engagés pour la préparation de cette première série de poudres de carbone. Après 24 heures sous agitation à température ambiante, les suspensions sont filtrées sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité et les poudres obtenues sont lavées successivement avec 200 mL d'un mélange 50/50 acétonitrile/eau, 200 mL de diméthylformamide, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone avant d'être séchées à 80 °C pendant toute une nuit. Les poudres de carbone modifiées à partir du 4-aminocatéchol, de la 3,4-diméthoxyaniline et de la 3,4-(méthylènedioxy)-aniline, sont désignées par NS-AC1, NS-DMA1 et NS-MDA1, respectivement (Schéma 4).

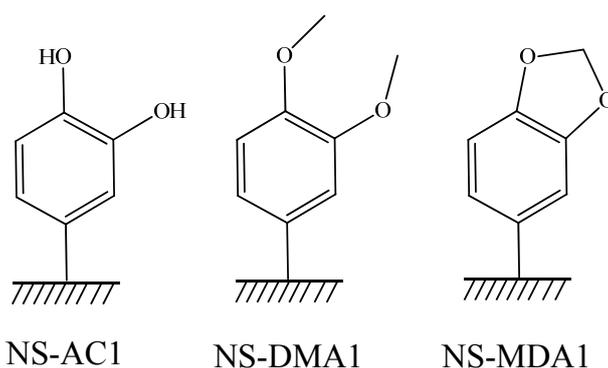


Schéma 4 : Matériaux composites préparés au cours de la première série de synthèses.

Les poudres de carbone obtenues sont caractérisées par analyse élémentaire de l'oxygène et des électrodes de travail sont préparées comme indiqué à la section 2.2.1 du chapitre 3, afin d'évaluer les performances électrochimiques des matériaux carbonés (des

pâtes de carbone à base de noir de carbone, de Téflon et des matériaux actifs synthétisés, sont pressées entre deux grilles d'acier inoxydables). Les électrodes de carbone modifiées sont étudiées par voltammétrie cyclique à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M et les capacités spécifiques totales, déduites par intégration de la partie anodique des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 4, sont rassemblées dans le Tableau 1 avec les teneurs en oxygène correspondantes. Pour les matériaux composites NS-DMA1 et NS-MDA1, une série de 20 voltammogrammes cycliques est préalablement enregistrée dans H_2SO_4 1 M à 10 mV.s^{-1} de 0 V à 1,1 V vs. Ag/AgCl jusqu'à obtenir une réponse électrochimique stable, afin de déprotéger les unités catéchol greffées par coupure anodique des liaisons éther.

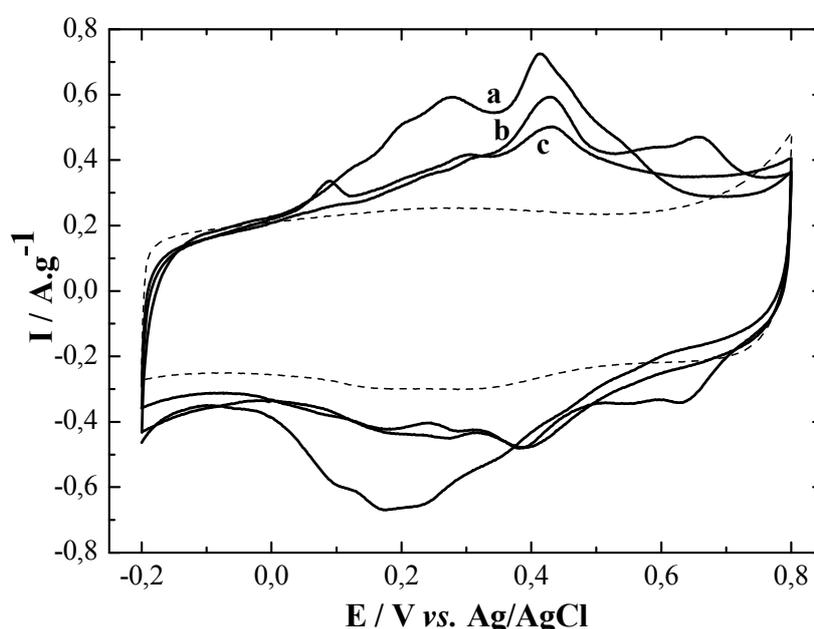


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 2 mV.s^{-1} dans H_2SO_4 1 M sur des électrodes préparées à partir des poudres modifiées NS-AC1 (a), NS-MDA1 (b) et NS-DMA1 (c), comparés au carbone Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Poudre	% O	Γ (mol.g^{-1})	C (F.g^{-1})	Fraction de molécules électroactives
NS-AC1	10,5%	2,9E-03	191	13%
NS-DMA1	3,9%	8,2E-04	163	27%
NS-MDA1	6,0%	1,5E-03	170	17%
Norit	1,3%	0,0E+00	120	0%

Tableau 1 : Teneurs en oxygène, taux de greffage massiques et efficacités faradiques des poudres modifiées NS-AC1, NS-DMA1 et NS-MDA1, comparés au carbone Norit non-modifié.

Après correction du faible taux d'oxygène contenu dans le carbone Norit de départ, le Tableau 1 présente les taux de greffage des poudres modifiées déterminés par analyse élémentaire. Un taux de greffage plus important pour la poudre de carbone modifiée NS-AC1 est observé, comparé aux poudres de carbone NS-DMA1 et NS-MDA1 fonctionnalisées à partir des dérivés protégés de l'aniline. Ce résultat peut s'expliquer par un encombrement stérique plus faible pour la 3,4-dihydroxyaniline lié à l'absence de groupements éther et par une meilleure accessibilité de la molécule dans la texture du carbone par interactions hydrogène non spécifiques avec les fonctions oxygénées de surface présentes sur le carbone activé. A l'inverse, la concentration massique en molécules greffées diminue dans les matériaux composites NS-DMA1 et NS-MDA1 à mesure que l'encombrement stérique des groupements protecteurs éther augmente. Des taux de greffage de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ et $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ sont déterminés à partir des teneurs en oxygène pour les poudres de carbone NS-MDA1 et NS-DMA1, respectivement. Ainsi, il semble que la taille des molécules influe directement sur le taux de greffage. Cependant, comme cela a déjà été observé précédemment, les performances électrochimiques des matériaux composites obtenus n'évoluent pas directement en fonction des taux de greffage. Ainsi, pour les poudres NS-MDA1 et NS-DMA1, le taux de greffage massique en molécules varie pratiquement du simple au double, tandis que la capacité spécifique totale est quasiment la même. Ces résultats ont été reproduits sur d'autres poudres de carbone modifié dans les mêmes conditions et des valeurs très proches de la teneur en oxygène et de la capacité spécifique totale ont été déterminées. La comparaison des taux de greffage massiques déduits de l'analyse élémentaire et des valeurs de la capacité spécifique déterminée par voltammétrie cyclique permet de définir un taux d'efficacité faradique des molécules immobilisées. Ce taux d'efficacité redox correspond au rapport des taux de greffage déterminés par électrochimie et par analyse élémentaire de l'oxygène. Les valeurs rassemblées dans le Tableau 1 mettent en évidence un pourcentage en molécules électroactives beaucoup plus important pour l'électrode préparée à partir de la poudre NS-DMA1, comparé à la poudre NS-MDA1. La comparaison de ces deux matériaux composites est particulièrement instructive, car pour une même capacité spécifique, l'efficacité faradique des molécules greffées est divisée par deux lorsque le taux de greffage massique est multiplié par deux. La réactivité très proche de ces deux molécules, qui ne se différencient que par une très légère modulation du groupement protecteur, suggère que la variation du pourcentage de molécules électroactives est liée uniquement au taux de greffage. Cette tendance est confirmée par l'étude de la poudre NS-AC1, pour laquelle le taux de greffage massique le plus important correspond au taux d'efficacité redox le plus faible. Il est

à noter qu'une meilleure efficacité faradique des molécules greffées sous leurs formes protégées, suggère que l'étape d'initialisation des électrodes NS-DMA1 et NS-MDA1 par cyclage dans H₂SO₄ 1 M jusqu'à 1,1 V vs. Ag/AgCl ne semble pas être préjudiciable aux performances des électrodes.

Les résultats obtenus à partir de cette première série de synthèses indiquent que l'introduction directe de la 3,4-dihydroxyaniline conduit à un meilleur taux de greffage comparé aux poudres de carbone préparées à partir des dérivés protégés du catéchol. Toutefois, l'efficacité faradique des molécules greffées, qui conditionne les performances électrochimiques des matériaux composites obtenus, diminue avec l'efficacité du greffage. Afin de confirmer cette tendance, une deuxième série de poudres de carbone modifiées est préparée dans des conditions de greffage optimisées, afin d'étudier l'efficacité redox des molécules introduites sur un intervalle de taux de greffage le plus large possible.

3.2. Deuxième série de synthèses de matériaux composites catéchol-carbone

Pour cette deuxième série de synthèses, le volume de la solution est divisé par deux afin d'augmenter la concentration des réactifs et la modification spontanée est effectuée à 50 °C. Pour la préparation de la poudre de carbone NS-AC2, 400 mg de carbone Norit sont mis en suspension dans 50 mL d'eau ultra pure. Après 20 minutes aux ultrasons, 1,08 g de 3,4-dihydroxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone), 1,38 g de NaNO₂ (0,6 équivalent par rapport au carbone) et 2,5 mL de HCl concentré à 37 % sont ajoutés à la suspension, puis la solution est laissée 24 heures sous agitation à 50 °C. Pour la préparation des poudres de carbone NS-DMA2 et NS-MDA2, des suspensions de 400 mg de carbone Norit dans un mélange 50/50 eau/acétonitrile (25 mL d'eau ultra pure + 25 mL d'acétonitrile) sont mises à réagir dans les mêmes conditions en présence de 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline et 0,913 g de 3,4-(méthylènedioxy)-aniline. Enfin, pour compléter cette deuxième série de produits carbonés, un échantillon de poudre de carbone Norit est également modifiée en milieu organique à partir de la 3,4-diméthoxyaniline en présence de tert-butylnitrite comme agent de diazotation, afin de couvrir le plus large intervalle de taux de greffage possible en variant les conditions de modification. La poudre NS-DMAorga ainsi obtenue est préparée en faisant réagir une suspension de 400 mg de carbone Norit dans l'acétonitrile (50 mL) avec 1,02 g de 3,4-diméthoxyaniline (0,2 équivalent par rapport au carbone) et 8,87 mL de tert-butylnitrite (2 équivalents par rapport au carbone) pendant 24 heures à température ambiante. Les solutions sont ensuite filtrées sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 µm de diamètre et les

poudres de carbone modifiées (Schéma 5) sont lavées avec 100 mL d'un mélange 50/50 eau/acétonitrile, 100 mL de DMF, 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone, avant d'être séchées à 80 °C pendant toute une nuit.

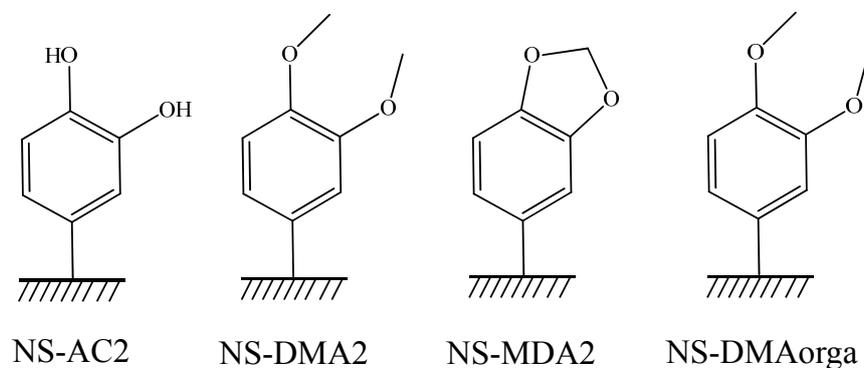


Schéma 5 : Matériaux composites préparés au cours de la deuxième série de synthèses.

Comme pour la première série de produits carbonés, les poudres NS-AC2, NS-DMA2, NS-MDA2 et NS-DMAorga sont caractérisées par analyse chimique élémentaire de l'oxygène, afin de déterminer les taux massiques de greffage et des électrodes de travail sont préparées selon le même protocole que celui décrit à la section 2.2.1 du chapitre 3, afin d'évaluer les performances des matériaux composites par voltammétrie cyclique dans H₂SO₄ 1 M. Les concentrations massiques en molécules greffées déduites de l'analyse élémentaire en oxygène et la valeur des capacités spécifiques totales déterminées par intégration des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 5 sont rassemblées dans le Tableau 2. Comme précédemment, les électrodes préparées à partir des poudres de carbones modifiées par les dérivés protégés du catéchol (NS-DMA2, NS-MDA2 et NS-DMAorga) ont toutes été préalablement initialisées par l'enregistrement de voltammogrammes cycliques à 10 mV.s⁻¹ de 0 V à 1,1 V vs. Ag/AgCl dans H₂SO₄ 1 M, afin de restaurer l'activité électrochimique du couple quinone/dihydroquinone.

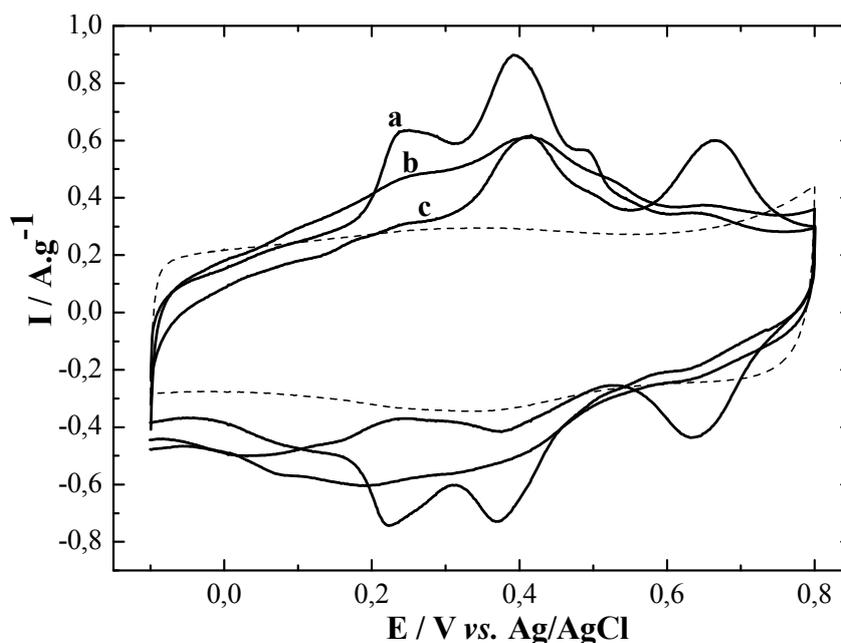


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans H_2SO_4 1 M sur des électrodes préparées à partir des poudres modifiées NS-DMA2 (a), NS-AC2 (b) et NS-MDA2 (c), comparés au carbone Norit non-modifié (courbe en pointillés).

Poudre	% O	Γ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	C ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fraction de molécules électroactives
NS-AC2	15,2%	4,3E-03	189	8%
NS-DMA2	10,0%	2,7E-03	201	16%
NS-MDA2	12,0%	3,3E-03	165	7%
NS-DMAorga	8,9%	2,4E-03	201	17%
Norit	1,3%	0,0E+00	120	0%

Tableau 2 : Teneurs en oxygène, taux de greffage massiques et efficacités faradiques des poudres modifiées NS-AC2, NS-DMA2, NS-MDA2 et NS-DMAorga, comparés au carbone Norit non-modifié.

Les teneurs en oxygène montrées dans le Tableau 2 indiquent que l'efficacité du greffage dépend étroitement des conditions expérimentales en solution. Ainsi, une augmentation de la concentration des réactifs et de la température de réaction favorise le greffage, en accord avec des teneurs en oxygène beaucoup plus élevées, comparées à celles obtenues pour la première série de poudres de carbone (Tableau 1). En particulier après avoir concentré et chauffé le milieu réactionnel, les teneurs en oxygène augmentent de 50 %, 100 % et 150 % pour les poudres NS-AC2, NS-MDA2 et NS-DMA2. Ces taux d'oxygène correspondent à des concentrations massiques en molécules comprises entre $2,4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $4,3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ et permettent d'étendre l'étude de l'effet du taux de greffage sur

l'électroactivité des matériaux composites pour des valeurs élevées de la fraction massique en molécules. D'une manière générale, le Tableau 2 indique que des taux de greffage plus importants conduisent à une efficacité faradique des molécules introduites plus faible, comparé aux pourcentages de molécules électroactives déterminés par voltammétrie cyclique pour la première série de produits carbonés. Un examen des résultats obtenus pour les deux séries de poudres de carbone modifiées montre que l'efficacité faradique des molécules greffées est inversement proportionnelle au taux de greffage (Figure 6). Ainsi, les taux de greffage pour les poudres de carbone modifiées à partir de la 3,4-dihydroxyaniline, 3,4-diméthoxyaniline et 3,4-(méthylènedioxy)-aniline sont multipliés par 1,5 ; 3,3 et 2,2 dans la deuxième série de produits carbonés, tandis que l'efficacité faradique est divisée par 1,6 ; 1,7 et 2,4. En particulier, il est intéressant d'observer que les deux poudres de carbone NS-DMA2 et NS-DMAorga, modifiées à partir de la 3,4-diméthoxyaniline et qui conduisent fortuitement à des taux de greffage très proches, présentent la même efficacité faradique malgré des conditions des greffage très différentes. Ces résultats suggèrent que l'efficacité redox des molécules introduites est indépendante des conditions de greffage en solution et est étroitement liée à la charge du carbone en molécules.

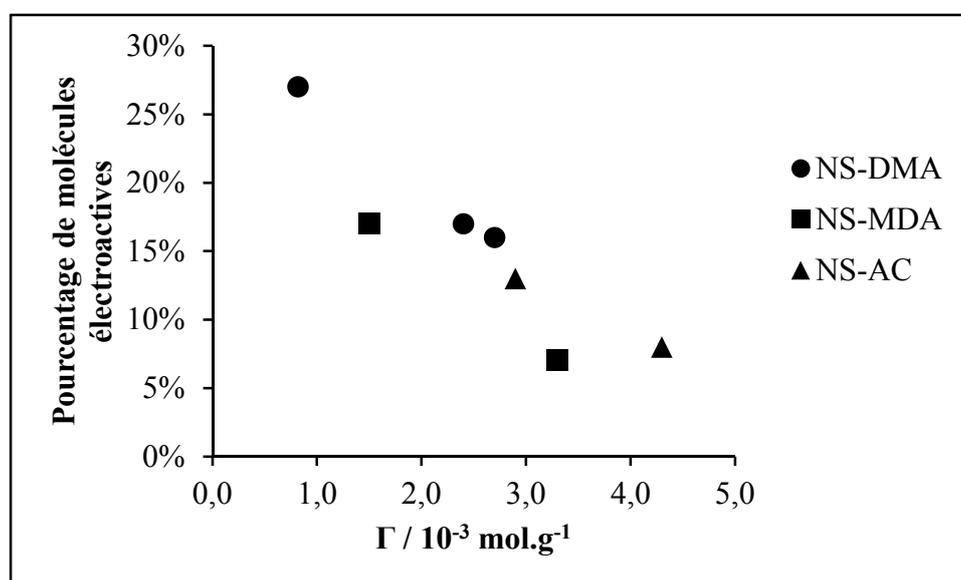


Figure 6 : Quantité de molécules électroactives en fonction du taux massique de molécules greffées.

La diminution de la fraction de molécules électroactives avec le taux de greffage a un impact direct sur la valeur de la capacité spécifique totale des matériaux composites préparés. Dans le cas des poudres de carbone modifiées par la 3,4-dihydroxyaniline et la 3,4-(méthylènedioxy)-aniline, l'augmentation du taux de greffage est exactement compensée par

la diminution du pourcentage en molécules électroactives et la valeur de la capacité spécifique totale reste la même, malgré un greffage plus efficace (Figure 7). Ainsi, des capacités spécifiques de 189 F.g⁻¹ et 165 F.g⁻¹ sont obtenues pour les poudres NS-AC2 et NS-MDA2, comparées à 191 F.g⁻¹ et 170 F.g⁻¹ pour les poudres NS-AC1 et NS-MDA1. Seule la poudre de carbone modifiée avec la 3,4-diméthoxyaniline montre une augmentation significative de la capacité spécifique totale lorsque le taux de greffage est amélioré (201 F.g⁻¹ pour NS-DMA2, comparé à 163 F.g⁻¹ pour NS-DMA1). Dans tous les cas, quelles que soient les conditions de greffage en solution et quelle que soit la nature de la molécule introduite, une capacité spécifique totale de 200 F.g⁻¹ semble être une valeur limite pour le carbone Norit (Figure 7). Malgré plusieurs essais, cette valeur n'a pas pu être optimisée avec le carbone Norit et semble correspondre à la fraction maximale en molécules électroactives dans nos conditions d'étude.

