

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Anne-Lise BRISSE

Nouveaux matériaux d'électrodes négatives de supercondensateur hybride en milieu aqueux

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 29 novembre 2018
Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)
Laboratoire des Matériels électriques, EDF R&D

Rapporteurs avant soutenance :

Liliane Guerlou-Demourgues

Professeur, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Jesús Santos-Peña

Maître de conférences, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Electrolytes pour l'Energie

Composition du Jury :

Présidente de jury : Christine Taviot-Gueho

Professeur, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Examineurs : Jesús Santos-Peña

Maître de conférences, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Electrolytes pour l'Energie

Liliane Guerlou-Demourgues

Professeur, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Frédéric Favier

Directeur de recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier

Dir. de thèse : Thierry Brousse

Professeur, Université de Nantes

Co-encadrants de thèse :

Olivier Crosnier

Maître de conférences, Université de Nantes

Philippe Stevens

Ingénieur-docteur, EDF R&D

Invités :

Fabrice Leroux

Directeur de recherche, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Pierre-Yves Jouan

Professeur, Institut des Matériaux Jean Rouxel

Le doctorat est une expérience à part, demandant beaucoup d'investissement personnel. Dans ce contexte soumettre 3 années de travail à la critique n'est pas un exercice facile. C'est pourquoi je voudrais remercier les différents membres du jury d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et pour avoir engagé une discussion très intéressante pendant la soutenance.

J'adresse plus particulièrement mes remerciements au Dr. Jesús Santos-Peña et au Pr. Liliane Guerlou-Demourgues pour avoir accepté d'être les rapporteurs, pour les remarques et suggestions pertinentes. Je souhaite également vivement remercier les professeurs Christine Taviot-Guého et Fabrice Leroux qui ont participé à la réussite de ces travaux de thèse en permettant une collaboration fructueuse entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes et Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ainsi que d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Un grand merci à Frédéric Favier et Pierre-Yves Jouan d'avoir suivi l'évolution de mes travaux en acceptant de prendre part à mon comité de suivi de thèse et au sein de ce jury.

J'aimerais maintenant remercier les personnes qui m'ont donné l'opportunité de mener cette thèse CIFRE sur un sujet passionnant, mes encadrants : Thierry Brousse, Olivier Crosnier et Philippe Stevens. Votre présence au quotidien (ou mensuelle !) dans la bonne humeur, les nombreux échanges scientifiques et votre soutien renouvelé ont su me guider vers la réussite. Je demeure très fière d'avoir travaillé avec vous.

Je souhaite également remercier les personnes qui m'ont aidé sur les parties techniques de ma thèse, ce qui m'a permis d'obtenir de nombreux résultats. Plus particulièrement Stéphane Grolleau, pour son aide précieuse pour les analyses de surface spécifique et ses conseils en DSC, mes stagiaires, Lucas Tomasovic et Lucas Huet, pour leur travail de qualité et leur bonne humeur. Un grand merci également à Elodie Grange qui m'a suivi jusqu'à Clermont-Ferrand et qui par son organisation, sa volonté et son efficacité a permis de synthétiser un très grand nombre d'échantillons.

Je voudrais remercier mes collègues, au laboratoire comme aux Renardières qui par leur aide scientifique, administrative ou amicale ont permis de rendre ces 3 années très agréables. Une pensée particulière à Gwenaëlle Toussaint et Thomas Devic qui de par leur conseils et de nombreuses discussions m'ont permis de faire avancer ma réflexion et mes travaux. Je voudrais également remercier les génies des matériaux (Arnaud, Bouchra, Botayna, Cédric, David, Edern, Emmanuel, Fanch, Fabrice, Franck, Gautier, Julio, Jérémy, Laurence, Laurent, Lauriane, Mylène, Nicolas, Pascal, Philippe, Quentin, Lucas et Lucas, Jean-François et Dominique) pour cette ambiance chaleureuse et familiale qui règne toujours au laboratoire. Enfin je me dois de présenter des remerciements très spéciaux à ma coloc de bureau, Camille, qui accompagne les thésards au quotidien depuis quelques années et mériterait une thèse par procuration ! Nos fous rires et nos discussions ont rendu mes journées beaucoup plus faciles.

Enfin je voudrais remercier mes proches pour leur présence et soutien sans faille. Cela n'a pas toujours été facile de comprendre l'aventure dans laquelle je m'étais lancée, mais ils ont été là à chaque étape pour supporter leur « tata pile ». Les réunions de famille et les diverses soirées avec la bande quiiii ont été mes soupapes de décompression. Un merci très particulier à Antoine qui a vécu au quotidien avec une thésarde et qui a su motiver ou consoler selon les étapes, tout cela aurait été beaucoup plus difficile sans toi.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	i
ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	v
TABLE DES FIGURES	vii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE – ETAT DE L’ART	5
1. Stockage de l’électricité : l’intérêt du stockage électrochimique	5
1.1. Stockage électrochimique de l’énergie électrique.....	8
1.2. Les batteries : stockage faradique	10
1.3. Supercondensateurs : le stockage capacitif	12
1.4. Les matériaux pseudo-capacitifs.....	17
2. Supercondensateurs hybrides en milieu aqueux	18
2.1. Particularités et caractéristiques des supercondensateurs hybrides.....	19
2.2. Optimisation de l’électrode faradique : exemple de composite Ni(OH) ₂ /NiO:carbone	23
3. Bi-matériaux et hybridation interne : stratégie de thèse.....	31
3.1. Cahier des charges EDF.....	31
3.2. Bi-matériaux et hybridation interne.....	32
3.3. Stratégie et objectifs de la thèse.....	35
4. Conclusion du chapitre I	36
Références – Chapitre I.....	37
CHAPITRE II : ELECTRODE BI-MATERIAUX A BASE D’OXYDE DE CUIVRE	43
1. La cuprite, un oxyde métallique intéressant pour le stockage électrochimique.....	43
1.1. Cu ₂ O dans les batteries lithium-ion.....	44
1.2. Cu ₂ O comme électrode de supercondensateur	45
1.3. Vers des électrodes bi-matériaux Cu ₂ O:carbone	45
2. Synthèse et caractérisation du composite Cu ₂ O:graphène.....	46
2.1. Synthèse par précipitation	46

2.2. Caractérisation du composite Cu ₂ O:graphène.....	49
3. Caractérisation et performances électrochimiques du composite Cu ₂ O:graphène.....	52
3.1. Matériels et méthodes.....	52
3.2. Comportement électrochimique du composite Cu ₂ O:graphène	53
4. Optimisation des performances des électrodes composites Cu ₂ O:carbone.....	61
4.1. Fonctionnalisation de la surface du graphène	61
4.2 Mise en forme d'électrode sans additif conducteur électronique.....	68
4.3 Composite Cu ₂ O:carbone activé	71
4.4 Bilan des actions menées pour optimiser les performances du composite à base d'oxyde de cuivre.	74
5. Stabilité des réactions d'oxydoréduction.....	75
5.1. Evaluation de la cyclabilité du composite Cu ₂ O:XG750.....	75
6. Conclusion du Chapitre II	78
Références – Chapitre II	80
CHAPITRE III : ELECTRODE BI-MATERIAUX A BASE D'HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE	85
1. Hydroxydes doubles lamellaires : généralités et application au stockage de l'énergie	85
1.1 Structures et applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	85
1.2 Hydroxyde double lamellaire : une argile pour le stockage de l'énergie	87
1.3 Vers une électrode bi-matériaux négative à base d'hydroxydes doubles lamellaires.....	89
2. Matériels et méthodes.....	92
2.1. Matériels et paramètres d'analyses.....	92
2.2. Mise en forme des électrodes	93
3. Intercalation de différentes anthraquinones sulfonates dans une matrice HDL Zn ₂ Al	93
3.1 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn ₂ Al-AQDS et Zn ₂ Al-AQS	94
3.3 Performances électrochimiques des matériaux Zn ₂ Al-AQDS et Zn ₂ Al-AQS.....	101
3.4 Conclusions et choix de l'anthraquinone sulfonate de référence.....	108
4. Substitutions cationiques pour optimisation de la matrice HDL.....	109
4.1 Synthèse et caractérisation des matrices hydroxydes doubles lamellaires « actives ».....	109

4.2 Evaluation des performances électrochimiques des matrices « actives »	115
5. Electrode composite avec carbone activé	121
5.1 Synthèses et caractérisation des composites HDL:carbone activé	121
5.2 Performances électrochimiques du composite ZnAl-AQS:Norit	126
5.3 Performances électrochimiques d'électrodes ZnAl-AQS:Norit sans noir de carbone	131
5.4 Performances électrochimiques du composite ZnAl-AQS:YP50.....	132
6. Conclusion du chapitre III	134
Références – Chapitre III.....	137
CHAPITRE IV : AUTRES STRATEGIES POUR L'OBTENTION D'ELECTRODES BI-MATERIAUX	141
1. Electrode bi-matériaux à base de nitrure de vanadium.....	141
1.1 Nitrure de vanadium : un matériau pseudocapacitif en électrolyte alcalin	141
1.2 Synthèse et caractérisation d'électrodes carbonées revêtues d'un film mince de VN	144
1.4 Conclusion et perspectives pour les électrodes carbone activé:VN	152
2. Encapsulation de molécules électroactives dans des matrices <i>Metal Organic Frameworks</i>	153
2.1 <i>Metal Organic Frameworks</i> : généralités et application au stockage de l'énergie.....	153
2.2 Synthèse et caractérisation du MIL-100:anthraquinone disulfonate.....	160
2.3 Performances électrochimiques du composite MIL-100(Al):AQDS.....	166
3. Conclusions du chapitre IV.....	171
Références – Chapitre IV	173
CONCLUSION GENERALE	179
PERSPECTIVES	183
1. De nouvelles électrodes bi-matériaux à matrice inorganique hydroxyde double lamellaire	183
2. De nouvelles électrodes bi-matériaux à matrice mixte <i>Metal Organic Frameworks</i>	184
Références – Conclusion générale & Perspectives	186
ANNEXE N°1 - Ni(OH)₂ : A BATTERY TYPE ELECTRODE FOR HYBRID SUPERCAPACITOR DEVICES	189
ANNEXE N°2 : FICHE COMMERCIALE XGNP® GRAPHENE NANOPATELETS - GRADE C.....	207
ANNEXE N°3 : PERFORMANCE AND LIMITATIONS OF Cu₂O:GRAPHENE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR AQUEOUS HYBRID ELECTROCHEMICAL CAPACITORS	209

ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ADP : acide adipique ou *adipic acid* en anglais

AIE : Agence Internationale de l'Énergie

AQDS(1,5) : anthraquinone-1,5-disulfonate

AQDS(2,6) : anthraquinone-2,6-disulfonate

AQS : anthraquinone monosulfonate

ATG : Analyse Thermogravimétrique

bdc : 1,4-benzenedicarboxylate

BET : Brunauer, Emmett et Teller

btc : benzene-1,3,5-tricarboxylate

CAES : *Compressed Air Energy Storage*, ou Stockage d'énergie par air comprimé

Cu^{II}Cit : Complexe de l'ion Cu²⁺ avec l'acide citrique

DC : courant direct ou *direct current* en anglais

DMF : *N,N*-diméthylformamide

DRX : Diffraction des Rayons X

ECS : Electrode au Calomel Saturé

EDLC : *Electrochemical Double Layer Capacitor*, ou Condensateur Electrochimique à Double Couche

EDX : Analyse Dispersive en Energie

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

ESR : *Equivalent Serie Resistance*, ou Résistance équivalente en Série

Et₄NBF₄ : Tétréthyl ammonium tétrafluoroborate

FeMS : ferrocène monosulfonate

FTIR : *Fourier-transform infrared spectroscopy*, ou spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier

GO : *Graphene oxide*, ou oxyde de graphène

H₄ADB : 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylate

H₄ATC : adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylate

H₂BDC : 1,4-benzenedicarboxylate

H₃BTC : benzene-1,3,5-tricarboxylate

H₆BTETCA : 5,5''',5''''''-(benzene-1,3,5-tryil-tris(ethyne-2,1-diyl))tris([1,1' :3',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylate)

H₃BTP : 4,4',4''-(benzene-1,3,5-tryil)tris(pyrazol-1-ide)

HDL : Hydroxyde Double Lamellaire

H₄DOT : dioxideoterephthalate

H₃ImDC : imidazole dicarboxylate

HIP : Hybridation interne parallèle

HiPIMS : *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, ou pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance

H₃THBTS : 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-benzenetrisulfonate

IPCC : *Intergovernmental Panel on Climate Change*

ITO : oxyde d'indium-étain

JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MeIM : 2-méthylimidazolate

MET : Microscopie Electronique en Transmission

MOF : *Metal Organic Frameworks*

PC : *propylene carbonate*, ou carbonate de propylène

POM : polyoxométallate

ppb : partie par billion

ppm : partie par million

PTFE : polytétrafluoroéthylène ou Téflon

PVP : polyvinylpyrrolidone

SBU : *secondary building unit*

sccm : centimètre cube standard par minute, ou *standard cubic centimeters per minute* en anglais

STEP : Stations de Transfert de l'Énergie par Pompage

TABLE DES FIGURES

Figure I.1: Quelques services et technologies de stockage associées représentés en fonction des puissances ou énergies requises. Adapté de Bart et al. [1].....	6
Figure I.2: Diagramme de Ragone comparant les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie les plus communs. Adapté à partir de [2].	8
Figure I.3: Allure typique d'un voltammogramme d'une électrode réagissant selon des réactions d'oxydoréduction.	11
Figure I.4: Evolution de la charge à courant constant en fonction du potentiel : (A) pour une batterie idéale, (B) dans un cas réel d'une batterie lithium-ion (LiFePO ₄).	12
Figure I.5 : Représentation schématique des modèles (A) double couche d'Helmholtz, (B) couche diffuse de Gouy et Chapman et (C) de leur combinaison par Stern.....	13
Figure I.6: Evolution de la capacité en fonction de la concentration de l'électrolyte et du potentiel de l'électrode pour le modèle de Gouy/Chapman.....	14
Figure I.7: Représentation schématique du modèle de la double couche électrochimique d'après D.C. Grahame.....	15
Figure I.8: (A) Allure d'un voltammogramme idéal typique d'un comportement capacitif. (B) Allure d'un voltammogramme d'une électrode de carbone activé.....	16
Figure I.9: Evolution de l'état de charge en fonction du potentiel pour un supercondensateur.	16
Figure I.10 : Représentation schématique de voltammogrammes (A) d'un supercondensateur symétrique C//C, et (B) d'un supercondensateur hybride combinant une électrode de carbone activé et une électrode de batterie [30].	21
Figure I.11: Signature électrochimique typique des électrodes Ni(OH) ₂ cyclées à 0,1 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte alcalin.	24
Figure I.12: Distribution de la capacité relative des 80 matériaux à base de Ni(OH) ₂ ou NiO étudiés à partir de la littérature.....	25
Figure I.13: Histogramme en 3D des performances de 42 matériaux, comparant leur capacité relative, leur temps de décharge et loading.....	27
Figure I.14: Répartition des performances des 42 matériaux dans un plan 2D avec le temps de décharge en abscisse et le loading en ordonnée.	28
Figure I.15: Voltammogrammes d'une électrode commerciale de Ni(OH) ₂ (lignes pleines) et d'une électrode composite noir de carbone: Ni(OH) ₂ (lignes pointillées) pour différentes vitesses de cyclages dans un électrolyte KOH 1M.	29
Figure I.16 : Evolution de la capacité relative de 3 différents matériaux au cours du cyclage à 10 A.g ⁻¹ [35,43,44].	30
Figure I.17 : Représentation schématique de différentes électrodes combinant un matériau faradique de type batterie (gris clair) et un matériau capacitif de type EDLC (gris foncé), adaptée de Kötz et Cericola [46]. Ces différents bi-matériaux sont utilisés comme électrodes de supercondensateurs hybrides.....	33

Figure I.18 : Configuration schématique de l'Ultrabattery®, d'après le brevet [49].	34
Figure I.19: Représentation schématique des voltammogrammes des électrodes positives et négatives d'un supercondensateur hybride utilisant des bi-matériaux.	35
Figure II.1: Diagrammes DRX pour différents essais correspondants à différents contrôles de la température pendant la réaction. Traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu ₂ O en gris (JCPDS 03-065-2309), du Cu en jaune (JCPDS 01-089-2838) et du CuO en noir (JCPDS 03-065-2309).	48
Figure II.2 : Zoom du diagramme DRX de la poudre obtenue par le biais de l'essai n°4. Traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu ₂ O en gris (JCPDS 03-065-2309) et du CuO en noir (JCPDS 03-065-2309).	49
Figure II.3: Full pattern matching du diagramme DRX du composite Cu ₂ O:XG750.	50
Figure II.4: Courbes thermogravimétriques représentant la masse résiduelle en fonction de la température pour différents composés pour une rampe de température de 1 °C.min ⁻¹ .	51
Figure II.5: Images MEB du composite Cu ₂ O:XG750 pour des grossissements différents.	52
Figure II.6 : Voltammogrammes d'électrodes composites de Cu ₂ O:XG750 enregistrés à une vitesse de 2 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH (A) sans activation et (B) après 5 cycles d'activation à 0,1 mV.s ⁻¹ .	54
Figure II.7: Voltammogrammes du second cycle à 2mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH de deux électrodes composite Cu ₂ O:XG750 ayant subi ou non une activation de 5 cycles à 0,1mV.s ⁻¹ .	54
Figure II.8 : Voltammogramme d'une électrode composite de Cu ₂ O:XG750 enregistré à une vitesse de 0,1 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH pendant une procédure typique d'activation.	55
Figure II.9: Voltammogrammes d'électrodes composites Cu ₂ O:XG750 cyclées à 2 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH après une procédure d'activation (courbe rouge) ou une procédure d'imprégnation (courbe noire).	56
Figure II.10: (A) Diagrammes des tests DRX ex-situ de l'électrode composite Cu ₂ O:XG750 brute et à différents moments des cyclages, les traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu ₂ O en noir (JCPDS 03-065-3288) et du Cu en gris (JCPDS 01-089-2838). (B) Evolution des pics de diffraction du Cu (43,3 °) et du Cu ₂ O (42,4 °) pour différentes étapes de cyclage.	57
Figure II.11: Images MEB (A) d'une électrode (Cu ₂ O:XG750) brute non cyclée, d'une électrode après 1 cycle complet (B) ou 2 cycles complets (C) à 0,1 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH.	57
Figure II.12: Images MET (A) d'une électrode (Cu ₂ O:XG750) brute non cyclée, (B) d'une électrode après une première réduction à -0,85 V vs Hg/HgO, (C) 1 cycle complet, (D) une 2 nd réduction ou (E) 2 cycles complets à 0,1 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH.	58
Figure II.13: Contribution du cuivre et de l'oxyde de cuivre à la capacité relative de l'électrode composite Cu ₂ O:XG750 au cours des 5 cycles d'activation à 0,1 mV.s ⁻¹ .	60
Figure II.14: Comparaison des diagrammes DRX de deux composites réalisés à partir de XG750 brut (courbe noire) ou de XG750 fonctionnalisé (courbe rouge). Les traits pointillés gris représentent les pics caractéristiques du Cu ₂ O (JCPDS 03-065-3288) et le trait pointillé bleu le pic caractéristique du XG750.	64

Figure II.15: Courbes thermogravimétriques représentant la perte de masse du graphène XG750 avec ou sans greffage ainsi que des composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ et $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}-\text{COOH}$ pour une rampe de température d' $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	65
Figure II.16: Images MEB réalisées à différents grandissement pour deux poudres composites synthétisées (A et B) à partir de XG750 brut ou (C et D) de XG750 fonctionnalisé.	66
Figure II.17: Voltammogrammes du graphène XG750 fonctionnalisé (ligne pointillée) ou non (ligne pleine) à une vitesse de $1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH.	67
Figure II.18: Voltammogrammes d'électrodes réalisées à partir de composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ (courbe noire) ou de composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}-\text{COOH}$ (courbe rouge) pour des vitesses de cyclage de $0,1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$. Les traits pleins représentent le comportement électrochimique de l'électrode au cours du premier cycle à la vitesse étudiée tandis que les traits pointillés représentent le deuxième cycle.....	68
Figure II.19: Courbes voltammétriques d'électrodes composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ contenant un additif conducteur électronique (courbe noire) ou sans (courbe bleue) à $0,1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ (A) ou $2 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ (B) dans un électrolyte 6M KOH.	69
Figure II.20: Evolution de la capacité de différentes électrodes en fonction de la vitesse de cyclage. Pour des cyclages entre $-0,85$ et $-0,2 \text{ V}$ vs Hg/HgO dans un électrolyte 6M KOH.....	70
Figure II.21: Courbes thermogravimétriques représentant la perte de masse du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$, de Cu_2O et YP50 pur soumis à une rampe de température sous air artificiel. Erreur ! Signet non défini.	
Figure II.22: (A) Diagramme DRX du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$, les traits pointillés gris représentant les pics caractéristiques du Cu_2O (JCPDS 03-065-3288). (B) Image MEB de la poudre composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ Erreur ! Signet non défini.	
Figure II.23: (A) Voltammogrammes d'une électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 6M KOH. (B) Evolution de la capacité relative de deux électrodes composites en fonction de la vitesse de cyclage en $\text{mV}.\text{s}^{-1}$	73
Figure II.24: Evolution de la capacité relative de différentes électrodes dans un électrolyte 6M KOH en fonction de la vitesse de cyclage.....	74
Figure II.25: Evolution de la capacité spécifique d'une électrode de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ en fonction du nombre de cycle en oxydation (cercles rouges) et en réduction (carrés noirs) pour une vitesse de $2 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ dans 6M KOH. Les 5 premiers cycles représentés par des puces vides correspondent à l'étape d'activation à $0,1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$	76
Figure II.26: Images post-mortem (A) MET et (B) MEB d'une électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ après 50 cycles à $2 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH.	76
Figure II.27: Diagrammes potentiel – pH des espèces aqueuses dominantes et des phases solides stables à base de cuivre adaptés d'après [41].	77
Figure II.28: Voltammogrammes de deux électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ cyclées à $0,1 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte alcalin de potasse à $\text{pH}=11,5$ (courbe noire) et $\text{pH}=14$ (courbe rouge).....	78
Figure III.1: Représentation schématique de la structure d'une phase HDL, adapté à partir de [2]. ...	86
Figure III.2: Voltammogrammes (a) d'une électrode de carbone vitreux en présence d'une solution à 5.10^{-4} M de FeMS et (b) d'un film mince de ZnCr-FeMS sur une électrode de carbone vitreux. Les	

voltammétries cycliques ont été réalisées à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte $0,1 \text{ M LiClO}_4$. Adapté d'après Therias et al. [28].....	90
Figure III.3: Photographie du montage utilisé lors de la co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires.	96
Figure III.4: (A) Diagrammes DRX des HDL Zn_2Al intercalant différentes anthraquinones sulfonates. (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie (00l) de chaque composé.	97
Figure III.5: Schéma représentatif de l'arrangement de l'espace interfeuillet en fonction de l'anthraquinone sulfonate intercalée.....	98
Figure III.6: Images MET de 3 hydroxydes doubles lamellaires différents : $\text{Zn}_2\text{Al AQDS}(1,5)$ (A et B), $\text{Zn}_2\text{Al AQDS}(2,6)$ (C et D) et $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ (E et F)..	99
Figure III.7: Analyse thermogravimétrique de 4 HDL (ZnAl-NO_3 , $\text{ZnAl-AQDS}(1,5)$, $\text{ZnAl-AQDS}(2,6)$ et ZnAl-AQS) entre 60 et 1000°C à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	100
Figure III.8: Voltammogrammes d'électrodes de $\text{Zn}_2\text{Al-AQDS}(1,5)$, $\text{Zn}_2\text{Al-AQDS}(2,6)$ et $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ enregistrés à une vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4	102
Figure III.9: Voltammogramme de l'anthraquinone sulfonate libre dans un électrolyte LiClO_4 1M à une vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	103
Figure III.10: Evolution de la capacité des électrodes $\text{Zn}_2\text{Al-AQDS}(1,5)$, $\text{Zn}_2\text{Al-AQDS}(2,6)$ et $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ cyclées à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4 en fonction du nombre de cycles.	105
Figure III.11: Evolution de la proportion d'anions en solution en fonction du nombre de cycle à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte LiClO_4 1M pour deux électrodes ZnAl-AQS et $\text{ZnAl-AQDS}(2,6)$	106
Figure III.12: Activité des anions $\text{AQDS}(2,6)$ relargués en solution après (A) 50 cycles et (B) 100 cycles à $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mesurée à l'aide d'une électrode SG/PTFE. Les traits pleins représentent le premier cycle tandis que les traits pointillés représentent le second cycle.	107
Figure III.13: (A) Diagrammes DRX de quatre différents matériaux : ZnAl-NO_3 (courbe noire), ZnCuAl-NO_3 (courbe rouge), ZnAlFe-NO_3 (courbe bleue) et ZnCuAlFe-NO_3 (courbe rose). (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie de diffraction (110) de chaque composé.	111
Figure III.14: (A) Diagrammes DRX de quatre différents matériaux : ZnAl-AQS (courbe noire), ZnCuAl-AQS (courbe rouge), ZnAlFe-AQS (courbe bleue) et ZnCuAlFe-AQS (courbe rose). (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie de diffraction (110) de chaque composé.	112
Figure III.15: (A) Thermogrammes de structures ZnAl , ZnCuAl , ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions nitrates entre 60 et 1000°C à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air artificiel. (B) Thermogrammes des mêmes structures intercalant un anion AQS obtenues dans les mêmes conditions.	113
Figure III.16: Voltammogrammes des électrodes ZnAl-NO_3 , ZnCuAl-NO_3 , ZnAlFe-NO_3 et ZnCuAlFe-NO_3 à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans (A) un électrolyte 1M LiClO_4 ou (B) un électrolyte $1\text{M Na}_2\text{SO}_3$	115
Figure III.17: Voltammogrammes d'électrodes ZnAlFe-AQS , ZnCuAl-AQS , ZnAl-AQS et ZnCuAlFe-AQS enregistrés à une vitesse de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4	117
Figure III.18: Premiers (A) et dixièmes cycles (B) d'électrodes ZnCuAl-AQS contenant des proportions différentes de carbone activé et de noir de carbone cyclées à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4	119

Figure III.19: Evolutions des capacités massiques (A) et volumiques (B) d'électrodes ZnCuAl-AQS/SG/PTFE, ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE et ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE en fonction du nombre de cycles.	120
Figure III.20: Diagrammes DRX des matériaux composites ZnAl-AQS:Norit et ZnAl-NO ₃ :Norit ainsi que celui du Norit seul.....	123
Figure III.21: Images du Norit (A), Zn ₂ Al-AQS (B) et du matériau composite les combinant (C, D, E et F).	124
Figure III.22: Comparaison de voltammogrammes de différentes électrodes (Norit, Norit-AQS _{ads} , ZnAl-AQS:Norit et ZnAl-AQS+Norit) pendant le 2 ^{ème} cycle à 10 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO ₄	127
Figure III.23: Evolution de la capacité en réduction en fonction du nombre de cycle pour différentes électrodes : Norit/PTFE (noir), Norit-AQS _{ads} /PTFE (vert), ZnAl-AQS/Norit/SG/PTFE (gris puces vides) et ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE (gris puces pleines).	129
Figure III.24: (A) Voltammogrammes des seconds cycles d'électrodes ZnAl-AQS:Norit/PTFE (courbe jaune) et ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE (courbe grise) à 10 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO ₄ . (B) Evolution des capacités en réduction (puces pleines) et en oxydation (puces vides) de ces électrodes en fonction du nombre de cycle.....	131
Figure III.25: Diagrammes DRX de ZnAl-AQS:YP50, ZnAl-AQS et du sel de sodium AQS.	133
Figure III.26: Voltammogrammes d'électrodes composites ZnAl-AQS:YP50 et ZnAl-NO ₃ :YP50 comparées aux électrodes mélangeant de façon mécanique ces deux matériaux cyclées à 10 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO ₄ . La figure de droite représente ces électrodes durant le premier cycle (A) tandis que celle de gauche représente ces mêmes électrodes au vingtième cycle (B).	134
Figure IV.1: Schéma du procédé de pulvérisation cathodique réactive dans le cas du dépôt de films minces de nitrure de vanadium.	144
Figure IV.2: Image MEB d'un substrat de silicium revêtu d'un film mince de nitrure de vanadium pendant un dépôt de 40 minutes en vue de coupe.	147
Figure IV.3: Détermination de la vitesse de dépôt du nitrure de vanadium grâce à une droite d'étalonnage.....	147
Figure IV.4: Images MEB d'électrode brute YP50/SG/PTFE (A et B) et d'électrode YP50/SG/PTFE revêtue d'un film mince de nitrure de vanadium (C, D, E et F). L'électrode revêtue d'un dépôt de VN est vue de dessus en électrons rétrodiffusés sur l'image C et en électrons secondaires sur l'image D. L'électrode revêtue d'un dépôt de VN est vue en coupe en électrons rétrodiffusés sur les images E et F.	149
Figure IV.5: Voltammogramme d'électrodes de carbone activé revêtues ou non par un dépôt de nitrure de vanadium pendant 40 minutes (250 nm) cyclées à 20 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 1M KOH.	150
Figure IV.6: (A) Voltammogrammes d'électrodes de carbone activé revêtues d'un dépôt de VN d'épaisseurs différentes cyclées à 20 mV.s ⁻¹ dans un électrolyte 1M KOH. (B) Capacités spécifiques de ces différentes électrodes en fonction de la vitesse de cyclage.	151
Figure IV.7: Exemples d'unités contenant des cations métalliques autrement appelées SBU (A) et des ligands organiques auxquels elles sont associées lors de la synthèse de MOFs (B), adapté de [17]. Les atomes de carbone sont représentés en noir, l'oxygène en vert, l'azote en jaune, le soufre en violet, le phosphore en vert clair, le chlore en bleu et les cations métalliques comme des polyèdres. Dans un souci de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis.	154

Figure IV.8: Représentations schématiques (A) d'un trimère métallique ainsi que d'un ligand servant d'unités de construction au MIL-100, (B) de l'organisation de ces trimères et ligands pour former un super-tétraèdre et enfin (C) de l'organisation des super-tétraèdres dans la structure du MIL-100. .	158
Figure IV.9: Diagrammes DRX du MIL-100(Al) (courbe noire) et de ce même composé encapsulant de l'antraquinone disulfonate (courbe rouge).	161
Figure IV.10: Images MEB de poudre MIL-100(Al):AQDS.	162
Figure IV.11: Spectres infra-rouge des composés MIL-100(Al) (courbe noire), MIL-100(Al):AQDS_as (courbe pointillée rouge) et MIL-100(Al):AQDS_act (courbe rouge) ainsi que de l'antraquinone disulfonate de sodium (courbe bleue).	164
Figure IV.12: (A) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les poudres MIL-100(Al):AQDS, MIL-100(Fe):AQDS et MIL-100(Fe). (B) Distribution de la taille de pores pour ces même échantillons.	165
Figure IV.13: Voltammogrammes d'électrodes SG, MIL-100(Al) et MIL-100(Al):AQDS à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte LiNO_3 1M.	167
Figure IV.14: Voltammogrammes d'électrodes MIL-100(Al) (courbe noire) et MIL-100(Al):AQDS (courbe rouge) à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte LiNO_3 1M après 25 (lignes discontinues) et 950 cycles (lignes pleines).	168
Figure IV.15: Evolution des capacités en oxydation et en réduction à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte LiNO_3 1M d'une électrode composite MIL-100(Al):AQDS.	169
Figure IV.16: Diagrammes DRX d'une électrode MIL-100(Al):AQDS avant cyclage (rouge) et après 1000 cycles à 10 mV.s^{-1} dans LiNO_3 1M (bleu).	170

INTRODUCTION

Depuis l'invention du moteur à vapeur au XVIII^{ème} siècle, l'industrialisation de nos sociétés n'a été que grandissante, augmentant notre besoin en énergie. L'électricité, symbole de modernité, est devenue indispensable à nos modes de vie européens. Nous pouvons penser par exemple, à l'éclairage de nos lieux de vie, aux véhicules électriques, aux différents équipements électroménagers, à la robotisation de l'industrie, à l'éclairage urbain, etc. Toutefois, la prise de conscience sur l'épuisement des ressources fossiles, ainsi que sur notre empreinte sur l'environnement, nous amène à changer nos modes de consommation et notamment à réduire les émissions de CO₂. La COP21, qui a eu lieu à Paris en 2016, a d'ailleurs fixé l'objectif de limiter l'accroissement de la température du globe à 2°C en 2100. Selon l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) la production d'électricité représente 37% des émissions globales de CO₂ dans le monde. Les centrales au charbon et au fioul sont les principales contributrices. La production d'électricité est donc en première ligne pour réduire les émissions de CO₂ à l'échelle de la planète. D'autant plus que l'agence internationale de l'énergie (AIE) prévoit une augmentation de 30 % de la demande énergétique mondiale d'ici 2040. L'électricité, qui représente une part toujours plus importante de la croissance de la consommation finale d'énergie, compte pour près de 40 % de cette consommation additionnelle à l'horizon 2040. Heureusement, les énergies renouvelables sont de loin celles qui connaissent la croissance la plus rapide à l'échelle mondiale¹. En effet, la décarbonation de l'électricité implique l'augmentation de la part d'énergies intermittentes, telles que le soleil ou le vent, dans le mix énergétique. A l'échelle nationale, la France possède un taux de CO₂ par kWh d'électricité produite les plus bas du monde², grâce à ses centrales nucléaires et l'énergie renouvelable. Le principal fournisseur d'électricité français, EDF, est ainsi le premier producteur d'énergie renouvelable en Europe. Cette décarbonation de l'électricité, au-delà de rendre sa production plus verte, est un formidable moyen pour réduire les émissions de CO₂ liées à l'utilisation d'énergies fossiles. Ainsi, en créant de nouveaux usages (transports électriques par exemple) qui vont substituer l'utilisation de ces énergies, le vecteur électricité devient un acteur de la décarbonation mondiale.

La production d'électricité *via* ces nouvelles énergies renouvelables (solaires et éoliennes) est variable et non prévisible. La pénétration massive de ces moyens de production intermittents sur le réseau électrique impose donc le développement de moyens de gestion de ce réseau plus souples afin de garder l'équilibre entre la consommation et la production d'électricité. Cette nouvelle flexibilité est

¹ Agence internationale de l'énergie (AIE) World Energy Outlook. 2016

² www.rte-france.com, 2018. [Online]. Available: <http://www.rte-france.com/fr/eco2mix/chiffres-cles>. [Accessed: 14-Sep-2018].

rendue possible, entre autres, par l'utilisation de nouveaux moyens de stockage de l'énergie électrique. Parmi ceux-ci, les systèmes électrochimiques connaissent un développement exponentiel à travers 2 principaux dispositifs : les batteries et les supercondensateurs (*electrochemical capacitor* en anglais, dénommé à tort *supercapacitor* ou *ultracapacitor* qui sont des marques commerciales). Un nouveau moyen de stockage est proposé dans ces travaux de thèse qui va combiner ces deux dispositifs directement en un pour des applications nécessitant de fortes puissances et un grand nombre de cycles (moins favorable aux batteries) mais aussi un peu d'énergie (moins favorable aux supercondensateurs). Ce nouveau moyen de stockage ouvre des perspectives très intéressantes pour la société EDF dans plusieurs domaines. Il est possible de citer par exemple le réglage de fréquence qui nécessite l'équivalent de 3 à 4 cycles profonds par jour et des centaines de microcycles de puissance.

L'approche utilisée lors de ces travaux de thèse a été de se concentrer sur la conception et le développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour dispositifs hybrides tels qu'introduits précédemment. La combinaison de matériaux stockant les charges de façon faradique et capacitive pour la synthèse d'un composite permet de répondre de façon originale à ces objectifs.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera un état de l'art du stockage stationnaire de l'électricité et plus particulièrement des systèmes de stockage électrochimique. Une attention particulière sera portée sur les différents processus mis en jeu ainsi que leur combinaison possible au sein d'un supercondensateur hybride. Les différentes stratégies et objectifs des travaux de thèse seront également détaillés dans ce chapitre.

Le second chapitre se focalisera sur l'utilisation d'un stockage faradique à base d'oxyde de cuivre combiné à un stockage capacitif utilisant un matériau carboné pour la conception d'une électrode bi-matériaux. L'étude s'est focalisée sur la caractérisation complète du matériau de la synthèse jusqu'aux différents tests électrochimiques.

Dans le troisième chapitre, une approche différente, qui consiste à l'immobilisation de molécules électroactives dans des matrices inorganiques, a été explorée. Plusieurs composites, mêlant différentes molécules électroactives ainsi que différentes matrices hydroxydes doubles lamellaires ont été expérimentées.

Enfin, le quatrième chapitre recensera de façon moins détaillée d'autres stratégies exploratoires pour obtenir des électrodes bi-matériaux. Du dépôt de couche mince de nitrure de vanadium à l'immobilisation de molécules électroactives dans des matrices *Metal Organic Frameworks*, la perspective de conception d'électrodes composites sera une nouvelle fois discutée. Ces stratégies originales représentent, pour certaines d'entre elles, des voies intéressantes de recherche pour donner suite à ces travaux de thèse.

Un bilan recensera les stratégies les plus à même de répondre aux objectifs dans la conclusion et des perspectives seront indiquées.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE – ÉTAT DE L'ART

1. Stockage de l'électricité : l'intérêt du stockage électrochimique

L'électricité est un vecteur énergétique qui ne se stocke pas en tant que tel. Cependant, il est difficile de concevoir un système électrique sans moyen de stockage d'énergie. En effet, il est nécessaire de garder à tout moment l'équilibre entre la consommation et la production d'électricité. La gestion des systèmes électriques s'appuie alors sur de grandes réserves d'énergie qui peuvent être des ressources combustibles (stockage plus que millénaire) ou bien des réserves d'énergie à travers du stockage. Les réserves de combustibles fossiles ou nucléaires, ainsi que l'eau *via* l'énergie hydraulique, constituent 90% des besoins en énergie du système français. Le reste est assuré par un stockage local par les utilisateurs avec notamment le chauffage de l'eau aux heures creuses gardée ensuite dans un chauffe-eau ou bien par le stockage stationnaire d'électricité.

Le stockage stationnaire a un rôle important parce qu'il permet de remplir différents services nécessaires au maintien de l'équilibre du réseau électrique. Les principaux services sont la régulation de la fréquence du réseau, l'arbitrage sur les marchés et la résolution de contrainte réseau en cas d'évolution de la consommation. La **Figure I.1** répertorie ces différents services en fonction des temps caractéristiques pendant lesquels ils requièrent de l'électricité [1]. Par exemple, l'arbitrage permet de stocker de l'électricité achetée en heures creuses pour la revendre en heures de pointe quand la demande est forte. L'électricité doit alors pouvoir être stockée pendant plusieurs heures voire plusieurs jours et être délivrée quand il est nécessaire pendant plusieurs heures. Le réglage de fréquence est nécessaire pour assurer l'équilibre entre l'offre et la demande « en temps réel », et faire face aux aléas comme par exemple la perte d'un groupe de production. Cette régulation permet d'éviter de découpler une part de la consommation (coupures de courant chez les clients) pour faire face à une perte de production. Ces actions ont des incidences économiques directes pour les fournisseurs d'électricité, c'est pourquoi les différentes technologies permettant de stocker l'électricité font l'objet de constantes améliorations. La pression sur l'innovation dans ce domaine se fait d'autant plus forte que des contraintes environnementales, évoquées en introduction, vont peser sur la production et la distribution d'électricité. On imagine, par exemple, que la part d'énergies renouvelables devrait être de plus en plus importante dans le futur et que les habitudes de consommation des particuliers pourraient être différentes notamment avec l'apparition des véhicules électriques.

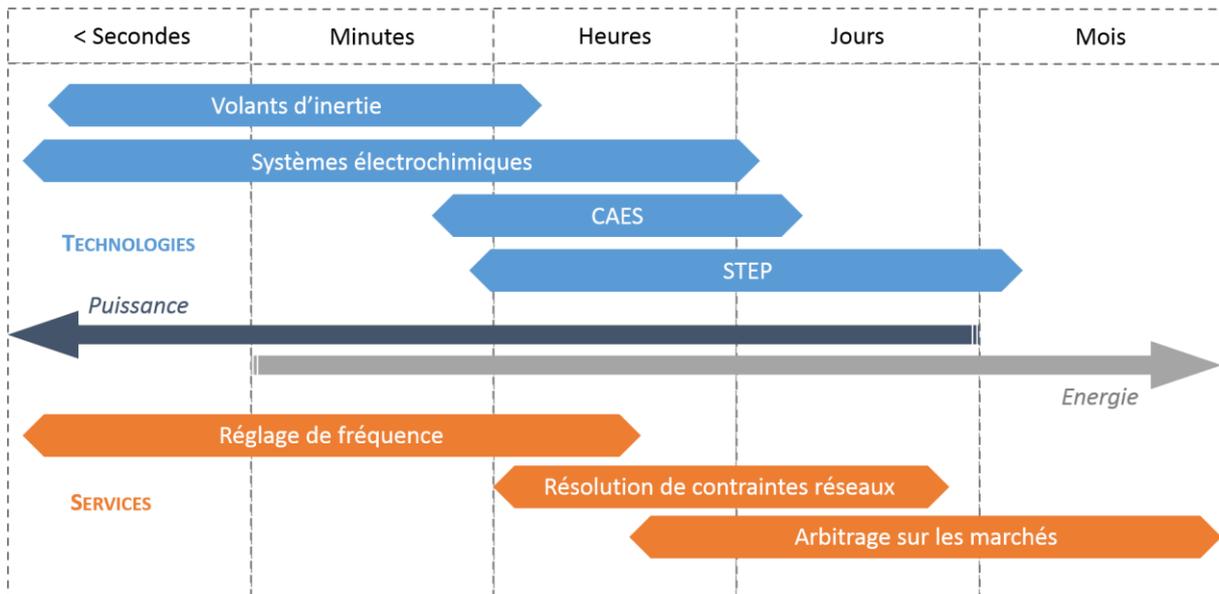


Figure I.1: Quelques services et technologies de stockage associées représentés en fonction des puissances ou énergies requises. Adapté de Bart et al. [1]

Les principaux systèmes de stockage stationnaire de l'énergie électrique convertissent directement l'électricité en une autre énergie avant de la reconvertir principalement en électricité. Il est notamment possible de citer parmi ces systèmes le stockage par pompage, le stockage mécanique et le stockage électrochimique. La **Figure I.1** met en évidence les différences de caractéristiques de chacun de ces systèmes qui permettent ainsi de répondre aux différents services.

Les stations de transfert de l'énergie par pompage (STEP) représentent à ce jour le moyen de stockage stationnaire le plus utilisé et le plus économique. Elles consistent en 2 bassins à différentes altitudes (en amont et en aval) reliés par des canalisations et des turbines. Lors des périodes où l'électricité est abondante l'eau est pompée du réservoir aval vers le réservoir amont. Cette eau est ensuite relâchée à travers des turbines vers le bassin aval pour restituer l'électricité quand il y a un besoin. Cette technologie permet de réaliser des cycles de stockage journaliers ou hebdomadaires avec un rendement de 75 à 85 %, une énergie de 1 GWh et une puissance de 100 MW pour une durée de vie supérieure à 50 ans. Ces caractéristiques font des STEP de bons candidats comme secours en cas de problèmes sur le réseau et permettent de stocker l'énergie sur de grandes périodes de temps. Toutefois, les coûts de construction de ces stations peuvent être très élevés et leur nombre est limité faute de sites appropriés présentant déjà deux réservoirs à des altitudes différentes (deux lacs ou un lac et la mer).

Le stockage mécanique, quant à lui, a été développé dans les années 1970 par le biais du stockage d'énergie par air comprimé (CAES de l'anglais *Compressed Air Energy Storage*) et de volants d'inertie (*flywheels* en anglais). Le premier système a été conçu dans le but de présenter une alternative aux STEP. Il consiste à comprimer de l'air jusqu'à 70 à 100 bars en consommant de

l'électricité pour stocker celle-ci, puis de détendre l'air jusqu'à pression atmosphérique à travers une turbine pour la restituer. La compression/détente de l'air induit des changements de température importants qui peuvent être dommageables aux structures des CAES. Des refroidisseurs sont alors installés pour dissiper la chaleur produite impliquant une perte de rendement importante, raison pour laquelle seulement deux installations de ce type existent dans le monde. Des études sont en cours visant à valoriser la chaleur émise, ou bien à réaliser la compression de façon isotherme. Le projet ADELE en Allemagne et le projet SEPT en France en sont deux exemples. Le second système, impliquant l'utilisation de volants d'inertie, stocke l'énergie électrique sous forme d'énergie cinétique grâce à un volant cylindrique tournant à grande vitesse. L'application principale de ce moyen de stockage stationnaire est la contribution au réglage de fréquence ou encore le lissage de production renouvelable. En effet, ces systèmes sont capables de libérer la réserve d'énergie stockée en très peu de temps (de l'ordre de la minute ou de la seconde).

Enfin, le stockage stationnaire de l'électricité *via* des systèmes électrochimiques se développe actuellement de façon rapide, notamment avec l'utilisation des batteries lithium-ion. En effet, la baisse des prix de ces batteries de 1000€ par kWh en 2010 à 200€ par kWh en 2017 a participé à rendre cette technologie compétitive pour des applications de stockage stationnaire. Les batteries ne sont cependant pas les seuls systèmes électrochimiques pouvant apporter des solutions au stockage stationnaire de l'électricité. Les supercondensateurs, par exemple, pourraient concurrencer fortement les volants d'inertie au vu de leur puissance et durée de vie importantes.

Il existe donc de nombreuses technologies de stockage pouvant répondre aux enjeux futurs liés au développement croissant des énergies renouvelables intermittentes et aux changements des modes de consommation. Ces technologies nécessitent toutefois des améliorations constantes afin d'assurer qu'elles soient rentables économiquement, fiables, sûres, flexibles et qu'elles répondent aux directives environnementales. Le stockage reste ainsi le point faible de la filière énergétique. Le stockage électrochimique de l'énergie électrique présente une vraie opportunité de développement pour des applications de stockage stationnaire. Nous évoquerons dans ce chapitre le dimensionnement d'un système pouvant répondre à un besoin de réglage de fréquence qui nécessite l'équivalent de 3 à 4 cycles profonds par jour, des centaines de microcycles ainsi qu'un temps de réaction de l'ordre de la milliseconde. Dans un premier temps, nous détaillerons les principaux systèmes de stockage électrochimique ainsi que les processus associés. Puis, nous nous attarderons sur un système en particulier pouvant répondre à un cahier des charges détaillé correspondant à l'application précitée.

1.1. Stockage électrochimique de l’énergie électrique

Deux systèmes principaux stockent l’électricité *via* des processus électrochimiques : les supercondensateurs et les batteries ou accumulateurs. Les performances spécifiques de ces 2 dispositifs peuvent facilement être comparées à l’aide du diagramme de Ragone représentant la densité de puissance en fonction de la densité d’énergie (**Figure I.2** [2]). Ces deux unités permettent respectivement d’exprimer la quantité d’énergie stockée dans un système (densité d’énergie volumique en Wh.L^{-1} ou densité d’énergie massique en Wh.kg^{-1}) ainsi que de rendre compte de la capacité des dispositifs à délivrer cette énergie rapidement (densité de puissance volumique en W.L^{-1} ou la densité de puissance massique en W.kg^{-1}) [3].

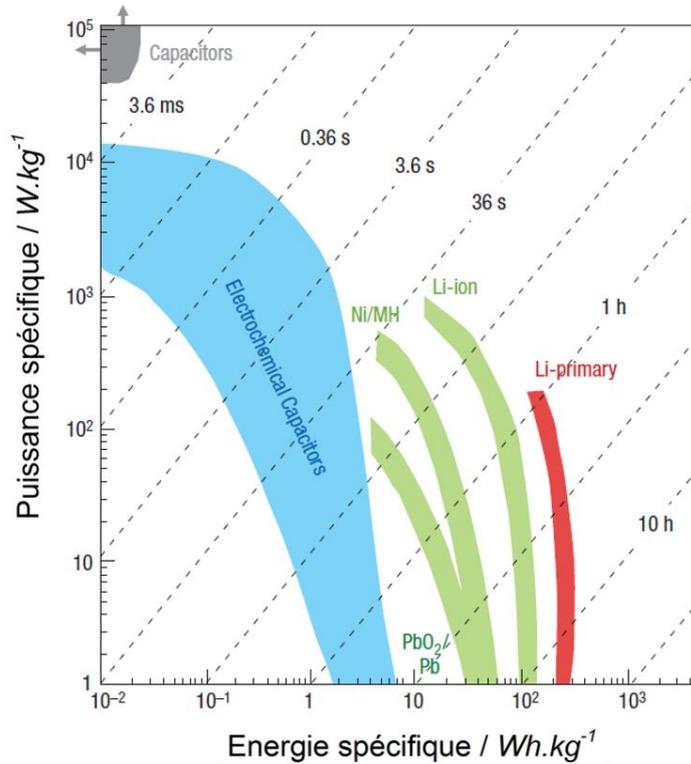


Figure I.2: Diagramme de Ragone comparant les systèmes de stockage électrochimique de l’énergie les plus communs. Adapté à partir de [2].

D’après ce diagramme de Ragone, il est possible de dire que chacun des 2 systèmes présente des caractéristiques très différentes que ce soit en énergie ou en puissance. Pourtant, les batteries et les supercondensateurs présentent des similitudes dans leur conception. En effet, il s’agit de 2 électrodes en contact avec une solution électrolytique (dénommée électrolyte) aux interfaces desquelles se produisent les processus de conversion d’énergie. Le transport des électrons et des ions au sein de ces systèmes se fait de façon séparée. L’électrolyte doit alors être un très bon conducteur ionique afin de permettre un transport efficace des ions. L’électrode, quant à elle, doit être un bon conducteur électronique pour permettre le mouvement des électrons dans le circuit électronique. Les

différences d'énergie et de puissance spécifiques proviennent de la façon dont la conversion de l'énergie électrochimique en énergie électrique est réalisée dans les différents dispositifs.

Les batteries fonctionnent *via* des réactions d'oxydoréduction localisées aux électrodes. Elles fonctionnent en système fermé et les deux électrodes sont constituées d'un matériau dont le rôle est actif dans les réactions redox. Le stockage et la conversion d'énergie interviennent donc à l'intérieur même du dispositif. Les caractéristiques principales de ces systèmes sont une grande densité d'énergie de 10 à 1 000 Wh.kg⁻¹ mais de faibles densités de puissance (<100 W.kg⁻¹).

En ce qui concerne les supercondensateurs, ils sont utilisés pour des applications de puissance où il est nécessaire de délivrer des pics d'énergie sur des temps courts, typiquement de l'ordre de la seconde. Leur utilisation est donc complémentaire à celle des batteries, d'autant plus qu'ils sont capables d'endurer des dizaines de milliers de cycles. En effet, ces systèmes présentent des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 10 kW.kg⁻¹ mais de faibles densité d'énergie de l'ordre de 7 Wh.kg⁻¹. Ces différences de performances découlent directement du fait que les processus de stockage de charges sont différents. Les supercondensateurs fonctionnent de façon analogue aux condensateurs diélectriques *via* une adsorption électrostatique de charges à la surface des électrodes. Les électrodes sont usuellement constituées de carbone activé possédant une grande surface spécifique pour maximiser la surface d'adsorption.

La compréhension des processus de stockage de charge est essentielle à la bonne appréhension des différents systèmes de stockage de l'énergie. En effet, ils contribuent à définir les caractéristiques en puissance et en énergie de ces différents systèmes. Ces processus seront détaillés durant ce sous-chapitre. Ensuite, nous nous attarderons sur la notion de supercondensateur hybride ainsi que sur les caractéristiques de ces systèmes de stockage de l'énergie. Enfin, nous définirons le terme bi-matériaux et le concept d'hybridation interne, avant d'expliquer les objectifs et stratégies de la thèse.

1.2. Les batteries : stockage faradique

Les batteries, ou accumulateurs électrochimiques, sont des dispositifs de stockage transformant l'énergie électrique en énergie chimique (et *vice versa*) par le biais de réactions d'oxydoréduction aux électrodes (**Équation I.1**). Ce mode de stockage est appelé faradique, puisque les réactions répondent aux lois de Faraday (*i.e.* la quantité de matière convertie par la réaction électrochimique est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversé l'interface). Ces réactions, qui ont lieu à chaque électrode, sont réversibles ce qui permet aux batteries d'être rechargées et utilisées sur plusieurs cycles contrairement aux piles.



Les opérations de charge et de décharge d'une batterie sont régies par les lois de la thermodynamique. Lorsqu'une différence de potentiel existe entre les deux électrodes, les réactions chimiques à chacune d'elle ne sont pas à l'équilibre. La cellule électrochimique peut alors fournir un travail électrique *via* le déplacement d'électron dans un circuit externe. Lorsque la différence de potentiel est nulle, les réactions sont à l'équilibre et la cellule ne peut plus fournir de travail électrique. Cette notion peut également être appréhendée par le biais de l'enthalpie libre de réaction ($\Delta_r G$) qui tend vers zéro lorsque la différence de potentiel entre les électrodes est nulle (**Équation I.2**) :

$$\Delta_r G [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] = -n F [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}] \Delta E [\text{V}] \quad \text{Équation I.2}$$

où F est la constante de Faraday (96 490 C.mol⁻¹), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction chimique et ΔE la différence de potentiel entre les deux électrodes.

La charge stockée (Q) est déterminée par la quantité de matériau actif contenu dans l'électrode. Elle est exprimée en ampère-heure ou en coulomb et elle est définie par la quantité d'électricité impliquée dans les réactions électrochimiques. Ainsi, la capacité est également dépendante du nombre d'électrons (n) échangés lors de la réaction d'oxydoréduction à l'électrode (**Équation I.3**) :

$$Q [\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}] = \frac{1}{3,6} \times \frac{nF [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]}{M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]} \quad \text{Équation I.3}$$

où F est la constante de Faraday et M la masse molaire de l'espèce oxydée ou réduite lors de la réaction.

La **Figure 1.3** représente l'allure typique d'une électrode faradique cyclée en voltammétrie cyclique, c'est-à-dire entre deux potentiels par un balayage constant. Le courant est théoriquement nul lorsque l'électrode se trouve à un potentiel différent de celui d'oxydoréduction. Lorsque ce potentiel d'oxydoréduction est atteint on observe un pic en courant, témoin de l'oxydation (courants positifs) ou de la réduction (courants négatifs) du matériau d'électrode. La distance pic à pic est variable en fonction de la réversibilité de la réaction redox, dans le cas d'une réaction totalement réversible cet écart est d'environ 60 mV.

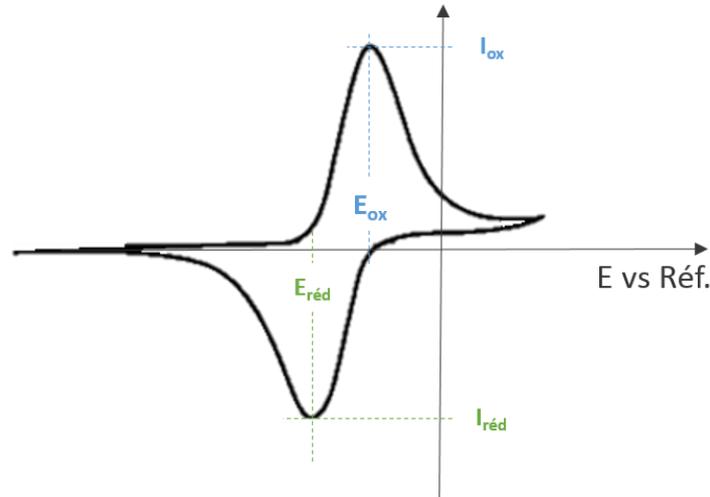


Figure 1.3: Allure typique d'un voltammogramme d'une électrode réagissant selon des réactions d'oxydoréduction.

L'amplitude de la plage de potentiels auxquels se produisent les réactions faradiques est donc restreinte. Dans le cas d'un comportement faradique idéal, le potentiel reste constant pendant toute la réaction d'oxydoréduction, c'est-à-dire jusqu'à transformation complète du matériau d'électrode. La charge se fait donc à potentiel quasi constant pour une batterie, comme le montre la **Figure 1.4**, l'énergie stockée est alors représentée par l'aire sous la courbe potentiel=f(charge) comme explicité par l'**Équation 1.4**.

$$E[J] = \int U \cdot dQ = Q[C] \times U[V]$$

Équation 1.4

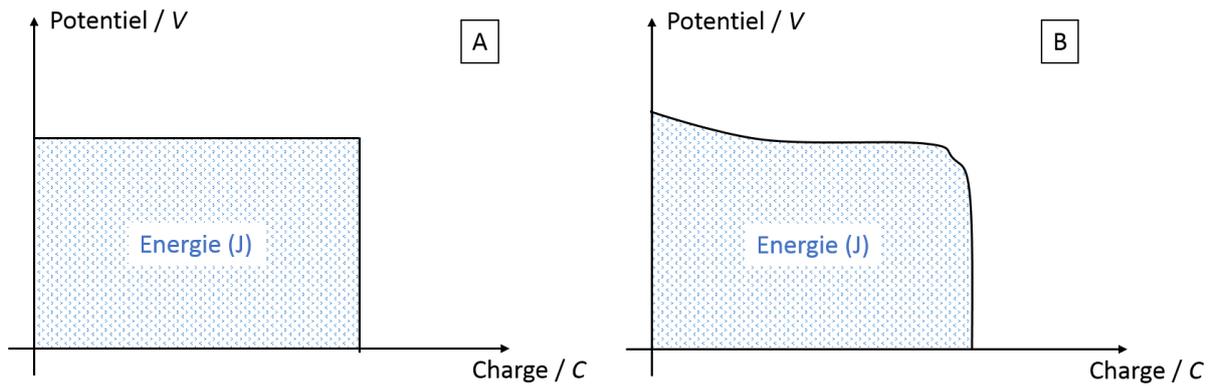


Figure 1.4: Evolution de la charge à courant constant en fonction du potentiel : (A) pour une batterie idéale, (B) dans un cas réel d'une batterie lithium-ion (LiFePO₄).

Les réactions d'oxydo-réduction impliquent un changement d'oxydation, et donc de nature chimique, du matériau d'électrode lors des charges et décharges d'une batterie. Ce changement d'oxydation se fait dans toute l'épaisseur de l'électrode. Les cinétiques de telles réactions sont ainsi limitées par la diffusion des ions au sein du matériau d'électrode et la puissance délivrée par les accumulateurs est faible. A l'inverse, comme vu précédemment sur le diagramme de Ragone (**Figure 1.2**), les énergies spécifiques des batteries sont importantes.

1.3. Supercondensateurs : le stockage capacitif

Contrairement aux batteries et accumulateurs, les supercondensateurs stockent les charges *via* des processus non-faradiques. Ces processus, appelés capacitifs, consistent au stockage des charges de façon électrostatique par le biais de phénomènes d'adsorption/désorption à l'interface électrode-électrolyte. Les supercondensateurs sont également appelés condensateurs électrochimiques à double couche (*electrical double layer capacitor*, EDLC, en anglais). Le modèle de la double couche électrochimique a été la première fois décrit par H. Helmholtz en 1874 [4] puis complété et modifié par M. Gouy et D.L. Chapman (1913) [5,6], O. Stern (1924) [7] et D.C. Grahame (1947) [8]. Il permet de décrire le stockage électrostatique des charges ioniques à la surface des électrodes.

1.3.1. Modèle de la double couche électrochimique

La dénomination « double couche électrochimique » vient du modèle d'Helmholtz de 1874, il s'agit de la définition la plus simple des processus mis en jeu pendant le stockage capacitif [4]. Les électrodes sont modélisées par 2 plaques métalliques idéalement polarisées dans un électrolyte (*i.e.* à l'interface desquelles aucun transfert de charge n'est possible) auxquelles on impose un potentiel. L'électrode présente alors un excès de charge qui est compensé par l'adsorption des ions de charges opposées présents dans l'électrolyte (**Figure 1.5 - A**). L'évolution du potentiel, dû aux différentes charges (ψ), entre l'électrode et le volume de l'électrolyte est décrite par la courbe rouge. Le système

s'apparente donc à 2 condensateurs diélectriques en série dont la capacité (C en Farad) est exprimée de la façon suivante (**Équation I.5**) :

$$C[F] = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r [F \cdot m^{-1}] A [m^2]}{d [m]} \quad \text{Équation I.5}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique de l'électrolyte, A la surface d'une électrode et d la longueur de la couche adsorbée.

Ce modèle a l'avantage d'être très simple, mais présente des limites évidentes puisqu'il prédit que la capacité est indépendante du potentiel et qu'il ne tient pas compte des effets de concentration de l'électrolyte.

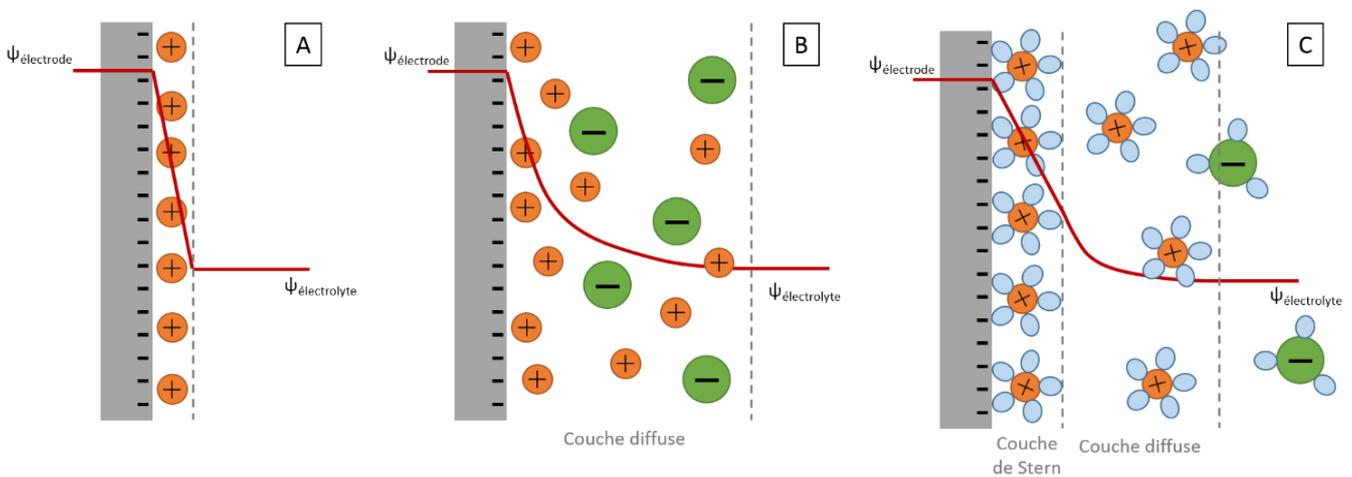


Figure I.5 : Représentation schématique des modèles (A) double couche d'Helmholtz, (B) couche diffuse de Gouy et Chapman et (C) de leur combinaison par Stern.

Pour palier les limites du précédent modèle, Gouy et Chapman proposent un modèle différent qui, cette fois-ci, tient compte des effets de dilution ainsi que de l'agitation thermique dans l'électrolyte [5,6]. En effet, il existe des effets de répulsion/attractivité entre les différentes charges ioniques présentes dans l'électrolyte. L'abondance de ces charges va influencer leur distribution dans la solution. De plus, l'agitation thermique va tendre à maximiser l'entropie du milieu et donc favoriser une distribution aléatoire des ions de l'électrolyte entre les 2 électrodes. Les auteurs évoquent donc la formation d'une couche dite diffuse à la surface des électrodes. Dans cette couche, l'excès de charge ionique est réparti de façon décroissante à mesure que l'on s'écarte de l'électrode (**Figure I.5 – B**). Le modèle prédit, comme le montre la **Figure I.6**, qu'une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou un écart de potentiel par rapport au potentiel de charge nulle ($\psi=0$) va entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et donc une augmentation de la capacité. Il présente toutefois des limitations, notamment parce qu'il considère les charges ioniques comme ponctuelles,

celles-ci peuvent donc s'approcher au plus près du métal. La capacité est donc fortement surestimée pour des polarisations élevées

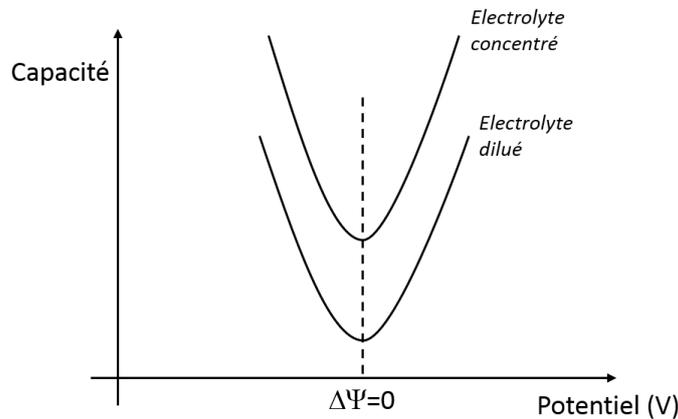


Figure I.6: Evolution de la capacité en fonction de la concentration de l'électrolyte et du potentiel de l'électrode pour le modèle de Gouy/Chapman.

En 1924, Stern propose de combiner les deux précédents modèles tout en tenant compte de la dimension solvatée des ions de l'électrolyte [7]. Il différencie deux couches, la couche compacte dite couche de Stern et la couche diffuse (**Figure I.5 – C**). La couche compacte, modélisée à partir de l'étude d'Helmholtz, est constituée d'ions solvatés fortement adsorbés à la surface de l'électrode tandis qu'on observe une distribution continue des ions de l'électrolyte dans la couche diffuse. La capacité de double couche (C_{dl}) est alors exprimée comme étant la somme des capacités de chaque couche en série (**Équation I.6**) :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{diff}} \quad \text{Équation I.6}$$

Enfin, Grahame propose un dernier modèle qui considère l'adsorption spécifique des espèces à la surface de l'électrode qui était jusqu'à présent considérée comme non-spécifique [8]. En effet, les ions désolvatés en particulier peuvent être adsorbés de façon spécifique et irréversible, cela en fonction de leurs identités chimiques. Dans ce dernier modèle, le plus usité à l'heure actuelle, la couche compacte (ou couche de Stern) est divisée en 2 parties : le plan interne d'Helmholtz (*inner helmholtz plane*, IHP) et le plan externe d'Helmholtz (*outer helmholtz plane*, OHP) (**Figure I.7**). Le premier plan contient des molécules de solvant ainsi que des ions désolvatés spécifiquement adsorbés. Il se trouve à une distance x_1 de l'électrode passant par le centre électrique des charges adsorbées. Les ions solvatés contenus dans le plan externe d'Helmholtz ne peuvent alors s'approcher qu'à cette distance x_1 de l'électrode. Ce second plan est caractérisé par une distance x_2 correspondant à la taille de l'ion solvaté. Ainsi, la couche compacte est représentée par une largeur d étant la somme de x_1 et x_2 .

L'épaisseur de la couche diffuse, quant à elle, est dépendante de la concentration de l'électrolyte. Par exemple, pour des concentrations plus grandes que 10^{-2} M la couche mesure moins de 100 Å.

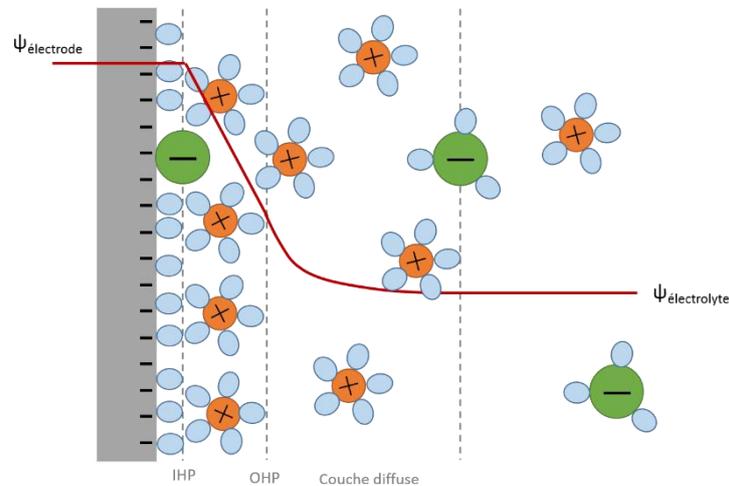


Figure 1.7: Représentation schématique du modèle de la double couche électrochimique d'après D.C. Grahame.

1.3.2. Caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs

Maintenant que nous avons défini le stockage capacitif et compris la répartition des différentes charges aux électrodes, nous nous intéressons aux principales grandeurs caractéristiques des supercondensateurs. Nous pouvons ainsi prendre l'exemple de 2 électrodes conductrices de carbone activé, plongées dans un électrolyte. Lorsqu'une différence de potentiel est imposée entre ces électrodes, l'excès de charges à leur surface est compensé par un mouvement ionique dans l'électrolyte tel que décrit par le modèle de Grahame. La quantité de charges stockées (Q) est alors exprimée de la façon suivante (Équation 1.7) :

$$Q[C] = C[F] \times \Delta U[V] \quad \text{Équation 1.7}$$

où la capacité C (*capacitance* en anglais) est constante sur toute la plage de potentiel ΔU , sur laquelle est cyclée le système. La quantité de charges stockées (Q) est alors dépendante de la plage de potentiel et la capacité (C) indépendante du potentiel.

La **Figure 1.8** représente l'allure théorique du voltammogramme d'une électrode capacitive cyclée en voltammétrie cyclique, c'est-à-dire entre deux potentiels par balayage constant. Le courant est constant sur toute la plage de potentiel, témoin de l'indépendance par rapport au potentiel de la réaction capacitive. La signature électrochimique d'une électrode capacitive est alors caractérisée par une enveloppe rectangulaire.

En ce qui concerne l'énergie stockée (E) par un supercondensateur carbone//carbone, *i.e.*

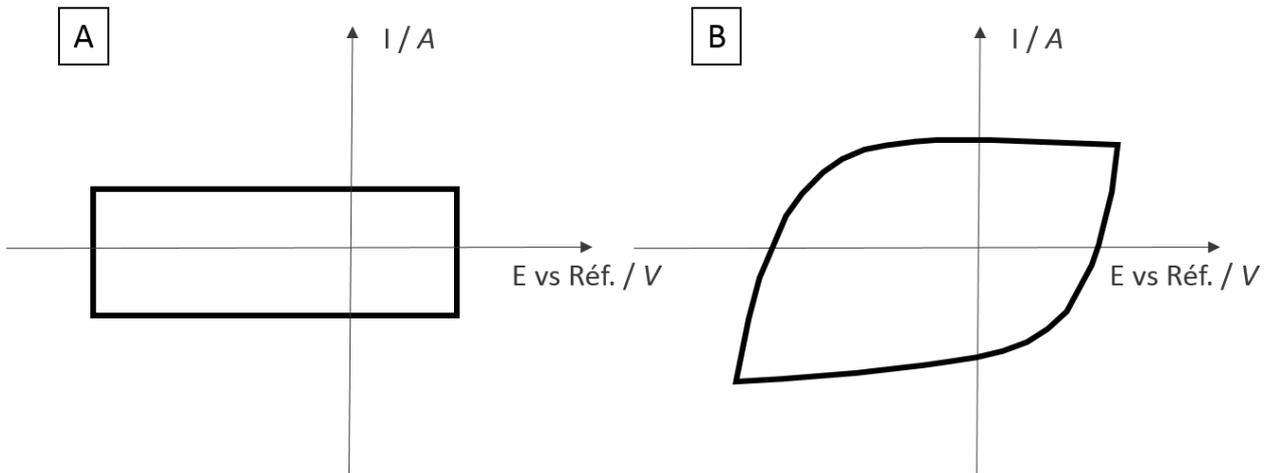


Figure 1.8: (A) Allure d'un voltammogramme idéal typique d'un comportement capacitif. (B) Allure d'un voltammogramme d'une électrode de carbone activé.

EDLC, sur une plage de potentiel définie (ΔU), elle est représentée par l'aire sous la courbe charge=f(potentiel) (Figure 1.9) et est donc exprimée (Équation 1.8) :

$$\begin{aligned}
 E &= \int \Delta U \cdot dQ = \frac{1}{2} \times \Delta U \times Q \\
 &= \frac{1}{2} \times \Delta U \times C \times \Delta U && \text{Équation 1.8} \\
 &= \frac{1}{2} \times C \times \Delta U^2
 \end{aligned}$$

L'énergie spécifique d'un tel supercondensateur est de l'ordre de 1 à 10 Wh.kg⁻¹, ce qui est un

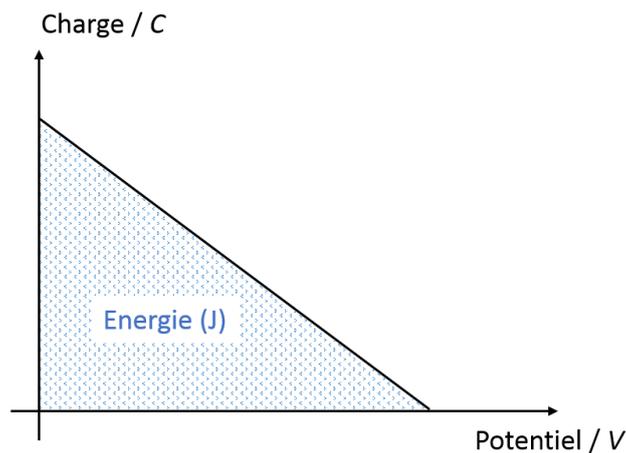


Figure 1.9: Evolution de l'état de charge en fonction du potentiel pour un supercondensateur.

à deux ordres de grandeur plus petit que l'énergie stockée/délivrée par les accumulateurs électrochimiques. Cette énergie va notamment être définie par la plage de potentiel des deux électrodes, également appelée tension de cellule. La tension de cellule varie entre 0 V et une tension

maximale limitée par la stabilité électrochimique de l'électrolyte ainsi que par celle des matériaux d'électrode.

La principale grandeur utilisée pour caractériser les supercondensateurs est la puissance maximale (P_{max}). Il s'agit d'une valeur théorique correspondant à la puissance délivrée pendant un court-circuit. Dans ce calcul, la résistance équivalente série (ESR) est un paramètre important (**Équation I.9**). En effet, cette résistance équivalente représente la somme de toutes les résistances présentes dans le dispositif. Il s'agit pour majeure partie de la résistance de l'électrolyte ($2/3$ environ) mais elle regroupe également les résistances de contact et celles des différents constituants de la cellule complète [9].

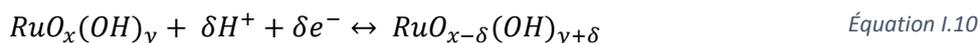
$$P_{max} = \frac{E_{max}^2}{4ESR} \quad \text{Équation I.9}$$

La puissance effective d'un système est toujours plus faible que cette puissance maximale. Sa valeur caractéristique est de 10 kW.kg^{-1} .

1.4. Les matériaux pseudo-capacitifs

Le terme « pseudocapacité » a été utilisé pour la première fois par Conway pour décrire des réactions d'électrosorption d'hydrogène sur une surface métallique (déposition sous-nerntienne) [10]. Cette notion est définie lorsque des processus faradiques, qui résultent d'un transfert de charges comme dans une batterie, présentent, pour des raisons thermodynamiques une variation linéaire de la charge stockée en fonction du potentiel. Les électrodes pseudocapacitives ont donc une signature électrochimique quasiment identique à celle des électrodes purement capacitives, puisque leur capacité (en Farad) est constante sur une certaine plage de potentiel (**Équation I.7**).

Ce comportement a été observé sur plusieurs oxydes métalliques comme l'oxyde de ruthénium (RuO_2) [10] ou l'oxyde de manganèse (MnO_2) [11]. Les travaux sur l'oxyde de ruthénium en particulier ont servi de modèle pour mieux comprendre les phénomènes liés à cette pseudocapacité [12]. Le stockage à la surface d'électrodes de RuO_2 se fait par transfert de charges à partir des protons contenus dans l'électrolyte (**Équation I.10**) :



Le comportement pseudocapacitif de ce matériau est alors rendu possible par :

- le comportement redox du Ru^{4+} , témoin d'un processus faradique ;
- la grande conductivité électronique du matériau qui facilite un transport électronique rapide ;

- l'eau structurelle contenue dans le matériau qui permet un transport rapide des protons nécessaires à la réaction redox ;
- la grande surface d'échange entre l'électrode et l'électrolyte favorisant la diffusion des espèces.

Cette nouvelle classe de matériaux a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et chercheuses au cours des deux dernières décennies [11,13–15]. Cet engouement est dû au fait que ces matériaux, de par leur réactions redox rapides, apportent un gain d'énergie par rapport aux supercondensateurs classiques puisque la capacité générée par ces réactions peut être plus élevée que pour les systèmes capacitifs. Toutefois, l'introduction de ce processus de stockage de charge induit une diminution de la puissance, car la cinétique des réactions redox reste plus lente que celle des processus capacitifs. En effet, ces réactions impliquent un transfert de charge, une diffusion ionique et surtout une modification de la structure électronique du matériau.

2. Supercondensateurs hybrides en milieu aqueux

Comme expliqué précédemment, les supercondensateurs présentent une puissance spécifique très intéressante (5 à 10 kW.kg⁻¹) pour des temps de décharge de l'ordre de la seconde. Ces caractéristiques sont dues aux cinétiques engendrées par le stockage de charges *via* la double couche électrochimique. Ils sont cependant limités en termes d'énergie spécifique contrairement aux batteries pour lesquelles les réactions d'oxydoréduction de l'électrode permettent d'atteindre de grandes capacités. L'augmentation de la quantité d'énergie stockée par les supercondensateurs est donc un des principaux challenges de ce domaine de recherche.

Si nous nous référons à l'**Équation I.8**, l'énergie peut être maximisée en augmentant la capacité (en Farad) ou bien en augmentant la tension de cellule (c'est-à-dire la plage de potentiel sur laquelle le système est cyclé). Ainsi, plusieurs stratégies existent pour le développement de supercondensateurs plus performants :

1. **L'étude des électrolytes** vise à utiliser des couples solvant/sels présentant de grandes fenêtres de stabilité (pour augmenter la tension maximale) tout en conservant une conductivité ionique compatible avec l'application (sans compromettre de façon trop importante la puissance). Il s'agit surtout d'électrolytes organiques associant un solvant, comme l'acétonitrile ou le carbonate de propylène (PC) par exemple, avec des sels fluorés tels que le tétraéthyl ammonium tétrafluoroborate (Et₄NBF₄). L'utilisation d'électrolytes organiques permet une fenêtre de stabilité pouvant aller jusqu'à 3 V mais induit une conductivité ionique limitée par rapport aux électrolytes aqueux ainsi que certains problèmes de sécurité ou environnementaux [16]. De nouvelles études cherchent à

développer l'utilisation de nouveaux électrolytes comme les liquides ioniques [17] ou les water-in-salt [18], mais leurs coûts restent un frein à une utilisation à grande échelle.

2. **L'amélioration de l'interface carbone/électrolyte** permet de tirer le meilleur parti des capacités intéressantes dues aux grandes surfaces spécifiques des carbones activés. Cette optimisation se fait principalement par le contrôle de la taille des pores afin que celle-ci se rapproche au maximum de la taille des ions de l'électrolyte [19].
3. **La synthèse et le développement de matériaux pseudo-capacitifs** tel que MnO_2 ou FeWO_4 permettent d'obtenir des capacités plus grandes comme expliqué précédemment [12]. La réalisation de systèmes symétriques utilisant ces matériaux peut conduire à l'obtention d'énergies spécifiques plus élevées que celles des systèmes classiques carbone//carbone.
4. **Les supercondensateurs hybrides ou asymétriques** en milieu organique ou aqueux combinent une électrode positive, constituée d'un matériau faradique ou d'un matériau pseudocapacitif, à une électrode « classique » de carbone activé. L'électrode positive cyclant sur une plage de potentiel différente du carbone activé, permet d'élargir la tension de cellule du système complet. Par exemple, pour des systèmes aqueux, la tension de cellule passe de 1 V, pour un système carbone//carbone symétrique, à 2,3 V, pour un système carbone activé// PbO_2 . Cette stratégie présente un autre avantage, la possibilité d'augmenter drastiquement la capacité du dispositif puisque l'électrode faradique présente une capacité très grande vis-à-vis du carbone activé.