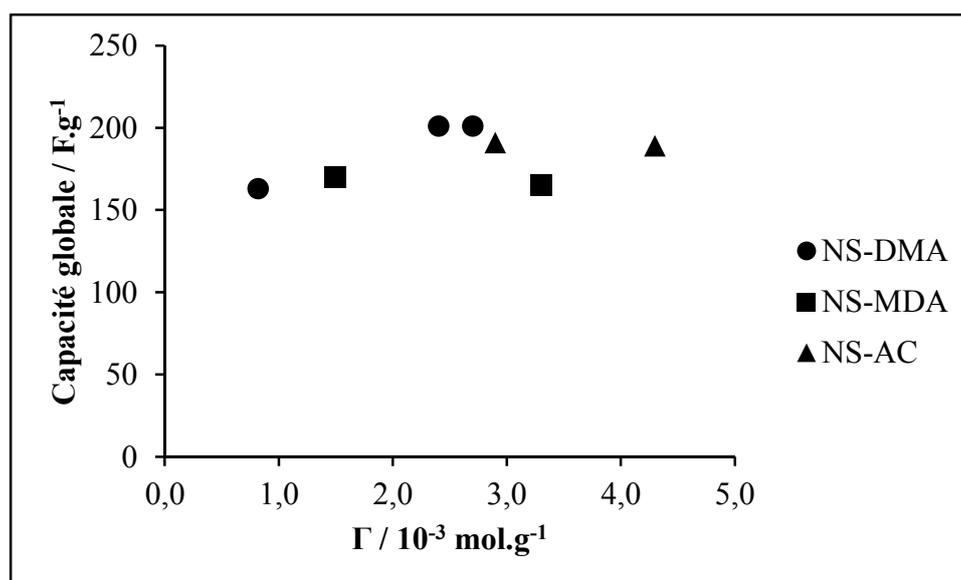


Figure 7 : Capacité totale des électrodes en fonction du taux massique de molécules greffées.

3.3. Relation entre taux de greffage et efficacité redox des molécules greffées

A l'issue des deux séries de synthèses de poudres de carbone modifiées, des matériaux composites avec des taux de greffage compris entre 0,8.10⁻³ mol.g⁻¹ et 4,3.10⁻³ mol.g⁻¹ ont été préparés. L'étude de l'ensemble de ces produits carbonés permet de mieux comprendre l'effet du taux de greffage sur les performances électrochimiques des poudres modifiées et les Figures 8 et 9 présentées ci-dessous font une synthèse des différents résultats rassemblés dans les Tableaux 1 et 2, et les Figures 6 et 7. La Figure 8 montre l'évolution de la charge totale en

molécules Γ_{AE} des matériaux composites, déduite des analyses élémentaires en oxygène et les variations de la charge en molécules électroactives Γ_{Elect} , déduite des voltammogrammes cycliques, en fonction du coefficient d'efficacité redox R des molécules introduites, représentant la fraction de molécules électroactives exprimée en pourcentage.

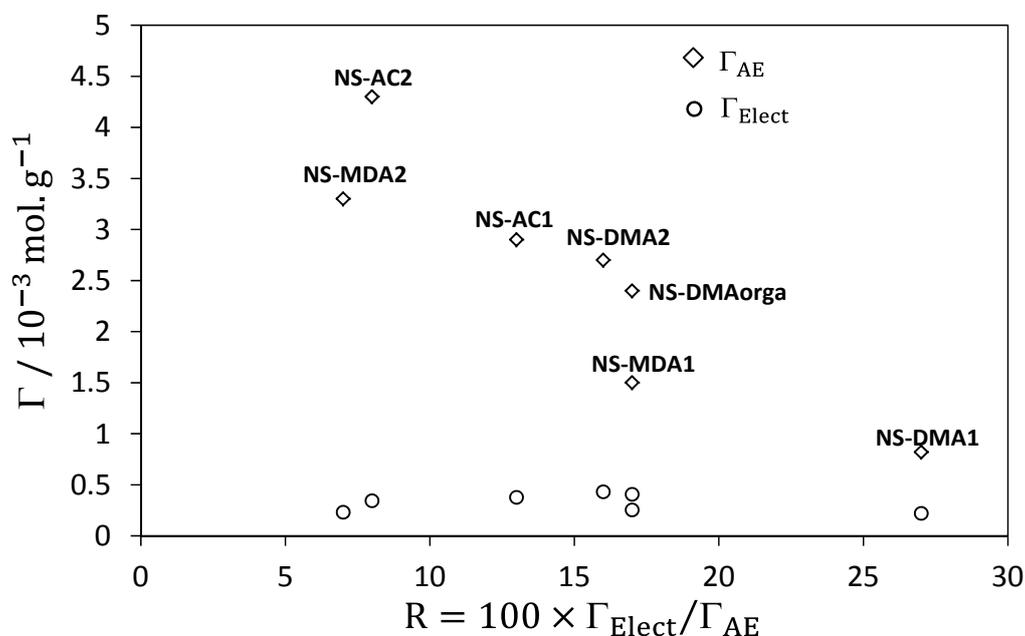


Figure 8 : Quantité totale de molécules greffées Γ_{AE} (losanges) et taux de molécules électroactives introduites Γ_{Elect} (cercles) en fonction de la proportion en molécules électroactives des différentes poudres modifiées.

La Figure 8 montre une diminution linéaire de la fraction en molécules électroactives avec le taux de greffage. Cette perte d'électroactivité ne semble pas influencée par la nature du groupement protecteur et dépend à priori uniquement du taux de greffage. Pour le taux de greffage le plus faible de la série des produits carbonés préparés, un pourcentage en molécules électroactives de 27 % a été déterminé, tandis que pour les taux de greffage les plus importants, ce pourcentage devient rapidement inférieur à 10 %. En outre, il est remarquable de constater que pour l'ensemble des produits carbonés préparés, le coefficient d'efficacité redox R correspond toujours à une charge en molécules électroactives Γ_{Elect} , proche de $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette concentration massique représente la quantité maximale de molécules électroactives greffées sur le carbone Norit. Ce résultat suggère que pour le carbone Norit, l'efficacité du greffage est optimale pour une concentration massique en molécules égale à $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$. Au-delà de ce taux de greffage, la quantité de molécules introduites contribue

à augmenter la masse électro-inactive du matériau au détriment de la capacité spécifique totale de l'électrode.

La Figure 9 présente, quant à elle, l'évolution de la capacité spécifique totale des électrodes modifiées en fonction du taux de greffage. Une augmentation linéaire de la capacité spécifique des électrodes est observée jusqu'à environ 200 F.g^{-1} , puis l'évolution de la capacité spécifique atteint un palier pour des valeurs de taux de greffage supérieures à $2,5.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$, due à une diminution rapide de la fraction en molécules électroactives.

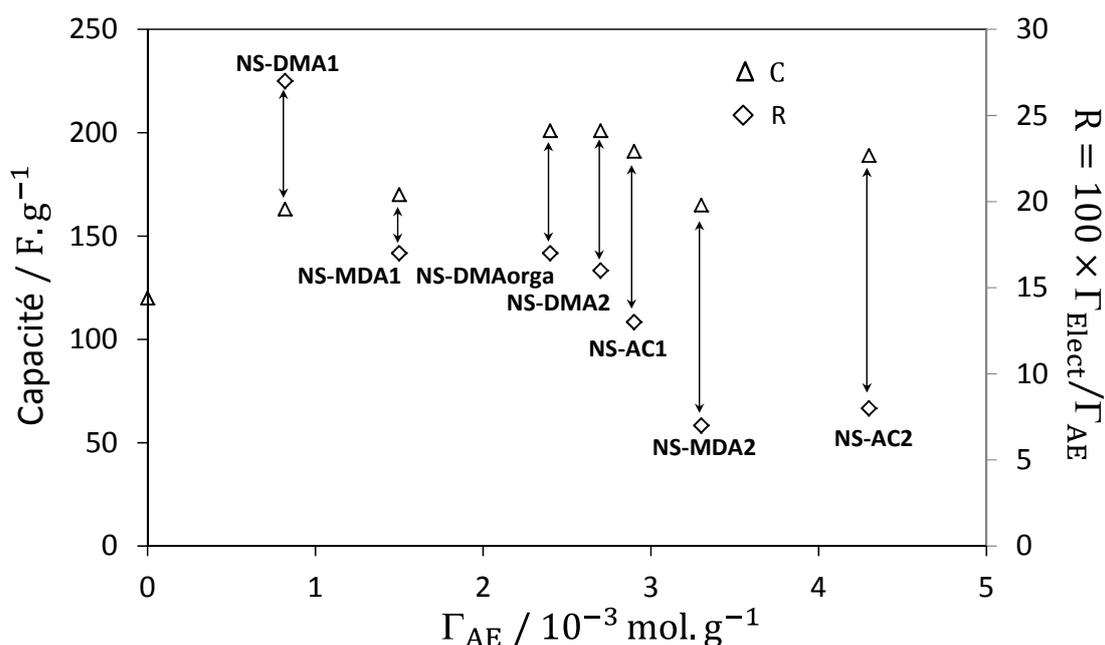


Figure 9 : Variations de la capacité des électrodes C (triangles) et du pourcentage de molécules électroactives R (losanges) en fonction du taux massique de molécules greffées.

La Figure 9 montre les limites de la stratégie du greffage. Ainsi, pour la poudre NS-DMAorga, caractérisée par un taux de greffage intermédiaire de $2,4.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$, la capacité spécifique totale est plus importante que pour le matériau composite NS-AC2 qui présente pourtant le taux de greffage le plus élevé ($4,3.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$). Il semblerait donc qu'à partir d'un taux de greffage voisin de $2,5.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$, le gain en capacité n'augmente plus avec l'optimisation du greffage.

Cette limitation de l'impact du greffage sur la capacité spécifique des électrodes modifiées peut s'expliquer par une mauvaise accessibilité des molécules introduites dans la porosité du carbone. Ainsi, l'impact positif du greffage sur le gain en capacité est étroitement lié au choix du substrat carboné. Afin de vérifier cette hypothèse, la première série de poudres

de carbone modifiées (NS-AC1, NS-DMA1 et NS-MDA1), qui présentent les plus faibles taux de greffage, est étudiée par mesures d'adsorption d'azote gazeux (N_2), afin de suivre l'évolution de la surface spécifique BET (Brunauer, Emmett et Teller) et de la distribution de porosité au cours du greffage.

4. Etude de la porosité des poudres modifiées

La texture poreuse des poudres de carbone NS-AC1, NS-DMA1 et NS-MDA1 est caractérisée par la mesure d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote gazeux à 77,3 K et le volume de gaz adsorbé pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 10^{-6} et 1 est enregistré. Il est admis que les isothermes d'adsorption de N_2 sur un domaine de pressions relatives comprises entre 0 et 0,98 correspondent à l'adsorption de N_2 dans les micropores plus larges que 0,7 nm et dans les mésopores.⁷ En pratique, la mesure de l'adsorption de N_2 est très fréquemment utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux.⁸ Cette technique permet de calculer le volume de porosité total (V_{tot}) et la surface spécifique BET des substrats poreux.⁹ En outre, il est possible d'accéder à la distribution de porosité du matériau par des traitements mathématiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche permet une bonne estimation de la taille des pores. En effet, les théories macroscopiques connues, comme l'équation de Kelvin, ne donnent pas une description réaliste du taux de remplissage des micropores et des petits mésopores.¹⁰ Afin d'éviter de sous-estimer la taille des pores, des théories microscopiques basées sur la mécanique statistique,^{8,11} permettent de décrire correctement la sorption et le comportement des fluides au niveau moléculaire dans les milieux confinés.¹² Les méthodes microscopiques comme la DFT de fluides inhomogènes font le lien entre le niveau moléculaire et les approches macroscopiques et permettent une description rigoureuse du phénomène d'adsorption de fluides inhomogènes dans des carbones microporeux.^{11,13} Pour cette raison, la DFT est une théorie très largement employée pour le calcul de la distribution de porosité à partir des isothermes d'adsorption.¹³ Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons la méthode DFT pour déterminer la distribution de porosité des poudres de carbone.

Ainsi, la Figure 10a montre les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote pour le carbone Norit non-modifié (courbe en pointillés) et pour les poudres modifiées NS-AC1, NS-MDA1 et NS-DMA1 (courbes 1, 2 et 3, respectivement). Dans tous les cas, les isothermes d'adsorption/désorption ont le même profil et sont caractéristiques d'isothermes de types I et

II d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).¹⁴ Un volume significatif de N₂ est adsorbé pour de faibles pressions relatives (P/P₀), ce qui est caractéristique d'une structure microporeuse étendue (isotherme de type I). Par ailleurs, un plateau incliné, attribuable à l'adsorption de N₂ sur la surface externe constituée par les mésopores, est observé dans le domaine des plus fortes pressions relatives et correspond à une isotherme de type II pour le cas d'une adsorption multimoléculaire.⁷

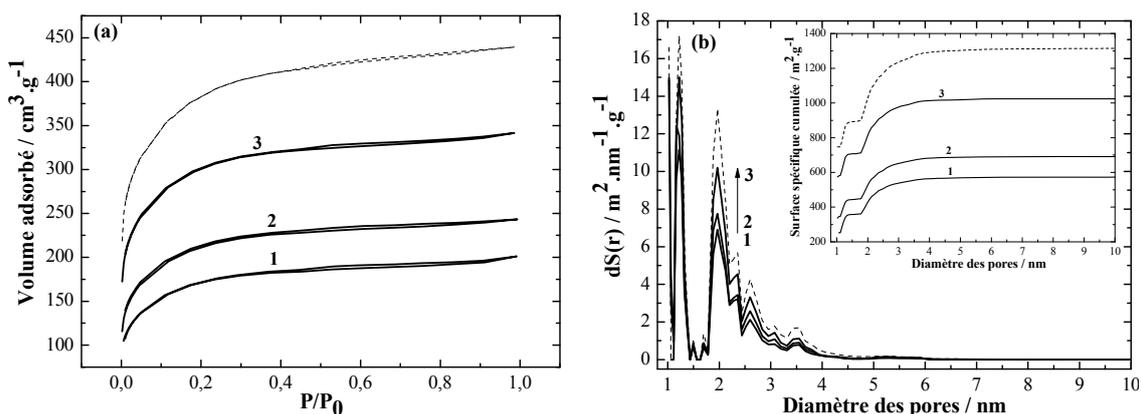


Figure 10 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution de la porosité ($dS(r) = d(\text{surface spécifique})/d(\text{taille de pore})$) en fonction de la taille des pores (b) pour les poudres modifiées NS-AC-1 (courbe 1), NS-MDA-1 (courbe 2) et NS-DMA-1 (courbe 3), comparées au carbone activé Norit non-modifié (courbes en pointillés).

La figure en insert montre la surface spécifique cumulée en fonction de la taille des pores.

Pour les poudres de carbone modifiées, le volume de N₂ adsorbé diminue à mesure que le taux de greffage augmente (Figure 10a). Effectivement, la poudre de carbone NS-AC1, qui présente la plus forte concentration massique en molécules pour la première série de produits carbonés, montre aussi le plus faible volume de N₂ adsorbé. Cette observation indique que la présence des molécules organiques à la surface du carbone Norit affecte profondément sa structure poreuse et diminue considérablement sa surface BET. Cet effet peut être quantifié par analyse des isothermes d'adsorption en déterminant la surface spécifique BET, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique cumulée.

La Figure 10b montre la distribution de porosité des poudres de carbone modifiées (courbes 1, 2 et 3), comparé au carbone Norit non-modifié (courbe en pointillés) et l'évolution de la surface spécifique cumulée en fonction de la taille des pores est présentée en insert. Dans tous les cas, la porosité est principalement dominée par deux populations de pores : des micropores dont le diamètre est compris entre 1 et 1,5 nm et des mésopores compris entre 2 et 4 nm. Pour le carbone Norit non-modifié, la surface spécifique correspond essentiellement à

la surface développée des micropores qui représente près de 80 % de la surface BET totale égale à $1250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ainsi, le carbone Norit est un substrat essentiellement microporeux qui présente une faible distribution de porosité. Pour cette raison, le carbone Norit est très sensible au greffage et l'introduction de molécules affecte profondément les performances des matériaux composites obtenus.

La Figure 10b montre que le greffage chimique des molécules sélectionnées engendre une diminution de la surface spécifique sur l'ensemble du domaine de porosité accessible. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de greffage est plus important. Les poudres de carbone modifiées conservent une distribution de porosité proche de celle du Norit non-modifié (Figure 10b), mais avec une diminution importante de la surface BET en fonction de la charge massique en molécules à la fois dans les domaines de la microporosité et de la mésoporosité.

Des travaux rapportés dans la littérature montrent que les micropores dont le diamètre est supérieur à 0,7 nm sont des sites privilégiés pour l'adsorption des ions et participent à la capacité de double couche.^{7,15,16} La mésoporosité, quant à elle, assure le transport rapide des ions de l'électrolyte au sein du matériau.¹⁷ Ces considérations permettent de mieux comprendre la perte d'électroactivité des molécules introduites au cours du greffage. Effectivement, la diminution de la capacité spécifique des électrodes modifiées peut s'expliquer par une mauvaise accessibilité des ions de l'électrolyte aux molécules greffées sur les parois des pores de faibles diamètres. Ainsi, la fraction de molécules piégées dans la faible porosité du carbone ne contribue plus au stockage électrochimique de la charge.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, des matériaux composites catéchol-carbone ont été préparés par modification spontanée du carbone Norit à partir des sels de diazonium correspondants, afin de mieux comprendre l'origine de la perte d'électroactivité des molécules greffées. Le greffage direct de la forme libre du catéchol et de dérivés protégés par des groupements éther a permis d'étudier l'effet de la réactivité chimique des molécules introduites sur l'efficacité faradique des poudres de carbones préparées. De plus, les différentes concentrations massiques en molécules obtenues en variant les conditions de greffage ont permis d'évaluer l'effet du taux de greffage sur les performances des matériaux composites. Les résultats obtenus ont permis de conclure que quelle que soit la nature protégée ou déprotégée des

molécules introduites, la fraction de molécules électroactives diminue en fonction du taux de greffage. Cette diminution limite la capacité des électrodes modifiées et une capacité spécifique totale maximale de 200 F.g^{-1} a été obtenue. Les résultats ont clairement montré que le succès de la stratégie du greffage est conditionné par le choix du substrat carboné. En particulier, le carbone Norit qui est un substrat essentiellement microporeux, s'est révélé être très sensible au greffage. Pour des taux de greffage supérieurs à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.mol}^{-1}$, la texture du carbone est profondément altérée et la surface BET diminue rapidement. Au-delà d'une concentration massique en molécule égale à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.mol}^{-1}$, le pourcentage en molécules électroactives devient rapidement inférieur à 10 % et la contribution faradique des unités redox greffées ne permet plus d'optimiser le gain en capacité. Cette perte brutale de l'efficacité faradique peut être attribuée au greffage des molécules dans la microporosité du carbone Norit qui entraîne une mauvaise accessibilité des molécules par les ions de l'électrolyte. En conclusion, il serait judicieux d'utiliser un substrat de carbone différent possédant une texture appropriée, caractérisée par une distribution de porosité plus étendue, afin d'offrir un meilleur compromis entre la capacité de double couche et la contribution faradique des molécules électroactives greffées. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre 5 et sera illustré par l'utilisation d'un nouveau carbone activé mésoporeux.

- (1) Brooksby P.A., Downard A.J., *Langmuir*, 2004, **20**, 5038.
- (2) Baranton S., Belanger D., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 24401.
- (3) Trammell S.A., Moore M., Schull T.L., Lebedev N., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, **628**, 125.
- (4) Coughon C., Nguyen N.H., Dabos-Seignon S., Mauzeroll J., Belanger D., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **661**, 13.
- (5) Kumar A.S., Sornambikai S., Gayathri P., Zen J.M., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **641**, 131.
- (6) Milczarek G., Ciszewski A., *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2012, **90**, 53.
- (7) Pognon G., Brousse T., Belanger D., *Carbon*, 2011, **49**, 1340.
- (8) Thommes M., *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, **82**, 1059.
- (9) Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 309.
- (10) Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M., *Reports on Progress in Physics*, 1999, **62**, 1573.
- (11) Lastoskie C., Gubbins K.E., Quirke N., *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 4786.
- (12) Neimark A.V., Lin Y.Z., Ravikovitch P.I., Thommes M., *Carbon*, 2009, **47**, 1617.
- (13) Ravikovitch P.I., Haller G.L., Neimark A.V., *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, **76**, 203.
- (14) IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 1972, **46**, 77.
- (15) Daffos B., Taberna P.L., Gogotsi Y., Simon P., *Fuel Cells*, 2010, **10**, 819.
- (16) Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Beguin F., *Carbon*, 2005, **43**, 1293.
- (17) Lee J., Yoon S., Hyeon T., Oh S.M., Kim K.B., *Chemical Communications*, 1999, 2177.

Chapitre 5

Vers un dispositif de stockage hybride asymétrique tout organique

Nous avons montré dans le chapitre 3 que l'introduction de molécules électroactives à la surface des carbones activés permettait d'augmenter significativement la capacité spécifique totale de l'électrode par l'addition d'une contribution faradique au stockage capacitif de la charge électrique dans la double couche électrochimique. Cette stratégie a fait l'objet d'un intérêt croissant depuis le début des années 2000 (Schéma 1). Le nombre de publications relatives aux dispositifs organiques de stockage de la charge croît de manière exponentielle depuis le début des années 2000 et l'addition d'une contribution redox au stockage purement capacitif de la charge suscite un réel engouement. Bien que cette problématique mobilise de nombreuses équipes de recherche dans le monde, la stratégie du greffage est plus récente et la production scientifique correspondante reste encore limitée, pour l'essentielle, à l'activité de quelques équipes de recherche.

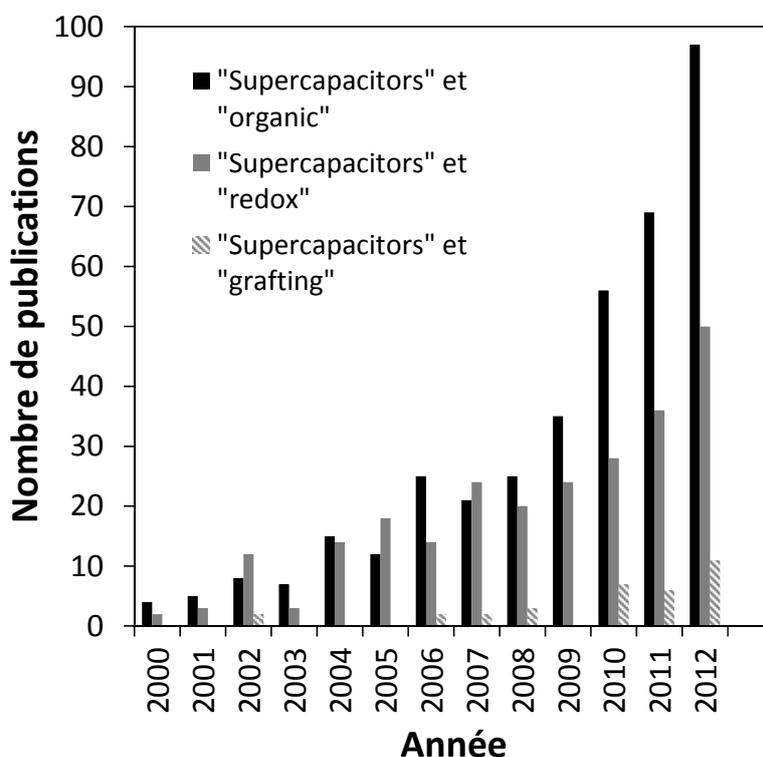


Schéma 1 : Evolution du nombre de publications scientifiques référencées dans Web of Science.

Parmi les molécules électroactives d'intérêt, les motifs quinone sont très largement utilisés dans la littérature pour la préparation de matériaux employés comme électrodes de supercondensateurs redox fonctionnant en milieu aqueux.¹⁻⁴ Dans cette famille de molécules, l'antraquinone³⁻⁵ et le catéchol (dihydroxybenzène)^{1,2} sont des cibles de choix en raison de leur faible coût et de leur abondance. Les essais les plus concluants ont permis de doubler la

capacité spécifique des électrodes.^{1,2} Ces résultats concluants s'expliquent à la fois par l'efficacité du greffage et par le choix de la molécule électroactive sélectionnée. Toutefois, l'oxydation et la réduction de ces molécules impliquent le transfert concerté de deux électrons et deux protons, ce qui limite leur utilisation aux milieux aqueux. Sur la base de considérations purement thermodynamiques, les domaines de stabilité de l'eau limitent à 1,23 V la tension de cellule d'un dispositif fonctionnant en milieux aqueux. Cette faible valeur de la tension de cellule limite la puissance des supercapacités et il devient nécessaire de changer de milieu afin d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte.

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné deux molécules électroactives en milieux organiques : la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide et la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (Schéma 2). La première molécule est une cible de choix pour la préparation d'une électrode négative et le second composé est un bon candidat pour la préparation d'une électrode positive, puisque leurs potentiels formels sont situés à 1,6 V et 3,6 V vs. Li⁺/Li, respectivement.

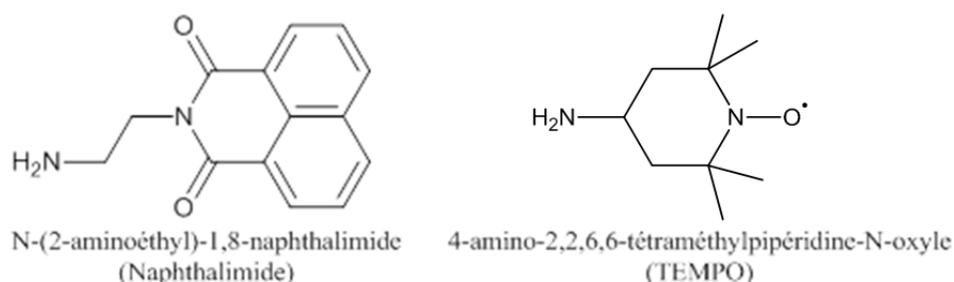


Schéma 2 : Structures des molécules électroactives sélectionnées.

Après une étude électrochimique en solution des molécules choisies, la fonction amine primaire présente dans les deux cas, sert de lien d'attache entre les centres redox et la surface du carbone activé. Différentes conditions de greffage sont testées afin d'optimiser la réponse des électrodes positive et négative. Après une étude individuelle des électrodes de carbone modifiées, les deux matériaux composites contenant les molécules électroactives complémentaires sont assemblés en un système asymétrique naphthalimide-carbone/TEMPO-carbone. Dans un tel dispositif, chaque électrode est conçue pour fonctionner sur un domaine de potentiel optimal afin de maximiser la tension de cellule. Les performances en énergie et en puissance de ce dispositif asymétrique totalement organique sont évaluées dans une dernière partie. Il est à noter qu'à notre connaissance, un seul autre exemple de dispositif organique asymétrique comparable a été publié par Pickup et son équipe.¹ Il s'agit d'un

système asymétrique anthraquinone-carbone/catéchol-carbone. Cependant, ce dispositif fonctionne uniquement en milieux aqueux et la faible tension de cellule mesurée ($\Delta E = 1 \text{ V}$) limite le gain en énergie. Dans notre cas, la différence significative entre les potentiels formels des deux couples étudiés ($\Delta E = 2 \text{ V}$) et leur électroactivité en milieux aprotiques offrent de réelles potentialités pour optimiser à la fois la densité d'énergie et la puissance des dispositifs de stockage.

1. Etude électrochimique des unités redox sélectionnées

1.1. Etude électrochimique en solution de la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (4-Amino-TEMPO)

La molécule électroactive sélectionnée pour la préparation de l'électrode positive est un radical nitroxyle commercial : le 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle (4-Amino-TEMPO). Dans un premier temps, son comportement électrochimique en solution est étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (Bioanalytical Systems ; modèle MF-2012). La contre-électrode est un fil de platine et les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence Ag/AgNO₃. Avant l'enregistrement de chaque voltammogramme cyclique, la surface de l'électrode de travail est soigneusement polie avec une suspension d'alumine de 0,3 μm de granulométrie, puis nettoyée aux ultrasons pendant 5 minutes dans l'éthanol. La Figure 1 présente le voltammogramme cyclique enregistré sur carbone vitreux dans une solution désaérée d'acétonitrile contenant 5 mM de 4-amino-TEMPO et NBu₄PF₆ 0,1 M utilisé comme sel de fond.

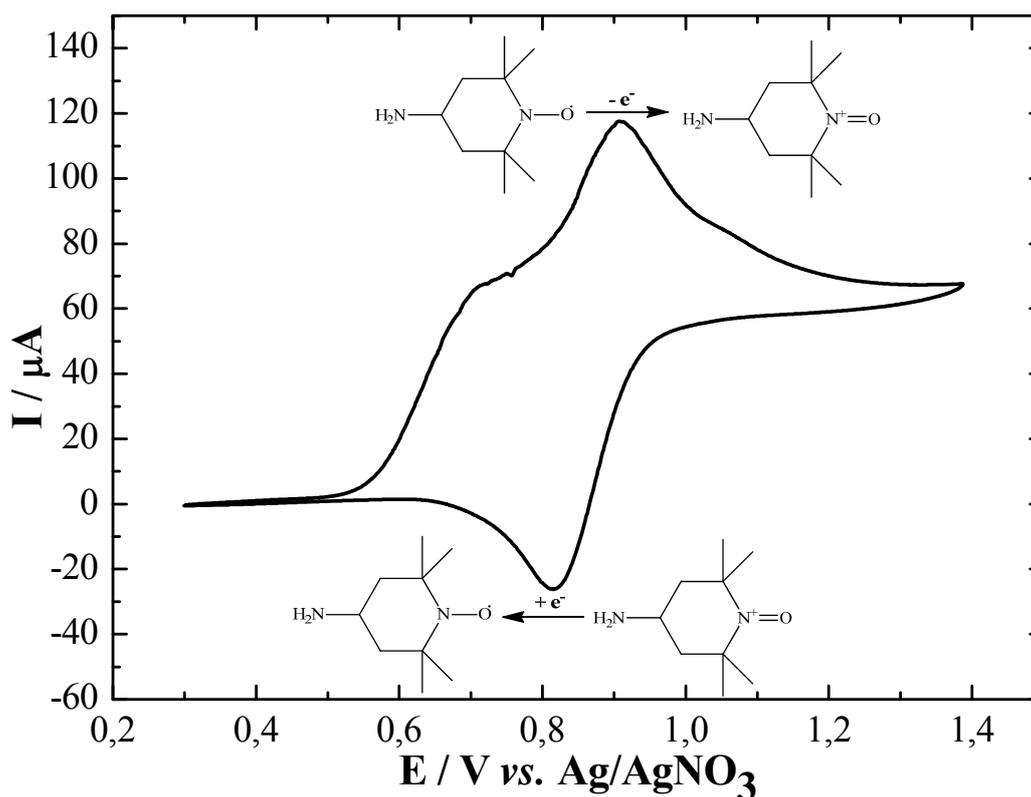


Figure 1 : Voltammogramme cyclique enregistré à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant 5 mM de 4-Amino-TEMPO + NBu_4PF_6 0,1 M.

Le voltammogramme cyclique obtenu met en évidence un système faradique réversible situé vers $0,86 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$, correspondant au couple cation oxoammonium/radical nitroxyle ($\text{TEMPO}^+/\text{TEMPO}$).^{6,7} De plus, une vague d'oxydation irréversible est observée à $0,7 \text{ V}$ et forme un épaulement avec le pic d'oxydation du radical nitroxyle en cation oxoammonium. Cette première vague irréversible serait attribuable à l'oxydation des motifs TEMPO qui catalyse l'oxydation des amines, mais ce point particulier de l'électrochimie des radicaux nitroxyle fait encore l'objet de discussion et sort du cadre de notre étude.⁸ Pour le système réversible attribué au couple $\text{TEMPO}^+/\text{TEMPO}$, un écart en potentiel de pic-à-pic de 100 mV est mesuré, en accord avec un transfert électronique relativement rapide entre les formes oxydées et réduites du couple redox. Cette bonne réversibilité est liée au caractère radicalaire de la forme réduite du couple. En effet, en raison de la présence d'un électron célibataire dans la SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital), une très faible énergie de réorganisation accompagne le transfert de l'électron, car les changements de conformation sont quasiment nuls entre la forme réduite et la forme oxydée.^{9,10} Ainsi, le transfert électronique de ce couple redox est très rapide dans l'eau et en milieux organiques,¹⁰ ce qui en fait une molécule de choix pour la conception d'une électrode positive.

1.2. Synthèse et étude électrochimique en solution de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide

Pour l'électrode négative, notre choix s'est orienté vers la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, en raison du potentiel très négatif de l'unité naphthalène en milieu anhydre. Cette molécule n'est pas commerciale et a été synthétisée au laboratoire par réaction de l'éthylène diamine sur l'anhydride-1,8-naphthalique (Schéma 3), selon une procédure décrite dans la littérature.^{11,12}

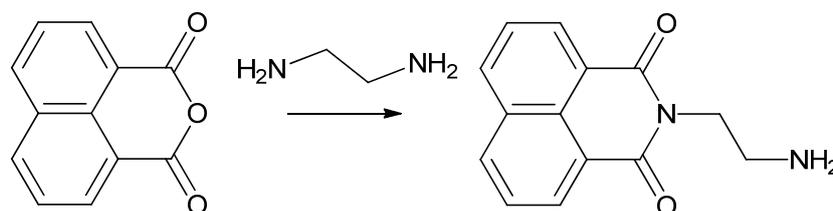


Schéma 3 : Synthèse de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide.

Pour la préparation de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, 5 g d'anhydride-1,8-naphthalique en suspension dans 25 mL d'eau sont ajoutés lentement sous agitation magnétique à 60 mL d'eau désionisée chauffés à 70 °C, contenant un excès d'éthylène diamine (12 mL). Après 10 min sous agitation à 80 °C, la solution est filtrée à chaud sur Büchner et le filtrat est refroidi dans un bain de glace pendant 2 heures. Un solide jaune précipite et après filtration puis séchage, la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide est obtenue avec un rendement de 80 %. L'analyse chimique élémentaire du solide et la spectrométrie RMN ¹H indiquent que le composé est pur et ne nécessite pas de lavages supplémentaires.¹

L'étude électrochimique de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide est réalisée comme indiqué précédemment pour l'étude du dérivé 4-Amino-TEMPO. La préparation des solutions et les mesures électrochimiques sont effectuées dans une boîte à gants sous argon avec contrôle de la pollution en eau et en oxygène. La Figure 2 montre le voltammogramme cyclique enregistré sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant 5 mM de N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide et 0,1 M de NBu₄PF₆ utilisé comme sel de fond.

¹ RMN ¹H 300 MHz (CD₃CN): δH 8,55 (2H, d), 8,35 (2H, d), 7,82 (2H, t), 4,16 (2H, t), 2,92 (2H, t). Analyse élémentaire pour C₁₄H₁₂N₂O₂: C 69,99 % ; H 5,03 % ; N 11,66 % ; O 13,32 % (théorique) ; C 69,12 % ; H 4,95 % ; N 11,97 % ; O 12,99 % (expérimental).

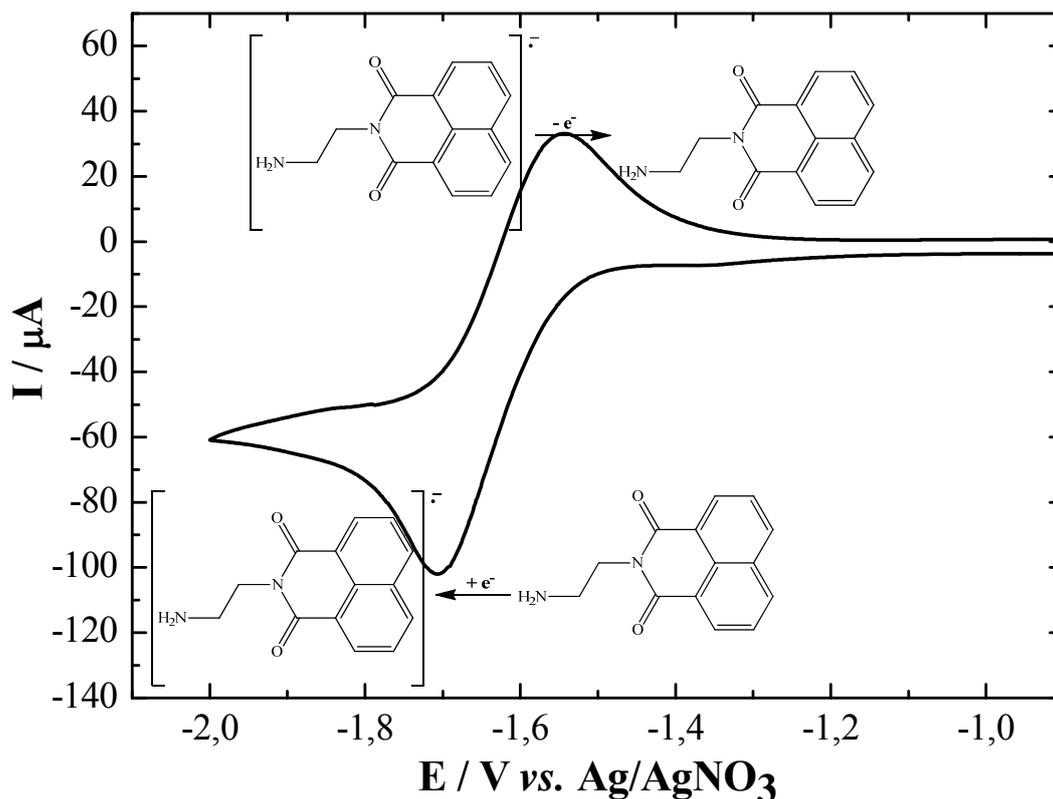


Figure 2 : Voltammogramme cyclique enregistré à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux dans une solution d'acétonitrile contenant 5 mM de N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide + NBu_4PF_6 0,1 M.

Un système réversible est observé à $-1,63 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$, correspondant au signal redox de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les différents dérivés de la naphthalimide.^{13,14} Le pic de réduction (au balayage aller du potentiel) et le pic d'oxydation (au balayage retour), correspondent au transfert d'un électron essentiellement localisé sur l'unité naphthlène de la molécule. Il est à noter qu'en raison de la bonne réversibilité du système et de la valeur très négative de son potentiel formel, la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide est une molécule électroactive de choix pour la préparation d'une électrode négative. Par ailleurs, en raison de la distance importante en potentiel qui sépare les systèmes réversibles des dérivés naphthalimide et TEMPO, ces molécules électroactives sont des centres redox qui se complètent idéalement pour la préparation d'un dispositif asymétrique. En effet, l'unité TEMPO d'une part et naphthalimide d'autre part, permettent d'apporter une contribution faradique à des valeurs extrêmes du potentiel positif et négatif, respectivement.

1.3. Etude de la fonctionnalisation spontanée d'une électrode de carbone vitreux

Pour valider le concept d'un dispositif asymétrique basé sur l'électroactivité complémentaire des unités naphthalimide et TEMPO, des électrodes de carbone vitreux sont modifiées spontanément à partir de l'amine primaire utilisée comme fonction d'attache et les électrodes modifiées obtenues sont étudiées en milieu organique.

La fonctionnalisation des électrodes massives de carbone vitreux est effectuée par greffage spontané de l'amine par simple trempage des électrodes dans l'acétonitrile contenant 5 mM de la molécule à greffer.^{15,16} Après 1 heure d'immersion à 50 °C sous agitation magnétique, les électrodes modifiées sont nettoyées au bain à ultrasons dans l'acétonitrile, puis étudiées en boîte à gants dans une solution d'acétonitrile contenant NBu_4PF_6 0,1 M comme sel de fond. Un fil d'argent est utilisé comme pseudo-référence et un fil de platine sert de contre-électrode. Les Figures 3a et 3b montrent les voltammogrammes cycliques obtenus avec les électrodes de carbone modifiées par le TEMPO et la naphthalimide (courbes en trait plein), comparés à la réponse d'une électrode de carbone vitreux non-modifiée (courbes en pointillés).

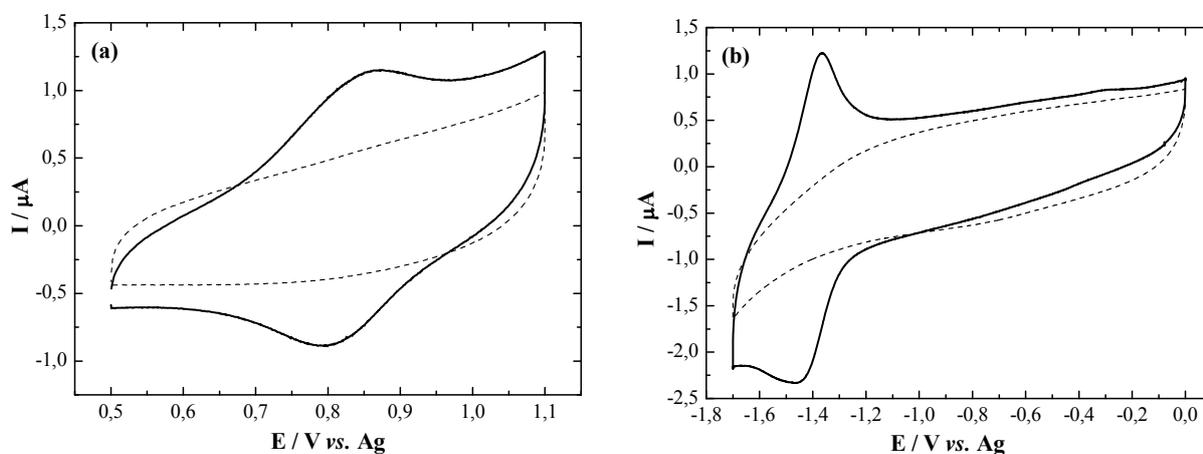


Figure 3 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'acétonitrile + NBu_4PF_6 0,1 M sur une électrode de carbone vitreux non-modifiée (courbes en pointillés) et sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par greffage spontané de la 4-Amino-TEMPO (a) et de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide (b).

Dans les deux cas, comparé à la réponse capacitive de l'électrode de carbone vitreux fraîchement polie, les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les électrodes de carbone modifiées montrent un système réversible attribuable à la réponse des molécules électroactives attachées de façon permanente à la surface du carbone. La Figure 3a montre la présence d'un système réversible vers 0,83 V vs. Ag caractéristique de l'unité redox TEMPO,

en accord avec la réponse électrochimique du couple cation oxoammonium/radical nitroxyle enregistrée en solution et la Figure 3b montre un système réversible situé vers - 1,4 V vs. Ag attribuable aux unités naphthalimide immobilisées en surface. La réponse des électrodes modifiées est stable et seul un polissage mécanique permet de nettoyer la surface des électrodes, en accord avec un greffage robuste et permanent des molécules à la surface du carbone.^{17,18} Ces résultats préliminaires montrent que les fonctions amines peuvent servir de liens d'attache et que les molécules introduites en surface conservent leurs électroactivités. Cependant, les poudres de carbone ont un état de surface très différent de celle d'une électrode de carbone vitreux et la procédure de greffage doit maintenant être adaptée à la texture et à la réactivité des carbones activés.