Cette dernière stratégie a conduit à la conception de systèmes qui sont de vrais intermédiaires entre les batteries et les supercondensateurs. L'introduction de l'électrode faradique entraîne invariablement une perte de puissance et de durée de vie mais est contrebalancée par une augmentation de l'énergie spécifique du système, il y a donc un compromis à trouver. Ils sont particulièrement intéressants car il est possible de favoriser l'énergie ou la puissance lors du dimensionnement et du choix des matériaux d'électrode.

2.1. Particularités et caractéristiques des supercondensateurs hybrides

Les dispositifs hybrides ont été développés en milieu organique [20] ou aqueux [21] depuis le début des années 1990. Les électrolytes aqueux présentent une conductivité ionique presque dix fois supérieure aux électrolytes organiques mais sont limités en tension par la fenêtre de stabilité de l'eau. Les réactions d'hydrolyse de l'eau conduisant à la formation d' O_2 en oxydation et d' H_2 en réduction bornent la plage de potentiel des électrolytes aqueux théoriquement à 1,23 V. Cette limitation fait de ces électrolytes de moins bons candidats que ceux à base de solvants organiques pour des applications favorisant l'énergie dans les supercondensateurs. Toutefois, l'argument commercial pousse à persévérer dans l'utilisation des électrolytes aqueux. Ces derniers sont peu coûteux et beaucoup plus

intéressants d'un point de vue environnemental ainsi que vis-à-vis de la sécurité. En effet, l'eau utilisée comme solvant permet d'éviter l'emballement thermique, n'est pas inflammable et ne dégage pas de produits toxiques par rapport aux solvants organiques. Ces caractéristiques sont importantes notamment pour des applications de puissance qui engendrent des densités de courant élevées. De plus, l'utilisation de ce type d'électrolyte évite les manipulations en atmosphère contrôlée et donc supprime beaucoup d'étapes de fabrication coûteuses. Ces supercondensateurs hybrides aqueux, combinant une électrode capacitive de carbone activé à une électrode faradique de batterie, permettent d'atteindre des énergies spécifiques intéressantes en augmentant la tension de cellule ainsi que la capacité du système (**Tableau I.1**).

<i>Matériau d'électrode négative</i>	Carbone activé	Carbone activé	Carbone activé	Carbone activé
<i>Matériau d'électrode positive</i>	MnO_2 amorphe	PbO_2	PANI	$Ni(OH)_2$
<i>Electrolyte</i>	KCl	H_2SO_4	H_2SO_4	KOH
<i>Tension de cellule (V)</i>	2,0	1,8	1	1,7
<i>Energie spécifique (Wh.kg⁻¹)</i>	9,6	30	11	5
<i>Puissance spécifique (kW.kg⁻¹)</i>	2,7	1	4,6	2,3
<i>Année</i>	2002	2009	2006	1997
<i>Référence</i>	[22]	[23]	[24]	[25]

Tableau I.1: Résumé des performances des différents supercondensateurs hybrides classiques opérant en électrolyte aqueux.

Prenons l'exemple d'une électrode de carbone activé cyclant sur 1 V dans un électrolyte alcalin et présentant une capacité massique C_m de 100 F.g⁻¹ (soit 100 C.g⁻¹). Si cette même électrode est utilisée en positive et en négative dans un supercondensateur symétrique classique (carbone//carbone), chacune des électrodes cyclera sur 0,5 V comme explicité dans la **Figure I.10**. La capacité massique du dispositif (C_{dispo}) sera alors égale à un quart de celle du carbone activé C_m , c'est-à-dire 25 F.g⁻¹ (soit 25 C.g⁻¹), comme le montre la démonstration suivante :

$$C^+ = C^- = C [F] \quad m^+ = m^- = m [g] \quad C_m [F \cdot g^{-1}] = \frac{C}{m}$$

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} = \frac{2}{C} = \frac{2}{m \times C_m} [F^{-1}]$$

$$C_{dispo} = \frac{C_{total}}{2m} = \frac{m \times C_m}{2} \times \frac{1}{2m} = \frac{1}{4} C_m [F \cdot g^{-1}]$$

Imaginons cette fois-ci que l'électrode de carbone activé soit associée à une électrode de batterie cyclant sur une plage de potentiel différente et complémentaire (**Figure I.10**). L'électrode capacitive sera alors utilisée à son potentiel maximal. L'électrode de batterie présentant une capacité (en coulomb) très largement supérieure à celle du carbone activé, la capacité de ce dernier devient limitante pour la capacité totale du dispositif. Pour conclure, la capacité du dispositif est quasiment égale à celle de l'électrode négative de carbone activé, soit d'après notre exemple 100 F.g^{-1} ou plutôt 150 C.g^{-1} si le dispositif est cyclé sur 1,5 V. Ainsi, l'hybridation permet d'augmenter la capacité du système et donc d'obtenir une énergie spécifique supérieure à celle des supercondensateurs symétriques C//C.

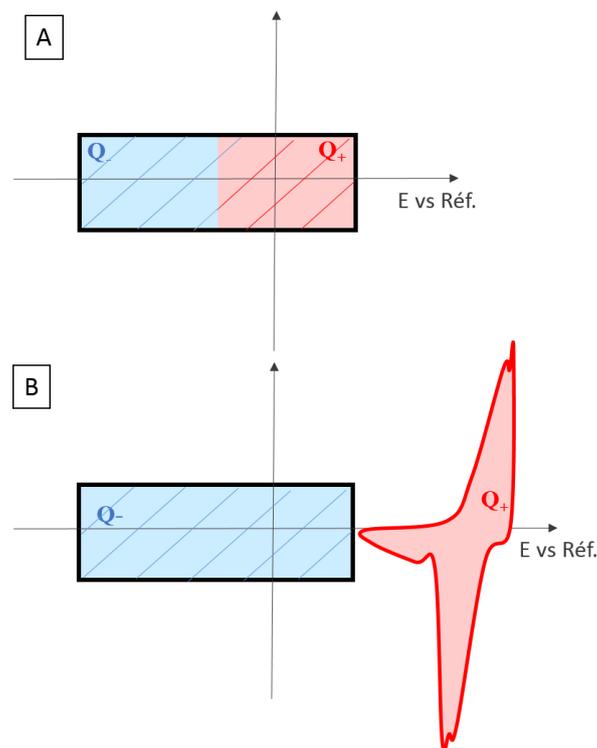


Figure I.8 : Représentation schématique de voltammogrammes (A) d'un supercondensateur symétrique C//C, et (B) d'un supercondensateur hybride combinant une électrode de carbone activé et une électrode de batterie [30].

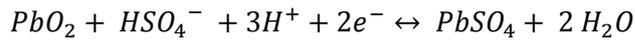
En ce qui concerne l'augmentation de la tension de cellule, celle-ci est assurée en utilisant une électrode de batterie cyclant sur une plage de potentiel complémentaire à celle du carbone activé, comme dans l'exemple précédent. Malgré l'utilisation d'électrolyte aqueux, des tensions de cellule supérieures à 1,23 V, fenêtre de stabilité thermodynamique de l'eau, sont possibles à atteindre. Il existe des électrodes faradiques montrant une grande surtension en ce qui concerne l'électrolyse de l'eau. C'est le cas des batteries plomb-acide qui ont une tension d'utilisation supérieure à 2 V dans un acide concentré H_2SO_4 [26]. Les systèmes hybrides, carbone activé// PbO_2 , utilisant l'électrode positive d'une telle batterie, présentent ainsi une tension de cellule maximale de 2,3 V. Il semble donc plus intéressant d'utiliser ce type d'électrode pour atteindre une tension de cellule la plus grande possible.

Les principes énoncés précédemment expliquent la stratégie employée pour augmenter l'énergie spécifique de supercondensateurs hybrides. Il ne faut pas oublier que cette amélioration doit se faire sans trop dégrader la puissance et la cyclabilité. Afin de tirer le meilleur parti de chaque électrode, Conway liste deux prérequis pour le dimensionnement de l'électrode faradique dans de tels systèmes [26] :

1. La capacité (en coulomb) de la cellule doit rester limitée par l'électrode capacitive afin que l'électrode faradique soit cyclée à faible taux de charge (10 à 50 % du théorique). Cette condition permet d'assurer une cyclabilité et une durée de vie intéressante au système. En effet, un taux de charge important conduit à une perte rapide (100 à 1 000 cycles) de la capacité d'une électrode faradique standard. Pour limiter cela, il est important de surdimensionner l'électrode faradique pour s'assurer qu'une faible partie du matériau est affecté par le cyclage ;
2. La vitesse de charge/décharge doit être adaptée à l'électrode faradique qui est l'électrode limitante en ce qui concerne la puissance. La constante de temps des systèmes hybrides est donc 1 à 2 ordres de grandeur plus grande que celle des systèmes symétriques C//C (100-1 000 s au lieu de 1-10 s).

L'optimisation des systèmes hybrides réside donc dans l'adaptation des électrodes de batterie afin qu'elles limitent le moins possible la cyclabilité et la puissance du dispositif. Les prérequis cités par Conway dressent un cahier des charges pour l'amélioration de telles électrodes. Jusqu'à maintenant deux principales électrodes ont été combinées avec du carbone activé dans des systèmes hybrides : l'électrode positive des batteries plomb-acide, PbO_2 et l'électrode $Ni(OH)_2$ des batteries Ni-MH et Ni-cadmium [27].

La première est utilisée en milieu acide (H_2SO_4) et fonctionne selon des réactions de sulfatation exactement comme l'électrode positive d'une batterie plomb-acide (**Équation I.11**). Le dispositif résultant est intéressant d'un point de vue développement commercial car la fabrication et le recyclage du système peuvent être calqués sur ceux des batteries Pb/PbO_2 très utilisées sur le marché. Il existe d'ailleurs une cellule commerciale développée par Axion : *PbC*[®], dont l'énergie spécifique est d'environ 25 Wh.kg^{-1} [28]. La cyclabilité de ce système est assurée en utilisant un large excès de PbO_2 , comme préconisé par Conway, il est cependant plus difficile de maintenir une puissance intéressante. Pour ce faire, les recherches tendent à nano-structurer l'électrode faradique afin de favoriser la surface de contact entre l'électrolyte et le matériau. Cette stratégie est malheureusement mise à mal par les changements structuraux induits par la sulfatation de l'oxyde de plomb au cours des cycles de charges/décharges.



Équation I.11

La seconde électrode positive souvent utilisée est une électrode de batterie employée couramment dans les batteries nickel-cadmium, nickel-zinc ou encore les batteries nickel-hydrure métallique : Ni(OH)₂ [29,30]. Les premiers supercondensateurs hybrides utilisant cette électrode ont été développés par un groupe russe à la fin des années 1990 [25]. La tension de cellule typique de ces systèmes est de 1,5 V et la capacité peut varier de 3 à 80 kF pour une énergie spécifique de 8 à 10 Wh.kg⁻¹. De nombreuses combinaisons ont été développées et sont actuellement disponibles dans le commerce. Toutefois depuis quelques années, les études se multiplient pour améliorer les performances de ces systèmes. La principale voie d'amélioration consiste à synthétiser des composites carbone:oxyde ou hydroxyde de nickel, ainsi qu'à nano-structurer le matériau faradique comme pour l'électrode PbO₂. Dans les paragraphes suivants, l'analyse de publications traitant de ce sujet sera développée. Ces publications, au nombre de 80, ont été sélectionnées dans des revues à facteur d'impact moyen de 5. Cette étude a donné lieu à une publication dans *Materials* (Annexe 1) [31].

2.2. Optimisation de l'électrode faradique : exemple de composite Ni(OH)₂/NiO:carbone

Cette analyse de la littérature vise à comprendre les stratégies mises en place pour améliorer de façon significative l'utilisation d'électrodes faradiques comme électrode positive dans les supercondensateurs hybrides à travers l'exemple des hydroxydes ou oxydes de nickel. Les recherches bibliographiques mêlant les termes supercondensateur et Ni(OH)₂ ou NiO renvoient 2 318 résultats correspondant à des travaux publiés dans des revues scientifiques entre 1991 et 2018 (Web of Sciences, août 2018). Les publications étudiées par la suite concernent la période 2000 à 2017. Les données électrochimiques des 80 publications ont été traitées et comparées afin d'évaluer les performances de chaque matériau. Le but principal est de confirmer l'intérêt de l'utilisation d'électrode composite à base de Ni(OH)₂ ou NiO comme électrode positive dans les supercondensateurs hybrides tout en mettant en évidence les stratégies les plus prometteuses. Les observations et conclusions qui vont suivre pourront servir de prérequis pour le dimensionnement de nouvelles électrodes positives pour de tels systèmes.

2.2.1. Différents matériaux étudiés et leurs caractéristiques

Les études sélectionnées traitent de matériaux composites combinant du carbone avec l'hydroxyde ou l'oxyde de nickel. Le carbone utilisé se présente sous différentes sources : nanotubes, carbone poreux, graphène, oxyde de graphène (réduit ou non), tissu de carbone ou encore carbone activé. Seulement 3 articles ne faisaient pas référence à ce type de composite, mais plutôt à une électrode nano-structurée de NiO. Pour deux tiers des matériaux analysés, le composite a été étudié directement comme électrode de travail et pour le reste des électrodes classiques ont été réalisées

(encre ou pâte combinant composite/noir de carbone conducteur électronique/liant polymère). Le principal collecteur de courant utilisé dans la mise en forme de telles électrodes est le nickel (60 % des études), sous formes diverses (mousse, grille, plaque). Avant d'aller plus loin dans la comparaison des performances de ces différents matériaux il est important de noter que l'utilisation d'additifs carbonés dans la mise en forme de l'électrode questionne déjà l'intérêt du carbone dans de tels composites. En effet, on pourrait s'attendre à ce que le carbone contenu dans le composite soit suffisant pour assurer une bonne conduction électronique et permettre de s'affranchir de tout additif complémentaire, augmentant ainsi la proportion de matériau actif au sein de l'électrode. Il serait donc intéressant de connaître la performance de tels composites sans ajout de conducteur électronique pour évaluer l'apport du carbone.

Sur la totalité des publications étudiées, les capacités ont été recalculées grâce aux voltammétries cycliques et aux cyclages galvanostatiques. En effet, dans la plupart des articles les électrodes carbonées à base d'hydroxyde ou d'oxyde de nickel sont présentées à tort comme étant des matériaux pseudocapacitifs, leurs capacités sont alors exprimées en $F.g^{-1}$. La **Figure I.11** montre la signature électrochimique d'une électrode $Ni(OH)_2$ cyclée en milieu alcalin. On peut y voir les pics redox caractéristiques d'une électrode de batterie et donc d'un processus faradique. Pour ce type de comportement électrochimique il n'est en aucun cas possible de parler de matériaux pseudocapacitifs [32]. Il est donc nécessaire d'exprimer la capacité de ces électrodes en $C.g^{-1}$. Par souci de comparaison, ces capacités (en $C.g^{-1}$) ont été rapportées aux capacités théoriques du $Ni(OH)_2$ ($1\ 041\ C.g^{-1}$) et du NiO ($1\ 292\ C.g^{-1}$) afin d'exprimer une capacité relative.

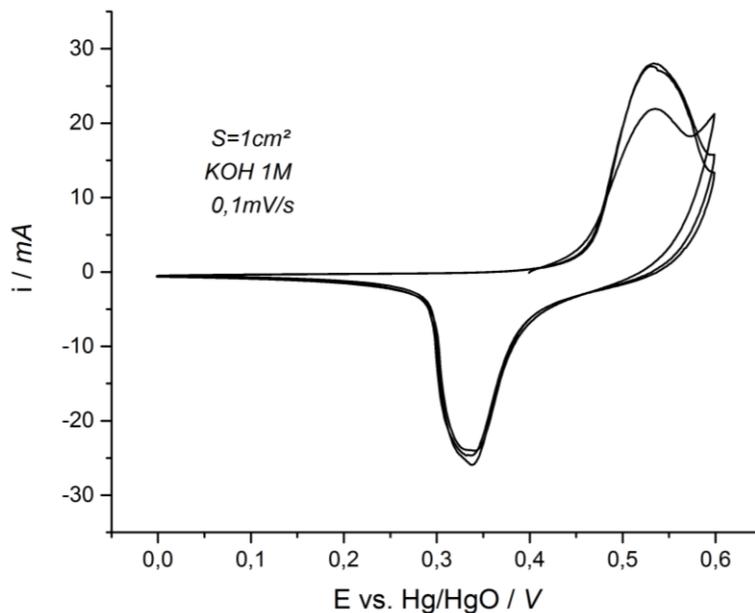


Figure I.9: Signature électrochimique typique des électrodes $Ni(OH)_2$ cyclées à $0,1\ mV.s^{-1}$ dans un électrolyte alcalin.

La **Figure I.12** montre la distribution des capacités relatives de ces différents matériaux. Pour 6 publications, il n'a pas été possible de recalculer la capacité par manque d'informations (masse de matériau actif en g.cm^{-2} , taille de l'électrode, composition de l'électrode, etc.), elles ne sont donc pas représentées sur cette figure. Deux choses sont importantes à retenir de cette distribution :

- plus de la moitié des matériaux étudiés ne présentent pas de capacité supérieure à 50 % de la valeur théorique. C'est une première information qui suggère que tous les matériaux nano-structurés ne permettent pas d'atteindre de grandes capacités pour des vitesses de cyclage correspondant à celles utilisées dans les supercondensateurs ;
- 7 articles expriment une capacité supérieure à la valeur théorique du matériau (NiO ou Ni(OH)_2) pur, ce qui est bien évidemment peu probable puisque cela supposerait que l'oxydation du Ni^{II} implique plus d'un électron, soit un état d'oxydation supérieur à 3 pour le nickel. Cela suggère que des réactions parasites ne doivent pas avoir été prises en compte par les auteurs.

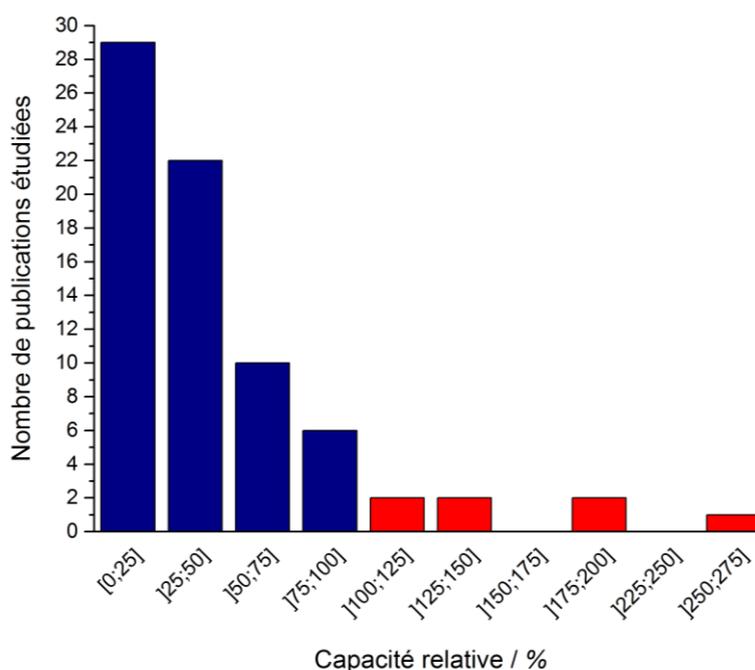


Figure I.10: Distribution de la capacité relative des 80 matériaux à base de Ni(OH)_2 ou NiO étudiés à partir de la littérature.

2.2.2. Comparaison des performances des différentes électrodes

Afin de comparer les performances des différents matériaux, les capacités relatives ont été rapportées aux masses de matériaux actifs par centimètre carré d'électrode étudiée ainsi qu'aux vitesses de décharge. La masse de matériau actif pour une surface d'électrode donnée est définie comme le *loading* en anglais. Le mot français approprié pour définir cette notion est grammage, ce mot est peu usité c'est pourquoi nous utiliserons le mot *loading* dans le reste du manuscrit.

Les vitesses de décharge sont des éléments essentiels pour avoir un bon aperçu des capacités pouvant être atteintes pour une application en tant qu'électrode de supercondensateur. En effet, comme explicité précédemment, il est important de dimensionner des électrodes positives faradiques qui peuvent cycler à des vitesses importantes afin de compromettre le moins possible la puissance affichée par les supercondensateurs classiques.

Le *loading* est également un paramètre important. L'énergie spécifique calculée à partir d'une électrode testée seule n'est souvent pas représentative de la performance d'un système complet utilisant cette même électrode. Ainsi, il est plus intéressant d'extrapoler l'énergie spécifique ou la puissance spécifique d'une cellule commerciale à partir des caractéristiques d'une électrode seule. Pour ce faire, un facteur de 3 est fréquemment utilisé car le matériau actif compte pour environ 33 % de la masse finale de la cellule (le reste comprenant les collecteurs de courant, l'électrolyte, le packaging, etc) [16]. Ainsi, une électrode présentant une énergie spécifique de 20 Wh par gramme de matériau actif peut permettre la conception d'un système complet d'une énergie spécifique de 7 Wh.g⁻¹ (masse de la cellule complète). Comme l'expliquent Gogotsi et Simon, cette extrapolation n'est possible que si les dimensions de l'électrode seule sont proches de celles d'une électrode commerciale (100 à 200 µm d'épaisseur et un *loading* supérieur à 10 mg.cm⁻²)[33]. En effet, si l'on prend l'exemple d'une électrode 10 fois plus fine (10 µm) dont l'énergie spécifique est estimée à 5 Wh.kg⁻¹ (masse de matériau actif). La densité d'énergie gravimétrique de cette même électrode d'une épaisseur de 200 µm sera d'environ 1,5 Wh.kg⁻¹ (masse de matériau actif), soit une division par un facteur 3 à 4. Ainsi pour comparer de façon complète les électrodes entre elles, il est important d'indiquer leur *loading* respectif. Malheureusement seulement 53 % des publications étudiées indiquaient ce paramètre pour leurs électrodes, le reste affichant un *loading* médian de 2 mg.cm⁻² (minimum 0,008 mg.cm⁻² et maximum 12 mg.cm⁻²). Ces valeurs étant faibles comparées à la recommandation de 10 mg.cm⁻², les valeurs importantes d'énergie spécifique reportées pour des cellules complètes sont donc faussées.

La **Figure I.13** compare les 42 matériaux présentant un *loading* pour différents temps de décharge et donc différentes capacités relatives. Le temps de décharge maximum a été volontairement restreint à 1 000 secondes (17 minutes). Ces électrodes sont censées être utilisées comme électrode positive dans un supercondensateur hybride et donc pouvoir cycler rapidement. Chaque barre a une couleur qui réfère à sa capacité relative : bleue en-dessous de 50 %, verte entre 50 et 100 % et rouge au-dessus de 100 % de la capacité théorique. Comme expliqué précédemment, il ne devrait y avoir aucune capacité au-dessus de la valeur théorique, c'est-à-dire aucune capacité supérieure à 100 %. Cette surestimation de la capacité peut venir d'imprécisions lors de la mesure de la masse de matériau actif dans l'électrode ou encore de la non prise en compte de réactions parasites. Une réaction parasite

typique de ce type d'électrode est, par exemple, l'oxydation du collecteur de courant en nickel lorsqu'une trop grande surface de celui-ci est exposée à l'électrolyte alcalin.

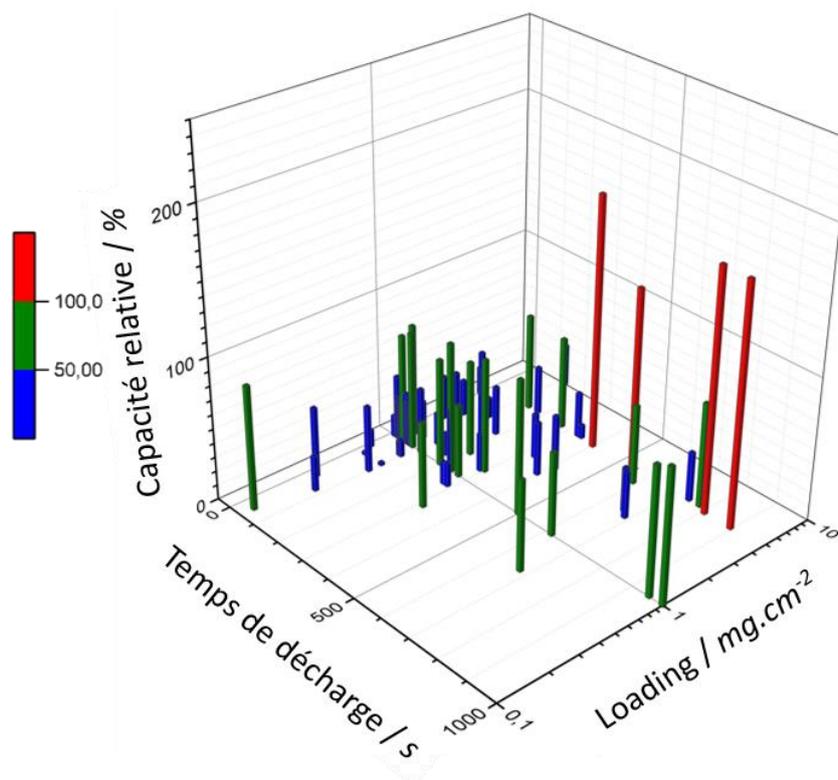


Figure I.11: Histogramme en 3D des performances de 42 matériaux, comparant leur capacité relative, leur temps de décharge et loading.

La **Figure I.14** montre que la majorité des points est centrée autour de 1 mg.cm^{-2} , ce qui est encore une fois un *loading* faible pour extrapoler de façon raisonnable des performances à l'échelle d'un système complet. A l'inverse, les temps de décharge pour la plupart des électrodes (300 s ou moins) sont tout à fait appropriés pour une application supercondensateur. Ces deux observations sont à relier ensemble. En effet, des faibles *loading* suggèrent de faibles épaisseurs d'électrode et donc de matériau actif. Ceci permet de réduire les chemins de diffusion nécessaires aux réactions redox et donc d'atteindre des vitesses de cyclage plus élevées. La capacité de ces électrodes, quant à elle, n'excède que très rarement 50 % de la valeur théorique.

Les matériaux qui réussissent à maintenir des capacités relatives supérieures à 50 % ainsi que des *loading* raisonnables sont des composites carbonés pour lesquels la phase à base d'oxyde ou d'hydroxyde de nickel est de taille nanométrique [34–37]. Il semble que l'apport de conductivité électronique fournie par le carbone ainsi que la taille réduite des particules de Ni(OH)_2 améliorent ensemble la cinétique des réactions faradiques.

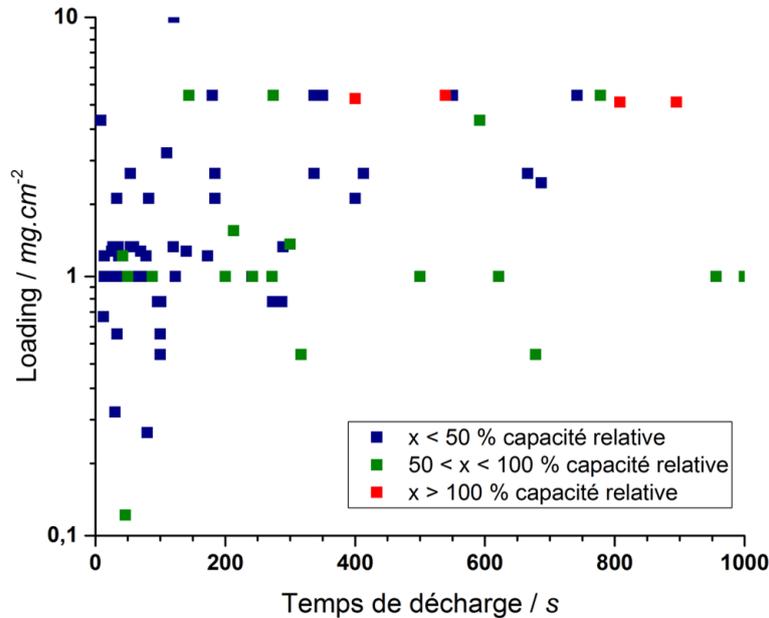


Figure I.12: Répartition des performances des 42 matériaux dans un plan 2D avec le temps de décharge en abscisse et le loading en ordonnée.

Nous avons vérifié cela expérimentalement en comparant une électrode composite noir de carbone: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec une électrode commerciale de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pur fritté (**Figure I.15**). Notre composite a été obtenu par co-précipitation [38–40] et l'électrode a été mise en forme de sorte à présenter un *loading* de 10 mg.cm^{-2} ainsi qu'une surface d'environ 1 cm^2 [31]. Les pics redox présents sur tous les voltammogrammes à $1, 10$ et 100 mV.s^{-1} ne sont pas bien définis comme c'est le cas pour la **Figure I.11**. Cela suggère que pour des vitesses de cyclage supérieures à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ il est difficile de cycliser le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puisque les réactions redox n'ont pas suffisamment de temps pour se faire. L'allure du voltammogramme du composite met toutefois en évidence le pic de réduction de façon nette tandis que le pic d'oxydation est masqué par la réaction de dégagement d'oxygène. La contribution du carbone dans le composite est ainsi notable pour toutes les vitesses de cyclage présentées (de 1 à 100 mV.s^{-1}), puisque les capacités de l'électrode composite sont plus élevées. Par exemple à 1 mV.s^{-1} (*i.e.* un temps de décharge de 10 min) la capacité de l'électrode commerciale de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est de 223 C.g^{-1} (22 % de la capacité théorique) tandis que celle de l'électrode composite est de 620 C.g^{-1} (59 % de la capacité théorique). Le matériau composite rend possible une meilleure conductivité électronique, le carbone joue alors le rôle « d'autoroute électronique » pour les électrons échangés pendant les réactions redox. De plus, la capacité mesurée est plus élevée que la capacité maximale d'un carbone activé cyclé dans un électrolyte concentré en KOH (environ 200 C.g^{-1} [41]) qui représente quasiment 20 % de la capacité théorique du $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

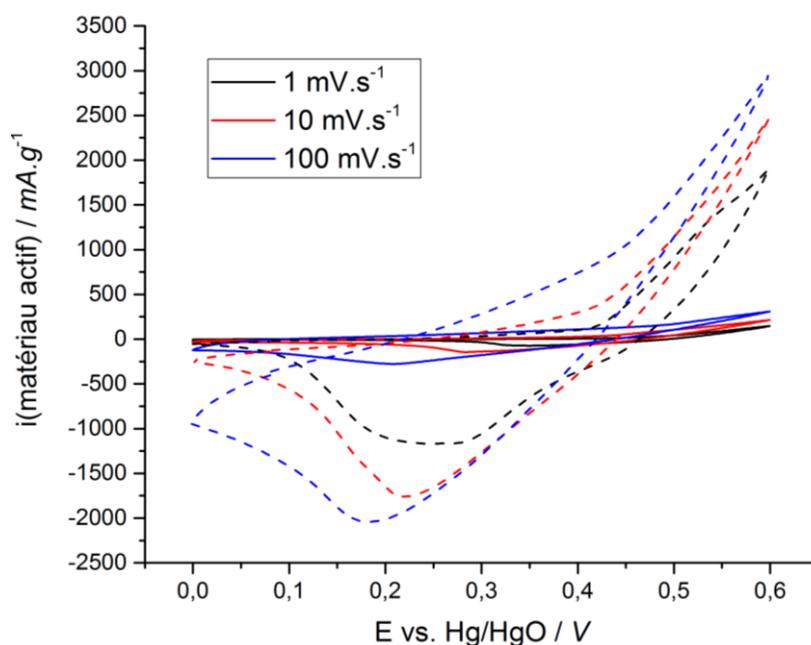


Figure 1.13: Voltammogrammes d'une électrode commerciale de Ni(OH)_2 (lignes pleines) et d'une électrode composite noir de carbone: Ni(OH)_2 (lignes pointillées) pour différentes vitesses de cyclages dans un électrolyte KOH 1M.

L'étude de la littérature ainsi que nos propres expériences montrent que les capacités des électrodes composites carbone: Ni(OH)_2 ou carbone: NiO peuvent être intéressantes (entre 50 % et 100 % de la capacité théorique) même lorsque celles-ci sont cyclées à grandes vitesses de balayage (décharge en 300 secondes). Il y a donc bien un intérêt à synthétiser des composites carbone: Ni(OH)_2 ou carbone: NiO , d'un point de vue de la vitesse de cyclage et de la capacité. Le carbone mélangé dans un matériau composite permet une augmentation de la conduction électronique du matériau et donc une augmentation de la puissance spécifique puisqu'un transport efficace et rapide des électrons au sein de l'électrode rend possible les réactions redox à des vitesses de cyclage plus élevées. Les performances de telles électrodes sont-elles aussi intéressantes lorsque le système est chargé et déchargé sur un grand nombre de cycles ?

2.2.3. Cyclabilité et durée de vie

Si l'on se base sur une moyenne de 3 à 4 cycles complets par jour pour une durée de vie de 10 ans, ces systèmes doivent pouvoir être performants sur au moins 11 000 cycles. La cyclabilité est donc un paramètre clé dans l'étude d'électrode de supercondensateur hybride. Si l'on se réfère aux 42 publications présentant un *loading*, 75 % d'entre elles ont étudié ce paramètre. Le nombre de cycles est très différent d'un article à l'autre, allant de 500 [42] à 30 000 cycles [43], mais la plupart des articles présentent 1 000 à 2 000 cycles.

La comparaison entre les différents matériaux a été difficile puisque les tests de cyclabilité ont été réalisés pour de très différentes densités de courant (de 1 à 28,6 A.g⁻¹). A titre d'exemple, la **Figure I.16** montre l'évolution de la capacité relative de 3 matériaux pour une densité de courant de 10 A.g⁻¹ [36,44,45]. Ces matériaux montrent une capacité relative élevée (supérieure à 50 %) et stable jusqu'à 2 000 cycles de charge/décharge d'une durée comprise entre 40 et 70 secondes.

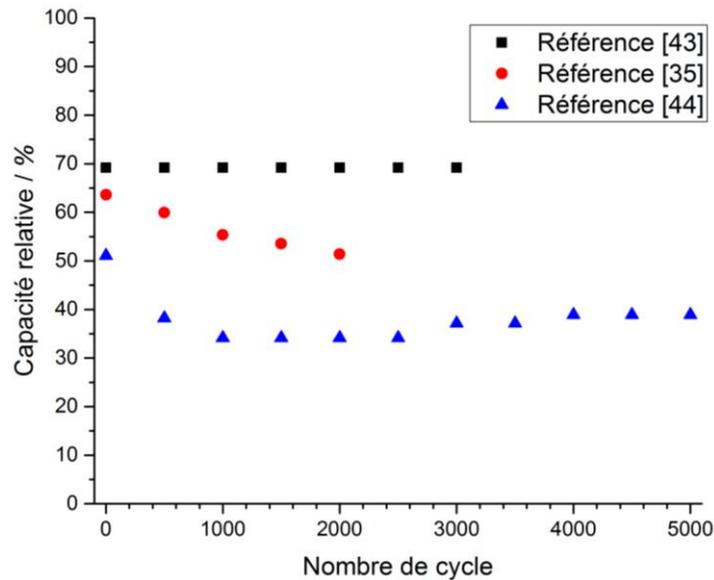


Figure I.14 : Evolution de la capacité relative de 3 différents matériaux au cours du cyclage à 10 A.g⁻¹ [35,43,44].

Pour conclure, les composites à base de Ni(OH)₂ ou NiO semblent intéressants pour servir d'électrode positive dans des dispositifs hybrides. La nanostructuration des matériaux faradiques couplée au carbone contenu dans les composites permet de maintenir des capacités intéressantes tout en cyclant les électrodes sur un plus grand nombre de cycle et plus rapidement. L'augmentation de la surface de contact entre le matériau faradique et l'électrolyte pour réduire les chemins de diffusion ainsi que la conduction électronique apportée par les matériaux carbonés semblent être des éléments clés dans le dimensionnement d'électrodes de batterie optimisées. Cependant, sur les 80 étudiés, peu de matériaux composites possèdent toutes les caractéristiques pour la mise en œuvre de ces électrodes dans un supercondensateur hybride plus performant. En effet, trop peu d'études utilisent des *loading* qui permettent de rendre compte de performances réelles à l'échelle d'une électrode commerciale. Il est donc primordial de tester ce type de matériaux sur une plage de 10 000 cycles avec des vitesses de charge/décharge compatibles avec l'utilisation de systèmes hybrides complets.

La nano-structuration et l'hybridation au sein même des électrodes, avec du carbone notamment, rend possible l'adaptation à façon des électrodes positives. Les systèmes hybrides, comme les systèmes carbone activé//Ni(OH)₂:C, permettent ainsi de favoriser l'énergie ou la puissance en dimensionnant de façon rigoureuse les électrodes qui les constituent. Toutefois, ces systèmes

restent limités par l'électrode négative, qui ne fait l'objet que de très peu de recherche dans le but d'optimiser ses performances.

3. Bi-matériaux et hybridation interne : stratégie de thèse

3.1. Cahier des charges EDF

La création de nouveaux systèmes hybrides étant capables de stocker l'énergie en quelques minutes mais également de faire face à des pics de puissance ouvre des perspectives très intéressantes pour la société EDF dans plusieurs domaines, par exemple :

- les réseaux électriques qui ont besoin d'un stockage tampon pour le réglage de fréquence et le lissage de pointe ;
- les énergies intermittentes qui ont également besoin d'un stockage tampon en cas de déséquilibre production/consommation ;
- les situations d'urgence, pour assurer une continuité de fourniture d'électricité aux fonctions vitales en cas de coupure le temps de démarrer un groupe électrogène ou autre moyen de production ;
- la mobilité électrique, les bus biberons capables de charger suffisamment d'énergie à chaque arrêt pour aller jusqu'au prochain, les trams pour assurer la continuité d'électricité entre deux portions d'alimentation au sol ou caténaire, les bateaux navettes électriques, etc.

Ces produits innovants devraient ainsi être capables d'allier une fonction « énergie » à une fonction « puissance » pour répondre aux caractéristiques nécessaires à leurs utilisations dans les domaines précités. Le respect des exigences environnementales existantes et futures, imposent à ce que le développement de ce genre de système de stockage se fasse en utilisant des électrolytes aqueux et des matériaux si possible abondants et peu onéreux. Le cahier des charges d'un système pouvant répondre à ce type de besoin est donc le suivant :

- utilisation d'un électrolyte aqueux pour la sécurité et l'environnement ;
- utilisation de matériaux bon marché et abondants ;
- cyclabilité de 10 000 cycles de charge/décharge ;
- énergie spécifique de la cellule de 30 Wh.kg^{-1} ;
- capacité à endurer des pics de puissance.

L'hybridation des supercondensateurs telle qu'elle a été décrite dans la partie 2, ne peut remplir les conditions attendues par le cahier des charges. En effet, nous avons vu que les supercondensateurs hybrides combinant une électrode négative de carbone activé et une électrode de batterie en milieu aqueux permettent d'atteindre des énergies spécifiques de l'ordre de la dizaine

de Wh.kg⁻¹ mais restent limités par la capacité de l'électrode capacitive. De la même façon, ces dispositifs sont limités en puissance et en durée de vie par l'électrode faradique, malgré des pistes envisagées pour l'amélioration de cette électrode.

3.2. Bi-matériaux et hybridation interne

Kötz évoque l'hybridation interne en parallèle (HIP), qu'il oppose à l'hybridation interne en série des supercondensateurs hybrides classiques [46]. Il s'agit une hybridation au sein même du matériau d'électrode, *via* la synthèse et le développement de bi-matériaux assemblant des matériaux faradiques et capacitifs. Cette configuration a été peu étudiée contrairement à sa forme externe consistant à assembler en parallèle une batterie et un supercondensateur. L'hybridation externe parallèle permet en théorie la performance en puissance par le supercondensateur et celle en énergie par la batterie [47]. Cependant, les différences de processus électrochimiques mis en jeu dans ces deux dispositifs conduisent à des tensions de cellule très différentes, ce qui limite l'utilisation de telles connexions qui deviennent difficiles à dimensionner. Par exemple, une batterie lithium-ion classique est cyclée entre 4,2 et 3 V tandis qu'un supercondensateur électrochimique l'est entre 2,7 et 1,35 V [48]. Ce problème de tension est résolu de façon intrinsèque lors de la combinaison interne à l'échelle d'une électrode, ou d'un matériau composite, des processus faradique et capacitif (hybridation interne parallèle). En effet, l'étude des compatibilités électrochimiques et des fenêtres de stabilité en potentiel est réalisée dès la conception de ce nouveau type de matériaux. Les bi-matériaux se présentent sous différentes formes : mélange mécanique, assemblage de deux plaques pour former une électrode, etc (**Figure I.17**). Les configurations permettant de tirer un meilleur parti de l'hybridation sont celles qui mélangent intimement les deux constituants (**Figure I.17 – c et d**), car le matériau faradique peut directement bénéficier de la meilleure conduction électronique du matériau capacitif. Le matériau capacitif, qui est généralement constitué de carbone activé, est beaucoup moins dense et plus poreux que celui de batterie, ceci favorisant le contact voire l'encapsulation des deux matériaux.

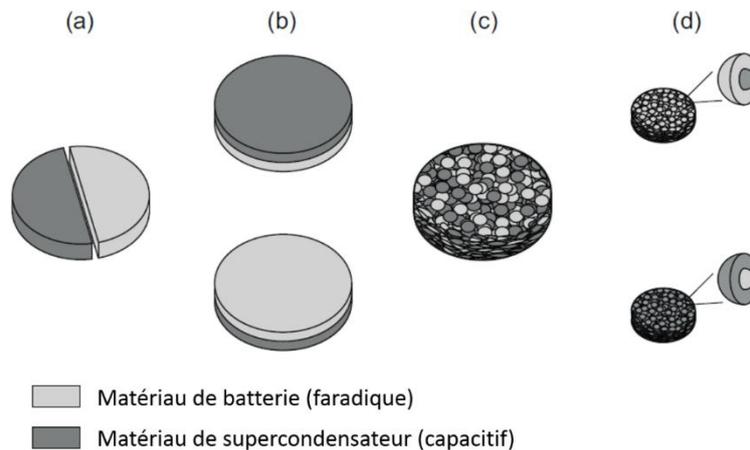


Figure 1.15 : Représentation schématique de différentes électrodes combinant un matériau faradique de type batterie (gris clair) et un matériau capacitif de type EDLC (gris foncé), adaptée de Kötz et Cericola [46]. Ces différents bi-matériaux sont utilisés comme électrodes de supercondensateurs hybrides.

Ces matériaux hybrides peuvent être utilisés pour chaque électrode d'un système complet ou bien en complément d'une électrode déjà existante. C'est le cas par exemple de l'Ultrabattery® de Furukawa Battery, qui est présentée comme étant la combinaison d'une batterie plomb-acide et d'un supercondensateur hybride [49]. L'électrode positive est constituée d'oxyde de plomb PbO_2 tandis que l'électrode négative est constituée de deux plaques : l'une de carbone activé et l'autre de plomb métallique (**Figure 1.18**). Le carbone sert d'électrode tampon pour éviter à l'électrode négative de batterie d'être exposée à des courants trop importants, cela permet d'augmenter de façon significative la durée de vie du système par rapport à une batterie plomb-acide classique. De plus, l'ensemble présente une énergie spécifique de 30 Wh.kg^{-1} équivalente aux systèmes plomb-acide classiques tout en affichant une puissance spécifique bien meilleure. L'effet de l'ajout de carbone a été également étudié par Du Pasquier *et al.* [50] sur une électrode positive utilisée dans les batteries lithium-ion. Le matériau actif $LiCoO_2$ est combiné avec 5 à 20 % massique de carbone activé dans l'électrode positive. Cette addition a pour effet d'améliorer la vitesse de cyclage tout en maintenant une énergie spécifique de 40 Wh.kg^{-1} .

Ces deux exemples réfèrent à des batteries de puissance qui cherchent à atteindre des vitesses de cyclage élevées (décharge complète en 14 secondes) tout en maintenant une grande énergie spécifique, sans trop s'intéresser à la puissance des systèmes. Notre objectif est plutôt l'obtention d'un « supercondensateur d'énergie » présentant une énergie spécifique intéressante (30 Wh.kg^{-1}) tout en étant capable d'endurer des pics de puissances et ce sur 10 000 cycles.

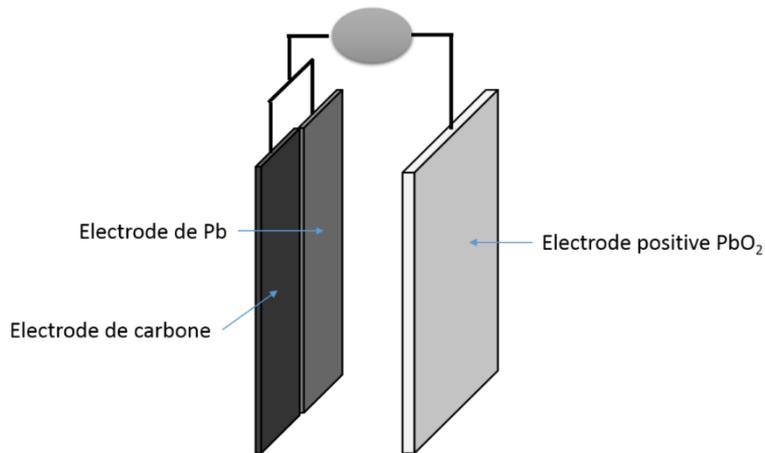


Figure I.16 : Configuration schématique de l'Ultrabattery®, d'après le brevet [49].

L'intérêt des bi-matériaux comme électrode de supercondensateur pour des applications requérant des pics de puissance a été étudié et expliqué par Cericola *et al.* [51]. Le carbone activé a été cette fois-ci combiné au LiMn_2O_4 (matériau usuellement utilisé dans les batteries au lithium). Les caractéristiques électrochimiques de l'électrode ont été étudiées par le biais d'une cellule construite spécialement pour rendre compte des courants provenant du matériau faradique ou capacitif. Pour ce faire, l'étude a été réalisée sur une électrode bi-matériaux telle que schématisée sur la **Figure I.17 – a**. Deux régimes de charges distincts ont été appliqués : charge continue ou pic de décharge. Lors de la charge continue le ratio massique entre les deux matériaux détermine la capacité spécifique (C.g^{-1}) de l'ensemble de l'électrode, il convient alors de choisir judicieusement ce ratio en fonction de l'application visée. *A contrario*, lorsque l'électrode est chargée et qu'une décharge rapide (25 C) lui est appliquée pendant 2 s, il a été observé que la quasi-totalité du courant délivré provient du matériau capacitif. C'est le carbone activé qui endure le pic de puissance protégeant ainsi le matériau de batterie. Après ce pic de décharge, aucun courant n'est plus appliqué à l'électrode cependant l'expérience montre qu'un courant circule entre le matériau faradique et le matériau capacitif. En effet, les deux éléments se trouvant à des états de charge différents, le système tend vers un nouvel équilibre en déchargeant un peu le matériau de batterie pour recharger de façon équivalente le matériau capacitif. Ceci est également vrai pour une électrode bi-matériaux dans laquelle les deux phases sont mélangées de façon intime, cette tendance y serait même accentuée au vu de la proximité entre les matériaux permettant à l'électrode de récupérer plus vite après un tel pic de décharge.

Ces observations montrent de façon claire que les électrodes bi-matériaux présentent un intérêt fort pour des systèmes hybrides devant faire face à des pics de puissance. Par exemple, ces électrodes bi-matériaux permettent d'augmenter significativement la capacité d'une électrode de carbone activé utilisée classiquement comme électrode négative, comme le montre l'étude de A. Le Comte [52]. Dans le cas d'un système C//Ni(OH)_2 , si l'on parvient à doubler la capacité de l'électrode négative de carbone en la remplaçant par une électrode bi-matériaux il serait possible de doubler la

capacité totale du système. Il est envisageable d'aller plus loin et d'avoir des capacités équivalentes pour l'électrode positive et l'électrode négative. Les électrodes bi-matériaux utilisées en négative et en positive pourraient alors permettre de concevoir un système présentant une énergie spécifique de quelques dizaines de Wh.kg^{-1} ainsi qu'une durée de vie d'une dizaine de millier de cycles grâce à la protection fournie par le carbone activé capable d'endurer des pics de puissance.

3.3. Stratégie et objectifs de la thèse

Dans le but de concevoir de nouveaux supercondensateurs hybrides pouvant remplir les conditions décrites par le cahier des charges fixé par l'entreprise EDF R&D, cette thèse a pour objectif principal la synthèse et le dimensionnement de nouvelles électrodes. Les électrodes bi-matériaux semblent une voie d'étude pertinente pour répondre à cet objectif. En effet, la combinaison de deux électrodes bi-matériaux différentes en positive et en négative permettrait la fabrication d'un nouveau genre de supercondensateur hybride tel que décrit par la **Figure I.19**. Pour l'électrode négative (en bleu), l'insertion de matériau faradique dans l'électrode *via* la conception d'une électrode bi-matériaux entraîne l'apparition de vagues d'oxydation et de réduction sur le voltammogramme de l'électrode de carbone activé augmentant ainsi la capacité de l'électrode. Pour l'électrode positive (en rouge), la combinaison du matériau d'électrode faradique classique à du carbone activé entraîne l'apparition d'une enveloppe rectangulaire augmentant également la capacité de l'électrode. Parallèlement à cela, la présence de carbone activé dans l'électrode positive permet de protéger celle-ci en cas de pics de puissance, comme expliqué précédemment.

Au vu du peu d'études réalisées sur les électrodes négatives de ces systèmes hybrides, les travaux se sont concentrés sur la recherche de matériaux électroactifs dans une gamme de potentiel compatible avec le carbone activé en milieu aqueux. Le potentiel redox de ces matériaux de type batterie doit ainsi être idéalement centré autour de $-0,5 \text{ V vs ECS}$.

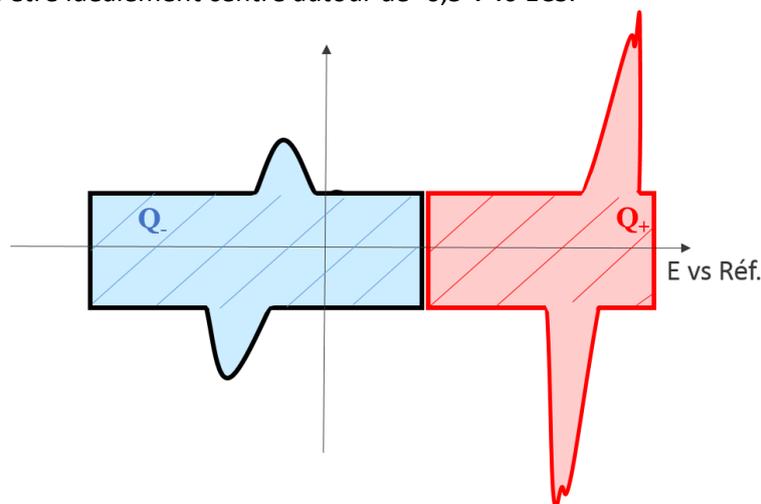


Figure I.17: Représentation schématique des voltammogrammes des électrodes positives et négatives d'un supercondensateur hybride utilisant des bi-matériaux.

Ces matériaux électroactifs stockant les charges *via* des processus faradiques ont été choisis de façon à maximiser la capacité des électrodes négatives. Les réactions d'oxydoréduction échangeant un grand nombre d'électrons ont alors été privilégiées. La synthèse de ces bi-matériaux, quant à elle, doit permettre le mélange intime des espèces dans des conditions apparentées à de la chimie douce (basses températures, pas d'utilisation de solvant organique, etc). Dans ce contexte, la co-précipitation dans un milieu carboné semble être la méthode la plus appropriée et sera donc le mode de synthèse privilégié.

4. Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre, les notions nécessaires à la compréhension des processus de stockage de charge ainsi que la définition des objectifs et stratégie de thèse ont été abordés. L'intérêt de la conception de nouvelles électrodes pour, à terme, permettre le dimensionnement de supercondensateurs hybrides stockant l'énergie en quelques minutes et pouvant répondre à des appels de puissance a été démontré.

Les chapitres suivants détailleront les recherches exploratoires menées dans le but de concevoir de nouveaux bi-matériaux. Ces différents bi-matériaux seront utilisés comme électrodes négatives en essayant de répondre au cahier des charges fixé précédemment. Dans un premier temps, l'oxyde de cuivre Cu_2O sera combiné avec différents matériaux carbonés de façon à associer l'apport capacitif de ces derniers à la capacité faradique liée au couple Cu^I/Cu^0 . Ensuite, l'immobilisation de molécules électroactives, comme l'antraquinone, dans des hydroxydes doubles lamellaires sera considérée. L'intérêt principal de cette approche est de dissocier la matrice de la fonction électroactive et donc d'espérer des matériaux plus stables électrochimiquement. Une fois cette immobilisation optimisée, une électrode bi-matériaux sera réalisée à partir de carbone activé. Enfin, l'étude et le développement d'autres électrodes combinant un matériau faradique et un matériau capacitif seront évoqués à travers le dépôt de film mince de nitrure de vanadium sur une électrode de carbone activé ou encore l'encapsulation de molécules électroactives dans des structures *Metal Organic Frameworks* (MOF).

Références – Chapitre I

1. Bart, J.-B.; Bénédicte, E.; Brincourt, T.; Brisse, A.; Cagnac, A.; Delile, G.; Hinchliffe, T.; Jeandel, E.; Lancel, G.; Lefebvre, T.; Loevenbruck, P.; Nebrassov, A.; Pastor, E.; Penneau, J.-F.; Radvanyi, E.; Soler, R.; Stevens, P.; Torcheux, L. *Le stockage de l'électricité, un défi pour la transition énergétique*, Lavoisier. 2017.
2. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854, DOI:10.1038/nmat2297.
3. Christen, T.; Carlen, M.W. Theory of Ragone plots *J. Power Sources* **2000**, *91*, 210–216, DOI:10.1016/S0378-7753(00)00474-2.
4. Helmholtz, H. Studien über elektrische Grenzschichten *Ann. der Phys. und Chemie* **1879**, *243*, 337–382, DOI:10.1002/andp.18792430702.
5. Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte *J. Phys. Théorique et Appliquée* **1910**, *9*, 457–468, DOI:10.1051/jphystap:019100090045700.
6. Chapman, D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity *Philos. Mag. Ser. 6* **1913**, *25*, 475–481, DOI:10.1080/14786440408634187.
7. Stern, O. ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT *Zeitschrift für Electrochemie und Angew. Phys. Chemie* **1924**, *30*, 508–516, DOI:10.002/bbpc.192400182.
8. Grahame, D.C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441–501, DOI:10.1021/cr60130a002.
9. Simon, P.; Brousse, T.; Favier, F. *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017.
10. Conway, B.E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *49*, 331–452, DOI:10.1016/0079-6816(95)00040-6.
11. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171–A2181, DOI:10.1149/1.2352197.
12. Conway, B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, 1999.
13. Goubard-Bretesché, N.; Crosnier, O.; Payen, C.; Favier, F.; Brousse, T. Nanocrystalline FeWO₄ as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte *Electrochem. Commun.* **2015**, *57*, 61–64, DOI:10.1016/j.elecom.2015.05.007.
14. Liu, T.-C.; Pell, W.G.; Conway, B.E.; Roberson, S.L. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors comparison with ruthenium oxide *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1882–1888, DOI:10.1149/1.1838571.
15. Choi, D.; Blomgren, G.E.; Kumta, P.N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1178–1182, DOI:10.1002/adma.200502471.
16. Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2219–2251, DOI:10.1002/adma.201304137.
17. Tsai, W.Y.; Lin, R.; Murali, S.; Zhang, L.L.; McDonough, J.K.; Ruoff, S.; Taberna, P.L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from -50 to 80°C *Nano Energy* **2013**, *2*, 403–411, DOI:10.1016/j.nanoen.2012.11.006.

18. Lannelongue, P.; Bouchal, R.; Mourad, E.; Bodin, C.; Olarte, M.; le Vot, S.; Favier, F.; Fontaine, O. "Water-in-Salt" for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A657–A663, DOI:10.1149/2.0951803jes.
19. Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P.L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer *Science* **2006**, *313*, 1760–1763, DOI:10.1126/science.1132195.
20. Amatucci, G.G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A930–A939, DOI:10.1149/1.1383553.
21. Le Comte, A.; Brousse, T.; Bélanger, D. New generation of hybrid carbon/Ni(OH)₂ electrochemical capacitor using functionalized carbon electrode *J. Power Sources* **2016**, *326*, 702–710, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.03.065.
22. Hong, M.S.; Lee, S.H.; Kim, S.W. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor *Electrochem. Solid St.* **2002**, *5*, A227, DOI:10.1149/1.1506463.
23. Yu, N.; Gao, L.; Zhao, S.; Wang, Z. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3835–3841, DOI:10.1016/j.electacta.2009.01.086.
24. Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, E.; Béguin, F. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 567–573, DOI:10.1007/s00339-005-3397-8.
25. Varakin, I.N.; Stepanov, A.B.; Menukhov, V.V. Capacitor with a double electrical layer, WO97/07518, 1997.
26. Pell, W.G.; Conway, B.E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes *J. Power Sources* **2004**, *136*, 334–345, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.03.021.
27. Frackowiak, E.; Béguin, F. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. Wiley-VCH, 2013.
28. Tierney, T.K.; Averill, R.G.; Swiecki, A.J. Cell assembly and casing assembly for power storage device, WO2007/050466, 2007.
29. Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J.F.; Figlarz, M.; Fievet, F.; Delmas, C.; Braconnier, J.J. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxydes and oxy-hydroxides *J. Power Sources* **1982**, *8*, 229–255, DOI:10.1016/0378-7753(82)80057-8.
30. Tessier, C.; Haumesser, P.H.; Bernard, P.; Delmas, C. The Structure of Ni(OH)₂: From the Ideal Material to the Electrochemically Active One *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2059–2067, DOI:10.1149/1.1391892.
31. Brisse, A.-L.; Stevens, P.; Toussaint, G.; Crosnier, O.; Brousse, T. Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices *Materials* **2018**, *11*, 1178, DOI:10.3390/ma11071178.
32. Brousse, T.; Belanger, D.; Long, J.W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5185–A5189, DOI:10.1149/2.0201505jes.
33. Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage *Science* **2011**, *334*, 917–918, DOI:10.1126/science.1213003.

34. Yan, J.; Fan, Z.; Sun, W.; Ning, G.; Wei, T.; Zhang, Q.; Zhang, R.; Zhi, L.; Wei, F. Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2632–2641, DOI:10.1002/adfm.201102839.
35. Bag, S.; Raj, C.R. Layered inorganic–organic hybrid material based on reduced graphene oxide and α -Ni(OH)₂ for high performance supercapacitor electrodes *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17848–17856, DOI:10.1039/C4TA02937B.
36. Fang, D.-L.; Chen, Z.-D.; Liu, X.; Wu, Z.-F.; Zheng, C.-H. Homogeneous growth of nano-sized β -Ni(OH)₂ on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors *Electrochim. Acta* **2012**, *81*, 321–329, DOI:10.1016/j.electacta.2012.07.047.
37. Wang, H.; Casalongue, H.S.; Liang, Y.; Dai, H. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7472–7477, DOI:10.1021/ja102267j.
38. Lee, J.Y.; Liang, K.; An, K.H.; Lee, Y.H. Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance *Rene* **2005**, *150*, 153–157, DOI:10.1016/j.synthmet.2005.01.016.
39. Wang, Y.; Yu, L.; Xia, Y. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A743–A748, DOI:10.1149/1.2171833.
40. Huang, Q.; Wang, X.; Li, J.; Dai, C.; Gamboa, S.; Sebastian, P.J. Nickel hydroxide/activated carbon composite electrodes for electrochemical capacitors *J. Power Sources* **2007**, *164*, 425–429, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.09.066.
41. Toupin, M.; Bélanger, D.; Hill, I.R.; Quinn, D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors *J. Power Sources* **2005**, *140*, 203–210, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.08.014.
42. Wu, M.; Gao, J.; Zhang, S.; Chen, A. Comparative studies of nickel oxide films on different substrates for electrochemical supercapacitors *J. Power Sources* **2006**, *159*, 365–369, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.04.013.
43. Guan, C.; Wang, Y.; Hu, Y.; Liu, J.; Ho, K.H.; Zhao, W.; Fan, Z.; Shen, Z.; Zhang, H.; Wang, J. Conformally deposited NiO on a hierarchical carbon support for high-power and durable asymmetric supercapacitors *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23283–23288, DOI:10.1039/C5TA06658A.
44. Chen, Y.; Zhang, Z.; Sui, Z.; Liu, Z.; Zhou, J.; Zhou, X. Ni(OH)₂ nanowires/graphite foam composite as an advanced supercapacitor electrode with improved cycle performance *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 12136–12145, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.05.104.
45. Cai, G.; Wang, X.; Cui, M.; Darmawan, P.; Wang, J.; Eh, A.L.-S.; Lee, P.S. Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles *Nano Energy* **2015**, *12*, 258–267, DOI:10.1016/j.nanoen.2014.12.031.
46. Cericola, D.; Kötz, R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 1–17, DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.151.
47. Cericola, D.; Ruch, P.W.; Kötz, R.; Novák, P.; Wokaun, A. Simulation of a supercapacitor/Li-ion battery hybrid for pulsed applications *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2731–2736, DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.10.104.
48. Kuperman, A.; Aharon, I. Battery–ultracapacitor hybrids for pulsed current loads: A review *Renew. Sust. Energy Rev.* **2011**, *15*, 981–992, DOI:10.1016/j.rser.2010.11.010.
49. Lam, L.; Tireu; Haigh, N., Peter; Phyland, C., G.; Rand, D., Anthony, James High Performance Energy Storage Devices, WO2005/027255.

50. Pasquier, A.D.; Plitz, I.; Gural, J.; Badway, F.; Amatucci, G.G. Power-ion battery: bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries *J. Power Sources* **2004**, *136*, 160–170, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.05.023.
51. Cericola, D.; Novák, P.; Wokaun, A.; Kötz, R. Segmented bi-material electrodes of activated carbon and LiMn₂O₄ for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1288–1293, DOI:10.1016/j.electacta.2010.10.016.
52. Le Comte, A. Greffage de molécules électroactives sur carbone pour les électrodes de supercondensateur hybride, Université de Nantes & Université du Québec à Montréal, *thèse de doctorat*, **2014**.

CHAPITRE II : ELECTRODE BI-MATERIAUX A BASE D'OXYDE DE CUIVRE

1. La cuprite, un oxyde métallique intéressant pour le stockage électrochimique

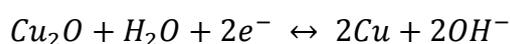
L'oxyde de cuivre I (Cu_2O), que l'on trouve sous la forme naturelle de cuprite, est utilisé depuis près d'un siècle comme semi-conducteur de type p notamment en tant que redresseur de tension pour des applications de puissance (1924). Des recherches ont également été consacrées à son utilisation en tant que cellule photovoltaïque (1920) [1]. Cependant, sa pauvre efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie électrique (1 à 2 %) a fait que le Cu_2O a été délaissé au profit d'un matériau à plus faible gap électronique et présentant de meilleurs rendements : le silicium.

Depuis quelques décennies, un regain d'intérêt est observé pour cet oxyde métallique. En effet, les matériaux utilisés dans l'électronique ainsi que dans le photovoltaïque sont souvent des éléments rares et donc coûteux. L'abondance des éléments contenus dans l'oxyde de cuivre ainsi que sa facilité de synthèse (co-précipitation, électrodéposition de films minces, synthèse céramique, etc) ont poussé la communauté scientifique à reconsidérer ce matériau [1].

Métaux	Cu	Mn	Ni	Li	Pb
Abondance massique dans la croûte terrestre (ppm)	60	1000	80	20	14
Prix en septembre 2018 (\$/tonne)	6 000	13 280	12 000	7 000	2 000

Tableau II.1: Comparaison de l'abondance et du coût de différents éléments atomiques.

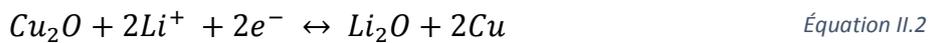
L'abondance des éléments constitutifs de cet oxyde, relativement bon marché, ainsi que sa capacité à être réduit en Cu métal ou oxydé en CuO en font un bon candidat pour des applications de stockage électrochimique de l'énergie. En effet, le cuivre est quasiment aussi abondant que le manganèse ou le lithium généralement utilisés comme base de matériau d'électrode de batterie (**Tableau II.1**). Son prix est également très compétitif par rapport aux matériaux retrouvés couramment comme électrode de supercondensateur (Mn, Li, Ni et Pb). De plus, la réduction du Cu_2O en Cu (**Équation II.1**) implique 2 électrons et conduit à une capacité théorique de 375 mAh.g^{-1} . Le potentiel standard de cette réaction est de $-0,36 \text{ V}$ vs ENH (soit $-0,50 \text{ V}$ vs Hg/HgO) ce qui fait de la cuprite un bon candidat pour des électrodes cyclant à un potentiel négatif. C'est pourquoi ce matériau a été étudié comme électrode dans les batteries lithium-ion ainsi que dans les dispositifs supercondensateurs hybrides en milieu aqueux.



Équation II.1

1.1. Cu₂O dans les batteries lithium-ion

La cuprite a été étudiée comme matériau d'électrode négative pour des technologies lithium-ion (près de 400 publications à ce jour). Les recherches sur les oxydes de métaux de transition M_xO_y (M= Co, Ni, Cu ou Fe) utilisés comme matériau d'électrode négative sont à l'origine de cet intérêt. En effet, ces matériaux ont la possibilité de réagir avec le lithium de façon réversible et présentent des capacités pouvant aller jusqu'à 700 mAh.g⁻¹ pendant 100 cycles [2]. Cette réaction ne se fait pas par intercalation classique du lithium mais par une réaction de conversion par formation/décomposition de LiO₂ de façon concomitante avec la réduction/l'oxydation du métal. Dans le cas du Cu₂O, la réaction peut s'écrire de la façon suivante (**Équation II.2**) :



La grande majorité des travaux portant sur l'utilisation du Cu₂O comme électrode négative pour batterie Li-ion a été réalisée avec des électrolytes organiques. Ces électrolytes, composés de LiPF₆ 1M dans du carbonate d'éthylène ou de diméthyle comme solvant, sont classiques pour l'utilisation de telles batteries. Grugeon *et al.* ont montré en 2001 que l'oxyde de cuivre I, utilisé comme électrode négative dans ces systèmes, pouvait afficher une capacité allant jusqu'à 400 mAh.g⁻¹ avec 100 % de rétention de capacité au bout de 70 cycles [3]. Bijani *et al.* ont réalisé une étude similaire sur des films minces de Cu₂O (300 nm à 1 µm) déposés sur des substrats de titane sans additifs conducteurs carbonés [4]. Les résultats montrent que la diminution de l'épaisseur de la couche de cuprite conduit à l'augmentation de la capacité. Une capacité de 350 mAh.g⁻¹ est ainsi atteinte avec un dépôt de 300 nm (pour un *loading* de 1,8.10⁻³ mg.cm⁻²). Ces deux exemples illustrent le fait que des capacités très intéressantes sont accessibles *via* des réactions réversibles aux électrodes à base d'oxyde de cuivre. Ces capacités (350 à 400 mAh.g⁻¹) sont légèrement meilleures que celles des électrodes négatives classiques des systèmes lithium-ion constituées de graphite (300 à 360 mAh.g⁻¹) [5] mais au détriment du potentiel moyen de réaction (1,5 V vs Li⁺/Li). Les électrodes d'oxyde de cuivre permettent également d'atteindre des capacités volumiques plus importantes du fait de la densité du matériau au moins 6 fois supérieure à celle du graphite.

Les électrodes négatives pour batteries lithium-ion à base de cuprite ont été synthétisées de façon très différente pour adapter la morphologie afin d'obtenir les meilleures performances. Différentes structures telles que des sphères creuses, des films minces sur structure 3D pour microbatterie, des particules de Cu₂O de formes variées, ont été obtenues par le biais d'électrodéposition, de synthèse hydrothermale, de synthèse polyol ou encore de réactions de précipitation [6–8].

1.2. Cu₂O comme électrode de supercondensateur

Beaucoup d'électrodes utilisées dans les technologies lithium-ion ont ensuite été étudiées comme électrodes potentielles pour des supercondensateurs hybrides [9,10]. Les études concernant l'utilisation du Cu₂O dans de tels systèmes sont cependant peu nombreuses (une trentaine de publications à ce jour). Elles ont été effectuées en électrolyte aqueux, principalement alcalin, contrairement à celles réalisées pour des électrodes négatives de batteries. La moitié d'entre elles utilisent la cuprite comme additif à des matériaux déjà utilisés comme électrode de supercondensateur (TiO₂, MnO₂, etc) afin d'en augmenter la capacité [11,12]. Il est difficile dans ces publications de différencier l'apport électrochimique du Cu₂O par rapport aux autres matériaux et donc d'évaluer l'intérêt de tels composites. Le reste de la littérature fait référence à des matériaux contenant du cuivre à différents degrés d'oxydation (Cu₂O, CuO ou Cu) [13,14] ou bien à des matériaux composites carbonés à base de Cu₂O [15,16].

Ces matériaux composites carbonés à base de Cu₂O ont attiré notre attention puisqu'ils étaient les plus à même de remplir les objectifs fixés par le cahier des charges défini dans le premier chapitre, tout en respectant la stratégie mise en place. En effet, ces matériaux carbonés peuvent être considérés comme des bi-matériaux. De plus, l'oxyde Cu₂O semble intéressant pour apporter une capacité supplémentaire avec des synthèses simples comme la précipitation et sans utiliser de matériaux trop coûteux. Les signatures électrochimiques de ces électrodes composites, reportées dans les publications de Dong *et al.* et de Zhang *et al.*, laissent à penser qu'il est possible de combiner le côté capacitif d'un matériau carboné avec celui faradique du Cu₂O [15,16]. Les capacités obtenues avec ces 2 matériaux sont très différentes, 27 et 115 mAh.g⁻¹ respectivement à 1 A.g⁻¹. Il est difficile d'émettre une hypothèse sur la cause de cet écart entre les capacités puisque les auteurs n'ont pas rassemblé toutes les données nécessaires à l'évaluation des performances de telles électrodes pour une utilisation en supercondensateur hybride : pas de cyclages longs, utilisation de faibles *loading* (2 mg.cm⁻²), une expression de la capacité en F.g⁻¹, etc.

1.3. Vers des électrodes bi-matériaux Cu₂O:carbone

La synthèse et l'étude électrochimique d'un nouveau bi-matériaux contenant comme apport faradique la cuprite et comme apport capacitif un carbone seront donc détaillées dans ce chapitre. La synthèse d'un tel matériau constitué à 50 % massique de carbone et 50 % massique de Cu₂O devrait permettre d'atteindre des capacités intéressantes. En effet, les matériaux carbonés présentent une capacité d'environ 20 mAh.g⁻¹ et la capacité théorique du Cu₂O est de 375 mAh.g⁻¹. La capacité totale d'un composite combinant ces deux matériaux (50 % massique de carbone et 50 % massique de Cu₂O) est donc théoriquement d'environ 200 mAh.g⁻¹ ce qui est prometteur pour l'application visée. D'après des calculs théoriques tels qu'explicités par Goubard *et al.* une énergie spécifique de 13,5 Wh.kg⁻¹ est

prédite pour un système $\text{Cu}_2\text{O}:\text{carbone}/\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{carbone}$ tandis qu'un système classique carbone activé/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ne peut atteindre que $6,2 \text{ Wh.kg}^{-1}$ [17].

Ce chapitre traitera de la synthèse et de l'évaluation des performances électrochimiques de composites à base d'oxyde de cuivre et de carbone qui ont fait l'objet d'une publication dans *Electrochimica Acta* (Annexe 3)[18]. Un intérêt particulier sera porté à un composite à base de graphène. Le graphène est choisi pour sa grande conductivité électronique et sa surface spécifique intéressante ($2\,630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ théorique). Ces deux propriétés font de lui un bon candidat pour être combiné avec l'oxyde de cuivre dans une électrode négative de supercondensateur hybride. Nous étudierons dans un premier temps ce composite et son comportement lors de cyclage dans une gamme de potentiels négatifs par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO dans un électrolyte alcalin. Ensuite, plusieurs pistes seront évoquées afin d'optimiser ce composite, notamment la fonctionnalisation du graphène ou le remplacement de ce graphène par un carbone activé. Enfin, la cyclabilité du meilleur composite sera évaluée.

2. Synthèse et caractérisation du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{graphène}$

2.1. Synthèse par précipitation

Comme expliqué dans le chapitre I, la synthèse par précipitation a été privilégiée afin de réaliser le matériau dans des conditions douces et simples, tout en mélangeant le plus intimement possible le carbone et l'oxyde de cuivre. Le protocole de synthèse, lors duquel une suspension de carbone est utilisée comme milieu réactionnel pour la précipitation de l'oxyde de cuivre, a été adapté à partir de la publication de Hu et Liu [19]. Le carbone choisi pour la synthèse du bi-matériaux est un graphène, plus particulièrement du XG750 de la société XG Sciences disponible commercialement (fiche technique en Annexe 2). Ce matériau a été choisi pour sa grande conductivité électronique ainsi que sa surface spécifique d'environ $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ intéressante pour les applications de puissance. Le XG750 est vendu sous la dénomination commerciale de « graphène ». Nous sommes bien conscients que ce terme ne peut s'appliquer qu'à un feuillet alors que ce matériau XG750 est constitué d'un empilement de feuillets. Dans la suite de manuscrit nous nous référerons au XG750 avec un terme générique comme étant du graphène.

La procédure classique a été de préparer une solution de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (66 mmol.L^{-1}) et d'acide citrique (13 mmol.L^{-1}) d'environ 150 mL. L'acide citrique possède ici un rôle de complexation des ions Cu^{2+} . Une quantité prédéfinie de carbone est ajoutée à cette solution afin d'obtenir le ratio $\text{Cu}_2\text{O}/\text{carbone}$ désiré dans le composite final : 50 % d'oxyde/50 % de graphène. Cette suspension est laissée une demie heure sous agitation et chauffée à une température de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'homogénéiser au maximum la répartition des ions cuivreux et du carbone. Une masse de 4 g d'hydroxyde de sodium

a ensuite été ajoutée lentement afin d'atteindre un pH de 11, tout en s'assurant que la température soit maintenue à la valeur consigne de 60 °C. Cette étape permet la précipitation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Enfin, 8,45 g d'acide ascorbique ont été ajoutés avec les mêmes précautions que l'hydroxyde de sodium. Ce dernier réactif permet la réduction de l'hydroxyde de cuivre en oxyde de cuivre Cu_2O [20]. L'agitation du milieu réactionnel est arrêtée après l'ajout de la totalité de l'acide ascorbique. Lorsque la suspension a refroidi à température ambiante, le produit de synthèse est lavé à l'eau dé-ionisée par le biais de plusieurs centrifugations (8 000 tours par minute pendant 5 minutes) puis séché en étuve à 60 °C.

Le contrôle de la température du milieu réactionnel se trouve être un paramètre important pour obtenir une phase pure de Cu_2O . Ceci a été mis en évidence lors de l'optimisation de la synthèse du Cu_2O seul par le biais de différents contrôles de la température :

- Essai 1 : la température est surveillée avec un thermomètre et un thermostat (température fluctuant entre 46 et 80 °C) ;
- Essai 2 : la température est contrôlée à l'aide d'un chauffe-ballon (température fluctuant entre 57 et 67 °C) ;
- Essai 3 : la température est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté et d'un bécher à doubles parois (température fluctuant entre 59 et 61 °C) ;
- Essai 4 : synthèse à température ambiante ($T \approx 25$ °C).

La **Figure II.1** montre les différents diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir des poudres synthétisées selon les différents essais cités précédemment. Tous les pics des différents diagrammes peuvent être indexés avec les fiches JCPDS du cuivre métal, de l'oxyde de cuivre CuO ou bien de l'oxyde de cuivre Cu_2O . Les intensités de ces pics correspondent à celles décrites dans les tables de référence, nous avons donc bien affaire à des poudres sans orientation préférentielle.

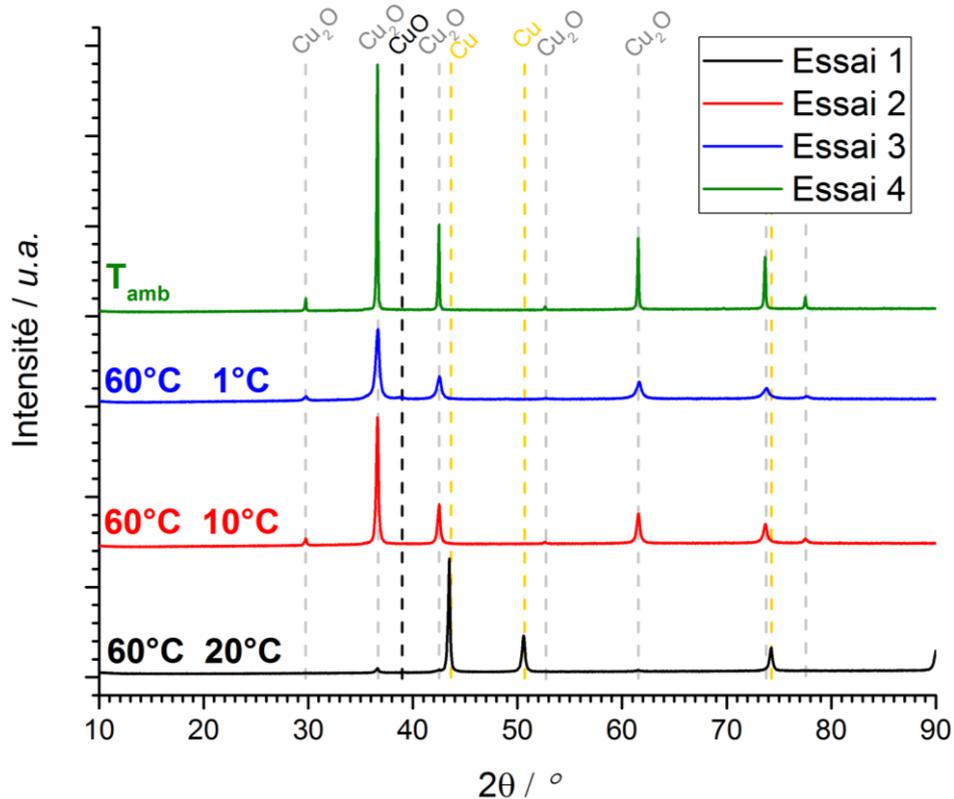


Figure II.1: Diagrammes DRX pour différents essais correspondant à différents contrôles de la température pendant la réaction. Traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu_2O en gris (JCPDS 03-065-3288), du Cu en jaune (JCPDS 01-089-2838) et du CuO en noir (JCPDS 03-065-2309).

Dans un premier temps, on peut remarquer que la synthèse pour laquelle la température du milieu réactionnel est montée jusqu'à 80°C (essai 1, courbe noire) ne conduit à la formation que d'une très petite quantité de Cu_2O . Il apparaît que la présence d'acide ascorbique couplée à une température trop élevée conduit à la création d'une atmosphère très réductrice qui permet la réduction jusqu'au cuivre métal. En ce qui concerne les 2 autres essais, pour lesquels la température du milieu a été mieux régulée avec un écart à la consigne de maximum 7°C (essai 2, courbe rouge et 3, courbe bleue), les diagrammes DRX correspondent à celui du Cu_2O pur. Enfin, le diagramme DRX de l'essai réalisé à température ambiante semble au premier abord bien celui du Cu_2O . Cependant, on observe sur la **Figure II.2** un faible pic à 39° correspondant à la raie caractéristique de l'oxyde de cuivre CuO ($38,85^\circ$). Malgré la faible intensité de ce pic, témoin de la faible proportion de CuO face au Cu_2O synthétisé, il est possible de dire que la réduction de Cu^{II} à Cu^{I} n'a pas été complète.