2. Greffage des unités redox sélectionnées sur poudres de carbones

2.1. Modification du carbone activé Norit par greffage spontané des molécules électroactives sélectionnées

2.1.1. Synthèse des poudres de carbone Norit modifiées

Les premiers essais de greffage spontané sur poudre ont été effectués sur le carbone activé Norit utilisé jusqu'ici. Pour la préparation des poudres de carbones modifiées par la 4-aminoTEMPO et la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, 200 mg de carbone Norit sont dispersés dans 100 mL d'acétonitrile. Après homogénéisation de la suspension par sonication pendant 30 minutes, 0,1 équivalent par rapport au carbone de la molécule électroactive sélectionnée est ajouté à la solution (soit 400 mg pour la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide et 285 mg pour la 4-aminoTEMPO). Après 24 heures sous agitation magnétique à reflux, la solution est filtrée sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité et la poudre de carbone est ensuite rincée successivement avec 200 mL d'acétonitrile, 200 mL de diméthylformamide, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone avant d'être séchée une nuit à 80 °C.

Le Tableau 1 indique les pourcentages massiques en azote et en oxygène déterminés par analyse élémentaire pour les poudres modifiées, comparés aux valeurs déterminées pour le carbone Norit de départ. La présence d'un fort taux d'oxygène et d'azote pour les produits

carbonés obtenus prouve que le carbone Norit est modifié chimiquement au cours du traitement.

Carbones	% O	% N
Norit	1,3 ± 0,1	0,0 ± 0,1
	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	4,3 ± 0,2	3,5 ± 0,1

Tableau 1 : Teneurs en oxygène et en azote déterminées par analyse chimique élémentaire des carbones modifiés et du Norit non-modifié.
L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

2.1.2. Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées

Afin d'évaluer électrochimiquement les performances des matériaux composites obtenus, des électrodes sont préparées à partir d'encres de carbone conductrices contenant les poudres de carbone modifiées. Les encres de carbone sont composées de 80 % en masse de poudre de carbone (matériau actif), de 10 % en masse de noir de carbone (Superior Graphite) utilisé comme agent conducteur et de 10 % en masse de polyfluorure de vinylidène (PVDF) employé comme liant organique sous la forme d'une solution de PVDF à 10 % en masse dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Une quantité supplémentaire de NMP est ajoutée au mélange sous agitation magnétique jusqu'à obtenir une encre fluide et homogène (aspect huileux). Les encres de carbone sont homogénéisées sous agitation magnétique pendant trois jours, avant d'être déposées à l'aide d'une pipette Pasteur sur des pastilles d'or de 18 mm de diamètre utilisées comme collecteurs de courant. Les pastilles sont ensuite séchées à 64 °C pendant 1 heure avant d'être utilisées comme électrodes. Il est à noter que, dans ce chapitre, toutes les électrodes seront préparées suivant la même procédure.

L'étude électrochimique des matériaux composites est réalisée dans une cellule à trois électrodes commercialisée par EL-CELL (modèle ECC-Aqu). La contre-électrode est une pastille dorée recouverte d'une encre de carbone non-modifié et un fil d'argent est utilisé comme pseudo-référence. L'électrode de travail et la contre-électrode sont séparées par une membrane en microfibrilles de verre (commercialisée par Whatman) imbibée de la solution

électrolytique composée de carbonate de propylène contenant NBu_4BF_4 1 M comme sel de fond. La cellule électrochimique est assemblée en boîte à gants afin de limiter la présence d'eau et d'oxygène.

La Figure 4 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec la poudre de carbone modifiée par la 4-amino-TEMPO (Figure 4a) et la poudre de carbone modifiée par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide (Figure 4b), comparés à la réponse d'une électrode préparée à partir du carbone Norit de départ (courbes en pointillées). Pour l'électrode de carbone modifiée par les unités TEMPO, le voltammogramme cyclique obtenu ne montre pas la présence d'un système électrochimique réversible attribuable au couple $\text{TEMPO}^+/\text{TEMPO}$. Pourtant l'analyse élémentaire de la poudre de carbone modifiée indique clairement que la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle est immobilisée à la surface du substrat. Il semble donc que dans ces conditions de greffage et/ou en raison de la texture particulière du carbone activé Norit, l'électroactivité des molécules immobilisées n'est pas conservée. En revanche, le voltammogramme cyclique enregistré sur l'électrode de carbone modifiée par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide montre clairement un système réversible localisé à -1,4 V vs. Ag, caractéristique de la réduction et de l'oxydation des unités naphthalimide immobilisées.

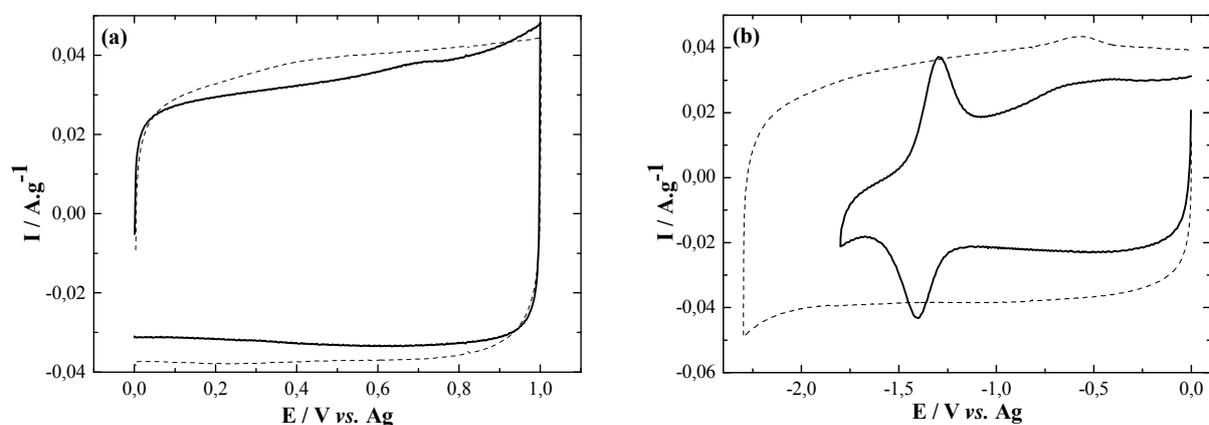


Figure 4 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s^{-1} dans le carbonate de propylène + NBu_4BF_4 1 M sur une électrode de carbone Norit modifiée par greffage spontané de la 4-amino-TEMPO (a) et de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide (b), comparés à la réponse d'une électrode de Norit non-modifiée (courbes en pointillés).

Cependant, au cours du greffage de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, une diminution notable de la capacité de double couche du carbone est observée. Cette perte de capacité est telle que la capacité spécifique totale de l'électrode modifiée est inférieure à la capacité d'une électrode non-modifiée, malgré l'addition d'une contribution faradique. Cette

perte de capacité est probablement causée par une diminution de la porosité du carbone au cours du greffage des molécules qui bouchent les micropores, provoquant une diminution importante de la surface spécifique du carbone.

Afin de suivre les changements de texture du carbone au cours du greffage de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, une étude de la distribution de porosité est effectuée sur le carbone activé Norit non-modifié et sur la poudre de carbone modifiée avec la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide. Ainsi, des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote gazeux ont été enregistrées à 77,3 K (Figure 5a) et les surfaces BET (Brunauer–Emmett–Teller) ainsi que la distribution de porosité sont obtenues par traitement DFT (Density Functional Theory) (Figure 5b).

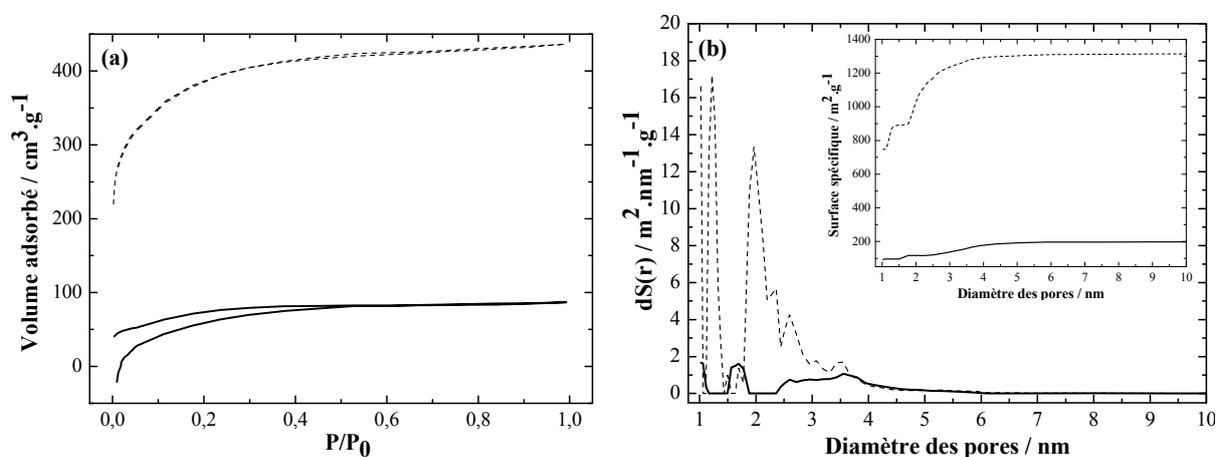


Figure 5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution de la porosité ($dS(r) = d(\text{surface spécifique})/d(\text{taille de pore})$) en fonction de la taille des pores (b) pour la poudre de carbone Norit non-modifiée (courbes en pointillés) et la poudre de carbone modifiée avec la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide (courbes en trait plein). La figure en insert montre les variations de la surface spécifique cumulée en fonction de la taille des pores.

Les isothermes de la Figure 5a montrent qu'un volume significatif de gaz est adsorbé aux faibles pressions relatives (P/P_0), ce qui est caractéristique d'une structure microporeuse étendue.¹⁹ Cet effet est particulièrement marqué pour la poudre de carbone activé Norit non-modifiée et une surface spécifique BET de 1250 m².g⁻¹ est déduite des mesures effectuées (Figure 5b en insert). Il est à noter que la microporosité contribue pour plus de 80 % à la surface spécifique totale du carbone Norit. Pour des pressions relatives plus élevées, l'isotherme d'adsorption/désorption obtenue avec le carbone Norit de départ montre un plateau légèrement incliné due à la contribution de la surface externe, généralement reliée à l'adsorption dans les mésopores ou les pores plus larges.¹⁹ La modification de la surface du carbone Norit par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide s'accompagne d'une diminution

considérable du volume de gaz adsorbé. Après modification, la surface spécifique du carbone Norit est égale à $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et la contribution de la microporosité à la surface totale a diminuée pour ne représenter plus que 48 % de la surface spécifique (Figure 5b en insert). Ces résultats permettent de conclure que la présence de molécules organiques sur la surface du carbone Norit affecte préférentiellement sa structure microporeuse. D'après la Figure 5b, la distribution de la taille des pores pour le carbone Norit non-modifié est dominée par des micropores dont le diamètre est compris entre 1 et 1,5 nm et des mésopores de 2 à 4 nm de diamètre. La modification du carbone Norit par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide conduit à une perte complète de la microporosité comprise entre 1 et 1,5 nm et s'accompagne d'une diminution de la mésoporosité. Cette diminution importante de la microporosité est à l'origine de la diminution du courant capacitif observé sur le voltammogramme cyclique présenté à la Figure 4b. En effet, dans la littérature, de nombreux travaux montrent que les pores dont le diamètre est supérieur à 0,65 nm peuvent contribuer à la capacité de double couche.¹⁹⁻²¹ Par conséquent, pour les carbones microporeux, dont fait partie le carbone Norit, le greffage a un effet particulièrement négatif sur la capacité de double couche, puisque la microporosité représente plus de 80 % de sa surface spécifique totale.

2.2. Greffage spontané des unités redox choisies sur un carbone activé mésoporeux

Afin de limiter l'impact du greffage sur la capacité de double couche, un autre carbone activé, noté CA, dont la texture est plus adaptée à la modification chimique, a été sélectionné. Des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 ont été enregistrées à 77,3 K avec le carbone CA et comparées aux résultats précédemment obtenus avec le carbone Norit (Figure 6). Le nouveau carbone CA sélectionné possède une surface spécifique BET de $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ très proche de celle déterminée pour le carbone Norit ($1250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En revanche, les deux carbones activés se distinguent par la distribution de la porosité. Le Norit est un carbone essentiellement microporeux, tandis que le carbone CA présente une distribution de porosité beaucoup plus étendue, avec des pores dont le diamètre est compris entre 1 et 10 nm. Dans le cas du carbone CA, la surface développée des micropores et des mésopores, représente 25 % et 75 % de la surface spécifique totale, respectivement, comparé au Norit pour lequel 80 % de la surface totale sont attribués aux micropores. Par conséquent, le carbone activé CA est un substrat essentiellement mésoporeux et pour une charge massique équivalente en molécules, le greffage devrait avoir moins d'impact sur la capacité de double couche.

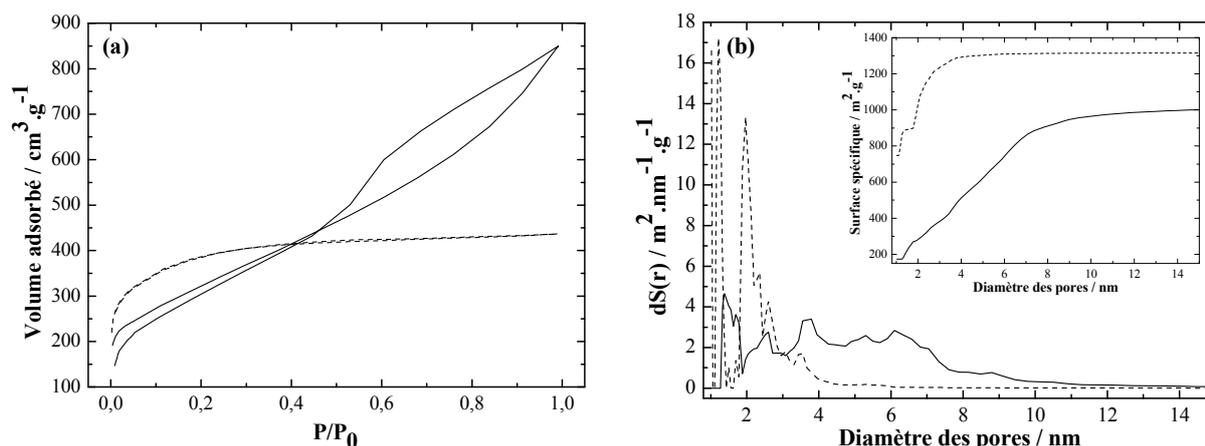


Figure 6 : Courbes isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution de la porosité ($dS(r) = d(\text{surface spécifique})/d(\text{taille de pore})$) en fonction de la taille des pores (b), pour les carbones activés CA (courbes en trait plein) et Norit (courbes en pointillés). La figure en insert montre les variations de la surface spécifique cumulée en fonction de la taille des pores.

2.2.1. Synthèse des poudres de carbone modifiées

Comme pour le carbone Norit, le carbone CA est modifié spontanément par simple trempage en présence des composés électroactifs sélectionnés. Des conditions de synthèse similaires sont utilisées afin d'étudier uniquement l'effet de la texture du carbone sur l'efficacité du greffage. Pour la modification du carbone CA par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, 400 mg de carbone CA sont dispersés dans 100 mL d'acétonitrile pendant 30 minutes au bain à ultrasons, puis 800 mg de N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide (0,1 équivalent par rapport au carbone), préalablement solubilisés dans 50 mL d'acétonitrile, sont ajoutés au mélange. Après 24 heures sous agitation magnétique à 70 °C, la solution est filtrée sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 μm de porosité et la poudre de carbone est rincée successivement avec 250 mL d'acétonitrile, 250 mL de diméthylformamide, 250 mL de méthanol et 250 mL d'acétone. La poudre Naphtha-CA obtenue est mise à sécher au four à 80 °C pendant toute une nuit. De la même façon, le carbone CA est modifié par réaction avec la 4-aminoTEMPO pour être utilisé comme matériau d'électrode positive : 570 mg de 4-aminoTEMPO sont ajoutés à une suspension de carbone CA (400 mg) dans l'acétonitrile (50 mL) pour donner la poudre de carbone TEMPO-CA.

Les matériaux composites préparés sont ensuite étudiés par analyse élémentaire de l'oxygène et de l'azote (Tableau 2). Comparé au carbone activé CA qui ne contient pas d'oxygène et d'azote, la présence de ces éléments dans la composition des poudres modifiées

est en accord avec l'introduction des molécules électroactives choisies à la surface du carbone.

Carbones	% O	% N
CA	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
TEMPO-CA	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Naphtha-CA	4,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1

Tableau 2 : Teneurs en oxygène et en azote déterminées par analyse chimique élémentaire des carbones modifiés TEMPO-CA et Naphtha-CA, comparées aux résultats obtenus pour le carbone CA non-modifié. L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

2.2.2. Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées

Comme indiqué à la section 2.1.2 de ce chapitre, des encres conductrices sont préparées à partir des poudres modifiées Naphtha-CA, TEMPO-CA et avec le carbone CA non-modifié. Les électrodes de travail obtenues à partir des encres sont ensuite étudiées par voltammétrie cyclique dans une cellule à trois électrodes ECC-Aqu commercialisée par EL-CELL. La contre-électrode est préparée à partir d'une encre de carbone CA non-modifié et l'électrode de référence est un fil d'argent. La Figure 7 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés avec les électrodes modifiées (courbes en trait plein), superposés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en pointillés).

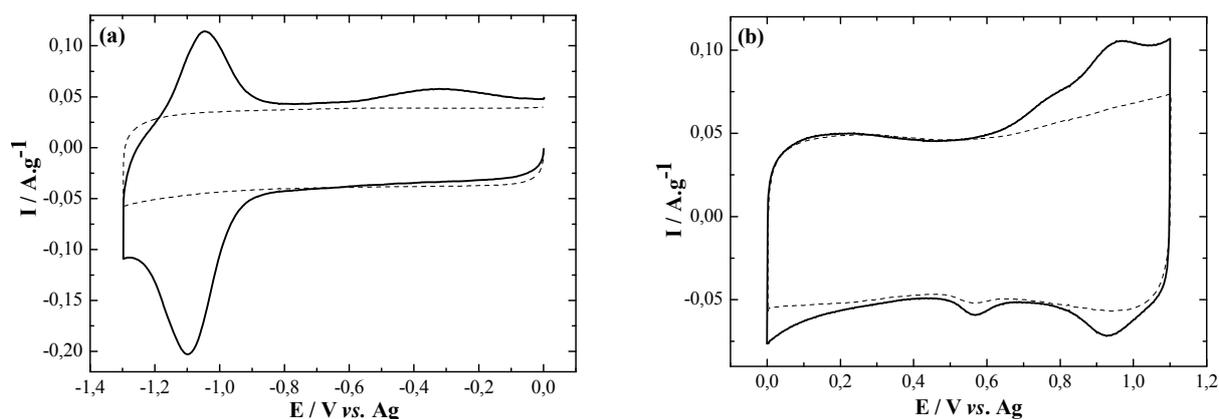


Figure 7 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s^{-1} dans le carbonate de propylène + NBu_4BF_4 1 M sur les électrodes modifiées préparées à partir des poudres Naphtha-CA (a) et TEMPO-CA (b), comparés à la réponse de l'électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en pointillés).

Pour la poudre Naphtha-CA, la Figure 7a montre un système faradique réversible vers -1,1 V vs. Ag associé à l'électroactivité des unités naphthalimide greffées. Par ailleurs, contrairement à la réponse électrochimique du carbone Norit modifié dans les mêmes conditions (Figure 4a), le greffage de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide sur le carbone CA ne s'accompagne pas d'une diminution de la capacité de double couche. Au contraire, pour la poudre Naphtha-CA, un courant faradique s'ajoute à la contribution capacitive du carbone et un gain de 42 % de la capacité spécifique totale de l'électrode est obtenu. Les valeurs de la capacité totale déduites des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 7a sont égales à 51 F.g⁻¹ et 36 F.g⁻¹ pour les poudres Naphtha-CA et CA, respectivement.

Pour la poudre de carbone CA modifiée par la 4-aminoTEMPO, la Figure 7b montre un système réversible qui émerge à 0,9 V vs. Ag, correspondant au couple TEMPO⁺/TEMPO. Comparé à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée, la superposition presque parfaite de l'enveloppe faradique au rectangle capacitif du carbone indique que le greffage de la 4-aminoTEMPO n'affecte pas la capacité de double couche du carbone. Il en résulte un léger gain de capacité de 21 % déterminé entre 0 et 1,1 V vs. Ag pour l'électrode TEMPO-CA (63 F.g⁻¹) par rapport à l'électrode CA non-modifiée (52 F.g⁻¹). Il semble donc que le carbone CA possède une porosité plus adaptée au greffage que le carbone Norit, puisque la modification chimique ne se fait pas au détriment de la capacité de double couche. Cependant, le faible gain en capacité obtenu pour la poudre TEMPO-CA indique que le greffage spontané de la 4-aminoTEMPO n'est pas très efficace sur le carbone CA. Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de fonctions oxygénées à la surface du carbone CA, en accord avec un taux d'oxygène nul déterminé par analyse élémentaire (Tableau 2). Afin d'optimiser le greffage de la 4-aminoTEMPO, nous allons donc préalablement activer le carbone CA pour introduire à sa surface des fonctions oxygénées utiles au greffage.