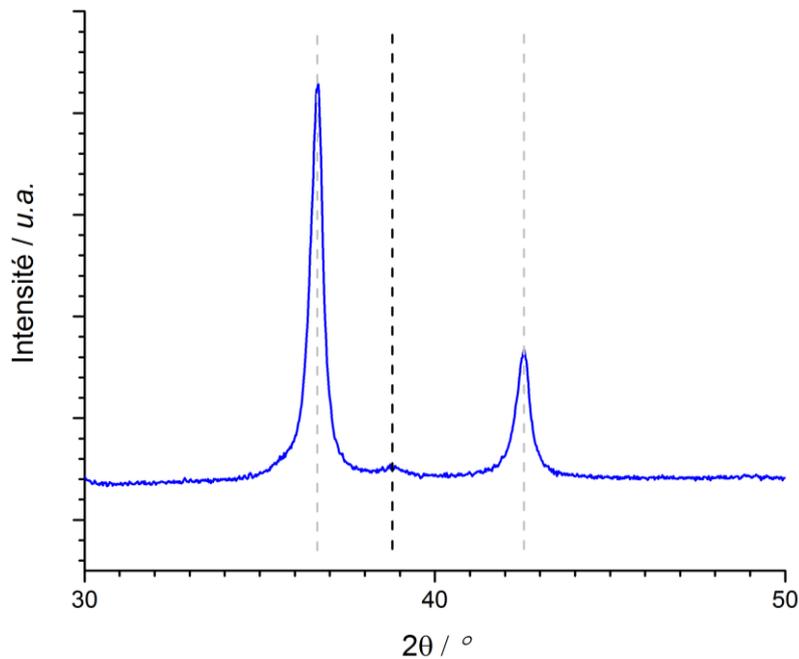


Figure II.2 : Zoom du diagramme DRX de la poudre obtenue par le biais de l'essai n°4. Traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu_2O en gris (JCPDS 03-065-3288) et du CuO en noir (JCPDS 03-065-2309).

Finalement nous pouvons conclure qu'une température trop élevée conduit à une atmosphère trop réductrice rendant possible la réduction de Cu^{II} en Cu^0 . Mais, à l'inverse, la synthèse à température ambiante induit une réduction incomplète de Cu^{II} en Cu^{I} . Dans ce dernier cas, une phase Cu_2O est obtenue ainsi qu'une phase CuO en petite quantité. Les synthèses réalisées dans le but d'obtenir un composite Cu_2O :carbone ont donc été réalisées à l'aide d'un bain thermostaté et d'un bécher à doubles parois dans la même configuration que l'essai 3. De cette façon, nous nous assurons de ne pas s'écarter de la valeur consigne de 60 °C lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium (précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et de l'acide ascorbique (réduction en Cu_2O). Ainsi, la reproductibilité des synthèses et l'obtention d'une phase Cu_2O pure sont assurées.

2.2. Caractérisation du composite Cu_2O :graphène

Avant d'évaluer les performances électrochimiques du composite Cu_2O :XG750 la poudre obtenue après la synthèse a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG) et mesure de surface spécifique.

La **Figure II.3** représente l'affinement Le Bail des paramètres structuraux du composite à partir du diagramme DRX et du logiciel Full Prof. Les points rouges représentent les données du diagramme DRX expérimental et la courbe noire l'allure du diagramme simulé à partir des paramètres structuraux affinés. Ces derniers ont été affinés pour la phase Cu_2O seule, le graphène ne présentant qu'un seul pic expérimental à 26 °. Si l'on compare ce diagramme à ceux de la **Figure II.1**, on peut remarquer que

la cristallinité et la pureté du Cu_2O restent inchangées lors de la précipitation en milieu carboné. La taille des cristallites d'oxyde de cuivre a été évaluée à 800 Å grâce à la formule de Scherrer.

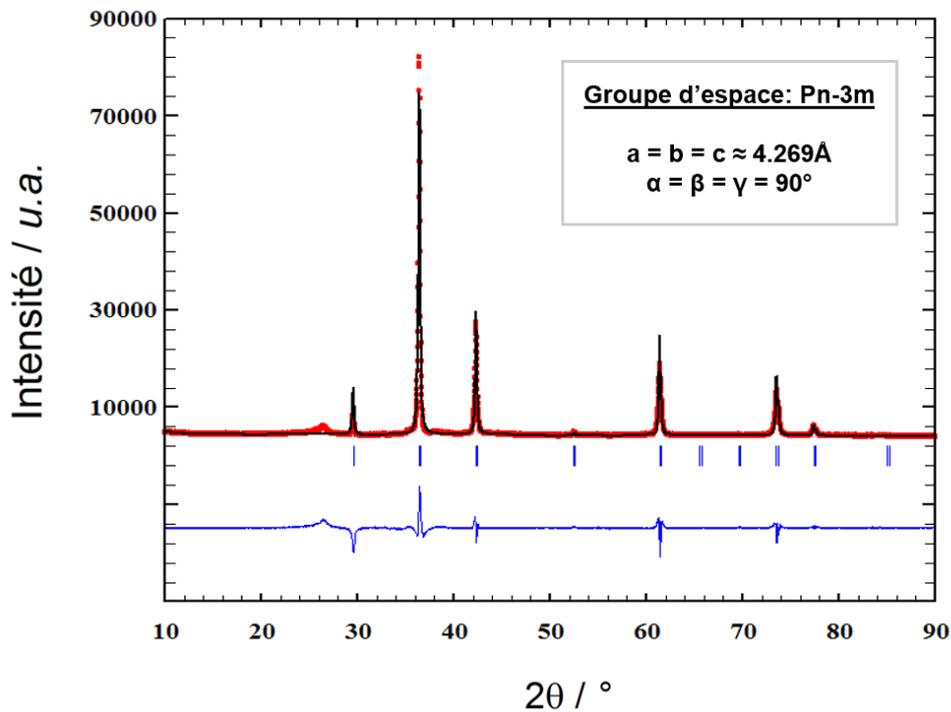


Figure II.3: Full pattern matching du diagramme DRX du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$.

L'analyse thermogravimétrique du composite sous air a permis de déterminer la quantité d'oxyde de cuivre contenu dans la poudre. Le thermogramme de l'oxyde pur et celui du carbone ont été comparés à celui du composite (**Figure II.4**). On remarque sur la courbe pointillée grise, correspondant à l'oxyde de cuivre (Cu_2O), un gain massique de 10 % aux alentours de 315 °C. Ceci correspond à l'oxydation du Cu^I en Cu^{II} sous oxygène d'après la réaction suivante : $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CuO}$. En ce qui concerne le graphène pur (XG750), une perte de masse graduelle est observée entre 220 et 600 °C jusqu'à sa complète oxydation en dioxyde de carbone gazeux. Pour ce qui est du composite, une perte de 35 % de la masse initiale est observée entre 280 et 400 °C indiquant un ratio massique $\text{Cu}_2\text{O}/\text{XG750}$ de 73/27. Le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ contient donc environ 70 % massique d'oxyde, ce qui est plus élevé que les 50 % massique souhaités. Il est également possible de remarquer qu'au-dessus de 400 °C, plus aucune perte de masse n'est observée. Ceci témoigne de l'effet catalytique du Cu_2O sur la réaction d'oxydation du carbone en dioxyde de carbone.

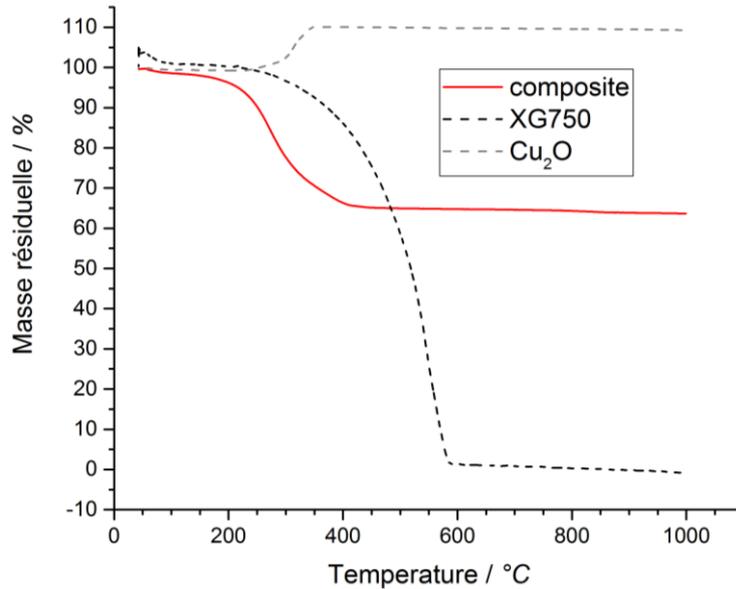


Figure II.4: Courbes thermogravimétriques représentant la masse résiduelle en fonction de la température pour différents composés pour une rampe de température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La surface spécifique de la poudre composite a été également étudiée dans le but de rendre compte de l'influence de la précipitation des particules d'oxyde de cuivre sur la surface développée du graphène. En effet, comme évoqué dans le chapitre précédent la capacité du carbone est dépendante de la surface d'interaction entre le matériau capacitif et l'électrolyte. Le **Tableau II.2** répertorie les différentes surfaces spécifiques mesurées par isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation BET. Le graphène brut présente une surface spécifique de $590\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que le Cu_2O ne présente qu'une surface spécifique de $1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Ces différences en termes de surface spécifique peuvent être le signe de la présence ou non de porosité pour ces deux matériaux. La très petite surface spécifique de l'oxyde de cuivre associée aux pics de diffraction très fins **Figure II.3** et aux particules claires de quelques micromètres observées **Figure II.5**, suggèrent que ce matériau n'est pas poreux. Les particules plus foncées d'une dizaine de micromètre visibles sur la **Figure II.5** sont des particules de XG750 constituées d'empilement de feuillet de graphène. Cette observation confirme la surface développée du graphène, en effet la surface géométrique de ces particules seules ne permet pas de justifier la surface spécifique mesurée. En ce qui concerne le composite, réalisé par le biais d'une précipitation de Cu_2O à la surface du graphène, il présente une surface spécifique de $220\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette valeur correspond à la combinaison des deux surfaces spécifiques du XG750 et de l'oxyde de cuivre pondérée par le pourcentage massique de chacun de ces composés dans le bi-matériaux.

Matériau	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
XG750	590
Cu_2O seul	1
Composite $\text{Cu}_2\text{O} : \text{XG750}$	220

Tableau II.2 : Surfaces spécifiques du graphène, de l'oxyde de cuivre et du composite combinant les deux matériaux.

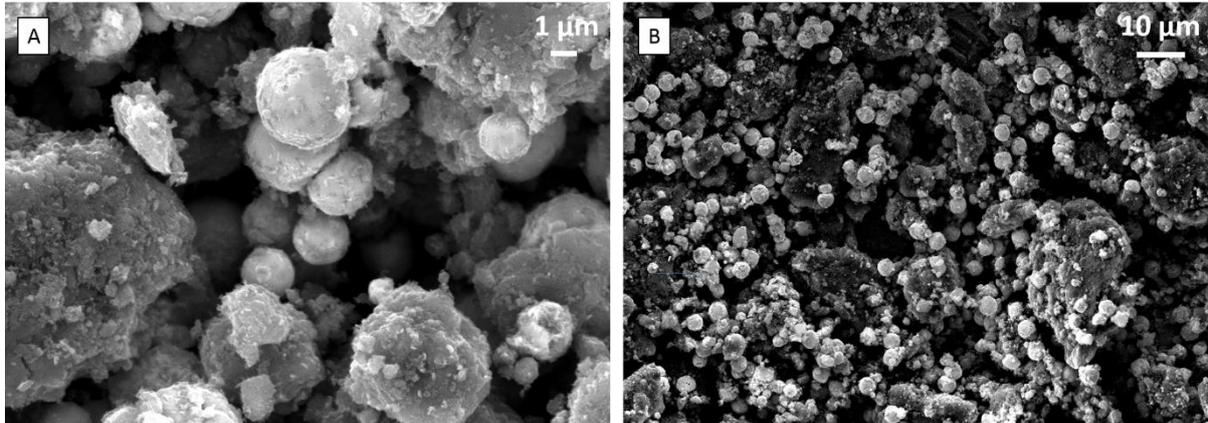


Figure II.5: Images MEB du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ pour des grossissements différents.

3. Caractérisation et performances électrochimiques du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{graphène}$

3.1. Matériels et méthodes

3.1.1. Matériels et paramètres d'analyses

Les tests électrochimiques ont été réalisés en cellule 3 électrodes à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 de la société Biologic qui fonctionne avec le logiciel EC-Lab. Ces tests ont été exécutés dans un électrolyte 6M $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ et les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 1M. Les électrodes de travail contenant le matériau actif ont été cyclées entre -0,2 et -0,85 V vs Hg/HgO .

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Xpert Pro utilisant une anode de cuivre ($\text{K}\alpha$) et un détecteur X'Celerator en configuration θ - θ . Les acquisitions ont été effectuées entre 10 et 90 ° pendant une durée de 30 à 60 minutes.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec l'instrument STA 449 F3 de Netzsch. Des échantillons d'environ 10 mg ont été placés dans un creuset en alumine puis chauffés de 50 à 1000 °C par le biais d'une rampe de température d'1 °C.min⁻¹. L'atmosphère utilisée pour toutes les analyses de ce chapitre a été un mélange d'oxygène et d'argon.

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) a été réalisée sur des poudres ou des électrodes sans modification des échantillons (pas de métallisation). Les images

MEB ont été prises grâce à un appareil Merlin FE-SEM de la marque Zeiss, tandis que les images MET ont été prises par le biais d'un H9000-NAR de la société Hitachi.

3.1.2. Mise en forme des électrodes

Afin d'évaluer les performances électrochimiques de notre composite, la poudre a été mise en forme *via* un procédé typique d'obtention d'électrodes auto-supportées [21]. Pour ce faire, le matériau actif, un additif conducteur électronique sous forme de noir de carbone (provenant de Superior Graphite Co., >99 %) et un liant polymère (PTFE, 10 %wt en solution dans l'eau) ont été mélangés dans 15 mL d'éthanol de façon à avoir respectivement 75, 15 et 10 % massique de chaque composant. Ces proportions sont celles utilisées de façon classique lors de la première évaluation des performances d'un matériau. Elles permettent que seul le matériau actif soit limitant dans les processus électrochimiques. En effet, 15 % massique de noir de carbone assure une conduction électronique suffisante pour le cyclage de telles électrodes. Ces proportions sont bien sûr à optimiser une fois la poudre composite totalement caractérisée. Le mélange est ensuite mis sous agitation et chauffé à 60-70 °C afin d'évaporer partiellement le solvant et d'obtenir une pâte homogène. La pâte est ensuite laminée à froid pour obtenir une feuille d'environ 150 µm d'épaisseur, avant d'être séchée en étuve à 60 °C toute une nuit. Des électrodes de diamètre 12 mm sont ensuite découpées dans la pâte puis pressées dans un collecteur de courant en grille inox (316L, 60 mesh, 0,160 mm, Saulas) pendant 1 minute à 900 MPa. Le *loading* de ces électrodes suit la recommandation de Gogotsi et Simon [22] puisqu'il est d'environ 10 mg.cm⁻².

3.2. Comportement électrochimique du composite Cu₂O:graphène

3.2.1. Activation électrochimique

La **Figure II.6** montre les voltammogrammes typiques d'électrodes Cu₂O:XG750 à 2 mV.s⁻¹ entre -0,2 et -0,85 V vs Hg/HgO dans un électrolyte 6M KOH. Le courant est exprimé en milliampère par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme de composite Cu₂O:XG750 dans l'électrode. Pour rappel, le pourcentage massique d'oxyde de cuivre dans le composite est de 73 %. La capacité théorique d'un tel matériau est donc de 280 mAh.g⁻¹. Les pics caractéristiques des réactions d'oxydoréduction liées à la réduction de l'oxyde de cuivre (Cu₂O) et l'oxydation du cuivre (**Équation II.1**) sont visibles sur les deux voltammogrammes. Ces pics de réduction et d'oxydation sont respectivement centrés autour de -0,60 et -0,40 V vs Hg/HgO pour la **Figure II.6-A** ainsi que -0,63 et -0,33 V vs Hg/HgO pour la **Figure II.6-B**. La grande intensité de ces pics masque en partie la contribution capacitive du graphène, à savoir une signature rectangulaire. En effet, cette capacité représente une petite partie de la capacité totale du composite : en théorie la contribution du carbone est de 6 mAh.g⁻¹ contre 272 mAh.g⁻¹ pour l'oxyde de cuivre. Cependant, à des vitesses de cyclage plus

élevées cette signature quasiment rectangulaire du graphène a bien été observée, on la distingue également sur la **Figure II.6-A** lorsque l'intensité des pics redox du Cu_2O est moins importante.

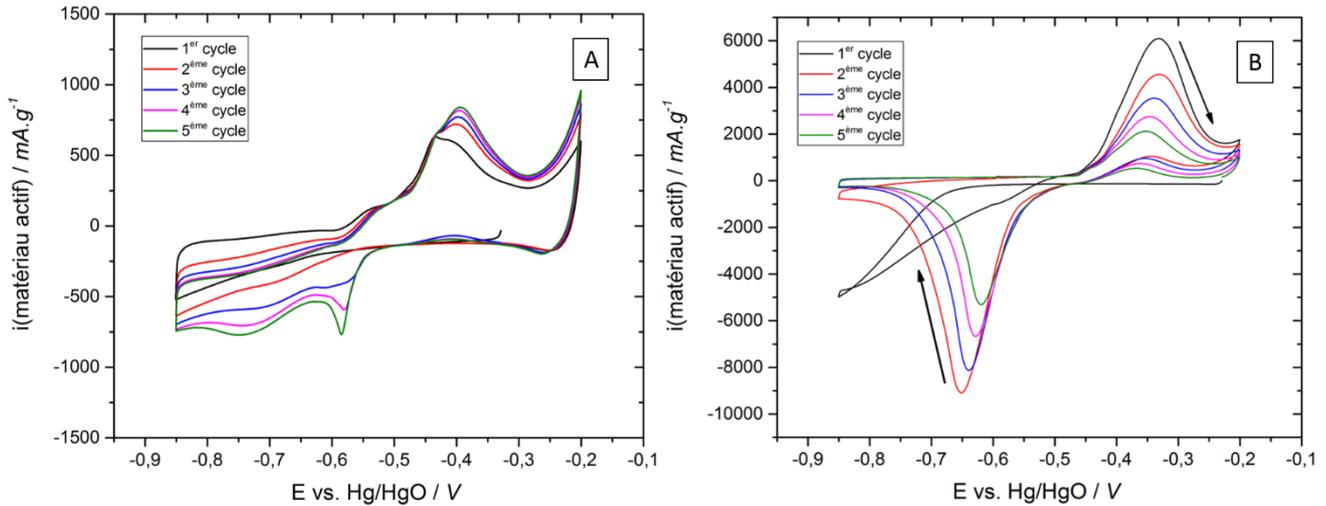


Figure II.6 : Voltammogrammes d'électrodes composites de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ enregistrés à une vitesse de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH (A) sans activation et (B) après 5 cycles d'activation à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les deux voltammogrammes de la **Figure II.6** présentent des signatures électrochimiques différentes. Les deux électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ auxquelles ils appartiennent ont des historiques distincts. Selon que le cyclage à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ait été réalisé après quelques cycles à vitesse lente de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ou sans pré-cyclage, l'intensité des pics redox est différente. En effet, les courants des pics de réduction et d'oxydation sont jusqu'à 10 fois plus grands lorsque l'électrode a subi une procédure d'activation (5 cycles à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) avant d'être cyclée à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: $6000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ après activation contre $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ sans activation (**Figure II.7**). Ainsi, après avoir subi cette activation l'électrode affiche une capacité de $185 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ de matériau actif, c'est plus de 6 fois la capacité de cette même électrode n'ayant pas subi d'activation ($30 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

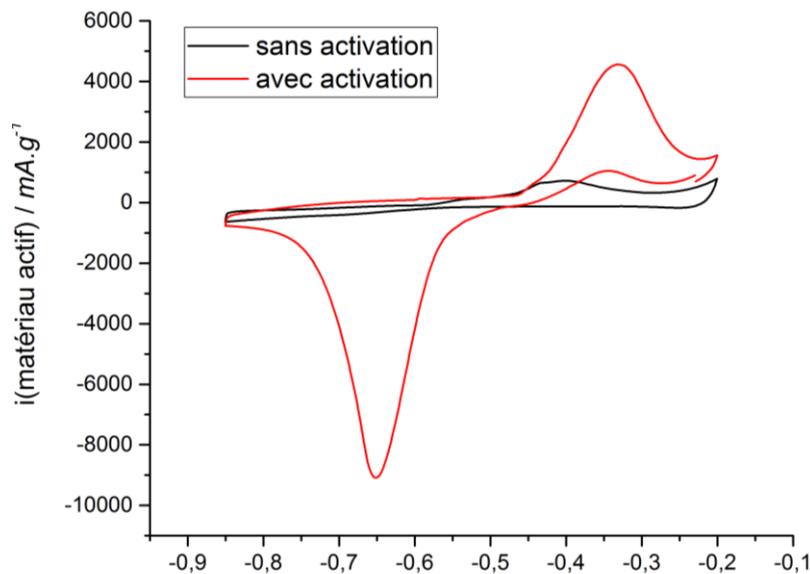


Figure II.7: Voltammogrammes du second cycle à $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH de deux électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ ayant subi ou non une activation de 5 cycles à $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **Figure II.8** illustre cette procédure de conditionnement de 5 cycles à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ qui sert à activer électrochimiquement le composite. Les pics d'oxydation et de réduction du Cu_2O contenu dans le composite sont une nouvelle fois très visibles. Néanmoins, l'allure du premier cycle est différente de celle des cycles suivants, notamment en réduction. En effet, il existe 3 pics en réduction pour ce premier cycle : un doublet à $-0,26$ et $-0,32 \text{ V vs Hg/HgO}$ ainsi qu'un pic simple à $-0,75 \text{ V vs Hg/HgO}$. Pour les cycles suivants, un seul pic est visible en réduction centré autour de $-0,60 \text{ V vs Hg/HgO}$. Cette première réduction est donc le témoin qu'un phénomène se produit à faible vitesse de cyclage, confirmant l'hypothèse d'une activation électrochimique de l'électrode composite. Le premier doublet pourrait être associé à la réduction d'un hydroxyde de cuivre amorphe ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) en Cu_2O puisque les potentiels sont proches de la valeur théorique d'une telle réaction centrée autour de $-0,22 \text{ V vs Hg/HgO}$ [23]. L'insertion de l'électrode composite dans un électrolyte alcalin fortement concentré (6 M KOH) serait à l'origine de l'hydroxyde de cuivre se trouvant en surface du composite.

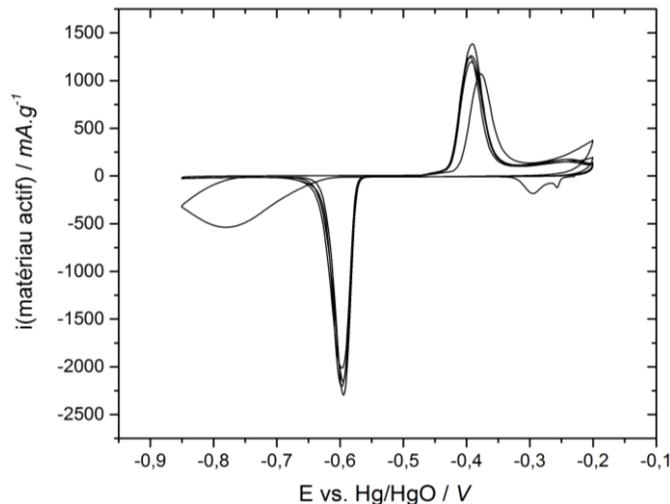


Figure II.8 : Voltammogramme d'une électrode composite de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ enregistré à une vitesse de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6 M KOH pendant une procédure typique d'activation.

L'étape d'activation a été comparée à une étape d'imprégnation consistant à plonger l'électrode 24 heures dans l'électrolyte 6 M KOH avant de la cycliser à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour vérifier qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de pénétration de l'électrolyte dans l'électrode. La **Figure II.9** montre le premier cycle à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de deux électrodes ayant subi une activation (courbe rouge) ou une imprégnation (courbe noire). L'allure des voltammogrammes est très différente, notamment en termes d'intensité des pics. Par exemple, en oxydation l'intensité est de $4\,500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ après activation contre $720 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ après imprégnation. Ainsi, la capacité affichée par l'électrode ayant été activée préalablement pendant 5 cycles à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est de $173 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, soit près de 9 fois plus élevée que celle de l'électrode ayant été imprégnée pendant 24 heures ($20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cela confirme que

l'augmentation de la capacité observée **Figure II.6-B** vient bien d'une activation électrochimique et non pas d'une imprégnation progressive de l'électrode au cours d'un cyclage lent.

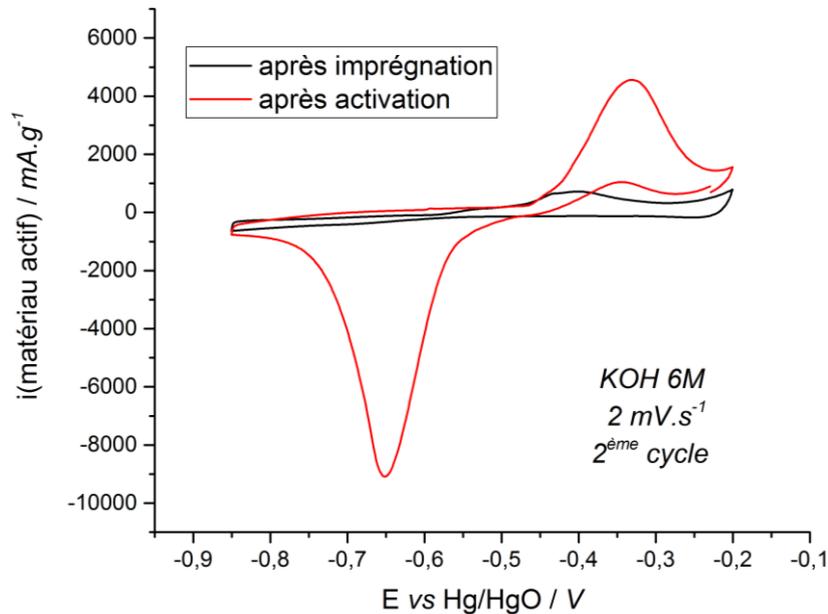


Figure II.9: Voltammogrammes d'électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ cyclées à 2 mV.s^{-1} dans un électrolyte 6M KOH après une procédure d'activation (courbe rouge) ou une procédure d'imprégnation (courbe noire).

Cette étape d'activation est donc électrochimiquement nécessaire à l'obtention de capacités intéressantes à une vitesse de 2 mV.s^{-1} . Les phénomènes ayant lieu pendant ce processus restent toutefois indéterminés, c'est pourquoi différentes analyses *ex-situ* ont été menées afin d'essayer de les appréhender.

3.2.2. Changements structuraux pendant l'étape d'activation

Pour comprendre les mécanismes ayant lieu pendant la procédure d'activation, des analyses *ex-situ* ont été réalisées sur des électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$. Ces analyses ont été effectuées à différentes étapes de l'activation : avant cyclage, après la première réduction (interruption du cyclage à $-0,85 \text{ V vs Hg/HgO}$), après le premier cycle (réduction + oxydation, cyclage coupé à $-0,2 \text{ V vs Hg/HgO}$) enfin après 1,5 et 2 cycles complets. La microstructure et la composition de ces électrodes ont été étudiées par imageries MEB/MET, microanalyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX).

Les diagrammes DRX évoluent au cours du cyclage comme le montre la **Figure II.10**. Ces changements peuvent également être mis en relation avec les changements morphologiques observés par le biais d'images réalisées par microscopies électroniques à balayage (MEB, **Figure II.11**) et en transmission (MET, **Figure II.12**).

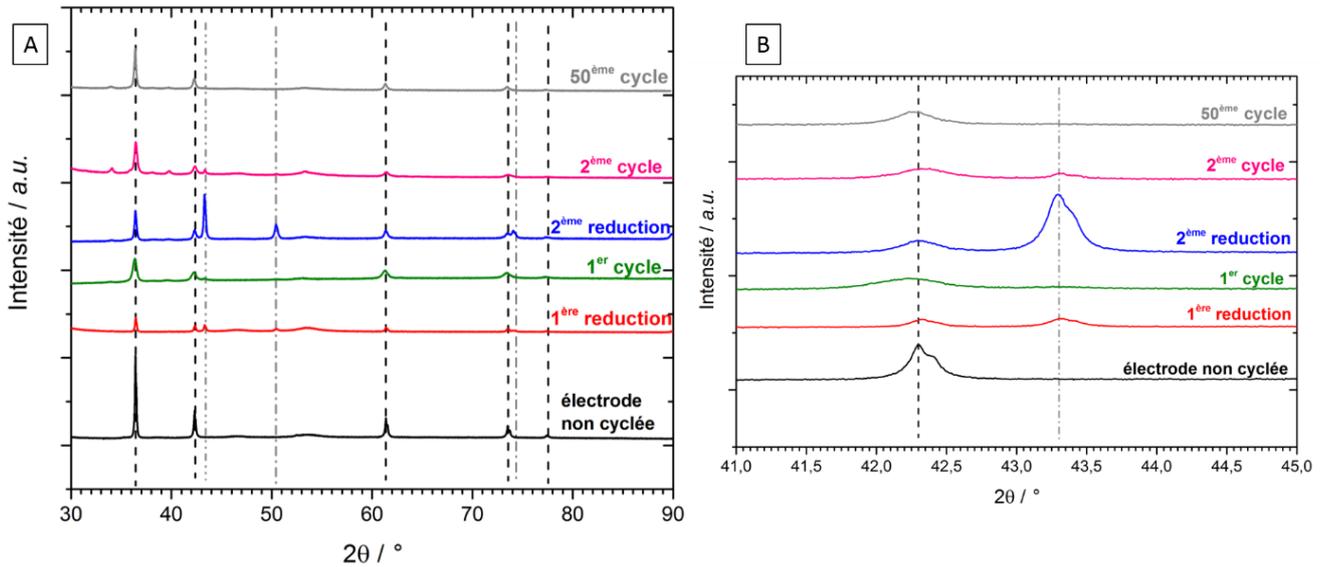


Figure II.10: (A) Diagrammes des analyses DRX ex-situ de l'électrode composite Cu₂O:XC750 brute à différents moments de la procédure d'activation, les traits pointillés représentant les pics caractéristiques du Cu₂O en noir (JCPDS 03-065-3288) et du Cu en gris (JCPDS 01-089-2838). (B) Evolution des pics de diffraction du Cu (43,3 °) et du Cu₂O (42,4 °) pour différentes étapes de cyclage.

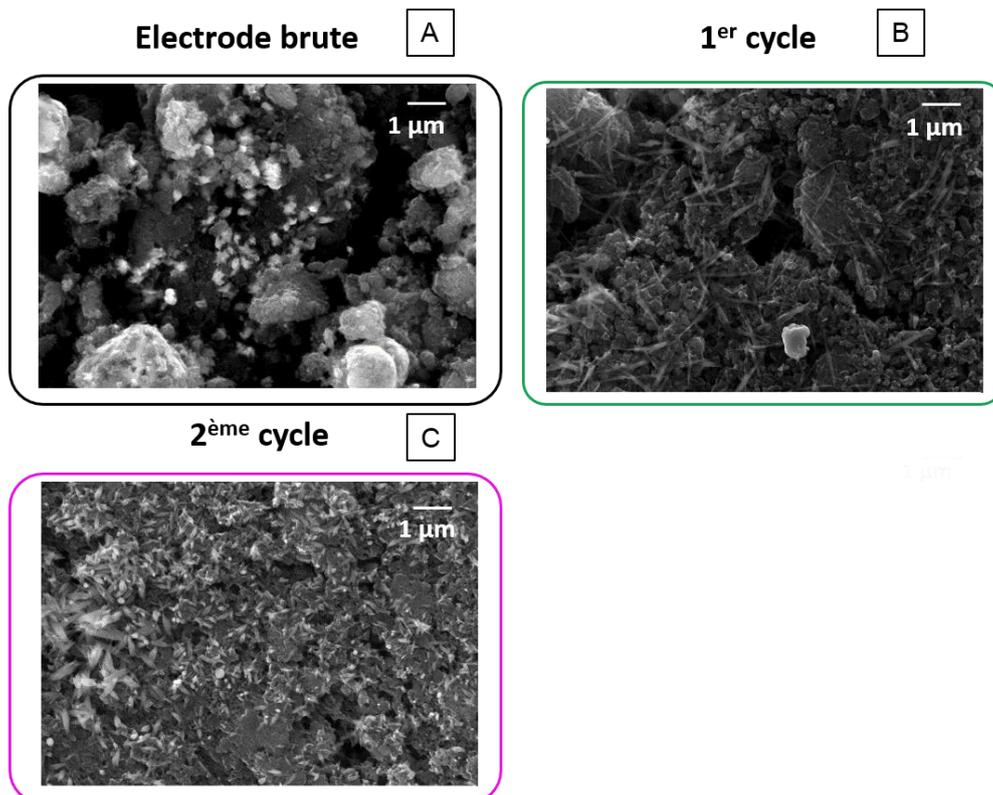


Figure II.11: Images MEB (A) d'une électrode (Cu₂O:XC750) brute non cyclée, d'une électrode après 1 cycle complet (B) ou 2 cycles complets (C) à 0,1 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 6M KOH.

Le diagramme DRX de l'électrode non cyclée confirme les caractérisations de la poudre composite, à savoir que l'on n'observe que les pics correspondants au Cu_2O (lignes pointillées noires) et au XG750 (26°). Ni le cuivre métallique, ni l'oxyde de cuivre II (CuO) ne sont détectés sur ce diagramme, témoignage supplémentaire de la pureté du Cu_2O synthétisé *via* la précipitation en milieu carboné (**Figure II.10-A**). Le petit pic large que l'on peut remarquer à 53° correspond au support plastique sur lequel l'électrode est posée pour pouvoir faire l'analyse DRX. La morphologie du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ avant cyclage est mise en avant par les images des **Figures II.11-A et II.12-A**. L'oxyde de cuivre Cu_2O se présente sous la forme de sphères d'environ $1\ \mu\text{m}$ de diamètre qui semblent bien dispersées dans une matrice de graphène XG750.

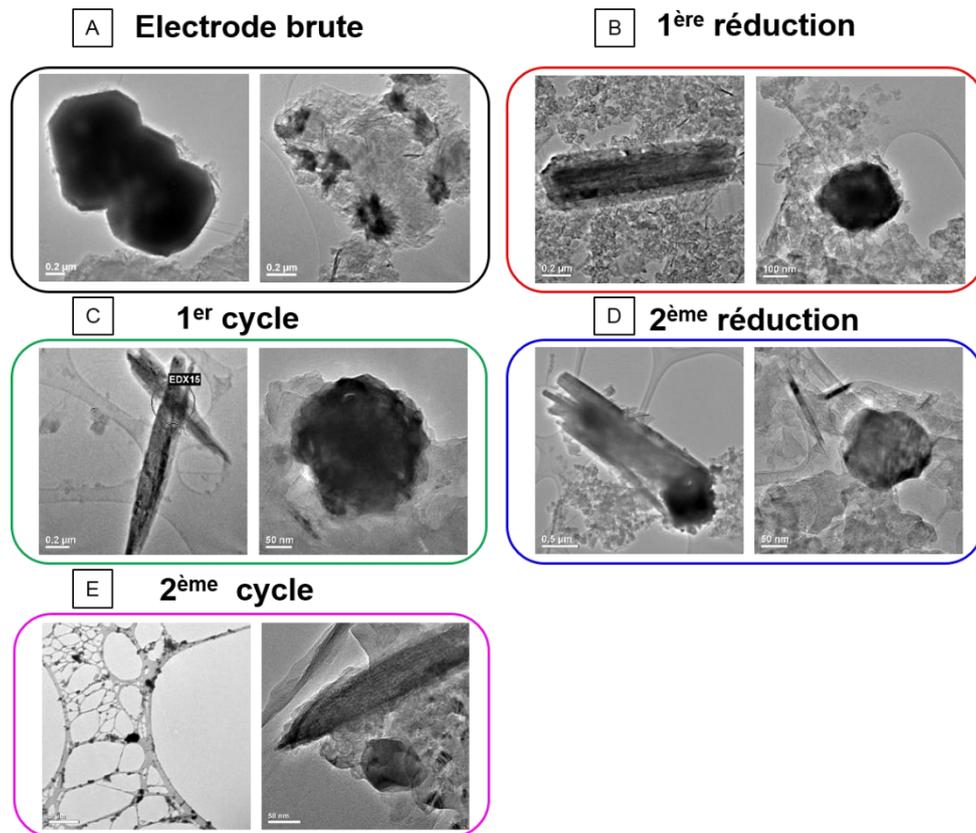


Figure II.12: Images MET (A) d'une électrode ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) brute non cyclée, (B) d'une électrode après une première réduction à $-0,85\ \text{V}$ vs Hg/HgO , (C) 1 cycle complet, (D) une 2nd réduction ou (E) 2 cycles complets à $0,1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH .

Lorsque le cyclage de l'électrode composite est stoppé à $-0,85\ \text{V}$ vs Hg/HgO , après la première réduction, le diagramme DRX montre une diminution importante de l'intensité des pics correspondants au Cu_2O . Cette diminution se fait de façon concomitante à l'apparition de pics caractéristiques du cuivre métallique comme le montre la **Figure II.10-A**. Les observations MET montrent, à cette étape, l'apparition de particules en forme d'aiguille de longueur de $1\ \mu\text{m}$ et de largeur de $100\ \text{nm}$. Une diminution du diamètre des particules sphériques (de $1\ \mu\text{m}$ à environ $200\ \text{nm}$) est également observée (**Figure II.12-B**). De façon suprenante, cette diminution de la taille des

particules sphériques ne s'accompagne pas d'une diminution de la taille des cristallites. En effet, la taille des cristallites de Cu_2O à cette étape est d'environ 700 Å d'après le diagramme DRX, ce qui est quasiment identique aux 800 Å pour l'électrode brute. La microanalyse par rayons X (EDX) réalisée sur ces échantillons indique que les aiguilles sont composées principalement de cuivre et d'oxygène tandis que les sphères sont composées de cuivre (aucun atome d'oxygène n'a été détecté). Ces résultats nous révèlent que les particules sphériques correspondent à du cuivre métallique résultant de la réduction de l'oxyde de cuivre Cu_2O . La formation de particules de Cu^0 nanométriques lors de la réduction de l'oxyde est en accord avec les observations réalisées par Bijani *et al.* dans les batteries lithium-ion [4]. Les particules en forme d'aiguilles correspondent donc à l'oxyde de cuivre n'ayant pas réagi. Ainsi, le Cu_2O qui n'est pas réduit subit quand même une transformation structurale : de sphères d'1 µm à des aiguilles de 1 µm par 100 nm. Il est possible d'envisager que l'oxyde de cuivre non réduit réagisse *via* dissolution puis réprécipitation à la surface de l'électrode.

Pendant la première oxydation, le cuivre métallique formé lors de l'étape précédente est oxydé de nouveau en Cu_2O , comme le montre le diagramme vert de la **Figure II.10**. Tous les pics présents sur le diagramme DRX peuvent être indexés comme appartenant à une phase Cu_2O . Cette phase semble un peu moins cristalline que celle de l'électrode brute non cyclée si l'on se réfère à la largeur à mi-hauteur des pics. La taille des cristallites de cette phase est également nettement diminuée par rapport à celle des 2 électrodes étudiées précédemment puisqu'elle est d'environ 200 Å. D'après les images MEB (**Figure II.11-B**) et MET (**Figure II.12-C**) ainsi que la microanalyse EDX, le Cu_2O reste sous une forme d'aiguille même lorsqu'il est ré-oxydé à partir du cuivre. Bien qu'on ne distingue pas de cuivre sur le diagramme DRX, quelques particules sphériques de Cu sont observables sur les images.

Pendant le second cycle (combinant la seconde réduction et la seconde oxydation), les mêmes phénomènes en réduction et oxydation sont observés notamment sur les diagrammes DRX (**Figure II.10**). Les observations MEB (**Figure II.11-C**) et MET (**Figure II.12-D et -E**) confirment la formation réversible de particules de cuivre et d'oxyde de cuivre au cours du cyclage. Cela témoigne de l'activité électrochimique du composite provenant du couple redox $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. La formation d'oxyde de cuivre CuO est exclue des hypothèses puisqu'une seule paire de pics redox est observée sur les différents voltammogrammes (**Figure II.6**) et que ce composé n'apparaît pas sur les diagrammes DRX (**Figure II.10**).

Pour mieux évaluer le caractère réversible de la réaction électrochimique, les contributions du cuivre et de l'oxyde de cuivre à la capacité relative de l'électrode sont présentées sur la **Figure II.13**. Les valeurs de capacités ont été calculées en intégrant les courbes voltammétriques pour les 5 cycles de la procédure d'activation. Pendant la première réduction 80 % de la capacité du Cu₂O disponible est consommée, pendant que 20 % du matériau reste inactif électrochimiquement. Cela confirme les observations précédentes qui indiquaient qu'une partie de l'oxyde de cuivre ne réagissait pas pendant cette première réduction. Ensuite, pendant la première oxydation du Cu métal en Cu₂O, 15 % de la capacité de ce cuivre métal ne réagit pas, indiquant une certaine irréversibilité de la réaction d'oxydation. Cette irréversibilité est confirmée sur les 4 autres cycles. En effet, la part de Cu₂O n'ayant pas réagi pendant la réduction diminue tandis que celle du Cu n'ayant pas réagi lors de l'oxydation augmente drastiquement. Ces observations corroborent les conclusions tirées de l'analyse *ex-situ* des images MEB et MET sur les électrodes (**Figure II.11** et **Figure II.12**).

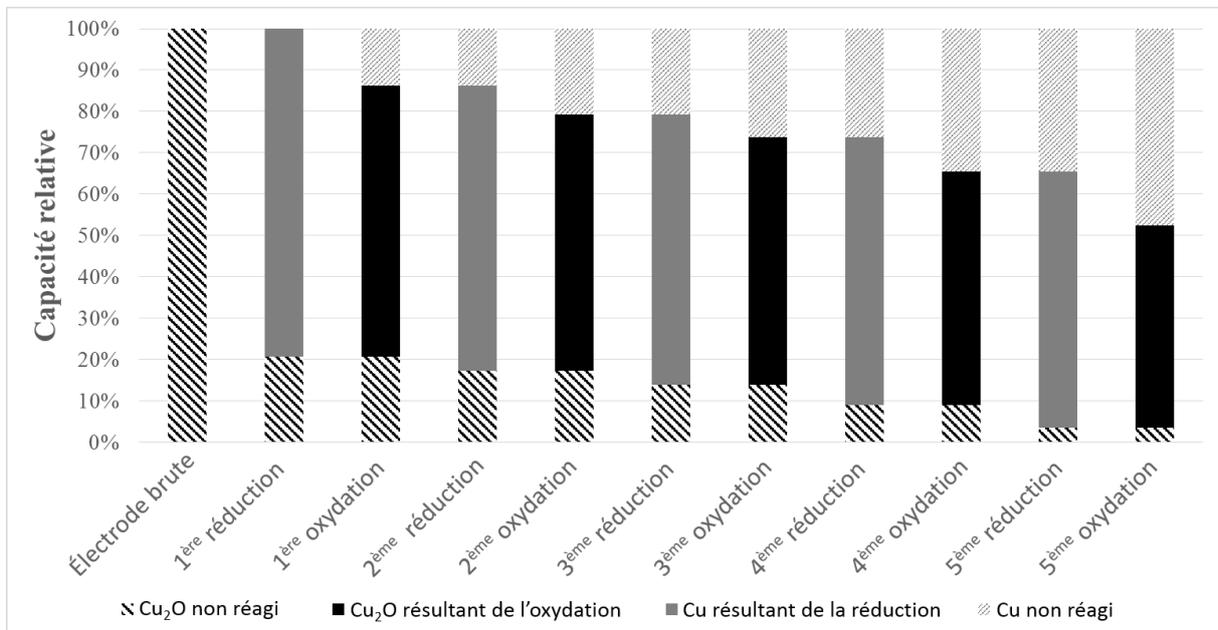


Figure II.13: Contribution du cuivre et de l'oxyde de cuivre à la capacité relative de l'électrode composite Cu₂O:YG750 au cours des 5 cycles d'activation à 0,1 mV.s⁻¹.

La réaction redox du couple Cu₂O/Cu n'est donc pas totalement réversible dans les conditions étudiées (0,1 mV.s⁻¹, 6M KOH, [-0,85 ; -0,20] V vs Hg/HgO), il reste donc des particules de Cu et de Cu₂O n'ayant pas réagi au fur et à mesure des cyclages. La présence du cuivre métal irréversiblement transformé n'est cependant pas remarquée sur les diagrammes DRX des différentes étapes du cyclage (**Figure II.10-B**). L'absence du pic caractéristique du cuivre métal suggère que ce composé qui ne réagit plus en oxydation passe en solution. En effet, il semble peu probable que le cuivre métallique soit présent sous forme amorphe. Toutefois, aucune coloration de la solution électrolytique n'est observée. Cette solubilisation probable du cuivre métallique ne se ré-oxydant pas en oxyde de cuivre Cu₂O sera étudiée et expliquée plus en détail plus tard dans ce chapitre.

4. Optimisation des performances des électrodes composites Cu₂O:carbone

Ce sous-chapitre explore différentes voies d'optimisation d'électrodes composites Cu₂O:carbone afin de mettre en évidence la possibilité d'atteindre de meilleures performances électrochimiques. Nous avons vu précédemment que l'électrode composite Cu₂O:XG750 présentait des capacités en cyclage à 0,1 et 2 mV.s⁻¹ intéressantes. L'idée des différentes stratégies mises en place est d'améliorer le réseau de percolation entre le graphène et l'oxyde ou d'optimiser la composition des électrodes.

4.1. Fonctionnalisation de la surface du graphène

Afin de permettre un mélange encore plus intime entre le graphène et l'oxyde de cuivre nous avons essayé de fonctionnaliser la surface du graphène. L'objectif principal est de rapprocher au maximum les ions cuivre Cu²⁺ en solution du XG750 pour localiser la nucléation du Cu₂O à la surface du graphène.

4.1.1 Stratégies de fonctionnalisation : greffage par la chimie des diazoniums

Lors de la synthèse, les ions Cu²⁺ sont complexés par l'acide citrique dès le début de la réaction. Notre stratégie a donc été de choisir un groupement fonctionnel qui présentait une forte affinité avec l'acide citrique à la surface du graphène. Rebutini *et al.* ont démontré que le greffage de groupements fonctionnels carboxyliques (-COOH) sur un oxyde de graphène (GO) permet l'obtention d'un nanocomposite homogène, contenant des particules d'oxyde de fer. En effet, lors de la synthèse du composite, les groupements -COOH favorisent une meilleure distribution des nanoparticules d'oxydes à la surface du graphène améliorant ainsi les performances électrochimiques du matériau [24]. Les groupements carboxyliques sont considérés comme des sites d'ancrage favorables à l'adsorption de divers oxydes de métaux. Pour son affinité potentielle avec le complexe cuivre-acide citrique (Cu^{II}Cit) et ses capacités d'ancrage d'oxydes de métaux, le groupement fonctionnel -COOH a donc été privilégié pour fonctionnaliser la surface du graphène.

En ce qui concerne la technique de fonctionnalisation, nous avons choisi le greffage covalent par la chimie des sels de diazoniums. Cette technique de greffage, simple et versatile par la grande quantité de groupements rattachables aux surfaces, a été expliquée pour la première fois par Pinson et Savéant dans les années 1990 [25,26]. Ils ont prouvé que la réduction électrochimique de cations diazoniums à la surface d'une électrode métallique permet la formation de radicaux aryles pouvant se greffer de façon covalente à la surface du substrat. Depuis, cette technique a été utilisée pour de nombreuses applications (protection contre la corrosion [27], biocapteurs [28], électronique moléculaire [29], stockage de l'énergie [30,31], etc) et sur différents substrats (métaux [27], semi-

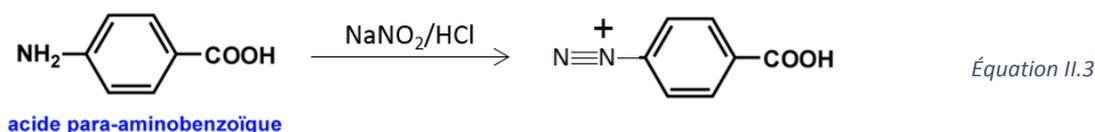
conducteurs [31], carbones [32,33] et polymères [34]). Des poudres de graphène ont déjà été fonctionnalisées par la chimie des diazoniums par différentes équipes. Le but principal de cette fonctionnalisation dans la littérature est d'éviter une agglomération irréversible des feuillets de graphène. En effet, cette agglomération peut conduire à un ré-empilement des feuillets en graphite. Ainsi, Lomeda *et al.* greffent différents groupements à la surface de graphène converti de façon chimique [35]. Ils démontrent que les groupements peuvent être choisis à façon, pour permettre une dispersion contrôlée du graphène utilisé comme renfort dans une matrice composite. Osseon et Bélanger, quant à eux, ont greffé *in situ* pendant l'exfoliation du graphite des groupements anthraquinones à la surface du graphène fraîchement synthétisé [36]. Cette fonctionnalisation originale durant l'étape d'exfoliation permet un greffage rapide des molécules et donc d'éviter au maximum le ré-empilement des feuillets de graphène. Enfin, Wei *et al.* utilisent la fonctionnalisation du graphène pour concevoir des médicaments délivrant leur principe actif dans l'organisme [37]. Le greffage d'une fonction -COOH permet à la fois d'empêcher l'agglomération des feuillets mais également de servir d'ancrage à des molécules médicamenteuses.

Pour conclure, la synthèse du composite Cu₂O:XG750 sera modifiée afin d'améliorer les performances électrochimiques de celui-ci. Une meilleure répartition des particules d'oxydes dans le composite ainsi qu'un réseau de graphène les reliant semble être une voie d'optimisation intéressante. Nous avons donc essayé de favoriser la nucléation des particules de Cu₂O à la surface du graphène en fonctionnalisant ce dernier. Ainsi, des groupements carboxyliques seront greffés au graphène par le biais de la chimie des sels de diazoniums.

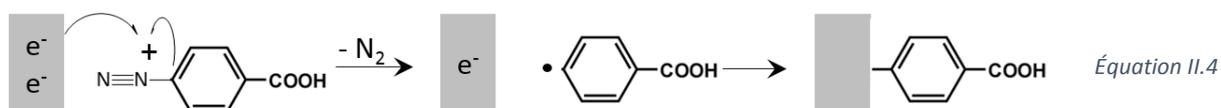
4.1.2 Protocole de greffage

Le protocole de fonctionnalisation du graphène par des groupements carboxyliques a été adapté à partir de la synthèse décrite par Martin *et al.* [31]. La molécule permettant le greffage par la chimie des diazoniums de ce groupement est l'acide para-aminobenzoïque.

Dans un premier temps, 1 équivalent molaire (par rapport à la quantité de graphène à greffer) d'acide para-aminobenzoïque a été solubilisé dans environ 150 mL d'acide chlorhydrique à 0,5 M. Ensuite, le graphène a été ajouté à la solution sous agitation pour obtenir une suspension. Les cations diazoniums ont été générés *in-situ* par le biais d'une réaction de diazotation suite à l'ajout progressif de nitrite de sodium (**Équation II.3**). Un large excès de nitrite est nécessaire afin que la réaction soit complète [38]. C'est pourquoi, 1 équivalent molaire de nitrite de sodium (NaNO₂) est ajouté toutes les demi-heures à la solution sous agitation jusqu'à atteindre 6 équivalents.



Pendant les 4 heures d'ajout progressif de nitrite de sodium, une réaction de dédiazotation a lieu de façon spontanée à la surface du graphène (**Équation II.4**). Cette réaction se fait par transfert d'électrons entre le graphène et les cations diazoniums conduisant à la décomposition de ces derniers en radicaux aryles diazoniums [32]. Les radicaux réagissent ensuite avec le graphène pour former des liaisons covalentes carbone-carbone (C-C). Ce greffage est accompagné par un changement d'hybridation de la surface du graphène de sp^2 à sp^3 [39].



La suspension carbonée est ensuite filtrée et rincée successivement avec de l'acide chlorhydrique 0,5 M, du *N,N*-diméthylformamide (DMF), de l'acétone et enfin du méthanol. La poudre récupérée est finalement séchée en étuve à 60 °C.

Le graphène fonctionnalisé par des groupements carboxyliques (XG750-COOH) a ensuite été utilisé pour réaliser des poudres composites *via* la méthode décrite précédemment (2.1 Synthèse par précipitation – page 46).

4.1.3 Caractérisation du composite fonctionnalisé

Les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés et comparés à ceux synthétisés à partir de graphène XG750 brut (c'est-à-dire non fonctionnalisé).

Dans un premiers temps, la cristallinité et la pureté du composite obtenu à partir de XG750 fonctionnalisé ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$) ont été étudiées à travers le diagramme DRX de celui-ci (**Figure II.14**). Les pics caractéristiques de l'oxyde de cuivre sont une nouvelle fois présents sur le diagramme, comme celui correspondant au XG750 à 26,5 °. La taille des cristallites, calculée à partir de la formule de Scherrer, décroît de 800 Å pour le $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ à 600 Å pour le $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$. On ne remarque pas de pics liés aux fonctions carboxyliques greffées à la surface du graphène. C'est tout à fait normal puisque la couche fonctionnelle greffée par le biais de la chimie des sels de diazoniums ne représente que quelques nanomètres [32]. Sachant que la profondeur analysée par diffraction des rayons X (avec les paramètres décrit page 52) est de l'ordre de quelques micromètres, la proportion de groupements carboxyliques est donc minime par rapport à la totalité du signal reçu. Ces premières analyses nous

permettent de conclure que le changement de l'état de surface du graphène n'affecte pas la cristallinité et la pureté de l'oxyde de cuivre obtenu par précipitation au cours de la synthèse.

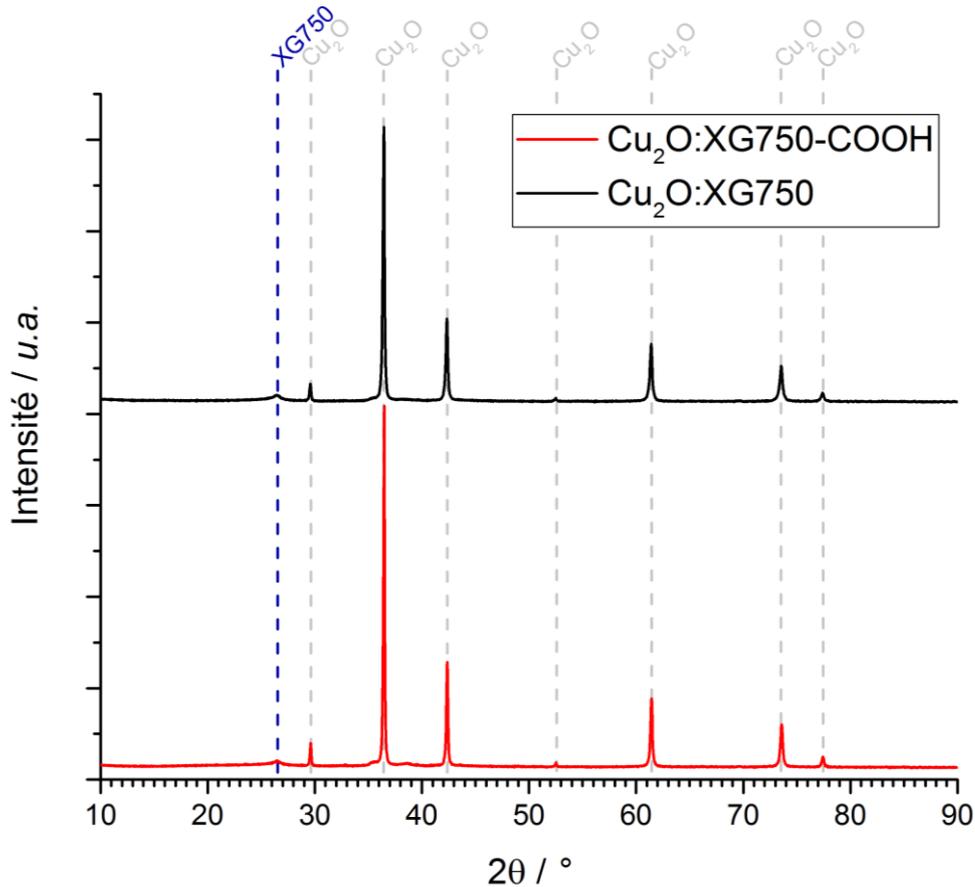


Figure II.14: Comparaison des diagrammes DRX de deux composites réalisés à partir de XG750 brut (courbe noire) ou de XG750 fonctionnalisé (courbe rouge). Les traits pointillés gris représentent les pics caractéristiques du Cu₂O (JCPDS 03-065-3288) et le trait pointillé bleu le pic caractéristique du XG750.

Ensuite, la proportion d'oxyde de cuivre dans le composite avec le carbone fonctionnalisé a été déterminée à l'aide d'analyses thermogravimétriques. Les thermogrammes du graphène fonctionnalisé ou non ainsi que des composites Cu₂O:XG750 et Cu₂O:XG750-COOH sont représentés sur la **Figure II.15**. L'allure des courbes est différente entre le graphène fonctionnalisé ou non : deux pentes sont observées lors de la perte de masse graduelle entre 300 et 550 °C pour le XG750-COOH. Cette différence est sûrement due à la modification de surface apportée par les groupements carboxyliques sur le graphène [40]. Pour ce qui est du composite Cu₂O:XG750, une perte de 35 % de la masse initiale est observée entre 280 et 400 °C indiquant un ratio massique Cu₂O/XG750 de 73/27. Une perte de masse identique est observée pour le composite Cu₂O:XG750-COOH, indiquant que la modification de surface n'influe pas sur la proportion d'oxyde dans le matériau. Ainsi, le composite Cu₂O:XG750-COOH contient 73 % massique de Cu₂O et 27 % massique de XG750-COOH.

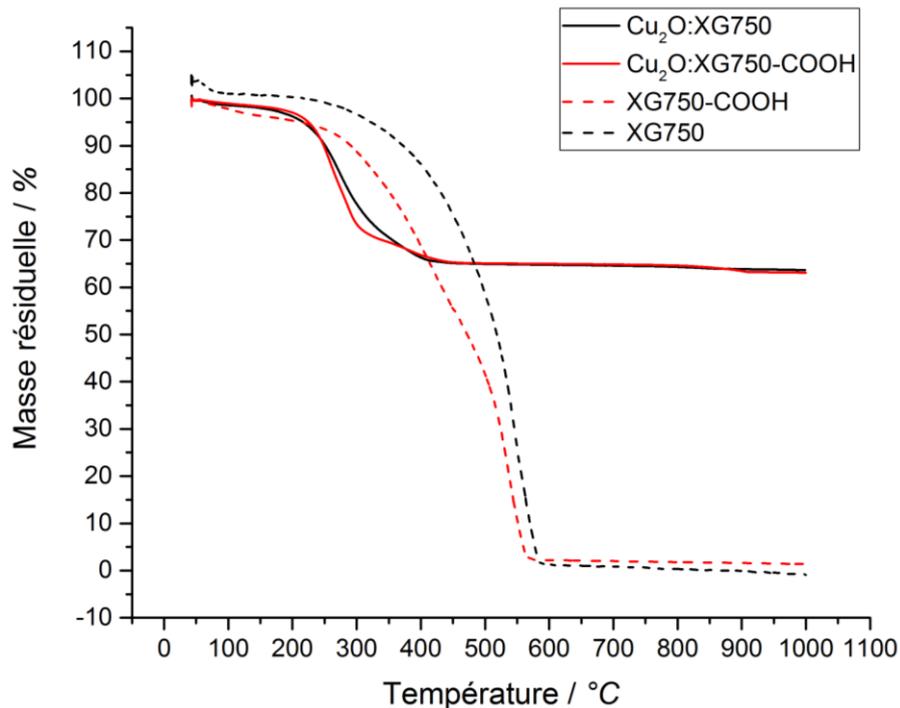


Figure II.15: Courbes thermogravimétriques représentant la perte de masse du graphène XG750 avec ou sans greffage ainsi que des composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ et $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$ pour une rampe de température d' $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

L'objectif principal de cette fonctionnalisation reste de favoriser les sites de nucléation sur la surface du graphène afin de créer un réseau de graphène reliant le maximum de particules de Cu_2O . Cette interconnexion a été évaluée par le biais de la morphologie des poudres *via* la microscopie électronique à balayage. Les images A et B de la **Figure II.16** représentent le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ tandis que les images C et D représentent le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$. L'oxyde de cuivre est présent sous la forme de sphères claires et est entouré de graphène plus foncé. La répartition de la taille des particules d'oxyde reste quasiment la même pour les deux composites, c'est-à-dire des sphères de quelques micromètres de diamètre. On peut toutefois observer des particules plus petites de l'ordre du micromètre sur les images **Figure II.16-C et -D**. Il s'agit peut-être d'une influence de la surface fonctionnalisée du graphène favorisant de multiples points de nucléation/germination et ainsi permettant la synthèse de particules plus petites. Ce serait alors le seul apport morphologique de la fonctionnalisation du graphène sur le composite final. En effet, il ne semble pas que les particules de Cu_2O soient mieux réparties dans le réseau de graphène lorsque l'on compare les images **Figure II.16-A et -C**.

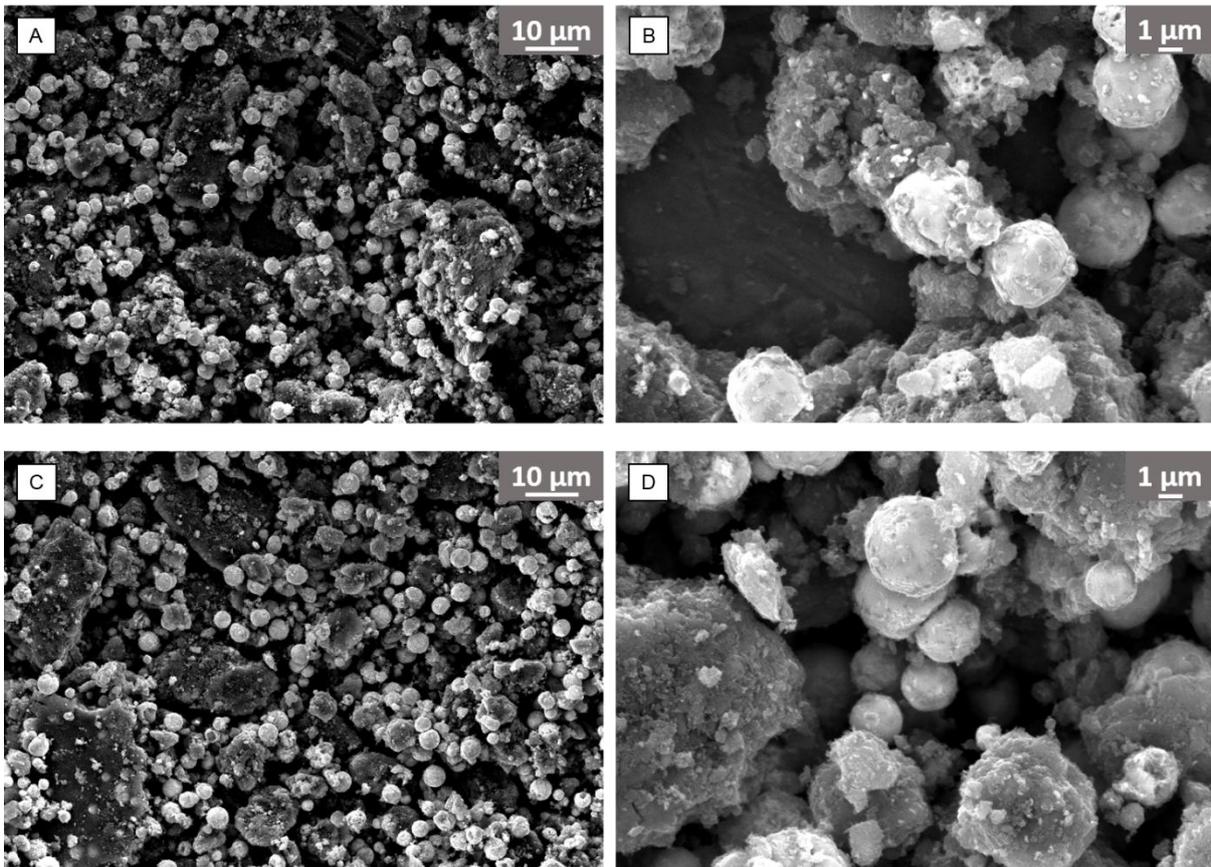


Figure II.16: Images MEB réalisées à différents grossissements pour deux poudres composites synthétisées (A et B) à partir de XG750 brut ou (C et D) de XG750 fonctionnalisé.

Nous avons pu voir grâce aux différentes caractérisations que la fonctionnalisation du graphène par des groupements carboxyliques n'influe que très peu sur la morphologie et la structure du composite à base d'oxyde de cuivre. Les performances électrochimiques du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}\text{-COOH}$ doivent toutefois être examinées avant de conclure sur l'intérêt ou non de réaliser cette étape de greffage.

4.1.4 Comportement électrochimique du composite fonctionnalisé : comparaison avec le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$

L'influence de la fonctionnalisation sur la signature électrochimique du graphène XG750 est étudiée sur la **Figure II.17**. Elle montre les comportements du graphène brut XG750 et du graphène fonctionnalisé avec des groupements carboxyliques à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte alcalin (6M KOH). En trait plein, le graphène brut présente un voltammogramme quasiment rectangulaire caractéristique des matériaux capacitifs. La capacité de ce matériau est d'environ $60 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, soit $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($90 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$). Le graphène fonctionnalisé, quant à lui, présente une signature quasiment rectangulaire sur laquelle sont superposés 2 pics redox. L'enveloppe quasiment rectangulaire correspond au XG750 brut tandis que les pics centrés autour de $-0,65 \text{ V vs Hg/HgO}$ correspondent à une activité redox venant potentiellement des groupements -COOH greffés en surface comme suggéré par Rebutini *et al.* [24].

La diminution de la taille de l'enveloppe rectangulaire du XG750 pourrait alors être le témoignage que la couche greffée en surface du graphène bouche en partie la surface développée de celui-ci. L'apport faradique des deux pics redox n'est alors pas suffisant à compenser la perte de capacité liée à l'obstruction de la de la surface développée puisque la capacité du matériau greffé XG750-COOH diminue : 16 mAh.g^{-1} au lieu de 25 mAh.g^{-1} .

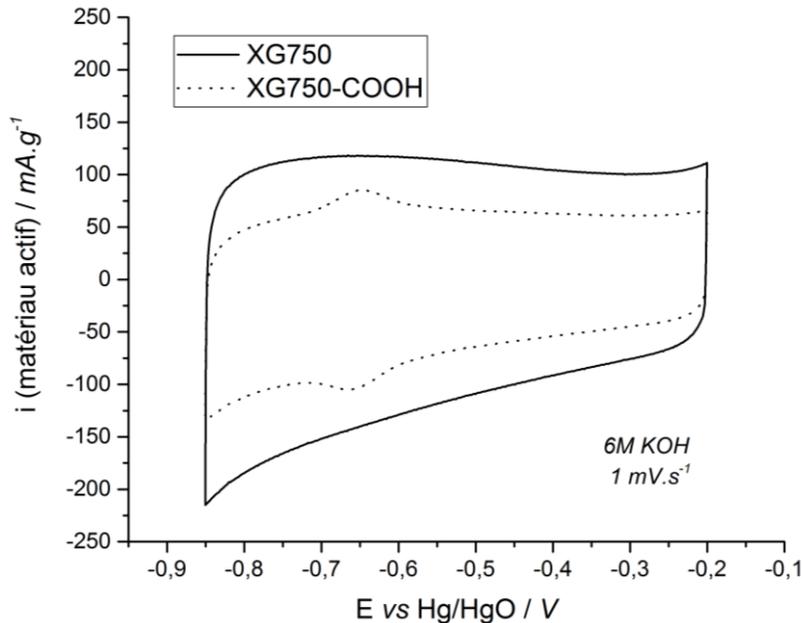


Figure II.17: Voltammogrammes du graphène XG750 fonctionnalisé (ligne pointillée) ou non (ligne pleine) à une vitesse de 1 mV.s^{-1} dans un électrolyte 6 M KOH .

La **Figure II.18** compare les différents voltammogrammes obtenus à partir d'un composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ (en noir) ou bien d'un composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$ (en rouge) à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$. Cette vitesse de cyclage a été choisie de façon à exacerber les comportements faradiques permettant ainsi de bien décomposer les différentes contributions redox. Les proportions d'oxyde de cuivre par rapport au graphène contenu dans le composite sont les mêmes pour les deux matériaux étudiés : à savoir environ 70 % d'oxyde de cuivre. Les capacités théoriques de chacune des électrodes sont donc respectivement de 280 et 277 mAh.g^{-1} . De façon générale, on observe sur les courbes de la **Figure II.18** la première réduction caractéristique de l'étape d'activation, puis les pics d'oxydation et de réduction caractéristiques du couple $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. L'activité des groupements carboxyliques à $-0,65 \text{ V vs Hg/HgO}$ est masquée par la forte intensité de courant liée aux réactions redox de l'oxyde. La différence entre les électrodes composites fonctionnalisées ou non s'illustre alors par des pics redox avec des intensités de courant différentes. Par exemple, pour le second cycle à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ l'intensité maximale du pic d'oxydation du composite non fonctionnalisé est de 1900 mA.g^{-1} tandis que celle du composite fonctionnalisé pour ce même pic est de 980 mA.g^{-1} . Ceci indique que la capacité de l'électrode réalisée à partir du composite fonctionnalisé est inférieure à celle du composite classique : 168 et 202 mAh.g^{-1} respectivement. A faibles vitesses, la fonctionnalisation de la surface du graphène par des

groupements carboxyliques n'augmente donc pas la capacité de l'électrode, au contraire celle-ci est plus faible. Le même comportement a été observé pour des vitesses de balayage 10 à 20 fois plus élevées (1 et 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

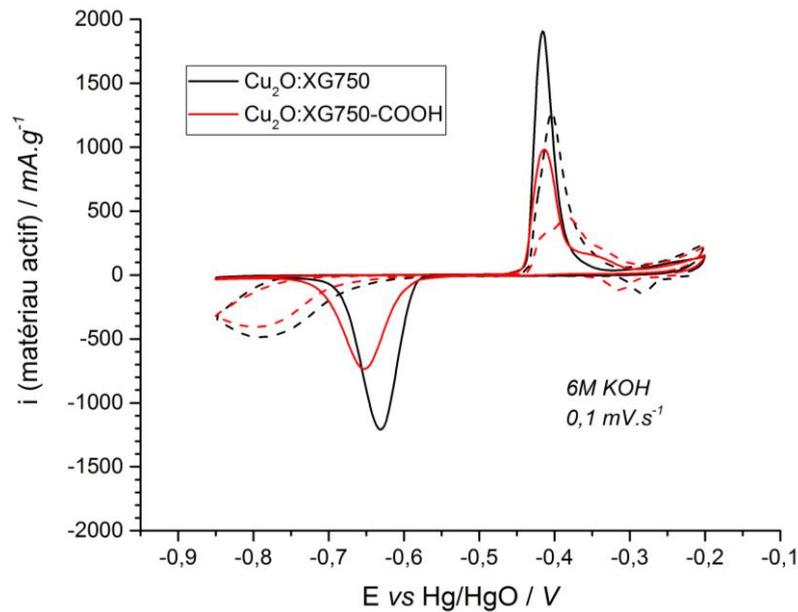


Figure 11.18: Voltammogrammes d'électrodes réalisées à partir de composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ (courbe noire) ou de composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750-COOH}$ (courbe rouge) pour des vitesses de cyclage de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les traits pleins représentent le comportement électrochimique de l'électrode au cours du premier cycle à la vitesse étudiée tandis que les traits pointillés représentent le deuxième cycle.

La fonctionnalisation du graphène par des groupements carboxyliques semble ne pas avoir l'influence voulue sur la morphologie du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ ainsi que sur ses performances électrochimiques. Pour obtenir les caractéristiques escomptées, c'est-à-dire une meilleure répartition des particules d'oxyde et la création d'un réseau de graphène interconnectant celles-ci, il faudrait peut-être synthétiser l'oxyde de cuivre à une échelle nanométrique. On pourrait alors potentiellement observer le même phénomène que Rebutti *et al.*, à savoir une augmentation des capacités en cyclage [24]. L'ajustement de la taille de nanoparticules pour des oxydes faradiques pour le stockage de l'énergie est toutefois toujours délicat. En effet, de trop petites particules peuvent conduire à la favorisation de la dissolution de l'oxyde.

4.2 Mise en forme d'électrode sans additif conducteur électronique

L'optimisation de la composition des électrodes peut permettre de tirer le meilleur parti du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$. En effet, maximiser la quantité de matière active des électrodes, et donc s'assurer que celles-ci contiennent le moins possible de masses inactives électrochimiquement, permet d'augmenter leur capacité massique. Pour ce faire, il faut connaître les performances du composite seul sans ajout de conducteur électronique. L'apport du graphène contenu dans le composite est ainsi évalué, notamment si la contribution de ce dernier à la conduction électronique est suffisante.

Des électrodes contenant 90 % massique de composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ et 10 % massique de liant polymère (PTFE) ont été réalisées selon le protocole décrit dans le paragraphe 3.1.2 *Mise en forme des électrodes* – page 53. Les performances électrochimiques de telles électrodes ont été évaluées par voltammétrie cyclique et comparées à celles d'électrodes classiques contenant un additif conducteur électronique. La **Figure II.19** montre les voltammogrammes de ces deux types d'électrode pour différentes vitesses ($0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

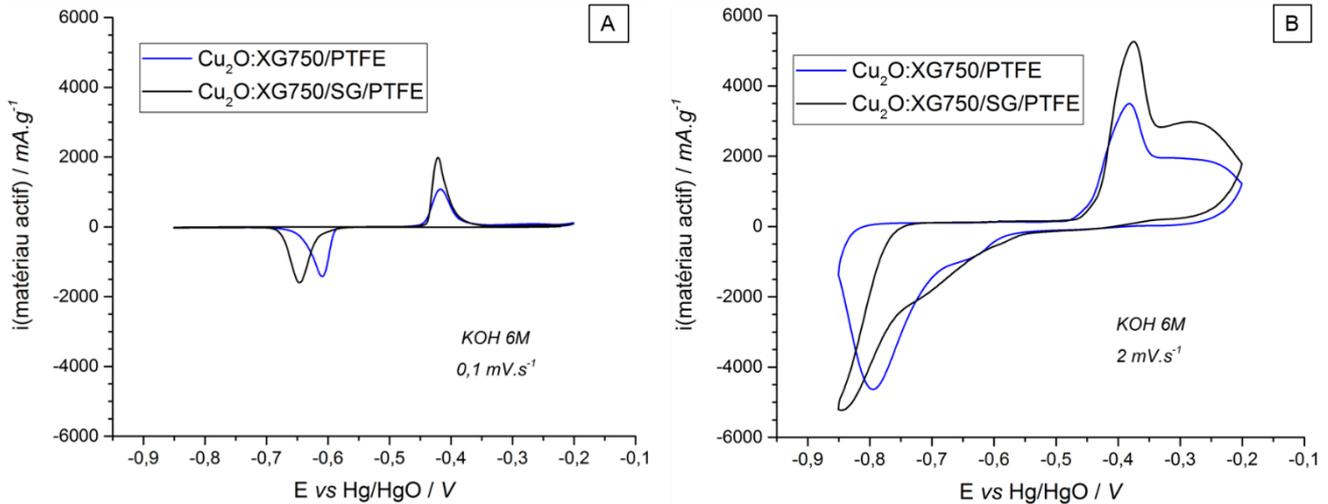


Figure II.19: Courbes voltamétriques d'électrodes composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ contenant un additif conducteur électronique (courbe noire) ou sans (courbe bleue) à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A) ou $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (B) dans un électrolyte 6M KOH .

Comme sur les voltammogrammes précédents, il est possible de distinguer de façon nette les pics redox caractéristiques du couple $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. Ainsi, sur la **Figure II.19-A** les potentiels des pics d'oxydation et de réduction pour l'électrode classique (contenant du Superior Graphite, conducteur électronique) sont respectivement de $-0,42$ et $-0,64 \text{ V vs Hg/HgO}$. Ces mêmes pics pour l'électrode ne contenant que le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ et le liant polymère sont situés respectivement à $-0,41$ et $-0,61 \text{ V vs Hg/HgO}$. L'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction est également différente selon l'électrode étudiée. Par exemple, à une vitesse de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, l'intensité du pic d'oxydation est de $5\,300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'électrode classique et de $3\,500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'électrode sans conducteur électronique (**Figure II.19-B**). La capacité des électrodes, exprimée par gramme de matière active (c'est-à-dire par gramme de composite), est alors respectivement de $123 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et $88 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Les mêmes observations peuvent être faites à plus faible vitesse de cyclage : par exemple, à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ la capacité de l'électrode classique est de $202 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que celle de l'électrode sans conducteur électronique est de $153 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (**Figure II.19-A**). La capacité de l'électrode ne contenant pas d'additif conducteur électronique est donc systématiquement plus faible lorsqu'on l'exprime en milliampère-heure par gramme de matière active.

Il est plus judicieux de comparer les capacités exprimées en milliampère-heure par gramme d'électrode. En effet, cela permet de voir si la capacité de l'électrode est la même avec ou sans additif conducteur électronique. Ces capacités sont représentées en fonction de la vitesse de cyclage sur la **Figure II.20**. Les puces bleues représentent les capacités de l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}/\text{PTFE}$ ne contenant pas de conducteur électronique tandis que les puces noires représentent les capacités d'une électrode classique $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}/\text{SG}/\text{PTFE}$ contenant un additif conducteur électronique (noir de carbone). Les capacités des deux électrodes sont identiques à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, toutefois à plus grandes vitesses de balayage (1 et $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) l'électrode classique présente une meilleure capacité. Le graphène présent dans le composite est suffisant pour assurer la conduction des électrons dans l'électrode à faible vitesse de balayage. Néanmoins, lorsque cette vitesse augmente un apport de conduction électronique est nécessaire dans l'électrode. Le XG750 contenu dans le composite n'est donc pas suffisant pour assurer une bonne conduction électronique et permettre de s'affranchir de tout additif complémentaire, augmentant ainsi la proportion de matériau actif au sein de l'électrode.