2.3. Greffage de la 4-aminoTEMPO par couplage peptidique

Nous avons montré à la section précédente que la texture du carbone activé avait un impact immédiat sur l'efficacité du greffage et nous avons suspecté une participation des fonctions oxygénées de surface. Nous allons à présent enrichir la surface du carbone activé en fonctions oxygénées dans le but de maximiser le greffage de la 4-aminoTEMPO. Dans un premier temps, des fonctions COOH sont introduites à la surface du carbone CA par modification spontanée du carbone à partir de l'acide para-aminobenzène carboxylique diazoté *in situ*. Cette première procédure permet d'introduire sélectivement des fonctions

oxygénées acide carboxylique. Dans un second temps, la surface du carbone CA est activée chimiquement par oxydation à chaud dans l'acide nitrique. Cette deuxième procédure est moins sélective et conduit à l'introduction d'une grande variété de fonctions oxygénées de surface, mais présente l'avantage de modifier directement la structure carbonée du substrat sans impliquer le greffage d'unités aryle susceptibles d'affecter la porosité du carbone.^{22,23} Dans les deux cas, la 4-aminoTEMPO est immobilisée sur la surface oxygénée du carbone par couplage peptique.^{24,25}

2.3.1. Introduction de fonctions COOH sur le carbone activé CA

Pour la première procédure de greffage de la 4-aminoTEMPO sur le carbone CA oxydé, une méthode séquentielle consiste à modifier la poudre de carbone avec le sel de diazonium de l'acide para-aminobenzène carboxylique, puis à greffer la 4-aminoTEMPO sur la poudre CA-COOH obtenue par réaction de couplage peptidique. Pour la préparation de la poudre CA-COOH, 300 mg de carbone activé CA dispersés dans 50 mL d'eau ultra-pure pendant 30 minutes aux ultrasons sont mis à réagir avec 685 mg d'acide para-aminobenzène carboxylique (0,2 équivalent par rapport au carbone), 1,03 g de nitrite de sodium (0,6 équivalent par rapport au carbone) et 2,5 mL de HCl à 37 %. Après 24 heures sous agitation magnétique à 40 °C, la solution est filtrée sous vide avec une membrane en Téflon de 0,2 µm de porosité et la poudre de carbone CA-COOH obtenue est rincée avec 100 mL d'eau, 100 mL de diméthylformamide, 100 mL de méthanol et 100 mL d'acétone, avant d'être mise à sécher à 80 °C toute une nuit.

Dans une deuxième étape, la poudre CA-COOH préparée est engagée dans une réaction de couplage peptidique avec la 4-aminoTEMPO. 200 mg de poudre CA-COOH sont introduit dans un ballon contenant 75 mL de dichlorométhane anhydre désaéré sous atmosphère d'argon, puis 0,3 équivalent par rapport au carbone de N-Hydroxysuccinimide (NHS) et de 4-Amino-TEMPO sont ajoutés à la solution sous agitation. Après 10 min à température ambiante, 0,3 équivalent par rapport au carbone de N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) sont introduits et le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'argon. La poudre TEMPO-CA_{COOH} est ensuite filtrée sous vide sur une membrane en Téflon de 0,2 µm de porosité, lavée successivement avec 200 mL de dichlorométhane, 200 mL de diméthylformamide, 200 mL de méthanol et 200 mL d'acétone et mise à sécher à 80 °C pendant une nuit.

L'étude de la composition chimique des poudres par analyse élémentaire indique que des taux massiques importants en oxygène et en azote sont obtenus au terme de la première étape de modification par le sel de diazonium de l'acide para-aminobenzène carboxylique (Tableau 3). En revanche, après le couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO, les taux d'oxygène et d'azote diminuent. Ces résultats contradictoires sont probablement dus à la perte de molécules physisorbées au cours du couplage peptidique dans le dichlorométhane. Par ailleurs, comme les agents de couplage peptidique contiennent également de l'oxygène et de l'azote, il est impossible en toute rigueur d'interpréter les variations de composition chimique au cours des différentes étapes de la synthèse des poudres. Toutefois, la faible teneur en azote obtenue pour le produit TEMPO-CA_{COOH} indique que, dans ces conditions, le couplage peptidique n'est pas très efficace et que très peu de fonctions COOH ont été post-fonctionnalisées par la 4-aminoTEMPO.

Carbones	% O	% N
CA	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
CA-COOH	11,8 ± 0,1	2,7 ± 0,1
TEMPO-CA _{COOH}	10,5 ± 0,2	1,5 ± 0,1

Tableau 3 : Teneurs en oxygène et en azote déterminées par analyse chimique élémentaire des carbones modifiés CA-COOH et TEMPO-CA_{COOH}, comparées aux résultats obtenus pour le carbone CA non-modifié. L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

2.3.2. Etude électrochimique de la poudre de carbone TEMPO-CA_{COOH}

Comme précédemment, des encres conductrices sont préparées à partir des poudres modifiées CA-COOH et TEMPO-CA_{COOH} obtenues avant et après couplage peptidique. Les électrodes de travail préparées à partir des encres de carbones modifiés sont étudiées par voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions que précédemment (cellule ECC-Aqu commercialisée par EL-CELL). La Figure 8 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec les électrodes de carbone modifiées, comparés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée.

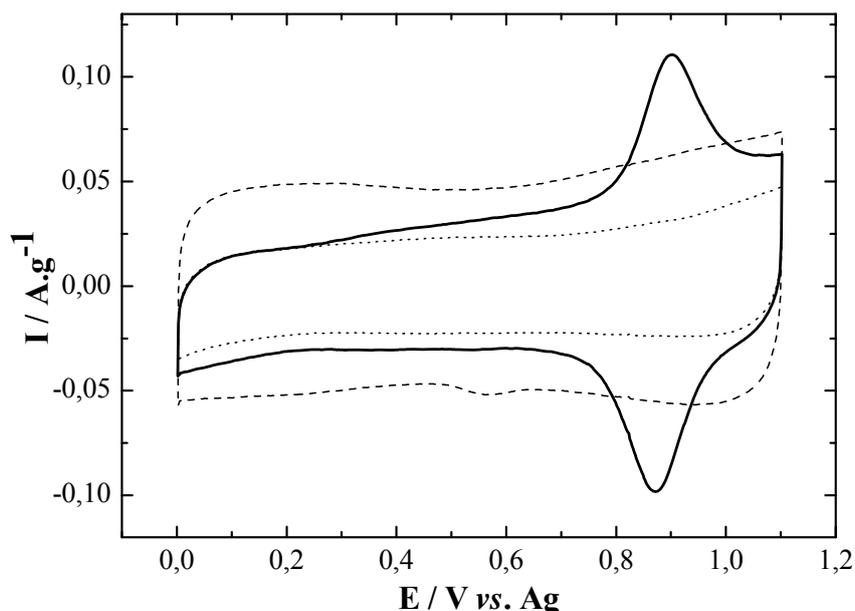


Figure 8 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s^{-1} dans le carbonate de propylène + NBU_4BF_4 1 M pour les électrodes modifiées CA-COOH (courbe en pointillés) et TEMPO- CA_{COOH} (courbe en trait plein) comparés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en tirets).

Après le couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO sur le carbone enrichi en fonctions COOH, le voltammogramme cyclique montre un système réversible bien défini vers 0,9 V vs. Ag qui est attribuable aux unités TEMPO greffées. Cependant, dans ces conditions, la modification chimique du carbone s'accompagne d'une diminution très importante de la capacité de double couche du carbone. Le voltammogramme cyclique enregistré avec la poudre de carbone CA-COOH montre que cette perte de capacité est due à la première étape de modification du carbone par l'acide para-aminobenzène carboxylique diazoté *in situ*. En effet, après introduction à la surface du carbone des fonctions acide benzoïque à partir du sel de diazonium correspondant, la capacité spécifique totale déterminée par intégration des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 8, passe de 52 F.g^{-1} pour le carbone CA non-modifié, à 24 F.g^{-1} pour la poudre de carbone CA-COOH. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'introduction de fonctions COOH par réaction spontanée du carbone CA avec le sel de diazonium de l'acide para-aminobenzène carboxylique dégrade la capacité de double couche du carbone. L'obstruction des micropores par les molécules greffées peut expliquer en partie l'impact négatif du greffage sur la capacité de double couche du carbone. Par conséquent, une deuxième procédure d'introduction de fonctions oxygénées moins contraignante pour la porosité du carbone, va consister à activer chimiquement le carbone CA par oxydation dans l'acide nitrique à chaud.^{22,23}

2.3.3. Couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO sur le carbone CA chimiquement oxydé

La deuxième procédure testée pour maximiser le greffage de la 4-aminoTEMPO sur la poudre de carbone préalablement oxydée, consiste à activer le carbone CA par un traitement à chaud dans l'acide nitrique concentré, puis à modifier la poudre CA_{OX} ainsi obtenue par couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO. L'activation chimique par oxydation en milieux acides est souvent utilisée pour optimiser la capacité des carbones en augmentant la surface spécifique et la mouillabilité du substrat.^{22,23,26} Ainsi, cette deuxième procédure semble être une bonne alternative pour l'introduction de fonctions oxygénées en surface, sans nuire à la capacité de double couche du carbone comme c'est le cas avec les sels de diazonium.

Pour la première étape d'oxydation chimique du carbone CA, 300 mg de carbone sont dispersés dans 50 mL d'acide nitrique concentré à 68 % par traitement aux ultrasons pendant 30 minutes. Après 7 heures sous agitation à 70 °C, le mélange est filtré sous vide sur une membrane de Téflon de 0,2 µm de porosité. La poudre de carbone CA_{OX} ainsi obtenue est tout d'abord lavée dans 30 mL d'eau aux ultrasons pendant une heure, puis de nouveau abondamment rincée avec 10 volumes d'eau de 250 mL, jusqu'à ce que le filtrat soit incolore et que son pH soit neutre. La poudre est ensuite séchée au four à 80 °C pendant 3 jours. Le couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO sur le carbone oxydé est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites à la section précédente. Les mêmes protocoles de filtration, de lavage et de séchage de la poudre sont utilisés.

La composition des poudres CA_{OX} et TEMPO-CA_{OX}, obtenues avant et après couplage peptidique, est ensuite étudiée par analyse élémentaire (Tableau 4). Un taux d'oxygène très important est déterminé après activation chimique du carbone CA, accompagné d'une faible teneur en azote. De ce point de vue, la composition chimique de la poudre CA_{OX} est très différente de la poudre CA-COOH modifiée à partir du sel de diazonium de l'acide para-aminobenzène carboxylique. Dans le cas de la poudre CA-COOH, une concentration massique en oxygène plus faible s'accompagne d'une teneur en azote beaucoup plus élevée, probablement attribuable à la formation de ponts azo obtenus par addition électrophile du sel de diazonium sur la surface du carbone et/ou sur les premières molécules greffées (Tableau 3).²⁷ Après couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO sur la poudre CA_{OX}, la teneur en oxygène diminue légèrement, tandis que le taux d'azote augmente de façon significative. La concentration massique en azote pour la poudre TEMPO-CA_{OX} est même la plus importante de toute la série des poudres de carbone modifiées par la 4-aminoTEMPO. Ainsi, dans ces conditions, le taux de greffage semble avoir été maximisé et une étude par voltammétrie

cyclique est nécessaire pour évaluer l'impact de l'oxydation chimique du carbone et de la post-fonctionnalisation sur les performances du matériau composite préparé.

Carbones	% O	% N
CA	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
CA _{OX}	26,4 ± 0,3	0,6 ± 0,1
TEMPO-CA _{OX}	20,2 ± 0,1	3,1 ± 0,6

Tableau 4 : Teneurs en oxygène et en azote déterminées par analyse chimique élémentaire des carbones modifiés CA_{OX} et TEMPO-CA_{OX}, comparées aux résultats obtenus avec le carbone CA non-modifié.

L'intervalle d'erreur correspond à l'incertitude sur la répétabilité calculée pour 3 mesures.

Une électrode de travail a été préparée à partir d'une encre conductrice à base de poudre TEMPO-CA_{OX}, puis étudiée dans la cellule à trois électrodes ECC-Aqu, comme indiqué précédemment. Sur la Figure 9, les voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s⁻¹ avec une électrode modifiée TEMPO-CA_{OX} et une électrode modifiée CA_{OX} sont comparés à celui d'une électrode de carbone CA non-modifiée.

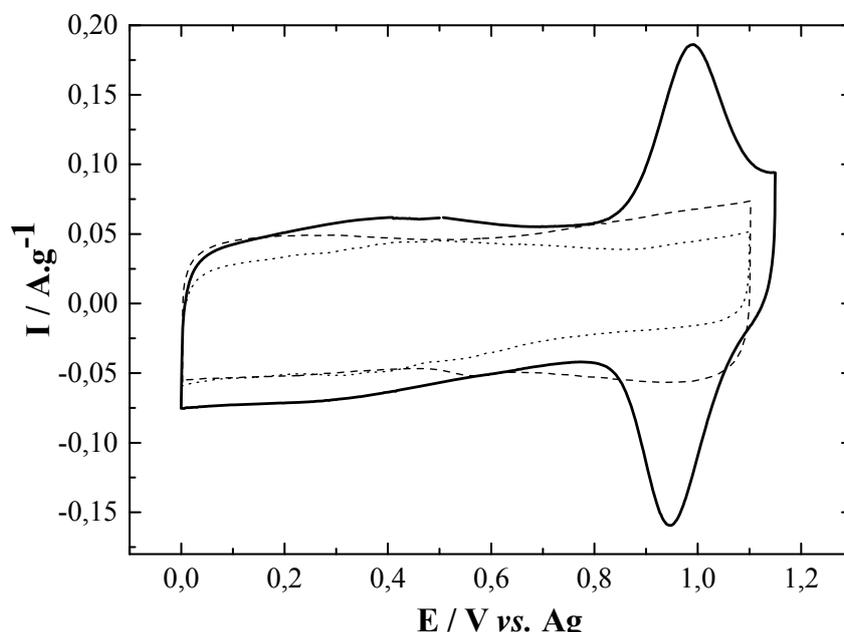


Figure 9 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s⁻¹ dans le carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M sur les électrodes modifiées TEMPO-CA_{OX} (courbe en trait plein) et CA_{OX} (courbe en pointillés), comparés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en tirets).

La réponse de l'électrode TEMPO-CA_{OX} montre un système redox réversible bien défini centré à 0,97 V vs. Ag, caractérisé par un faible écart en potentiel de pic-à-pic ($\Delta E = 40$

mV). Ce profil symétrique est typique de la réponse électrochimique d'espèces confinées en surface. Par ailleurs, comparé au voltammogramme cyclique enregistré sur une électrode de carbone non-modifiée (courbe en tirets), les étapes d'activation chimique et de post-fonctionnalisation du carbone CA ne semblent pas être préjudiciables à la capacité de double couche du carbone de départ. Ainsi, la contribution faradique des unités TEMPO immobilisées s'ajoute au stockage capacitif de la charge électrique et la valeur de la capacité spécifique totale déterminée par intégration des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 9, passe de 52 F.g⁻¹ pour le carbone CA initial à 76 F.g⁻¹ pour la poudre de carbone TEMPO-CA_{OX}.

Finalement, au terme de cette première étude, les poudres de carbone TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA, obtenues d'une part, par couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO et d'autre part, par addition nucléophile de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, ont été sélectionnées comme matériaux d'électrodes positive et négative. Dans les deux cas, les conditions expérimentales de l'étape de greffage ont été adaptées pour maximiser le taux de greffage des molécules électroactives sans toutefois ruiner la capacité de double couche du carbone. Les essais de greffage les plus concluants ont conduit aux poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA qui présentent un gain de capacité de 46 % et 42 %, respectivement. Ces deux poudres vont à présent être étudiées de manière plus approfondie par analyse thermogravimétrique (ATG), par spectrométrie photoélectronique X (XPS), par microscope électronique à transmission (MET) et les variations de la porosité du carbone ainsi que l'impact du greffage sur la surface BET des poudres sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

3. Caractérisations des poudres modifiées sélectionnées comme matériaux d'électrodes positive et négative

3.1. Evaluation des taux de greffage

Afin de déterminer la concentration massique en molécules greffées, les poudres de carbones modifiées TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA sont étudiées par ATG et les profils de décomposition thermique obtenus sont comparés à ceux enregistrés avec le carbone CA non-modifié et le carbone oxydé CA_{OX}. Les courbes ATG montrées à la Figure 10 représentent les variations de masse des poudres de carbone chauffées jusqu'à 750 °C avec une augmentation linéaire de la température de 10 °C par minute. Avec les poudres de carbone modifiées, la

perte de masse obtenue avant la décomposition thermique du carbone, peut être attribuée à la perte des molécules physisorbées ou chimisorbées sur le carbone.

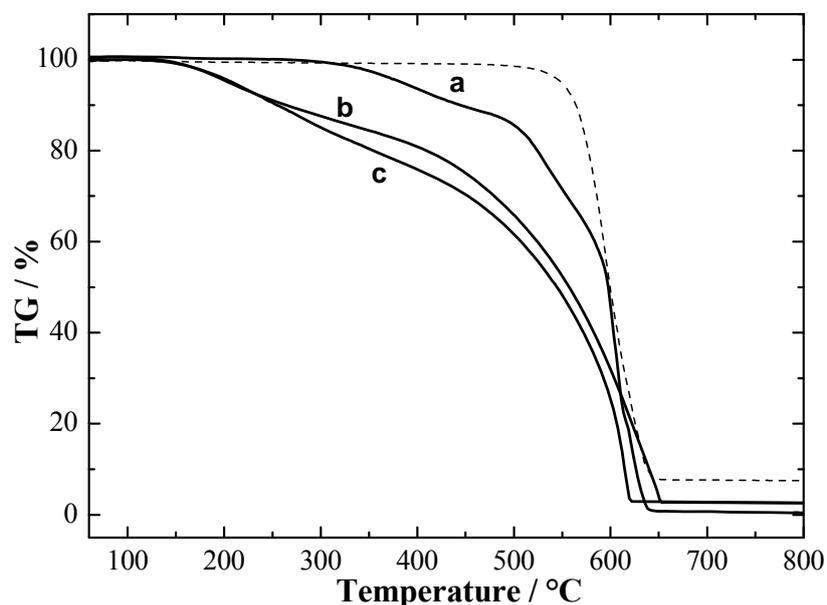


Figure 10 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres modifiées (courbes en trait plein) Naphtha-CA (a), CA_{OX} (b) et TEMPO-CA_{OX} (c), comparées au carbone non-modifié CA (courbe en pointillés).

Pour la poudre Naphtha-CA, une première perte de masse est observée sur un intervalle de température compris entre 300 et 500 °C, suivie d'une deuxième diminution de la masse entre 500 et 600 °C. Cependant, la décomposition du carbone CA à partir de 500 °C ne permet pas de déterminer avec précision la perte globale en masse attribuée aux molécules greffées. Ainsi, une perte de masse de 15 % à 500 °C conduit à une valeur sous-estimée du taux de greffage égale à $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$. Cependant, en considérant que deux atomes d'azote sont introduits sur la surface du carbone par molécule greffée, le taux de greffage massique peut également être déduit de la teneur en azote déterminée par analyse chimique élémentaire (Tableau 5). Un pourcentage massique en azote de 2,7 % pour la poudre Naphtha-CA correspond à un taux de greffage de $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette valeur, légèrement supérieure à celle déduite du profil de décomposition thermique obtenu par ATG, est une mesure plus fiable du taux de greffage, puisque le carbone CA initial ne contient pas d'azote.

Pour les poudres CA_{OX} et TEMPO-CA_{OX}, l'allure des courbes ATG est différente. Dans les deux cas, une perte de masse régulière est observée sur un domaine plus étendu en température et la variation totale de la masse déterminée à 500 °C, conduit à un pourcentage massique en molécules de 35 % pour la poudre CA_{OX} et de 39 % pour la poudre TEMPO-CA_{OX}. Ces observations sont en accord avec l'introduction en surface d'une grande variété de

fonctions oxygénées, comme l'indique le fort taux d'oxygène précédemment déterminé par analyse chimique élémentaire (Tableau 4). Bien que la perte de masse globale déterminée par ATG pour la poudre TEMPO-CA_{OX} ne soit pas significativement plus importante que celle obtenue avec le carbone oxydé, il ne faut pas conclure hâtivement que le taux de greffage de la 4-aminoTEMPO est faible, car les fonctions oxygénées de surface peuvent participer activement au greffage des molécules. Ainsi, Bélanger et son équipe ont montré que le taux d'oxygène diminuait au cours du greffage spontané de sels de diazonium sur carbone, permettant de suspecter la participation des fonctions acides carboxyliques naturellement présentes à la surface du substrat.²⁸ Dans notre cas, la teneur en oxygène, déterminée par analyse chimique élémentaire avant et après le couplage peptidique de la 4-aminoTEMPO, varie de 26,4 à 20,2 %, ce qui conforte l'hypothèse d'une contribution des fonctions oxygénées de surface au greffage, sans que cette participation puisse être quantifiée. Par conséquent, la comparaison des profils de décomposition obtenus pour les poudres CA_{OX} et TEMPO-CA_{OX}, ne permet pas de déterminer précisément le taux de greffage massique de la 4-aminoTEMPO. En effet, une différence de 4 % entre les pertes globales de masse obtenues pour les poudres CA_{OX} et TEMPO-CA_{OX} conduit à un taux de greffage massique de $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹, tandis qu'une teneur en azote de 3,1 %, déterminée par analyse élémentaire pour la poudre TEMPO-CA_{OX}, conduit après correction du taux d'azote contenu dans le carbone CA_{OX} de départ, à un taux de greffage de $8,9 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹.