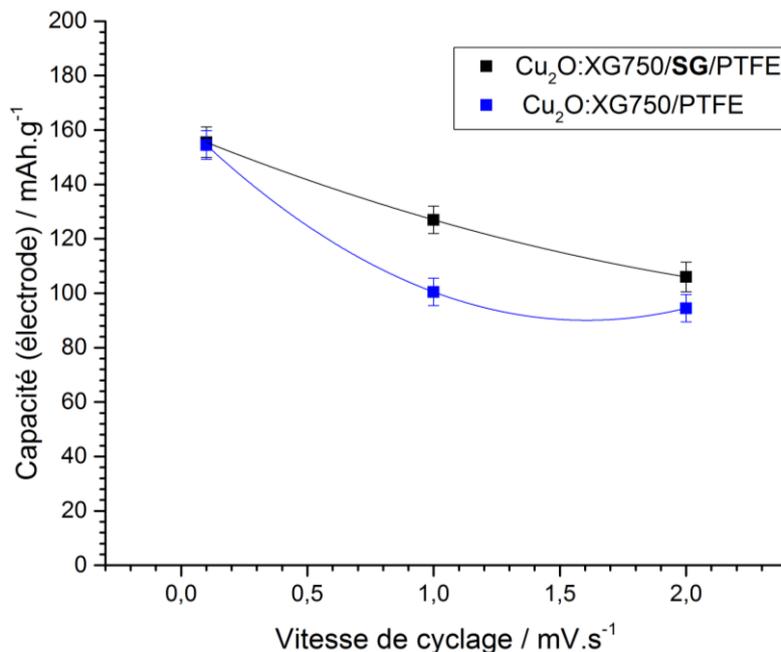


Figure II.20: Evolution de la capacité de différentes électrodes en fonction de la vitesse de cyclage. Pour des cyclages entre $-0,85$ et $-0,2 \text{ V}$ vs Hg/HgO dans un électrolyte 6M KOH .

La gamme de décharge de l'électrode lors de son utilisation finale est, d'après le cahier des charges, de l'ordre de la minute. Une décharge de quelques minutes correspond à une vitesse de cyclage de 2 à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en voltammétrie cyclique sur une plage de potentiel de 600 mV ($-0,2$ à $-0,85 \text{ V}$ vs Hg/HgO). Ainsi, pour l'application visée, il est nécessaire de garder un additif carboné conducteur électronique dans l'électrode malgré la présence du graphène dans le composite à base d'oxyde de cuivre.

4.3 Composite Cu₂O:carbone activé

L'utilisation d'un carbone activé plutôt qu'un graphène lors de la synthèse du composite à base d'oxyde de cuivre semble plus pertinente pour une application comme électrode de supercondensateur hybride. En effet, en pratique la surface spécifique théorique du graphène (2 630 m².g⁻¹) est quasiment impossible à atteindre du fait d'un ré-empilement des feuillets de graphène. Le carbone activé reste alors le matériau de prédilection des supercondensateurs car sa grande surface spécifique (environ 2 000 m².g⁻¹) conduit à l'obtention de grandes capacités (en Farad). En tant que composé capacitif dans un bi-matériaux, il peut apporter une composante capacitive plus importante et donc une capacité plus élevée à l'électrode. Le carbone activé utilisé est le YP50 de la société japonaise Kuraray. Il présente une surface spécifique d'environ 2 100 m².g⁻¹ et une capacité de 100 F.g⁻¹ sur une plage de 1 V en électrolyte alcalin (soit 28 mAh.g⁻¹). Ainsi, sa capacité de double couche est plus importante que le graphène testé précédemment.

4.3.1 Caractérisation du composite Cu₂O:carbone activé

Le composite Cu₂O:YP50 a été réalisé de la même façon que le composite Cu₂O:XG750. Les proportions de carbone et autres réactifs restent les mêmes que celles de la synthèse décrite dans le paragraphe 2.1 *Synthèse par précipitation – page 46*. L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer le ratio massique oxyde de cuivre/carbone activé qui est de 42/58 (**Figure II.21**). Le type de carbone utilisé (graphène ou carbone activé), c'est-à-dire sa morphologie et les groupements fonctionnels à sa surface, ont une influence sur la quantité d'oxyde précipité. En effet, cette quantité (42 % de Cu₂O) est largement inférieure aux 70 % massique d'oxyde de cuivre dans le composite Cu₂O:XG750. Ainsi, la capacité théorique du matériau est de 169 mAh.g⁻¹, ce qui est plus faible que celle du composite Cu₂O:XG750.

Les caractérisations *via* diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage de la poudre Cu₂O:YP50 sont respectivement présentées sur les **Figures II.22-A et -B**. Très peu de différences sont observées par rapport au composite réalisé avec du graphène XG750. Le diagramme DRX montre que l'oxyde de cuivre au sein du composite est comme précédemment bien cristallisé et pur. En ce qui concerne la morphologie du composite, elle diffère de celle du Cu₂O:XG750 puisque le carbone ne se trouve pas sous la même forme. Les grains de carbone activé sont visibles sous la forme de parallélépipèdes foncés d'une à plusieurs dizaines de micromètres. Les particules de Cu₂O sont sphériques avec un diamètre d'environ 1 µm, c'est-à-dire semblables à celles observées précédemment pour le composite Cu₂O:XG750.

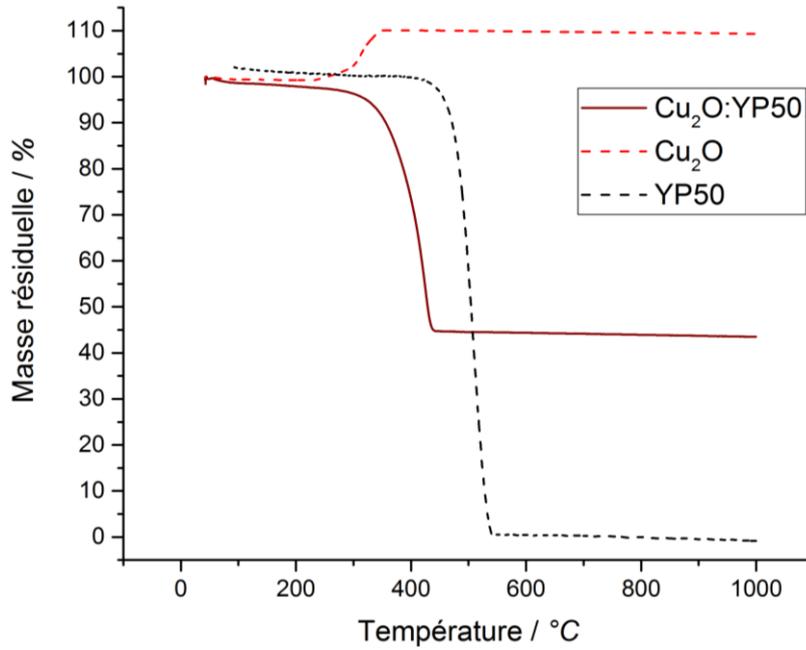


Figure II.21: Courbes thermogravimétriques représentant la perte de masse du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$, de Cu_2O et YP50 pur soumis à une rampe de température sous air artificiel.

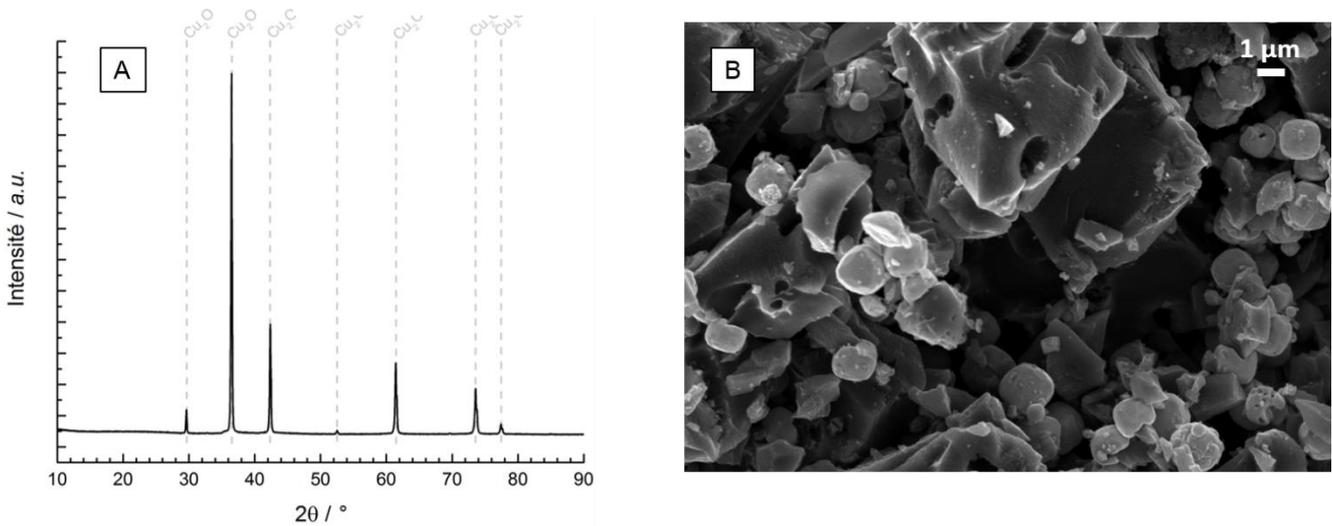


Figure II.22: (A) Diagramme DRX du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$, les traits pointillés gris représentant les pics caractéristiques du Cu_2O (JCPDS 03-065-3288). (B) Image MEB de la poudre composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$.

4.3.2 Comportement électrochimique : comparaison avec le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$

Les voltammogrammes du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ à $0,1$ et $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH sont visibles sur la **Figure II.23-A**. Une nouvelle fois, les pics redox de l'oxyde de cuivre sont largement repérables. Les capacités calculées à partir de l'aire sous la courbe de chaque pic sont cependant plus faibles que celles obtenues avec le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ pour les mêmes vitesses. Par exemple, à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la capacité (exprimée en gramme de matière active) passe de 202 à $133 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. La teneur en oxyde du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ étant de 42% massique seulement, cette diminution de la capacité spécifique était attendue. Cette proportion pouvant être adaptée en modifiant les quantités des

différents réactifs lors de la synthèse, il est plus pertinent de comparer les capacités relatives des deux composites.

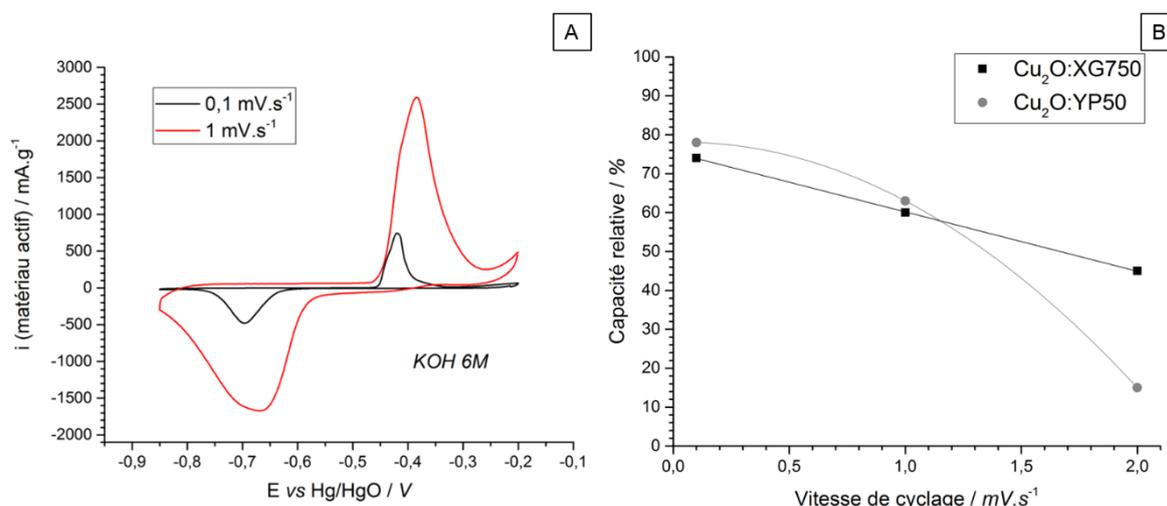


Figure II.23: (A) Voltammogrammes d'une électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte 6M KOH. (B) Evolution de la capacité relative de deux électrodes composites en fonction de la vitesse de cyclage en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La **Figure II.23-B** montre l'évolution des capacités relatives des deux composites en fonction de la vitesse de cyclage des électrodes. La capacité relative est alors exprimée comme étant le rapport entre la capacité spécifique mesurée et la capacité théorique du composite. Pour rappel, la capacité théorique du composite est calculée à partir des fractions massiques respectives de l'oxyde et du carbone contenus dans le composite ainsi que de leurs capacités théoriques. Le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{YP50}$ présente des capacités légèrement meilleures à faibles vitesses de cyclage : 78 % au lieu de 70 % par exemple à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cependant à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la capacité relative de ce composite tombe subitement à 15 % contrairement à celle du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ qui est de 45 %. La diminution brusque de la capacité du composite contenant du carbone activé entre 1 et $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ traduit une incapacité de ce bi-matériaux à être cyclé à grande vitesse de cyclage tout en gardant une capacité intéressante pour l'application visée. Les comportements des deux composites peuvent s'expliquer par la différence de conductivité électronique des deux matériaux carbonés. En effet, la conductivité plus importante du graphène permet aux réactions d'oxydoréduction de l'oxyde de cuivre d'avoir lieu à des vitesses de balayage de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et de garder une capacité relative de 45 %.

Comme rappelé précédemment, le cyclage de l'électrode doit se faire entre 2 et $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Du fait de sa pauvre conductivité électronique, le composite contenant du carbone activé ne présente aucun gain par rapport au composite contenant du graphène (XG750) à ces vitesses.

4.4 Bilan des actions menées pour optimiser les performances du composite à base d'oxyde de cuivre.

La **Figure II.24** montre l'évolution des capacités relatives des différentes électrodes testées dans le sous-chapitre « Optimisation des performances des électrodes composites Cu_2O :carbone ». On y retrouve le composite contenant du graphène XG750 brut en noir testé en électrode contenant (carré plein) ou pas un additif conducteur électronique (carré vide), ce même composite réalisé à partir d'un graphène fonctionnalisé en rouge ainsi que le composite d'oxyde de cuivre et de carbone activé en gris. Les capacités relatives les plus intéressantes à faibles vitesses, c'est-à-dire à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sont celles des électrodes des deux composites « classiques » à partir de graphène ou de carbone activé. Celui réalisé à partir de graphène XG750 reste toutefois plus intéressant lorsque la vitesse de cyclage est augmentée d'un facteur 20 ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

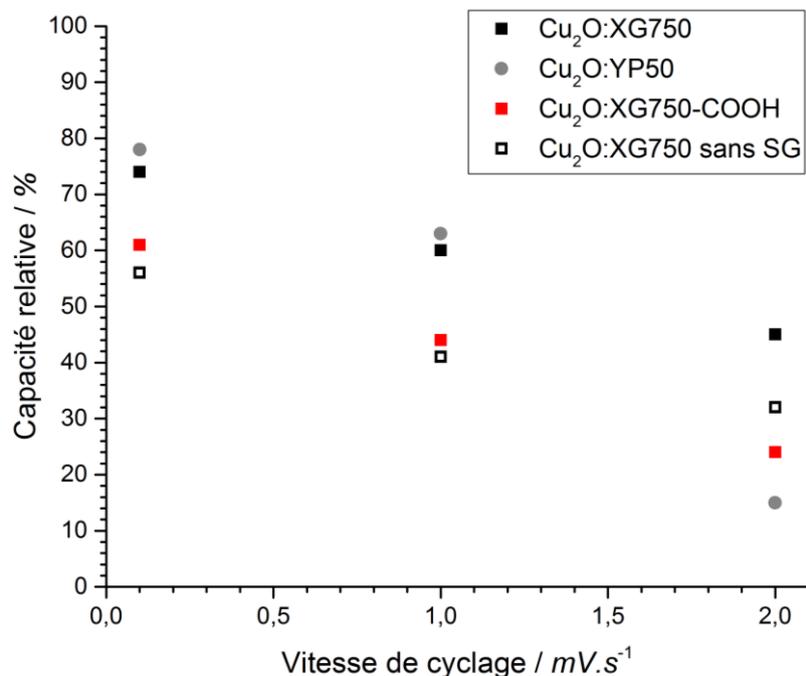


Figure II.24: Evolution de la capacité relative de différentes électrodes dans un électrolyte 6M KOH en fonction de la vitesse de cyclage.

Aucune des stratégies mises en place n'a été concluante dans l'amélioration des performances du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$. Il est toutefois possible de tirer plusieurs conclusions de ces études :

1. La conductivité électronique est importante dans ce genre d'électrode contenant un oxyde non conducteur électronique, il est ainsi difficile de s'affranchir d'additifs tels que le noir de carbone. Dû à cette dépendance vis-à-vis de la conductivité électronique, il est plus judicieux d'utiliser un graphène même si la capacité de double couche est plus faible que celle d'un carbone activé.

2. La morphologie de l'additif carboné utilisé est également importante, elle joue sur la quantité d'oxyde précipité lors de la synthèse ainsi que sur le réseau de percolation dans l'électrode. En effet, le graphène de par sa morphologie relie électroniquement les différentes particules d'oxyde de cuivre de façon plus intime et plus efficace que le carbone activé.

La cyclabilité du composite à base d'oxyde de cuivre et de graphène XG750 seule sera donc étudiée dans le sous-chapitre suivant. En effet, le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ se trouve être le seul composite avec des capacités intéressantes à plus forte puissance, lorsque celui-ci est cyclé à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, c'est-à-dire pour des temps de décharge de l'ordre de 5 minutes.

5. Stabilité des réactions d'oxydoréduction

5.1. Evaluation de la cyclabilité du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$

La cyclabilité, et donc la durée de vie des matériaux en cyclage, est un point clé du dimensionnement d'électrode bi-matériaux pour des applications supercondensateurs hybrides. L'évolution de la capacité du composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ a donc été étudiée en fonction du cyclage à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte alcalin (6M KOH) après une étape d'activation. Les capacités en réduction (carrés noirs) et en oxydation (cercles rouges) des 50 premiers cycles sont représentées sur la **Figure II.25**. La capacité initiale est de $278 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ce qui est proche de la capacité théorique du composite bi-matériaux ($280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cependant, malgré une certaine conservation de cette capacité sur les 5 premiers cycles, une perte rapide de la capacité spécifique de l'électrode est observée à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette perte drastique de la capacité est sûrement due à l'irréversibilité qui intervient lors de la réaction d'oxydation du Cu métal en Cu_2O déjà mise en évidence pendant l'étape d'activation. Ainsi, après le 15^{ème} cycle la capacité décroît jusqu'à $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ puis reste stable pendant 50 cycles. Cette capacité finale est comparable à celle du graphène seul (ligne grise). Cependant, puisque la proportion de graphène dans notre composite n'est que de 30 %, ce qui équivaut à $6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, le graphène seul ne peut expliquer cette capacité résiduelle. Nous pouvons alors supposer que l'oxyde de cuivre (Cu_2O) garde, même après 15 cycles et ce jusqu'à 50 cycles, une certaine activité redox. Ceci est confirmé par les images de la **Figure II.26** réalisées par microscopie électronique. En effet, les images MET (**Figure II.26-A**) montrent qu'il reste après 50 cycles des particules sphériques de cuivre et des particules aciculaires d'oxyde comme observé précédemment. L'image MEB (**Figure II.26-B**) montre toutefois que ces particules sont beaucoup moins nombreuses que sur les électrodes après 1 ou 2 cycles (**Figure II.11-B et C**). L'activité restante de l'oxyde n'est malheureusement pas à l'origine d'une capacité intéressante pour l'application visée comme l'était celle initiale des 5 cycles d'activation.

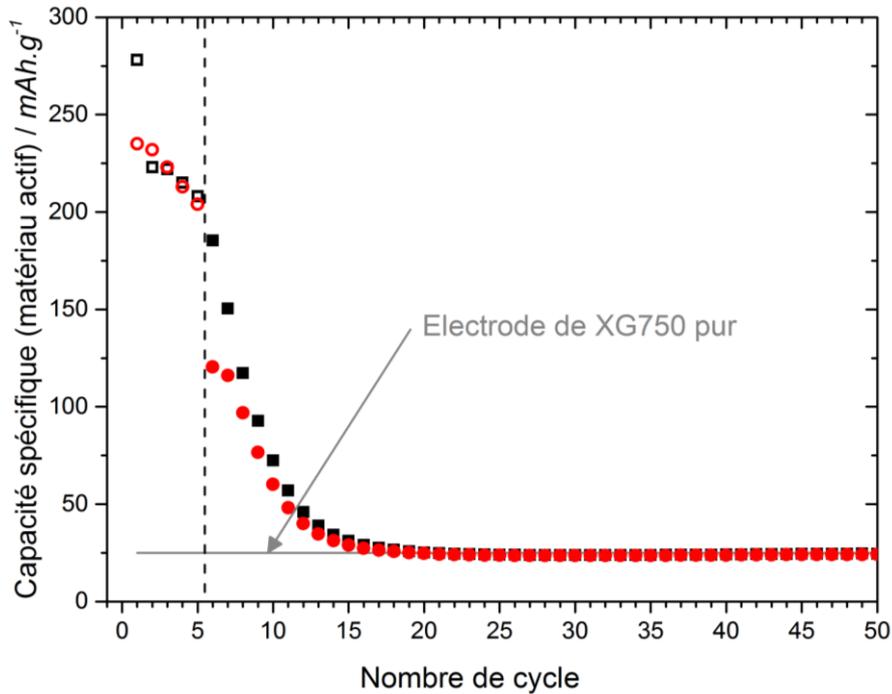


Figure II.25: Evolution de la capacité spécifique d'une électrode de $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ en fonction du nombre de cycle en oxydation (cercles rouges) et en réduction (carrés noirs) pour une vitesse de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 6M KOH . Les 5 premiers cycles représentés par des puces vides correspondent à l'étape d'activation à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

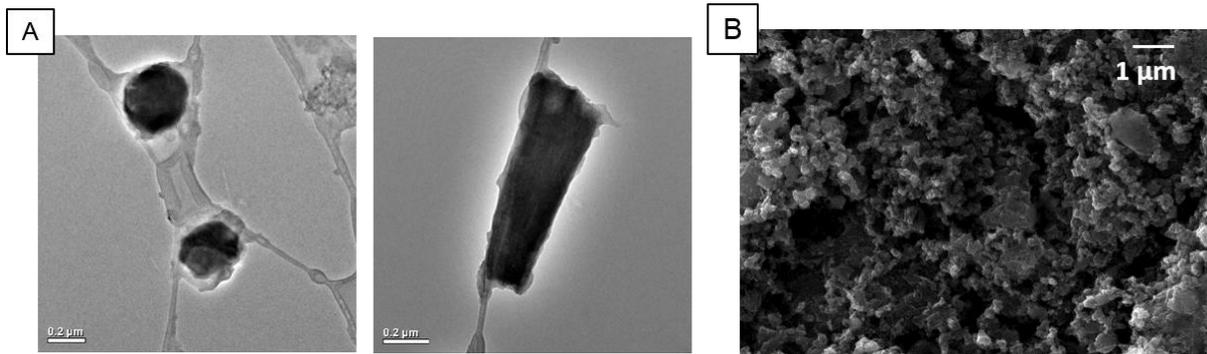


Figure II.26: Images post-mortem (A) MET et (B) MEB d'une électrode composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ après 50 cycles à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 6M KOH .

5.2. Adaptation du pH, favorisation du couple redox $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

La perte de capacité observée lors des cyclages sur plusieurs cycles est sûrement due à une dissolution progressive du cuivre métallique comme suggéré lors de l'étude des contributions à la capacité relative (page 60). Ce phénomène, bien que mal compris, pourrait être résolu *via* une adaptation du pH de la solution électrolytique. C'est également ce que suggère l'étude des diagrammes de Pourbaix des espèces cuivreuses. Ces diagrammes de Pourbaix, ou diagrammes potentiel-pH, représentent en fonction du pH les potentiels thermodynamiques calculés à partir de la loi de Nernst. Pour un métal donné, le diagramme fait apparaître les différentes espèces envisageables selon le pH et le potentiel d'électrode, ainsi que leur domaine de stabilité respectif. Les 3 diagrammes de Pourbaix présentés sur la **Figure II.27** ont été réalisés à l'aide de 3 logiciels et bases de données

différentes comme expliqué par Takeno [41]. Ils donnent un bon aperçu des espèces possiblement présentes dans la gamme de potentiel utilisée (de -0,85 à -0,2 V vs Hg/HgO) pour un pH donné. La solution électrolytique utilisée est une solution de potasse à 6 mol.L⁻¹ et donc une solution alcaline très concentrée de pH supérieur à 14.

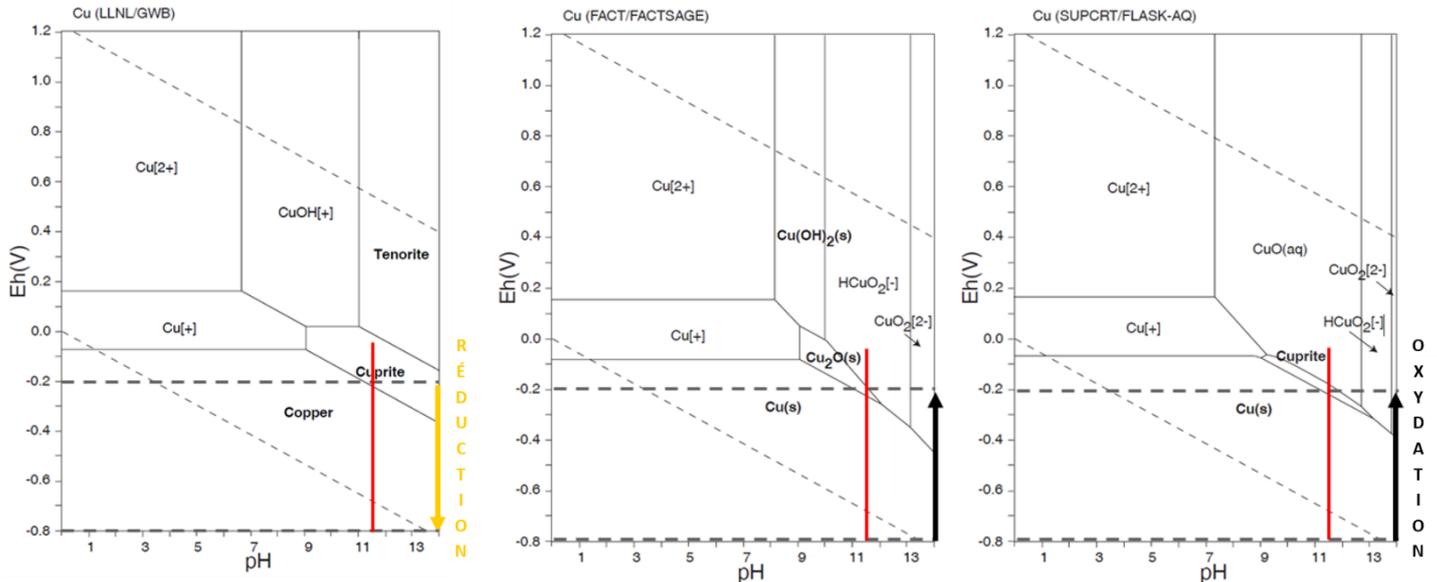


Figure II.27: Diagrammes potentiel – pH des espèces aqueuses dominantes et des phases solides stables à base de cuivre adaptés d'après [41].

Ainsi, lors de la première oxydation lorsque le potentiel passe de -0,85 à -0,2 V vs Hg/HgO une partie du cuivre s'oxyde en Cu₂O mais également en complexes instables tels que Cu⁺O₂²⁻ ou HCu⁺O₂⁻. Adapter le pH pourrait alors être une solution pour s'affranchir de la dissolution probable du cuivre dans l'électrolyte alcalin. Le pH idéal pour cycliser l'électrode pourrait donc être aux alentours de 11,5 et favoriserait la reformation de Cu₂O lors de l'oxydation dans la gamme de potentiels utilisés (**Figure II.27**).

Les voltammogrammes de deux électrodes composites Cu₂O:XG750 cyclées à 0,1 mV.s⁻¹ dans un électrolyte alcalin à différents pH sont représentés sur la **Figure II.28**. La signature électrochimique de l'électrode cyclée dans une solution de KOH à 6M est représentée en rouge. Elle est caractéristique de ce que nous avons pu observer précédemment pour le composite Cu₂O:XG750, notamment avec les deux pics intenses à -0,65 et -0,42 V vs Hg/HgO. A l'inverse, aucune activité électrochimique n'est constatée sur la courbe noire représentant l'électrode cyclée dans une solution de potasse de pH=11,5 (KOH à 3.10⁻³ mol.L⁻¹). Au cours du cyclage, le pH de l'électrolyte a été mesuré et une baisse drastique de celui-ci (de 11,5 à 9) est observée dès le 1^{er} cycle. Il se trouve que la concentration en ions OH⁻ n'est pas suffisante pour permettre les réactions redox du couple Cu₂O/Cu. En effet, les ions OH⁻ sont des éléments nécessaires à la réaction décrite par l'**Équation II.1**. La cyclabilité des électrodes composites ne peut donc pas être améliorée en adaptant le pH de la solution de potasse.



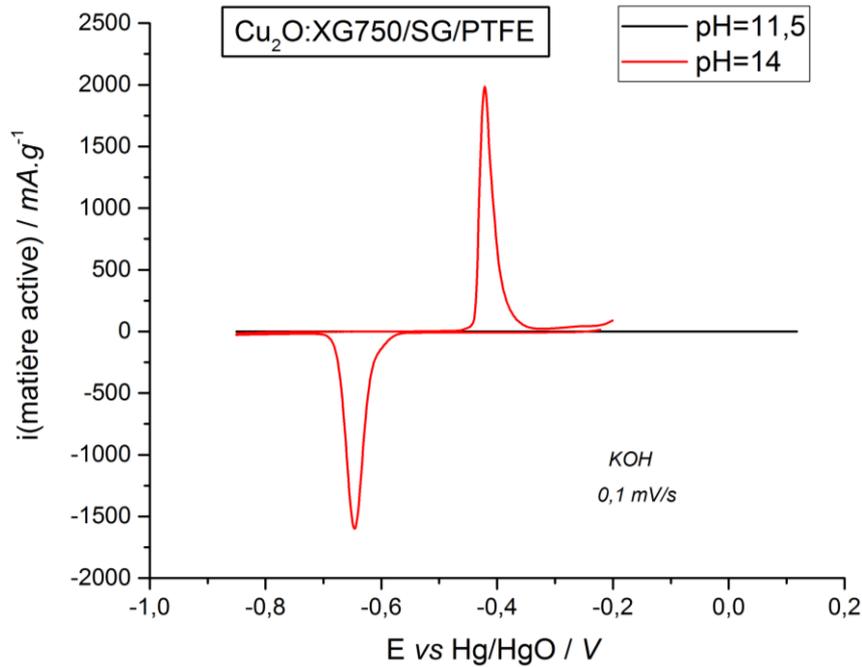


Figure II.28: Voltammogrammes de deux électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ cyclées à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte alcalin de potasse à $\text{pH}=11,5$ (courbe noire) et $\text{pH}=14$ (courbe rouge).

6. Conclusion du Chapitre II

Plusieurs composites combinant un graphène ou un carbone activé et l'oxyde de cuivre Cu_2O ont été synthétisés. Ces bi-matériaux ont été évalués par le biais de voltammétries cycliques dans un électrolyte alcalin (6M KOH) entre -0,2 et -0,85 V par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO. Cette gamme de potentiel est intéressante pour l'utilisation de ces bi-matériaux comme électrode négative d'un système supercondensateur hybride. Nous avons d'ailleurs mis en évidence qu'un tel système couplant l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}:\text{carbone}$ à une électrode composite $\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{carbone}$ pourrait théoriquement atteindre une densité d'énergie de $13,5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur visée par le cahier des charges.

Lors des tests électrochimiques, des capacités intéressantes ont été obtenues à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, notamment pour le composite à base de graphène ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) qui affiche une capacité de $275 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Pour atteindre ces valeurs de capacités, une activation électrochimique de l'électrode à faible vitesse de cyclage, typiquement $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, s'est avérée nécessaire. Les processus mis en jeu lors de cette activation sont toujours mal compris. Cependant, nous avons mis en évidence *via* microscopie électronique (MEB/MET), diffraction des rayons X (DRX) et analyse dispersive en énergie (EDX) qu'ils font intervenir le couple redox $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ainsi qu'un changement morphologique voire structural des particules de Cu_2O (de sphères à aiguilles).

Malheureusement, pour tous les composites synthétisés, une perte rapide de la capacité a été observée. Cette baisse drastique, au bout d'une quinzaine de cycle, n'est absolument pas compatible

avec l'utilisation de ce type de matériau comme électrode de supercondensateur hybride. D'après les observations MEB/MET et DRX, cette perte de capacité est due à une irréversibilité de la réaction d'oxydation du cuivre métal en oxyde de cuivre Cu_2O . L'adaptation du pH de l'électrolyte n'a pas permis de résoudre ce problème d'irréversibilité qui provient vraisemblablement d'une dissolution progressive du cuivre.

La conception d'une nouvelle électrode négative bi-matériaux pouvant remplir le cahier des charges fixés par EDF est donc nécessaire. Dans le chapitre suivant, nous aborderons l'immobilisation de molécules électroactives dans une matrice d'hydroxyde double lamellaire dans le but de réaliser des électrodes composites. Un soin particulier sera pris afin de choisir des molécules électroactives pouvant échanger un grand nombre d'électrons tout en présentant une stabilité en cyclage compatible avec l'application supercondensateur hybride.

Références – Chapitre II

1. Rai, B.P. Cu₂O Sol. Cells: a review *Sol. Cells* **1988**, *25*, 265–272, DOI:10.1016/0379-6787(88)90065-8.
2. Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries *Nature* **2000**, *407*, 496–499, DOI:10.1038/35035045.
3. Grugeon, S.; Laruelle, S.; Herrera-Urbina, R.; Dupont, L.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A285–A292, DOI:10.1149/1.1353566.
4. Bijani, S.; Gabás, M.; Martínez, L.; Ramos-Barrado, J.R.; Morales, J.; Sánchez, L. Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5505–5511, DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.016.
5. Linden, D. *Handbook of batteries*, 2nd Edition. 1995.
6. Hu, L.; Huang, Y.; Zhang, F.; Chen, Q. CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal–organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life *Nanoscale* **2013**, *5*, 4186–4190, DOI:10.1039/c3nr00623a.
7. Fu, L.J.; Gao, J.; Zhang, T.; Cao, Q.; Yang, L.C.; Wu, Y.P.; Holze, R.; Wu, H.Q. Preparation of Cu₂O particles with different morphologies and their application in lithium ion batteries *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1197–1200, DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.06.030.
8. Valvo, M.; Rehnlund, D.; Lafont, U.; Hahlin, M.; Edström, K.; Nyholm, L. The impact of size effects on the electrochemical behaviour of Cu₂O-coated Cu nanopillars for advanced Li-ion microbatteries *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9574–9586, DOI:10.1039/c4ta01361a.
9. Kisu, K.; Iwama, E.; Naoi, W.; Simon, P.; Naoi, K. Electrochemical kinetics of nanostructure LiFePO₄/graphitic carbon electrodes *Electrochem. Commun.* **2016**, *72*, 10–14, DOI:10.1016/j.elecom.2016.08.013.
10. Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P.-L.; Grey, C.P.; Dunn, B.; Simon, P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors *Nature Energy* **2016**, *1*, 16070, DOI:10.1038/nenergy.2016.70
11. Qin, Y.; Zhang, J.; Wang, Y.; Shu, X.; Yu, C.; Cui, J.; Zheng, H.; Zhang, Y.; Wu, Y. Supercapacitive performance of electrochemically doped TiO₂ nanotube arrays decorated with Cu₂O nanoparticles *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47669–47675, DOI:10.1039/C6RA08891K
12. Chai, C.; Liu, A.; Lv, Y.; Mu, J.; Zhang, X.; Che, H. Facile synthesis of self-supported core-shell Cu₂O@MnO₂ octahedral microcrystals and their application in supercapacitors *Mater. Lett.* **2017**, *196*, 308–311, DOI:10.1016/j.matlet.2017.03.108.
13. Xu, P.; Liu, J.; Liu, T.; Ye, K.; Cheng, K.; Yin, J.; Cao, D.; Wang, G.; Li, Q. Preparation of binder-free CuO/Cu₂O/Cu composites: a novel electrode material for supercapacitor applications *RSC Adv.* **2016**, *6*, 28270–28278, DOI:10.1039/C6RA00004E
14. He, D.; Wang, G.; Liu, G.; Suo, H.; Zhao, C. Construction of leaf-like CuO–Cu₂O nanocomposites on copper foam for high-performance supercapacitors *Dalton T.* **2017**, *46*, 3318–3324, DOI:10.1039/C7DT00287D
15. Dong, X.; Wang, K.; Zhao, C.; Qian, X.; Chen, S.; Li, Z.; Liu, H.; Dou, S. Direct synthesis of RGO/Cu₂O composite films on Cu foil for supercapacitors *J. Alloy. Compd.* **2014**, *586*, 745–753, DOI:10.1016/j.jallcom.2013.10.078

16. Zhang, W.; Yin, Z.; Chun, A.; Yoo, J.; Diao, G.; Kim, Y.S.; Piao, Y. Rose rock-shaped nano Cu₂O anchored graphene for high-performance supercapacitors via solvothermal route *J. Power Sources* **2016**, *318*, 66–75, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.04.006
17. Goubard-Bretesché, N.; Crosnier, O.; Favier, F.; Brousse, T. Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors *Electrochim. Acta* **2016**, *206*, 458–463, DOI:10.1016/j.electacta.2016.01.171
18. Brisse, A.-L.; Stevens, P.; Toussaint, G.; Crosnier, O.; Brousse, T. Performance and limitations of Cu₂O:Graphene composite electrode materials for aqueous hybrid electrochemical capacitors *Electrochim. Acta* **2018**, *279*, 161–167, DOI:10.1016/j.electacta.2018.04.202.
19. Hu, Z.; Liu, H. Facile and template-free synthesis of spherical Cu₂O as anode materials for lithium-ion batteries *J. Mater. Sci. - Mater. El.* **2015**, *26*, 5405–5408, DOI:10.1007/s10854-015-3091-3.
20. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789–1791, DOI:10.1021/ma0702041.
21. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171–A2181, DOI:10.1149/1.2352197.
22. Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage *Science* **2011**, *334*, 917–918, DOI:10.1126/science.1213003.
23. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd English edition., 2nd English edition. Houston: Tex: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
24. Rebuttin, V.; Fazio, E.; Santangelo, S.; Neri, F.; Caputo, G.; Martin, C.; Brousse, T.; Favier, F.; Pinna, N. Chemical Modification of Graphene Oxide through Diazonium Chemistry and Its Influence on the Structure-Property Relationships of Graphene Oxide-Iron Oxide Nanocomposites *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12465–12474, DOI:10.1002/chem.201500836.
25. Barbier, B.; Pinson, J.; Desarmot, G.; Sanchez, M. Electrochemical Bonding of Amines to Carbon Fiber Surfaces Toward Improved Carbon-Epoxy Composites *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1757–1764, DOI:10.1149/1.2086794.
26. Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J.M. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884, DOI:10.1021/ja00040a074.
27. Hurley, B.L.; McCreery, R.L. Covalent Bonding of Organic Molecules to Cu and Al Alloy 2024 T3 Surfaces via Diazonium Ion Reduction *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B252–B259, DOI:10.1149/1.1687428.
28. Bourdillon, C.; Delamar, M.; Demaille, C.; Hitmi, R.; Moiroux, J.; Pinson, J. Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 113–123, DOI:10.1016/0022-0728(92)80266-7.
29. Bergren, A.J.; McCreery, R.L. Diazonium compounds in Molecular Electronics, in *Aryl Diazonium salts: New coupling agents in polymer and surface science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
30. Pognon, G.; Brousse, T.; Demarconnay, L.; Bélanger, D. Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4117–4122, DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.09.097.

31. Martin, C.; Crosnier, O.; Retoux, R.; Bélanger, D.; Schleich, D.M.; Brousse, T. Chemical Coupling of Carbon Nanotubes and Silicon Nanoparticles for Improved Negative Electrode Performance in Lithium-Ion Batteries *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3524–3530, DOI:10.1002/adfm.201002100.
32. Barrière, F.; Downard, A.J. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods *J. Solid State Electr.* **2008**, *12*, 1231–1244, DOI:10.1007/s10008-008-0526-2.
33. Toupin, M.; Bélanger, D. Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations *Langmuir* **2008**, *24*, 1910–1917, DOI:10.1021/la702556n.
34. Mévellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancolon, J.; Mayne-L'Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S. Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6323–6330, DOI:10.1021/cm071371i.
35. Lomeda, J.R.; Doyle, C.D.; Kosynkin, D.V.; Hwang, W.-F.; Tour, J.M. Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206, DOI:10.1021/ja806499w.
36. Ossonon, B.D.; Bélanger, D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite *Carbon* **2017**, *111*, 83–93, DOI:10.1016/j.carbon.2016.09.063.
37. Wei, G.; Yan, M.; Dong, R.; Wang, D.; Zhou, X.; Chen, J.; Hao, J. Covalent Modification of Reduced Graphene Oxide by Means of Diazonium Chemistry and Use as a Drug-Delivery System *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14708–14716, DOI:10.1002/chem.201200843.
38. Baranton, S.; Bélanger, D. In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961–6967, DOI:10.1016/j.electacta.2008.02.105.
39. Koehler, F.M.; Stark, W.J. Organic Synthesis on Graphene *Accounts Chem. Res.* **2013**, *46*, 2297–2306, DOI:10.1021/ar300125w.
40. Toupin, M.; Bélanger, D. Thermal Stability of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5394–5401, DOI:10.1021/jp066868e.
41. Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagrams **2005**, 419.

CHAPITRE III : ELECTRODE BI-MATERIAUX A BASE D'HYDROXYDE DOUBLE

LAMELLAIRE

1. Hydroxydes doubles lamellaires : généralités et application au stockage de l'énergie

1.1 Structures et applications des hydroxydes doubles lamellaires

L'hydrotalcite naturelle de formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ est découverte en 1842 en Norvège. Il s'agit d'une forme particulière d'argile dans laquelle des feuillets d'hydroxydes sont intercalés avec des anions carbonates. Cette intercalation d'ions carbonates est nécessaire à la structure pour qu'elle puisse garder sa neutralité électrique. En effet, dans les feuillets hydroxydes une partie des ions divalents magnésium ont été remplacé par des ions trivalents aluminium ce qui génère un excès de charge. Feitknecht découvre en 1942 l'existence d'autres structures apparentées à l'hydrotalcite, de formule générale $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_{y/n} \cdot [H_2O]_z$, il propose alors de les nommer hydroxydes doubles lamellaires (HDL ou *layered double hydroxide* en anglais) [1]. Comme pour l'hydrotalcite, des cations trivalents L^{III} substituent en partie les cations divalents M^{II} dans le feuillet d'hydroxyde. Cette substitution génère une densité de charge du feuillet qui est donnée par le paramètre $\gamma = \frac{M^{II}}{M^{II}+L^{III}}$. Celle-ci doit être compensée par l'intercalation d'anion X^{n-} afin de garder la neutralité électrique globale du composé. La cohésion de la structure résulte alors des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions ainsi que d'un réseau de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions et les groupements hydroxyles des feuillets.

Comme l'hydrotalcite, les hydroxydes doubles lamellaires possèdent une structure constituée d'un empilement de feuillets d'hydroxydes de type brucite $(M,L)(OH)_2$ formés d'octaèdres $(M,L)(OH)_6$ à arêtes communes séparés par des anions et des molécules d'eau (**Figure III.1**). De nombreux cations divalents et trivalents peuvent être combinés pour former différents feuillets hydroxydes de type brucite. On peut citer notamment les cations des éléments suivants :

- divalents (M^{II}) : Zn, Ni, Cu, Co, Fe, Ca, etc ;
- trivalents (L^{III}) : Cr, Fe, Co, Mn, V, Ga, etc.

La combinaison des différents cations métalliques ainsi que leur proportion influence la densité de charge du feuillet. Le ratio R (ou n) entre les cations divalents et trivalents est exprimé comme indiqué dans l'**Équation III.1**. Il peut être compris entre 2 et 4. Plus ce ratio est petit, plus la quantité de cations trivalents est élevée et plus la densité de charge du feuillet est grande. Cette densité de charge impacte la quantité d'anions intercalés. En effet, plus la densité de charges positives est élevée plus il faudra intercaler d'anions pour conserver la neutralité de la structure.

$$R \text{ (ou } n) = \frac{M^{II}}{L^{III}} = \frac{1-y}{y}$$

Équation III.1

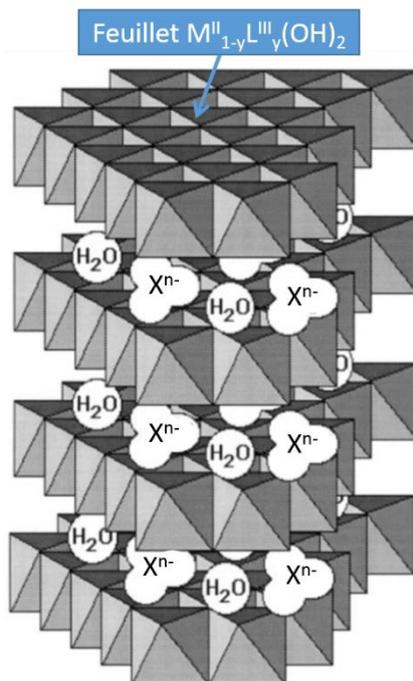


Figure III.1: Représentation schématique de la structure d'une phase HDL, adapté à partir de [2].

Une grande variété d'anions peut être intercalée dans l'espace interfeuillet. En effet, les anions doivent *a priori* simplement être stables dans les conditions opératoires ainsi que stériquement et géométriquement adaptés pour pouvoir être intercalés. Les différents anions qu'il est possible de retrouver dans l'espace interfeuillet des hydroxydes doubles lamellaires ont été listés par Rives et Ulibarri [2]. Il s'agit d'anions simples (F^- , CO_3^{2-} , etc), d'halocomplexes ($NiCl_4^-$, etc), de cyanocomplexes ($[Fe(CN_6)]^{3-}$, etc), d'oxocomplexes ($[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$, etc), de ligands macrocycliques (métalloporphyrines, etc), d'oxométallates et d'anions organiques. La nature de ces anions définit la dimension de l'espace interfeuillet. En effet, le nombre, la taille, l'orientation des anions ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets vont influencer sur cette épaisseur. On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å et les espèces organiques pour lesquelles il peut atteindre 46 Å par exemple [3].

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est souvent écrite de façon abrégée pour alléger la lecture et les textes. Les espèces les plus importantes dans ce type de structures étant les cations métalliques et les anions situés dans l'interfeuillet, l'abréviation est donc de la forme suivante : $M^{II}L^{III}-X$. Si nous prenons l'exemple de l'hydrotalcite naturelle de formule $Mg_6Al_2OH_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, son abréviation sera : $MgAl-CO_3$. Cette abréviation sera utilisée pour décrire les différentes structures hydroxydes doubles lamellaires dans la suite du chapitre.

Du fait de sa grande versatilité dans le choix des cations métalliques comme des anions de l'espace interfeuille, l'hydroxyde double lamellaire est un composé largement étudié depuis les années 70 [4]. Les hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications grâce à leurs propriétés intrinsèques telles que :

- une grande capacité d'adsorption due à la densité de charges dans les feuillets ;
- une capacité d'échange anionique importante de l'ordre de 2 à 4 mEq par gramme ;
- une certaine habilité à se déformer et reprendre sa forme initiale selon l'anion intercalé.

Ainsi, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont utilisés comme capteurs ampérométriques [5], additifs pour renforcer les propriétés mécaniques des polymères [6], catalyseurs [4], ou encore dans le milieu médical pour la délivrance contrôlée de médicaments [7]. Récemment, les HDL font l'objet d'études scientifiques pour leur utilisation pour des applications de stockage et conversion de l'énergie.

1.2 Hydroxyde double lamellaire : une argile pour le stockage de l'énergie

Une grande surface spécifique ainsi que la présence de métaux de transition dans les feuillets font des hydroxydes doubles lamellaires des matériaux intéressants pour des applications de stockage ou de conversion de l'énergie. Ces matériaux ont d'ailleurs été largement étudiés comme électrodes de batteries ou bien de supercondensateurs.

1.2.1 Utilisation comme électrodes de batteries

Les premières études sur des matériaux HDL comme électrodes de batteries visaient l'amélioration des performances, en termes de capacité et de cyclabilité, d'une électrode usuellement utilisée dans les batteries Nickel-Cadmium : l'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) [8,9]. Elles évoquent l'amélioration de la chargeabilité, la conductivité et la stabilité en cyclage de l'électrode $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en substituant une partie du nickel par des cations tels que du manganèse, du fer ou du cobalt dans une structure hydroxyde double lamellaire. Dans d'autres études, plus récentes, les produits de calcination d'hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés comme matériaux d'électrode [10–13]. Par exemple, Long *et al.* obtiennent des oxydes doubles lamellaires en calcinant le composé ZnBiAl-NO_3 à 600°C. Ces oxydes, utilisés comme matériau d'électrode de batterie alcaline, présentent des performances intéressantes telles que des capacités de 533 mAh.g^{-1} et 512 mAh.g^{-1} pour des temps de décharge respectifs de 1 heure et 12 minutes ($E_{\text{redox}} = -1,3 \text{ V vs Hg/HgO}$) [13]. Ces exemples illustrent deux façons d'utiliser les hydroxydes doubles lamellaires comme électrode de batterie :

1. Les métaux de transitions contenus dans les feuillets d'hydroxydes sont électroactifs dans la plage de potentiel utilisée et sont soumis à des réactions d'oxydoréduction.

2. La calcination d'hydroxydes doubles lamellaires permet l'obtention de phases oxydes intéressantes conservant la structure lamellaire des hydroxydes de départ. Comme dans l'exemple précédent, les cations sont électroactifs.

Ces deux principales utilisations des hydroxydes doubles lamellaires sont également observées dans la littérature traitant de l'application supercondensateur. Les paragraphes suivants développeront l'état de l'art dans ce domaine.

1.2.2 Utilisation comme électrodes de supercondensateurs

Les hydroxydes doubles lamellaires ont donc également été utilisés comme électrode au sein de supercondensateurs. L'intérêt de ces structures pour une application supercondensateur réside dans la présence de cations métalliques dans les feuillets hydroxydes ou bien dans la configuration lamellaires des oxydes obtenus après calcination. Les principaux axes de recherche concernant la synthèse et la mise en forme d'électrodes à partir d'hydroxydes doubles lamellaires pour électrodes de supercondensateur seront décrits dans les paragraphes suivants. Dans un souci de rigueur scientifique les capacités de ces électrodes HDL seront données en mAh.g^{-1} lorsque l'électrode est destinée à être la contribution faradique d'un système hybride ou en F.g^{-1} quand la signature électrochimique de l'électrode est rectangulaire ou quasi-rectangulaire, comme cela a été défini au chapitre I.

L'apport électrochimique des cations métalliques contenus dans les feuillets d'hydroxydes a été étudié par Vialat *et al.*. Cette équipe a synthétisé des hydroxydes doubles lamellaires $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ ou encore CoNiAl-NO_3 et des capacités respectives de 269 et 38 mAh.g^{-1} ont été obtenues [14,15]. L'électrode est alors un film mince d'HDL et l'électroactivité provient des cations métalliques des feuillets hydroxydes. On parle de matrice hydroxyde double lamellaire « active ».

Les hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés sous leur forme calcinée par Stimpling et Leroux ainsi que Malac-Polaczyk *et al.* [16,17]. La forme calcinée de l'hydroxyde double lamellaire est une nouvelle fois source de métaux de transition dans une structure lamellaire développant une grande surface spécifique. Les capacités de ces électrodes sont respectivement 44 mAh.g^{-1} et 80 F.g^{-1} .

Il existe une dernière forme d'utilisation des HDL pour des applications supercondensateur qui est originale par rapport aux utilisations précédentes. Il s'agit de la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires sur des feuillets de graphène ou bien de MXène [18,19]. L'HDL « décore » alors le feuillet et développe une microstructure ainsi qu'une surface spécifique intéressante pour une application en supercondensateur requérant de la puissance. Des capacités de 143 mAh.g^{-1} sont ainsi observées pour des vitesses de décharge de 140 secondes.

Ces études montrent l'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires pour des applications de stockage de l'énergie et plus particulièrement l'utilisation de tels matériaux comme électrode de supercondensateur hybride. Cependant, elles ne s'intéressent qu'à la structure du feuillet d'hydroxyde contenant des métaux de transitions. La grande diversité des anions intercalables et l'influence de leur forme sur la géométrie de l'espace interfeuillet, permettent d'envisager de piéger des anions électroactifs. Cette stratégie originale pourrait permettre de bénéficier de la cinétique rapide des réactions d'oxydoréduction d'ions tels que les anthraquinones tout en évitant l'effet « navette redox » de ces ions libres en solution mis en évidence dans les batteries *redox flow* [20]. Les ions libres en solution induisent une auto-décharge puisqu'ils ont tendance à aller se réduire à l'électrode opposée après l'oxydation à l'anode, ou inversement après une réduction à la cathode [21].

1.3 Vers une électrode bi-matériaux négative à base d'hydroxydes doubles lamellaires

L'immobilisation d'anions électroactifs présentant des cinétiques électrochimiques intéressantes dans une matrice hydroxyde double lamellaire peut permettre une activité redox à des vitesses de cyclage élevées. C'est pourquoi ces matériaux sont de bons candidats pour la conception d'électrodes bi-matériaux négatives pour supercondensateur hybride.

1.3.1 Intercalation d'anions électroactifs : état de l'art et processus électrochimiques

L'intercalation d'anions électroactifs est étudiée depuis une trentaine d'années avec pour principale application le développement de biocapteurs [22–26]. L'activité électrochimique d'ions anthraquinones sulfonates [27], terephthalates [24] et ferrocènes sulfonates [28] a ainsi été mise en évidence *via* des expériences en voltammétrie cyclique.

Therias *et al.* ont étudiés les processus électrochimiques liés à l'activité redox d'anions ferrocènes monosulfonates (FeMS) piégés dans une matrice HDL zinc-chrome [28]. La **Figure III.2**, issue de cette étude, compare les voltammogrammes de deux électrodes de carbone vitreux. Les réactions d'oxydoréduction d'anions ferrocène monosulfate ont lieu à la surface de la première électrode (courbe a), mettant en évidence l'activité de cet anion en solution. Sur la seconde électrode de carbone vitreux est déposé un film mince de l'hydroxyde double lamellaire ZnCr-FeMS immobilisant entre ces feuillets une quantité équivalente d'anions ferrocène monosulfate (courbe b). Les intensités des pics d'oxydoréduction sont bien plus importantes lorsque la molécule électroactive est immobilisée entre les feuillets hydroxydes : 28 μA contre 5 μA en oxydation. Cela souligne l'intérêt de l'immobilisation d'anions électroactifs dans une matrice HDL puisqu'une plus grande aire sous le pic d'oxydation signifie un plus grand nombre de charges stockées et donc une capacité plus importante.

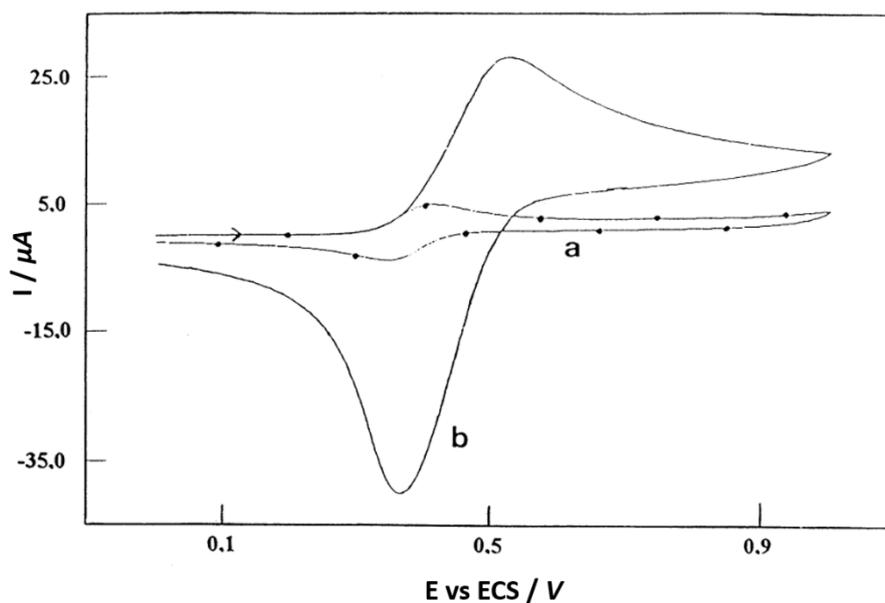


Figure III.2: Voltammogrammes (a) d'une électrode de carbone vitreux en présence d'une solution à 5.10^{-4} M de FeMS et (b) d'un film mince de ZnCr-FeMS sur une électrode de carbone vitreux. Les voltammétries cycliques ont été réalisées à 50 mV.s^{-1} dans un électrolyte $0,1 \text{ M LiClO}_4$. Adapté d'après Therias et al. [28].

En contrepartie de ce gain en capacité, l'irréversibilité de la réaction d'oxydoréduction augmente lorsque l'anion est intercalé entre les feuillets. En effet, la polarisation (distance entre les pics redox) augmente de 70 mV lorsque les anions FeMS sont en solution à 160 mV lorsque qu'ils se trouvent dans l'hydroxyde double lamellaire. Cette irréversibilité, lors la charge et la décharge, peut s'expliquer par la faible conductivité électronique des hydroxydes doubles lamellaires ainsi que par la diffusion nécessaire des ions de l'électrolyte pendant la réaction d'oxydoréduction. En effet, le produit de l'oxydation de l'anion FeMS n'étant plus chargé, la structure HDL doit donc intercaler un nouvel anion disponible dans l'électrolyte pour garder son électroneutralité sans éjecter l'anion FeMS. C'est pourquoi le choix de l'électrolyte est très important pour conserver une activité électrochimique liée à l'anion interlamellaire. Pour favoriser la réaction et s'assurer de sa bonne réversibilité, les ions présents dans l'électrolyte doivent ainsi :

- avoir peu d'affinité avec la structure HDL afin de ne pas déloger l'anion électroactif intercalé entre les feuillets hydroxyde, cela concerne les anions de l'électrolyte ;
- être mobiles et diffuser facilement dans la structure pour être intercalés et désintercalés le plus rapidement possible lors du cyclage. Plus les ions de l'électrolyte sont mobiles et plus l'électrode peut être cyclée à grande vitesse de balayage. Ce second pré-requis, s'adresse aux anions ou aux cations de l'électrolyte selon la charge de la molécule intercalée lorsque celle-ci est réduite.

Même si ces études ont été réalisées pour de très petites quantités de matière active ($0,15 \text{ mg.cm}^{-2}$), les résultats obtenus sur l'activité électrochimique des anions piégés restent

néanmoins très intéressants [24,27,28]. La structure 2D des HDL et la variété d'anions possiblement intercalables font de ces structures de bons candidats pour la conception d'électrodes bi-matériaux pour supercondensateur hybride. En effet, le cyclage d'anions électroactifs (composés faradiques) est possible à des vitesses importantes telles que $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (temps de décharge de l'ordre de la minute). La combinaison de ce type de matériaux avec un carbone activé pourrait permettre d'atteindre des énergies spécifiques intéressantes dues aux anions immobilisés dans la structure HDL tout en conservant une puissance comparable à celle d'une électrode de carbone activé classique.

1.3.2 Electrode négative bi-matériaux à partir d'hydroxydes doubles lamellaires

Pour rappel, le cahier des charges et la stratégie de thèse définis dans le chapitre I fixent les objectifs suivants pour la réalisation d'électrodes bi-matériaux pour supercondensateurs hybrides :

- concevoir de nouvelles électrodes négatives, ayant un potentiel redox idéalement centré autour de $-0,5 \text{ V}$ vs ECS en électrolyte aqueux ;
- maximiser la capacité des électrodes négatives en sélectionnant des matériaux faradiques échangeant un grand nombre d'électrons ;
- développer une synthèse permettant le mélange intime des espèces dans des conditions apparentées à de la chimie verte (basses températures, pas d'utilisation de solvant organique, etc), en privilégiant donc la co-précipitation avec un composé carboné.

La conception d'une nouvelle électrode bi-matériaux à partir des structures hydroxydes doubles lamellaires doit se faire dans le respect de ces objectifs. Pour que cela soit le cas, il est nécessaire de choisir un anion électroactif ayant une grande capacité et pouvant supporter des régimes de charge/décharge de l'ordre de la minute. Parmi les études disponibles dans la littérature sur les anions électroactifs dans l'espace interlamellaire, Mousty *et al.* étudient le comportement électrochimique de l'antraquinone sulfonate [27]. L'activité électrochimique de cet anion dans une matrice zinc-chrome est mise en évidence à des vitesses de cyclage aussi rapides que $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Par ailleurs, l'antraquinone a déjà fait l'objet de plusieurs études afin d'apporter un supplément de capacité à des électrodes de carbone activé pour des applications supercondensateur hybride [29–32]. Ainsi, l'antraquinone sulfonate peut servir de matériau modèle pour valider la stratégie de l'intercalation de molécules électroactives dans une structure HDL pour une utilisation comme électrode de supercondensateur hybride.

Dans ce chapitre, une matrice HDL modèle constituée de zinc et d'aluminium, facilement caractérisable par diffraction des rayons X, sera combinée à des anthraquinones sulfonates substituées de 3 façons différentes. L'influence de la géométrie de l'antraquinone sulfonate intercalée sur les performances électrochimiques de l'électrode sera étudiée. Après avoir sélectionné la configuration idéale pour remplir les objectifs souhaités, la matrice HDL sera modifiée. En effet, nous essaierons de

combiner l'activité redox de l'anion avec celle des cations dans la matrice. Des atomes de fer ou de cuivre, potentiellement électrochimiquement actifs dans la fenêtre de potentiel utilisée, seront substitués à l'aluminium ou au zinc. Enfin, la combinaison de cet hydroxyde double lamellaire intercalant de l'antraquinone sulfonate avec du carbone activé sera étudiée. Ainsi, les performances d'une électrode bi-matériaux dans un électrolyte aqueux en potentiels négatifs seront évaluées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels et paramètres d'analyses

Les tests électrochimiques ont été réalisés en cellule 3 électrodes à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 de la société Biologic qui fonctionne avec le logiciel EC-Lab. L'électrolyte utilisé était du perchlorate de lithium (LiClO_4) à une concentration de 1M et les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/NaCl 1M. Le perchlorate de lithium a été choisi comme électrolyte en raison de la faible tendance des structures HDL à intercaler l'anion perchlorate par rapport aux anions carbonates ou nitrates [33]. Les électrodes de travail contenant le matériau actif ont été cyclées entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl.

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Xpert Pro utilisant une source de cuivre ($K\alpha$) et un détecteur X'Celerator en configuration θ - θ . Les acquisitions ont été effectuées entre 2 et 70 ° pendant une durée de 30 à 60 minutes.

La microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur des poudres ou des électrodes sans modification des échantillons par le biais d'un H9000-NAR de la société Hitachi.

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées *via* adsorption/désorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation BET en utilisant un NovaWin 2000 après avoir dégazé les échantillons à 150 °C pendant 12 heures.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec l'instrument STA 449 F3 de Netzsch. Des échantillons d'environ 10 à 30 mg ont été placés dans un creuset en alumine puis chauffés à 60 °C pendant deux heures avant d'être chauffés jusqu'à 1000 °C par le biais d'une rampe de température d'1 ou 5 °C.min⁻¹. L'atmosphère utilisée pour toutes les analyses de ce chapitre a été un mélange d'oxygène et d'azote (20/80).

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) a été réalisée par le biais d'un spectroscope Lambda 2 de Perkin Elmer qui fonctionne avec le logiciel UV WinLab pour des longueurs d'ondes comprises entre 600 et 400 nm. La droite d'étalonnage d'équation $absorbance = 168 \times concentration$ pour le sel d'AQDS(2,6) de sodium a été réalisée avec des solutions de concentrations allant de 1.10^{-3}

à 1.10^{-2} M. Une droite d'étalonnage d'équation $absorbance = 159 \times concentration$ a été obtenue de la même façon pour le sel d'AQS de sodium.

2.2. Mise en forme des électrodes

Afin d'évaluer les performances électrochimiques du composite, la poudre a été mise en forme *via* un procédé typique d'obtention d'électrodes auto-supportées [34]. Pour ce faire, le matériau actif, un additif conducteur électronique (noir de carbone, Superior Graphite Co., >99 %) et un liant polymère (PTFE, 10 %wt en solution dans l'eau) ont été mélangés dans 15 mL d'éthanol de façon à avoir respectivement 60, 30 et 10 % massique de chaque composant. Ces proportions ont été déterminées de façon à avoir une conduction électronique suffisante au sein de l'électrode. Les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux très peu conducteurs électroniques, c'est pourquoi une grande proportion de noir de carbone est nécessaire pour s'assurer d'une conduction électronique suffisante dans l'électrode. Ces proportions sont bien sûr à optimiser une fois le matériau totalement caractérisé. Le mélange est ensuite mis sous agitation et chauffage à 60-70 °C afin d'évaporer partiellement le solvant et d'obtenir une pâte homogène. La pâte est ensuite laminée à froid pour obtenir une feuille d'environ 150 μm d'épaisseur, avant d'être séchée en étuve à 60 °C toute une nuit. Des électrodes de diamètre 12 mm sont ensuite découpées dans la pâte puis pressées dans un collecteur de courant en grille inox (316L, 60 mesh, 0,160 mm, Saulas) pendant 1 minute à 900 MPa. Le *loading* de ces électrodes suit la recommandation de Gogotsi et Simon puisqu'il est d'environ 10 mg.cm^{-2} [35].

3. Intercalation de différentes anthraquinones sulfonates dans une matrice HDL Zn_2Al

Différents anions seront intercalés dans une matrice hydroxyde double lamellaire de zinc et d'aluminium dans cette partie. Les différentes molécules intercalées seront les anions anthraquinone-1,5-disulfonate (AQDS(1,5)), anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS(2,6)) et anthraquinone-2-sulfonate (AQS). Leurs formules développées et masses molaires respectives sont répertoriées dans le **Tableau III.1**.

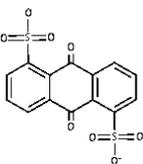
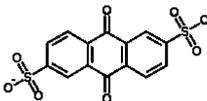
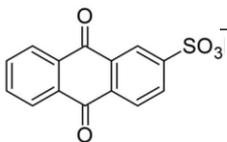
	AQDS(1,5)	AQDS(2,6)	AQS
Masse molaire (g.mol^{-1})	366	366	287
Formule			

Tableau III.1: Caractéristiques des différents anions anthraquinone sulfonate utilisés comme anion électroactif.

Ces anions ont été choisis pour leur intérêt électrochimique ainsi que leur variété de configuration. Ainsi, l'influence de la position du ou des groupements sulfonates de l'anion intercalé sur la géométrie et les performances électrochimiques de l'électrode pourra être étudiée.

3.1 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn_2Al -AQDS et Zn_2Al -AQS

3.1.1 Etat de l'art

Il existe différentes méthodes de synthèse pour préparer des hydroxydes doubles lamellaires : la co-précipitation, l'hydrolyse induite, la synthèse électrolytique et le traitement hydrothermal [33]. La synthèse par co-précipitation a été privilégiée dans cette étude car elle est la technique la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type hydrotalcite tout en répondant au cahier des charges.

Concernant l'intercalation des anions électroactifs, elle peut se faire de différentes façons :

- *via* un échange anionique entre un hydroxyde double lamellaire classique contenant des anions Cl^- ou NO_3^- et une solution contenant un large excès d'anions à intercaler [26,36] ;
- par le biais d'une calcination de l'HDL de façon à retirer les espèces anioniques intercalées entre les feuillets. Les phases oxydes obtenues retrouvent la structure HDL d'origine une fois mises en contact avec une solution aqueuse (*restacking*, en anglais). Les anions contenus dans la solution aqueuse se retrouveront ainsi dans l'espace interfeuillelet [37,38] ;
- directement lors de la co-précipitation de l'hydroxyde double lamellaire, en réalisant celle-ci dans un milieu réactionnel présentant un large excès de l'anion à intercaler [39,40].

Le protocole le plus adapté pour intercaler les anions électroactifs dans notre cas semble être la co-précipitation. En effet, l'intercalation des anions directement par co-précipitation de l'HDL dans un réacteur contenant l'anion électroactif permet de limiter les étapes de synthèse, et donc de rendre le procédé moins coûteux.

3.1.2 Protocole de co-précipitation

Le protocole de co-précipitation ainsi que le montage utilisé ont été imaginés, conçus et réalisés par l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand d'après les protocoles décrits par Miyata et Reichle [41,42]. Ce protocole de synthèse permet de contrôler de façon efficace le pH et le temps de réaction, ainsi que de synthétiser des quantités de 1 à 100 grammes d'hydroxydes doubles lamellaires [43].

Dans un premier temps, des sels de métaux $Zn(NO_3)_2$ et $Al(NO_3)_3$ sont mélangés dans environ 50 mL d'eau déionisée. Le ratio R, entre la proportion de cations divalents et trivalents (défini par l'Équation III.1) a été choisi de façon à assurer la plus grande densité de charge possible dans le feuillet d'hydroxydes et donc la possible intercalation d'un maximum d'anions électroactifs. Cette plus grande densité de charge est obtenue lorsqu'il y a une grande proportion de cations trivalents dans le feuillet soit pour un ratio R de 2. Les proportions et quantités des sels de métaux ont donc été définies de sorte à obtenir un tel ratio ainsi qu'une masse de composé final de 5 grammes. Ensuite, un excès d'antraquinone sulfonate de sodium est solubilisé à 60 °C dans environ 150 mL d'eau déionisée. Cette solution, contenant les anions électroactifs, servira de milieu réactionnel. Les différentes masses utilisées pour la réalisation de ces deux solutions en fonction des anions électroactifs utilisés sont répertoriées dans le Tableau III.2.

HDL synthétisé	Masse $Zn(NO_3)_2$ (g)	Masse $Al(NO_3)_3$ (g)	Masse AQS-Na ou AQDS-Na (g)
$Zn_2Al(OH)_6 NO_3 \cdot 2H_2O$	8,31	5,24	-
$Zn_2Al(OH)_6 [AQDS(1,5)]_{1/2} \cdot 2H_2O$	6,21	3,92	8,61
$Zn_2Al(OH)_6 [AQDS(2,6)]_{1/2} \cdot 2H_2O$	6,21	3,92	8,61
$Zn_2Al(OH)_6 AQS \cdot 2H_2O$	5,10	3,21	11,25

Tableau III.2: Récapitulatif des différentes masses utilisées pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires Zn_2Al-NO_3 , $Zn_2Al-AQDS(1,5)$, $Zn_2Al-AQDS(2,6)$ et $Zn_2Al-AQS$.

La réaction de co-précipitation d'hydroxyde de zinc et aluminium a lieu lors de l'addition de la solution aqueuse mixte de sels de métaux simultanément à celle de soude à 0,1 M. L'addition de ces deux solutions est surveillée par un logiciel et deux pompes péristaltiques comme le montre la Figure III.3. La solution de cations métalliques est ajoutée dans le réacteur à débit constant dans le but de réaliser une réaction d'une heure. L'ajout contrôlé de la solution de soude permet d'asservir le pH du milieu réactionnel à la valeur consigne de 7,5. Cette valeur de pH, située entre les pH de précipitation de l'hydroxyde de zinc et de l'hydroxyde d'aluminium, permet d'assurer la co-précipitation des deux pour former l'hydroxyde double lamellaire correspondant. Pendant toute la durée de la synthèse, les réactifs et le réacteur sont gardés sous flux de diazote afin d'éviter la carbonatation du milieu. Les ions carbonates ont une affinité telle avec les hydroxydes doubles lamellaires qu'ils prendraient préférentiellement la place des anions électroactifs dans l'espace interfeuillet. De la même façon, l'eau déionisée utilisée pour chaque étape de la synthèse doit avoir été préparée peu de temps avant la synthèse (moins de 12 heures avant la synthèse). La température du milieu réactionnel est également maintenue à environ 60 °C par le biais d'un bain-marie afin que les molécules d'antraquinones sulfonates restent solubilisées pendant la synthèse.

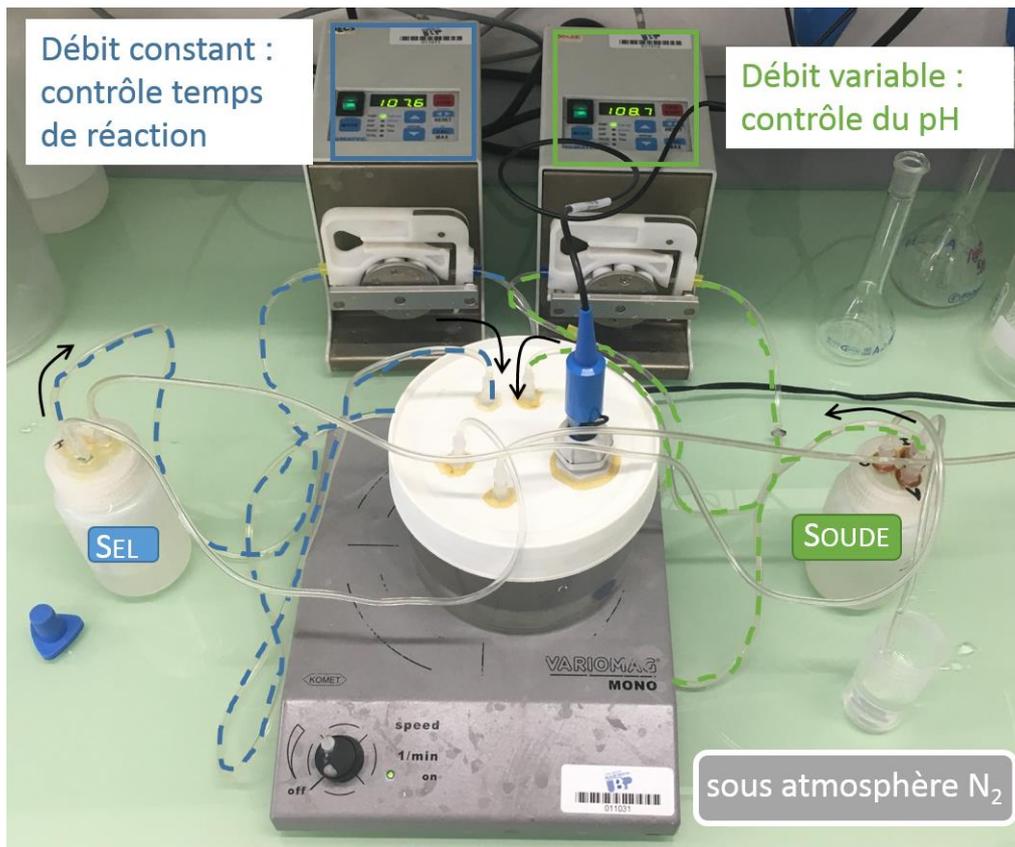


Figure III.3: Photographie du montage utilisé lors de la co-précipitation des hydroxydes doubles lamellaires.

Une fois la précipitation de l'hydroxyde double lamellaire finie, le produit de synthèse est centrifugé une première fois à 4000 tours par minute pendant 15 minutes. Le gel obtenu est ensuite lavé une fois à l'eau dé-ionisée à 60 °C puis une fois à l'éthanol par centrifugation (4000 tours par minute pendant 15 minutes). Enfin, le produit final est séché en étuve à 60 °C.

3.2 Caractérisation des matériaux Zn_2Al -AQS et Zn_2Al -AQDS

Avant d'étudier les performances électrochimiques des composés obtenus, les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique en transmission (MET) et analyse thermogravimétrique (ATG). De cette façon, l'influence de l'anion intercalé sur la morphologie et la configuration de la structure hydroxyde double lamellaire a été étudiée.

Les diagrammes DRX des hydroxydes doubles lamellaires Zn_2Al -AQDS(1,5) (en noir), Zn_2Al -AQDS(2,6) (en rouge) et Zn_2Al -AQS (en bleu) sont représentés sur la **Figure III.4**. L'allure globale des diagrammes est celle attendue pour une phase de type hydrocalcite et notamment pour les feuillets hydroxydes contenant du zinc et de l'aluminium [44]. En effet, la plupart des phases HDL synthétisées cristallisent sous forme rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$), les paramètres de maille a et c sont alors estimés en utilisant les raies de diffractions (110) et (00 l). Le paramètre c est caractéristique de l'espace interlamellaire puisqu'il correspond à trois distances interfeuillelet (nommées d). Le paramètre

a est à l'inverse caractéristique des feuillets hydroxydes, il est souvent proche de celui du feuillet de brucite.

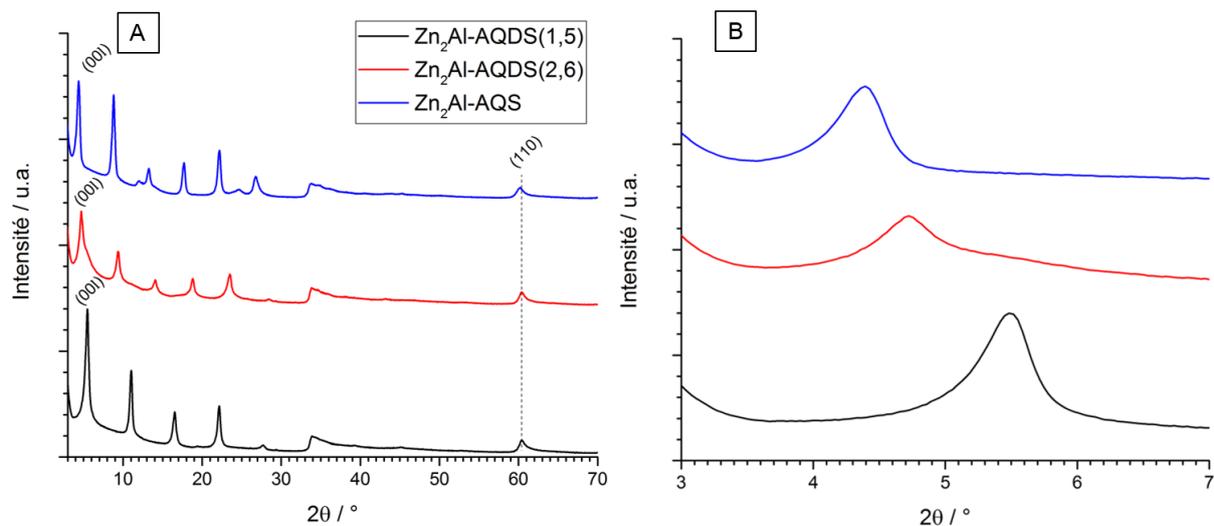


Figure III.4: (A) Diagrammes DRX des HDL Zn₂Al intercalant différentes anthraquinones sulfonates. (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie (00l) de chaque composé.

Les pics de diffraction correspondant à la raie (110) se trouvent pratiquement au même angle pour les trois matériaux : 60,5 ° pour Zn₂Al-AQDS(1,5), 60,4 ° pour Zn₂Al-AQDS(2,6) et 60,3 ° pour Zn₂Al-AQS. L'estimation du paramètre de maille a des trois HDL ZnAl intercalant différentes d'anthraquinones sulfonates est donc quasiment identique, soit de 3,06 Å. La constance de ce paramètre en fonction de l'anion intercalé, indique que la composition du feuillet et le ratio Zn^{II}/Al^{III} ne varie pas pour les 3 matériaux.

A l'inverse, les pics de diffraction correspondant à la raie (00l) se trouvent à des angles différents en fonction de l'anion intercalé : 5,5 ° pour Zn₂Al-AQDS(1,5), 4,8 ° pour Zn₂Al-AQDS(2,6) et 4,4 ° pour Zn₂Al-AQS (**Figure III.4-B**). Ces angles correspondent respectivement à une distance d estimée à 16, 19 et 20 Å. Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées par Mousty *et al.* pour des HDL intercalant ces différentes anthraquinones sulfonates mais avec une matrice ZnCr [27]. Elles témoignent de l'arrangement différent de ces anions dans l'espace interfeuillet. En effet, les groupements sulfonates sont orientés de façon à optimiser les interactions avec les groupements hydroxyles du feuillet de type brucite. Ainsi, le positionnement de ces groupements sur l'anion influe sur l'orientation de celui-ci dans l'espace interlamellaire (**Figure III.5**). On remarquera que pour l'anthraquinone monosulfonate, deux couches interpénétrées sont formées dans l'interfeuillet.

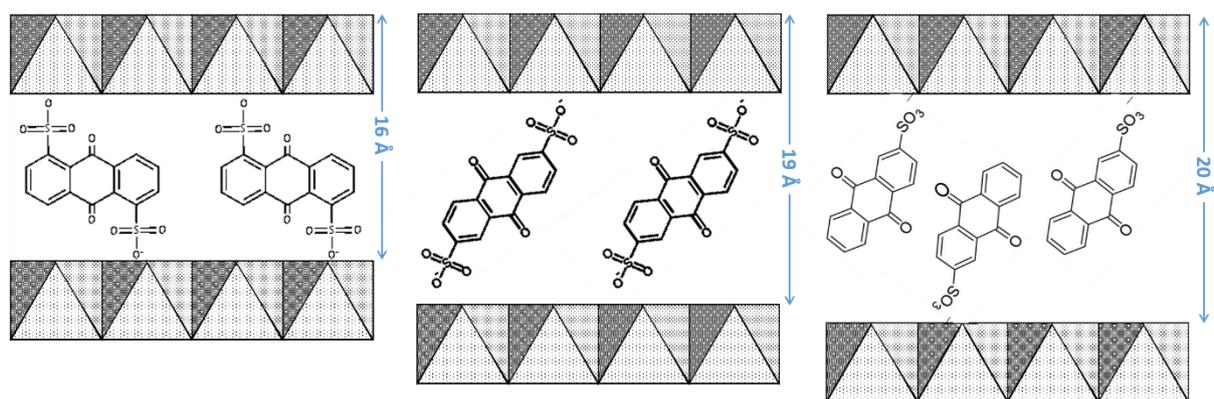


Figure III.5: Schéma représentatif de l'arrangement de l'espace interfeuillet en fonction de l'antraquinone sulfonate intercalée.

La morphologie des différents hydroxydes doubles lamellaires a été étudiée par le biais de microscopie électronique en transmission (MET). Les images au grandissement 12 000 (**Figure III.6-A, C et E**) représentent un amas de plaquettes HDL, les particules les plus claires correspondent à des plaquettes vue de dessus tandis que les traits plus foncés correspondent à des plaquettes vue en tranche. L'épaisseur de l'empilement des différentes lamelles d'hydroxydes et d'anions interlamellaires est d'une dizaine de nanomètres et varie peu d'un HDL à l'autre (**Figure III.6-B, D et F**). La largeur des plaquettes est difficile à déterminer puisqu'il n'a pas été possible d'isoler l'une d'entre elles en vue de dessus. Elle peut toutefois être estimée à quelques centaines de nanomètres pour tous les matériaux. Ainsi, d'un point de vue microscopique il n'y a pas de différence de taille entre les différents hydroxydes doubles lamellaires synthétisés. Les particules obtenues par co-précipitation d'une heure sont donc de taille nanométrique.

Les distances interlamellaires estimées par diffraction des rayons X ont été confirmées à grand grandissement en microscopie électronique en transmission (**Tableau III.3**). En effet, les lignes horizontales foncées et claires caractéristiques d'un alignement atomique sont visibles de façon très nette sur les images **Figure III.6-B, D et F**.

	d_{DRX} (Å)	d_{MET} (Å)
$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 [\text{AQDS}(1,5)^2]_{1/2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16	16 ± 2
$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 [\text{AQDS}(2,6)^2]_{1/2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19	22 ± 2
$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{AQS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	20 ± 2

Tableau III.3: Comparaison des distances d caractéristiques de l'espace interlamellaire de 3 différents HDL évaluées par DRX ou MET.

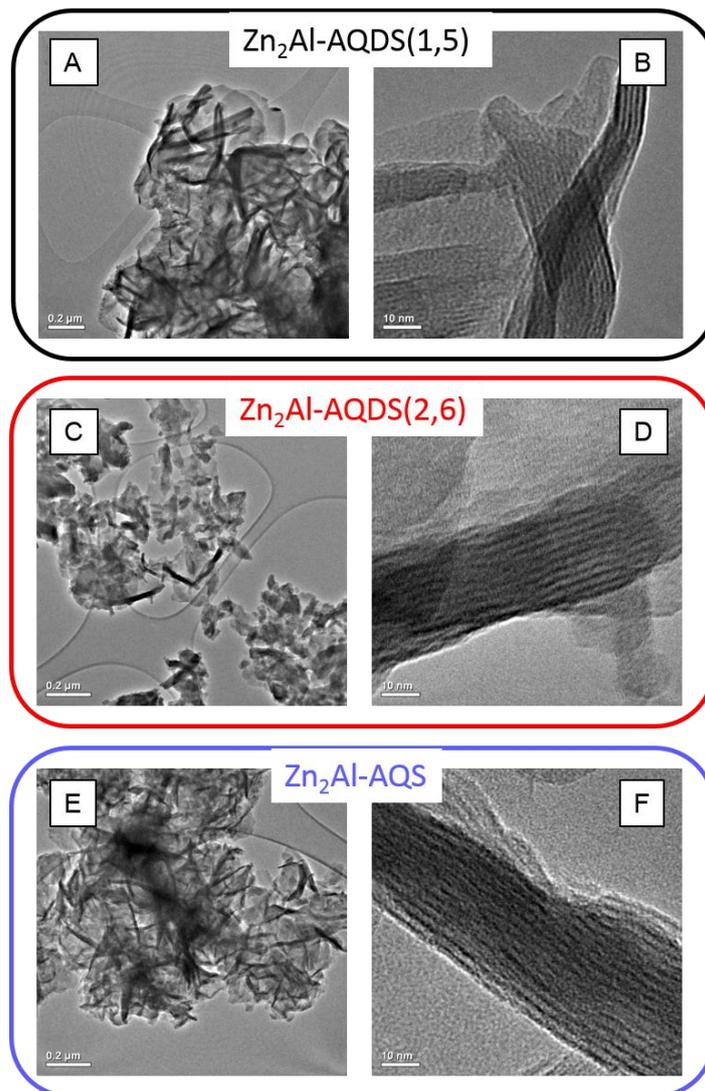


Figure III.6: Images MET de 3 hydroxydes doubles lamellaires différents : $Zn_2Al-AQDS(1,5)$ (A et B), $Zn_2Al-AQDS(2,6)$ (C et D) et $Zn_2Al-AQS$ (E et F)..

La **Figure III.7** expose les thermogrammes des 3 HDL synthétisés contenant des anions anthraquinone sulfonate ainsi que celui du matériau de référence $ZnAl-NO_3$. Pour rappel, les échantillons soumis à l'analyse thermogravimétrique ont subi un palier de 2 heures à 60 °C suivi d'une rampe de température entre 60 et 1000 °C. Les courbes présentées ici n'affichent que la rampe de température entre 60 et 1000 °C, le palier de deux heures à 60 °C n'apparaît pas sur la figure. Lors de ce palier, l'eau physisorbée sur les composés est évaporée, c'est pourquoi les courbes de la **Figure III.7** n'affichent pas une masse résiduelle de 100 % à 60 °C. Cette quantité d'eau adsorbée sur les échantillons est variable en fonction de l'humidité ambiante ou de la façon dont les poudres ont été conservées. En effet, les masses résiduelles après ce palier sont différentes pour les 4 échantillons : 97 % pour $ZnAl-NO_3$, 95 % pour $ZnAl-AQDS(1,5)$, 96 % pour $ZnAl-AQDS(2,6)$ et 95 % pour $ZnAl-AQS$.

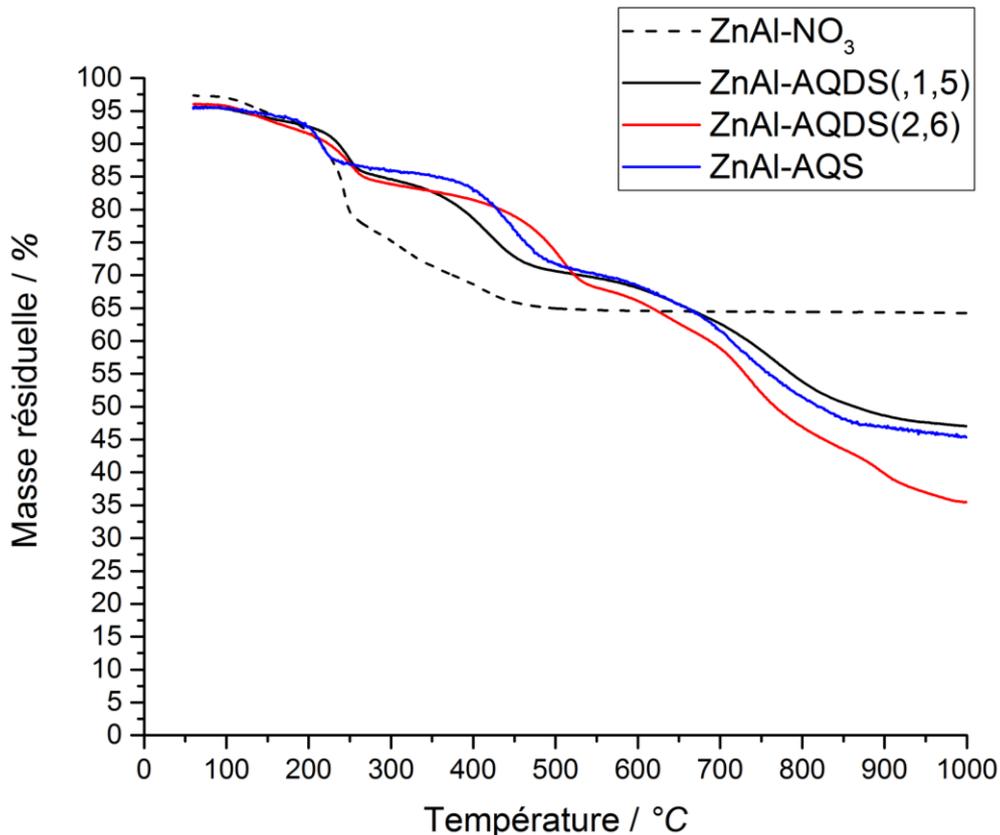


Figure III.7: Analyse thermogravimétrique de 4 HDL (ZnAl-NO₃, ZnAl-AQDS(1,5), ZnAl-AQDS(2,6) et ZnAl-AQS) entre 60 et 1000°C à 5°C.min⁻¹.

L'étude du comportement des hydroxydes doubles lamellaires en température conduit à l'observation de 3 principaux phénomènes :

1. perte des molécules d'eau physisorbées en surface du matériau ainsi que des molécules d'eau structurales contenues dans l'espace inter-feuillet. Ce phénomène a lieu jusqu'à 250 °C, température où il est communément admis que la totalité des molécules H₂O de la structure ont été évaporées ;
2. déshydroxylation du feuillet conduisant à la perte de la structure lamellaire observée de manière générale entre 250 et 400 °C. La déshydroxylation est dépendante des cations contenus dans la structure ainsi que des interactions entre les différents atomes ;
3. décomposition de l'anion interlamellaire qui n'est pas toujours dissociable de la déshydroxylation du feuillet. La température à partir de laquelle on observe ce phénomène dépend de l'anion intercalé.

Par exemple dans le cas du composé ZnAl-NO₃, un premier palier net à environ 250 °C correspond à l'évaporation des molécules d'eau structurales de l'espace interlamellaire. Ensuite, une perte graduelle de la masse est observée entre 250 et 450 °C. Ce nouveau palier comprend deux pentes différentes indiquant que deux phénomènes ont lieu dans cette fourchette de température, il s'agit de

la déshydroxylation suivie de la décomposition des anions nitrates intercalés dans l'espace interlamellaire.

En ce qui concerne les composés intercalant des anions anthraquinone mono ou di-sulfonate, 3 pertes de masses distinctes sont remarquées. Le premier palier correspondant à l'évaporation des molécules d'eau se fait à la même température que le composé de référence pour la structure ZnAl-AQS, c'est-à-dire à environ 250 °C. Pour les structures ZnAl-AQDS(1,5) et ZnAl-AQDS(2,6) ce phénomène a lieu à plus hautes températures (environ 270 °C) indiquant potentiellement des liaisons plus fortes entre les molécules d'eau et les feuillets. Cette première observation est une nouvelle fois le signe que la configuration de l'espace interfeuille est différente lorsque l'anion intercalé est mono ou di-substitué. Les structures semblent complètement déshydroxylées après 450 °C pour ZnAl-NO₃, 450 °C pour ZnAl-AQDS(1,5), 475 °C pour ZnAl-AQDS(2,6) et 525 °C pour ZnAl-AQS. Ces différences de températures sont difficiles à interpréter, d'autant plus que les paliers sont plus ou moins nets. Enfin, la décomposition de l'anion organique a lieu après 700 °C pour tous les composés. Lorsque le sel de sodium d'anthraquinone sulfonate correspondant subit le même traitement thermique cette décomposition a lieu entre 450 et 600 °C. Une température de décomposition plus élevée indique que les anions sont bien intercalés puisque des interactions avec les cations des feuillets permettent une meilleure tenue en température de ces composés organiques.

3.3 Performances électrochimiques des matériaux Zn₂Al-AQDS et Zn₂Al-AQS

3.3.1 Influence de la géométrie de l'anion sur la capacité de l'électrode

La **Figure III.8** montre les voltammogrammes typiques des second cycles de 3 électrodes de Zn₂Al-AQDS(1,5), Zn₂Al-AQDS(2,6) et Zn₂Al-AQS cyclées à 10 mV.s⁻¹ entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl dans un électrolyte 1M LiClO₄. Le courant est exprimé en milliampère par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme d'HDL contenu dans l'électrode. Les paramètres électrochimiques mesurés pour chaque électrode sont répertoriés dans le **Tableau III.4** On y retrouve les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), l'intensité du pic d'oxydation ($I_{pic\ ox}$) et enfin les capacités calculées (Q_{cal}) et théoriques ($Q_{théo}$) de chaque électrode. La capacité Q_{cal} a été calculée à partir de l'aire sous le voltammogramme tandis que la capacité $Q_{théo}$ a été calculée à partir de l'**Equation I.3** décrite page 10.

	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$I_{pic\ ox}$ (mA.g ⁻¹)	Q_{cal} (mAh.g ⁻¹)	$Q_{théo}$ (mAh.g ⁻¹)
Zn₂Al-AQDS(1,5)	-0,39	-0,71	930	20	48
Zn₂Al-AQDS(2,6)	-0,35	-0,80	3400	28	48
Zn₂Al-AQS	-0,40	-0,89	5440	61	82

Tableau III.4: Différents paramètres électrochimiques mesurés pour 3 électrodes HDL : Zn₂Al-AQDS(1,5), Zn₂Al-AQDS(2,6) et Zn₂Al-AQS.

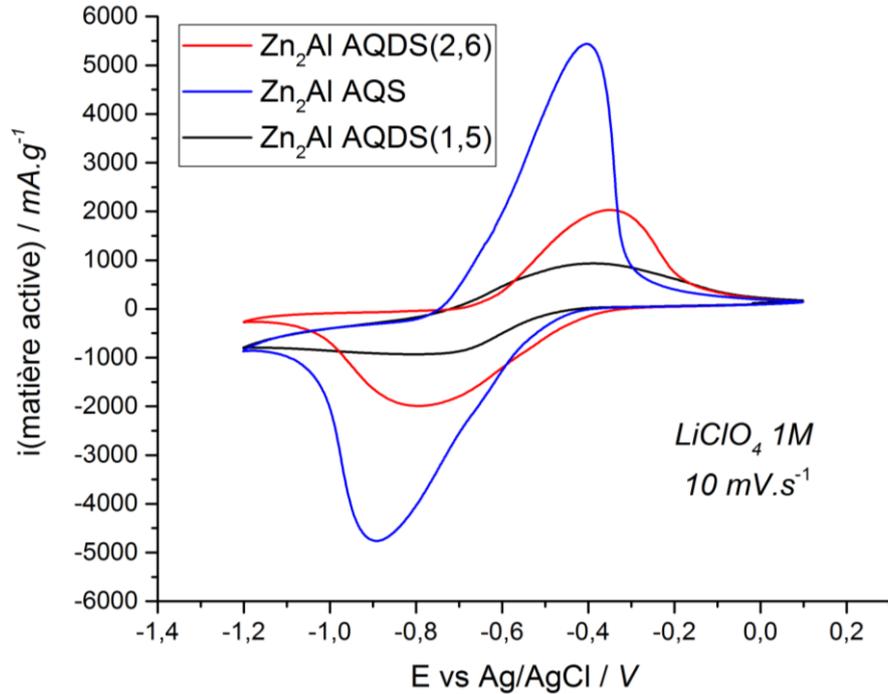


Figure III.8: Voltammogrammes d'électrodes de $Zn_2Al-AQDS(1,5)$, $Zn_2Al-AQDS(2,6)$ et $Zn_2Al-AQS$ enregistrés à une vitesse de $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4 .

Les 3 voltammogrammes présentent la même signature électrochimique, à savoir deux pics redox centrés autour de $-0,6\text{ V vs Ag/AgCl}$ correspondants à l'antraquinone intercalée entre les feuillets hydroxydes de l'HDL. Cette première observation confirme l'activité électrochimique de l'anion lorsque celui-ci est intercalé dans une structure de type hydrotalcite. Elle permet également de mettre en évidence la conductivité électronique suffisante assurée par les 30 % massique de noir de carbone contenus dans l'électrode pour permettre à celle-ci d'être cyclée à une vitesse de $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit une décharge d'environ 130 secondes pour la plage de potentiel utilisée). Cela souligne l'intérêt, évoqué précédemment, de ce type d'électrode pour des applications en supercondensateur hybride en termes de cinétique

A titre de comparaison, la **Figure III.9** représente le voltammogramme du sel d'antraquinone sulfonate de sodium (Na-AQS) solubilisé dans un électrolyte $\text{LiClO}_4\ 1\text{M}$. La réponse électrochimique de l'anion AQS libre est enregistrée à l'aide d'une électrode de carbone vitreux à $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La concentration en AQS a été fixée de telle façon à ce qu'elle soit comparable avec la quantité d'anion piégée dans la matrice HDL. On remarque sur cette figure 2 pics d'oxydoréduction caractéristiques de l'antraquinone sulfonate dans des solutions non tamponnées à pH quasiment neutre [45]. Cette signature est différente de celle observée sur les voltammogrammes de la **Figure III.8**. En effet, le confinement des anthraquinones sulfonates, mono ou di-substituées, masque le pH du volume de l'électrolyte. La molécule électroactive dans l'interfeuillelet réagit alors selon un pH local.

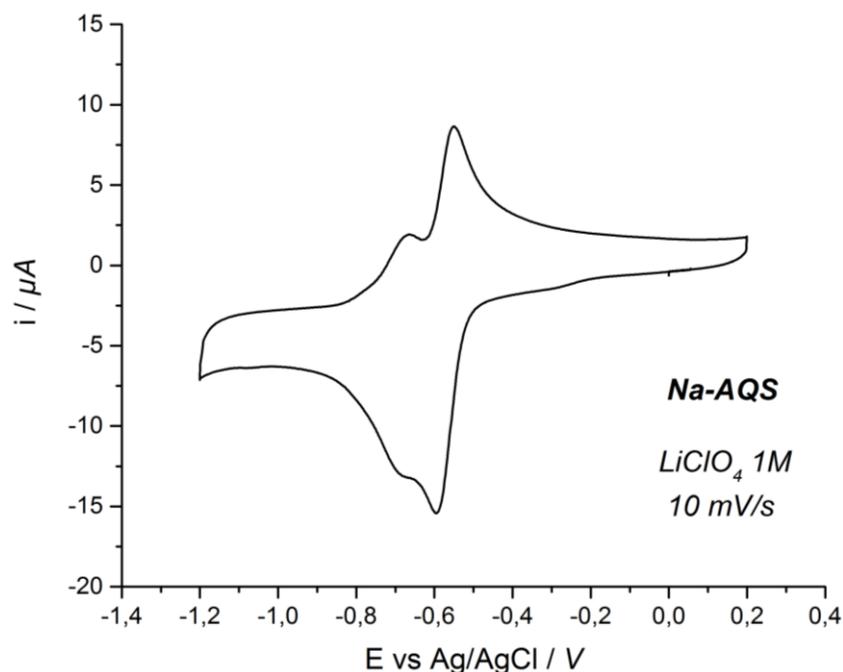


Figure III.9: Voltammogramme de l'antraquinone sulfonate libre dans un électrolyte LiClO_4 1M à une vitesse de 10 mV.s^{-1} .

Les voltammogrammes de la **Figure III.8**, malgré une allure générale similaire, présentent des intensités de courant différentes pour chaque électrode. Si l'on compare les intensités de courant maximales de chaque électrode en oxydation on constate que l'électrode ZnAl-AQS présente l'intensité de courant la plus importante (5440 mA.g^{-1}) et que l'électrode ZnAl-AQDS(1,5) présente l'intensité de courant la plus faible (1000 mA.g^{-1}) (**Tableau III.4**). Par conséquent les différentes électrodes peuvent être classées de la façon suivante par ordre de capacité croissante :

$$\text{ZnAl-AQS} (61 \text{ mAh.g}^{-1}) > \text{ZnAl-AQDS}(2,6) (28 \text{ mAh.g}^{-1}) > \text{ZnAl-AQDS}(1,5) (20 \text{ mAh.g}^{-1})$$

L'hydroxyde double lamellaire ZnAl-AQS présente la plus grande capacité théorique et mesurée (ou calculée). Ce résultat est attendu puisque l'anion ne comporte qu'un seul groupement sulfonate (SO_3^-) et donc qu'une seule charge négative. Pour assurer l'électroneutralité de la structure, l'espace interfeuillet intercale donc deux fois plus d'anions AQS par rapport aux anions AQDS. Ainsi, une même matrice avec une même densité de charge des feuillets hydroxydes intercalera deux fois plus de fonctions cétones électroactives dans le cas d'un anion anthraquinone monosulfonate.

On remarque également que les capacités calculées à partir des voltammogrammes des matériaux ZnAl-AQDS(1,5) et ZnAl-AQDS(2,6) sont différentes, alors que leurs capacités théoriques sont identiques (**Tableau III.4**). En effet, un facteur 1,5 existe entre la capacité de l'électrode ZnAl-AQDS(1,5) et celle de l'électrode ZnAl-AQDS(2,6). Cette différence peut alors s'expliquer par les deux configurations distinctes de l'espace interfeuillet. Il a été mis en évidence précédemment, grâce aux analyses DRX, que la position des groupements sulfonates (SO_3^-) influence la géométrie

interlamellaire. Ainsi, les distances interfeuillet (d) sont différentes selon la molécule anthraquinone disulfonate intercalée: 16 Å pour ZnAl-AQDS(1,5) et 19 Å pour ZnAl-AQDS(2,6). Le composé ZnAl-AQDS(2,6) présente une distance interlamellaire d proche de celle du composé ZnAl-AQS (20 Å) affichant la meilleure capacité massique. Il est alors possible de conclure que la distance interlamellaire, et par extension l'accessibilité de la structure HDL aux ions de l'électrolyte, influe sur la capacité des électrodes. En effet, la réduction des doubles liaisons C=O de l'anthraquinone conduit à la formation de liaisons C-O⁻ et donc à l'apparition de charges négatives supplémentaires. Pour permettre à la structure de garder son électronégativité des cations de l'électrolyte sont intercalés dans les feuillets [46]. C'est pourquoi l'électrode ZnAl-AQDS(2,6) présente une capacité deux fois plus importante que l'électrode ZnAl-AQDS(1,5) malgré une capacité théorique identique.

3.3.2 Influence de la géométrie de l'anion sur la cyclabilité

La cyclabilité, et donc la durée de vie des matériaux en cyclage, est un point clé du dimensionnement d'électrode bi-matériaux pour des applications en supercondensateurs hybrides. C'est pourquoi nous avons étudié l'évolution des capacités des différentes électrodes HDL au cours du cyclage. Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de la configuration de l'anthraquinone sulfonate sur la stabilité en cyclage des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés.

La **Figure III.10** représente l'évolution des capacités des différentes électrodes Zn₂Al-AQDS(1,5), Zn₂Al-AQDS(2,6) et Zn₂Al-AQS pendant 50 cycles de charges/décharges. Les capacités initiales de 20 mAh.g⁻¹ pour l'électrode Zn₂Al-AQDS(1,5), de 28 mAh.g⁻¹ pour l'électrode Zn₂Al-AQDS(2,6) et 61 mAh.g⁻¹ pour l'électrode Zn₂Al-AQS sont considérées comme représentant 100% de la capacité initiale.

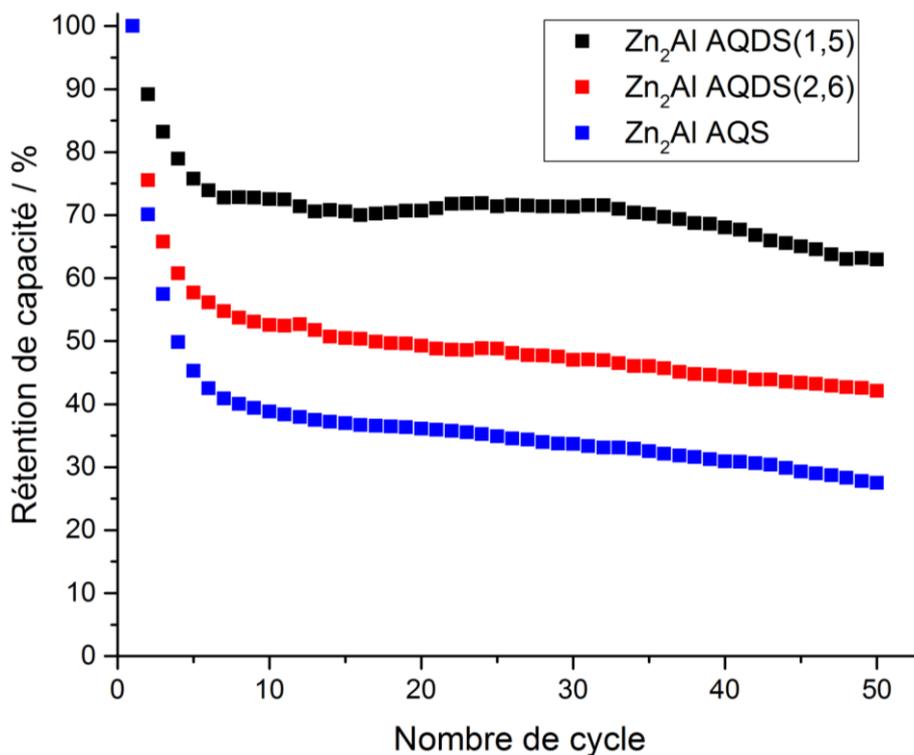


Figure III.10: Evolution de la capacité des électrodes Zn₂Al-AQDS(1,5), Zn₂Al-AQDS(2,6) et Zn₂Al-AQS cyclées à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO₄ en fonction du nombre de cycles.

Une perte importante de capacité a lieu dès les 10 premiers cycles pour les trois matériaux, celle-ci est accompagnée par une coloration orangée progressive de l'électrolyte caractéristique de molécules d'antraquinones en solution [31]. L'antraquinone sulfonate piégée dans la structure HDL est libérée au fur et à mesure du cyclage dans l'électrolyte. Cependant, ce relargage n'est pas équivalent pour chaque électrode. En effet, l'électrode d'hydroxyde double lamellaire intercalant l'antraquinone monosulfonate perd 60 % de sa capacité initiale durant les 10 premiers cycles à 10 mV.s⁻¹. En comparaison, les antraquinones disulfonates ne perdent que 45 et 25 % de leur capacité initiale sur la même période. Ces chiffres peuvent être le témoignage d'interactions plus fortes entre les anions disulfonates et le feuillet d'hydroxyde par rapport aux deux couches interpénétrées d'anions monosulfonates. Ainsi, les anions disulfonates ont moins de chance d'être solubilisés et dispersés dans l'électrolyte.

La quantité d'antraquinone relarguée dans l'électrolyte a été évaluée par le biais d'une analyse UV-visible *ex-situ* pendant le cyclage. Les électrodes ont été cyclées dans une cellule électrochimique contenant 6 mL d'électrolyte 1M LiClO₄. Le cyclage a été interrompu au bout de 1, 10, 50 et 100 cycles afin de prélever un échantillon de l'électrolyte. L'échantillon, une fois analysé par spectrométrie UV-visible, a été réinséré dans la cellule électrochimique pour ne pas changer le volume de la solution. Les quantités d'antraquinone sulfonate présentes en solution ont été calculées à partir des concentrations déterminées par analyse UV-visible. L'évolution de ces quantités rapportées à la

masse d'antraquinone sulfonate contenue dans chaque électrode est représentée sur la **Figure III.11**. A chaque moment du cyclage la proportion d'anion en solution est plus faible pour l'électrode ZnAl-AQDS(2,6) que pour l'électrode ZnAl-AQS. Après 100 cycles, 95 % de l'antraquinone monosulfonate contenue dans l'électrode ZnAl-AQS est passée en solution contre 85 % pour l'antraquinone disulfonate contenue dans l'électrode ZnAl-AQDS(2,6). Ces observations confirment les conclusions précédentes, à savoir que la di-substitution des anions électroactifs permet une interaction plus forte avec les feuillettes hydroxyles. Ainsi, les anions disulfonates ont moins de chance d'être relargués dans l'électrolyte et donc présentent une meilleure cyclabilité.

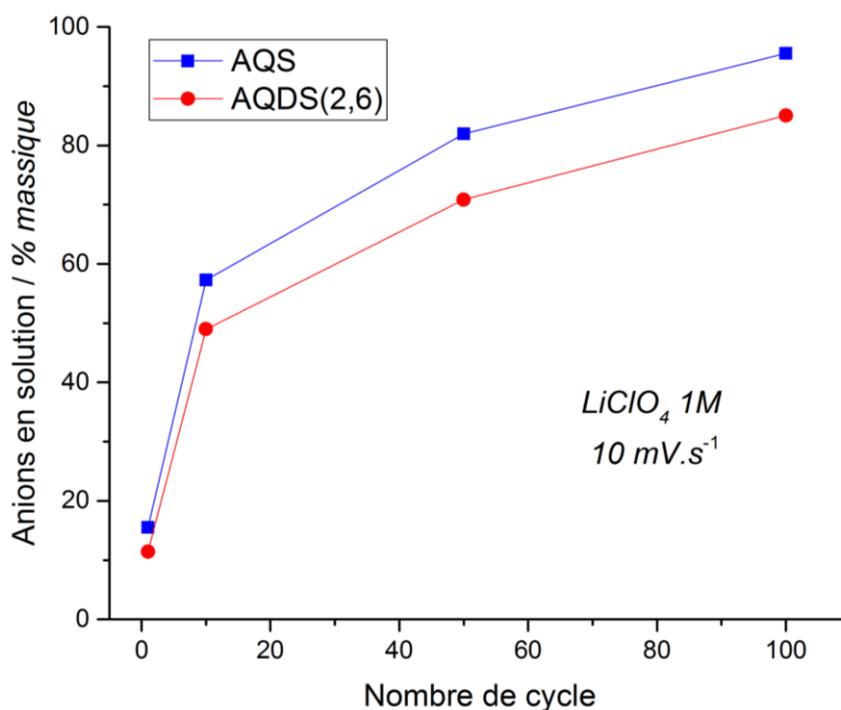


Figure III.11: Evolution de la proportion d'anions en solution en fonction du nombre de cycle à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte LiClO₄ 1M pour deux électrodes ZnAl-AQS et ZnAl-AQDS(2,6).

La potentielle activité électrochimique de ces molécules d'antraquinones sulfonates passées en solution au cours du cyclage a été étudiée. Une électrode de Zn₂Al-AQDS(2,6) a été cyclée pendant 50 ou 100 cycles dans les mêmes conditions que précédemment (10 mV.s⁻¹, 1M LiClO₄ et [0,1 ; -1,2] V vs Ag/AgCl). A la fin de ces 50 ou 100 cycles de charge/décharge, l'électrode a été immédiatement retirée de la cellule électrochimique. L'électrolyte, l'électrode de référence ainsi que la contre électrode de platine sont restés en place. Une électrode composée à 90 % massique de noir de carbone et 10 % massique de liant polymère (identiques à ceux utilisés dans les électrodes classiques), a été plongée dans la cellule électrochimique. Une voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ a été effectuée dans cette configuration entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl. La **Figure III.12** représente les voltammogrammes illustrant cette activité : en rouge l'électrode SG/PTFE dans un électrolyte après relargage d'anions AQDS(2,6) et en noir l'électrode SG/PTFE dans une solution fraîche de 1M LiClO₄. Les courants sont

exprimés en milliampère par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme de noir de carbone contenu dans l'électrode. Les courbes en traits pleins représentent les premiers cycles tandis que les courbes pointillées représentent les seconds cycles des électrodes.

Sur la **Figure III.12-A** la courbe continue rouge représente le voltammogramme du premier cycle d'une électrode SG/PTFE plongée dans un électrolyte contenant de l'antraquinone sulfonate libre. On remarque sur ce signal électrochimique l'apparition d'un nouveau pic en à $-0,43\text{ V}$ vs Ag/AgCl qui n'est pas présent sur le voltammogramme de l'électrode SG/PTFE sans présence d'AQDS. Cela pourrait être le signe d'une faible activité de l'anion AQDS(2,6). L'intensité de ce pic de réduction, attribué à l'AQDS(2,6) libre en solution, est de 430 mA.g^{-1} tandis que celle de l'AQDS(2,6) piégée dans la matrice HDL était de 3330 mA.g^{-1} . Il est donc possible de considérer que l'activité de l'AQDS en solution est faible devant celle de l'AQDS(2,6) intercalée dans une matrice Zn_2Al . De plus, dès le deuxième cycle ce pic disparaît du voltammogramme. La même tendance est observée sur la **Figure III.12-B** après 100 cycles à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1M LiClO_4 . Cependant le pic dû à l'anion AQDS(2,6) en solution, centré autour de $-0,41\text{ V}$ vs Ag/AgCl, est plus prononcé : une intensité de 830 mA.g^{-1} au premier cycle puis de 110 mA.g^{-1} lors du second cycle.

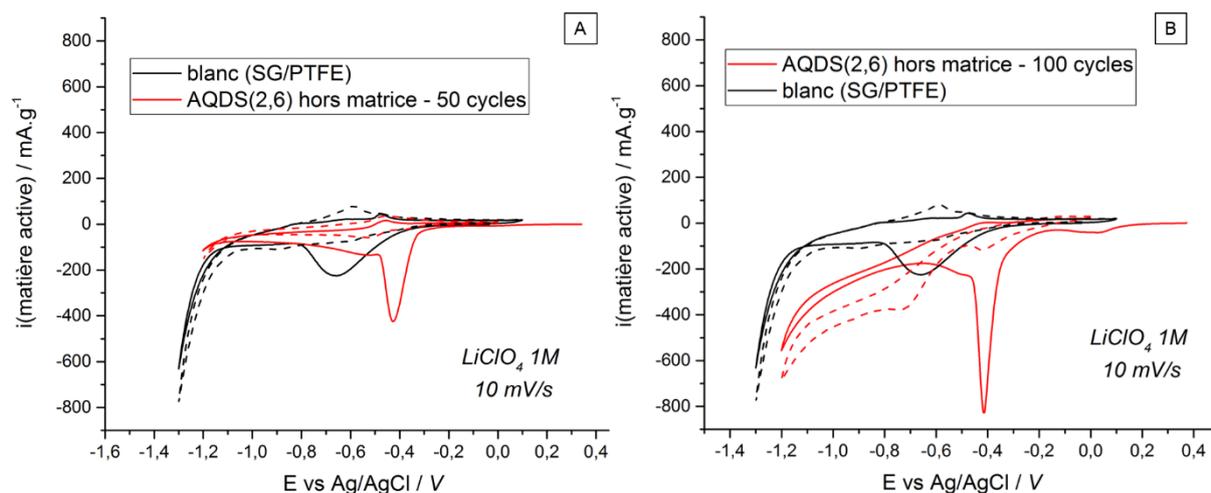


Figure III.12: Activité des anions AQDS(2,6) relargués en solution après (A) 50 cycles et (B) 100 cycles à 10mV.s^{-1} , mesurée à l'aide d'une électrode SG/PTFE. Les traits pleins représentent le premier cycle tandis que les traits pointillés représentent le second cycle.

L'antraquinone disulfonate libérée dans l'électrolyte au cours du cyclage a donc une activité faible par rapport à celle piégée dans la matrice HDL de zinc et d'aluminium. Cette observation nous permet de tirer deux conclusions :

1. l'AQDS une fois libérée de la matrice et en solution ne participe plus aux réactions redox. L'activité électrochimique mesurée est donc seulement celle des anions de l'espace interlamellaire de la structure HDL ;

2. l'immobilisation de l'anion anthraquinone sulfonate est intéressante d'un point de vue électrochimique, car pour une quantité donnée d'anions la capacité est plus importante lorsque ceux-ci se trouvent piégés dans l'espace interfeuillet de l'hydroxyde double lamellaire.

3.4 Conclusions et choix de l'anthraquinone sulfonate de référence

Trois différents matériaux HDL intercalant un anion anthraquinone sulfonate ont été synthétisés et caractérisés. Les expériences en voltammétrie cyclique ont mis en évidence l'influence de la nature de l'anion intercalé ainsi que celle de la configuration de l'espace interfeuillet sur les performances électrochimiques de ces matériaux. Ainsi, le matériau ZnAl-AQS présente la plus grande capacité (61 mAh.g^{-1}) puisque l'anion intercalé ne possède qu'un seul groupement sulfonate SO_3^- contrairement aux deux autres anions. Ce groupement unique implique une charge négative unique de l'anion AQS, il est donc nécessaire d'intercaler deux fois plus de cette espèce, par rapport aux anions AQDS, pour garder la neutralité de la structure HDL. Ceci a pour conséquence de doubler le nombre de fonctions électroactives quinones dans l'espace interlamellaire par rapport aux composés ZnAl-AQDS(2,6) et ZnAl-AQDS(1,5) et donc augmente la capacité théorique et mesurée du composé ZnAl-AQS. L'obtention d'une capacité intéressante pour le composé ZnAl-AQS est également due à la distance interfeuillet de 19 \AA de ce matériau qui permet de favoriser l'accès aux anions électroactifs par les ions de l'électrolyte. Malheureusement, la configuration des anions anthraquinone monosulfonate en deux couches interpénétrées facilite l'ouverture de l'espace interfeuillet et le relargage des molécules d'anthraquinone en solution. Après une dizaine de cycles l'électrode perd ainsi 60 % de sa capacité initiale puisque cette anthraquinone en solution ne participe plus aux réactions d'oxydoréductions à l'électrode.

Des stratégies peuvent être mises en place afin d'améliorer le lien entre les feuillets hydroxydes et l'anion anthraquinone monosulfonate, et ainsi espérer une meilleure rétention de capacité. Par exemple, Fleutot *et al.* mettent en évidence la possibilité d'accrocher de façon plus forte des anions 4-phénol sulfonate aux feuillets hydroxydes entre lesquels ils sont intercalés par traitement thermique [47,48]. Celui-ci permet d'enlever l'eau de l'espace interlamellaire ainsi que de déshydroxyler de façon partielle le feuillet inorganique. La contraction de l'espace interfeuillet liée au départ des molécules d'eau facilite la création de liaisons hydrogènes plus fortes que précédemment et donc permet de lier plus fortement l'anion à la couche principale d'hydroxyde.

La perspective de liaisons renforcées entre l'anion monosulfonate et les feuillets hydroxydes permet d'envisager de poursuivre les tests avec cet anion qui présente la meilleure capacité théorique (82 mAh.g^{-1}) et de premier cycle (61 mAh.g^{-1}). Dans la partie suivante, l'électroactivité de cet anion monosulfonate sera combinée à celle des cations d'une matrice active. Des atomes de fer ou de cuivre,

potentiellement actifs dans la fenêtre de potentiel utilisée, seront substitués à l'aluminium ou au zinc afin d'obtenir cette nouvelle matrice.

4. Substitutions cationiques pour optimisation de la matrice HDL

Certaines matrices hydroxydes doubles lamellaires sont considérées comme matrices actives électrochimiquement. Ce sont d'ailleurs ce type de matrice que l'on retrouve le plus dans la littérature traitant de l'utilisation d'HDL comme électrodes pour des applications de stockage de l'énergie [8,9,14,15]. Ces matrices sont constituées de feuillets hydroxydes contenant principalement des métaux de transitions (Co, Fe, Ni, etc).

Dans cette partie, nous allons essayer de combiner l'activité électrochimique d'un anion interlamellaire électroactif (AQS) avec une matrice active. Les cations zinc et aluminium de la matrice de référence ($Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$) seront potentiellement substitués par des cations de métaux de transitions dans les feuillets hydroxydes. Ces nouveaux matériaux seront caractérisés puis testés électrochimiquement de façon à déterminer leurs capacités et cyclabilités.

4.1 Synthèse et caractérisation des matrices hydroxydes doubles lamellaires « actives »

4.1.1 Synthèse

Le fer et le cuivre ont été choisis en raison de leur possible activité électrochimique dans la fenêtre de potentiel utilisée, c'est-à-dire entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl [49]. Trois différents hydroxydes doubles lamellaires combinant les cations Zn, Cu, Al et Fe ont donc été synthétisés afin d'évaluer l'apport des cations cuivre et fer sur les performances électrochimiques de l'HDL-AQS :

- $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al$ -AQS ;
- $Zn_2Al_{3/4}Fe_{1/4}$ -AQS ;
- $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al_{3/4}Fe_{1/4}$ -AQS.

Ces différentes structures ont été synthétisées *via* le protocole décrit dans la partie 3.1 *Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires – page 94*. Les différentes masses de réactifs utilisées pour la réalisation de la solution aqueuse mixte de sels de métaux et de la solution servant de milieu réactionnel, pour obtenir une masse finale de 5 g, sont répertoriées dans le **Tableau III.5**.

HDL synthétisé	Zn(NO ₃) ₂ (g)	Cu(NO ₃) ₂ (g)	Al(NO ₃) ₃ (g)	Fe(NO ₃) ₃ (g)	AQS-Na (g)
Zn _{3/2} Cu _{1/2} Al-NO ₃	6,25	1,63	5,26	-	-
Zn ₂ Al _{3/4} Fe _{1/4} -NO ₃	8,15	-	5,14	1,39	-
Zn _{3/2} Cu _{1/2} Al _{3/4} Fe _{1/4} -NO ₃	6,25	1,63	5,14	1,39	-
Zn _{3/2} Cu _{1/2} Al-AQS	3,83	1,00	3,22	-	11,25
Zn ₂ Al _{3/4} Fe _{1/4} -AQS	5,03	-	3,17	0,85	11,25
Zn _{3/2} Cu _{1/2} Al _{3/4} Fe _{1/4} -AQS	3,83	1,00	3,17	0,85	11,25

Tableau III.5: Récapitulatif des différentes masses utilisées pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des nitrates ou des anthraquinones sulfonates.

4.1.2 Caractérisations des matériaux synthétisés

Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par analyse thermogravimétrique (ATG) et par microanalyse par dispersion X (EDX). L'influence des substitutions cationiques sur la structure hydroxyde double lamellaire ainsi que la proportion des différents cations dans le feuillet hydroxyde ont été étudiées.

Les diagrammes DRX des hydroxydes doubles lamellaires Zn₂Al-NO₃ (en noir), Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-NO₃ (en rouge), Zn₂Al_{3/4}Fe_{1/4}-NO₃ (en bleu) et Zn_{3/2}Cu_{1/2} Al_{3/4}Fe_{1/4}-NO₃ (en rose) sont représentés sur la **Figure III.13**. L'allure générale des diagrammes est identique pour les quatre composés : 4 pics larges entre 3 et 70 °. Comme expliqué précédemment, les HDL cristallisent sous forme rhomboédrique et les raies de diffractions (110) et (00*l*) des diagrammes DRX permettent d'estimer les paramètres caractéristiques *a* et *c*. La différence entre les 4 matériaux provient de la substitution de cations zinc ou aluminium par des cations cuivre ou fer censés apporter une électroactivité complémentaire à celle des anions intercalés.

Dans un premier temps, l'influence de cette substitution sur la structure du feuillet d'hydroxyde a été étudiée. Les positions des pics dus à la raie de diffraction (110) et donc des paramètres *a* seront étudiés. La **Figure III.13-B** représente les pics de diffraction correspondant à la raie (110) pour les différents matériaux étudiés. Ces pics sont quasiment superposables, ils se trouvent d'ailleurs pratiquement aux mêmes angles : 60,5 ° pour ZnAl-NO₃, 60,8 ° pour ZnCuAl-NO₃, 60,5 ° pour ZnAlFe-NO₃ et 60,7 ° pour ZnCuAlFe-NO₃. L'estimation du paramètre de maille *a* des quatre HDL est donc identique, soit 3,06 Å. Cela indique que l'insertion d'atomes de cuivre et/ou de fer dans le feuillet hydroxyde n'implique pas de distorsion de la maille. Ce résultat est attendu puisque les rayons ioniques des cations divalents sont très proches : 74 pm pour le zinc et 73 pm pour le cuivre, de même que pour les cations trivalents : 54 pm pour l'aluminium et 55 pm pour le fer [50].

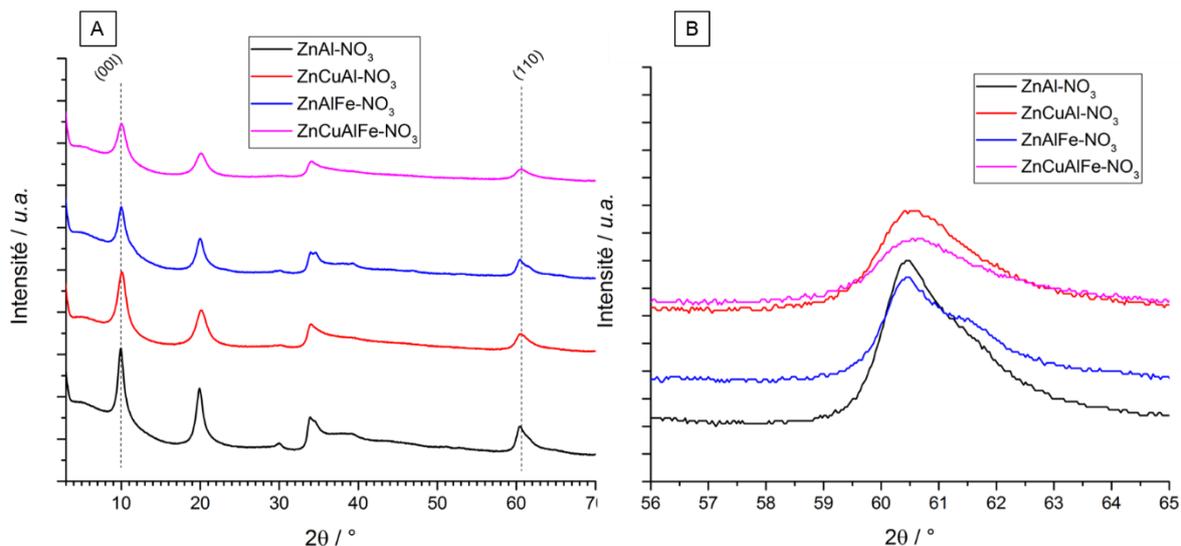


Figure III.13: (A) Diagrammes DRX de quatre différents matériaux : ZnAl-NO₃ (courbe noire), ZnCuAl-NO₃ (courbe rouge), ZnAlFe-NO₃ (courbe bleue) et ZnCuAlFe-NO₃ (courbe rose). (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie de diffraction (110) de chaque composé.

Le paramètre c , et par extension la distance interfeuillet d , est identique pour les matériaux étudiés par le biais de diffraction des rayons X dans la **Figure III.13-A**. En effet, les 4 structures HDL intercalent le même anion nitrate et présentent normalement la même densité de charge. Par conséquent la composition de l'espace interlamellaire devrait être identique : même quantité d'anions nitrates et de molécules d'eau. Ainsi, les pics correspondant à la raie (00 l) se trouvent pratiquement aux mêmes angles : 9,9 ° pour ZnAl-NO₃, 10,1 ° pour ZnCuAl-NO₃, 10,0 ° pour ZnAlFe-NO₃ et 10,0 ° pour ZnCuAlFe-NO₃. La distance interfeuillet est donc comprise entre 8,8 et 8,9 Å.

La même étude a été menée sur ces matériaux intercalant un anion AQS. Les différents diagrammes DRX correspondants sont représentés sur la **Figure III.14**. La présence d'un anion plus grand augmente la distance interfeuillet qui est d'environ 20 Å comme nous avons pu le voir précédemment. En effet, les pics correspondant à la raie (00 l) se trouvent à un angle 2θ plus faible : 4,4 ° pour ZnAl-AQS, 4,4 ° pour ZnCuAl-AQS, 4,3 ° pour ZnAlFe-AQS et 4,4 ° pour ZnCuAlFe-AQS.

Si l'on s'intéresse maintenant aux pics correspondant à la raie de diffraction (110) de la **Figure III.14-B**, on peut noter que tous les diagrammes ne sont pas superposables. Le composé ZnCuAlFe-AQS affiche un angle 2θ de 59,6 ° pour une estimation du paramètre a de 3,10 Å. Les composés ZnAl-AQS, ZnCuAl-AQS et ZnAlFe-AQS présentent respectivement des angles de 60,3 °, 60,4 ° et 60,4 ° pour une estimation du paramètre a de 3,06 Å en accord avec les analyses de la **Figure III.13**. Cette différence d'estimation du paramètre a n'a pas lieu d'être puisque, comme expliqué précédemment, les cations substitués ont un rayon ionique presque équivalent. Cette distorsion du paramètre de maille a peut être le signe que le ratio entre les différents cations métalliques présents dans les feuillets hydroxydes

n'est pas le même dans le cas du composé ZnCuAlFe-AQS. Ces ratios seront déterminés dans les paragraphes suivants.

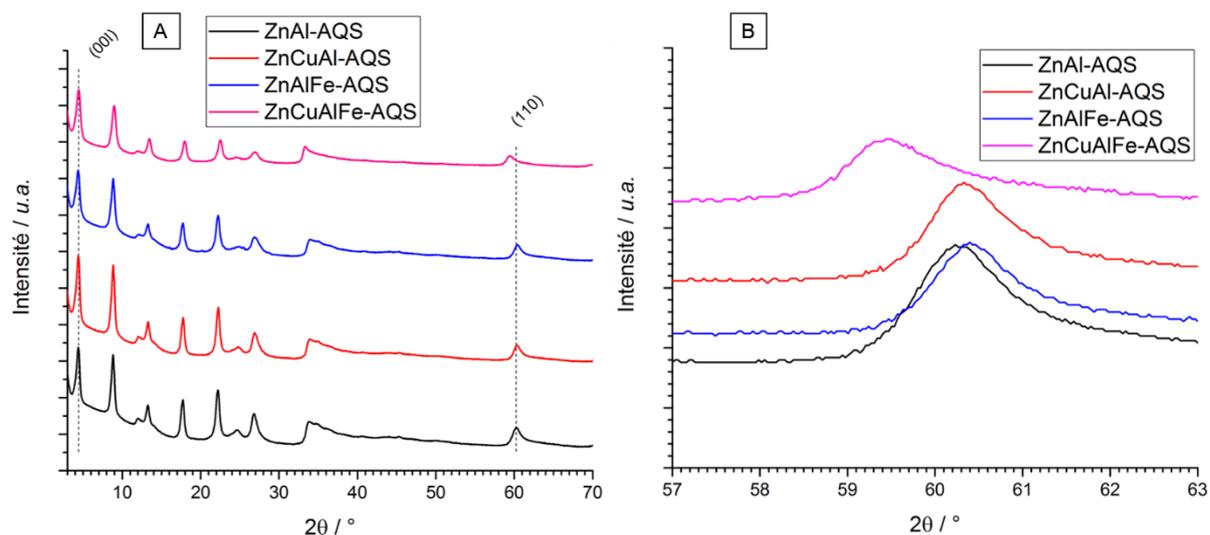


Figure III.14: (A) Diagrammes DRX de quatre différents matériaux : ZnAl-AQS (courbe noire), ZnCuAl-AQS (courbe rouge), ZnAlFe-AQS (courbe bleue) et ZnCuAlFe-AQS (courbe rose). (B) Zoom sur le pic correspondant à la raie de diffraction (110) de chaque composé.

Les thermogrammes des structures ZnAl, ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions nitrates sont représentés sur la **Figure III.15-A**. Comme précédemment, seule la rampe de température entre 60 et 1000 °C est représentée sur ces courbes. Le palier de deux heures à 60 °C permettant d'évaporer l'eau physisorbée n'apparaît pas sur la figure, c'est pourquoi les courbes de la **Figure III.15** n'affichent pas une masse résiduelle de 100 % à 60 °C. Les masses résiduelles après ce palier sont quasiment identiques pour les 4 échantillons, soit environ 97 %. Encore une fois, seulement deux pertes de masses sont visibles pour les structures intercalant des anions nitrates : une perte de masse un peu plus marquée à environ 250 °C correspondant à l'évaporation des molécules d'eau structurales puis une perte de masse entre 250 et 420 °C correspondant à la déshydroxylation des feuillets ainsi que la décomposition des anions nitrates (NO_3^-).

On observe sur la **Figure III.15-A** que les thermogrammes des quatre différentes matrices intercalant des ions nitrates (NO_3^-) sont presque superposables. Si l'on émet l'hypothèse que les 4 structures possèdent la même densité de charge dans le feuillet, on peut dire que la quantité d'ions nitrates et de molécules d'eau contenus dans l'espace interlamellaire est constante d'un composé à l'autre. La seule différence entre ces structures est alors due à la substitution des atomes de zinc et d'aluminium par des atomes de cuivre et de fer. Comme les deux cations métalliques divalents (zinc et cuivre) ont des masses atomiques quasiment identiques, la substitution de l'un par l'autre n'influence pas la masse molaire de la structure. Ce n'est pas le cas des cations trivalents puisque l'aluminium présente une masse atomique de 26,98 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ tandis que la masse atomique du fer est de 55,84 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ainsi, lorsque des atomes de fer remplacent une partie des atomes d'aluminium dans la

structure HDL, la masse molaire du composé augmente. Cette différence de masse molaire induit une perte de masse moins importante comme nous pouvons le remarquer sur la **Figure III.15-A**. En effet, la même quantité de matière est perdue (hypothèse avec une même quantité d'anions nitrates et de molécules d'eau dans l'espace interfeuille) mais la masse totale est plus importante, la proportion de masse perdue est donc plus faible.

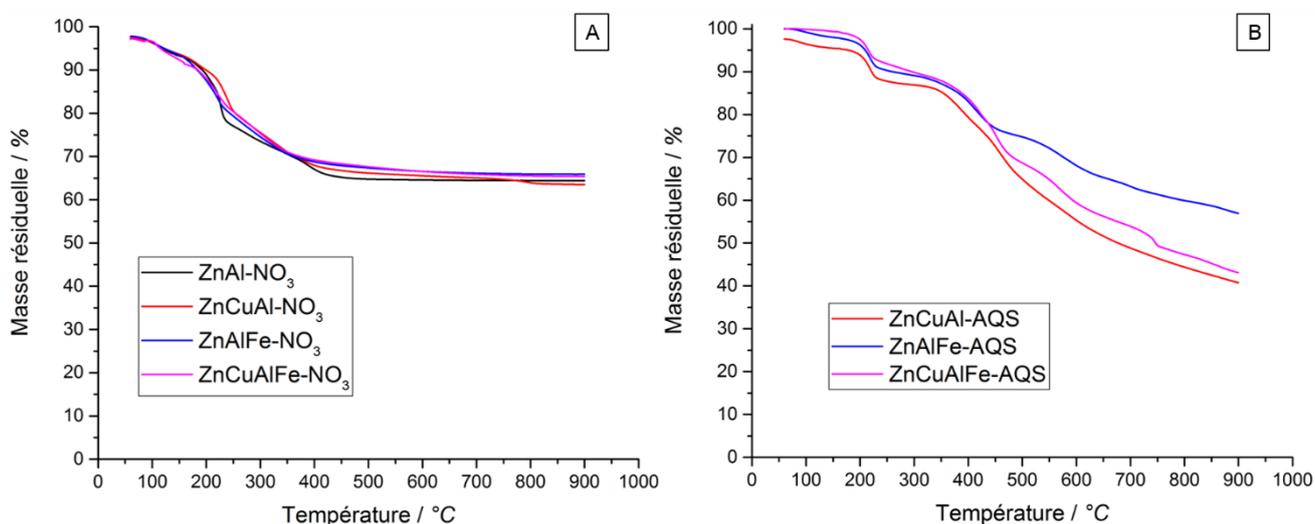


Figure III.15: (A) Thermogrammes de structures ZnAl, ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions nitrates entre 60 et 1000°C à 1°C.min⁻¹ sous air artificiel. (B) Thermogrammes des mêmes structures intercalant un anion AQS obtenues dans les mêmes conditions.

L'analyse de la **Figure III.15-A** permet également d'évaluer la quantité de molécules d'eau contenues dans l'espace interfeuille. Pour ce faire, ce nombre est calculé pour chaque structure à partir de la perte de masse globale en se basant sur la formule générale des hydroxydes doubles lamellaires : $M^{II}_2L^{III}(OH)_6NO_3 \cdot nH_2O$ (M=Zn et/ou Cu ; L=Al et/ou Fe). La charge du feuillet est alors supposée identique pour les 4 matériaux et conforme au ratio cations divalents/cations trivalents fixé à 2 lors de la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires. Les pertes de masse observées sont alors dues à une évaporation d'eau correspondant à la perte de l'eau interlamellaire et la déshydroxylation des feuillets ainsi qu'au dégagement gazeux de dioxyde d'azote provenant de la décomposition des nitrates. Le nombre de molécules d'eau intercalées est donc compris entre 0,3 et 0,8. Ce chiffre est faible comparé aux deux molécules d'eau intercalées habituellement, on en conclut que le palier de 2 heures à 60 °C induit déjà l'évaporation de molécules d'eau interlamellaires.

La **Figure III.15-B** représente la même analyse thermogravimétrique pour les structures ZnAl, ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions anthraquinone sulfonate. Deux à trois paliers, correspondant à différentes pertes de masse, sont observés pour chaque thermogramme. La première perte de masse observée se passe aux mêmes températures pour les 3 différentes structures. Après 250 °C on ne trouve plus d'eau structurale dans l'espace interfeuille comme c'est le cas pour les structures intercalant des anions nitrate. La quantité de molécule d'eau interlamellaire est calculée à

partir de la perte de masse de ce palier : 2,1 H₂O pour la structure Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-AQS, 2,2 H₂O pour Zn₂Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS et 2,05 H₂O pour Zn_{3/2}Cu_{1/2} Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS. Le palier de deux heures à 60 °C n'est pas suffisant, dans le cas des HDL-AQS, pour évaporer l'eau interlamellaire ce qui est une preuve des interactions fortes entre les molécules électroactives et les feuillets hydroxydes. Une seconde perte de masse nette est observée autour de 375 °C correspondant à la déshydroxylation des feuillets de type brucite de chaque structure. Cette déshydroxylation se recoupe avec la décomposition des anions anthraquinone sulfonate, c'est pourquoi les thermogrammes présentent une perte de masse progressive à partir de 375 °C sans palier net. Il est difficile, à partir de l'exploitation de ces courbes, de remonter à la composition précise du matériau. La détermination des ratios entre les différents cations métalliques a donc été réalisée par analyse EDX.

Les ratios entre les différents cations métalliques présents dans les feuillets hydroxydes des composés synthétisés ont été évalués par le biais d'analyses EDX sur les résidus obtenus après ATG. Ces résidus ont été analysés plutôt que les matériaux bruts puisqu'ils contiennent une plus grande concentration d'espèces métalliques. En effet, durant l'analyse ATG les anions organiques ainsi que les molécules d'eau et les hydroxydes quittent la structure pour ne laisser que des oxydes de métaux. Les résultats présentés dans le **Tableau III.6** ont été calculés à partir de l'analyse EDX de 10 zones de 0,01 mm².

Ratios	Théorie	ZnAl-AQS	ZnCuAl-AQS	ZnAlFe-AQS	ZnCuAlFe-AQS
$R=M^{II}/M^{III}$	2	3,82 ± 0,3	3,6 ± 0,6	2,4 ± 0,5	2,3 ± 0,4
$Cu/(Zn+Cu)$	0,25	-	0,24 ± 0,02	-	0,28 ± 0,04
$Fe/(Al+Fe)$	0,25	-	-	0,29 ± 0,05	0,26 ± 0,02

Tableau III.6: Récapitulatif des différents ratios caractéristiques des feuillets hydroxydes de 4 HDL différents : ZnAl-AQS, ZnCuAl-AQS, ZnAlFe-AQS et ZnCuAlFe-AQS.

Les substitutions de zinc par du cuivre et d'aluminium par du fer ont bien eu lieu comme prévu avec des ratios compris entre 0,24 et 0,29. Le ratio entre les cations divalents et les cations trivalents est lui parfois très éloigné de la valeur attendue de 2, notamment pour le composé ZnAl-AQS (3,82). Cette disparité peut être expliquée par une mauvaise détermination du pH de la réaction. Pour être sûr d'obtenir un ratio R de 2, et donc une densité de charge du feuillet la plus élevée, une campagne d'essai-erreur serait nécessaire afin de trouver le pH de consigne optimum. Cette optimisation est à faire dans la seconde phase du développement de ces électrodes, après la détermination de la meilleure matrice HDL et de l'anion électroactif le plus pertinent.

4.2 Evaluation des performances électrochimiques des matrices « actives »

Le comportement électrochimique des différents HDL ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions nitrate ou anthraquinone monosulfonate sera étudié dans cette partie. Dans un premier temps, les propriétés redox des feuillets hydroxydes seuls seront étudiées par voltammétrie cyclique sur les HDL-NO₃. Ensuite, les performances électrochimiques des composés HDL-AQS seront évaluées et comparées avec celle du matériau HDL ZnAl-AQS. Enfin, une fois le meilleur matériau sélectionné, la composition de l'électrode sera optimisée.

4.2.1 Evaluation des propriétés redox des matrices « actives » intercalant des ions nitrates

Les éventuelles propriétés redox des matrices intercalant du cuivre et/ou du fer (ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe) ont été évaluées par voltammétrie cyclique sur les structures intercalant des ions nitrates. Les voltammogrammes sont comparés à celui du matériau de référence ZnAl-NO₃ qui ne présente aucune activité redox puisque la matrice ZnAl (Al³⁺ et Zn²⁺ très stables électrochimiquement) et les ions nitrates (NO₃⁻) ne sont pas électrochimiquement actifs. La **Figure III.16** montre les voltammogrammes de ces 4 matériaux cyclés à 10 mV.s⁻¹ entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl dans deux électrolytes différents. Les solutions électrolytiques choisies sont 1M LiClO₄ pour la faible affinité entre les ions perchlorates et les structures HDL ainsi que 1M Na₂SO₃. Cet électrolyte a été choisi en raison des performances intéressantes atteintes dans ce milieu par rapport à des électrolytes classiques KOH ou Na₂SO₄ pour des matrices actives CoFeAl et NiAl par Stimpfling et Leroux [16].

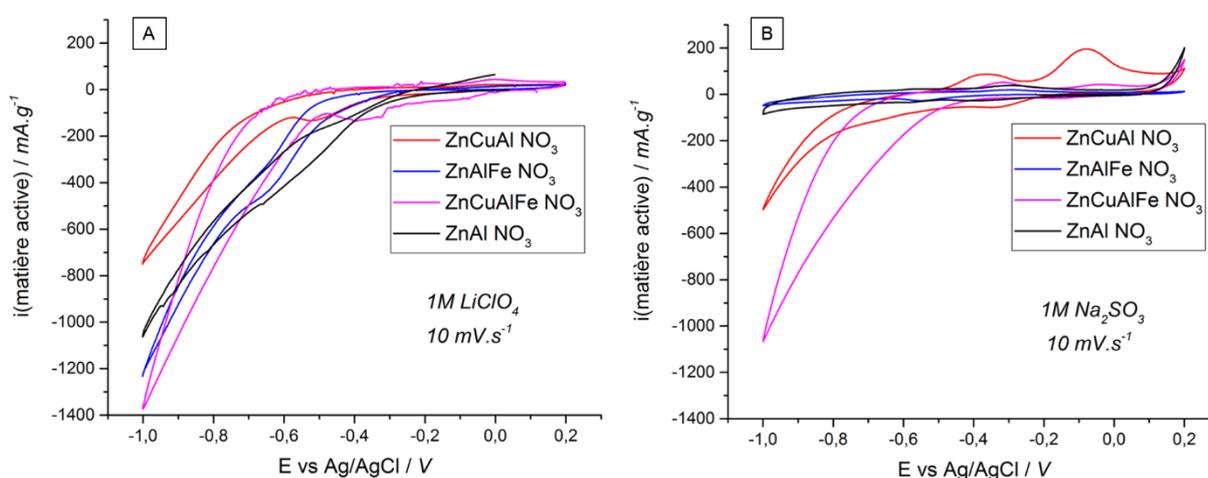


Figure III.16: Voltammogrammes des électrodes ZnAl-NO₃, ZnCuAl-NO₃, ZnAlFe-NO₃ et ZnCuAlFe-NO₃ à 10 mV.s⁻¹ dans (A) un électrolyte 1M LiClO₄ ou (B) un électrolyte 1M Na₂SO₃.

Aucune activité électrochimique n'est observée pour les 3 structures contenant des atomes de cuivre et/ou de fer dans les feuillets hydroxydes à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO₄ (**Figure III.16-A**). A l'inverse, des pics redox sont visibles pour les matrices hydroxydes ZnCuAl et ZnCuAlFe dans les mêmes conditions mais en électrolyte 1M Na₂SO₃. Deux pics sont observés en oxydation pour les deux matrices contenant du cuivre : à -0,37 et -0,08 V vs Ag/AgCl pour la matrice ZnCuAl ainsi qu'à -0,31

et -0,03 V vs Ag/AgCl pour la matrice ZnCuAlFe. En réduction, les pics sont en partie masqués par la réaction de dégagement d'hydrogène, on remarque cependant un pic à -0,45 V vs Ag/AgCl pour la matrice ZnCuAl. Les matrices contenant du cuivre présentent donc une certaine activité électrochimique dans l'électrolyte 1M Na₂SO₃. Cette activité reste toutefois minime par rapport à celle de l'antraquinone sulfonate piégée dans une matrice ZnAl (3% du courant maximal de l'électrode ZnAl-AQS). En effet, les courants en oxydation ne sont que de 195 mA.g⁻¹ pour l'électrode ZnCuAl-NO₃ dans un électrolyte 1M Na₂SO₃ alors qu'ils sont de 5440 mA.g⁻¹ pour l'électrode ZnAl-AQS dans un électrolyte 1M LiClO₄.

Parmi les 3 nouvelles matrices HDL contenant des cations cuivre et/ou fer, seule la matrice ZnCuAl semble présenter une activité électrochimique. Les deux autres matrices, ZnAlFe et ZnCuAlFe, ne présentent pas de comportement redox appuyé, on ne peut donc pas les qualifier de matrices « actives ».

4.2.2 Performances électrochimiques des matrices « actives » HDL-AQS

La **Figure III.17** représente les voltammogrammes typiques de 4 électrodes de ZnCuAl-AQS, ZnAlFe-AQS, ZnCuAlFe-AQS et de la référence ZnAl-AQS cyclées à 10 mV.s⁻¹ entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl dans un électrolyte 1M LiClO₄. Les paramètres électrochimiques mesurés pour chaque électrode sont répertoriés dans le **Tableau III.7**. On y retrouve les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), l'intensité du pic d'oxydation ($I_{pic\ ox}$) et enfin les capacités calculées (Q_{cal}), théoriques ($Q_{théo}$) et relatives ($Q_{relative}$) de chaque électrode. La capacité Q_{cal} a été calculée à partir de l'aire sous le voltammogramme tandis que la capacité $Q_{théo}$ a été calculée à partir de l'**Equation I.3** décrite page 10. La capacité relative est déterminée en faisant le ratio entre les précédentes capacités.

	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$I_{pic\ ox}$ (mA.g ⁻¹)	Q_{cal} (mAh.g ⁻¹)	$Q_{théo}$ (mAh.g ⁻¹)	$Q_{relative}$ (%)
Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-AQS	-0,41	-0,92	5700	80	93	87
Zn₂Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS	-0,46	-0,81	4760	38	92	41
Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS	-0,42	-0,84	3500	23(ox)/43(réd)	92	35
Zn₂Al-AQS	-0,40	-0,89	5440	61	82	74

Tableau III.7: Différents paramètres électrochimiques mesurés pour 4 électrodes HDL : ZnAl-AQS, ZnCuAl-AQS, ZnAlFe-AQS et ZnCuAlFe-AQS.

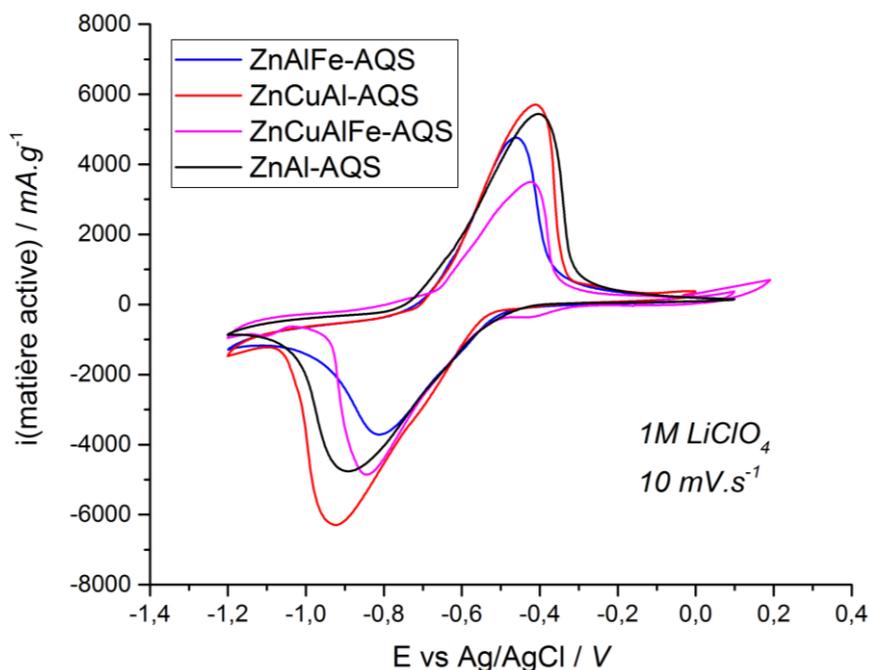


Figure III.17: Voltammogrammes d'électrodes ZnAlFe-AQS, ZnCuAl-AQS, ZnAl-AQS et ZnCuAlFe-AQS enregistés à une vitesse de 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1M LiClO_4 .

Les pics d'oxydation et de réduction de l'antraquinone sulfonate centrés autour de $-0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ sont visibles sur les 4 voltammogrammes qui présentent une même allure générale. L'intensité des courants des différents pics redox est toutefois variable d'une structure à l'autre (**Tableau III.7**). Ces différences de courant témoignent des capacités spécifiques différentes pour chaque matériau. Afin d'évaluer les nouvelles matrices (ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe), elles sont comparées à l'électrode étudiée précédemment composée de $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ présentant une capacité de 61 mAh.g^{-1} pour une intensité maximale de 5440 mA.g^{-1} pour le pic en oxydation.

L'électrode ZnCuAl-AQS est la seule possédant une capacité plus élevée que l'électrode de référence avec une capacité de 80 mAh.g^{-1} pour une intensité maximale de 5700 mA.g^{-1} en oxydation. Les deux autres électrodes ZnAlFe-AQS et ZnCuAlFe-AQS présentent des intensités maximales en oxydation plus faibles : 4760 et 3500 mA.g^{-1} respectivement. Les capacités de ces électrodes (aux alentours de 40 mAh.g^{-1}) sont donc moins intéressantes que celle du composé de référence ZnAl-AQS.

L'analyse des voltammogrammes des électrodes des structures ZnCuAl, ZnAlFe et ZnCuAlFe intercalant des anions anthraquinone sulfonate confirment les observations précédentes. Les trois matrices ne peuvent être considérées comme totalement actives malgré la substitution par des cations potentiellement actifs électrochimiquement. Les matrices ZnAlFe et ZnCuAlFe sont ainsi moins intéressantes que la matrice de référence ZnAl. Cependant, la matrice ZnCuAl présente des performances électrochimiques intéressantes. Il est d'ailleurs possible de mettre en relation la capacité plus importante de l'électrode ZnCuAl-AQS avec l'activité électrochimique du cation cuivre remarquée à partir des structures intercalant des anions nitrates dans un électrolyte $1\text{M Na}_2\text{SO}_3$. En

effet, ces observations laissent penser qu'un effet de transfert électronique faisant intervenir le couple redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ permet de faciliter les réactions électrochimiques de l'antraquinone sulfonate piégée. Le cuivre de degré d'oxydation 2 dans la matrice HDL sert de médiateur électrochimique et raccourcit ainsi le chemin que doivent parcourir les électrons pour pouvoir réduire l'antraquinone sulfonate. Pour l'électrode contenant du ZnAl-AQS, seul le noir de carbone autour des grains d'HDL permettait le transport des électrons. Le cuivre, en tant que médiateur électrochimique, permet donc de raccourcir le chemin parcouru par les électrons et d'atteindre des molécules électroactives au cœur de la matrice. Le nombre de molécules anioniques électroactives affectées par la réduction semble donc être augmenté. Ce phénomène permet à l'électrode ZnCuAl-AQS de présenter une capacité relative de 87 % ce qui fait de la structure HDL correspondante le matériau le plus attractif.

4.2.3 Optimisation de la composition des électrodes ZnCuAl-AQS.

L'objectif principal reste de synthétiser et mettre en forme des électrodes bi-matériaux pour électrode négative de supercondensateur hybride. Nous avons montré jusqu'à maintenant qu'il était possible d'intercaler des anions électroactifs dans une structure hydroxyde double lamellaire. Cette structure HDL peut être substituée de façon à obtenir une capacité la plus intéressante possible notamment en substituant le zinc par du cuivre dans une matrice ZnAl. Ces matériaux présentent donc des caractéristiques faradiques. Il est nécessaire de les combiner avec un matériau capacitif tel que du carbone activé pour obtenir une électrode bi-matériaux. Dans cette partie, la combinaison de ZnCuAl-AQS et de carbone activé (YP50) est faite à l'échelle de l'électrode et non pas du matériau. Des électrodes sont réalisées, d'après le protocole de mise en forme décrit page 93, avec les proportions suivantes :

- 60 %wt ZnCuAl-AQS / 30 %wt SG / 10 %wt PTFE ;
- 40 %wt ZnCuAl-AQS / 40 %wt YP50 / 10 %wt SG / 10 %wt PTFE ;
- 60 %wt ZnCuAl-AQS / 30 %wt YP50 / 10 %wt PTFE.

La **Figure III.18** compare les signatures électrochimiques de ces différentes électrodes entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1M LiClO_4 . Le but de ces expériences en voltammétries cycliques est d'évaluer la possibilité de réaliser des électrodes bi-matériaux en mélangeant le matériau ZnCuAl-AQS et un carbone activé dans une électrode classique, c'est-à-dire ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE. La nécessité de l'additif conducteur électronique dans cette électrode classique est évaluée avec l'électrode ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE. Les courants sont exprimés en

milliampère par gramme d'électrode et non pas par gramme de matière active comme ils étaient présentés jusqu'à présent.

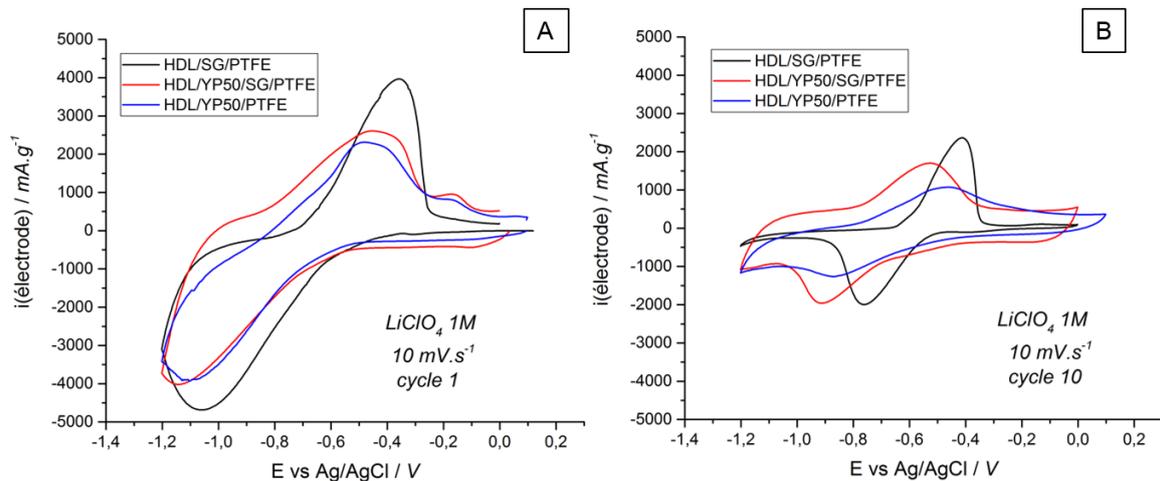


Figure III.18: Premiers (A) et dixièmes cycles (B) d'électrodes ZnCuAl-AQS contenant des proportions différentes de carbone activé et de noir de carbone cyclées à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1 M LiClO_4 .

Sur le premier cycle (**Figure III.18-A**), la signature électrochimique caractéristique de l'antraquinone sulfonate piégée dans une matrice HDL est observée, notamment les pics redox centrés autour de $-0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$. L'intensité de ces pics d'oxydation est quasiment équivalente pour les électrodes contenant du carbone activé : environ 3000 mA.g^{-1} . L'électrode contenant uniquement du noir de carbone, le matériau actif et le liant polymère présente des courants légèrement plus élevés à 4000 mA.g^{-1} . Ces différences d'intensité sont le signe de légères différences de capacité entre ces électrodes : $45,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ pour l'électrode HDL/YP50/SG/PTFE, $47,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ pour l'électrode HDL/YP50/PTFE et 48 mAh.g^{-1} pour l'électrode HDL/SG/PTFE. En ce qui concerne la contribution capacitive, elle n'est observée de façon nette que sur le voltammogramme de l'électrode ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE *via* la signature capacitive quasiment rectangulaire attendue pour le carbone activé.

Après 10 cycles, la contribution faradique due à l'antraquinone sulfonate dans l'espace interfeuillet diminue nettement comme le montre la **Figure III.18-B**. En effet, l'intensité maximale enregistrée en oxydation n'est plus que d'environ 1500 mA.g^{-1} , attestant du relargage de l'anion électroactif observé précédemment. La signature électrochimique quasiment rectangulaire caractéristique du comportement capacitif du carbone activé devient alors nettement visible pour les électrodes ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE (courbe rouge) et ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE (courbe bleue). Ces observations prouvent l'apport capacitif du carbone activé dans ces électrodes qui présentent alors la signature caractéristique d'une électrode bi-matériaux.

L'évolution des capacités massiques et volumiques au cours des 50 premiers cycles à 10 mV.s^{-1} dans 1M LiClO_4 des 3 électrodes est étudiée sur la **Figure III.19**.