Le Tableau 5 rassemble les différentes valeurs du taux de greffage massique déterminé par ATG, par analyse élémentaire et par électrochimie pour les poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA. Les valeurs de Γ_{Elect} correspondent aux taux de molécules électroactives et sont déterminées par intégration de la partie anodique des voltammogrammes cycliques montrés sur les Figures 7 et 9 après soustraction du courant capacitif du carbone. Les résultats du Tableau 5 montrent la difficulté d'accéder au taux réel de molécules greffées à la surface d'un carbone activé. Les valeurs déduites de la teneur en azote déterminée par analyse élémentaire sont très proches, mais toutes les deux supérieures à celles obtenues par ATG. À l'inverse, les valeurs du taux de greffage déterminé par électrochimie sont très inférieures à celles déduites de l'analyse élémentaire, ce qui suggère que seule une fraction des molécules greffées est électroactive dans ces conditions.

Carbones	$\Gamma_{\text{ATG}} \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\Gamma_{\text{AE}} \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	$\Gamma_{\text{Elect.}} \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$
TEMPO-CA _{OX}	$2,3.10^{-4}$	$8,9.10^{-4}$	$2,9.10^{-4}$
Naphtha-CA	$6,3.10^{-4}$	$9,6.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$

Tableau 5 : Taux de greffage massiques déterminés par ATG, par analyse élémentaire et par électrochimie pour les poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA.

3.2. *Etude de la surface des poudres de carbone modifiées Naphtha-CA et TEMPO-CA_{OX}*

Les études par ATG et par analyse élémentaire donnent accès à la quantité globale de molécules greffées et à la composition chimique moyenne des matériaux composites préparés, mais ne permettent pas d'étudier finement la structure de la couche modifiée en surface. De ce point de vue, les techniques de microscopie électronique à transmission (MET) et de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) sont complémentaires et permettent d'étudier uniquement la structure de la couche modifiée en surface.

La Figure 11 montre les images MET de la surface des poudres de carbone modifiées TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA, comparées à celles obtenues pour le carbone CA de départ et le carbone oxydé CA_{OX}. Ces photographies MET ont été effectuées par Richard Retoux, ingénieur de recherche au laboratoire CRISMAT à Caen. Cette technique met en évidence des différences d'aspect avant et après greffage des molécules. Les carbones CA et CA_{OX} présentent des domaines organisés en feuillets qui sont caractéristiques de zones graphitiques. En revanche, après greffage de la 4-aminoTEMPO et de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide, les images MET montrent un contraste renforcé et un aspect flouté qui indiquent la présence d'une couche organique sur la surface.

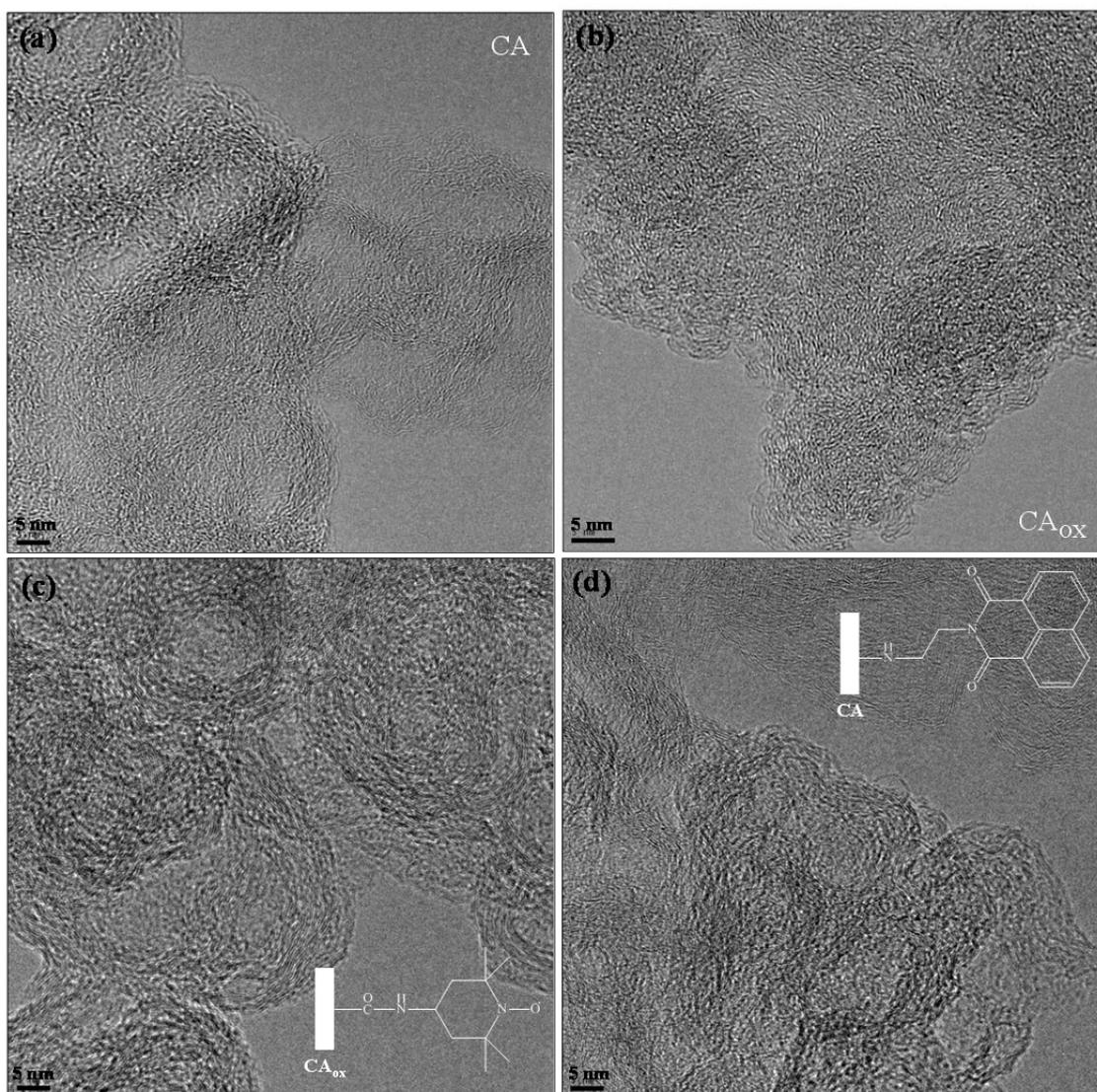


Figure 11 : Photographies MET des poudres de carbone CA (a), CA_{ox} (b), TEMPO-CA_{ox} (c) et Naphtha-CA (d).

Pour étudier plus finement la composition chimique et la structure des couches organiques sur une faible épaisseur, les poudres de carbone sont étudiées par spectrométrie XPS. La Figure 12 présente les spectres XPS de l'azote et du carbone pour les poudres CA, CA_{ox} et TEMPO-CA_{ox} et la Figure 13 montre le spectre XPS de l'azote pour la poudre Naphtha-CA.

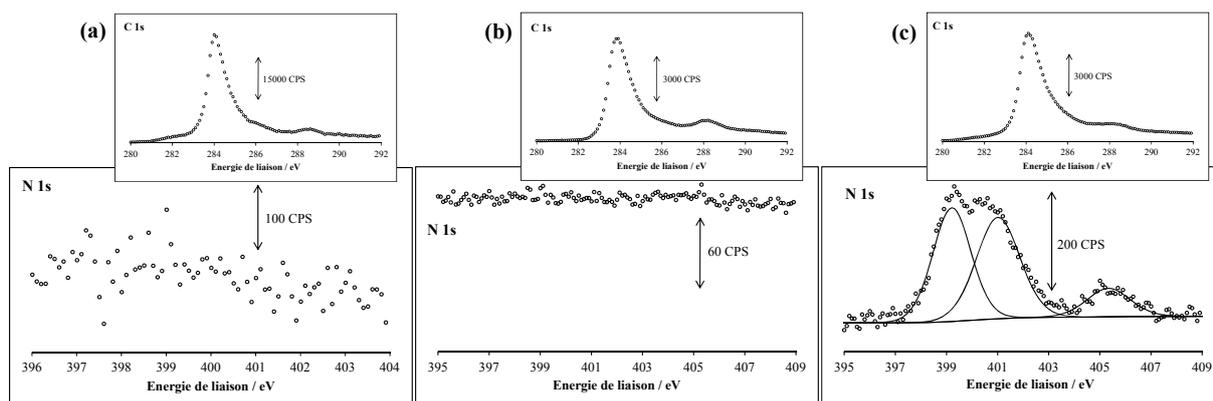


Figure 12 : Spectres XPS N 1s et C 1s (en insert) des poudres de carbone modifiées CA_{OX} (b) et TEMPO-CA_{OX} (c), comparés aux spectres XPS du carbone CA non-modifié (a).

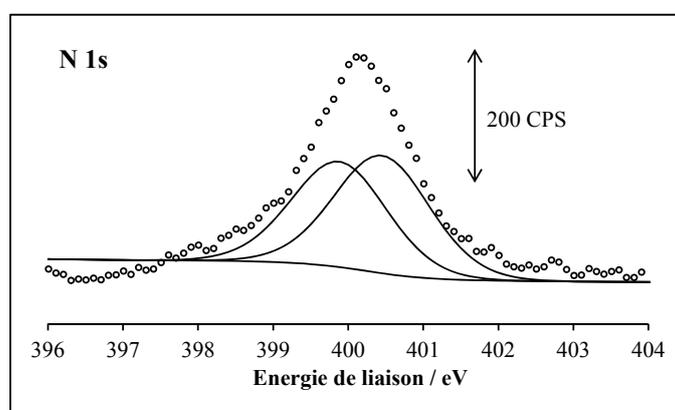


Figure 13 : Spectre XPS N 1s de la poudre de carbone modifiée Naphtha-CA.

Comparé aux carbones CA et CA_{OX} qui ne montrent aucune contribution de l'azote, la présence de composantes XPS de l'azote dans les poudres modifiées TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA est attribuable aux unités TEMPO et Naphthalimide introduites au cours de la modification.

Pour la poudre TEMPO-CA_{OX}, le spectre XPS N 1s peut être déconvolué en trois contributions distinctes localisées à 399,7 ; 401,5 et 405,3 eV. Le pic à 399,7 eV peut être attribué aux liaisons C-N des fonctions amide obtenues par couplage peptidique entre les groupements acide carboxylique de surface présents sur la poudre CA_{OX} et la 4-Amino-TEMPO, tandis que le pic à 401,5 eV correspond aux liaisons N-O du groupement radicalaire nitroxyde de l'unité TEMPO.²⁹ L'aire des pics en XPS est liée à la concentration atomique de l'élément considéré et un rapport proche de l'unité pour les surfaces des pics XPS situés à 399,7 eV et à 401,5 eV indique que les espèces azotés correspondantes sont présentes en quantités équivalentes, en accord avec l'introduction de deux atomes d'azote par molécule greffée. Enfin, le pic XPS à 405,3 eV observé sur le spectre N 1s de la poudre TEMPO-CA_{OX},

peut être attribué aux réactifs utilisés lors du couplage peptidique et peut correspondre, notamment, au groupement N-OH de la N-Hydroxysuccinimide (NHS) qui n'aurait pas été totalement éliminé lors des rinçages. Par ailleurs, les spectres XPS du carbone montrés en insert à la Figure 12 sont particulièrement instructifs et permettent de valider la réaction de couplage peptidique. En effet, après oxydation chimique du carbone CA par traitement à chaud dans l'acide nitrique, une faible contribution attribuable aux fonctions COOH de surface est observé à 290,2 eV. Après réaction du carbone oxydé avec la 4-aminoTEMPO, cette contribution disparaît, en accord avec la conversion des fonctions COOH en groupes amide lors de la réaction de couplage peptidique. En ce qui concerne la poudre Naphtha-CA (Figure 13), le spectre N 1s peut être déconvolué en deux contributions distinctes localisées à 399,9 eV et 400,5 eV, facilement attribuables à l'azote de l'unité naphthalimide et à l'amine primaire nécessaire à l'accroche de la molécule. Comme pour la poudre TEMPO-CA_{OX}, la présence de deux pics de même surface est cohérente avec l'introduction de deux atomes d'azote par molécule greffée sur le carbone.

Après avoir caractérisé les poudres de carbones sélectionnées en surface et dans le volume des matériaux composites, nous allons à présent étudier l'impact du greffage sur la texture du carbone.

3.3. Impact du greffage sur la texture des poudres de carbone modifiées Naphtha-CA et TEMPO-CA_{OX}

Grâce à des mesures d'isothermes d'adsorption et de désorption d'azote gazeux enregistrées à 77,3 K pour différentes pressions partielles dans la porosité du carbone, il est possible de déduire la surface BET des échantillons et d'accéder à la distribution de la porosité par traitement théorique DFT, comme cela a été expliqué en détail au chapitre 4. La Figure 14 ci-dessous montre les résultats obtenus pour les poudres de carbones CA, CA_{OX}, TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA.

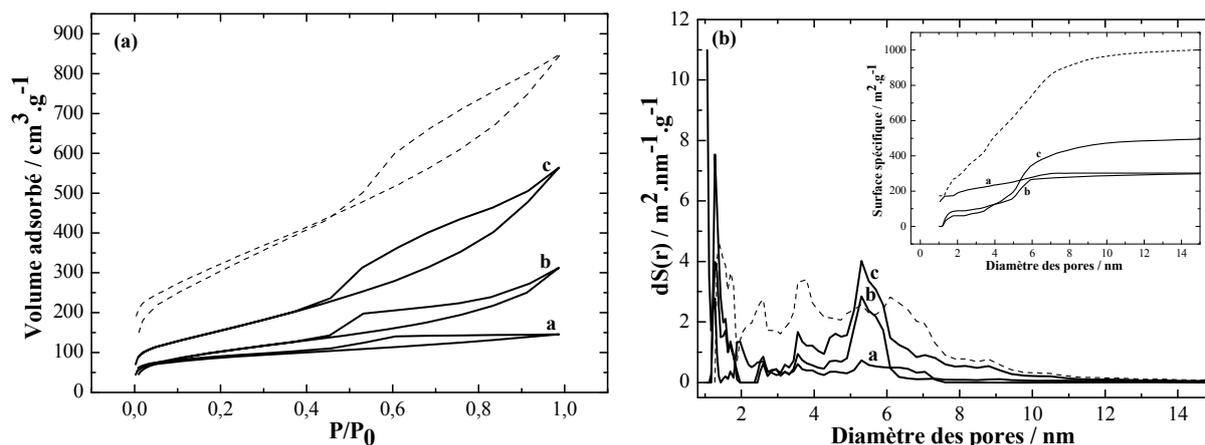


Figure 14 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 (a) et distribution de la porosité ($dS(r) = d(\text{surface spécifique})/d(\text{taille de pore})$) en fonction de la taille des pores (b) pour les poudres de carbone modifiées CA_{OX} (a), TEMPO- CA_{OX} (b) et Naphtha-CA (c), comparées au carbone activé CA non-modifié (courbes en pointillés). La figure en insert montre les variations de la surface cumulée en fonction de la taille des pores.

L'ensemble des courbes isothermes montrées à la Figure 14a montrent l'existence d'une boucle d'hystérésis H2 de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption, typique d'une isotherme de type IV d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).³⁰ Cette hystérésis présente sur le domaine des pressions relatives P/P_0 les plus élevées (entre 0,5 et 1) est caractéristique d'un comportement mésoporeux du matériau.¹⁹

Comme déjà observé à la Figure 6 de la section 2.2, pour le carbone CA non-modifié, la Figure 14b montre une distribution étendue de la porosité avec un diamètre des pores compris entre 1 et 10 nm. Par ailleurs, l'évolution de la surface spécifique avec le diamètre des pores indique que la contribution des micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, est faible devant celle des mésopores et le carbone CA est essentiellement un carbone mésoporeux. Contrairement au carbone Norit utilisé jusqu'à présent, pour lequel 80 % de la surface spécifique totale était attribuée à la microporosité, seulement 25 % de la surface spécifique totale est attribuable à la microporosité du carbone activé CA.

Pour les poudres de carbones modifiées, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote gazeux indiquent une perte brutale du volume adsorbé sur tout le domaine de pression relative étudiée, ce qui implique une diminution importante de la surface spécifique BET au cours des différents traitements. En effet, d'après la Figure 14b en insert, la perte de surface BET est considérable pour les carbones CA_{OX} , TEMPO- CA_{OX} et Naphtha-CA avec des valeurs de surfaces BET égales à $295 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $365 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $570 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, comparées à une surface BET de $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le carbone activé CA non-modifié. Cependant, le changement de texture

entre les carbones Norit et CA a des conséquences profondes sur les performances des matériaux composites obtenus. En particulier, pour les poudres de carbone modifiées préparées à partir du carbone activé CA, la diminution brutale de la surface BET ne semble pas affecter significativement la capacité de double couche des carbones, en accord avec l'allure des voltammogrammes cycliques obtenus pour les poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA (Figures 7 et 9). Ainsi, une distribution étendue de la porosité semble être plus adaptée au greffage. En effet, dans le cas d'un carbone microporeux comme le carbone Norit, le greffage de molécules bouche rapidement la microporosité qui contribue à la capacité de double couche du carbone, tandis que dans le cas d'un carbone mésoporeux comme le carbone CA, les molécules greffées ne gênent pas le mouvement des ions de l'électrolyte dans le volume du matériau et la capacité de double couche est préservée. Le carbone CA possède donc une distribution de porosité appropriée pour le greffage des molécules et cette étude souligne l'importance du choix du substrat.

Après avoir caractérisé en détail les poudres de carbone sélectionnées comme matériaux d'électrodes positive et négative, les performances des électrodes vont à présent être évaluées pour une application stockage de l'énergie électrique.

4. Performances électrochimiques du dispositif hybride asymétrique TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA

4.1. Etude électrochimique des poudres de carbone modifiées sélectionnées

Dans cette partie, les études électrochimiques se font dans des cellules étanches en acier inoxydable de type Swagelok®, fabriquées à l'Institut des Matériaux de Nantes. L'assemblage de ces cellules se fait en boîte à gants afin d'éviter au maximum l'introduction d'eau et d'oxygène. Cependant, les cellules sont parfaitement étanches et peuvent être utilisées en dehors de la boîte à gants. L'électrode servant de pseudo-référence utilisée dans les cellules Swagelok® est constituée d'une feuille d'argent et l'électrode de travail ainsi que la contre-électrode sont séparées l'une de l'autre par une membrane en microfibrilles de verre (commercialisée par Whatman) imbibée de quelques gouttes d'une solution électrolytique de carbonate de propylène (CP) contenant NBu₄BF₄ 1 M comme sel de fond.

Les électrodes de travail étudiées dans les cellules de type Swagelok® sont préparées selon un protocole bien défini. 80 % en masse de poudre de carbone sont mélangés à 15 % en

masse de carbone Super P (C_{SP}) utilisé comme agent conducteur et à 5 % en masse de Téflon employé comme liant organique. Le mélange obtenu est écrasé dans un mortier à l'aide d'un pilon, jusqu'à obtenir une pâte homogène. Des échantillons de 2,5 mg sont ensuite découpés, puis pressés à 5 tonnes pendant 1 min entre 2 grilles d'acier inoxydable d'environ 25 mm² de surface utilisées comme collecteurs de courant. Les grilles sont préalablement nettoyées pendant 30 minutes aux ultrasons dans l'acétone avant d'être utilisées. De cette façon, une masse d'environ 10 mg.cm⁻² est obtenue pour toutes les électrodes fabriquées. Les électrodes de travail sont préparées à partir des poudres de carbones modifiées et les électrodes auxiliaires sont composées de poudre de carbone CA non-modifiée. Enfin, la charge mesurée aux électrodes est divisée par la masse de matériau actif représentant 80 % de la masse totale du matériau.

La Figure 15 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s⁻¹ avec les électrodes préparées à partir des poudres de carbone modifiées TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA, comparés aux comportements positif et négatif d'une électrode contenant la poudre de carbone CA non-modifiée comme matériau actif.

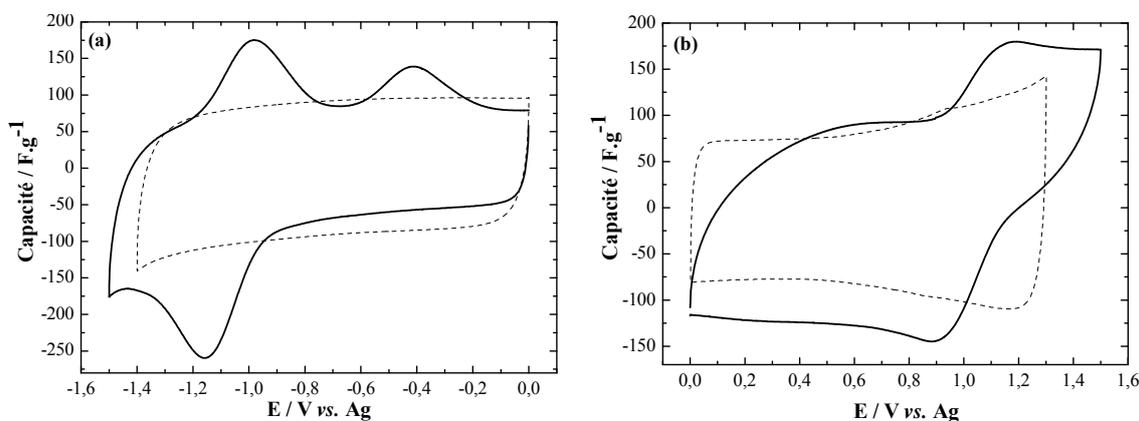


Figure 15 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s⁻¹ dans le carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M sur les électrodes modifiées Naphtha-CA (a) et TEMPO-CA_{OX} (b), comparés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en pointillés).