Les capacités des électrodes ZnCuAl-AQS/SG/PTFE et ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE sont équivalentes pour chaque cycle. La seule différence dans la composition de ces électrodes est le remplacement du noir de carbone (SG) par du carbone activé (YP50). Ces valeurs de capacités massiques et volumiques équivalentes sont surprenantes puisque l'ajout de carbone activé devrait permettre à l'électrode de posséder une composante capacitive additionnelle et donc une capacité plus élevée. Cela peut s'expliquer par une diminution de l'activité de l'antraquinone sulfonate intercalée, illustrée par des pics redox observés sur la **Figure III.18** plus faibles pour l'électrode ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE. Il est possible que le chemin de percolation électronique soit moins performant dans le cas du carbone activé. En effet, le carbone activé YP50 est un moins bon conducteur électronique que le noir de carbone SG. De plus, la morphologie du carbone activé ne permet pas un mélange intime autour des particules de ZnCuAl-AQS. L'apport capacitif du YP50 permet ainsi seulement de compenser la perte de capacité faradique qu'il induit mais n'augmente pas la capacité globale de l'électrode.

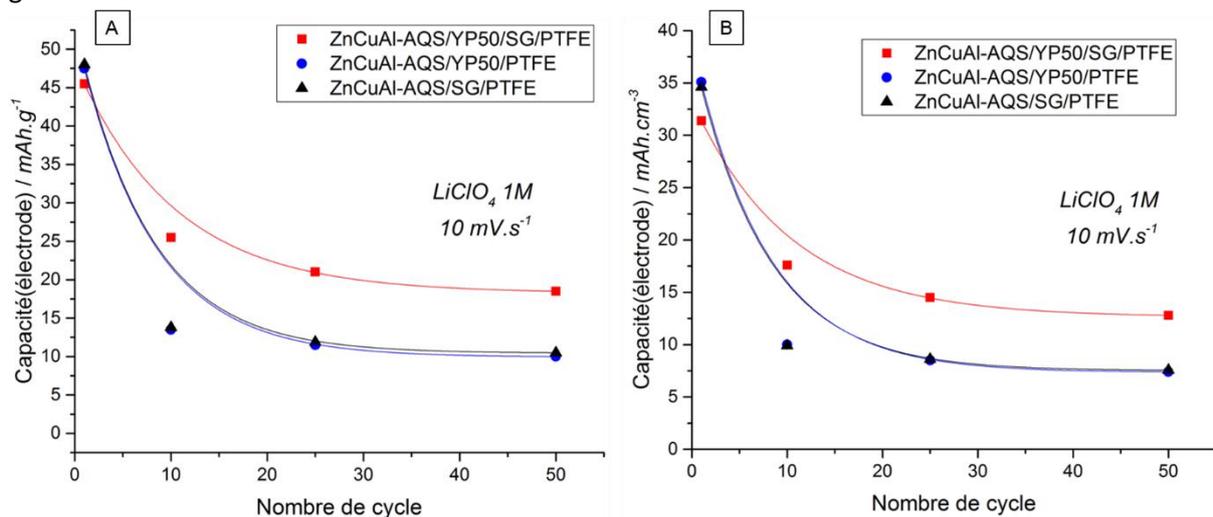


Figure III.19: Evolutions des capacités massiques (A) et volumiques (B) d'électrodes ZnCuAl-AQS/SG/PTFE, ZnCuAl-AQS/YP50/PTFE et ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE en fonction du nombre de cycles.

L'électrode combinant la structure HDL avec du carbone activé et du noir de carbone présente une capacité légèrement inférieure aux deux autres durant le premier cycle. Cependant, les capacités massiques et volumiques de cette électrode sont beaucoup plus stables. Au 25^{ème} et 50^{ème} cycles elles sont presque deux fois plus élevées par rapport aux électrodes ne contenant que du carbone activé ou que du noir de carbone. En effet, cette électrode combine la bonne puissance obtenue grâce à la meilleure percolation électronique du noir de carbone à la capacité additionnelle apportée par le carbone activé. L'électrode ZnCuAl-AQS/YP50/SG/PTFE (40%/40%/10%/10%wt) est la combinaison la plus intéressante pour regrouper les contributions capacitives et faradiques des différents matériaux

que ce soit en termes de capacités massiques ou volumiques. Toutefois, la combinaison des composantes capacitives et faradiques du carbone activé et de la structure HDL n'est faite dans cette électrode que par mélange mécanique de ces deux matériaux. Il serait intéressant d'essayer de mêler ces matériaux plus intimement durant la synthèse pour obtenir directement un matériau composite.

5. Electrode composite avec carbone activé

La synthèse d'un bi-matériaux combinant une structure HDL intercalant un anion électroactif et du carbone activé sera étudiée dans cette partie. Les performances de ce composite seront comparées à celles d'une électrode mélangeant ces deux matériaux de façon mécanique dans le but d'évaluer l'intérêt de ce type de synthèse.

5.1 Synthèses et caractérisation des composites HDL:carbone activé

5.1.1 Protocole de synthèse

Les matériaux composites ont été synthétisés *via* le protocole décrit dans la partie 3.1 *Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires – page 94*. Le carbone activé a été ajouté dans le milieu réactionnel afin que la précipitation de la structure HDL puisse se faire à la surface de celui-ci. L'objectif est toujours de synthétiser un HDL avec la plus grande densité de charge possible dans les feuillets et donc de ratio R=2. Les différentes masses de réactifs utilisées pour la réalisation de la solution aqueuse mixte de sels de métaux et de la solution servant de milieu réactionnel sont répertoriées dans le **Tableau III.8**. Elles ont été choisies de façon à obtenir 4 g d'un composite, constitué à 50 % massique de carbone activé et 50 % massique d'hydroxyde double lamellaire, de formule $Zn_2Al(OH)_6(A) \cdot 2H_2O$:carbone activé (A = NO_3 ou AQS). Le carbone activé utilisé est le Norit commercialisé par la société CABOT. Ce carbone activé présente une surface spécifique de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et des particules de tailles non homogènes comprises entre 300 nm et $1 \mu\text{m}$.

HDL synthétisé	$Zn(NO_3)_2$ (g)	$Al(NO_3)_3$ (g)	Carbone activé (g)	AQS-Na (g)
<i>Zn₂Al-NO₃:carbone activé</i>	3,33	2,10	2	-
<i>Zn₂Al-AQS:carbone activé</i>	2,04	1,29	2	4,50

Tableau III.8: Récapitulatif des différentes masses utilisées pour la synthèse de composites ZnAl-AQS:carbone activé et ZnAl-NO₃:carbone activé à base d'hydroxydes doubles lamellaires.

Pour permettre une étude approfondie de ce matériau composite, différents matériaux ont été synthétisés comme références (**Tableau III.9**). Par exemple, du carbone activé a été mis en présence d'anthraquinone sulfonate, comme lors de la synthèse, mais sans ajout de la solution aqueuse mixte de sels de métaux. La poudre obtenue permettra de rendre compte de l'anthraquinone sulfonate adsorbée sur le carbone activé, qui est à comparer à celle piégée dans la structure HDL.

Références	But	Obtention
Norit-AQS_{ads}	Rendre compte de l'AQS adsorbée à la surface du carbone activé	Protocole habituel sans ajout de la solution aqueuse mixte de sels de métaux
ZnAl-AQS+Norit	Mettre en évidence l'intérêt ou non d'un matériau composite par rapport à un mélange mécanique	Mélange mécanique pendant la mise en forme des électrodes

Tableau III.9: Références utilisées lors de l'étude du composite ZnAl-AQS:Norit.

5.1.2 Caractérisation

Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique en transmission (MET) et par adsorption/désorption d'azote à 77K en utilisant l'équation BET. L'impact de l'ajout de carbone activé durant la réaction de co-précipitation sur la cristallinité de l'HDL ainsi que la morphologie du bi-matériaux seront ainsi évalués.

Les diagrammes DRX des hydroxydes doubles lamellaires Zn₂Al-NO₃:Norit (en bleu) et Zn₂Al-AQS:Norit (en gris) ainsi que celui du carbone activé Norit (en noir) sont représentés sur la **Figure III.20**. Le diagramme DRX du carbone est caractéristique d'un matériau quasiment amorphe notamment avec ses 2 pics peu intenses et larges. On retrouve ces pics dans la ligne de base des deux diagrammes composites indiquant la présence de carbone dans les échantillons.

L'allure générale des diagrammes des matériaux Zn₂Al-NO₃:Norit et Zn₂Al-AQS:Norit est identique à celle des diagrammes de ces composés sans carbone activé. Les paramètres caractéristiques de la structure HDL sont d'ailleurs conservés lorsque la co-précipitation a lieu en présence de carbone activé (**Tableau III.10**). Par exemple, les pics correspondants à la raie (00l) sont positionnés aux mêmes angles pour les matériaux Zn₂Al-AQS (4,4 °) et Zn₂Al-AQS:Norit (4,4 °). La distance interfeuille est donc identique entre la structure HDL seule et la structure HDL dans un réseau de carbone activé. Les observations sont les mêmes pour les structures intercalant des anions nitrates.

Matériaux	2θ _{raie (00l)} (°)	d (Å)	2θ _{raie (110)} (°)	a (Å)
Zn₂Al-NO₃	9,94	9	60,49	3,06
Zn₂Al-NO₃:Norit	9,97	9	60,32	3,06
Zn₂Al-AQS	4,36	20	60,26	3,06
Zn₂Al-AQS:Norit	4,38	20	60,25	3,06

Tableau III.10: Positions des pics DRX des raies de diffraction (00l) et (110) ainsi que les paramètres caractéristiques correspondants pour différents matériaux (ZnAl-NO₃, ZnAl-NO₃:Norit, ZnAl-AQS et ZnAl-AQS:Norit).

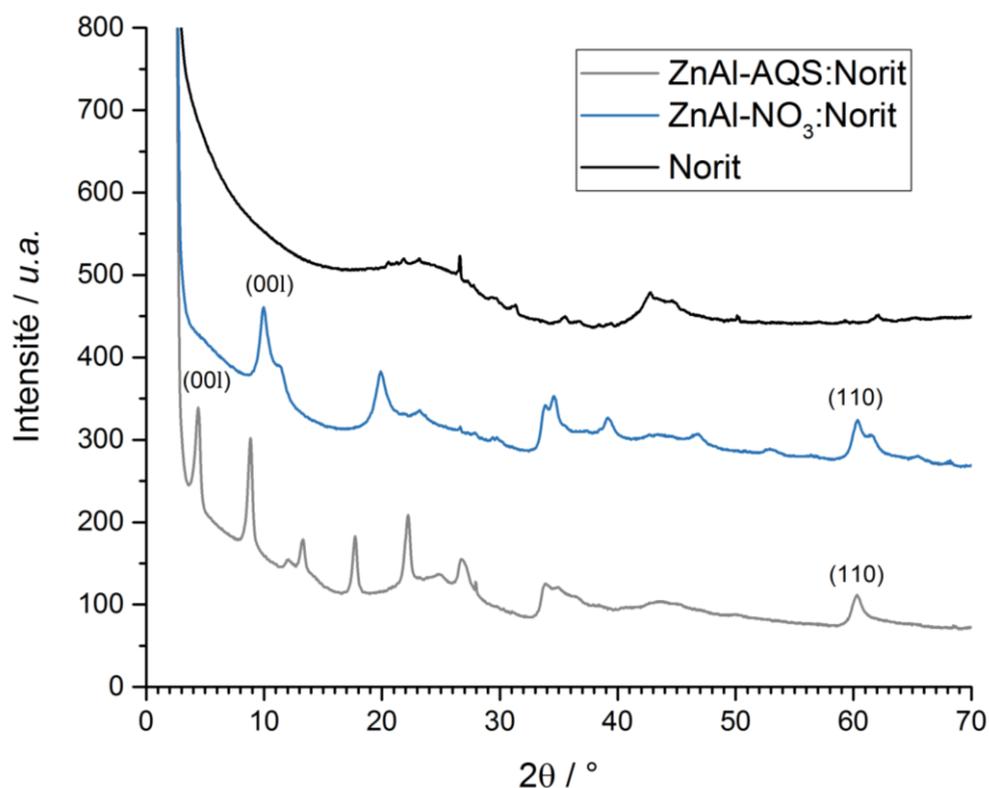


Figure III.20: Diagrammes DRX des matériaux composites ZnAl-AQS:Norit et ZnAl-NO₃:Norit ainsi que celui du Norit seul.

La morphologie des matériaux composites a été étudiée par microscopie électronique à balayage (**Figure III.21**) et par adsorption/désorption d'azote à 77 K pour caractériser la surface spécifique (**Tableau III.11**).

La **Figure III.21** montre les images MET du Norit (A), du ZnAl-AQS (B) et du composite combinant ces deux matériaux (C, D, E et F). Les particules les plus claires correspondent à des plaquettes HDL vue de dessus tandis que les traits plus foncés correspondent à des plaquettes HDL vue en tranche. La taille des plaquettes d'hydroxydes doubles lamellaires est équivalente entre le matériau seul et le matériau composite : une dizaine de nanomètres d'épaisseur et une largeur d'environ quelques centaines de nanomètres. La présence de carbone activé semble toutefois influencer sur la façon dont les plaquettes d'hydroxydes doubles lamellaires se regroupent. En effet, les amas de plaquettes sont organisés comme des rosaces (**Figure III.21-C**), qui diffèrent des agglomérats de plaquettes observés précédemment (**Figure III.6-E**). Le carbone activé doit avoir un rôle de séparateur qui permet d'éviter la formation d'agglomération consécutive de plaquettes d'hydroxydes doubles lamellaires. Les observations microscopiques indiquent également que les particules de carbone activé et celles de ZnAl-AQS sont mélangées de façon intime assurant la bonne homogénéité du matériau composite.

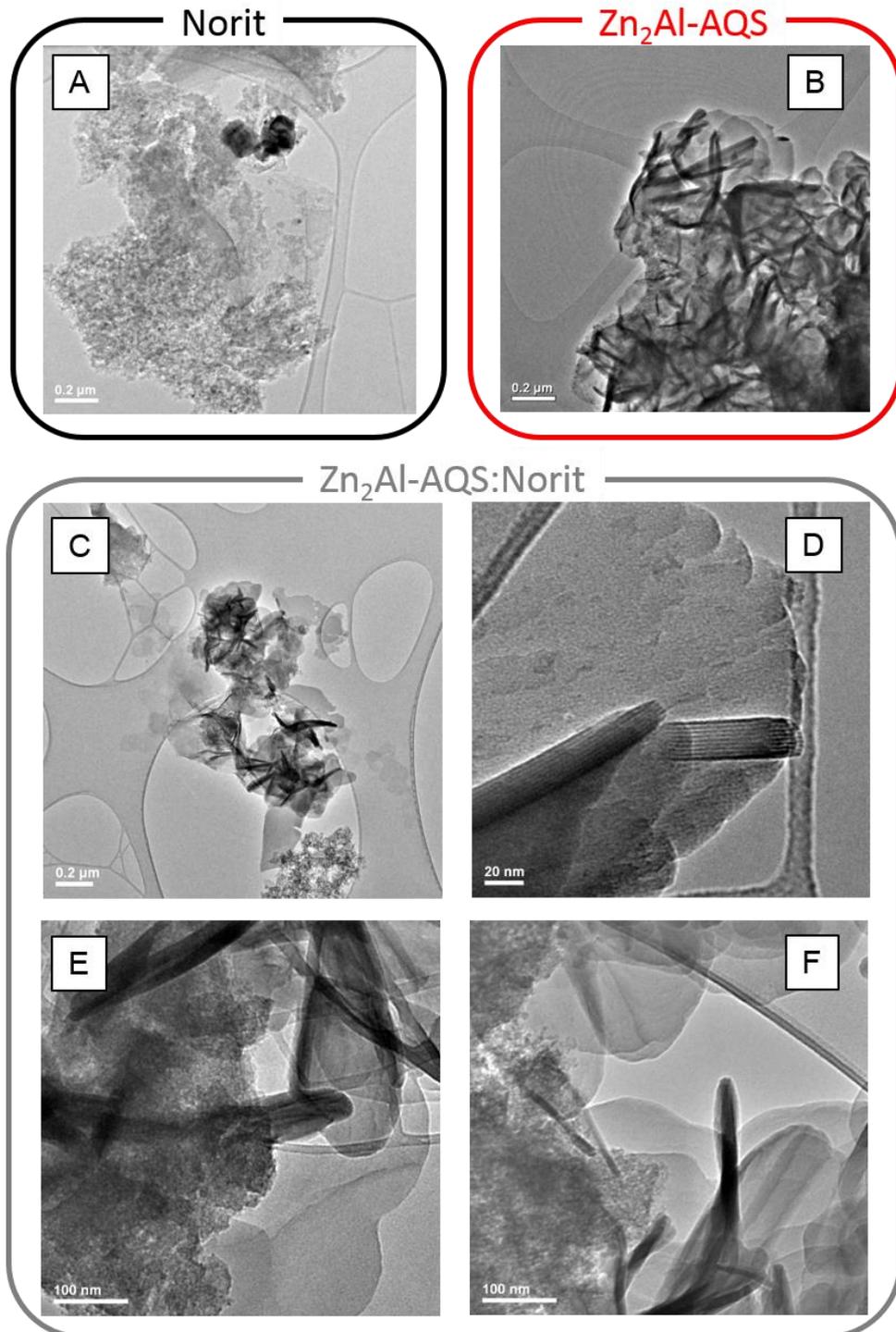


Figure III.21: Images du Norit (A), $Zn_2Al-AQS$ (B) et du matériau composite les combinant (C, D, E et F).

La surface spécifique des matériaux composites a également été étudiée dans le but de rendre compte de l'influence de la précipitation des particules HDL sur la surface développée du carbone activé. En effet, comme évoqué dans le chapitre I, la capacité du carbone est dépendante de la surface d'interaction entre le matériau capacitif et l'électrolyte. Le **Tableau III.11** répertorie les différentes surfaces spécifiques mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77 K en utilisant l'équation BET.

Matériau	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Norit	940 ± 10
Zn₂Al-NO₃	1 ± 2
Zn₂Al-AQS	42 ± 2
Zn₂Al-NO₃:Norit	460 ± 10
Zn₂Al-AQS:Norit	130 ± 2
Norit:AQS_{ads}	n.a. (≤ 1)

Tableau III.11: Surfaces spécifiques du Norit, des HDL Zn₂Al intercalant des NO₃⁻ ou AQS⁻ et des composites combinant les deux matériaux ainsi que du matériau de référence Norit:AQS_{ads}.

Le carbone activé brut présente une surface spécifique de 940 m².g⁻¹ tandis que les structures HDL ZnAl-NO₃ et ZnAl-AQS ne présentent respectivement qu'une surface spécifique de 1 et 42 m².g⁻¹. Le carbone activé, qui se trouve sous la forme de particules de l'ordre du micromètre, est ainsi un matériau poreux. En effet, la surface géométrique de ces particules seules ne permet pas de justifier la surface spécifique mesurée. A l'inverse, la surface spécifique du ZnAl-AQS associée aux pics de diffraction (**Figure III.20**) et aux particules de quelques centaines de nanomètres observées **Figure III.21** suggèrent que ce matériau n'est pas ou peu poreux. Une réserve sur la mesure de la surface spécifique du Zn₂Al-NO₃ est émise puisque la valeur de 1 m².g⁻¹ est proche de la limite de détection de la machine. Il est possible qu'une surface spécifique inférieure soit mesurée en utilisant un autre gaz tel que l'hélium ou le monoxyde de carbone par exemple.

La différence de surface spécifique entre les composés ZnAl-AQS et ZnAl-NO₃, alors qu'ils ont été synthétisés de la même façon, suggère une influence de l'anion interlamellaire. Il est possible que la distance *d* correspondant à l'espace interfeuille influence la surface spécifique du matériau. On imagine que plus cette distance est grande plus l'espace entre les feuillets est ouvert et disponible à l'adsorption de molécules d'azote. Cette hypothèse n'a pas pu être confirmée puisqu'il n'a pas été possible de mesurer une distribution de la taille de pores pour le composé ZnAl-NO₃.

La surface spécifique du matériau de référence correspondant à du carbone activé qui a été mis en présence d'antraquinone sulfonate lors de la synthèse mais sans précipitation d'HDL (Norit :AQS_{ads}) n'a pas pu être mesurée car trop faible. C'est une indication que la surface spécifique de ce matériau est proche de la limite de détection de l'appareil qui est d'environ 1 m².g⁻¹. Lors de la synthèse du Norit:AQS_{ads} 0,14 mole d'antraquinone sulfonate a été mis en présence de 0,17 mole de Norit, c'est-à-dire qu'il y a potentiellement adsorbé en surface 0,08 équivalent molaire d'antraquinone sulfonate pour 1 mole de carbone. Si l'on estime que la surface spécifique du Norit:AQS_{ads} est de 1 m².g⁻¹, cela veut dire qu'adsorber 0,08 équivalent molaire d'AQS revient à diviser la surface spécifique du carbone par mille. Ce résultat est très surprenant, puisque selon des travaux

précédents, l'adsorption de 0,1 équivalent de phénanthrènequinone par rapport au carbone conduit à diminuer la surface BET de celui-ci par seulement 3 [51]. Il est possible d'imaginer que ce carbone n'ait pas été rincé de façon efficace et contient à sa surface du sel d'antraquinone sulfonate précipité qui boucherait alors la porosité du carbone activé.

En ce qui concerne les composites ZnAl-NO₃:Norit et ZnAl-AQS:Norit, réalisés par co-précipitation du HDL à la surface du carbone activé, ils présentent respectivement une surface spécifique de 460 et 130 m².g⁻¹. De façon surprenante, il y a une grande différence entre le composite ZnAl-NO₃:Norit et ZnAl-AQS:Norit qui ne peut pas être attribuée à la différence de surface BET des deux HDL (seulement ~40 m².g⁻¹ de différence). La surface spécifique du composite ZnAl-NO₃:Norit, correspond à la combinaison des deux surfaces spécifiques du carbone Norit et de l'HDL pondérée par le pourcentage massique de chacun de ces composés dans le composite. La même observation peut-être faite pour le composite ZnAl-AQS:Norit mais à cela s'ajoute l'adsorption d'antraquinone sulfonate libre à la surface du carbone. Cela explique pourquoi la surface spécifique du ZnAl-AQS:Norit est de 130 m².g⁻¹ et non pas d'environ 500 m².g⁻¹ comme le prévoit la combinaison linéaire.

5.2 Performances électrochimiques du composite ZnAl-AQS:Norit

5.2.1 Mise en forme des électrodes

Dans cette partie, la combinaison de ZnAl-AQS et de carbone activé (Norit) est faite à l'échelle du matériau et non pas de l'électrode. Cependant, il est nécessaire d'évaluer l'apport de la co-précipitation directe en présence de carbone activé par rapport au mélange mécanique de ces matériaux durant la mise en forme des électrodes. C'est pourquoi, différentes électrodes ont été réalisées, d'après le protocole de mise en forme décrit page 93, avec les proportions suivantes :

- 90 %wt Norit / 10 %wt PTFE (Norit) ;
- 90 %wt Norit-AQS_{ads} / 10 %wt PTFE (Norit-AQS_{ads});
- 40 %wt ZnAl-AQS / 40 %wt Norit / 10 %wt SG / 10 %wt PTFE (ZnAl-AQS+Norit);
- 60 %wt ZnAl-AQS:Norit / 30 %wt SG / 10 %wt PTFE (ZnAl-AQS:Norit).

5.2.2 Signature électrochimique et capacité du composite ZnAl-AQS:Norit

La **Figure III.22** montre les voltammogrammes à 10 mV.s⁻¹ entre 0,1 et -1,2 V vs Ag/AgCl dans un électrolyte 1M LiClO₄ de 4 électrodes : Zn₂Al-AQS:Norit, Zn₂Al-AQS + Norit, Norit et Norit-AQS_{ads}. Le courant est exprimé en milliampère par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme d'HDL et/ou de carbone activé contenus dans l'électrode. Les paramètres électrochimiques mesurés pour chaque électrode sont répertoriés dans le **Tableau III.12**. On y retrouve les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}), l'intensité du pic d'oxydation ($I_{pic\ ox}$) et celle correspondant à la composante capacitive de l'électrode ($I_{capacitif\ ox}$) ainsi que les capacités calculées (Q_{cal}) et théoriques ($Q_{théo}$) de chaque électrode. La capacité Q_{cal} a été calculée à partir de l'aire sous le voltammogramme tandis que

la capacité $Q_{théo}$ a été calculée à partir de l'Equation I.3 décrite page 10. La capacité théorique du composé Norit-AQS_{ads} a été calculée en imaginant que la totalité de l'antraquinone sulfonate en solution s'était adsorbée à la surface du carbone.

	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$I_{capacitif\ ox}$ (mA.g ⁻¹)	$I_{pic\ ox}$ (mA.g ⁻¹)	Q_{cal} (mAh.g ⁻¹)	$Q_{théo}$ (mAh.g ⁻¹)
Norit	-	-	500	-	18	-
Norit-AQS_{ads}	-0,56	-0,84	400	908	22	180
Zn₂Al-AQS +Norit	-0,47	-0,90	500	3000	41	52
Zn₂Al-AQS:Norit	-0,46	-0,91	500	2300	42	52

Tableau III.12: Paramètres électrochimiques des 2^{ème} cycles d'électrodes Norit, Norit-AQS_{ads}, ZnAl-AQS+Norit et ZnAl-AQS:Norit à 10 mV.s⁻¹ dans 1M LiClO₄.

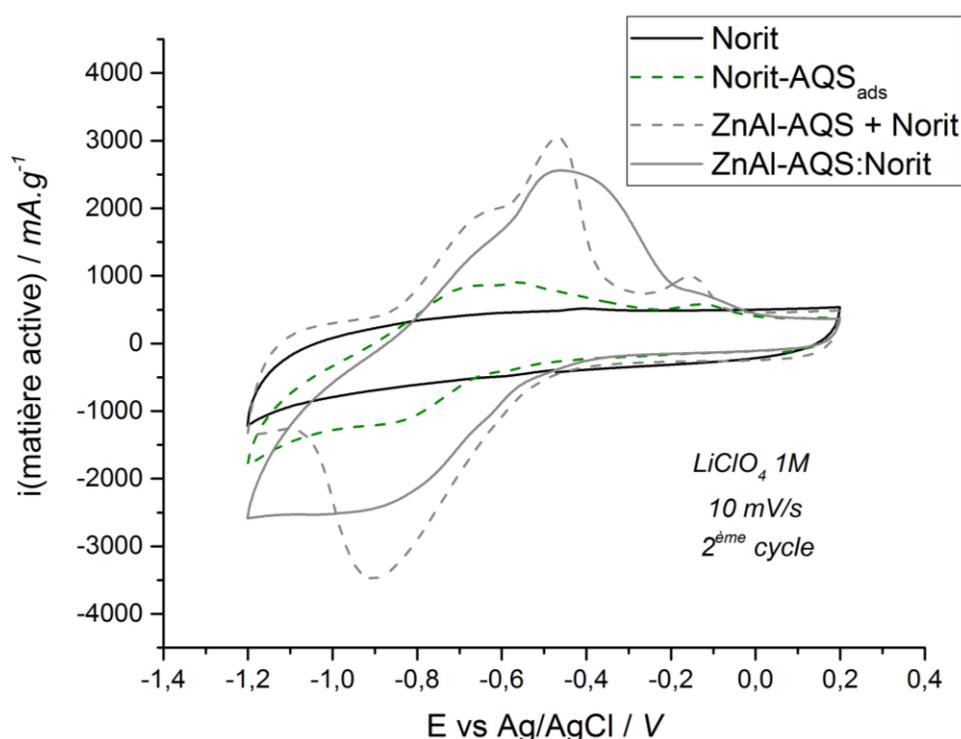


Figure III.22: Comparaison de voltammogrammes de différentes électrodes (Norit, Norit-AQS_{ads}, ZnAl-AQS:Norit et ZnAl-AQS+Norit) pendant le 2^{ème} cycle à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 1M LiClO₄.

Dans un premier temps, les voltammogrammes des électrodes Norit et Norit-AQS_{ads} sont étudiés. Pour rappel, le Norit :AQS_{ads} est obtenu en mettant le carbone activé en présence d'anions anthraquinone sulfonate dans les mêmes conditions que durant la co-précipitation du composite. Ce matériau permet de rendre compte de l'AQS adsorbée à la surface du carbone activé.

Le voltammogramme du Norit présente la signature électrochimique quasiment rectangulaire caractéristique du carbone activé. L'électrode Norit-AQS_{ads} présente en plus, des pics redox situés à -0,56 V vs Ag/AgCl en oxydation et -0,84 V vs Ag/AgCl en réduction, témoins de la présence d'antraquinone sulfonate à la surface du Norit. Le voltammogramme de cette électrode est alors une combinaison d'une enveloppe quasiment rectangulaire et de pics redox. La différence d'intensité

correspondant à l'enveloppe quasiment rectangulaire du carbone activé entre les voltammogrammes des électrodes Norit et Norit-AQS_{ads} (**Tableau III.12**) confirme de façon électrochimique que l'adsorption des anions anthraquinone sulfonate bouche la surface du Norit. Malgré cela, la capacité de l'électrode Norit-AQS_{ads} est plus importante (22 mAh.g⁻¹ comparés au 18 mAh.g⁻¹ du Norit) ce qui suggère que l'anthraquinone sulfonate adsorbée compense la perte de capacité liée à la perte d'accessibilité des pores.

Dans un second temps, les performances des électrodes bi-matériaux Zn₂Al-AQS:Norit et Zn₂Al-AQS+Norit sont comparées. Les voltammogrammes de ces électrodes présentent les pics caractéristiques de l'activité de l'AQS piégée vu dans la section 3.3, ainsi que la signature capacitive du Norit. Le voltammogramme de l'électrode Zn₂Al-AQS+Norit correspond à la combinaison des voltammogrammes du Norit et du ZnAl-AQS, ce qui souligne la séparation nette entre les deux phénomènes électrochimiques qui viennent de deux composés différents : le carbone activé stockant l'énergie de façon capacitive et l'HDL de façon faradique. A l'inverse, le voltammogramme de l'électrode Zn₂Al-AQS:Norit, pour lequel les pics redox sont plus larges et la signature rectangulaire moins nette, ressemble d'avantage à celui de l'électrode Norit:AQS_{ads}. L'anthraquinone adsorbée à la surface du Norit dans le matériau composite, comme suggéré par les analyses de surfaces spécifiques, pourrait être à l'origine de cette ressemblance. Dans ce cas, le carbone activé n'est plus seulement capacitif, il comporte également une composante faradique due à l'anthraquinone adsorbée à sa surface d'où l'enveloppe rectangulaire moins nette. Malgré ces différences d'allures des voltammogrammes, les capacités respectives des électrodes sont quasiment identiques : 41 mAh.g⁻¹ pour l'électrode Zn₂Al-AQS:Norit et 42 mAh.g⁻¹ l'électrode Zn₂Al-AQS+Norit.

Ces observations montrent que les performances en termes de capacité sont les mêmes pour le composite ou le mélange mécanique des deux matériaux. Les voltammogrammes de ces deux électrodes montrent toutefois une combinaison différente des composantes faradiques et capacitives. Ceci est dû à l'adsorption d'anthraquinone sulfonate à la surface du carbone activé pendant la synthèse du composite. Il serait intéressant d'étudier l'évolution de ces combinaisons au cours du cyclage afin de définir le matériau le plus propice à une utilisation comme électrode négative de supercondensateur hybride. C'est pourquoi, la capacité de ces électrodes Zn₂Al-AQS:Norit et Zn₂Al-AQS+Norit en fonction du nombre de cycle sera étudiée dans les paragraphes suivants.

5.2.3 Cyclabilité

L'évolution de la capacité en réduction au cours du cyclage des électrodes Norit, Norit-AQS_{ads}, ZnAl-AQS+Norit et ZnAl-AQS:Norit est illustrée sur la **Figure III.23**. Cette capacité est exprimée en milliampère-heure par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme d'HDL et/ou de carbone activé contenus dans l'électrode.

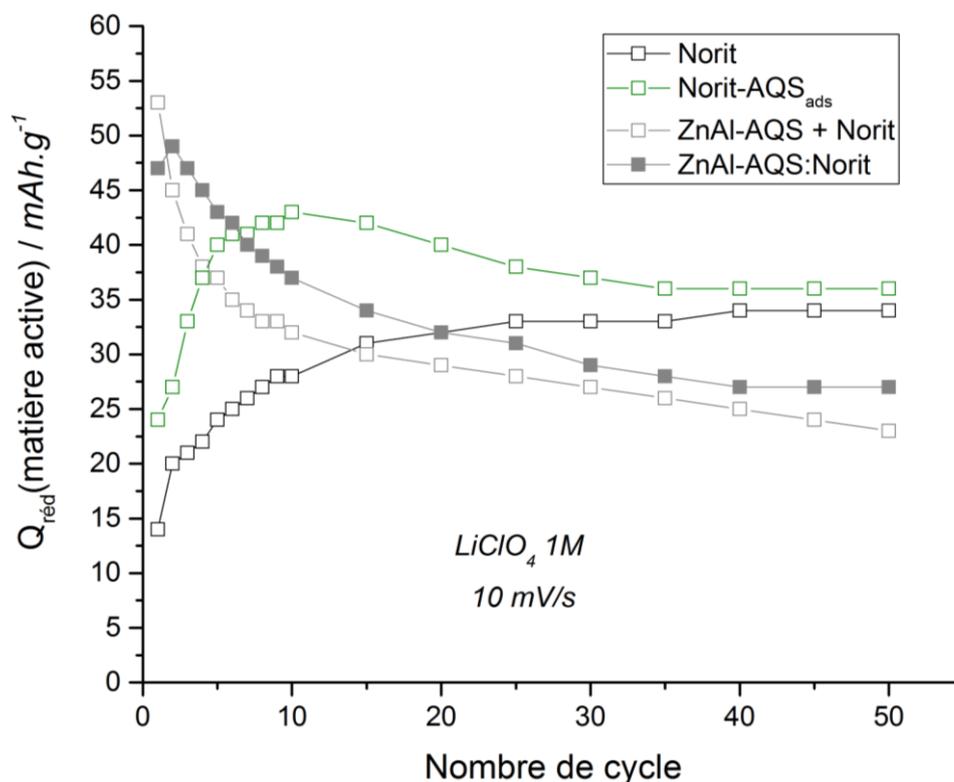


Figure III.23: Evolution de la capacité en réduction en fonction du nombre de cycle pour différentes électrodes : Norit/PTFE (noir), Norit-AQS_{ads}/PTFE (vert), ZnAl-AQS/Norit/SG/PTFE (gris puces vides) et ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE (gris puces pleines).

La capacité du carbone activé (Norit) augmente au cours des cyclage pour atteindre une valeur maximale de 34 mAh.g⁻¹ après une trentaine de cycles. Ce phénomène, dû à une imprégnation progressive de l'électrode, n'est pas rare dans le cas des carbones activés étant hydrophobes et possédant une grande surface spécifique. De la même façon, pour le Norit qui a été mis en présence d'antraquinone sulfonate dans les mêmes conditions que celles de la synthèse par co-précipitation (Norit-AQS_{ads}) la capacité augmente jusqu'à atteindre un palier de 36 mAh.g⁻¹ après 30 cycles. Contrairement au Norit, la capacité de ce composé atteint un maximum de 43 mAh.g⁻¹ au dixième cycle avant d'atteindre une valeur finale et stable plus faible. Cette activité supplémentaire peut être imputée à la présence d'antraquinone sulfonate adsorbée à la surface du carbone activé : la capacité due à l'activité redox de l'AQS s'ajoute alors à celle du carbone activé. Cependant, l'antraquinone qui est simplement physisorbée à la surface du carbone activé, part en solution dans l'électrolyte au cours du cyclage. Ce qui explique pourquoi, après 10 cycles, la capacité de l'électrode Norit-AQS_{ads} diminue jusqu'à être équivalente à celle du Norit pur. Cette observation nous indique que l'antraquinone

adsorbée à la surface du carbone a été totalement relarguée après 50 cycles à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte LiClO_4 1M. La forte augmentation de la capacité du Norit-AQS_{ads} lors des 10 premiers cycles pourrait également être expliquée par la dissolution de l'AQS bloquant les pores du carbone activé.

Les capacités de l'électrode composite ZnAl-AQS:Norit et de l'électrode mélangeant du ZnAl-AQS ainsi que du Norit évoluent de façon décroissante jusqu'à atteindre des paliers respectifs de 27 et 23 mAh.g^{-1} après une quarantaine de cycles. Ces paliers correspondent quasiment à la contribution du carbone activé à la capacité de l'électrode qui est de 18 mAh.g^{-1} au cinquantième cycle. Ce résultat est attendu puisque nous avons démontré (3.3.2 *Influence de la géométrie de l'anion sur la cyclabilité* – page 104) que l'AQS n'est pas liée fortement à la structure HDL et est libérée dans l'électrolyte rapidement après quelques dizaines de cycles. Le traitement en température de la structure HDL évoqué précédemment pourrait permettre d'assurer une coordination entre les anions AQS et la matrice hydroxyde de façon à renforcer les liaisons entre les anions et les feuillets hydroxydes. Une certaine stabilité en cyclage est envisageable par le biais de ce traitement thermique, c'est pour cela que le comportement de ces électrodes au cours des 10 premiers cycles va être étudié.

L'électrode composite ZnAl-AQS:Norit présente des capacités en réduction sur les 10 premiers cycles légèrement supérieures à celles de l'électrode mélangeant ces deux composés mais équivalentes sur les cycles suivants. Cette activité supplémentaire peut être due à l'anthraquinone sulfonate adsorbée à la surface du carbone activé mise en évidence avec les voltammogrammes de la **Figure III.22**. Les performances électrochimiques de l'électrode composite ou de l'électrode mélangeant l'HDL et le carbone activé sont donc similaires que ce soit en termes de capacité ou bien de cyclabilité. La synthèse du composite ZnAl-AQS:Norit ne permet donc pas de créer une synergie entre le Norit et l'hydroxyde double lamellaire. Dans ce cas, l'intérêt du composite par rapport au mélange des deux composés lors de l'étape de mise en forme de l'électrode est faible.

Dans la partie suivante nous allons étudier les performances électrochimiques d'électrodes ZnAl-AQS:Norit ne contenant pas d'additif conducteur électronique. En effet, il est possible d'envisager un intérêt à la synthèse de la structure ZnAl-AQS en présence de carbone activé pour obtenir le composite ZnAl-AQS:Norit s'il est possible de mettre en forme des électrodes performantes sans ajout de noir de carbone. Puisqu'il n'y a plus que le liant polymère à ajouter au matériau actif, une étape est supprimée pendant la conception de l'électrode ce qui implique un gain de temps et donc une réduction des coûts.

5.3 Performances électrochimiques d'électrodes ZnAl-AQS:Norit sans noir de carbone

Nous allons étudier les performances électrochimiques d'électrodes ZnAl-AQS:Norit ne contenant pas d'additif conducteur électronique afin de mettre en évidence le gain possible de la synthèse directe du matériau composite ZnAl-AQS:Norit. Des électrodes sont réalisées, d'après le protocole de mise en forme décrit page 93, avec les proportions suivantes :

- 90 %wt ZnAl-AQS:Norit / 10 %wt PTFE ;
- 60 %wt ZnAl-AQS:Norit / 30 %wt SG / 10 %wt PTFE.

Les voltammogrammes de ces deux électrodes, cyclées à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1 M LiClO_4 , sont représentés sur la **Figure III.24-A**. Le courant est exprimé en milliampère par gramme d'électrode afin de pouvoir comparer les deux électrodes qui ne contiennent pas la même proportion de matière active.

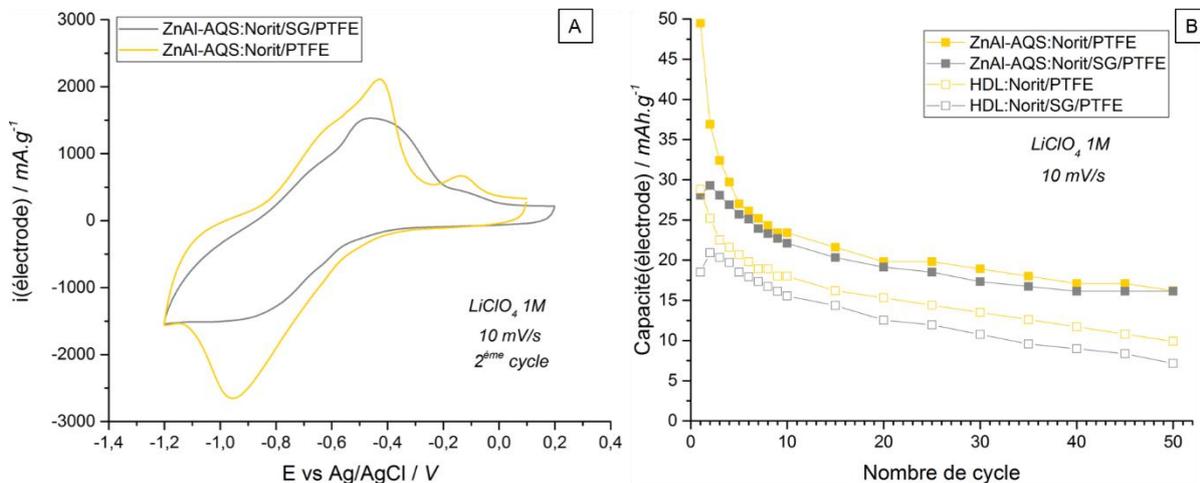


Figure III.24: (A) Voltammogrammes des seconds cycles d'électrodes ZnAl-AQS:Norit/PTFE (courbe jaune) et ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE (courbe grise) à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte 1 M LiClO_4 . (B) Evolution des capacités en réduction (puces pleines) et en oxydation (puces vides) de ces électrodes en fonction du nombre de cycle.

L'allure des voltammogrammes est identique, on y distingue la contribution capacitive du Norit (enveloppe quasiment rectangulaire) et la contribution faradique de l'anthraquinone monosulfonate avec des pics en oxydation centrés autour de $-0,44 \text{ V}$ vs Ag/AgCl et des pics en réduction centrés autour de $-0,94 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Les intensités de courant, et donc les capacités des électrodes, sont toutefois différentes. L'électrode ne contenant que le composite et le liant polymère affiche une capacité de $31 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que l'électrode contenant ces deux éléments ainsi que du noir de carbone affiche une capacité de $25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce gain en capacité pour l'électrode ZnAl-AQS:Norit/PTFE indique que le Norit contenu dans le composite est un conducteur électronique suffisant pour conserver un chemin de percolation électronique au sein de l'électrode. En effet, dans l'électrode ZnAl-AQS:Norit/PTFE il y a 90 % massique de matériau actif contre seulement 60 % dans l'électrode ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE. La possibilité de suppression de l'additif conducteur électronique dans l'électrode permet la maximisation de la quantité de matériau actif et donc de la capacité d'une telle électrode.

Lorsque l'électrode ne contient pas d'additif conducteur électronique ce gain en capacité est surtout présent au cours des premiers cycles de charge/décharge (**Figure III.24-B**). Après 50 cycles, la capacité en réduction est de 16 mAh.g^{-1} pour les deux électrodes tandis que la capacité en oxydation est de 10 mAh.g^{-1} pour l'électrode ZnAl-AQS:Norit/PTFE et 7 mAh.g^{-1} pour l'électrode ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE. Ces capacités en réduction sont proches de la capacité due au Norit dans chacune des électrodes au 50^{ème} cycle : 16 mAh.g^{-1} pour l'électrode ne contenant pas d'additif conducteur électronique et 11 mAh.g^{-1} pour l'autre électrode. L'excès de capacité en réduction au cinquantième cycle de l'électrode ZnAl-AQS:Norit/SG/PTFE peut s'expliquer par la présence d'antraquinone monosulfonate toujours piégée dans la matrice.

La suppression de l'additif conducteur électronique lors de la mise en forme d'électrode composite ZnAl-AQS:Norit/PTFE permet donc d'atteindre une proportion de 90 % massique de matériau actif. Le chemin de percolation assuré par le carbone activé dans le composite est alors suffisant pour maximiser la capacité d'une telle électrode. Dans ce cas de figure, la synthèse en une étape du composite ZnAl-AQS:Norit s'avère intéressante puisqu'elle permet de réduire le coût de mise en forme de l'électrode.

5.4 Performances électrochimiques du composite ZnAl-AQS:YP50

Les tendances tirées des caractérisations et analyses précédentes seront comparées avec celles d'un composite ZnAl-AQS:YP50. Ce nouveau composite contient un carbone activé présentant une surface spécifique deux fois plus importante que celle du Norit d'environ $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et une capacité légèrement plus grande de 40 mAh.g^{-1} .

5.4.1 Caractérisation

Le composite ZnAl-AQS:YP50 est obtenu *via* le même protocole de synthèse que celui décrit dans le paragraphe 5.1 *Synthèses et caractérisations des composites HDL:carbone activé*. Le Norit a simplement été remplacé par le carbone activé YP50 de l'entreprise Kuraray commercialement disponible.

La **Figure III.25** représente les diagrammes DRX de ce composite (courbe noire), de l'hydroxyde double lamellaire ZnAl-AQS (courbe rouge) et du sel d'AQS (courbe orange). Le diagramme du composite présente les pics caractéristiques de l'HDL ZnAl-AQS et donc les caractéristiques structurales précédemment mises en évidence : une distance interlamellaire de 20 \AA et un paramètre a caractéristique du feuillet hydroxyde ZnAl de $3,06 \text{ \AA}$. D'autres pics, ne correspondant pas au diagramme de la structure ZnAl-AQS, sont également visibles sur le diagramme du composite ZnAl-AQS:YP50. Ces pics sont ceux du sel d'AQS de sodium, cela signifie que le composite a été mal

rincé durant la synthèse et donc qu'il reste à la surface de celui-ci des résidus d'AQS de sodium précipités.

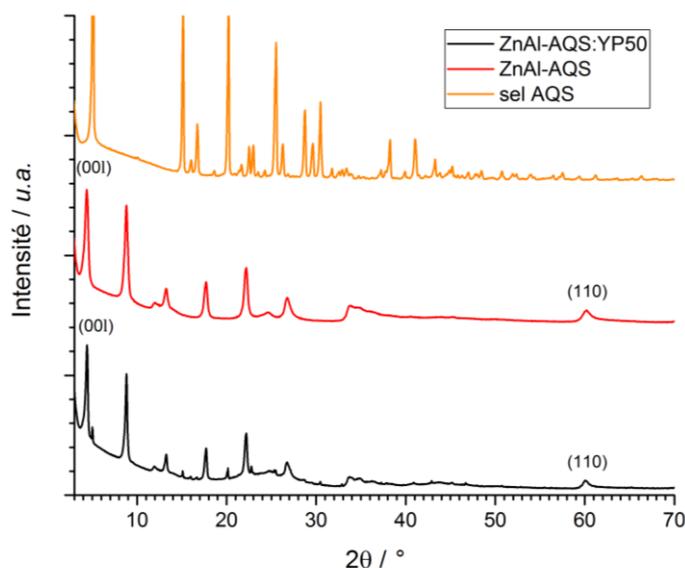


Figure III.25: Diagrammes DRX de ZnAl-AQS:YP50, ZnAl-AQS et du sel de sodium AQS.

5.4.2 Tests électrochimiques

La **Figure III.26-A** compare les voltammogrammes des 1^{ers} cycles des électrodes ZnAl-AQS:YP50, ZnAl-AQS+YP50, ZnAl-NO₃:YP50 et ZnAl-NO₃+YP50. Les électrodes contenant l'hydroxyde double lamellaire intercalant des nitrates présentent la même signature électrochimique à savoir celle du carbone activé YP50. En effet, ni la matrice ZnAl ni l'anion nitrate (NO₃⁻) ne sont actifs électrochimiquement. Les pics redox caractéristiques de l'antraquinone sulfonate ainsi que l'enveloppe quasiment rectangulaire caractéristique du carbone activé YP50 sont visibles sur les voltammogrammes des électrodes ZnAl-AQS:YP50 et ZnAl-AQS+YP50. L'enveloppe quasiment rectangulaire du voltammogramme de l'électrode composite est moins nette que celle de l'électrode mélangée. Comme précédemment, cette observation est le signe de la présence d'antraquinone sulfonate adsorbée à la surface du carbone activé YP50, d'autant plus que les pics caractéristiques de cette AQS ont été observés sur le diagramme DRX du composite (**Figure III.25**). En ce qui concerne les capacités, celle de l'électrode mélangeant le ZnAl-AQS et le carbone activé YP50 est de 55 mAh.g⁻¹ tandis que celle de l'électrode composite est de 48 mAh.g⁻¹. L'électrode mélangeant les deux matériaux de façon mécanique présente donc une capacité supérieure. Cette observation est valable même après 20 cycles à 10 mV.s⁻¹ (**Figure III.26-B**), les capacités respectives des deux électrodes étant de 26 et 32 mAh.g⁻¹. Ainsi, de la même façon que pour le composite ZnAl-AQS:Norit, aucune synergie n'est

observée entre le carbone activé YP50 et l'HDL ZnAl-AQS dans le composite. A l'inverse, la synthèse de ce composite pénalise même un peu la capacité combinée des deux matériaux.

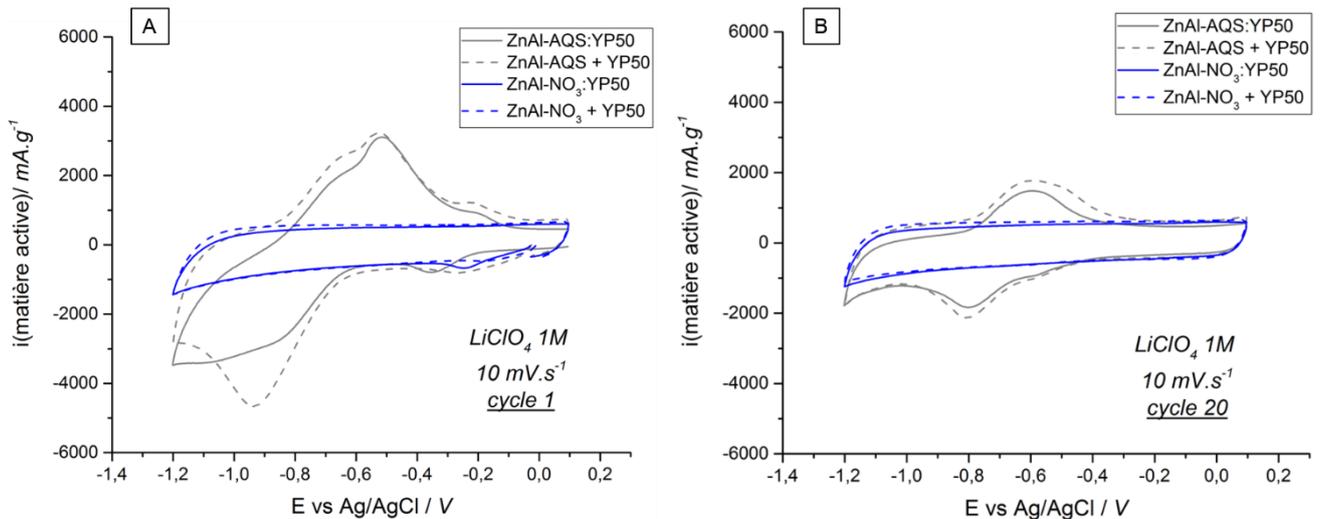


Figure III.26: Voltammogrammes d'électrodes composites ZnAl-AQS:YP50 et ZnAl-NO₃:YP50 comparées aux électrodes mélangeant de façon mécanique ces deux matériaux cyclées à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1 M LiClO_4 . La figure de droite représente ces électrodes durant le premier cycle (A) tandis que celle de gauche représente ces mêmes électrodes au vingtième cycle (B).

Les observations et analyses réalisées à partir de l'étude du composite ZnAl-AQS:Norit ont été confirmées par l'étude d'un second composite. Ce composite ZnAl-AQS:YP50 a été synthétisé de la même façon mais avec un carbone activé présentant une surface spécifique ($2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et une capacité (40 mAh.g^{-1}) légèrement supérieure au Norit ($940 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et 18 mAh.g^{-1}). La morphologie du carbone activé utilisé dans le composite semble ainsi avoir peu d'influence sur les performances électrochimiques de celui-ci.

6. Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons développé une stratégie afin de concevoir une électrode bi-matériaux à partir des structures hydroxydes doubles lamellaires. Pour que ce matériau d'électrode réponde aux objectifs fixés par le cahier des charges il a été choisi d'intercaler un anion anthraquinone sulfonate dans une matrice modèle constituée de zinc et d'aluminium facilement caractérisable en diffraction des rayons X ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les caractéristiques des matériaux synthétisés dans ce chapitre III sont répertoriées dans le **Tableau III.13**.

Dans un premier temps, différentes anthraquinones sulfonates substituées de 3 façons différentes ont été piégées dans la matrice HDL afin d'étudier l'influence de la géométrie de l'anion sur les performances électrochimiques de l'électrode. Trois différents matériaux HDL intercalant respectivement les anions anthraquinone-1,5-disulfonate (AQDS(1,5)), anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS(2,6)) et anthraquinone-2-sulfonate (AQS) ont été synthétisés et caractérisés. L'étude en voltammétrie cyclique de ces matériaux a mis en évidence la dépendance de l'anion intercalé et de la configuration de l'espace interfeuillet sur les performances électrochimiques. Ainsi, le $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ qui

intercale deux fois plus de fonctions quinones électroactives du fait de son unique groupement sulfonate de charge -1 et qui possède une distance interfeuillelet de 19 Å favorisant l'accès à l'électrolyte présente la plus grande capacité (61 mAh.g⁻¹, **Tableau III.13**). Malgré un relargage progressif des molécules d'antraquinone lors des cyclages (60 % de capacité initiale après 10 cycles), il semble possible de renforcer les liaisons entre l'anion monosulfonate et les feuillelets hydroxyles *via* un traitement thermique comme évoqué par Fleutot *et al.* [47,48]. La perspective de liaisons renforcées, et donc de stabilité en cyclage, permet ainsi d'envisager de poursuivre les tests avec cet anion AQS qui présente la meilleure capacité théorique (82 mAh.g⁻¹) et de premier cycle (61 mAh.g⁻¹). C'est pourquoi il a été sélectionné pour être combiné avec une matrice active.

	$d_{\text{interfeuillelet}} (\text{Å})$	$Q_{\text{théo}} (\text{mAh.g}^{-1})$	$Q_{\text{réelle}} (\text{mAh.g}^{-1})$
Zn₂Al-NO₃	9	0	0
Zn₂Al-AQDS(1,5)	16	48	20
Zn₂Al-AQDS(2,6)	19	48	28
Zn₂Al-AQS	20	82	61
Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-AQS	20	93	80
Zn₂Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS	20	92	38
Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al_{3/4}Fe_{1/4}-AQS	20	92	23(ox)/43(réd)
Zn₂Al-AQS:Norit	20	52	42

Tableau III.13: Récapitulatifs des caractéristiques des différents matériaux synthétisés dans le chapitre III.

Nous nous sommes employés, dans un second temps, à combiner l'électroactivité de cet anion anthraquinone monosulfonate à celle de cations dans la matrice. Des atomes de fer ou de cuivre, potentiellement actifs dans la fenêtre de potentiel utilisée, ont donc été substitués à l'aluminium ou au zinc. Trois différentes matrices Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al, ZnAl_{3/4}Fe_{1/4} et Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al_{3/4}Fe_{1/4} ont été synthétisées et caractérisées. L'analyse de voltammogrammes des électrodes des différentes structures nous a permis de conclure que les trois matrices ne peuvent être totalement considérées comme actives malgré la substitution cationique. Seule la matrice Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-NO₃ présente une activité électrochimique du cation cuivre dans un électrolyte 1M Na₂SO₃. Cette même matrice intercalant un anion anthraquinone sulfonate (Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al-AQS) est la seule à présenter une capacité plus importante que l'électrode de référence Zn₂Al-AQS (80 mAh.g⁻¹ contre 61 mAh.g⁻¹ pour la référence, **Tableau III.13**). Ces observations laissent penser qu'un effet de transfert électronique faisant intervenir le couple redox Cu^{II}/Cu^I permet de faciliter les réactions électrochimiques de l'antraquinone sulfonate piégée.

Enfin, la combinaison du composé Zn₂Al-AQS avec du carbone activé *via* la synthèse d'un composite a été étudiée. Il a été mis en évidence que ce composite présentait des capacités équivalentes à une électrode mélangeant mécaniquement les deux composés. Toutefois, le chemin de

percolation assuré par le carbone activé dans le composite permet la suppression de l'additif conducteur électronique lors de la mise en forme d'électrode composite Zn₂Al-AQS:Norit/PTFE et donc de maximiser la capacité d'une telle électrode.

Finalement, nous avons montré pour la première fois dans ce chapitre la possibilité d'intercaler des molécules électroactives dans des matrices HDL pour une utilisation comme électrode de supercondensateur hybride. Les résultats obtenus ouvrent alors la voie à un nouveau champ d'investigation pour des électrodes de supercondensateur hybride. En effet, la chimie des hydroxydes doubles lamellaires permet d'envisager une multitude de combinaisons entre les cations des feuillets hydroxydes et l'intercalation de nombreux anions électroactifs. Les HDL immobilisant des molécules électroactives permettent l'obtention de capacités spécifiques équivalentes et surtout de densités d'énergie volumiques plus importantes que les carbones fonctionnalisés avec des fonctions quinones par la chimie des diazoniums [31,52]. En effet, le matériau HDL ZnCuAl-AQS présente une capacité volumique de 160 mAh.cm⁻³ (densité d'environ 2 g.cm⁻³) tandis que les carbones fonctionnalisés par la chimie des diazoniums ne présentent une capacité volumique de seulement 60 mAh.cm⁻³ (densité d'environ 0,8 g.cm⁻³). Les matériaux hybrides à base d'HDL sont d'autant plus intéressants que leurs méthodes de synthèses sont simples et contiennent peu d'étapes ce qui suggère des coûts réduits. Des efforts restent toutefois à faire afin d'optimiser les interactions entre les feuillets hydroxydes et les anions intercalés pour assurer une cyclabilité compatible avec les applications visées. La conception d'une nouvelle électrode négative bi-matériaux pouvant remplir le cahier des charges fixés par EDF semble néanmoins atteignable en combinant les structures hydroxydes doubles lamellaires, le carbone activé et un anion électroactif.

Références – Chapitre III

1. Feitknecht, W. Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen *Helv. Chim. Acta* **1942**, *25*, 555–569, DOI:10.1002/hlca.19420250314.
2. Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates *Coordin. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61–120, DOI:10.1016/S0010-8545(98)00216-1.
3. Bégu, S.; Aubert-Pouëssel, A.; Polexe, R.; Leitmanova, E.; Lerner, D.A.; Devoisselle, J.-M.; Tichit, D. New Layered Double Hydroxides/Phospholipid Bilayer Hybrid Material with Strong Potential for Sustained Drug Delivery System *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2679–2687, DOI:10.1021/cm803426j.
4. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today.* **1991**, *11*, 173–301, DOI:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
5. Mousty, C.; Prévot, V. Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 3513–3523, DOI:10.1007/s00216-013-6797-1.
6. Leroux, F.; Besse, J.-P. Layered double hydroxide/polymer nanocomposites, in *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier., Amsterdam, 459–495.
7. Rives, V.; del Arco, M.; Martín, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review *Appl. Clay Sci.* **2014**, *88–89*, 239–269, DOI:10.1016/j.clay.2013.12.002.
8. Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Electrochemical Behavior of the Manganese-Substituted Nickel Hydroxides *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 561–566, DOI:10.1149/1.1836480.
9. Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C. Effect of Iron on the Electrochemical Properties of the Nickel Hydroxide Electrode *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 713–717, DOI:10.1149/1.2054797.
10. Mousty, C.; Leroux, F. LDHs as electrode materials for electrochemical detection and energy storage: supercapacitor, battery and (bio)-sensor *Recent Pat. Nanotech.* **2012**, *6*, 174–192, DOI:10.2174/187221012803531556.
11. Zhang, X.; Wen, Z.; Zhu, X.; Lin, B.; Zhang, J.; Huang, S. Characterization of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared from NiMn layered double hydroxide *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1470–1474, DOI:10.1016/j.matlet.2005.11.048.
12. Li, X.D.; Yang, W.S.; Evans, D.G.; Duan, X. Stoichiometric synthesis of pure NiFe_2O_4 spinel from layered double hydroxide precursors for use as the anode material in lithium-ion batteries *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1286–1290, DOI:10.1016/j.jpcs.2006.01.096.
13. Long, J.; Yang, Z.; Zeng, X.; Huang, J. A new class of nanocomposites of Zn–Al–Bi layered double oxides: large reversible capacity and better cycle performance for alkaline secondary batteries *RSC Adv.* **2016**, *6*, 92896–92904, DOI:10.1039/C6RA18164C.
14. Vialat, P.; Mousty, C.; Taviot-Gueho, C.; Renaudin, G.; Martinez, H.; Dupin, J.-C.; Elkaim, E.; Leroux, F. High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4831–4842, DOI:10.1002/adfm.201400310.
15. Vialat, P.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Villemure, G.; Mousty, C. Insights into the electrochemistry of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al}-\text{NO}_3$ Layered Double Hydroxides *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 599–610, DOI:10.1016/j.electacta.2013.06.033.
16. Stimpfling, T.; Leroux, F. Supercapacitor-Type Behavior of Carbon Composite and Replica Obtained from Hybrid Layered Double Hydroxide Active Container[†] *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 974–987, DOI:10.1021/cm901860y.

17. Malak-Polaczyk, A.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E. Carbon/Layered Double Hydroxide (LDH) Composites for Supercapacitor Application [†] *Energ. Fuel.* **2010**, *24*, 3346–3351, DOI:10.1021/ef901505c.
18. Wang, Y.; Dou, H.; Wang, J.; Ding, B.; Xu, Y.; Chang, Z.; Hao, X. Three-dimensional porous MXene/layered double hydroxide composite for high performance supercapacitors *J. Power Sources* **2016**, *327*, 221–228, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.07.062.
19. Xu, J.; Gai, S.; He, F.; Niu, N.; Gao, P.; Chen, Y.; Yang, P. A sandwich-type three-dimensional layered double hydroxide nanosheet array/graphene composite: fabrication and high supercapacitor performance *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1022–1031, DOI:10.1039/C3TA14048B.
20. Weber, A.Z.; Mench, M.M.; Meyers, J.P.; Ross, P.N.; Gostick, J.T.; Liu, Q. Redox flow batteries: a review *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1137–1164, DOI:10.1007/s10800-011-0348-2.
21. Shul, G.; Bélanger, D. Self-discharge of electrochemical capacitors based on soluble or grafted quinone *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19137–19145, DOI:10.1039/C6CP02356H.
22. Mousty, C.; Vieille, L.; Cosnier, S. Laccase immobilization in redox active layered double hydroxides: A reagentless amperometric biosensor *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 1733–1738, DOI:10.1016/j.bios.2006.08.020.
23. Chen, H.; Mousty, C.; Cosnier, S.; Silveira, C.; Moura, J.J.G.; Almeida, M.G. Highly sensitive nitrite biosensor based on the electrical wiring of nitrite reductase by [ZnCr-AQS] LDH *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2240–2245, DOI:10.1016/j.elecom.2007.05.030.
24. Therias, S.; Mousty, C.; Forano, C.; Besse, J.P. Electrochemical Transfer at Anionic Clay Modified Electrodes. Case of 2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) *Langmuir* **1996**, *12*, 4914–4920, DOI:10.1021/la9601014.
25. Taviot-Guého, C.; Halma, M.; Charradi, K.; Forano, C.; Mousty, C. Structural and electrochemical characterization of metallo-porphyrins intercalated into ZnCr-layered double hydroxides: some evidence of dimer formation *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1898–1905, DOI:10.1039/c1nj20400a.
26. Park, Y.; Kuroda, K.; Kato, C. Preparation of a layered double hydroxyde-porphyrin intercalation compound *Chem. Lett.* **1989**, 2057–2058, DOI:10.1246/cl.1989.2057.
27. Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J.-P. Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 63–69, DOI:10.1016/0022-0728(94)03346-3.
28. Therias, S.; Lacroix, B.; Schöllhorn, B.; Mousty, C.; Palvadeau, P. Electrochemical study of ferrocene and nitroxide derivatives intercalated in Zn–Cr and Zn–Al layered double hydroxides *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 91–97, DOI:10.1016/S0022-0728(98)00273-3.
29. Balach, J.; Bruno, M.M.; Cotella, N.G.; Acevedo, D.F.; Barbero, C.A. Electrostatic self-assembly of hierarchical porous carbon microparticles *J. Power Sources* **2012**, *199*, 386–394, DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.10.029.
30. Chen, X.; Wang, H.; Yi, H.; Wang, X.; Yan, X.; Guo, Z. Anthraquinone on Porous Carbon Nanotubes with Improved Supercapacitor Performance *J. Phys. Chem - US C* **2014**, *118*, 8262–8270, DOI:10.1021/jp5009626.
31. Le Comte, A.; Brousse, T.; Bélanger, D. Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media *Electrochim. Acta* **2014**, *137*, 447–453, DOI:10.1016/j.electacta.2014.05.155.
32. Yu, Y.; Adams, C.E. Capacitors and supercapacitors containing modified carbon products, US6522522, 2000.

33. El Malki, K. Synthèse et caractérisation de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires - Etude des échanges anioniques et de la réticulation - Etude des propriétés électriques et magnétiques, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, *thèse de doctorat*, **1991**.
34. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171–A2181, DOI:10.1149/1.2352197.
35. Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage *Science* **2011**, *334*, 917–918, DOI:10.1126/science.1213003.
36. Tong, Z.; Shichi, T.; Zhang, G.; Takagi, K. The intercalation of metalloporphyrin complex anions into layered double hydroxides *Res. Chem. Intermediat.* **2003**, *29*, 335–341, DOI:10.1163/156856703764929994.
37. Tagaya, H.; Ogata, A.; Kuwahara, T.; Ogata, S.; Karasu, M.; Kadokawa, J.; Chiba, K. Intercalation of colored organic anions into insulator host lattices of layered double hydroxides *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 151–158, DOI:10.1016/0927-6513(96)00013-2.
38. Halma, M.; Dias de Freitas Castro, K.; Taviotgueho, C.; Prevot, V.; Forano, C.; Wypych, F.; Nakagaki, S. Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides *J. Catal.* **2008**, *257*, 233–243, DOI:10.1016/j.jcat.2008.04.026.
39. Bonnet, S.; Forano, C.; de Roy, A.; Besse, J.P.; Maillard, P.; Momenteau, M. Synthesis of Hybrid Organo–Mineral Materials: Anionic Tetraphenylporphyrins in Layered Double Hydroxides *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1962–1968, DOI:10.1021/cm960020t.
40. Káfuňková, E.; Taviot-Guého, C.; Bezdička, P.; Klementová, M.; Kovář, P.; Kubát, P.; Mosinger, J.; Pospíšil, M.; Lang, K. Porphyrins Intercalated in Zn/Al and Mg/Al Layered Double Hydroxides: Properties and Structural Arrangement *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2481–2490, DOI:10.1021/cm903125v.
41. Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite) *Solid State Ionics* **1986**, *22*, 135–141, DOI:10.1016/0167-2738(86)90067-6.
42. Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds *Clay. Clay Miner.* **1983**, *31*, 305–311, DOI:10.1346/CCMN.1983.0310409.
43. de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J.-P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry, in *Expanded clays and microporous solids*, Springer US, 1992, 108–169.
44. Aimoz, L.; Taviot-Guého, C.; Churakov, S.V.; Chukalina, M.; Dähn, R.; Curti, E.; Bordet, P.; Vespa, M. Anion and Cation Order in Iodide-Bearing Mg/Zn–Al Layered Double Hydroxides *J. Phys. Chem - US C* **2012**, *116*, 5460–5475, DOI:10.1021/jp2119636.
45. Quan, M.; Sanchez, D.; Wasylkiw, M.F.; Smith, D.K. Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12847–12856, DOI:10.1021/ja0743083.
46. Taviot-Guého, C.; Vialat, P.; Leroux, F.; Razzaghi, F.; Perrot, H.; Sel, O.; Jensen, N.D.; Nielsen, U.G.; Peulon, S.; Elkaim, E.; Mousty, C. Dynamic Characterization of Inter- and Intralamellar Domains of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides upon Electrochemical Oxidation *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7793–7806, DOI:10.1021/acs.chemmater.6b03061.
47. Fleutot, S.; Dupin, J.C.; Baraille, I.; Forano, C.; Renaudin, G.; Leroux, F.; Gonbeau, D.; Martinez, H. A new route for local probing of inner interactions within a layered double hydroxide/benzene

- derivative hybrid material *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3554–3565, DOI:10.1039/b818730d.
48. Fleutot, S.; Dieudonné, B.; Dupin, J.C.; Renaudin, G.; Martinez, H. Thermal behaviors and grafting process of LDH/benzene derivative hybrid systems *Thermochim. Acta* **2012**, *538*, 1–8, DOI:10.1016/j.tca.2012.02.029.
 49. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd English edition., 2nd English edition. Houston: Tex: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
 50. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767, DOI:10.1107/S056773947601551.
 51. Le Comte, A.; Chhin, D.; Gagnon, A.; Retoux, R.; Brousse, T.; Bélanger, D. Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6146–6156, DOI:10.1039/C4TA05536E.
 52. Le Comte, A.; Brousse, T.; Bélanger, D. New generation of hybrid carbon/Ni(OH)₂ electrochemical capacitor using functionalized carbon electrode *J. Power Sources* **2016**, *326*, 702–710, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.03.065.

CHAPITRE IV : AUTRES STRATEGIES POUR L'OBTENTION D'ELECTRODES BI-MATERIAUX

Nous avons vu en détail dans les chapitres précédents les deux démarches les plus abouties, mises en œuvre pour la conception de deux nouvelles électrodes bi-matériaux faisant intervenir un oxyde de cuivre (Cu_2O) ou bien un anion anthraquinone sulfonate dans une matrice hydroxyde double lamellaire (HDL). Ces stratégies ont permis de souligner que la stabilité en cyclage des réactions d'oxydoréductions impliquées dans le processus de stockage restait un élément critique pour l'utilisation de matériaux faradiques pour électrodes de supercondensateur hybride. Les composites à base de HDL semblent prometteurs car ils permettent d'envisager une multitude de matériaux combinants des feuillets hydroxydes de divers métaux avec l'intercalation de nombreux anions électroactifs. Des efforts restent toutefois à faire afin d'optimiser les interactions entre les feuillets hydroxydes et les anions intercalés afin d'assurer une cyclabilité compatible avec les applications visées.

Dans ce chapitre, deux autres stratégies plus exploratoires seront explicitées. Dans un premier temps, une électrode autosupportée de carbone sera revêtue par un film mince de nitrure de vanadium (VN). L'idée principale est de combiner la capacité du carbone activé avec la capacité du film mince de VN pseudocapacitif dans le but d'obtenir une électrode négative bi-matériaux. Ensuite, nous étudierons l'emprisonnement d'anion anthraquinone disulfonate dans une matrice *Metal Organic Frameworks* (MOF). Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, l'immobilisation de molécules de type anthraquinone dans des matrices inorganiques ou *Metal Organic Frameworks* est intéressante d'un point de vue électrochimique. En effet, ces molécules sous formes d'anions peuvent se réduire et s'oxyder avec des cinétiques intéressantes (temps de décharge de l'ordre de la minute) pour des applications en supercondensateur hybride.

1. Electrode bi-matériaux à base de nitrure de vanadium

1.1 Nitrure de vanadium : un matériau pseudocapacitif en électrolyte alcalin

1.1.1 Nitrure de métaux de transition

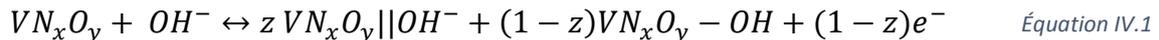
Les nitrures de métaux de transition de formule générale M_xN sont des composés dans lesquels des atomes d'azote sont localisés dans des sites tétraédriques ou octaédriques entre les atomes métalliques ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{etc.}$). La composition de ces nitrures est proche des composés définis MN ou M_2N mais n'est que très rarement stœchiométrique.

Les caractéristiques de tels matériaux combinent les propriétés des céramiques et des métaux, deux catégories de matériaux complètement différentes. En effet, les nitrures de métaux de transition présentent une très bonne résistance à l'abrasion (dureté Vickers supérieure à 1000 kg.mm⁻²) ainsi que des caractéristiques thermiques de composés réfractaires (température de fusion supérieure à 2000 °C) comme des céramiques [1]. Les propriétés magnétiques et électriques de ces matériaux se rapprochent d'avantage de celles des métaux de transition les constituant. Ainsi, ils possèdent de très bonnes conductivités électroniques proches de celles des métaux, comprises entre 10⁶ et 10⁷ S.m⁻¹. De plus, les nitrures de métaux de transition présentent une bonne résistance à la corrosion.

Récemment, différents nitrures de métaux de transition ont été étudiés comme électrode de supercondensateur : Mo_xN [2,3], TiN [4], VN [5], WN [5] et RuN [6]. La signature électrochimique de telles électrodes s'apparente à celle d'une électrode de carbone activé, il est alors possible de parler de matériaux pseudocapacitifs car le stockage des charges ne s'effectue pas seulement de façon capacitive mais il met en œuvre des réactions redox rapides et réversibles de surface [7]. De très intéressantes capacités sont obtenues en utilisant les nitrures de métaux comme matériau d'électrode. Choi *et al.* ont notamment rapporté des capacités de 1340 F.g⁻¹ pour des films minces de nitrure de vanadium (VN) [8].

1.1.2 Nitrure de vanadium : vers une électrode bi-matériaux

Le stockage pseudocapacitif du nitrure de vanadium lui permet donc d'afficher des capacités intéressantes et d'être envisagé comme matériau d'électrodes de supercondensateur. Afin d'expliquer le comportement pseudocapacitif de ces électrodes de nitrure de vanadium, Choi *et al.* proposent un mécanisme de stockage de charges décrit par l'Équation IV.1 [8]. Des réactions d'oxydoréduction ont lieu à la surface des électrodes entre les espèces OH⁻ de l'électrolyte et les oxynitrures de surface. La capacité du nitrure de vanadium vient donc de la capacité de double couche (VN_xO_y/|OH⁻) associée à la réduction des cations vanadium initialement présents dans le composé conduisant au produit VN_xO_y-OH. La très grande conductivité électronique du nitrure de vanadium (1.10⁶ S.m⁻¹) permet un transport rapide des électrons dans l'électrode et favorise donc les réactions rapides d'oxydoréduction de surface.



Depuis l'étude présentée par Choi *et al.*, et la mise en évidence de sa remarquable capacité, le nitrure de vanadium a attiré l'attention de beaucoup d'équipes de recherche au niveau international et a fait l'objet de nombreuses études [7,9–13]. Les capacités obtenues par Choi *et al.* n'ont jamais été reproduites, une très grande dispersion des valeurs de capacités des différentes électrodes de VN de la littérature est d'ailleurs observée : elles s'étendent de 1340 [8] à 105 [13] F.g⁻¹. Une telle gamme de

valeurs peut s'expliquer par les différences de mise en forme de l'électrode (*loading*, films minces, etc) et par la grande différence de proportion d'oxygène dans VN_xO_y ainsi que la différence du degré d'oxydation moyen du vanadium à la surface du matériau. On peut conclure de ces observations que la capacité spécifique des nitrures de vanadium est contrôlée par la chimie de surface de ces matériaux. Ainsi, la méthode de synthèse des électrodes de nitrure de vanadium influence grandement la capacité spécifique de celles-ci. Parmi les différents moyens de synthèse (nitruration d'oxydes tels que V_2O_5 ou VO_2 , ammonolyse de vanadium, ...), la pulvérisation cathodique réactive permet de minimiser la présence d'oxygène dans le composé et donc de s'approcher d'une stœchiométrie exempte d'oxygène. La grande reproductibilité des dépôts d'un échantillon à l'autre est également un avantage de cette technique. Morel *et al.* ont étudié les paramètres optimaux pour l'obtention d'un film mince de nitrure de vanadium par pulvérisation cathodique réactive. Ils atteignent ainsi des capacités de 18 mF.cm^{-2} , soit 240 F.g^{-1} pour des dépôts de 140 nm, en électrolyte 1M KOH entre - 1,0 et -0,4 V vs Hg/HgO avec une rétention de capacité de 96 % après 10 000 cycles [14]. Cette fenêtre de potentiel assure la plus grande stabilité des électrodes revêtues comparativement à des études antérieures.

La méthode de synthèse mise en avant par A. Morel sur des électrodes constituées de lames de verre recouvertes d'oxyde d'indium-étain (ITO) permet d'obtenir des capacités surfaciques intéressantes. Il serait pertinent de développer cette capacité surfacique sur des substrats non lisses afin d'augmenter sensiblement la capacité des électrodes. Notre stratégie est donc de synthétiser une électrode bi-matériaux à partir d'une électrode autosupportée de carbone revêtue par un film mince de nitrure de vanadium. Dans cette configuration, il devrait être possible de combiner la capacité de double couche du carbone activé (environ 100 F.g^{-1} sur 1 V) avec la capacité du film mince de VN recouvrant la surface développée par le carbone. Dans une vision pessimiste de ce couplage, si l'on imagine que le carbone activé présente une surface spécifique de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et que le dépôt recouvre la porosité de celui-ci pour ne laisser accessible qu'une portion de cette surface, la capacité additionnelle due au nitrure de vanadium serait de 150 F par gramme de carbone activé. Cette capacité se rajoute alors à celle du carbone activé qui est sûrement plus faible que les 100 F.g^{-1} initiaux du fait du recouvrement de la porosité. Il est donc possible d'envisager des capacités théoriques de 150 à 200 F.g^{-1} pour ces électrodes et ainsi espérer doubler la capacité de l'électrode de carbone activé utilisée comme électrode négative dans des systèmes hybrides. Ces travaux ont été réalisés avec l'aide de Pierre-Yves JOUAN de l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

1.2 Synthèse et caractérisation d'électrodes carbonées revêtues d'un film mince de VN

1.2.1 Pulvérisation cathodique réactive et mise en forme des électrodes

La pulvérisation cathodique réactive permet le dépôt d'un matériau *via* la création d'un plasma froid (**Figure IV.1**). Une différence de potentiel est appliquée entre la cible de vanadium et le reste de l'enceinte du bâti de dépôt après avoir réalisé un vide secondaire dans l'enceinte. Cette atmosphère raréfiée est constituée d'azote et de molécules d'argon ionisées (Ar^+) formant un plasma. La polarisation négative de la cible attire les atomes d'argon ionisés qui sont accélérés sous la différence de potentiel et viennent heurter la cible du matériau à pulvériser. Ces impacts conduisent à l'arrachement d'espèces neutres ou ionisées de vanadium qui se condensent sur le substrat ou toute autre surface exposée dans l'enceinte. L'atmosphère contenant du diazote, le matériau déposé sur le substrat sera de nature différente de celui de la cible. On parle alors de pulvérisation réactive et le matériau déposé sur le substrat est le nitrure de vanadium.

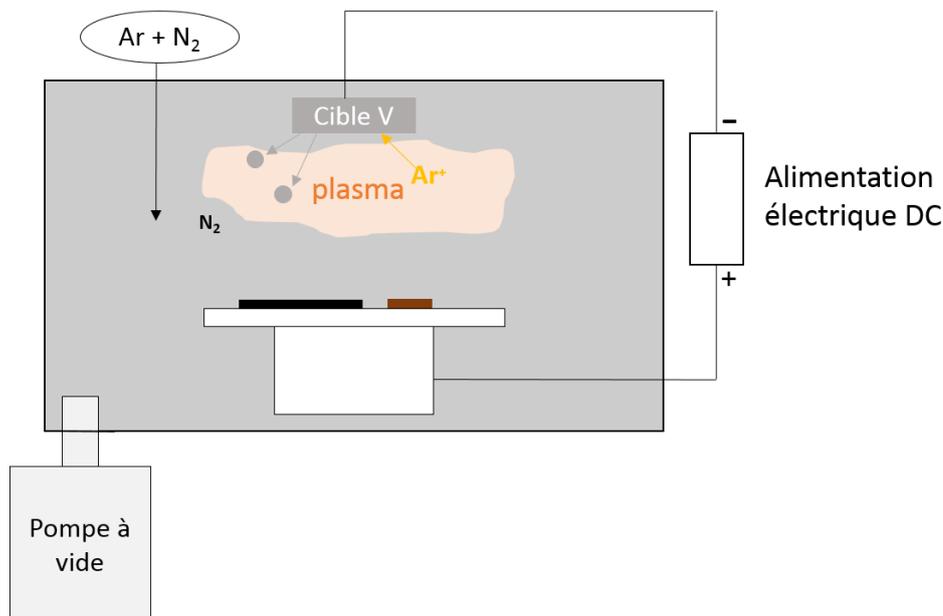


Figure IV.1: Schéma du procédé de pulvérisation cathodique réactive dans le cas du dépôt de films minces de nitrure de vanadium.

Les substrats utilisés sont des électrodes autosupportées à base de carbone activé, obtenues par le même procédé que celui décrit dans les chapitres précédents [15]. Ces électrodes sont réalisées en mélangeant un matériau actif (carbone activé YP50, Kuraray), un additif conducteur électronique également appelé noir de carbone (Superior Graphite Co., >99 %) et un liant polymère (PTFE, 10 %wt en solution dans l'eau) dans 15 mL d'éthanol de façon à avoir respectivement 75, 15 et 10 % massique de chaque composant. Le mélange est ensuite mis sous agitation et chauffage à 60-70 °C afin d'évaporer partiellement le solvant et d'obtenir une pâte homogène. La pâte est ensuite laminée à froid pour obtenir une feuille d'environ 150 μm d'épaisseur, avant d'être séchée en étuve à 60 °C toute

une nuit. Les pâtes sont utilisées telles quelles comme substrat pour y déposer des films minces de nitrure de vanadium.

Tous les dépôts ont été effectués avec l'aide du bâti de dépôt « AC 440 » de la société Alliance Concept. L'électrode autosupportée est placée sur le porte-substrat avant d'être introduite dans l'enceinte. Ce porte-substrat est en mouvement oscillant et sa température est régulée afin qu'elle ne dépasse pas 60 °C pendant toute la procédure de dépôt. Cette limite de 60 °C permet d'éviter d'importantes différences de températures entre les dépôts de différentes durées qui pourraient influencer la croissance et la cristallinité du film mince. Une fois l'échantillon introduit dans l'enceinte de dépôt, celle-ci est mise sous vide dynamique de 10^{-4} Pa. Ensuite, une pression d'argon de 6 Pa est imposée *via* un débit constant de 50 sccm (centimètre cube standard (1 atm, 0°C) par minute ou *standard cubic centimeters per minute* en anglais). Dans ces conditions, un décapage du substrat de 3 minutes avec une puissance RF (radio fréquence) de 100 W est réalisé afin d'en nettoyer la surface. La cible est également décapée lors d'une étape de pré-pulvérisation de 3 minutes sous une puissance de 50 W DC dans une atmosphère de 5 Pa d'argon. Après ces deux étapes, le dépôt du film mince de nitrure de vanadium est réalisé à l'aide d'une cible de vanadium de 2 pouces (5,08 cm) de diamètre située à 7,5 cm du substrat et d'une puissance imposée de 50 W DC. L'atmosphère utilisée lors de cette étape de dépôt est constituée d'un mélange d'argon (30 sccm) et d'azote (2,5 sccm) représentant une pression totale de 1 Pa. Le temps de dépôt varie afin d'obtenir différentes épaisseurs de nitrure de vanadium à la surface des électrodes. Le **Tableau IV.1** récapitule les conditions utilisées lors du dépôt de films minces de nitrure de vanadium.

Pour chaque dépôt, un témoin a été placé sur le porte-substrat en même temps que l'échantillon carboné à revêtir. Ce témoin est un morceau de silicium monocristallin, il permet de définir de façon simple et précise l'épaisseur du dépôt. En effet, la surface de l'électrode de carbone n'étant pas lisse il est compliqué de définir l'épaisseur du film mince de nitrure de vanadium déposé par les méthodes classiques (rugosimètre ou imagerie MEB).

Pompage	
Pression de pompage : 1.10^{-4} Pa	Distance : 7,5 cm
Décapage du substrat	
Puissance : 100 W RF	Pression de travail : 6 Pa
Gaz : Argon	Débit : 50 sccm
Mouvement porte-substrat : non	Durée : 3 min
Pré-pulvérisation	
Puissance : 50 W DC	Pression de travail : 5 Pa
Gaz : Argon	Débit : 50 sccm
Mouvement porte-substrat : non	Durée : 3 min
Pulvérisation	
Puissance : 50 W DC	Pression de travail : 1 Pa
Gaz 1 : Argon	Débit : 30 sccm
Gaz 2 : Azote	Débit : 2,5 sccm
Mouvement porte-substrat : 30 ° / 3 rpm	Durée : de 10 à 40 min

Tableau IV.1: Conditions de dépôt de films minces de VN par pulvérisation cathodique réactive.

1.2.2 Caractérisation de l'électrode carbonée revêtue d'un film mince de VN

Les dépôts de nitrure de vanadium obtenus sur les électrodes autosupportées de carbone ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par mesures d'épaisseurs au profilomètre mécanique. Les films minces de nitrure de vanadium n'ont pas pu être caractérisés par diffraction des rayons X, les épaisseurs trop fines de ces films ne permettant pas leur détection par cette méthode.

Dans un premier temps, la vitesse de dépôt a été déterminée par le biais de mesures d'épaisseurs sur différents témoins de silicium. Ces épaisseurs ont été mesurées par observation MEB de la vue en coupe de l'échantillon témoin (**Figure IV.2**) ou bien à l'aide d'un profilomètre mécanique. Le microscope utilisé est le même que décrit dans les chapitres précédents (pages 52 et 92), le profilomètre est un Dektak 8 de la marque Bruker équipé d'un stylet de rayon de courbure de 50 nm. Pour les deux techniques de mesures, 3 zones différentes de chaque échantillon ont été analysées afin de garantir la précision de la mesure. Par exemple, pour 40 minutes de dépôt de VN sur les substrats témoins, l'épaisseur mesurée est de 250 nm par observation microscopique et de 240 nm à l'aide d'un profilomètre mécanique. Les moyennes de ces différentes mesures sont présentées sur la droite d'étalonnage de la **Figure IV.3**. Ainsi, la vitesse de dépôt est estimée à $6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

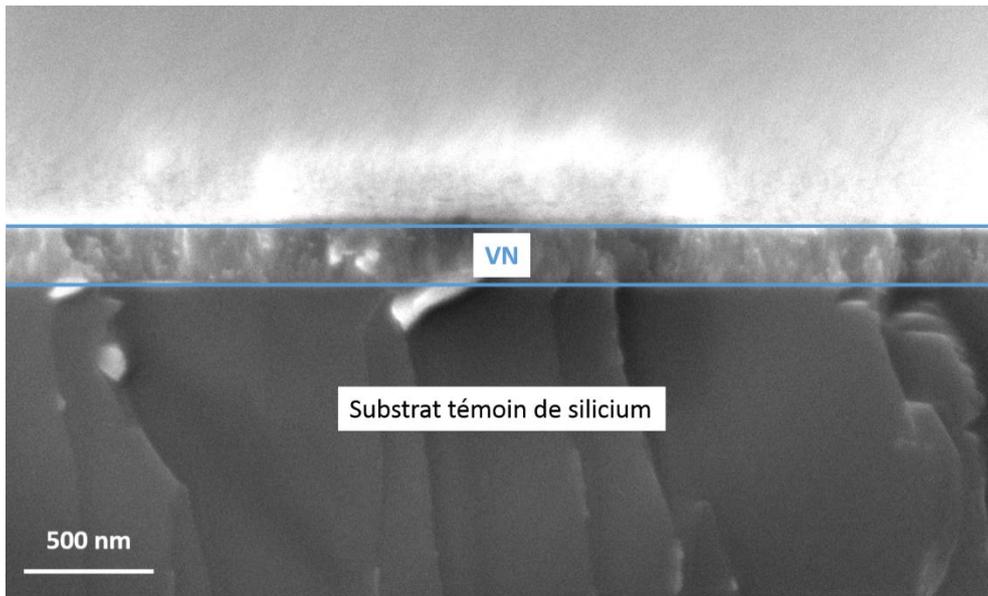


Figure IV.2: Image MEB d'un substrat de silicium revêtu d'un film mince de nitrure de vanadium pendant un dépôt de 40 minutes en vue de coupe.

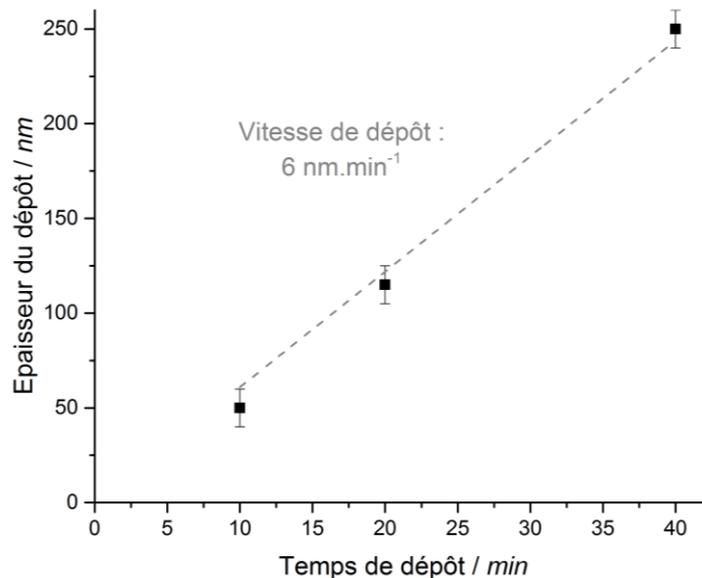


Figure IV.3: Détermination de la vitesse de dépôt du nitrure de vanadium grâce à une droite d'étalonnage.

Ensuite, la morphologie du dépôt sur les électrodes carbonées a été étudiée par imagerie MEB. La **Figure IV.4** regroupe différentes images réalisées avec des détecteurs à électrons secondaires ou rétrodiffusés d'électrodes de carbone activé (YP50) recouvertes ou non de film mince de nitrure de vanadium. Les images A et B représentent l'électrode de carbone activé brute observée avec un détecteur à électrons secondaires. On y distingue des parallélépipèdes de grains de carbone activé de 1 à 10 μm de longueur entourés de particules sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre de noir de carbone. Les images C et D représentent une électrode de carbone activé similaire recouverte d'un film mince de nitrure de vanadium par le biais d'un dépôt de 10 minutes par pulvérisation cathodique réactive. Peu de différences sont observées entre les images A, B et D,

réalisées avec un détecteur d'électrons secondaires, ce qui est attendu puisque l'épaisseur estimée du film mince à partir de la vitesse de dépôt est d'environ 60 nm. Par contre, en électrons rétrodiffusés (image C), un dépôt gris clair non uniforme est visible et correspond au dépôt de nitrure de vanadium à la surface de l'électrode. Le dépôt induit par la pulvérisation cathodique réactive est unidirectionnel et par conséquent sensible à la texture des échantillons. La fine épaisseur des dépôts de 10 min (60 nm) associée à la rugosité de l'électrode de carbone fait intervenir des phénomènes de micromasquage qui sont à l'origine de la non homogénéité de la couche de VN. Les images E et F permettent de mieux apercevoir la couche de VN. En effet, les électrodes ont été découpées à l'aide d'un faisceau d'ions accélérés (*cross-polisher*) afin de pouvoir les observer en coupe. Ces images, en électrons rétrodiffusés, confirment la présence d'une couche fine de nitrure de vanadium (gris clair sur les images) à la surface de l'électrode de carbone activé. L'épaisseur du dépôt sur l'électrode carbonée mesurée à partir des images MEB est comprise entre 40 et 60 nm, ce qui est en accord avec la vitesse de dépôt déterminée précédemment.

Cette étude confirme donc la présence d'un dépôt de nitrure de vanadium à la surface des électrodes de carbone ainsi que la possibilité d'estimer l'épaisseur de celui-ci par l'étude des témoins de silicium. Le dépôt de VN semble bien épouser les reliefs de l'électrode de carbone, malgré une inhomogénéité pour de faibles épaisseurs de dépôt.

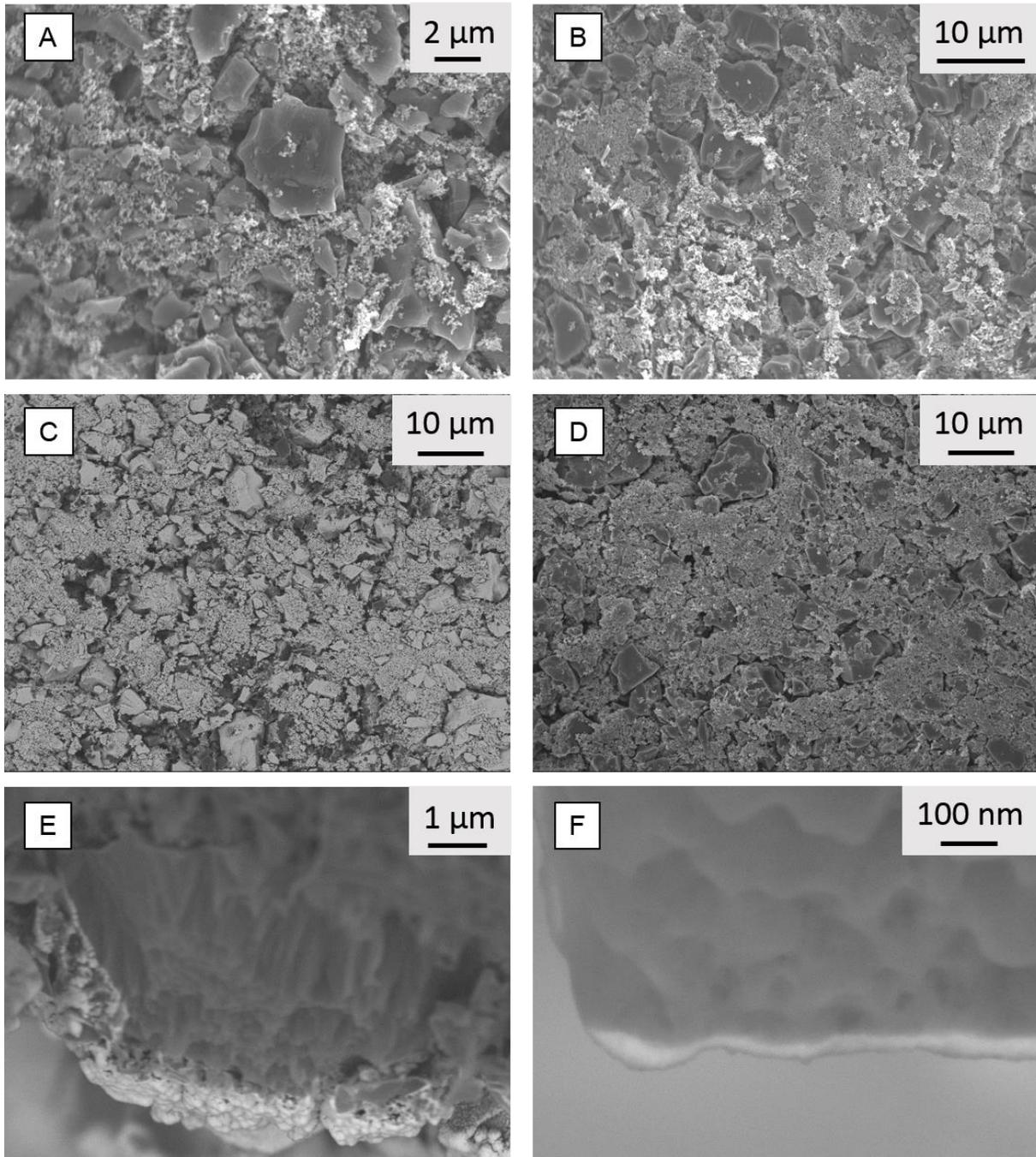


Figure IV.4: Images MEB d'électrode brute YP50/SG/PTFE (A et B) et d'électrode YP50/SG/PTFE revêtue d'un film mince de nitrure de vanadium (C, D, E et F). L'électrode revêtue d'un dépôt de VN est vue de dessus en électrons rétrodiffusés sur l'image C et en électrons secondaires sur l'image D. L'électrode revêtue d'un dépôt de VN est vue en coupe en électrons rétrodiffusés sur les images E et F.

1.3 Performances électrochimiques des bi-matériaux carbone:VN

Les tests électrochimiques présentés dans les paragraphes suivants ont été réalisés en cellule 3 électrodes à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 de la société Biologic qui fonctionne avec le logiciel EC-Lab. Ils ont été réalisés dans un électrolyte 1M KOH et les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO/KOH 1M. Les électrodes de travail ont été cyclées entre -1,0 et -0,4 V vs Hg/HgO à différentes vitesses de balayage.

1.3.1 Performances électrochimiques des électrodes de carbone revêtues avec un dépôt de nitrure de vanadium de 40 minutes

Les électrodes autosupportées de carbone activé YP50/SG/PTFE (75/15/10 %wt) ont été revêtues *recto* ou bien *recto/verso* par un dépôt de nitrure de vanadium de 40 minutes. L'épaisseur de cette couche est estimée à 250 nanomètres à partir des échantillons témoins et de la vitesse de dépôt calculée précédemment. La **Figure IV.5** représente les voltammogrammes des deux électrodes revêtues ainsi que de l'électrode brute non revêtue cyclées entre 1,0 et -0,4 V vs Hg/HgO à 20 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 1M KOH. Le courant est exprimé en milliampère par gramme d'électrode. Pour rappel, la capacité théorique attendue est comprise entre 150 et 200 F.g⁻¹.

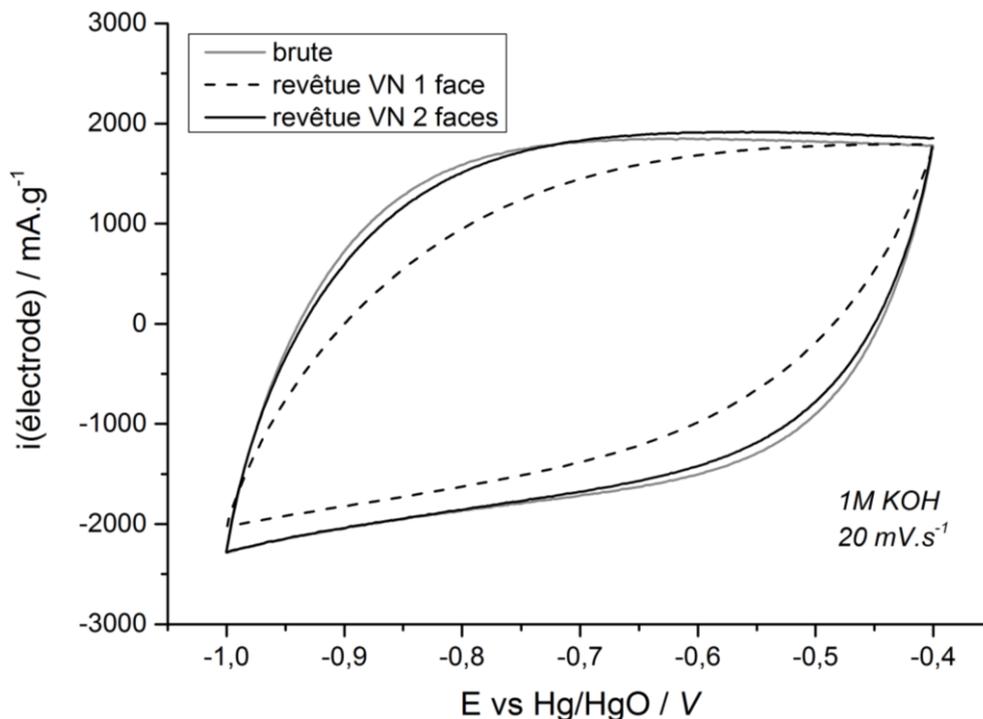


Figure IV.5: Voltammogramme d'électrodes de carbone activé revêtues ou non par un dépôt de nitrure de vanadium pendant 40 minutes (250 nm) cyclées à 20 mV.s⁻¹ dans un électrolyte 1M KOH.

L'aire sous la courbe pointillée noire, correspondant à la signature électrochimique de l'électrode de carbone activé revêtue sur une face de VN, est plus faible que celle des électrodes brute ou revêtue *recto/verso* par le VN. En effet, la capacité de l'électrode possédant une face revêtue d'un film mince de VN est de 62 F.g⁻¹, alors que la capacité de l'électrode brute est de 81 F.g⁻¹, et celle de l'électrode revêtue *recto/verso* est de 80 F.g⁻¹. Lorsque les deux côtés de l'électrode de carbone activé sont revêtus, l'accès à la totalité de la porosité du carbone est limité par le dépôt de nitrure de vanadium. Cette perte de capacité est alors compensée par la capacité additionnelle apportée par la couche de VN. De façon surprenante, ce n'est pas le cas de l'électrode dont une seule face est revêtue avec un dépôt de nitrure de vanadium.

Ces premières observations montrent que pour cette épaisseur de dépôt, il n'est pas possible de bénéficier de la capacité surfacique du VN. L'épaisseur de la couche de nitrure de vanadium est trop importante et lisse probablement une partie de la surface du carbone activé en recouvrant la majeure partie de la rugosité de celui-ci. La porosité du carbone semble recouverte, ce qui diminue la capacité de double couche du carbone activé. De la même façon, il ne reste pas assez de rugosité de surface pour que la capacité due au VN soit intéressante. C'est pourquoi, on ne bénéficie pas de l'apport capacitif du carbone activé conjointement à celui pseudocapacitif du nitrure de vanadium dans ces électrodes bi-matériaux. Il est donc intéressant de faire varier le temps de dépôt du nitrure de vanadium afin d'obtenir différentes épaisseurs de film mince et d'observer l'influence de celles-ci sur les performances électrochimiques.

1.3.2 Influence de l'épaisseur du dépôt sur les performances en cyclage des composites carbone:VN

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur du dépôt sur les performances en cyclage des électrodes de carbone activé. Précédemment, il a été remarqué qu'un dépôt de nitrure de vanadium sur les deux faces de l'électrode conduisait à maximiser les capacités spécifiques de l'électrode bi-matériaux. Nous comparerons donc dans cette étude seulement des électrodes revêtues sur les deux faces d'un dépôt de nitrure de vanadium.

La **Figure IV.6-A** représente les voltammogrammes d'électrodes revêtues *recto/verso* par un dépôt de nitrure de vanadium d'épaisseurs différentes à 20 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1M KOH . Les courants sont une nouvelle fois exprimés en milliampère par gramme d'électrode. Les paramètres caractéristiques de ces électrodes, c'est-à-dire l'épaisseur du dépôt de VN et les capacités, sont répertoriés dans le **Tableau IV.2**.

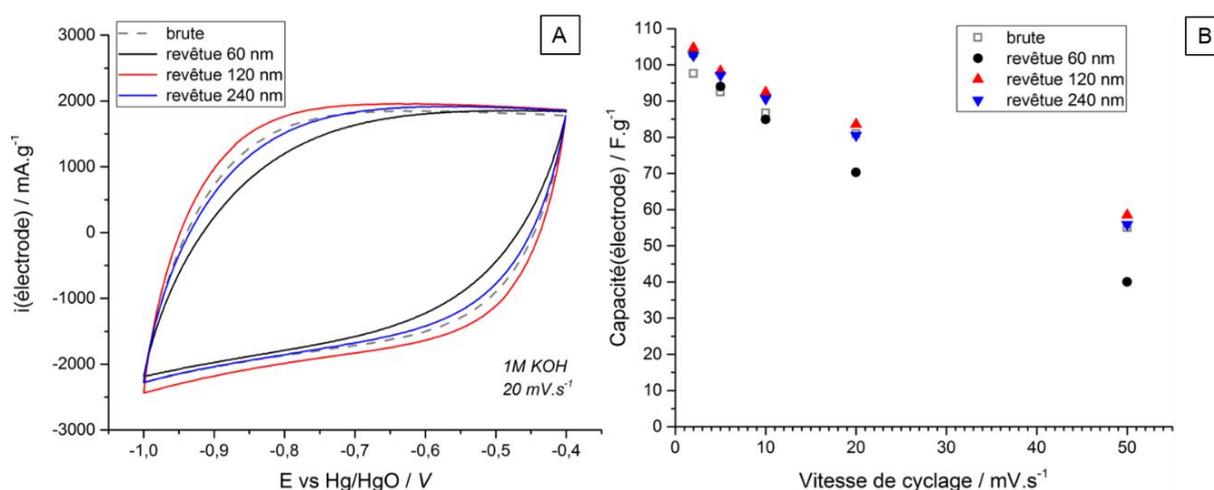


Figure IV.6: (A) Voltammogrammes d'électrodes de carbone activé revêtues d'un dépôt de VN d'épaisseurs différentes cyclées à 20 mV.s^{-1} dans un électrolyte 1M KOH . (B) Capacités spécifiques de ces différentes électrodes en fonction de la vitesse de cyclage.

L'épaisseur du film mince de nitrure de vanadium semble avoir une influence sur la capacité de l'électrode puisque les voltammogrammes sont légèrement différents d'une électrode à l'autre. Il

a été déterminé précédemment qu'une épaisseur de 240 nm de nitrure de vanadium est trop importante et recouvre une partie de la porosité du carbone activé tout en lissant la surface de l'électrode. Il est donc attendu que toutes les électrodes exhibant une épaisseur de dépôt de VN plus faible que 240 nm (dépôts par pulvérisation cathodique réactive de 40 min) présentent une meilleure capacité, or ce n'est pas le cas (**Tableau IV.2**). En effet, lorsque l'épaisseur de dépôt est trop fine la quantité de nitrure de vanadium déposée ne compense pas la capacité perdue par l'obstruction de la porosité du carbone activé. Par exemple, pour une électrode avec un dépôt de nitrure de vanadium d'environ 50 nm la capacité de l'électrode est de 70 F.g⁻¹ soit 87 % de la capacité de l'électrode de carbone activé de référence. A cette vitesse (20 mV.s⁻¹), il est donc possible de définir le temps optimal de déposition pour maximiser la capacité spécifique de l'électrode bi-matériaux : il s'agit du dépôt de 20 minutes permettant d'atteindre une capacité de 84 F.g⁻¹ soit 103 % de la capacité de l'électrode de carbone activé de référence.

Durée du dépôt de VN (min)	Epaisseur du dépôt (nm)	Capacité de l'électrode (F.g ⁻¹)
0	0	81
10	50	70
20	115	84
40	250	80

Tableau IV.2: Epaisseur de dépôt et capacité des électrodes de carbone activé revêtues par un film mince de nitrure de vanadium.

La **Figure IV.6-B** montre l'évolution des capacités spécifiques de chaque électrode en fonction de la vitesse de cyclage. Pour des vitesses supérieures ou égales à 20 mV.s⁻¹, c'est-à-dire une décharge en 30 secondes, seule l'électrode revêtue par un dépôt de 115 nm de nitrure de vanadium (20 minutes) présente des capacités légèrement supérieures à celles de l'électrode brute. Lorsque la vitesse de balayage diminue, le phénomène de stockage pseudocapacitif du nitrure de vanadium est exacerbé puisqu'on laisse plus de temps aux réactions redox de surface d'avoir lieu. On observe donc pour des temps de décharge de l'ordre de la minute, des capacités supérieures à l'électrode brute pour toutes les électrodes revêtues. Toutefois, l'électrode recouverte d'un dépôt de 115 nm reste celle présentant la plus grande capacité : 105 F.g⁻¹ à 2 mV.s⁻¹.

1.4 Conclusion et perspectives pour les électrodes carbone activé:VN

Le dépôt par pulvérisation cathodique réactive de nitrure de vanadium a été réalisé sur des électrodes de carbone activé afin d'obtenir des électrodes bi-matériaux. Les capacités de ces électrodes revêtues sont équivalentes à celles des électrodes brutes de carbone activé, notamment lorsque les cyclages ont lieu à des vitesses supérieures ou égales à 20 mV.s⁻¹. Cela peut s'expliquer par le recouvrement de la porosité du carbone activé par le film mince de VN entraînant une perte de capacité de l'électrode de carbone activé. A cela s'ajoute le lissage de la rugosité de l'électrode qui

permet tout juste à la capacité surfacique additionnelle du VN de compenser cette perte. Lorsque les temps de décharge sont de l'ordre de la minute, la capacité du nitrure de vanadium est exacerbée puisqu'on laisse plus de temps aux réactions redox de surface d'avoir lieu. L'électrode bi-matériaux affiche alors les capacités les plus importantes, par exemple 105 F.g^{-1} à 2 mV.s^{-1} pour un dépôt d'environ 115 nm. L'étude de la stabilité en cyclage de ce matériau n'a pas été réalisée puisque le bénéfice de la couche mince de VN est trop faible.

Nous pouvons conclure que la pulvérisation cathodique réactive n'est pas une technique appropriée pour obtenir des électrodes bi-matériaux en déposant un film mince sur une électrode de carbone activé. En effet, le dépôt unidirectionnel induit par la pulvérisation cathodique réactive ne permet pas d'épouser la surface spécifique du carbone mésoporeux. Les synthèses *via* dépôts pulsés, évaporation par canon à électron, pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS), ou encore dépôt ALD (*Atomic Layer Deposition*) pourraient être de nouvelles pistes pour l'obtention d'électrodes bi-matériaux carbone:VN. En effet, ces techniques pourraient permettre la synthèse d'électrodes de carbone activé revêtues d'un film mince de VN permettant de bénéficier de l'apport capacitif du carbone activé conjointement à celui pseudocapacitif du nitrure de vanadium. Le contrôle et la sélection de la taille des pores du carbone activé pourraient également permettre de maximiser la capacité de l'électrode bi-matériaux.

2. Encapsulation de molécules électroactives dans des matrices *Metal Organic Frameworks*

2.1 *Metal Organic Frameworks* : généralités et application au stockage de l'énergie

2.1.1 Structures et état de l'art

Les *Metal Organic Frameworks* (MOFs) représentent une classe de matériaux hybrides cristallins, définis pour la première fois en 1995 par Yaghi *et al.* [16]. Ils sont constitués d'unités contenant des cations métalliques (*secondary building unit*, SBU) reliées à des ligands organiques (**Figure IV.7**). La cohésion de la structure vient de liaisons covalentes de coordination et d'interactions faibles comme des liaisons hydrogènes, des interactions π - π ou de van der Waals. Les ligands principalement utilisés sont des molécules contenant des cycles aromatiques ainsi que des fonctions complexantes comme les carboxylates ou les sulfonates [17]. En faisant varier la composition des SBU et notamment le cation métallique, ainsi qu'en adaptant les longueurs des chaînes ou les fonctions des ligands organiques, plus de 20 000 MOFs ont été synthétisés [18]. Les structures sont nommées par les groupes de recherche les synthétisant pour la première fois, par exemple le MIL-53 est le 53^{ème} MOF synthétisé par l'Institut Lavoisier à Versailles (MIL = MOF de l'Institut Lavoisier). Par soucis de clarté, la dénomination courante sera utilisée dans ce chapitre accompagnée entre parenthèses par

l'explicitation de la structure en faisant référence au SBU et au ligand. Ainsi, le MIL-53(Cr) composé d'octaèdres de chrome et de ligands 1,4-benzenedicarboxylate sera explicité par la formule Cr(OH)(bdc) [19]. Les ligands seront écrits sous leur forme abrégée, le détail de toutes les abréviations est répertorié par ordre alphabétique dans la liste des abréviations, sigles et acronymes.

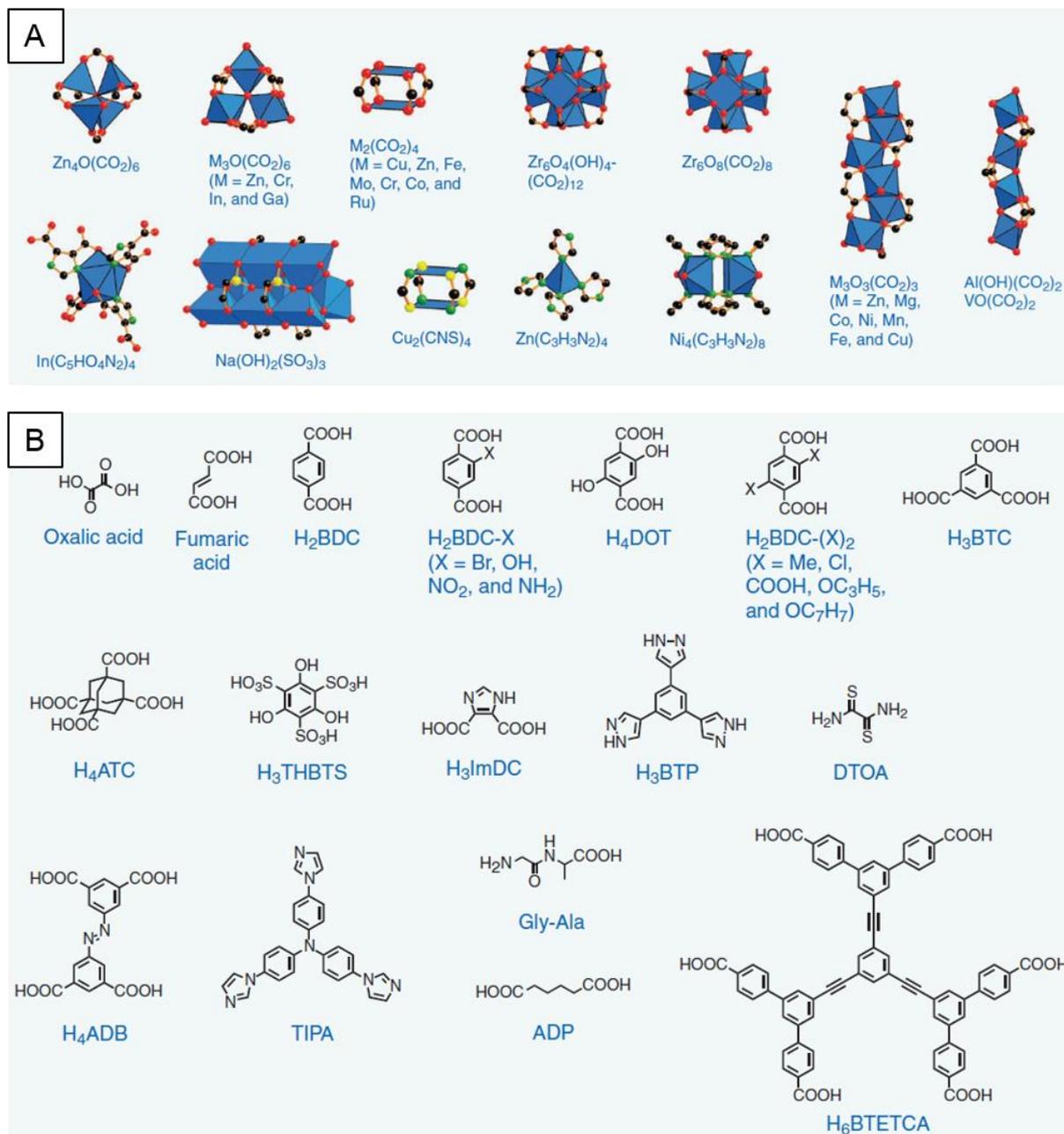


Figure IV.7: Exemples d'unités contenant des cations métalliques autrement appelées SBU (A) et des ligands organiques auxquels elles sont associées lors de la synthèse de MOFs (B), adapté de [17]. Les atomes de carbone sont représentés en noir, l'oxygène en vert, l'azote en jaune, le soufre en violet, le phosphore en vert clair, le chlore en bleu et les cations métalliques comme des polyèdres. Dans un souci de clarté les atomes d'hydrogène ont été omis.

Les *Metal Organic Frameworks* sont des structures peu denses et poreuses conduisant à des surfaces spécifiques très grandes (jusqu'à 6000 m².g⁻¹). La coordination des ligands avec les SBU permet aux structures MOFs d'afficher des ouvertures dans 1, 2 ou 3 dimensions ainsi que de contrôler la taille des cavités ou pores. Ces caractéristiques font des MOFs de très bons candidats pour des

applications de stockage de gaz, d'adsorption, de catalyse ou encore biomédicale pour l'administration ciblée de médicaments.

2.1.2 MOFs et leur utilisation pour le stockage de l'énergie

La faible conductivité électronique des MOFs les exclut *a priori* pour une utilisation comme électrode dans des systèmes de stockage de l'énergie. Cependant, ces structures ont déjà été utilisées comme électrode de batterie lithium-ion [20–22]. En effet, leur grande surface spécifique, leur adaptabilité ainsi que la présence de cations métalliques ont poussé la communauté scientifique à envisager des stratégies pour passer outre leur caractère isolant [23–25]. La principale stratégie étant d'ajouter de grande quantité d'additif conducteur électronique lors de la mise en forme des électrodes.

Les équipes de Férey et Tarascon ont été les premières à exploiter avec succès un MOF comme électrode de batterie lithium-ion [20]. Leur stratégie a été d'utiliser des métaux de transition comme cation dans les SBU afin d'augmenter la stabilité des structures en renforçant les liaisons métal-oxygène, ainsi que d'utiliser des métaux de valence mixte pour faciliter la délocalisation des électrons. Ainsi, le transfert électronique est facilité dans la structure. Des capacités de 75 mAh.g^{-1} ont été atteintes en décharge avec la structure MIL-53(Fe) ($\text{Fe}(\text{OH})_{0,8}\text{F}_{0,2}(\text{bdc})\text{H}_2\text{O}$) à un potentiel de $2,9 \text{ V vs Li/Li}^+$, ce qui équivaut à un échange de $0,6 \text{ ion Li}^+$ par unité formulaire. Malgré une faible capacité vis-à-vis de celles des électrodes positives usuellement utilisées (par exemple la capacité théorique du LiCoO_2 est de 148 mAh.g^{-1}), l'utilisation de MOFs comme électrode de batterie a été ainsi démontrée.

Depuis, les études utilisant les MOFs comme électrode de batterie se multiplient, notamment pour les électrodes des systèmes lithium-ion [21,22,26–28]. Les *Metal Organic Frameworks* sont utilisés directement comme matériau électroactif intercalant des ions Li^+ [21,22] ou bien comme structure sacrificielle pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de métaux de transition [26,27].

Les MOFs ont également été utilisés comme électrode de supercondensateurs. A ce jour, les recherches bibliographiques incluant les termes *Metal Organic Frameworks* et supercondensateurs renvoient près de 500 études. Celles-ci évoquent, souvent à tort, des comportements capacitifs et expriment donc les capacités en Farad. Dans un souci de rigueur scientifique, les capacités de ces électrodes seront donc données en mAh.g^{-1} lorsque l'électrode est destinée à être la contribution faradique d'un système hybride ou en F.g^{-1} quand la signature électrochimique de l'électrode est rectangulaire ou quasi-rectangulaire, comme cela a été défini au chapitre I. Trois principales utilisations des MOFs comme électrode de supercondensateur existent :

1. la structure MOF est directement utilisée pour stocker l'énergie. Par exemple, Lee *et al.* synthétisent un MOF à base de cobalt qui atteint des capacités de 150 à 200 F.g^{-1} en

électrolyte 1M LiOH (signal résistif ne présentant pas de pics redox), avec 98,5 % de rétention de capacité après 1000 cycles [29]. La stabilité des structures MOF dans ces électrolytes alcalins aqueux est toutefois à mettre en question et très peu de publications prouvent l'existence de la structure MOF *post-mortem* [30].

2. les MOF peuvent être utilisés comme structures sacrificielles pour obtenir des nanoparticules d'oxydes de métaux d'après la stratégie de synthèse de Poddar *et al.* [31]. Par exemple, les études de Zhang *et al.* et Zhi *et al.* imposent un recuit à des MOFs respectivement à base de cobalt et de fer pour obtenir les nanoparticules d'oxydes correspondantes [32,33]. Les particules poreuses de Co_3O_4 présentent des capacités allant jusqu'à 19 mAh.g^{-1} (70 C.g^{-1}) en électrolyte 6M KOH avec une rétention de capacité de 98 % après 1000 cycles.
3. la pyrolyse dans certaines conditions de MOF peut conduire à l'obtention de carbone poreux dont la structure et notamment la taille de pores sont contrôlées par la configuration structurale de départ [34,35]. Des surfaces spécifiques allant jusqu'à $3400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sont ainsi atteintes par le biais de synthèses multi-étapes avec des électrodes présentant des capacités de 100 à 200 F.g^{-1} en milieu aqueux alcalin. Ces performances sont intéressantes, mais n'apportent pas vraiment d'intérêt par rapport aux carbones activés classiques [36].

Il paraît intéressant, au vu du volume disponible dans les pores des différentes structures MOFs, d'étudier l'immobilisation de molécules électroactives dans ces structures comme nous avons pu le faire avec les hydroxydes doubles lamellaires dans le chapitre précédent. Quelques études explorent cette piste à travers la conception d'électrodes pour batteries lithium-soufre et batteries lithium-ion [37,38]. On peut notamment citer l'étude de Combarieu *et al.* qui immobilise des molécules de type quinone, reconnues pour présenter une certaine activité électrochimique, dans la structure d'un MIL-53(Fe) ($\text{Fe}(\text{OH})(\text{bdc})$) [37]. L'ajout de 1,4-benzoquinone dans les pores de la structure permet d'augmenter significativement la capacité de 65 mAh.g^{-1} à 93 mAh.g^{-1} . Cependant, les bénéfices dus à la 1,4-benzoquinone sont perdus après 5 cycles pour ne laisser que la capacité équivalente au MIL-53(Fe) vide. Les molécules électroactives ne restent donc pas piégées dans la structure MOF. Ce problème de stabilité en cyclage peut être résolu en modifiant la façon de piéger les molécules électroactives. En effet, dans le cas de l'étude de Combarieu *et al.* la 1,4-benzoquinone est simplement introduite dans les pores par imprégnation. Une encapsulation plus durable semble envisageable si la structure des MOF est synthétisée directement autour des molécules électroactives (« *ship in a bottle* », en anglais).

2.1.2 Vers une électrode bi-matériaux négative à base de MOFs

Comme mis en évidence dans le chapitre précédent, l'immobilisation de molécules de type anthraquinone dans des matrices inorganiques ou *Metal Organic Frameworks* serait intéressante d'un point de vue électrochimique. En effet, ces molécules sous formes d'anions peuvent se réduire et s'oxyder avec des cinétiques intéressantes (temps de décharge de l'ordre de la minute) pour des applications en supercondensateur hybride.

Notre stratégie sera donc d'encapsuler des anthraquinones sulfonates dans une structure MOF dans le but de concevoir une électrode bi-matériaux. Cette étude a été menée avec la collaboration de Thomas DEVIC, chargé de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Dans un premier temps, une structure MOF a été sélectionnée parmi les 20 000 disponibles. Cette structure doit être stable dans l'eau puisqu'elle sera amenée à être utilisée en milieu aqueux. Elle doit également présenter un grand volume de pore pour pouvoir piéger le plus de molécules électroactives possibles tout en présentant des petites fenêtres afin d'empêcher au maximum le relargage de ces molécules.

La structure MIL-100, de formule générale $M_3^{III}O(OH)(H_2O)_2(btc)$, semble remplir les critères précités avec une grande porosité (surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une structure complexe, hiérarchisée de 4 façons « croissantes » dans l'espace, constituée de cages creuses pouvant renfermer diverses molécules (**Figure IV.8**) [39]. Les unités de construction de départ sont un trimère métallique ainsi qu'un ligand 1,3,5-benzencetricarboxylate (btc). Le trimère métallique consiste en un rassemblement de 3 cations stabilisés électroniquement par le partage d'un atome d'oxygène commun situé au centre ($\mu_3\text{-oxo}$). Pour atteindre une coordination octaédrique, les cations complètent leur sphère de coordination par une molécule d'eau (2 tiers des sites) ou un ion hydroxyle (1 tiers des sites) ainsi que par les fonctions carboxylates des ligands de façon à assurer l'électroneutralité de la structure. Ces trimères sont assemblés avec les ligands organiques par coordination avec les fonctions carboxylates pour former un super-tétraèdre contenant un trimère à chaque sommet et un ligand à chaque face (**Figure IV.8-B**). Enfin, les super-tétraèdres s'assemblent ensuite par 20 ou 28, pour former des cages de respectivement 25 et 29 Å environ de diamètre (**Figure IV.8-C**). Les plus petites cages présentent 12 fenêtres pentagonales de dimensions $4,8 \times 5,8 \text{ \AA}^2$. Les plus grandes cages présentent 12 fenêtres pentagonales de dimensions identiques associées à 4 fenêtres hexagonales de dimension $8,6 \times 8,6 \text{ \AA}^2$ [40]. Ces cages sont finalement assemblées pour former la structure du MIL-100 (**Figure IV.8-C**). La stabilité de cette structure MOF en milieu aqueux et la densité de charge due à la présence de cations au degré d'oxydation 3 font également de ce composé une

matrice intéressante pour l'immobilisation de molécules électroactives pour électrodes de supercondensateur hybride aqueux.

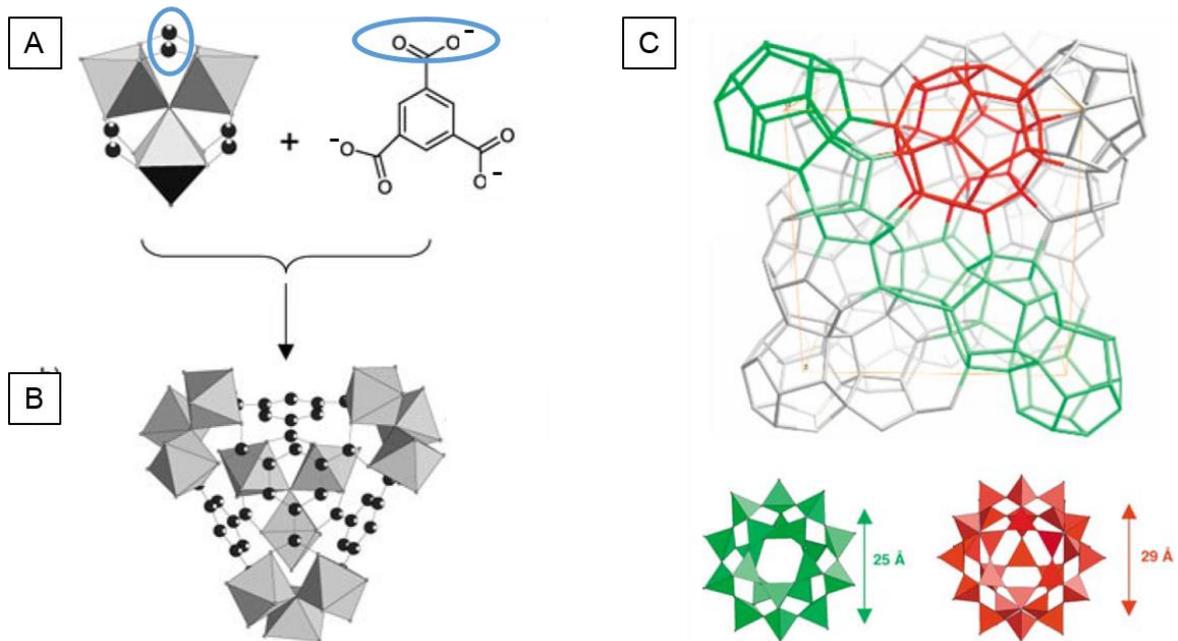


Figure IV.8: Représentations schématiques (A) d'un trimère métallique ainsi que d'un ligand servant d'unités de construction au MIL-100, (B) de l'organisation de ces trimères et ligands pour former un super-tétraèdre et enfin (C) de l'organisation des super-tétraèdres dans la structure du MIL-100.

L'encapsulation de molécules organiques ou bien de nanoparticules métalliques à l'intérieur de structures MOF a été envisagée plus en détails pour des applications en tant que catalyseur ou pour le relargage contrôlé de médicaments. Les techniques de synthèses ainsi que la stabilité de cette encapsulation sont différentes selon les applications. Par exemple, Lu *et al.* piègent des nanoparticules d'or dans une matrice ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$) *via* une synthèse en deux étapes afin d'obtenir un composite qui combine les bénéfices de la structure poreuse des MOF ainsi que les propriétés fonctionnelles des nanoparticules isolées [41]. Les nanoparticules sont dans un premier temps fonctionnalisées avec du polyvinylpyrrolidone (PVP) afin d'assurer la non-agglomération de celles-ci durant l'étape de synthèse. Ensuite, les précurseurs du MOF et les nanoparticules d'or ont été mélangés dans une solution méthanolique puis gardés à température ambiante pendant 24 heures avant que le matériau obtenu soit collecté par centrifugation et rinçage. L'encapsulation et la non-agglomération des nanoparticules sont prouvées par diverses caractérisations (MET, adsorption/désorption de gaz, détermination des propriétés catalytiques et magnétiques, ...). Aucun relargage des nanoparticules n'est *a priori* observé au cours du temps. Ceci n'est pas le cas pour les molécules organiques encapsulées pour des applications comme vecteur de médicament [42,43]. En effet, la libération contrôlée de ces molécules est une des caractéristiques attendues pour l'application. L'imprégnation de molécules de caféine dans une structure MIL-100 nous apprend toutefois que l'encapsulation des molécules dans le MOF est

favorisée par la présence de groupements fonctionnels coordonnés avec les groupements carbonyles de la structures [42].

L'encapsulation de polyoxométalates (POM) dans des structures MOF pour la synthèse de nouveaux catalyseurs se rapproche le plus de notre application. Les POM sont des clusters à base de complexes oxoanioniques de métaux de transition, ce sont donc des molécules chargées négativement comme l'antraquinone disulfonate. Le caractère anionique des molécules organiques à encapsuler est intéressant car il permet une stabilisation de ces molécules dans la matrice lorsque celle-ci présente une densité de charge importante (cations au degré d'oxydation 3 ou 4). La rétention des molécules type POM dans les structures MOF est également favorisée par des synthèses en une seule étape au cours desquelles le MOF est synthétisé directement autour du POM à piéger. Une rétention maximale des clusters anioniques est d'ailleurs atteinte lorsque les fenêtres de la structure MOF sont légèrement plus petites que le rayon de la molécule encapsulée. Song *et al.* démontrent qu'en optimisant la taille des fenêtres par rapport à la molécule encapsulée, il est possible de s'assurer de l'encapsulation durable de celle-ci [44].

Afin de vérifier la faisabilité de l'encapsulation de la molécule électroactive anthraquinone sulfonate dans la structure très poreuse du MIL-100, il est donc primordial de comparer les différentes tailles des molécules et des fenêtres. La 2,6-antraquinone disulfonate (AQDS) mesure environ $14 \times 5 \text{ \AA}^2$, il est donc possible d'envisager que cette molécule ne puisse pas s'échapper des plus petites cages de la structure MIL-100 car les fenêtres pentagonales sont trop petites. Les fenêtres hexagonales des grandes cages offrent quant à elles potentiellement une voie de sortie à la molécule électroactive. Ces considérations sont purement géométriques, il est possible que d'autres interactions entrent en compte et empêchent les molécules d'AQDS de sortir par les grandes fenêtres. En dehors de ces considérations purement géométriques, l'encapsulation de l'anion AQDS dans la structure du MIL-100 peut également être favorisée par une grande densité de charge des cations. Les groupements sulfonates peuvent alors permettre au cation d'être coordonné en remplaçant un groupement hydroxyle par exemple. Le MIL-100 semble donc être compatible pour une combinaison avec l'antraquinone disulfonate pour la conception d'un matériau composite.

Dans cette partie, la synthèse d'un composite constitué d'une matrice de MIL-100 encapsulant des anthraquinones disulfonates (MIL-100(Al):AQDS) sera explicité, puis ce matériau sera caractérisé pour mettre en évidence l'efficacité de l'encapsulation. Enfin, la réponse électrochimique dans un électrolyte aqueux neutre sera étudiée.

2.2 Synthèse et caractérisation du MIL-100:anthraquinone disulfonate

2.2.1 Synthèse du MOF et encapsulation de molécule électroactive

La synthèse du composite MIL-100(Al):anthraquinone disulfonate (MIL-100(Al):AQDS) a été réalisée par le biais d'une synthèse hydrothermale adaptée à partir de Volkringer *et al.* [45]. Les précurseurs $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1,22 mmol), l'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (0,82 mmol) et le sel de 2,6-anthraquinone disulfonate de sodium (1,03 mmol) ont été dissous dans 6,22 mL d'eau distillée et 0,8 mL d'acide nitrique concentré à 2 mol.L^{-1} . L'acide nitrique sert d'agent cristallisant ainsi qu'à ajuster le pH qui doit être compris entre 0,9 et 1. Cette solution est placée dans un corps en téflon de 25 mL, lui-même contenu dans un autoclave en acier inoxydable. L'autoclave est ensuite chauffé à $210 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures puis refroidi à l'air libre avant centrifugation (10 000 tours par minute pendant 10 minutes).

Les poudres obtenues subissent ensuite un processus d'activation consistant à vider les pores du MIL-100 d'éventuels résidus de synthèse (précurseurs n'ayant pas réagi, acide nitrique). Elles sont donc lavées à l'eau déionisée puis à l'éthanol (150 mL par gramme de poudre pendant une heure, sous agitation magnétique) par le biais de centrifugations (10 000 tours par minute pendant 10 minutes). Enfin, les poudres sont séchées à l'étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures.

Les échantillons sont postérieurement mis en forme par un processus d'obtention d'électrodes autosupportées, comme pour les chapitres précédents [15]. Pour réaliser ces électrodes, le matériau actif (structure MOF), un additif conducteur électronique sous forme de noir de carbone (Superior Graphite Co., >99 %) et un liant polymère (PTFE, 10 %wt en solution dans l'eau) ont été mélangés dans 15 mL d'éthanol de façon à avoir respectivement 60, 30 et 10 % massique de chaque composant. Ces proportions ont été déterminées afin d'avoir une conduction électronique suffisante au sein de l'électrode. Les *Metal Organic Frameworks* sont des matériaux très peu conducteurs électroniques, c'est pourquoi une grande proportion de noir de carbone est nécessaire pour que seul le matériau actif soit limitant dans les processus électrochimiques. Le mélange est ensuite mis sous agitation et chauffé à $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'évaporer partiellement le solvant et d'obtenir une pâte homogène. La pâte est ensuite laminée à froid pour obtenir une feuille d'environ $150 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, avant d'être séchée en étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ toute une nuit.

2.2.2 Caractérisation morphologique et structurale du MIL-100(Al):AQDS

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par le biais de diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) afin de rendre compte de leur structure cristalline ainsi que de leur morphologie. L'encapsulation des molécules organiques électroactives a été investiguée

par spectroscopie infra-rouge (FTIR), par microanalyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ainsi que par adsorption/désorption d'azote.

La **Figure IV.9** montre les diagrammes DRX de la structure MIL-100(Al) seule (courbe noire) et de cette structure dans laquelle on espère avoir encapsulé des molécules anthraquinone disulfonate (MIL-100(Al):AQDS, courbe rouge). Les acquisitions ont été effectuées entre 3 et 20 ° pendant une durée de 30 à 60 minutes à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Xpert Pro utilisant une source de cuivre ($K\alpha$) et un détecteur X'Celerator en configuration θ - θ .

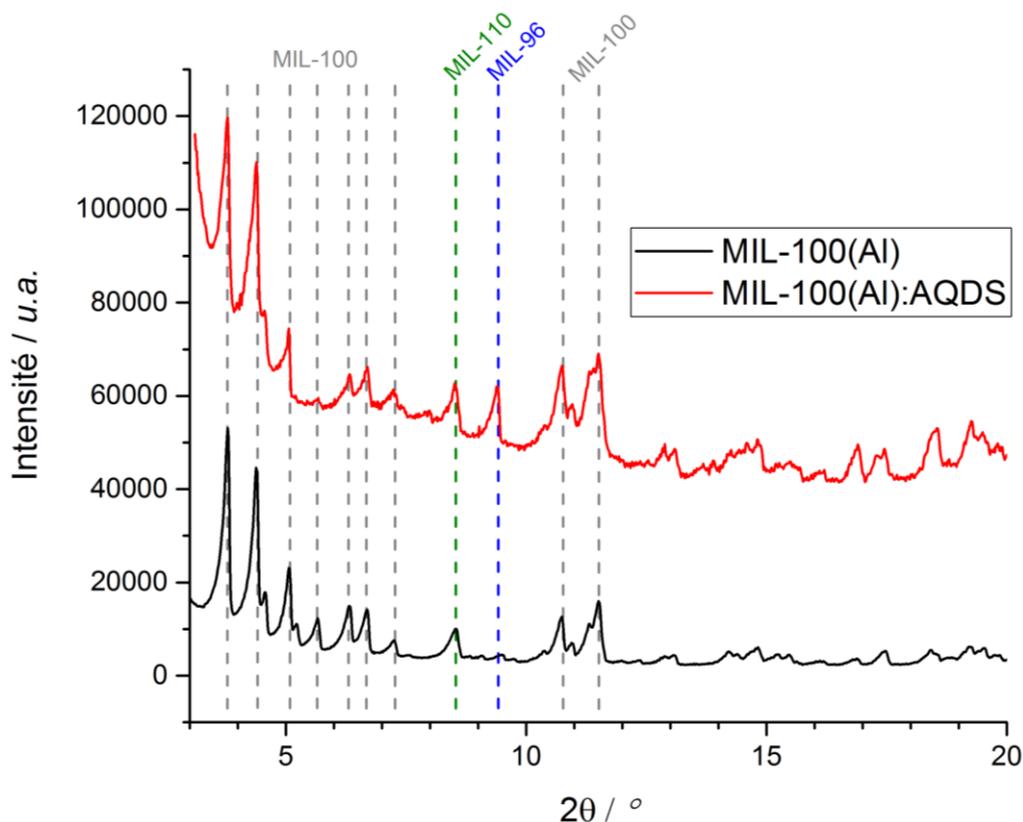


Figure IV.9: Diagrammes DRX du MIL-100(Al) (courbe noire) et de ce même composé encapsulant de l'antraquinone disulfonate (courbe rouge).

Les diagrammes sont bien ceux attendus pour cette structure MIL-100(Al) de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, notamment avec les deux pics les plus intenses à environ 3,8 et 4,4 ° correspondant à ceux décrits par Haouas *et al.* ainsi que Jeremias *et al.* [46,47]. Deux pics n'appartenant pas à la structure MIL-100 sont également visibles sur le diagramme du composé MIL-100(Al):AQDS, il s'agit d'impuretés MIL-96(Al) et MIL-110(Al). Ces structures MOF sont des pseudo-polymorphes du MIL-100(Al) puisqu'elles sont composées du même cation et du même ligand. Du fait de l'existence de ces pseudo-polymorphes, il est difficile d'obtenir une phase pure de MIL-100 malgré un contrôle du pH rigoureux. Ceci est d'autant plus difficile que nous avons ajouté un nouvel élément dans le réacteur : le sel d'AQDS de sodium [47]. Les pics caractéristiques de l'antraquinone disulfonate (6,2 et 12,3 °) ne sont, quant à eux, pas présents sur le diagramme du composite MIL-100(Al):AQDS. Cela peut être dû au fait que

les molécules sont bien dispersées dans les cages et donc non cristallines, à la faible quantité de molécules électroactives contenue dans le matériau ou encore à l'échec de l'encapsulation de ces molécules dans la structure du MIL-100(Al). D'autres caractérisations sont donc nécessaires afin de conclure sur l'encapsulation effective ou non des molécules d'antraquinone sulfonate.

Les observations de la poudre MIL-100(Al):AQDS par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un instrument Merlin FE-SEM de la marque Zeiss sont visibles sur la **Figure IV.10**. La mauvaise qualité des images, malgré une métallisation à l'or-palladium des échantillons, est due au caractère isolant des *Metal Organic Frameworks*. Il est quand même possible de distinguer des particules sphériques d'environ 2 à 5 μm de diamètre ainsi que des aiguilles d'une dizaine de micromètres de long. Ces aiguilles hexagonales sont caractéristiques des structures MIL-110 et confirment donc la présence de ce composé dans les échantillons [47]. Des analyses EDX ont été réalisées sur une dizaine de zones de 0,1 mm^2 sur ces mêmes échantillons afin de déterminer le ratio atomique entre l'aluminium et l'antraquinone disulfonate. Le soufre est le marqueur de l'anion électroactif puisque l'AQDS contient deux groupements sulfonates et que ce sont les seuls atomes de soufre du composite. L'aluminium est évidemment le marqueur de la structure MIL-100(Al). Le **Tableau IV.3** regroupe les moyennes des pourcentages atomiques mesurés ainsi que le ratio atomique entre les marqueurs de la structure MOF et ceux de la molécule électroactive.

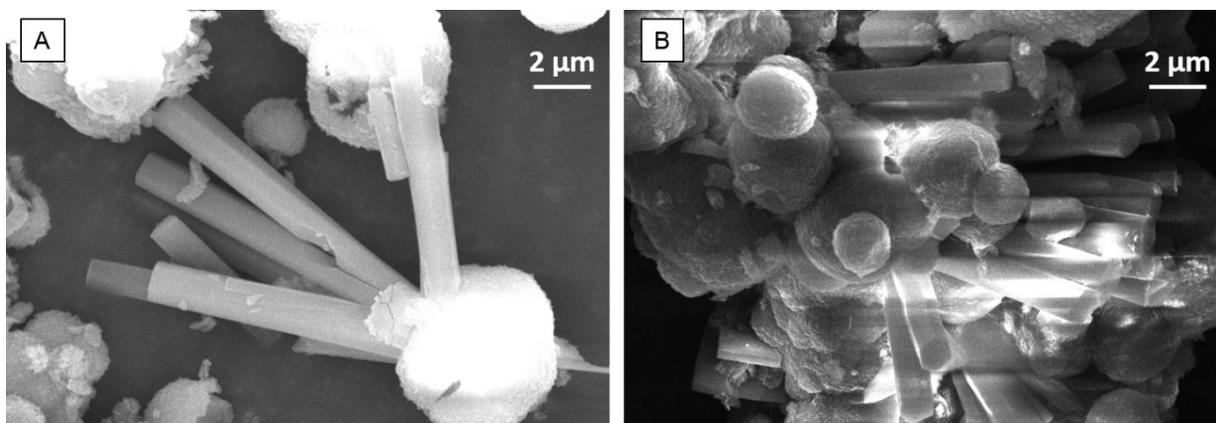


Figure IV.10: Images MEB de poudre MIL-100(Al):AQDS.

Dans un premier temps, ces résultats EDX nous permettent d'affirmer que le sodium est absent du composé synthétisé. Cette observation est le signe que l'espèce encapsulée n'est pas le sel d'antraquinone disulfonate de sodium. Ensuite, avant de déterminer la composition du matériau, il est nécessaire de considérer de façon théorique, les diverses quantités des molécules ou atomes en présence dans une maille d'une structure MIL-100(Al):AQDS.

MIL-100(Al):AQDS	
Pourcentage atomique de C (%)	48,2
Pourcentage atomique d'O (%)	43,8
Pourcentage atomique d'Al (%)	6,6
Pourcentage atomique de S (%)	1,4
Pourcentage atomique de Na (%)	0
Ratio atomique $^{AQDS}/_{Al}$	0,11
Nombre de cation par maille (N_c)	816
Nombre d'AQDS par maille (N_{AQDS}) – expérimental	87

Tableau IV.3: Détermination du nombre de molécules AQDS par maille de MIL-100(Al) par mesure de pourcentages atomiques via EDX.

Chaque maille de la structure MIL-100(Al) compte 16 cages composées de 20 super-tétraèdres ainsi que 8 cages composées de 28 super-tétraèdres tels que décrits précédemment (**Figure IV.8**). Chacun de ces super-tétraèdres contribue à 4 cages différentes et se compose de 4 trimères. Ces trimères contribuent à deux super-tétraèdres et se composent de 3 cations. Le nombre de cations (N_c) par maille est donc défini comme une constante de 816 aluminium à l'aide de la formule de l'**Équation IV.3**:

$$N_c = \frac{(16 \times 20) + (8 \times 28)}{4} \times \frac{4 \times 3}{2} = 816 \quad \text{Équation IV.3}$$

Comme aucune présence de sodium n'est détectée, il semble correct d'imaginer que les molécules AQDS sont encapsulées seules dans la structure MOF. Pour garder l'électroneutralité de la structure les hydroxyles présents habituellement dans le MIL-100(Al) ont pu être remplacés par des anions AQDS. Le nombre théorique de ces anions par maille peut être calculé en estimant qu'ils remplacent la totalité des hydroxyles dans la structure. Il est ainsi possible d'encapsuler 136 molécules d'AQDS dans la structure sans avoir à rentrer également un contre-ion pour garder l'électroneutralité du MIL-100(Al) (**Équation IV.4**).

$$N_{AQDS \text{ théo}} = \frac{816 \times 1/3}{2} = 136 \quad \text{Équation IV.4}$$

A partir de la moyenne des pourcentages atomiques des éléments aluminium et soufre obtenus par l'analyse EDX de 10 zones, le nombre d'antraquinones disulfonates encapsulées par maille de structure MIL-100(Al) a été estimé. Il semble que 87 molécules d'AQDS aient été encapsulées dans chacune des mailles du MOF (**Tableau IV.3**). Ce chiffre se rapproche de l'estimation

correspondant à l'occupation de la structure par remplacement des hydroxyles qui est de 136 molécules encapsulées par maille. Cette observation laisse à penser que l'anion AQDS rentre seul dans la structure du MIL-100(Al) et n'est accompagné d'aucun contre-ion. La formule correspondante au matériau MIL-100(Al):AQDS est donc $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2 \cdot \text{AQDS}_{0,3}$ ($M_{\text{MIL-100(Al):AQDS}} = 663,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les spectres infra-rouge des composés MIL-100(Al), MIL-100(Al):AQDS avant (échantillon MIL-100(Al):AQDS_as) et après l'étape d'activation (échantillon MIL-100(Al):AQDS_act) ainsi que de l'antraquinone disulfonate de sodium sont représentés sur la **Figure IV.11**. Pour rappel, l'étape d'activation consiste à vider les pores de la structure MOF d'éventuels résidus de synthèse en réalisant des rinçages d'une heure. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectroscope Spectrum BX de la marque Perkin Elmer en configuration ATR, entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un pas de 2 cm^{-1} et une résolution de 4 cm^{-1} .

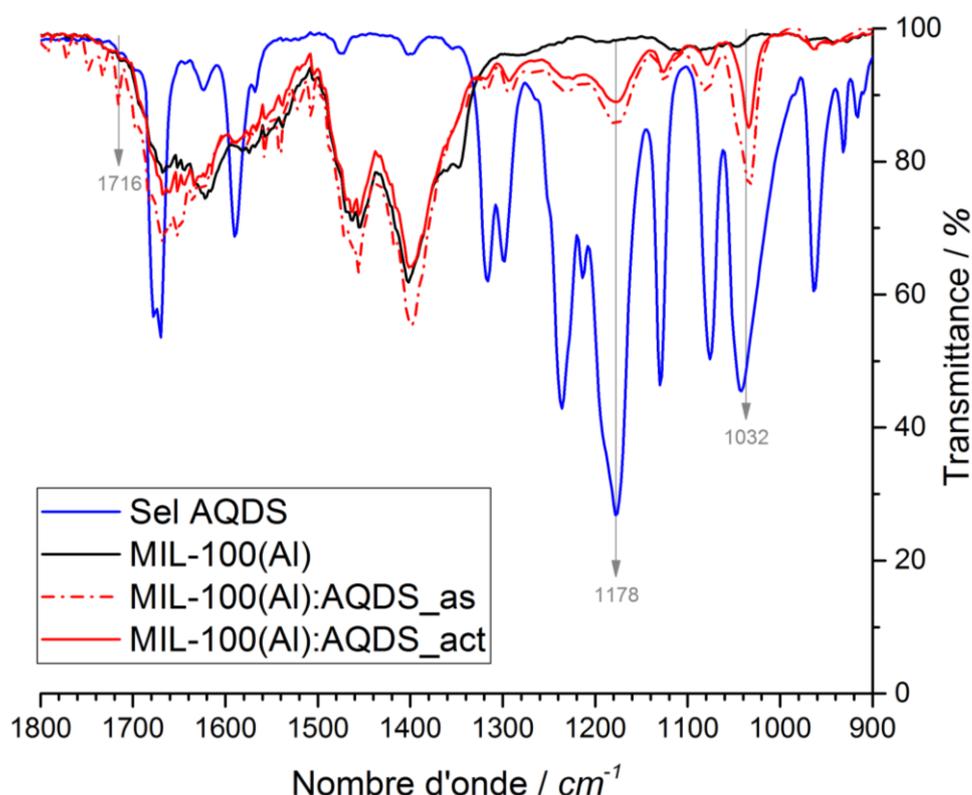


Figure IV.11: Spectres infra-rouge des composés MIL-100(Al) (courbe noire), MIL-100(Al):AQDS_as (courbe pointillée rouge) et MIL-100(Al):AQDS_act (courbe rouge) ainsi que de l'antraquinone disulfonate de sodium (courbe bleue).

Le spectre de l'antraquinone disulfonate de sodium permet de mettre en évidence les bandes caractéristiques de ce matériau. Une première bande située à 1178 cm^{-1} correspond à l'élongation de la double liaison S=O des fonctions sulfonates. Une seconde bande, difficile à attribuer au mouvement d'une liaison en particulier, est repérée à 1032 cm^{-1} . Ces deux bandes sont également visibles sur les spectres des échantillons MIL-100(Al):AQDS avant et après l'étape d'activation, mais absentes du spectre correspondant au MIL-100(Al) vide. Ces observations sont le signe de la présence d'AQDS dans

la structure, mais ne permettent pas d'affirmer avec certitude que les molécules sont piégées et non pas seulement adsorbées à la surface du composé MIL-100(Al).

Ces spectres infra-rouge nous permettent également d'évaluer l'efficacité de l'étape d'activation. En effet, on observe une bande d'absorption à 1716 cm^{-1} , elle est caractéristique de l'acide trimésique utilisé comme source de ligand pendant la synthèse. La disparition de cette bande entre les échantillons MIL-100(Al)_{as} et MIL-100(Al)_{act} est le témoin de la bonne efficacité de l'activation qui permet d'enlever toute trace de ce précurseur. Les deux différents rinçages permettent donc d'enlever la plupart des résidus de synthèse, il reste à évaluer l'impact de cette étape sur les molécules d'AQDS potentiellement piégées. L'intensité des deux bandes caractéristiques de l'antraquinone disulfonate est plus faible sur le spectre IR du composite après activation par rapport au spectre de ce composite avant activation. Ceci est le témoin qu'une partie des molécules d'AQDS est perdue pendant cette étape. On peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit seulement des molécules adsorbées. En effet, l'antraquinone sulfonate est suffisamment soluble dans l'eau déionisée dans ces quantités pour que toutes molécules non piégées dans la matrice soient retirées durant l'étape d'activation.

La **Figure IV.12** représente les isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K de deux composés entre des pressions relatives de 1.10^{-6} et 0,99 ainsi que la distribution de taille de pores de ces matériaux. Les mesures ont été effectuées avec un Analyzer NovaWin 2000 après avoir dégazé les échantillons à 150 °C pendant 12 heures sous vide.

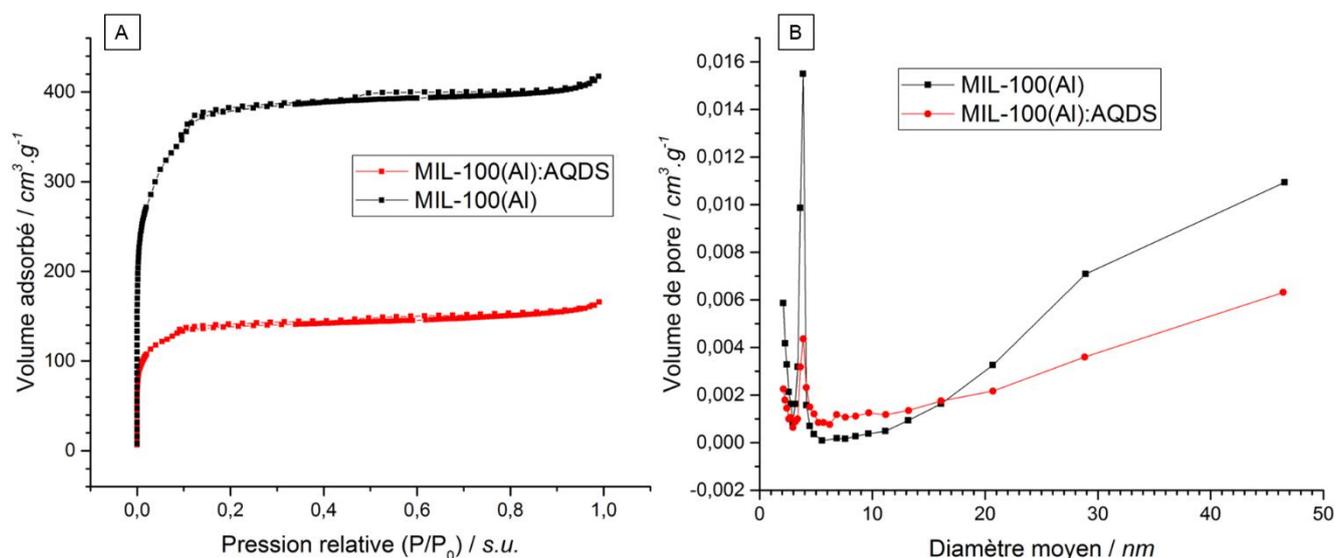


Figure IV.12: (A) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les poudres MIL-100(Al):AQDS, MIL-100(Fe):AQDS et MIL-100(Fe). (B) Distribution de la taille de pores pour ces mêmes échantillons.

L'allure des courbes isothermes pour les deux matériaux contenant l'antraquinone sulfonate ou non est identique (**Figure IV.12-A**). Elle est caractéristique des isothermes de type I selon la classification IUPAC [48]. De tels isothermes augmentent rapidement pour de faibles valeurs de

pression partielle puis forment un plateau. Enfin le volume adsorbé augmente à nouveau à l'approche de la valeur limite de pression partielle $P/P_0 = 1$. Les isothermes de type I sont caractéristiques des matériaux microporeux. Un palier d'adsorption secondaire existe également sur ces courbes entre 0,02 et 0,10 P/P_0 traduisant la présence de mésopores. On retrouve ces notions de micropores et mésopores en observant la distribution de la taille de pore dans les échantillons sur la **Figure IV.12-B**. Ces courbes révèlent la présence de pores de diamètres moyens 2,1 et 3,9 nm ainsi que celle de pores plus gros.

La surface spécifique du composé MIL-100(Al):AQDS, calculée en utilisant l'équation BET, est de $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est plus faible que celle de $1223 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ du MIL-100(Al). Cela traduit une perte de porosité que l'on peut attribuer à la présence d'antraquinone disulfonate dans les pores. Cette perte de porosité est également observable *via* la différence de volume de pore illustrée par la **Figure IV.12-B**.

Les différentes caractérisations nous permettent donc de dire que la structure MIL-100(Al) a été synthétisée en présence d'antraquinone disulfonate, malgré la présence de quelques impuretés. L'anion électroactif semble bien être encapsulé dans la structure du MIL-100(Al). L'estimation du nombre de molécules d'antraquinone encapsulées par maille, permet d'ailleurs de proposer la formule suivante $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2 \cdot \text{AQDS}_{0,35}$ pour le composite MIL-100(Al):AQDS synthétisé. Ces résultats sont intéressants, mais il est maintenant important d'évaluer les performances électrochimiques de ce matériau afin de l'envisager comme électrode de supercondensateur hybride.

2.3 Performances électrochimiques du composite MIL-100(Al):AQDS

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans la même configuration que celle décrite précédemment, les potentiels ont toutefois été mesurés par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl/NaCl 3M dans un électrolyte aqueux neutre. Avant chaque cyclage, les électrodes sont restées dans l'électrolyte pendant une nuit afin d'assurer une imprégnation complète du matériau actif par l'électrolyte. La **Figure IV.13** représente les premiers voltammogrammes d'électrodes SG, MIL-100(Al) et MIL-100(Al):AQDS cyclées à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans un électrolyte LiNO_3 1M. Les courants sont exprimés en milliampère par gramme de matière active, c'est-à-dire par gramme de MOF ou bien de noir de carbone (SG). Très peu de différences sont observées en termes d'intensité de courant entre le MOF piégeant l'antraquinone disulfonate et les matériaux de référence (noir de carbone et MOF vide). Le noir de carbone (SG) présente ainsi une capacité en réduction de $4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (de SG), le MIL-100(Al) une capacité de $12 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (de MOF seul) et enfin le MIL-100(Al):AQDS une capacité de $13 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (de MOF + d'AQDS). Ces capacités sont deux fois plus faibles que celles d'un carbone activé classique cyclé

dans le même électrolyte entre 0 et -1 V vs Ag/AgCl, donc d'un intérêt très modéré pour notre application. Toutefois, on remarque que la capacité du MIL-100(Al) est plus élevée que celle du noir de carbone seul. Cela laisse penser que le noir de carbone permet une conductivité électronique suffisante pour bénéficier de la capacité de double couche du MIL-100(Al) induit par la grande surface spécifique de ce composé. L'électrode contenant du MIL-100(Al) affiche alors une capacité 3 fois plus grande que celle du carbone (noir de carbone, SG) seul.

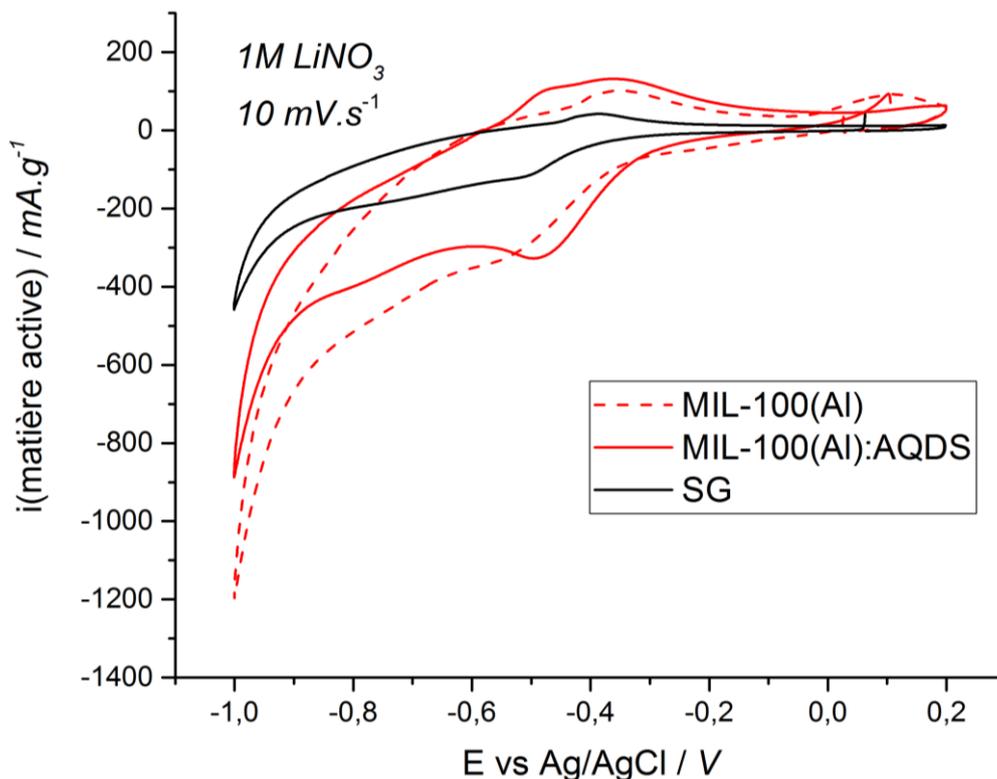


Figure IV.13: Voltammogrammes d'électrodes SG, MIL-100(Al) et MIL-100(Al):AQDS à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte LiNO₃ 1M.