Avec une électrode de travail composée de la poudre Naphtha-CA, le voltammogramme cyclique présenté à la Figure 15a montre un système réversible vers - 1,2 V vs. Ag, attribuable aux unités naphthalimide greffées, ainsi qu'une vague d'oxydation à - 0,4 V vs. Ag dont l'origine reste encore mal comprise, mais qui semble être associée à la réduction des molécules électroactives introduites. Comparé à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée, correspondant au voltammogramme cyclique montré en pointillés, l'électrode modifiée par la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide présente un gain de capacité de 13 % due

à la contribution faradique des molécules électroactives. En effet, la capacité spécifique totale du matériau composite Naphtha-CA, déterminée par intégration du voltammogramme cyclique enregistré à 1 mV.s^{-1} , est égale à 95 F.g^{-1} , contre 84 F.g^{-1} pour l'électrode contenant la poudre de carbone CA non-modifiée. Il est à noter que cette augmentation de la capacité spécifique est inférieure au gain de capacité de 42 % déterminée à partir du voltammogramme cyclique enregistré dans la cellule ECC-Aqu et montré à la Figure 7. Ce résultat peut s'expliquer en partie par une différence de formulation des pâtes de carbone utilisées pour la préparation des électrodes étudiées dans les cellules Swagelok® et ECC-Aqu, ainsi que par des charges en matériaux actifs de 10 mg.cm^{-2} et $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$, respectivement. La même tendance est observée pour l'électrode contenant la poudre TEMPO-CA_{OX}. Le voltammogramme cyclique enregistré à 1 mV.s^{-1} avec une électrode de travail contenant la poudre TEMPO-CA_{OX} présente un système réversible centré vers $0,95 \text{ V vs. Ag}$ (Figure 15b). La contribution faradique du couple TEMPO⁺/TEMPO conduit à un gain de capacité de 22 %, correspondant à une capacité spécifique totale de 111 F.g^{-1} pour l'électrode modifiée, contre 91 F.g^{-1} pour l'électrode de carbone activé non-modifiée. Comme pour la poudre Naphtha-CA, le gain de capacité déterminé par voltammétrie cyclique dans la cellule de type Swagelok® est plus faible que celui déterminé dans la cellule ECC-Aqu et l'allure déformée du voltammogramme cyclique peut être attribuée à une augmentation de la résistance électrique de la cellule électrochimique.

4.2. Impact du greffage sur la stabilité électrochimique de l'électrolyte

Parallèlement à l'addition d'une charge supplémentaire due à la contribution faradique des molécules électroactives introduites, le greffage a également un effet positif sur la stabilité électrochimique de l'électrolyte. Avec l'électrode de carbone CA de départ, le courant capacitif domine de -1 V à 1 V vs. Ag et une nette augmentation de la valeur absolue du courant faradique est observée au-delà de ces limites de potentiel (Figure 16). Le courant faradique irréversible enregistré aux valeurs extrêmes du potentiel positif et négatif correspond à la décomposition électrochimique de l'électrolyte.^{31,32}

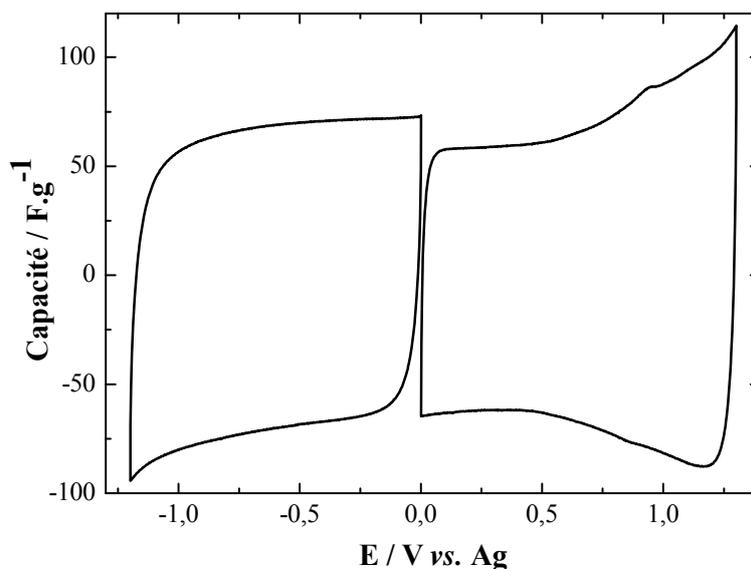


Figure 16 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le carbonate de propylène + NBu_4BF_4 1 M sur une électrode de carbone CA non-modifiée.

Le domaine de stabilité de l'électrolyte est un paramètre important qui fixe les bornes positive et négative maximales du domaine de potentiel accessible. En pratique, le domaine de stabilité électrochimique est déterminé de façon empirique à partir des courbes de polarisation obtenues par voltammétrie et correspond à l'intervalle de potentiel où le courant faradique, produit par oxydation ou réduction irréversible de l'électrolyte, est négligeable devant les autres phénomènes électrochimiques. De cette façon, une détermination précise du domaine de stabilité de l'électrolyte n'est possible que dans le cas où le courant faradique de décomposition domine le courant capacitif de l'électrode. Cette condition est en générale satisfaite par l'utilisation d'électrodes massives parfaitement planes. Cependant, dans le cas des carbones activés possédant une grande surface spécifique, le courant capacitif n'est plus négligeable et peut même, dans certains cas, dominer le courant faradique de décomposition de l'électrolyte. Une détermination graphique précise des limites du domaine de stabilité de l'électrolyte n'est alors plus possible et des auteurs ont proposé récemment une nouvelle méthode de quantification du domaine de stabilité électrochimique des électrolytes plus appropriée à l'étude des carbones activés.^{33,34} Les auteurs assument que le courant total i_T mesuré est la somme d'un courant non faradique i_C qui correspond à la charge capacitive réversible du carbone et d'une composante faradique i_F qui correspond à la décomposition électrochimique irréversible de l'électrolyte :

$$i_T = i_C + i_F$$

A partir des charges Q_{Ox} et Q_{Red} , correspondant à l'intégration du courant enregistré sur le voltammogramme cyclique au balayage aller et retour du potentiel, une nouvelle méthode

analytique a été proposée pour isoler la fraction de charge attribuable à la décomposition de l'électrolyte.³³ Cette méthode est illustrée à la Figure 17 par l'étude d'une électrode de carbone CA non-modifiée.

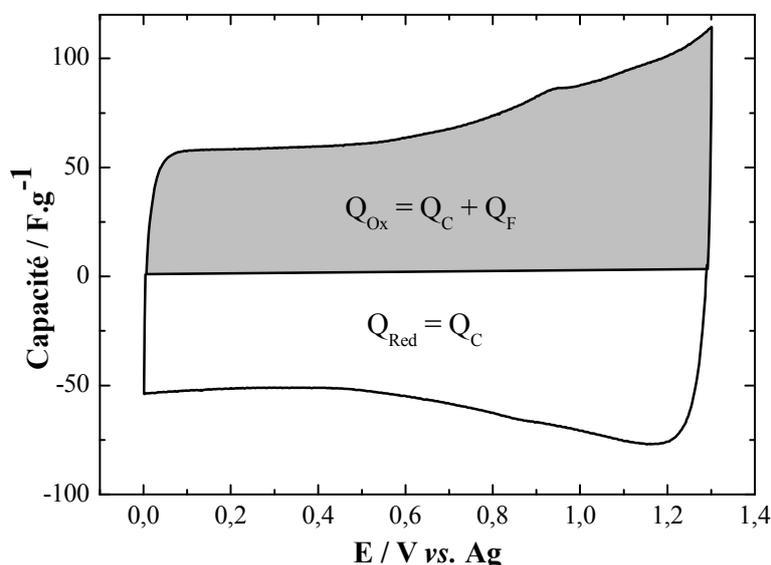


Figure 17 : Voltammogramme cyclique enregistré à 1 mV.s⁻¹ dans le carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M sur une électrode de carbone CA non-modifiée.

La quantité d'électricité Q_{Ox} , correspond à la charge capacitive Q_C du carbone et à la charge faradique Q_F consommée lors de la décomposition irréversible de l'électrolyte.

$$Q_{Ox} = \int i_T dt = \int i_C dt + \int i_F dt = Q_C + Q_F$$

Au balayage retour du potentiel, la charge Q_{Red} correspond uniquement à la charge capacitive réversible du carbone.

$$Q_{Red} = \int i_T dt = \int i_C dt = Q_C$$

Ainsi, la charge faradique associée à la décomposition électrochimique de l'électrolyte est donnée par :

$$Q_F = Q_{Ox} - Q_{Red}$$

La valeur de Q_F est étroitement liée au domaine de potentiel parcouru et peut donc être utilisée pour définir le domaine de stabilité de l'électrolyte.³³ En général, les limites positive et négative du domaine de stabilité de l'électrolyte sont arbitrairement fixées à des valeurs du potentiel pour lesquelles la charge Q_F représente 10 % de la charge capacitive, correspondant à une fraction faradique Q_F/Q_C égale à 0,1. Avec le carbone CA non-modifié étudié dans le carbonate de propylène contenant NBu₄BF₄ 1 M, une fraction faradique de 0,1 correspond à un domaine de stabilité de l'électrolyte compris entre - 1,2 V et 1,3 V vs. Ag. Après

modification chimique des poudres de carbone, $R = 0,1$ est obtenu pour un potentiel positif de 1,5 V vs. Ag avec la poudre TEMPO-CA_{OX} et pour un potentiel négatif de - 1,6 V pour la poudre Naphtha-CA (Figure 18).

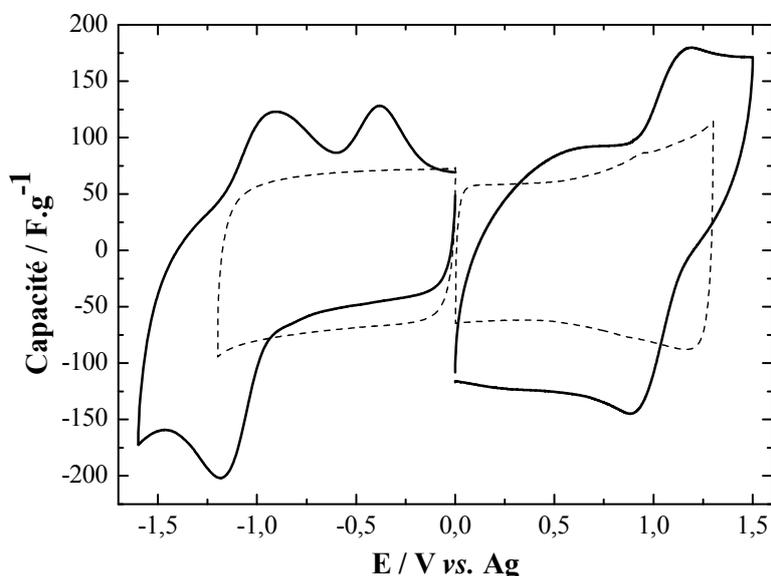


Figure 18 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 1 mV.s^{-1} dans le carbonate de propylène + NBu_4BF_4 1 M sur les électrodes modifiées Naphtha-CA et TEMPO-CA_{OX} (courbes en trait plein), comparés à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en pointillés).

Un domaine de stabilité plus étendu est donc obtenu après modification des poudres de carbone. Ce résultat suggère que le greffage des molécules repousse les limites positive et négative du domaine de potentiel accessible au-delà des valeurs positive et négative du potentiel auxquelles l'électrolyte se décompose au contact du carbone CA chargé. Ce phénomène est tout à fait remarquable et dans notre cas, le greffage de la 4-aminoTEMPO et de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide a permis d'étendre le domaine de stabilité de l'électrolyte de 600 mV. Cette augmentation du domaine de stabilité de l'électrolyte permet de maximiser la tension de cellule, ce qui augmente la densité d'énergie du dispositif et a un effet quadratique sur la puissance fournie. En effet, l'énergie E fournie peut s'exprimer par : $E = \frac{1}{2} C U^2$ où C représente la capacité spécifique (F) et U la tension de cellule (V).

A notre connaissance, un tel effet du greffage sur la stabilité de l'électrolyte n'a jamais été observé. Toutefois, la texture des carbones poreux et les fonctionnalités de surface naturellement présentes dans les carbones activés, sont connues pour affecter la stabilité des électrolytes liquides.³³ Des études comparatives de plusieurs types de carbones poreux montrent que la décomposition des électrolytes est essentiellement contrôlée par la surface

des macropores.³³ Or nous avons montré que le greffage s'accompagnait d'une diminution brutale de la surface BET du carbone sur un domaine étendu de porosité incluant la microporosité et la mésoporosité. Par conséquent, l'extension du domaine de stabilité de l'électrolyte lors du greffage des molécules résulte probablement du blocage partiel des mésopores qui semblent jouer un rôle déterminant dans la décomposition de l'électrolyte.

4.3. Etude galvanostatique des courbes de charge/décharge des poudres de carbone sélectionnées

Afin d'évaluer précisément la contribution des molécules greffées à l'augmentation de la capacité spécifique totale des électrodes, des études galvanostatiques de charge/décharge sont réalisées à 0,1 mA. La Figure 19 montre les résultats obtenus pour les poudres de carbone modifiées TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA utilisées comme électrodes de travail dans des cellules Swagelok®. Dans chaque cas, une électrode de carbone CA non-modifiée est utilisée comme électrode auxiliaire (sa capacité est trois fois supérieure à celle de l'électrode de travail) et une solution de carbonate de propylène contenant NBu₄BF₄ 1 M est employée comme électrolyte. Comparés aux cycles de charge/décharge enregistrés avec des électrodes de travail composées de carbone CA non-modifié (courbe en pointillés), les matériaux composites TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA montrent une augmentation importante de la capacité spécifique totale, en accord avec une augmentation du temps de charge/décharge.

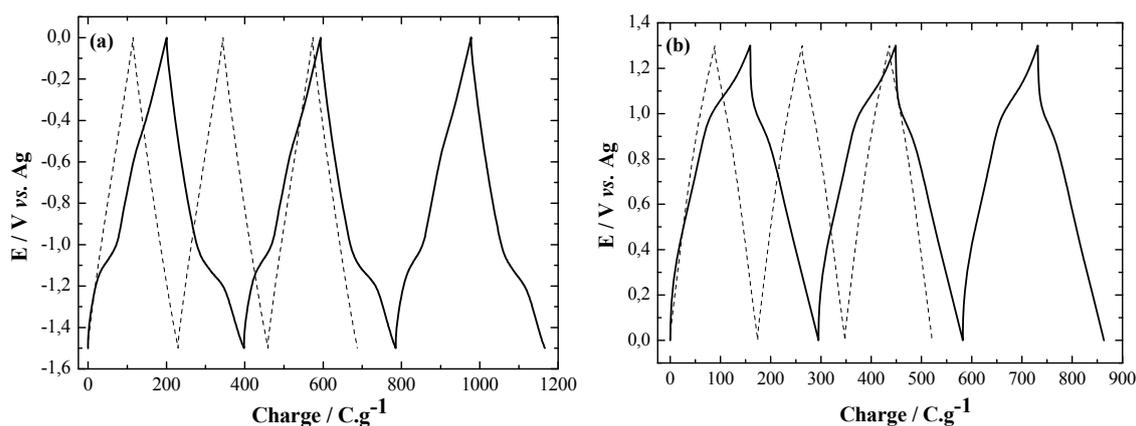


Figure 19 : Courbes galvanostatiques de charge/décharge à 0,1 mA enregistrées dans le carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M sur les électrodes modifiées Naphtha-CA (a) et TEMPO-CA_{OX} (b), comparées à la réponse d'une électrode de carbone CA non-modifiée (courbes en pointillés).

Pour l'électrode Naphtha-CA (Figure 19a), la première courbe de décharge conduit à un gain de capacité de 75 %, attribué à l'électroactivité des molécules greffées qui apportent une contribution faradique au stockage de la charge électrique sur un étroit domaine de potentiel situé entre - 1 V et - 1,3 V vs. Ag où l'activité redox des molécules est observée. En effet, une capacité de 200 C.g⁻¹ est déduite du premier cycle de charge/décharge pour la poudre Naphtha-CA, tandis qu'une capacité de 115 C.g⁻¹ est déterminée pour la poudre de carbone CA non-modifiée sur un intervalle de potentiel compris entre 0 V et - 1,5 V vs. Ag. Pour l'électrode de travail composée de la poudre TEMPO-CA_{OX}, un gain de capacité de 70 % est déduit du premier cycle de charge/décharge avec une capacité spécifique de 150 C.g⁻¹ pour la poudre de carbone modifiée, contre 88 C.g⁻¹ pour le carbone CA non-modifié en pleine charge. La Figure 19b, indique que l'augmentation de la capacité spécifique ce produit essentiellement sur un étroit domaine de potentiel situé entre 1 V et 1,2 V vs. Ag, correspondant à l'activité redox des unités TEMPO greffées. Il est à noter que la capacité spécifique totale des électrodes modifiées déterminée à partir du premier cycle de charge/décharge diminue progressivement au cours des cycles galvanostatiques, mais est encore supérieure à la capacité de double couche du carbone CA après 1000 cycles de charge/décharge.

Cette première étude électrochimique des poudres de carbone modifiées sélectionnées a permis d'évaluer les performances des électrodes positive et négative combinées à une électrode de carbone non-modifiée utilisée comme contre-électrode. Dans la section suivante, les électrodes préparées à partir des poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA vont être assemblées dans une même cellule Swagelok® et les performances du dispositif hybride TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA obtenu vont être évaluées en termes de densité d'énergie et de puissance.

4.4. *Evaluation des performances du dispositif hybride TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA*

Un dispositif hybride entièrement organique de type TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA est étudié dans une cellule Swagelok® à trois électrodes et les performances du système sont comparées à celles d'un dispositif symétrique CA/CA constitué de poudre de carbone non-modifiée (Schéma 4).

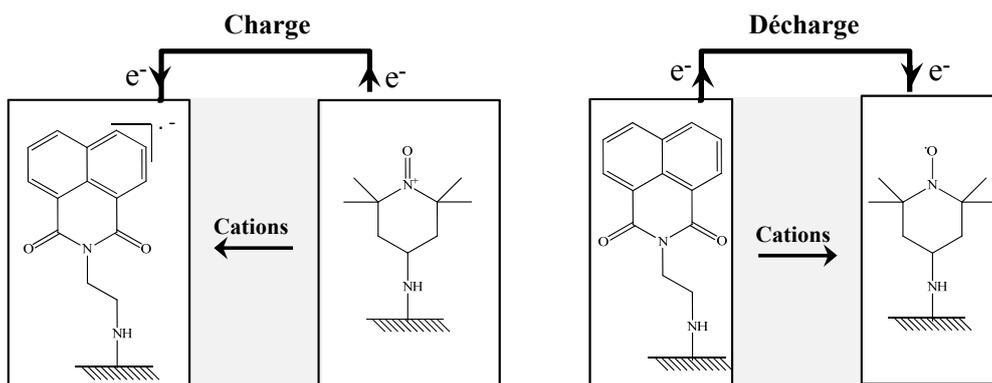


Schéma 4 : Représentation du système organique hybride asymétrique constitué d'une électrode positive TEMPO-CA_{OX} et d'une électrode négative Naphtha-CA.

En pratique, une électrode TEMPO-CA_{OX} utilisée comme électrode positive, est combinée à une électrode Naphtha-CA employée comme électrode négative. Les deux électrodes de carbone modifiées sont séparées par une membrane de microfibrilles de verre imprégnée d'un électrolyte liquide composé de carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M et une feuille d'argent sert de pseudo-référence. Il est à noter que les masses de pâte de carbone entrant dans la composition des électrodes positive et négative sont ajustées pour permettre une balance complète de la charge électrique au cours d'un cycle entier de charge/décharge et obtenir ainsi une tension de cellule maximale en pleine charge. Les électrodes préparées avec les poudres TEMPO-CA_{OX} et Naphtha-CA sont ainsi "équilibrées" à partir des capacités spécifiques déduites des voltammogrammes cycliques montrés à la Figure 15. En effet, la charge stockée aux électrodes positive (Q⁺) et négative (Q⁻) dépend de la capacité spécifique des électrodes, du domaine de potentiel parcouru et de la masse de matériau utilisée :

$$Q^+(C) = C^+(F \cdot g^{-1}) \cdot \Delta E^+(V) \cdot m_{\text{TEMPO-CA}_{\text{OX}}}(\text{g})$$

et

$$Q^-(C) = C^-(F \cdot g^{-1}) \cdot \Delta E^-(V) \cdot m_{\text{Naphtha-CA}}(\text{g})$$

Les masses de pâte de carbone à prélever pour la préparation des électrodes positive et négative sont donc calculées pour que les charges Q⁺ et Q⁻ soient égales.

La Figure 20 montre les courbes de charge/décharge enregistrées à 0,1 mA pour le dispositif hybride asymétrique TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA, comparées aux performances du dispositif symétrique CA/CA. Pour le dispositif asymétrique, l'électrode TEMPO-CA_{OX} est chargée à 0,1 mA de 0 V à 1,5 V vs. Ag et pour le dispositif symétrique, l'électrode de carbone non-modifiée est chargée à 0,1 mA de 0 V à 1,3 V vs. Ag. De cette façon, la fraction faradique R qui détermine la décomposition de l'électrolyte est la même pour les dispositifs asymétrique et symétrique. Par ailleurs, le potentiel de la contre-électrode, constituée d'une électrode de Naphtha-CA dans le cas du dispositif asymétrique et d'une électrode de carbone

CA non-modifiée dans le cas du dispositif symétrique, est suivi au cours des cycles de charge/décharge (Figure 20a), ce qui permet de mesurer la tension de cellule des dispositifs et de calculer l'énergie délivrée au cours de la décharge (Figure 20b).

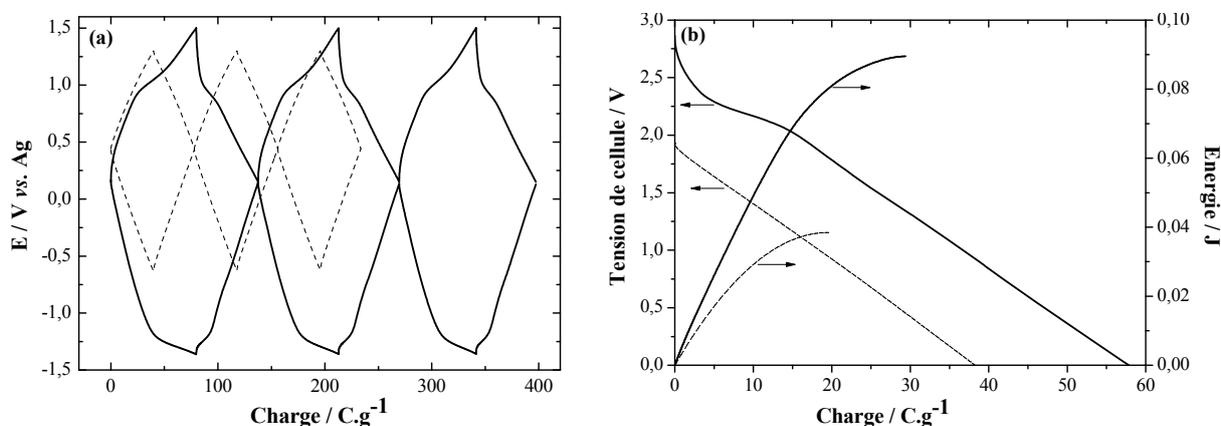


Figure 20 : (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge à 0,1 mA enregistrées dans le carbonate de propylène + NBu₄BF₄ 1 M avec le système hybride asymétrique TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA (courbes en trait plein) et le système symétrique CA/CA (courbes en pointillés). (b) Courbes de décharge et variation de l'énergie fournie pour le système hybride asymétrique TEMPO-CA_{OX}/Naphtha-CA (courbes en trait plein) et le système symétrique CA/CA (courbes en pointillés).

Dans ces conditions, la combinaison des deux électrodes modifiées avec différentes molécules électroactives permet d'augmenter la capacité spécifique totale du dispositif de plus de 50 % et d'augmenter la tension de cellule de près d'un volt. En plus du gain de capacité, l'effet du greffage sur la tension de cellule est sans doute le résultat le plus remarquable de cette étude. Après greffage des molécules électroactives, la tension de cellule du dispositif asymétrique est de 2,85 V en pleine charge, comparée à une tension de 1,9 V pour le système symétrique CA/CA. Cette nette amélioration de la tension de cellule pour le dispositif hybride asymétrique se traduit par une quantité d'énergie délivrée à la décharge 2,5 fois supérieure à celle du dispositif symétrique correspondant, en raison de l'effet quadratique de la tension de cellule.

5. Conclusion

Au terme de ce chapitre, il apparait clairement que la texture du carbone activé et en particulier la distribution de la porosité du substrat détermine son utilisation. La microporosité des carbones activés permet d'augmenter la capacité de couche, tandis que la mésoporosité semble jouer un rôle actif dans la décomposition des électrolytes liquides et

diminue d'autant le domaine de stabilité électrochimique des électrolytes. Ainsi, les effets de la texture des carbones poreux sur leurs performances comme matériaux pour le stockage de l'énergie électrique conditionnent le choix du substrat carboné. Si le carbone n'est pas modifié chimiquement, un carbone activé microporeux semble être préférable. En revanche, pour la stratégie de greffage, une juste balance entre microporosité et mésoporosité doit être trouvée. La microporosité est essentielle pour apporter de la capacité de double couche au carbone, tandis que la mésoporosité permet de greffer des molécules électroactives sans affecter la capacité de double couche. De cette façon, la contribution faradique des molécules s'ajoute à la charge capacitive du carbone et le substrat et les molécules redox fonctionnent en tandem. En outre, parallèlement à l'augmentation de la capacité spécifique totale, les molécules greffées repoussent les limites du domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte, ce qui permet d'accroître la tension de cellule. Dans ces conditions, le greffage de molécules redox permet d'augmenter la capacité spécifique totale sur un domaine de potentiel plus étendu. Il en résulte une synergie, puisque les molécules et le carbone créent ensemble un effet bénéfique sur la tension de cellule qui ne pourrait pas être obtenu si ces deux constituants agissaient seuls.

- (1) Algharaibeh Z., Pickup P.G., *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 147.
- (2) Pognon G., Coughnon C., Mayilukila D., Belanger D., *Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 3788.
- (3) Pognon G., Brousse T., Demarconnay L., Belanger D., *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4117.
- (4) Kalinathan K., DesRoches D.P., Liu X.R., Pickup P.G., *Journal of Power Sources*, 2008, **181**, 182.
- (5) Weissmann M., Crosnier O., Brousse T., Belanger D., *Electrochimica Acta*, 2012, **82**, 250.
- (6) Maeda H., Saka-Iri Y., Ogasawara T., Huang C.Z., Yamauchi Y., Ohmori H., *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2001, **49**, 1349.
- (7) Geneste F., Moinet C., *New Journal of Chemistry*, 2005, **29**, 269.
- (8) Blanchard P.-Y., Alévêque O., Breton T., Levillain E., *Langmuir*, 2012, **28**, 13741.
- (9) Conti F., Corvaja C., Maggini M., Scorrano G., Ceroni P., Paolucci F., Roffia S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 3518.
- (10) Finklea H.O., Madhiri N., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **621**, 129.
- (11) Licchelli M., Biroli A.O., Poggi A., Sacchi D., Sangermani C., Zema M., *Dalton Transactions*, 2003, 4537.
- (12) Elouarzaki K., *Thèse de doctorat*, Université d'Angers, 2010.
- (13) Barooah N., Tamuly C., Baruah J.B., *Journal of Chemical Sciences*, 2005, **117**, 117.
- (14) Camurlu P., Eren E., Gultekin C., *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2012, **50**, 4847.
- (15) Buttry D.A., Peng J.C.M., Donnet J.B., Rebouillat S., *Carbon*, 1999, **37**, 1929.
- (16) Gallardo I., Pinson J., Vila N., *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 19521.
- (17) Pinson J., Podvorica F., *Chemical Society Reviews*, 2005, **34**, 429.
- (18) Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI C., *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 491.
- (19) Pognon G., Brousse T., Belanger D., *Carbon*, 2011, **49**, 1340.
- (20) Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L., *Science*, 2006, **313**, 1760.
- (21) Chmiola J., Largeot C., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y., *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 3392.
- (22) Fitzer E., Weiss R., *Carbon*, 1987, **25**, 455.
- (23) Bleda-Martinez M.J., Lozano-Castello D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., *Carbon*, 2006, **44**, 2642.
- (24) Watkins B.F., Behling J.R., Kariv E., Miller L.L., *Journal of the American Chemical Society*, 1975, **97**, 3549.
- (25) Geneste F., Moinet C., Ababou-Girard S., Solal F., *New Journal of Chemistry*, 2005, **29**, 1520.
- (26) Allongue P., Delamar M., Desbat B., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Saveant J.M., *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 201.
- (27) Doppelt P., Hallais G., Pinson J., Podvorica F., Verneyre S., *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 4570.
- (28) Toupin M., Belanger D., *Langmuir*, 2008, **24**, 1910.
- (29) Wang Y.M., Song X.Y., Shao S.H., Zhong H.M., Lin F., *Rsc Advances*, 2012, **2**, 7693.
- (30) IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 1972, **46**, 77.
- (31) Azaïs P., Duclaux L., Florian P., Massiot D., Lillo-Rodenas M.-A., Linares-Solano A., Peres J.-P., Jehoulet C., Béguin F., *Journal of Power Sources*, 2007, **171**, 1046.
- (32) Kurzweil P., Chwistek M., *Journal of Power Sources*, 2008, **176**, 555.
- (33) Xu K., Ding M.S., Jow T.R., *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1823.
- (34) Moosbauer D., Jordan S., Wudy F., Zhang S.S., Schmidt M., Gores H.J., *Acta Chimica Slovenica*, 2009, **56**, 218.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PERLE 2 (Pôle d'Excellence de la Recherche Ligérienne en Energie) financé par la région des Pays de la Loire. Le projet PERLE 2 réunit 45 chercheurs et enseignants chercheurs des Universités de Nantes, d'Angers et du Maine pour soutenir la recherche régionale dans le domaine de l'énergie à un niveau pré-industriel. L'axe 4 de ce projet, intitulé « stockage de l'énergie », vise à rapprocher les compétences régionales dans les domaines de la chimie et des matériaux afin de concevoir des matériaux innovants pour le stockage de l'énergie électrique. L'augmentation de la puissance et de la densité d'énergie des systèmes de stockage est une problématique récurrente dans les préoccupations scientifiques et industrielles. Pour améliorer les performances des dispositifs, le projet PERLE 2 propose de « lier de façon intime le matériau actif à un support carboné, combinant ainsi la conductivité électronique du carbone (puissance) et la capacité du matériau actif (énergie) ». Dans le cadre de ma thèse, ce couplage a été effectué par greffage spontané de molécules électroactives à la surface de carbones activés. Enfin, le positionnement du projet PERLE 2 sur la problématique particulière des électrodes négatives a nécessité la sélection de molécules redox appropriées et la synthèse d'une molécule électroactive en milieux organiques. La préparation et l'étude d'électrodes négatives et positives et l'assemblage de ces électrodes pour l'évaluation de systèmes hybrides organiques, ont fait l'objet de la deuxième partie de mon travail de thèse.

Le chapitre 2 discute de l'effet de l'acidité sur la préparation des sels de diazonium en solution et sur le greffage des carbones activés par réduction spontanée des sels de diazonium. En effet, lorsque la poudre de carbone est mise en suspension dans une solution contenant le sel de diazonium choisi, la présence d'un acide fort, nécessaire à la formation *in situ* du sel de diazonium, a un effet inhibiteur sur le greffage spontané. A l'inverse, l'absence d'acide en solution permet de maximiser le taux de greffage des carbones activés. Pour mieux comprendre l'effet de l'acidité sur la modification spontanée des carbones activés, les sels de diazonium ont été générés *in situ* dans l'eau en présence ou en absence d'un acide fort à partir d'acides organiques aminobenzènes. Sans ajout d'acide fort extérieur, la réaction de diazotation est catalysée par l'acidité du substituant acide du dérivé aniline. Dans ces conditions, le suivi de la réaction de diazotation en solution par RMN ¹H et par spectrométrie UV-visible a montré qu'une diazotation incomplète de l'amine de départ conduisait à un mélange contenant l'amine, le sel de diazonium et le triazène obtenu par réaction de couplage. Cette procédure de diazotation dans des conditions douces et plus respectueuses du substrat carboné a été généralisée par l'emploi de dérivés aniline substitués par des groupes acide sulfonique, acide carboxylique et acide phosphonique. Des poudres de carbone modifiées

spontanément à partir des sels de diazonium générés *in situ* en absence d'acide ont été comparées aux matériaux composites préparés en présence d'un acide fort. Dans tous les cas, le greffage a été quantifié par analyse élémentaire et par ATG. Les résultats obtenus montrent que la procédure d'auto-protonation permet d'augmenter le taux de greffage des molécules à la surface du carbone Norit. Les meilleurs taux de greffage obtenus en absence d'un acide fort s'expliquent par la formation d'espèces liée à la réactivité des sels de diazonium dans ces conditions de pH. Les résultats de l'analyse élémentaire et les études XPS des poudres de carbone modifiées ont suggéré que l'obtention d'un mélange de l'amine initiale, du sel de diazonium et du triazène, en absence d'acide fort, contribuait à optimiser le greffage par coopération chimique des différentes fonctionnalités présentes en solution. Ces résultats offrent donc des potentialités pour maximiser le taux de greffage des carbones activés et peuvent trouver des applications immédiates dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie électrique.

Ainsi, les conditions de diazotation en solution influent directement sur l'efficacité du greffage. A ce titre, le chapitre 3 compare l'efficacité du greffage de motifs diméthoxybenzène sur le carbone Norit selon différentes procédures. Des poudres de carbone modifiées par réaction spontanée d'une amine, de sels de diazonium générés *in situ* dans l'eau ou en milieux organiques ou par réaction d'un intermédiaire benzyne, ont été comparées. Les résultats montrent que la quantité de molécules greffées à la surface du carbone est en relation étroite avec les conditions en solution. Selon la procédure choisie, des taux de greffage massiques compris entre $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ ont été obtenus et les capacités spécifiques totales des matériaux composites préparés, déterminées par voltammétrie cyclique, étaient comprises entre 140 F.g^{-1} et 208 F.g^{-1} . Toutefois, les résultats ont montré que la plus forte valeur de la capacité spécifique totale ne correspondait pas au meilleur taux de greffage. En effet, un gain maximal en capacité est obtenu pour un taux de greffage massique intermédiaire, tandis qu'une faible valeur de la capacité spécifique totale est déterminée pour la poudre de carbone modifiée qui présente pourtant la plus forte fraction massique en molécules de toute la série des produits carbonés préparés. Il semble donc que la contribution faradique des molécules redox greffées à la capacité totale n'est pas uniquement fonction de la charge massique du matériau en molécules et les résultats indiquent que toutes les molécules greffées ne sont pas électroactives.

L'origine de cette perte d'électroactivité est discutée au chapitre 4. Au cours de ce chapitre, des matériaux composites catéchol-carbone ont été préparés par modification spontanée du carbone Norit à partir des sels de diazonium correspondants. Différents taux de

greffage ont été obtenus en variant les conditions de greffage. Une série de produits carbonés couvrant un large intervalle de concentrations massiques en molécules a permis d'évaluer l'effet du taux de greffage sur les performances des matériaux composites. Les résultats obtenus ont permis de conclure que la fraction de molécules électroactives diminue en fonction du taux de greffage. Ainsi, un fort taux de greffage conduit à un très faible taux de molécules électroactives. Cette perte d'électroactivité limite la capacité des électrodes modifiées et une capacité spécifique totale maximale de 200 F.g^{-1} ne semble pas pouvoir être dépassée avec le carbone Norit. Cette diminution de l'efficacité faradique a été attribuée au greffage des molécules dans la microporosité du carbone Norit. Les molécules piégées dans la porosité du carbone deviennent inaccessibles aux ions de l'électrolyte et ne peuvent plus contribuer au stockage faradique de la charge. Le carbone Norit qui est un substrat essentiellement microporeux, s'est révélé particulièrement sensible au greffage. L'étude des performances électrochimiques de l'ensemble des poudres de carbone modifiées montre qu'un compromis entre taux de greffage et efficacité redox des molécules greffées doit être trouvé. Au bilan, les résultats obtenus aux chapitres 3 et 4 indiquent que le succès de la stratégie de greffage est conditionné par le choix du carbone et de la molécule.

Le chapitre 5 présente, quant à lui, les derniers travaux effectués durant ma thèse sur la conception et la caractérisation d'électrodes positives et négatives pour un système hybride de stockage fonctionnant en milieu organique. Dans ce chapitre, nous avons sélectionné deux molécules électroactives en milieux organiques : la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle commercialisée et la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide qui a été synthétisée. La première molécule est une cible de choix pour la préparation d'une électrode positive et la deuxième pour la préparation d'une électrode négative, puisque leurs potentiels formels sont situés à 3,6 V et 1,6 V vs. Li^+/Li , respectivement. Après une étude électrochimique en solution des molécules choisies, la fonction amine primaire présente dans les deux cas, a été utilisée pour greffer les molécules sélectionnées à la surface du carbone activé. Différentes conditions de greffage ont été testées afin de maximiser le taux de greffage des molécules électroactives et l'utilisation d'un substrat de carbone caractérisé par une distribution de porosité étendue a permis de conserver la capacité de double couche du carbone. L'électrode négative a été préparée par addition nucléophile de la N-(2-aminoéthyl)-1,8-naphthalimide sur un carbone activé et pour l'électrode positive, la surface du carbone a été activée chimiquement par oxydation à chaud dans l'acide nitrique, puis la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle a été immobilisée sur la surface oxygénée du carbone par couplage peptique. Après une étude individuelle des électrodes de carbone modifiées, les

poudres de carbone sélectionnées comme matériaux d'électrodes positive et négative ont été assemblées dans une même cellule Swagelok® et les performances du dispositif hybride naphthalimide-carbone/TEMPO-carbone obtenu ont été comparées à celles d'un dispositif symétrique CA/CA constitué de poudre de carbone non-modifiée. Outre une augmentation de la capacité spécifique des électrodes, le greffage de molécules a également permis d'augmenter le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Ce résultat remarquable suggère que les molécules greffées repoussent les limites positive et négative de décomposition de l'électrolyte. Dans ces conditions, la combinaison des deux électrodes modifiées a permis d'augmenter la capacité spécifique totale du dispositif de plus de 50 % et d'augmenter la tension de cellule de près d'un volt. Après greffage des molécules électroactives, la tension de cellule du dispositif asymétrique est de 2,85 V en pleine charge, comparée à une tension de 1,9 V pour le système symétrique CA/CA. Cette augmentation de la tension de cellule pour le dispositif hybride se traduit par une quantité d'énergie délivrée à la décharge 2,5 fois supérieure à celle du dispositif symétrique correspondant, en raison de l'effet quadratique de la tension sur la puissance.

Au bilan, le projet régional PERLE 2 a permis de financer des projets exploratoires ou à risque dans le domaine du stockage de l'énergie afin de servir de levier pour des dépôts de projets à l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) ou de projets européens. Une suite sera d'ailleurs donnée à ce travail de thèse dans le cadre du projet ICROSS (Improved Carbon-based Redox-active Organic Storage Systems), déposé à l'ANR dans le programme PROGELEC (production renouvelable et gestion de l'électricité) et récemment accepté. Le projet ICROSS vise à augmenter la densité d'énergie des électrodes par la fonctionnalisation chimique de substrats carbonés. Une attention particulière sera portée au choix du carbone afin de combiner une grande surface spécifique et une porosité adaptée à la stratégie du greffage. De plus, la sélection des molécules redox d'intérêt sera étendue à des motifs électroactifs de faible poids moléculaire qui échangent idéalement plusieurs électrons. De nombreux résultats obtenus dans le cadre de ma thèse peuvent ainsi servir de point de départ pour le projet ICROSS et réduire la part de risque dans le travail à entreprendre.

Résumé :

L'augmentation rapide de la consommation d'électricité dans les pays émergents oblige à produire cette énergie à partir de ressources polluantes et l'absence de dispositifs de stockage performants oblige à mettre en place des réseaux de distributions complexes. Parmi les principaux systèmes de stockage existants, les batteries se caractérisent par une densité d'énergie élevée et une faible puissance, tandis que les supercondensateurs ont une densité de puissance élevée, mais une faible densité d'énergie. Afin d'améliorer les performances des dispositifs, des efforts récents ont été fait pour concevoir de nouveaux systèmes hybrides combinant les avantages des batteries et des supercondensateurs. Une stratégie prometteuse consiste à introduire des molécules organiques électroactives à la surface des carbones activés couramment utilisés comme matériaux d'électrodes, pour ajouter une contribution faradique au stockage de la charge électrique. L'objectif de ce travail de thèse concerne précisément l'étude de l'impact du greffage de molécules sur les performances des matériaux composites obtenus. Des molécules électroactives en milieux aqueux et organiques ont été sélectionnées et différentes procédures de modification ont été testées afin de maximiser le taux de greffage. Des carbones activés microporeux et mésoporeux ont été modifiés afin d'évaluer l'effet de la porosité du carbone sur le stockage électrochimique de l'énergie. Enfin, des poudres de carbones modifiées utilisées comme matériaux d'électrodes positive et négative ont été combinées et les performances du dispositif hybride ainsi obtenu ont été évaluées en termes de densité d'énergie et de puissance.

Mots-clés : Greffage, Molécule électroactive, Surface, Carbone, Sel de diazonium, Supercondensateur, Batterie, Stockage.

Abstract :

The rapid increase in electricity consumption in emerging countries obliges to produce this energy from polluting resources and the absence of efficient storage devices obliges to set up complex distribution networks. At present, electric storage devices range from electrochemical capacitors, which can supply high power to batteries, which suffer from low power but can supply high electrical energy density. In retrospect, a promising approach would consist in combining both the advantages of capacitors and batteries to achieve versatile energy storage systems. A promising strategy consists to introduce redox active molecules onto the surface of activated carbon commonly used as electrode materials, for adding a faradaic contribution to the charge storage. The object of this work is to study the impact of the grafting on the performances of the composite materials obtained. Electroactive molecules in aqueous and organic media were selected and different grafting procedures were experimented for maximizing the grafting yield. Here, we propose a promising architecture for the design of organic batteries constructed from generic elements which consist in fast redox-active small molecules combined to a porous carbon network. The energy density and the power of the resulting hybrid system were evaluated.

Keywords : Grafting, Electroactive molecule, Surface, Carbon, Diazonium salt, Supercapacitor, Battery, Storage.