En ce qui concerne le composé MIL-100(Al):AQDS, censé piéger des anions anthraquinone disulfonate, sa signature électrochimique est très proche de celle de la structure MIL-100(Al) sans anion électroactif encapsulé. Seul un pic, marqué en réduction autour de -0,52 V vs Ag/AgCl, laisse penser à l'activité de l'anthraquinone disulfonate. Ces premières observations nous amènent à conclure que l'activité électrochimique de l'anthraquinone encapsulée dans la structure MOF est quasiment inexistante puisque la différence de capacité entre l'électrode sans et avec l'anthraquinone est très faible (1 mAh.g⁻¹). Les capacités en oxydation et réduction, respectivement 13 et 1,5 mAh.g⁻¹, sont également loin de la capacité théorique de 28 mAh.g⁻¹ calculée à partir de l'estimation EDX du nombre d'anions par maille.

Lorsque l'électrode est cyclée plus longtemps, 100 ou 1000 cycles par exemple, la signature électrochimique de l'anthraquinone est nettement plus marquée (**Figure IV.14**). En effet, après 100

cycles, deux pics sont nettement visibles vers -0,29 V en oxydation et -0,40 V vs Ag/AgCl en réduction. Ces pics redox ne sont observables que sur le voltammogramme de l'électrode MIL-100(Al):AQDS, et pas sur celui de l'électrode MIL-100(Al), signe que cette activité est due à l'anion électroactif piégé dans la structure du MOF. Après 1000 cycles, ces pics redox sont beaucoup plus intenses : intensité de courant en réduction de 3260 mA.g^{-1} alors qu'elle était de 340 mA.g^{-1} au 100^{ème} cycle.

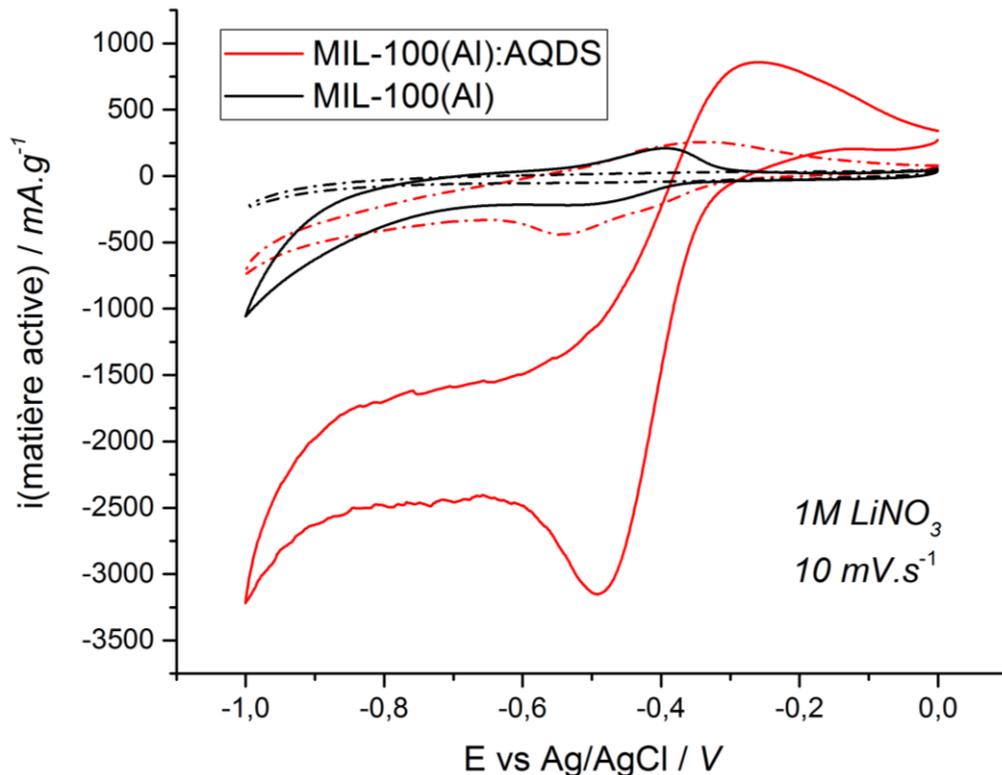


Figure IV.14: Voltammogrammes d'électrodes MIL-100(Al) (courbe noire) et MIL-100(Al):AQDS (courbe rouge) à 10 mV.s^{-1} dans un électrolyte LiNO_3 1M après 25 (lignes discontinues) et 950 cycles (lignes pleines).

Si l'on s'attarde sur la signature électrochimique du composite MIL-100(Al):AQDS au 1000^{ème} cycle, on remarque que les pics redox sont très marqués, autour de -0,27 V en oxydation et -0,49 V vs Ag/AgCl en réduction, mais que le voltammogramme n'est pas typique d'une réaction d'oxydoréduction classique. Les courants cathodiques sont beaucoup plus importants, notamment lors du balayage inverse entre -1,0 et 0,0 V vs Ag/AgCl. En effet, la grande asymétrie observée entre les courants anodiques et cathodiques autour d'un courant nul révèle une très mauvaise efficacité coulombique et donc des capacités en réduction et en oxydation très différentes.

Cette différence entre les capacités en oxydation et en réduction est remarquée tout au long du cyclage et va d'un facteur 4 à un facteur 8 comme le montre la **Figure IV.15**. Elle n'est pas simplement due à une mauvaise stabilité en cyclage des réactions d'oxydoréduction de l'antraquinone disulfonate puisque la capacité en réduction dépasse de loin la capacité théorique due à cet anion dans la structure MIL-100(Al) (capacité théorique de 28 mAh.g⁻¹). D'autres phénomènes doivent intervenir en réduction, augmentant ainsi considérablement la capacité lors des courants cathodiques. Il semble peu probable que ces phénomènes proviennent des cations de la structure MOF : l'aluminium est une espèce cationique relativement stable en électrochimie. Il est donc possible d'envisager des oxydations et réductions successives de l'anion électroactif entre -1,0 et 0,0 V vs Ag/AgCl induites par une autre espèce en solution.

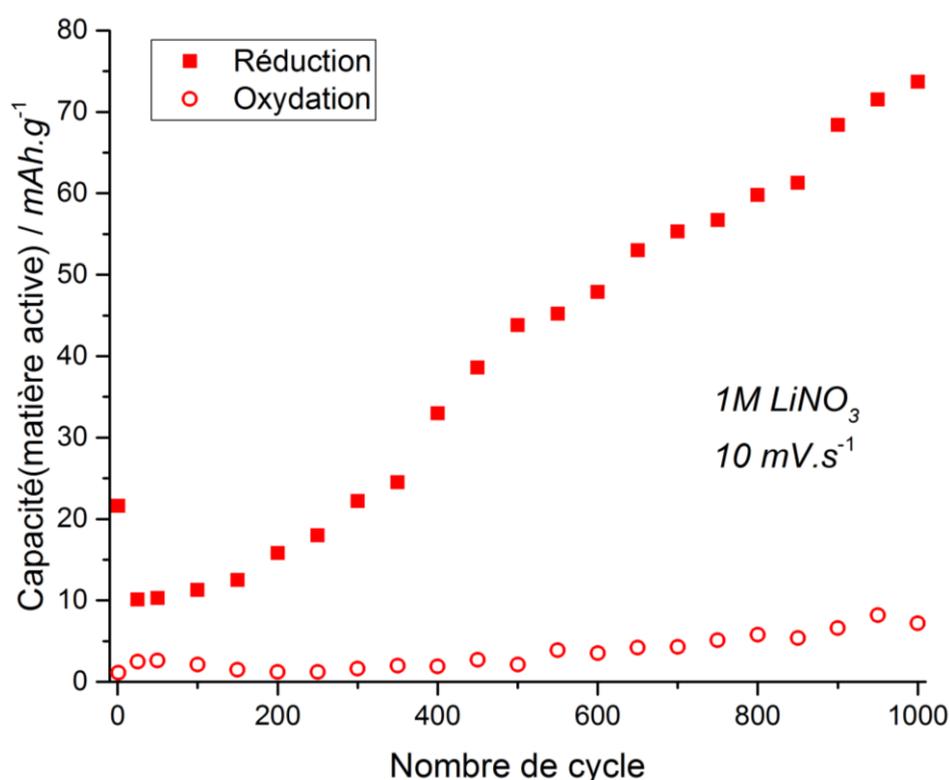


Figure IV.15: Evolution des capacités en oxydation et en réduction à 10 mV.s⁻¹ dans un électrolyte LiNO₃ 1M d'une électrode composite MIL-100(Al):AQDS.

Comme le montre la **Figure IV.16**, la matrice MIL-100(Al) se dégrade en cours de cyclage pour ne montrer plus aucun ordre cristallin après 1000 cycles à 10 mV.s⁻¹ dans LiNO₃ 1M. Cela laisse entendre que les molécules d'antraquinone disulfonate se retrouvent libres en solution et sont oxydées et réduites selon une navette redox. L'autre espèce en solution évoquée précédemment peut possiblement être un produit de décomposition du MOF comme le 1,3,5-benzencetricarboxylate par exemple. Cette espèce catalyse alors l'activité redox de l'antraquinone sulfonate.

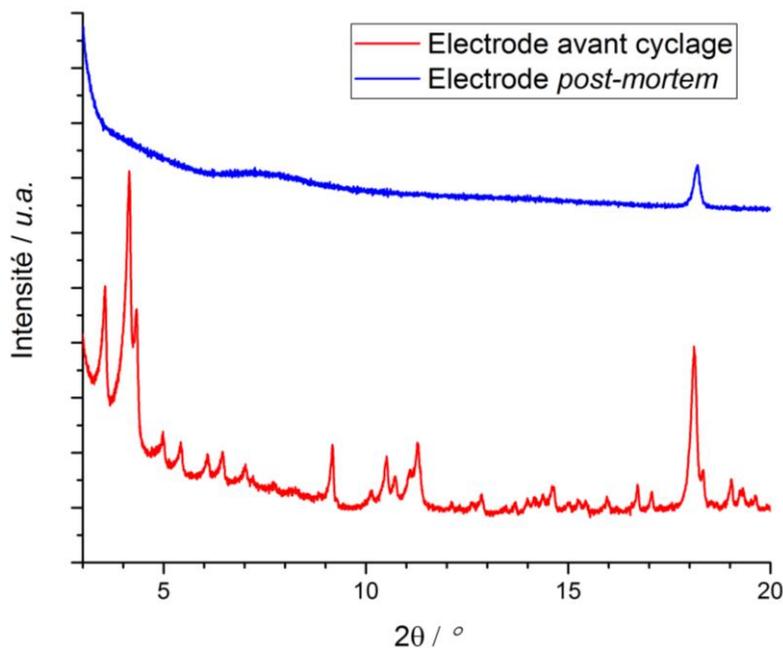


Figure IV.16: Diagrammes DRX d'une électrode MIL-100(Al):AQDS avant cyclage (rouge) et après 1000 cycles à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans LiNO_3 1M (bleu).

2.4 Conclusions et perspectives

Un composite constitué d'une matrice de MIL-100(Al) encapsulant des anthraquinones disulfonates (MIL-100(Al):AQDS), de formule $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2\cdot\text{AQDS}_{0,3}$, a été synthétisé par voie hydrothermale. Les différentes caractérisations nous permettent de mettre en évidence la présence d'anthraquinone disulfonate dans les cages de la structure MIL-100(Al). L'activité du composite, étudiée *via* voltammétrie cyclique, s'est avérée quasiment inexistante lors des premiers cycles à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un électrolyte LiNO_3 1M. Des capacités en oxydation et réduction, loin de la capacité théorique de $28 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, de respectivement 13 et $1,5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ont ainsi été enregistrées. Une étude d'un millier de cycles a toutefois mis en évidence une augmentation progressive de la capacité de l'électrode. Ainsi, des capacités allant jusqu'à $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ont été enregistrées en réduction. Un autre phénomène est néanmoins à considérer puisque ces capacités sont près de 2 fois la capacité théorique estimée du matériau composite. Une étude électrochimique plus approfondie du matériau pourrait permettre d'en apprendre plus sur les réactions mises en jeu, mais il a d'ores et déjà été souligné une certaine rétention de capacité sur 1000 cycles.

Ces études préliminaires sur le composite MIL-100(Al):AQDS soulignent la possibilité d'utiliser des matrices MOF pour encapsuler, et donc piéger, des espèces électroactives. La multitude de structures réalisables par la chimie des *Metal Organic Frameworks* combinée à une grande variété de molécules électroactives encapsulables peuvent permettre de concevoir des électrodes bi-matériaux à façon. Les structures très ordonnées des MOFs permettent de modéliser avec une très haute qualité les interactions statiques et dynamiques entre les matrices hôtes et les molécules piégées [49–53].

Ainsi, il est envisageable de réaliser une modélisation moléculaire pour sélectionner le meilleur couple matrice/molécule électroactive selon l'application désirée avant de le synthétiser et de le caractériser.

Le mélange mécanique de ces nouvelles électrodes composite avec du carbone activé, afin d'obtenir une électrode bi-matériaux est bien sûr envisageable. Comme précédemment, il est aussi possible de réaliser des électrodes bi-matériaux en combinant le composite MIL-100(Al):AQDS, par exemple, avec du carbone activé dans un « super composite ». Ce type de matériau a déjà été synthétisé pour d'autres applications avec des structures MOFs vides [54,55]. Rallapalli *et al.* incorporent ainsi du carbone activé microporeux dans les pores non utilisés d'une structure MIL-101(Cr) ($\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en ajoutant le carbone lors de la synthèse hydrothermale [55]. Cette même synthèse pourrait être envisagée avec le composite MIL-100(Al):AQDS afin de remplir les cages inoccupées et donc d'espérer une synergie entre le composite et le carbone activé. Une attention particulière devra être portée au pH et volume de réaction afin d'obtenir la structure attendue.

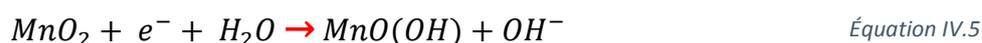
3. Conclusions du chapitre IV

Dans ce chapitre, deux stratégies exploratoires visant l'obtention d'électrodes bi-matériaux ont été étudiées. Dans un premier temps, une électrode autosupportée de carbone a été revêtue par un film mince de nitrure de vanadium (VN) par pulvérisation cathodique réactive. L'électrode ainsi obtenue devait permettre de combiner la capacité du carbone activé avec la pseudocapacité du film mince de VN. Malheureusement, le recouvrement de la porosité du carbone activé par le film mince de VN entraîne une perte de capacité de l'électrode de carbone activé, tout juste compensée par la capacité additionnelle apportée par la couche de nitrure de vanadium. Les capacités de ces électrodes sont alors équivalentes à celles classiques du carbone activé. Pour obtenir les performances combinées des deux matériaux, une méthode de dépôt non unidirectionnel permettant d'épouser la surface spécifique du carbone et donc de garder en partie sa capacité originelle devrait être envisagée.

Ensuite, un composite constitué d'une matrice de MIL-100(Al) encapsulant des anthraquinones disulfonates (MIL-100(Al):AQDS), de formule $\text{Al}_3\text{O}(\text{OH})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2 \cdot \text{AQDS}_{0,3}$, a été synthétisé par voie hydrothermale. Malgré des capacités de premiers cycles bien en-dessous de la capacité théorique du matériau dues à l'activité quasiment inexistante des anions AQDS, des capacités allant jusqu'à 70 mAh.g^{-1} ont été enregistrées en réduction après 1000 cycles. Une étude plus approfondie du matériau pourrait permettre de caractériser de façon complète ce dernier. Toutefois, ces études préliminaires sur le composite MIL-100(Al):AQDS soulignent la possibilité d'utiliser des matrices MOF pour encapsuler, et donc piéger, des espèces électroactives. La multitude de structures réalisables par la chimie des *Metal Organic Framework* combinée à une grande variété de molécules

électroactives encapsulables peuvent permettre d'envisager la conception d'électrodes bi-matériaux à façon, assistée par modélisation moléculaire. La combinaison de ces structures, piégeant des molécules électroactives avec du carbone activé présentant une composante capacitive, est envisageable par mélange mécanique ou bien *in-situ* durant la synthèse hydrothermale. Cette dernière option, appliquée au composite MIL-100(Al):AQDS, pourrait permettre de remplir les cages inoccupées et donc espérer une synergie entre le composite et le carbone activé.

D'autres pistes ont été explorées durant cette thèse, notamment l'étude de dioxyde de manganèse dopé avec des atomes de fer. En milieu alcalin, le dioxyde de manganèse (MnO_2) se comporte comme une électrode faradique, contrairement à son utilisation en électrolyte aqueux neutre où il présente un comportement pseudocapacitif. Ce matériau est utilisé depuis les années 1960 dans les électrodes de piles alcalines Zn/ MnO_2 selon la réaction irréversible décrite **Équation IV.5**. Une collaboration entre notre laboratoire et S. Donne (Université de Newcastle, Australie) a mis en évidence la réversibilité de cette réaction quand elle échange une charge partielle inférieure à un demi-électron. L'**Équation IV.5** illustre cette réversibilité pour des valeurs de x inférieures ou égales à 0,5. Il serait donc intéressant de limiter électrochimiquement cette réaction au premier demi-électron afin d'utiliser le MnO_2 comme électrode de supercondensateur hybride en milieu alcalin ($Q_{théo,x=0,5}=154 \text{ mAh.g}^{-1}$). Le dopage par des atomes de fer de l'oxyde, comme décrit par Patrice *et al.* [56], semble être adapté à cette limitation. En effet, au fur et à mesure de la substitution de manganèse par des atomes de fer un déplacement des potentiels d'oxydoréduction vers des potentiels plus négatifs est observé. Plusieurs expériences ont donc été effectuées mais il est très difficile d'un point de vue pratique de limiter électrochimiquement la réaction au premier demi-électron.



L'utilisation de chalcogénures de métaux de transition, de nanoparticules d'argent ou encore de matériaux classiques de batteries lithium-ion a également été considérée lors de ces travaux de thèse. La priorité a toutefois été donnée à la conception de matériaux innovants ouvrant des perspectives d'optimisation importantes. L'immobilisation de molécules dans des matrices inorganiques type hydroxyde double lamellaire ou mixte type *Metal Organic Frameworks* a été pour la première fois évoquée pour des électrodes de supercondensateur hybride. Les résultats obtenus ouvrent alors la voie à un nouveau champ d'investigation pour des électrodes de systèmes hybrides. En effet, la multitude de matrices HDL ou MOF possibles combinées à l'intercalation de nombreux anions électroactifs permet d'envisager de nombreuses études.

Références – Chapitre IV

1. Oyama, S.T. *The Chemistry of transition metal carbides and nitrides*. Chapman and Hall, 10996.
2. Liu, T.-C.; Pell, W.G.; Conway, B.E.; Roberson, S.L. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors comparison with ruthenium oxide *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1882–1888, DOI:10.1149/1.1838571.
3. Gao, H.; Ting, Y.-J.; Kherani, N.P.; Lian, K. Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors *J. Power Sources* **2013**, *222*, 301–304, DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.08.096.
4. Choi, D.; Kumta, P.N. Nanocrystalline TiN Derived by a Two-Step Halide Approach for Electrochemical Capacitors *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2298–A2303, DOI:10.1149/1.2359692.
5. Kartachova, O.; Glushenkov, A.M.; Chen, Y.; Zhang, H.; Dai, X.J.; Chen, Y. Electrochemical capacitance of mesoporous tungsten oxynitride in aqueous electrolytes *J. Power Sources* **2012**, *220*, 298–305, DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.07.132.
6. Bouhtiyaa, S.; Lucio Porto, R.; Laïk, B.; Boulet, P.; Capon, F.; Pereira-Ramos, J.P.; Brousse, T.; Pierson, J.F. Application of sputtered ruthenium nitride thin films as electrode material for energy-storage devices *Scripta Mater.* **2013**, *68*, 659–662, DOI:10.1016/j.scriptamat.2013.01.030.
7. Lucio-Porto, R.; Bouhtiyaa, S.; Pierson, J.F.; Morel, A.; Capon, F.; Boulet, P.; Brousse, T. VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors *Electrochim. Acta* **2014**, *141*, 203–211, DOI:10.1016/j.electacta.2014.07.056.
8. Choi, D.; Blomgren, G.E.; Kumta, P.N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1178–1182, DOI:10.1002/adma.200502471.
9. Zhou, X.; Chen, H.; Shu, D.; He, C.; Nan, J. Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 495–500, DOI:10.1016/j.jpcs.2008.12.004.
10. Glushenkov, A.M.; Hulicova-Jurcakova, D.; Llewellyn, D.; Lu, G.Q.; Chen, Y. Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V₂O₅ *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 914–921, DOI:10.1021/cm901729x.
11. Cheng, F.; He, C.; Shu, D.; Chen, H.; Zhang, J.; Tang, S.; Finlow, D.E. Preparation of nanocrystalline VN by the melamine reduction of V₂O₅ xerogel and its supercapacitive behavior *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *131*, 268–273, DOI:10.1016/j.matchemphys.2011.09.040.
12. Pande, P.; Rasmussen, P.G.; Thompson, L.T. Charge storage on nanostructured early transition metal nitrides and carbides *J. Power Sources* **2012**, *207*, 212–215, DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.01.028.
13. Porto, R.L.; Frappier, R.; Ducros, J.B.; Aucher, C.; Mosqueda, H.; Chenu, S.; Chavillon, B.; Tessier, F.; Cheviré, F.; Brousse, T. Titanium and vanadium oxynitride powders as pseudo-capacitive materials for electrochemical capacitors *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 257–262, DOI:10.1016/j.electacta.2012.05.032.
14. Morel, A.; Borjon-Piron, Y.; Porto, R.L.; Brousse, T.; Bélanger, D. Suitable Conditions for the Use of Vanadium Nitride as an Electrode for Electrochemical Capacitor *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1077–A1082, DOI:10.1149/2.1221606jes.

15. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171–A2181, DOI:10.1149/1.2352197.
16. Yaghi, O.M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal Organic Framework Containing Large Rectangular Channels *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401–10402, DOI:10.1021/ja00146a033.
17. Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks *Science* **2013**, *341*, 1230444–1230444, DOI:10.1126/science.1230444.
18. Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214, DOI:10.1039/B618320B.
19. Millange, F.; Serre, C.; Férey, G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic–organic microporous solids: Cr^{III}(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x *Chem. Commun.* **2002**, 822–823, DOI:10.1039/b201381a.
20. Férey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C.; Doublet, M.-L.; Grenèche, J.-M.; Tarascon, J.-M. Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 3259–3263, DOI:10.1002/anie.200605163.
21. Li, X.; Cheng, F.; Zhang, S.; Chen, J. Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks Zn₄O(1,3,5-benzenetribenzoate)₂ *J. Power Sources* **2006**, *160*, 542–547, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.01.015.
22. Saravanan, K.; Nagarathinam, M.; Balaya, P.; Vittal, J.J. Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology – a case study on metal formates *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8329–8335, DOI:10.1039/c0jm01671c.
23. Allendorf, M.D.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A.A. A Roadmap to Implementing Metal-Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11372–11388, DOI:10.1002/chem.201101595.
24. Kobayashi, Y.; Jacobs, B.; Allendorf, M.D.; Long, J.R. Conductivity, Doping, and Redox Chemistry of a Microporous Dithiolene-Based Metal–Organic Framework *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120–4122, DOI:10.1021/cm101238m.
25. Jahan, M.; Bao, Q.; Yang, J.-X.; Loh, K.P. Structure-Directing Role of Graphene in the Synthesis of Metal–Organic Framework Nanowire *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14487–14495, DOI:10.1021/ja105089w.
26. Liu, B.; Zhang, X.; Shioyama, H.; Mukai, T.; Sakai, T.; Xu, Q. Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co₃O₄ nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery *J. Power Sources* **2010**, *195*, 857–861, DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.08.058.
27. Zhao, J.; Wang, F.; Su, P.; Li, M.; Chen, J.; Yang, Q.; Li, C. Spinel ZnMn₂O₄ nanoplate assemblies fabricated via “escape-by-crafty-scheme” strategy *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13328–13333, DOI:10.1039/c2jm32261g.
28. Fateeva, A.; Horcajada, P.; Devic, T.; Serre, C.; Marrot, J.; Grenèche, J.-M.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Maurin, G.; Férey, G. Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68(Fe) Solid *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3789–3794, DOI:10.1002/ejic.201000486.
29. Lee, D.Y.; Yoon, S.J.; Shrestha, N.K.; Lee, S.-H.; Ahn, H.; Han, S.-H. Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal–organic-frameworks *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *153*, 163–165, DOI:10.1016/j.micromeso.2011.12.040.

30. Low, J.J.; Benin, A.I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J.F.; Faheem, S.A.; Willis, R.R. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842, DOI:10.1021/ja9061344.
31. Das, R.; Pachfule, P.; Banerjee, R.; Poddar, P. Metal and metal oxidenanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): finding the border of metal and metal oxides *Nanoscale* **2012**, *4*, 591–599, DOI:10.1039/C1NR10944H.
32. Zhang, F.; Hao, L.; Zhang, L.; Zhang, X. Solid-State Thermolysis Preparation of Co₃O₄ Nano/Micro Superstructures From Metal-Organic Framework for Supercapacitors *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 13,.
33. Meng, W.; Chen, W.; Zhao, L.; Huang, Y.; Zhu, M.; Huang, Y.; Fu, Y.; Geng, F.; Yu, J.; Chen, X.; Zhi, C. Porous Fe₃O₄/carbon composite electrode material prepared from metal-organic framework template and effect of temperature on its capacitance *Nano Energy* **2014**, *8*, 133–140, DOI:10.1016/j.nanoen.2014.06.007.
34. Hu, J.; Wang, H.; Gao, Q.; Guo, H. Porous carbons prepared by using metal–organic framework as the precursor for supercapacitors *Carbon* **2010**, *48*, 3599–3606, DOI:10.1016/j.carbon.2010.06.008.
35. Jiang, H.-L.; Liu, B.; Lan, Y.-Q.; Kuratani, K.; Akita, T.; Shioyama, H.; Zong, F.; Xu, Q. From Metal–Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11854–11857, DOI:10.1021/ja203184k.
36. Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2219–2251, DOI:10.1002/adma.201304137.
37. de Combarieu, G.; Morcrette, M.; Millange, F.; Guillou, N.; Cabana, J.; Grey, C.P.; Margiolaki, I.; Férey, G.; Tarascon, J.-M. Influence of the Benzoquinone Sorption on the Structure and Electrochemical Performance of the MIL-53(Fe) Hybrid Porous Material in a Lithium-Ion Battery *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1602–1611, DOI:10.1021/cm8032324.
38. Demir-Cakan, R.; Morcrette, M.; Nouar, F.; Davoisne, C.; Devic, T.; Gonbeau, D.; Dominko, R.; Serre, C.; Férey, G.; Tarascon, J.-M. Cathode Composites for Li–S Batteries via the Use of Oxygenated Porous Architectures *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16154–16160, DOI:10.1021/ja2062659.
39. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 5974–5978, DOI:10.1002/anie.200601878.
40. Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 6296–6301, DOI:10.1002/anie.200460592.
41. Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O.K.; Hauser, B.G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; DuChene, J.S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Loo, S.C.J.; Wei, W.D.; Yang, Y.; Hupp, J.T.; Huo, F. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 310–316, DOI:10.1038/nchem.1272.
42. Cunha, D.; Ben Yahia, M.; Hall, S.; Miller, S.R.; Chevreau, H.; Elkaïm, E.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Serre, C. Rationale of Drug Encapsulation and Release from Biocompatible Porous Metal–Organic Frameworks *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2767–2776, DOI:10.1021/cm400798p.
43. Hong, D.-Y.; Hwang, Y.K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537–1552, DOI:10.1002/adfm.200801130.

44. Song, J.; Luo, Z.; Britt, D.K.; Furukawa, H.; Yaghi, O.M.; Hardcastle, K.I.; Hill, C.L. A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate–Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16839–16846, DOI:10.1021/ja203695h.
45. Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekkel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100 *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695–5697, DOI:10.1021/cm901983a.
46. Jeremias, F.; Khutia, A.; Henninger, S.K.; Janiak, C. MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10148–10151, DOI:10.1039/C2JM15615F.
47. Haouas, M.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. In Situ NMR, Ex Situ XRD and SEM Study of the Hydrothermal Crystallization of Nanoporous Aluminum Trimesates MIL-96, MIL-100, and MIL-110 *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2462–2471, DOI:10.1021/cm300439e.
48. Lykiema, J.; Sing, K.S.W.; Haber, J.; Kerker, M.; Wolfram, E.; Block, J.H.; Churaev, N.V.; Everett, D.H.; Hansen, R.S.; Haul, R.A.W.; Hightower, J.W.; Hunter, R.J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619, DOI: 10.1351/pac198254112201.
49. Dubbeldam, D.; Krishna, R.; Calero, S.; Yazaydin, A.Ö. Computer-Assisted Screening of Ordered Crystalline Nanoporous Adsorbents for Separation of Alkane Isomers *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 11867–11871, DOI:10.1002/anie.201205040.
50. Düren, T.; Bae, Y.-S.; Snurr, R.Q. Using molecular simulation to characterize metal–organic frameworks for adsorption applications *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237–1247, DOI:10.1039/b803498m.
51. Babarao, R.; Jiang, J. Unprecedentedly High Selective Adsorption of Gas Mixtures in *rho* Zeolite-like Metal–Organic Framework: A Molecular Simulation Study *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11417–11425, DOI:10.1021/ja901061j.
52. Farha, O.K.; Hupp, J.T. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166–1175, DOI:10.1021/ar1000617.
53. Han, S.S.; Mendoza-Cortés, J.L.; Goddard III, W.A. Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1460–1476, DOI:10.1039/b802430h.
54. Shi, R.-H.; Zhang, Z.-R.; Fan, H.-L.; Zhen, T.; Shangguan, J.; Mi, J. Cu-based metal–organic framework/activated carbon composites for sulfur compounds removal *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *394*, 394–402, DOI:10.1016/j.apsusc.2016.10.071.
55. Somayajulu Rallapalli, P.B.; Raj, M.C.; Patil, D.V.; Prasanth, K.P.; Somani, R.S.; Bajaj, H.C. Activated carbon @ MIL-101(Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage *Int. J. Energ. Res.* **2013**, *37*, 746–753, DOI:10.1002/er.1933.
56. Patrice, R.; Dupont, L.; Aldon, L.; Jumas, J.-C.; Wang, E.; Tarascon, J.-M. Structural and Electrochemical Properties of Newly Synthesized Fe-Substituted MnO₂ Samples *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2772–2782, DOI:10.1021/cm0401239.

CONCLUSION GENERALE

Dans le but de concevoir de nouveaux systèmes de stockage de l'énergie intermédiaires entre une batterie et un supercondensateur, ces travaux de thèse se sont focalisés sur la synthèse et le dimensionnement de nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour des supercondensateurs hybrides. Ces nouveaux systèmes hybrides doivent présenter des énergies spécifiques de l'ordre de la dizaine de Wh.kg^{-1} , une durée de vie de plusieurs dizaines de milliers de cycles tout en étant capable de répondre à des appels de puissance. Ce cahier des charges a été défini pour répondre, par exemple, à des applications de réglage de fréquence du réseau électrique. La combinaison de matériaux d'électrode stockant les charges de façon faradique et capacitive présente une réponse adaptée à ces objectifs. L'incorporation de matériau faradique dans l'électrode négative, habituellement en carbone activé, *via* la conception d'une électrode bi-matériaux augmente la capacité de celle-ci. Parallèlement, la présence de carbone activé permet de protéger l'électrode positive et les matériaux faradiques en cas de pics de puissance. Après une revue de la littérature existante sur le sujet (Chapitre I), plusieurs approches ont été abordées pour la conception de ces nouvelles électrodes bi-matériaux. La stratégie principale a donc été de rattacher une fonction faradique à une fonction capacitive. Elle a été développée à travers 2 approches différentes.

La première approche est inspirée des travaux existants sur les électrodes hydroxydes de nickel couplées dans un composite avec un matériau carboné. Ce matériau, qui est le plus souvent du carbone activé ou du graphène, permet d'ajouter une contribution capacitive ainsi que de conférer des propriétés de conduction électronique à l'électrode. Les électrodes composites $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ (Chapitre II) et $\text{VN}:\text{carbone activé}$ (Chapitre IV) ont permis de développer cette approche :

- Le composite $\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$ a été synthétisé par précipitation d'oxyde de cuivre dans une suspension de graphène XG750. Il présente des capacités très intéressantes jusqu'à 275 mAh.g^{-1} à 2 mV.s^{-1} , soit pour des temps de décharge d'environ 5 minutes. L'étude par voltammétrie cyclique de ce matériau a toutefois souligné que ces capacités n'étaient accessibles qu'après une activation électrochimique de l'électrode à faible vitesse de cyclage (typiquement $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$). Les processus mis en jeu lors de cette activation sont toujours mal compris. Cependant, nous avons mis en évidence par microscopie électronique (MEB/MET), diffraction des rayons X (DRX) et analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) *ex-situ* qu'ils font intervenir le couple redox $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$. Malheureusement, une perte rapide de la capacité a été observée. Cette baisse drastique, au bout d'une quinzaine de cycle, n'est pas compatible avec l'utilisation de ce type de matériau comme électrode de supercondensateur hybride.

- Le composite VN:carbone activé a été réalisé en revêtant une électrode autosupportée de carbone par un film mince de nitrure de vanadium (VN) par pulvérisation cathodique réactive. L'électrode ainsi obtenue devait permettre de combiner la capacité du carbone activé avec la pseudocapacité surfacique du film mince de VN. Malheureusement, le recouvrement de la porosité du carbone activé par le film mince de VN entraîne une perte de capacité de l'électrode de carbone activé. Cette perte est tout juste compensée par la capacité additionnelle apportée par la couche de nitrure de vanadium. Les capacités de ces électrodes sont alors équivalentes à celles classiques du carbone activé.

Les bi-matériaux synthétisés en utilisant cette première approche présentent les inconvénients des électrodes de type batterie. En effet, une mauvaise stabilité en cyclage des molécules électroactives ainsi qu'une difficulté de cyclage à fortes vitesses de balayage est observée. L'architecture et la nanostructuration du composite synthétisé sont alors très importants pour que les électrodes présentent des performances compatibles avec l'application supercondensateur hybride. Notre attention s'est alors focalisée sur une seconde approche de synthèse d'électrodes négatives bi-matériaux.

Cette seconde approche consiste à piéger des molécules électroactives dans des matrices inorganiques ou mixtes, puis de mélanger ces structures avec un carbone activé apportant la fonction capacitive. L'intérêt principal de cette approche est l'utilisation de molécules électroactives présentant des cinétiques d'oxydoréduction rapides compatibles avec l'application visée. De plus, la dissociation de fonction électroactive et de la matrice permet d'espérer des matériaux plus stables électrochimiquement. Les matrices inorganiques hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et mixtes *Metal Organic Frameworks* ont été utilisées afin de développer cette approche :

- Une électrode à base de structures hydroxydes doubles lamellaires intercalant un anion électroactif a été synthétisée dans le chapitre III. L'électrode standard combinait l'antraquinone sulfonate (AQS) avec une matrice modèle constituée de zinc et d'aluminium ($Zn_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$). Une première étude a permis de mettre en évidence la dépendance de l'anion électroactif intercalé et de la configuration de l'espace interfeuillelet sur les performances électrochimiques. Ainsi, la matrice intercalant l'anion anthraquinone monosulfonate ($Zn_2Al(OH)_6AQS \cdot 2H_2O$) présente la plus grande capacité de 61 mAh.g^{-1} . En effet, par rapport aux anions di-substitués (AQDS), l'AQS possède un unique groupement sulfonate de charge -1. Pour garder l'électroneutralité de la structure la matrice Zn_2Al -AQS intercale deux fois plus de molécules électroactives et donc deux fois plus de fonctions quinones. Cette propriété, combinée à une distance interfeuillelet de 19 \AA

favorisant l'accès de l'électrolyte, permet au matériau hybride Zn_2Al -AQS d'avoir la capacité la plus intéressante. Une seconde étude a permis d'examiner la combinaison de l'électroactivité de l'anion anthraquinone monosulfonate avec celle des cations d'une matrice HDL « active ». Des atomes de fer ou de cuivre, potentiellement actifs dans la fenêtre de potentiel utilisée, ont donc été substitués à l'aluminium ou au zinc à travers 3 différentes matrices : $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al$, $ZnAl_{3/4}Fe_{1/4}$ et $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al_{3/4}Fe_{1/4}$. Seule la matrice $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al$, intercalant un anion anthraquinone sulfonate ($Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al$ -AQS), présente une capacité plus importante que l'électrode de référence Zn_2Al -AQS (80 mAh.g^{-1} contre 61 mAh.g^{-1} pour la référence). Ceci est possiblement dû à un effet de transfert électronique faisant intervenir le couple redox Cu^{II}/Cu^I qui permet de faciliter les réactions électrochimiques de l'anthraquinone sulfonate piégée. Enfin, le composé Zn_2Al -AQS:carbone activé *via* la synthèse de l'HDL directement en présence de carbone pour faire un mélange intime a été étudiée. Le composite ainsi préparé présente des capacités équivalentes à une électrode mise en forme en mélangeant mécaniquement les deux composés. Toutefois, le chemin de percolation assuré par le carbone activé dans ces composites est suffisant et nous avons montré qu'un additif conducteur électronique (noir de carbone) dans l'électrode n'était pas nécessaire. La mise en forme d'électrodes composites Zn_2Al -AQS:Norit/PTFE permet donc de maximiser la capacité de celles-ci, en augmentant la proportion de matériau actif. Le résultat majeur de cette étude réside dans la démonstration expérimentale qu'il était possible d'intercaler des molécules électroactives dans des matrices HDL pour une utilisation dans un supercondensateur hybride. Des améliorations sont toutefois nécessaires afin d'optimiser les interactions entre les feuillets hydroxydes et les anions intercalés pour mieux ancrer ce dernier et assurer une durée de vie compatible avec les applications visées.

- Un composite constitué d'une matrice MOF de MIL-100(Al) encapsulant des anthraquinones disulfonates (MIL-100(Al):AQDS), de formule $Al_3O(OH)_{0,4}(H_2O)_2(btc)_2 \cdot AQDS_{0,3}$ (btc : benzene-1,3,5-tricarboxylate), a été synthétisé par voie hydrothermale. Malgré des capacités de premiers cycles bien en-dessous de la capacité théorique du matériau, des capacités allant jusqu'à 70 mAh.g^{-1} ont été enregistrées en réduction après 1000 cycles. Ces études préliminaires sur le composite MIL-100(Al):AQDS soulignent la possibilité d'utiliser des matrices MOF pour encapsuler, et donc piéger, des espèces électroactives.

Ainsi, les bi-matériaux synthétisés en utilisant le piégeage de molécules électroactives peuvent être considérés comme nouveaux matériaux pour des électrodes de supercondensateur hybride.

Toutefois, une attention particulière doit être portée sur les interactions entre la matrice hôte et la molécule électroactive. En effet, ces électrodes ne pourront être utilisées que si ces molécules sont ancrées de façon stable au cours du cyclage dans la matrice hôte.

Finalement, ces différentes stratégies et approches ont permis de vérifier que la stabilité en cyclage des réactions d'oxydoréductions impliquées dans le processus de stockage restait un élément critique pour l'utilisation de matériaux faradiques pour électrodes de supercondensateur hybride. Les électrodes matrice hôte/molécule électroactive piégée permettent de dissocier la matrice de la fonction électroactive et donc d'espérer des matériaux plus stables électrochimiquement. Les composites à base de matrices inorganiques type hydroxyde double lamellaire ou mixtes type *Metal Organic Frameworks* semblent prometteurs car ils permettent d'envisager une multitude de matrices HDL ou MOF possibles combinées à l'intercalation de nombreux anions électroactifs.

PERSPECTIVES

Les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse ouvrent donc la voie à un nouveau champ d'investigation pour des électrodes de systèmes hybrides. En effet, la chimie des hydroxydes doubles lamellaires ou des *Metal Organic Frameworks* permet d'envisager une multitude de combinaisons entre les cations métalliques des matrices et l'intercalation de molécules électroactives variées. De nombreuses et prometteuses perspectives sont donc envisageables pour le futur.

1. De nouvelles électrodes bi-matériaux à matrice inorganique hydroxyde double lamellaire

Tout d'abord, nous avons mis en évidence que le point faible des électrodes bi-matériaux faisant intervenir des matrices HDL était la stabilité en cyclage de celles-ci, et donc l'ancrage de l'anion électroactif. Des efforts restent donc à faire afin d'optimiser les interactions entre les feuillets hydroxydes et les anions intercalés pour assurer une durée de vie compatible avec les applications supercondensateur hybride. La principale stratégie utilisée dans la littérature pour améliorer le lien entre les feuillets et l'anion interlamellaire est celle du traitement thermique [1–5]. Par exemple, Fleutot *et al.* ont mis en évidence la possibilité d'accrocher de façon plus forte des anions 4-phénol sulfonates aux feuillets hydroxydes par traitement thermique [4,5]. Celui-ci permet d'enlever l'eau de l'espace interlamellaire ainsi que de déshydroxyler de façon partielle le feuillet inorganique. La contraction de l'espace interfeuillelet, liée au départ des molécules d'eau, facilite la création de liaisons hydrogènes plus fortes que précédemment et donc permet de lier fortement l'anion à la couche principale hydroxyde.

Ces interactions peuvent aussi être renforcées en utilisant d'autres molécules électroactives comportant des groupements carboxylates par exemple. L'intercalation d'anions électroactifs différents de l'antraquinone sulfonate pourrait également permettre d'augmenter la capacité du matériau ou bien de modifier le potentiel d'oxydoréduction. Ainsi, ce type d'électrode bi-matériaux peut également être envisagé pour être utilisé en électrodes positives. Par exemple, des ions iodures ou iodates déjà utilisés comme additif dans l'électrolyte pour augmenter la capacité d'électrodes à base de carbone activé [6], pourraient être intercalés dans des HDL. Un soin particulier doit être apporté pour s'assurer que la fonction électroactive iodure ou iodate fait bien partie d'une molécule avec des groupements fonctionnels type sulfonate ou carboxylate. De cette façon, il sera possible de s'assurer un ancrage plus durable.

Enfin, la matrice électroactive peut également être modifiée en changeant les différents cations métalliques la constituant et en faisant varier le ratio cations divalents sur cations trivalents. Par exemple, l'augmentation de la teneur en cuivre de la matrice $Zn_{3/2}Cu_{1/2}Al(OH)_6 \cdot A \cdot 2H_2O$ ($A=NO_3^-$, AQS^- , Cl^- , etc) permet d'envisager un transfert électronique dû au couple Cu^{II}/Cu^I plus important. Ces matériaux ont été synthétisés avec succès à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, montrant l'existence de la solution solide $(Zn_xCu_{1-x})_2Al(OH)_6 \cdot Cl \cdot 2H_2O$ dans tout le domaine de composition x et donc la faisabilité de cette solution.

2. De nouvelles électrodes bi-matériaux à matrice mixte *Metal Organic Frameworks*

Les études préliminaires sur le composite MIL-100(Al):AQDS, présentées dans ce manuscrit, ont souligné la possibilité d'utiliser d'autres matrices telles que les MOF pour encapsuler, et donc piéger, des espèces électroactives. La synthèse d'électrodes MOF/molécule électroactive performantes, impose la compréhension des mécanismes électrochimiques ainsi que des interactions au sein de la structure. Cela pourrait être fait par le biais d'une étude approfondie du matériau hybride MIL-100(Al):AQDS par des caractérisations *post-mortem* ou *in-situ* plus poussées. La spectroscopie infra-rouge pourrait, par exemple, nous renseigner sur la dégradation du ligand par le biais des bandes caractéristiques des carboxylates ou des radicaux carboxyliques. Les connaissances acquises avec cette étude pourraient ensuite être transposées à d'autres couples matrices/molécules électroactives. Le choix d'une structure MOF présentant un important volume poreux permettrait de maximiser le nombre de ces molécules électroactives par maille. Ceci, ajouté à la sélection d'une molécule électroactive échangeant un grand nombre d'électrons, conduirait à augmenter la capacité théorique de ces matériaux hybrides.

En ce qui concerne l'ancrage des molécules encapsulées dans les MOF, elle semble moins critique que celle des hydroxydes doubles lamellaires précédents, mais la bonne stabilité du MOF n'a pas été démontrée. De nombreuses stratégies sont possibles pour s'assurer que les molécules encapsulées ne sortent pas de la matrice MOF. Il est possible de citer la construction d'une structure *core-shell* dans laquelle le MOF encapsulant l'anion électroactif est entouré d'un autre MOF à plus petites fenêtres [7–9]. L'encombrement des fenêtres de la structure MOF par des molécules de grandes tailles coordonnées avec les cations métalliques est également possible [10]. Ces stratégies risquent toutefois de freiner la pénétration de l'électrolyte dans les structures, il y a alors un risque que le cyclage ne soit plus possible à fort courant.

Enfin, comme évoqué précédemment, le mélange mécanique de ces nouvelles électrodes composites avec du carbone activé, afin d'obtenir une électrode bi-matériaux est bien sûr envisageable. Il est aussi possible de réaliser des électrodes bi-matériaux en combinant le composite

MIL-100(Al):AQDS, par exemple, avec du carbone activé dans un « super composite ». Ce type de matériau a déjà été synthétisé pour d'autres applications avec des structures MOFs vides [11,12]. Rallapalli *et al.* incorporent ainsi du carbone activé dans le volume poreux non utilisé d'une structure MIL-101(Cr) $(\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ en ajoutant le carbone lors de la synthèse hydrothermale [12]. Cette même synthèse pourrait être envisagée avec le composite MIL-100(Al):AQDS afin de remplir les cages inoccupées et donc d'espérer une synergie entre le composite et le carbone activé. Une attention particulière devra être portée au pH et volumes impliqués lors de la synthèse afin d'obtenir la structure attendue.

Une multitude de paramètres peuvent donc être changés pour concevoir une électrode bi-matériaux performante pour des applications supercondensateur hybride. Un projet ANR impliquant l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et EDF R&D va d'ailleurs être déposé à l'automne 2018 afin de poursuivre cette étude de matériaux prometteurs.

Références – Conclusion générale & Perspectives

1. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions? *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 6905–6913, DOI:10.1021/ic025542r.
2. Wei, M.; Wang, J.; He, J.; Evans, D.G.; Duan, X. In situ FT-IR, in situ HT-XRD and TPDE study of thermal decomposition of sulfated β -cyclodextrin intercalated in layered double hydroxides *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *78*, 53–61, DOI:10.1016/j.micromeso.2004.09.016.
3. Ménétrier, M.; Han, K.S.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Vanadate-Inserted Layered Double Hydroxides: A ^{51}V NMR Investigation of the Grafting Process *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2441–2445, DOI:10.1021/ic9608861.
4. Fleutot, S.; Dieudonné, B.; Dupin, J.C.; Renaudin, G.; Martinez, H. Thermal behaviors and grafting process of LDH/benzene derivative hybrid systems *Thermochim. Acta* **2012**, *538*, 1–8, DOI:10.1016/j.tca.2012.02.029.
5. Fleutot, S.; Dupin, J.C.; Baraille, I.; Forano, C.; Renaudin, G.; Leroux, F.; Gonbeau, D.; Martinez, H. A new route for local probing of inner interactions within a layered double hydroxide/benzene derivative hybrid material *Phys. Chem. Chem. Phys* **2009**, *11*, 3554–3565, DOI:10.1039/b818730d.
6. Lota, G.; Frackowiak, E. Striking capacitance of carbon/iodide interface *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 87–90, DOI:10.1016/j.elecom.2008.10.026.
7. Yang, J.; Zhang, F.; Lu, H.; Hong, X.; Jiang, H.; Wu, Y.; Li, Y. Hollow Zn/Co ZIF Particles Derived from Core-Shell ZIF-67@ZIF-8 as Selective Catalyst for the Semi-Hydrogenation of Acetylene *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, *54*, 10889–10893, DOI:10.1002/anie.201504242.
8. Furukawa, S.; Hirai, K.; Nakagawa, K.; Takashima, Y.; Matsuda, R.; Tsuruoka, T.; Kondo, M.; Haruki, R.; Tanaka, D.; Sakamoto, H.; Shimomura, S.; Sakata, O.; Kitagawa, S. Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core-Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 1766–1770, DOI:10.1002/anie.200804836.
9. Koh, K.; Wong-Foy, A.G.; Matzger, A.J. MOF@MOF: microporous core-shell architectures *Chem. Commun.* **2009**, 6162, DOI:10.1039/b904526k.
10. Wang, H.; Xu, J.; Zhang, D.-S.; Chen, Q.; Wen, R.-M.; Chang, Z.; Bu, X.-H. Crystalline Capsules: Metal-Organic Frameworks Locked by Size-Matching Ligand Bolts *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, *54*, 5966–5970, DOI:10.1002/anie.201500468.
11. Shi, R.-H.; Zhang, Z.-R.; Fan, H.-L.; Zhen, T.; Shangguan, J.; Mi, J. Cu-based metal-organic framework/activated carbon composites for sulfur compounds removal *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *394*, 394–402, DOI:10.1016/j.apsusc.2016.10.071.
12. Somayajulu Rallapalli, P.B.; Raj, M.C.; Patil, D.V.; Prasanth, K.P.; Somani, R.S.; Bajaj, H.C. Activated carbon @ MIL-101(Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage *Int. J. Energ. Res.* **2013**, *37*, 746–753, DOI:10.1002/er.1933.

ANNEXE N°1 - Ni(OH)₂ : A BATTERY TYPE ELECTRODE FOR HYBRID SUPERCAPACITOR DEVICES

Anne-Lise Brisse^{a,b,c}, Philippe Stevens^{a,c}, Gwenaëlle Toussaint^{a,c}, Olivier Crosnier^{b,c} and Thierry Brousse^{b,c,*}

^a EDF R&D, Department Electric Equipment Laboratory (LME), Avenue des Renardières, 77818 Morêt-sur-Loing Cedex, France.

^b Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, UMR CNRS 6502, 2 rue de la Houssinière BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS no. 3459, France.

* Correspondence: thierry.brousse@univ-nantes.fr

Received: 1 June 2018; Accepted: 6 July 2018; Published: 10 July 2018

Abstract: Nanocomposites of Ni(OH)₂ or NiO have successfully been used in electrodes in the last five years, but they have been falsely presented as pseudocapacitive electrodes for electrochemical capacitors and hybrid devices. Indeed, these nickel oxide or hydroxide electrodes are pure battery type electrodes which store charges through Faradaic processes as can be shown by cyclic voltammograms or constant current galvanostatic charge/discharge plots. Despite this misunderstanding, such electrodes can be of interest as positive electrodes in hybrid supercapacitors operating under KOH electrolyte, together with an activated carbon negative electrode. This study indicates the requirements for the implementation of Ni(OH)₂ based electrodes in hybrid designs and the improvements that are necessary in order to increase the energy and power densities of such devices. Mass loading is the key parameter which must be above 10 mg cm⁻² to correctly evaluate the performance of Ni(OH)₂ or NiO based nanocomposite electrodes and provide gravimetric capacity values. With such loadings, rate capability, capacity, cycling ability, energy and power densities can be accurately evaluated. Among the 80 papers analyzed in this study, there are indications that such nanocomposite electrode can successfully improve the performance of standard Ni(OH)₂ (+)//6M KOH//activated carbon (-) hybrid supercapacitor.

Keywords: electrochemical capacitors, nickel hydroxide, nickel oxide, hybrid device.

1. Introduction

The development of clean and sustainable energies is accompanied by a growing need for electrical energy storage devices. This is the reason why batteries and electrochemical capacitors are so widely investigated by the scientific community. However, alone, neither of these devices can fulfill by themselves the requirements for power and energy densities required by some applications. The concept of hybrid supercapacitors has therefore been proposed. A hybrid supercapacitors combines a capacitive electrode and a faradaic electrode operating in either aqueous [1] or organic based

electrolytes [2]. Driven by the concern for increased safety, aqueous based hybrid supercapacitors have attracted much interest over the last two decades. Towards the end of the 90's, most of the studies have focused on hybrid aqueous devices combining a capacitive negative electrode (typically activated carbon) and a faradaic positive electrode ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2 ,...) [3]. Indeed, the use of a battery-type electrode as the positive electrode enables in some cases higher cell voltages compared to standard symmetric carbon//carbon EDLC operated in acidic or alkaline media. The maximum cell voltage is determined by the electrochemical window stability of the electrolyte, which for aqueous electrolytes is limited by the oxygen or hydrogen evolution reaction. Some battery type positive electrodes exhibit high oxygen evolution overpotentials, which enables the electrode to operate above its thermodynamic potential limit. This resulting increase in cell voltage boosts the specific performance of the hybrid cell. In addition, the cell voltage increase is accompanied by an increase in specific capacity of the hybrid device. The explanation for this last phenomenon is due to the narrow electrochemical window in which the faradaic electrode is operated. The limited potential window of operation of the positive electrode enables the activated carbon negative electrode to be operated in a much larger potential window compared to a symmetrical EDLC design in the same electrolyte. Since the capacitance (C in F g^{-1}) of the carbon electrode is the same as in a standard EDLC and since the potential window is increased (ΔU in V), the resulting capacity (Q in C.g^{-1}) is concomitantly increased [1, 4, 5] thanks to the well-known equation:

$$Q = C \times \Delta U \quad (\text{Equation A1.1})$$

Moreover, since the specific capacity of the battery-type electrode material is much higher than that of the capacitive one, the amount of active material required for the positive electrode is less than that required in a symmetrical design. To fully understand the mechanisms taking place in such devices, some electrochemical concepts should first be detailed:

- 1. Capacitive storage** implies an electrostatic surface reaction *via* the capacitive adsorption of ions in the electrochemical double layer. Indeed, when a potential is applied at the electrode surface the charge accumulated in the solid is compensated by an electrolyte ions adsorption. The amount of charge depends of the applied potential and the stored energy varies linearly as a function of the potential. In this configuration the ability to store energy is characterized by its capacitance and expressed in Farads, *i.e.* C.V^{-1} (**Eq. A1.1**), or F . It must be pointed out that the value of the capacitance must remain constant all over the given potential window for real capacitive storage. The capacitance unit can be used to easily compare various capacitors but such value always needs to be accompanied with the corresponding cell voltage in which the capacitor can be safely operated [6]. The same goes for a single electrode: the capacitance value measured in a three

electrode cell needs to be quoted with the safe potential window in which the electrode can be safely used to store charges.

- 2. Faradaic charge storage** involves redox processes which imply an electronic transfer between the electrode and the electrolyte ions, thus leading to a change of oxidation state within the bulk of the electrode. The stored energy occurs at a quasi-constant potential and the charge stored depends of the quantity of electron exchanged during the reaction. In this configuration the stored charge (Q) is known as capacity and expressed in $C\ g^{-1}$ or most commonly in $mAh\ g^{-1}$ in order to compare various types of batteries (**Eq. A2.2**).

$$Q [C. g^{-1}] = \frac{n \times F [C.mol^{-1}]}{M [g.mol^{-1}]} \quad (\text{Equation A1.2})$$

where n is the number of exchanged electron, F the Faraday constant and M the molar mass of the reactant specie.

- 3.** Pseudocapacitive electrodes, such as those made of RuO_2 or MnO_2 , store energy *via* fast redox processes limited to the electrode surface [7,8] but they have the same electrochemical signature than that of a capacitive electrode, *i.e.*, exhibiting a linear dependence of the charge stored with voltage within the potential window range. Thus a constant capacitance value is often provided to compare pseudocapacitive materials.

Many authors are claiming pseudocapacitive properties for a large range of materials that are commonly known as battery type electrodes, some of which have been studied for over more than 4 decades. This is especially true for $Ni(OH)_2$ [9,10] which has been commercially used for many years as the positive electrode in Nickel-Zinc batteries, Nickel-Cadmium batteries, and Nickel-Metal Hydrides batteries for examples. The confusion lies in the fact that due to the nanostructure or the nanocomposite structure of recently synthesized $Ni(OH)_2$ based electrodes, they can be operated with much higher cycling rates than conventional $Ni(OH)_2$ electrodes. However, even at such fast cycling rates a faradaic behavior of the electrode is observed and it is virtually impossible to calculate a constant value that can be assimilated to a capacitance for such electrode. Unfortunately, there are a large number of reports in the literature for which such a calculation is still performed and a capacitance (in F) is given instead of the capacity (in mAh) of the electrode which is the right parameter to be used [6,11].

This assumption can be clearly illustrated by **Fig.A1.1** which shows the typical cyclic voltammogram (CV) of a $Ni(OH)_2$ electrode in alkaline electrolyte. Integrating the oxidative sweep of the CV from 0.00 to 0.25 V vs Hg/HgO leads to capacity that is negligible (almost $0\ C.g^{-1}$), which obviously translates to a capacitance of $0\ F.g^{-1}$ if one tries to make the calculation. If the same

calculation is done in a different potential window (0.45 to 0.60 V vs Hg/HgO), the capacity is close to 40 C.g⁻¹ but also a capacitance of 240 F.g⁻¹ can be calculated by misguided authors. These calculations clearly show that the calculated "capacitance" for the Ni(OH)₂ electrode is definitely not constant over the whole potential window. Consequently, Ni(OH)₂ electrodes cannot be considered as pseudocapacitive, and their performance must only be expressed as the charge stored, i.e. the capacity (C.g⁻¹ or mAh.g⁻¹). It can be noted that such electrodes can be integrated in a hybrid devices using Ni(OH)₂ as the positive faradaic electrode and activated carbon as the negative capacitive electrode. The resulting signature of such a hybrid device is "capacitive-like" and a constant capacitance can usually be calculated for such device, but again this has nothing to do with a "pseudocapacitive behavior" which is an electrochemical concept only valid for a single electrode, and not for two terminal devices for which only electrical parameters can be associated. The possible origin of the confusion is suspected to come from this confusion between the electrochemical behavior of a single electrode and the electrical signature of a hybrid cell [11].

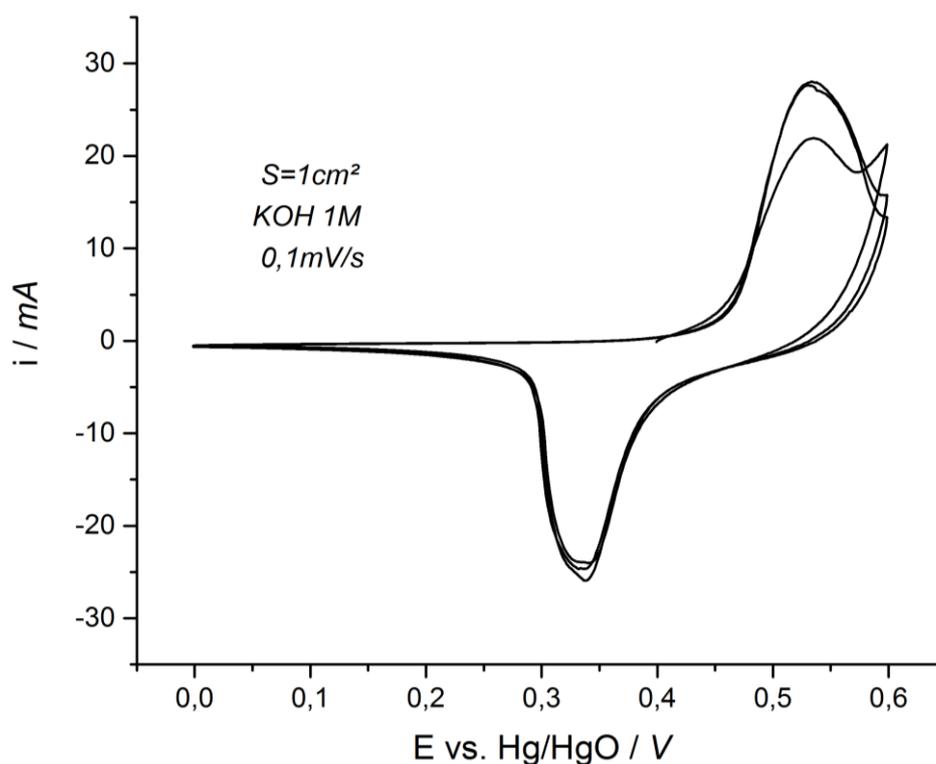


Figure A1.1: Typical representation of cyclic voltammogram of a pure Ni(OH)₂ electrode at a scan rate of 0,1 mV.s⁻¹ in 1M KOH electrolyte.

However, despite this misleading interpretation of Ni(OH)₂ electrochemical behavior reported in the literature, the nanocomposites involving this material can be of interest when used in a hybrid supercapacitor design. The motivation of this study is to collect and compare the true performance of different Ni(OH)₂ based electrodes for their use as a positive electrode in hybrid supercapacitors. The requirements for implementation of such electrodes in a hybrid design will be clearly listed as well as

the improvements that are necessary in order to increase the energy and power densities of Ni(OH)₂ based hybrid devices.

2. Methods

In this current paper, 80 scientific papers describing new Ni(OH)₂ or NiO based electrodes for supercapacitor [12–92] have been analysed. The most significant papers were selected from different high impact factor journals.

In order to make a review of the different performance that nanoarchitected Ni(OH)₂ or NiO based electrodes can bring to hybrid supercapacitors, all the misleading capacitance data were back-treated to express the capacity in coulombs per gram of active material. The capacity can be calculated from the galvanostatic discharge curves as described in **Equation A1.3**:

$$Q_{galvanostatic\ discharge} = \int I dt \quad (\text{Equation A1.3})$$

where Q is the charge stored (expressed in C.g⁻¹), I the discharge current (A g⁻¹) and t the discharge time (in second).

Alternatively, the capacity can also be calculated from cyclic voltammetry when no galvanostatic measurements were made. For this purpose the capacity is calculated by integration of the area under the CV curve (**Eq. A1.4**),

$$Q_{cyclic\ voltammetry} = \frac{\int IdV}{mv} \quad (\text{Equation A1.4})$$

where Q is the charge stored (expressed in coulombs per gram), I the current on discharge (A per gram), V the potential (V), v the scan rate (V.s⁻¹) and m the mass of active material (g).

Appropriate care was taken to make sure that the calculated capacities are expressed in coulombs per gram of active material and not per grams of composite nor electrode.

3. Results and discussion

In the selected studies, half of the papers deal with the use of Ni(OH)₂ and half of the papers are using NiO as the faradaic material. They are mainly carbon/Ni(OH)₂ or carbon/NiO composites with various added carbon sources: nanotubes, porous carbon, graphene, graphene oxide (reduced or not), carbon cloth or activated carbon. Only 3 papers are not referring to a carbon based material, mainly when the Ni component is nickel oxide. Concerning the electrode composition, nickel (foam, grid or foil) was the predominant current collector used (60% of the studied papers). As usual in the supercapacitor electrode preparation, the active nanocomposite material was most often mixed with carbon black and a binder, to form a rolled-pasted electrode or a slurry. It can be noted that this questions the use and the role of carbon in the preparation of the nanocomposite since carbon black

is added to the electrode formulation anyway. Thus, the use of carbon additives to promote the electronic conductivity and concomitantly the power density of nanocomposite electrodes must be evaluated without using any other conductive additive in the electrode formulations. For one third of the selected papers the composite compound was used as prepared as a working electrode. For these electrodes, the composite was directly synthesized onto a nickel substrate, and they do not contain any binder nor conductive additives.

Capacities, calculated from galvanostatic discharge or cyclic voltammetry, were compared to the theoretical capacity of pure $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (1041 C g^{-1}) or NiO (1292 C g^{-1}) to express a relative capacity in % of the theoretical capacity (**Eq. A1.5**).

$$Q_{relative} = Q_{electrode} / Q_{theoretical} \times 100 \quad (\text{Equation A1.5})$$

Of the 80 electrode materials studied: 51 exhibit relative capacities below 50%, 16 between 50 and 100%, and 7 above 100% (**Fig. A1.2**). For 6 papers it was not possible to re-express the capacity in coulombs per gram of active material due to the lack of information either on the electrode composition, or on the mass loading (which should have been expressed in mg cm^{-2}), on the electrode area, etc ... These first observations are good indications that whatever the nanoarchitectures of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ based faradaic electrodes, only a few of them have a capacity close to theoretical at fast cycling rates.

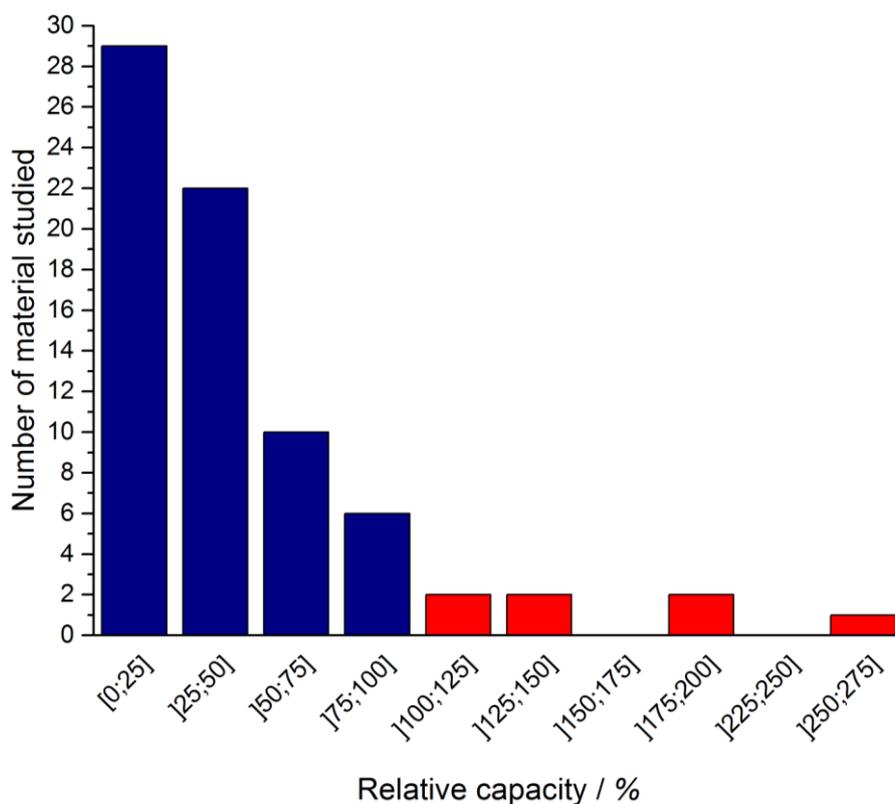


Figure A1.2: Relative capacity distribution upon the 80 electrode materials studied.

3.1. Literature findings

In order to compare the electrode performance reported in the literature for Ni(OH)₂ based electrodes, we used a Ni(OH)₂ sintered commercial battery electrode as a standard. To allow a fair comparison, all the capacities were related to the active material loading in the electrode. Indeed the active material weight accounts for about 33% of the total mass of the packaged commercial device, dividing by a factor of 3 is frequently used to extrapolate the energy density or power of the device from the performance of the material. Then, as explained by Gogotsi and Simon, the performance of a full system can be estimated only if the active material electrode is shaped in similar conditions to commercial electrode (100 to 200 μm thin and a loading above 10 mg.cm⁻²) [93]. When a 10 times thinner electrode is used for example, the gravimetric energy density will be reduced by three- to fourfold (from 5 down to 1,5 Wh.kg⁻¹ based on cell weight), with only a slight increase in power density. Therefore, in order to fully compare the performance of different electrodes, their mass loading is a key parameter. Unfortunately, only 53% of the papers analyzed in this study indicate such loading (42 papers). The median of expressed loading is about 2 mg.cm⁻², the minimum is 0,008 mg.cm⁻² and the maximum 12 mg.cm⁻². Therefore only in a few cases can an extrapolation to cell performance be performed based on the reported mass loadings. Unfortunately, most of the papers still calculate energy and power densities despite inappropriate mass loadings and as a consequence the "outstanding" reported values are far beyond the reality which is obviously misleading for the readers.

The different electrodes studied showing their relative capacities, their discharge time and their loading (in mg.cm⁻²) are compared **Figure A1.3**. The maximum discharge times extracted from literature data were intentionally limited to 1000 seconds (17 minutes), because such electrodes need to be fast enough to be suitable for hybrid device applications (**Fig. A1.3a**). Each bar has a color which refers to their relative capacity: below 50% of relative capacity (blue), between 50 and 100% (green) and above 100% (red). Obviously, there should not be any point above 100%, since this will mean that more than one electron is involved into the oxidation of Ni²⁺ to Ni³⁺. A capacity above 100%, i.e. higher than the theoretical capacity of NiO or Ni(OH)₂, probably means that side reactions are occurring. However, the capacities related to such side reactions are not removed when reporting the electrode capacity related to wt. % of NiO or Ni(OH)₂ which leads to an over-estimation of the capacity of the electroactive nickel compound. Alternatively, a capacity above 100% can be assigned to the inaccuracy in determining the active electrode mass. Interestingly, the four red bars are obtained with relative high mass loadings which suggests that for these electrodes, the overcapacity probably comes from side reactions. One typical example of side reaction is the oxidation of the nickel current collector when a too large surface of this collector is exposed to the electrolyte. Oxidation of the carbon matrix can also provides such extra-capacity, or simply the extra capacity due to capacitive or faradaic charge

storage of carbon additives which is not removed from the calculation by the authors when calculating $C.g^{-1}$ of NiO or Ni(OH)₂.

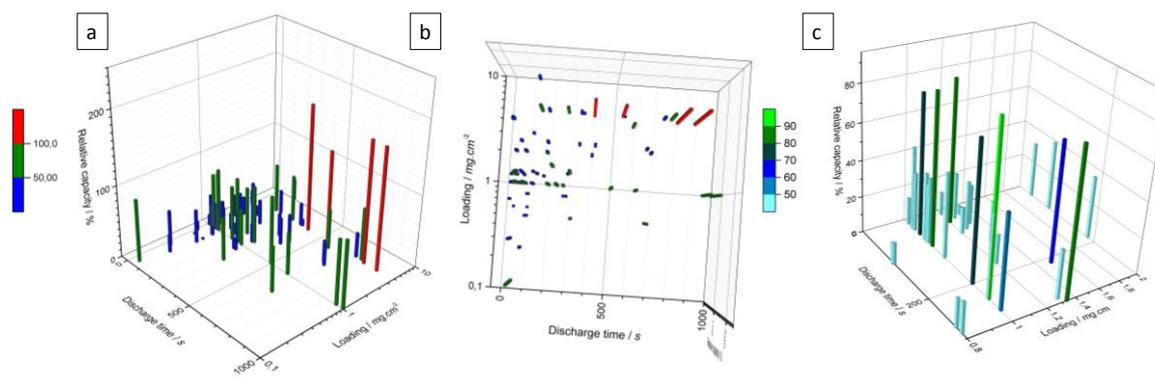


Figure A1.3: (A) 3D histogram of the performance of 42 different materials, showing their relative capacities, their discharge time and their loading (B) Repartition of these materials in a 2D base with discharge time in abscissa and the loading in ordinate (C) Zoom at $1mg.cm^{-2}$ loading.

It can be seen in **Figure A1.3b** that most of the points are centered on $1mg.cm^{-2}$ which is a low loading to reasonably express gravimetric values for capacity and further for energy and power densities as previously mentioned. Moreover, most of the electrodes have been operated with a discharge time of 300 seconds or less, which seems a reasonable timescale for hybrid devices. However, the majority of these electrodes have a relative capacity of less than 50% of theoretical. Such a drop in relative capacity occurs concomitantly with a decrease in the mass loading which enables faster cycling rates (lower discharge time) but at the expense of the capacity. Those who manage to keep a high capacity at low discharge time (**Fig. A1.3b**) have composite electrodes containing nano-sized Ni(OH)₂ and carbon (graphene - oxidized or not- and/or carbon nanotubes) [12–15]. It appears that the good electronic conductivity of carbon along with the nanometric size of the Ni(OH)₂ particles synergistically enhance the rate of faradaic storage. It appears that, facile electron transport and accessibility of the Ni(OH)₂ particles enables the composite material to cycle at high scan rates without losing too much energy.

Fig. A1.3c also clearly shows that a significant number of electrodes exhibit a relative capacity above 20%. Indeed 20% of the theoretical capacity of Ni(OH)₂ or NiO corresponds to about $200C.g^{-1}$ which is a relatively high capacity for an activated carbon electrode in concentrated KOH electrolyte [94], and this at discharge times below 300s. The observations depicted from **Fig. A1.3c** clearly shows the interest of synthesizing a composite material combining carbon and Ni(OH)₂ or NiO. These observations were confirmed in our laboratory as shown in **Figure A1.4**. Our own electrode material is made of carbon black and Ni(OH)₂ synthesized by co-precipitation (details in SI). The solid line plots correspond to the commercial Ni(OH)₂ sintered electrode whilst the dashed line are used for our Ni(OH)₂:carbon black composite. The voltammograms do not show as well defined oxidation peaks as those shown in **Figure A1.1**, thus suggesting that for scan rates higher than $0.1 mV.s^{-1}$ the electronic

conductivity of the pure Ni(OH)_2 is not sufficient to reveal fast oxidation reactions. However the composite electrode displays higher capacities than the commercial electrode (pure Ni(OH)_2) for all the scan rate from 1 to $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. For example at $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ the Ni(OH)_2 sintered electrode capacity is $223 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ (22% of the theoretical capacity) whereas the Ni(OH)_2 :carbon black composite electrode capacity is $620 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ (59% of the theoretical capacity).

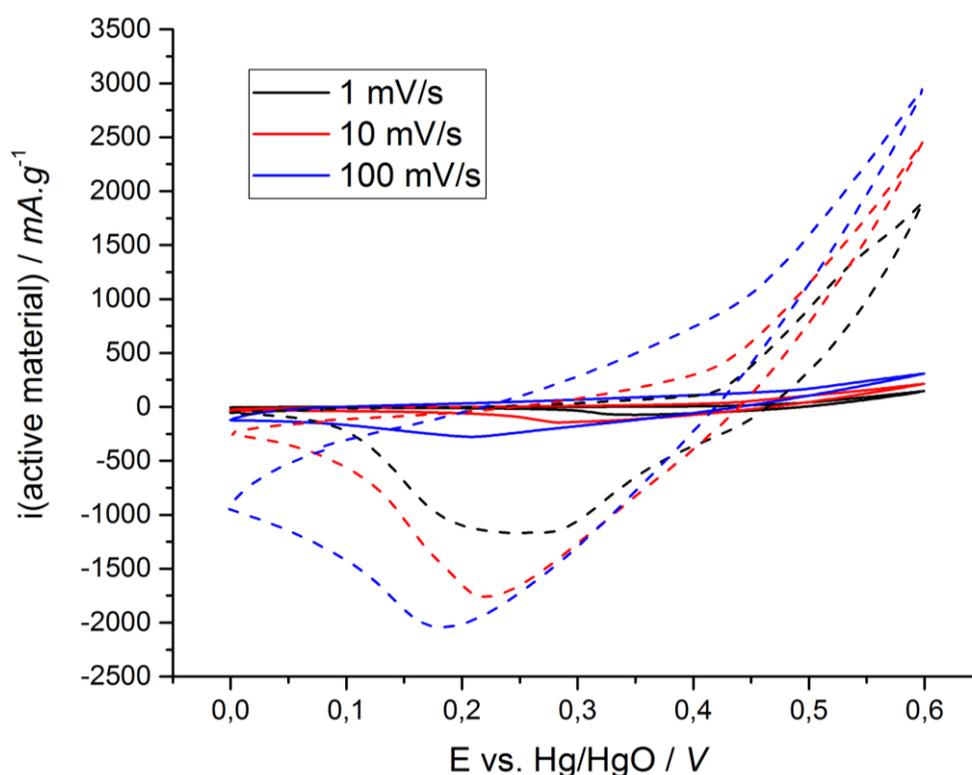


Figure A1.4: Cyclic voltammograms of Ni(OH)_2 sintered electrode (straight line) and Ni(OH)_2 :carbon black composite electrode (dash line) in 1M KOH electrolyte at 1, 10 and $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Composite materials enable better electronic conductivity, as the carbon content plays the role of “superhighway” for electron released/consumed during the oxidation/reduction reaction. Thereby our composite material exhibits a capacity of $13 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ due to the redox processes at scan rate as high as $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, corresponding to a full discharge in 6 seconds. It can be noted that the performance of our own nanocomposite electrode is in good agreement with the data we analyzed from the literature. Our own electrode was loaded to $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ compared to the $25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ loading of the commercial electrode. At $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (i.e. 600s of discharge time) scan rate, our results were in good agreement compared to those found in the literature for this loading ($620 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$, 59% of the theoretical capacity).

All these results demonstrate that there might be some interest in nanocomposite Ni(OH)_2 based electrodes as a positive electrode in hybrid supercapacitors, keeping in mind that the mass loading rarely exceeds a few $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ for electrodes that keep a reasonable capacity at fast discharge rates. Moreover, we only report in **Fig. A1.3** the capacity of the active material, either Ni(OH)_2 or NiO . The loading of active material in the nanocomposite electrodes we analyzed rarely exceeded 50 % of the

total electrode mass. Therefore, a capacity of 50% of theoretical obtained for a reasonable mass loading (5-8 mg cm⁻²), translates in an electrode capacity close to 275 C g⁻¹, i.e. 50% × 50% × Q_{th} (Q_{th} = 1041 C g⁻¹ for Ni(OH)₂ or 1292 C g⁻¹ for NiO). These high electrode capacities can be obtained at discharge times below 300s. Such a performance cannot be achieved with the standard commercial electrode, thus indicating that nanocomposite Ni(OH)₂ based electrodes can probably be implemented as a positive electrode in hybrid supercapacitors, but a consistent mass loading over 10 mg cm⁻² must be achieved. This can be a very practical goal for researchers working in that field.

However, the capacity and rate capability are not the only important parameters for Ni(OH)₂ or NiO based electrodes, high cycling stability must also be achieved.

3.2. Cycling ability of Ni(OH)₂ based electrodes

Assuming a daily cycle and a 20 year cycle life translates into at least 7500 cycles. More power demanding applications can probably ask for 10 times more cycles. The cyclability of the different nanocomposite electrode materials is therefore another key parameter that was reviewed. For 75% of the papers we analyzed the authors studied the cyclability of their electrodes, for the remaining 25% it was just not studied at all or studied through a full device with a design that is often questionable from the point of view of the mass balance of each electrode but also from the choice of operating cell voltage, the choice of the negative electrode, and the testing parameters. Only the cycling performance of single Ni(OH)₂ or NiO based electrodes in half cell configuration are therefore reported here. The number of cycles was different from one paper to another, with a range from 500 [57] to 30 000 cycles [70], but most of the reported cycle numbers ranged from 1000 to 2000 cycles. The comparison of these different electrode materials performance was difficult because authors have chosen very disparate current density (from 1 to 28,6 A.g⁻¹). In a few studies, the cycling performance was evaluated using cyclic voltammetry experiments with scan rates between 50 and 100 mV.s⁻¹. Galvanostatic cycling tests were performed at 1 A.g⁻¹ [30,37,54,60,82], 5 A.g⁻¹ [44,49,67,89] and 10 A.g⁻¹ [14,16,17], as they were the most recurring values of current density. We have chosen to report the results for 10 A.g⁻¹ current density in **Figure A1.5**, which shows the relative capacity (% of theoretical capacity as previously detailed) as a function of the number of cycles. Indeed, capacities for the other current densities were not of interest as they were below 40% of the theoretical capacity. Relative capacities for these cycling tests were calculated based on the potential range used for the cyclic voltammetry tests.

Different cycling stabilities were observed among the materials studied, but it could be seen that for materials which display high relative capacities, this capacity remains relatively stable even over 2000 cycles (**Fig. A1.5**). It is noteworthy that the discharge time for these cycling performance tests ranges between 40 and 70 seconds, which is compatible with hybrid supercapacitor applications.

However, longer cycling tests need to be performed in order to validate the value of nanocomposite Ni(OH)₂ or NiO based electrodes in hybrid devices. Once again, we suggest that a reasonable mass loading must be used (above 10 mg cm⁻²), and the ability to do over 10000 cycles for a single electrode and full devices using activated carbon as negative electrode must also be investigated. Today, the cycling ability of nanocomposite positive electrode is not clearly established.

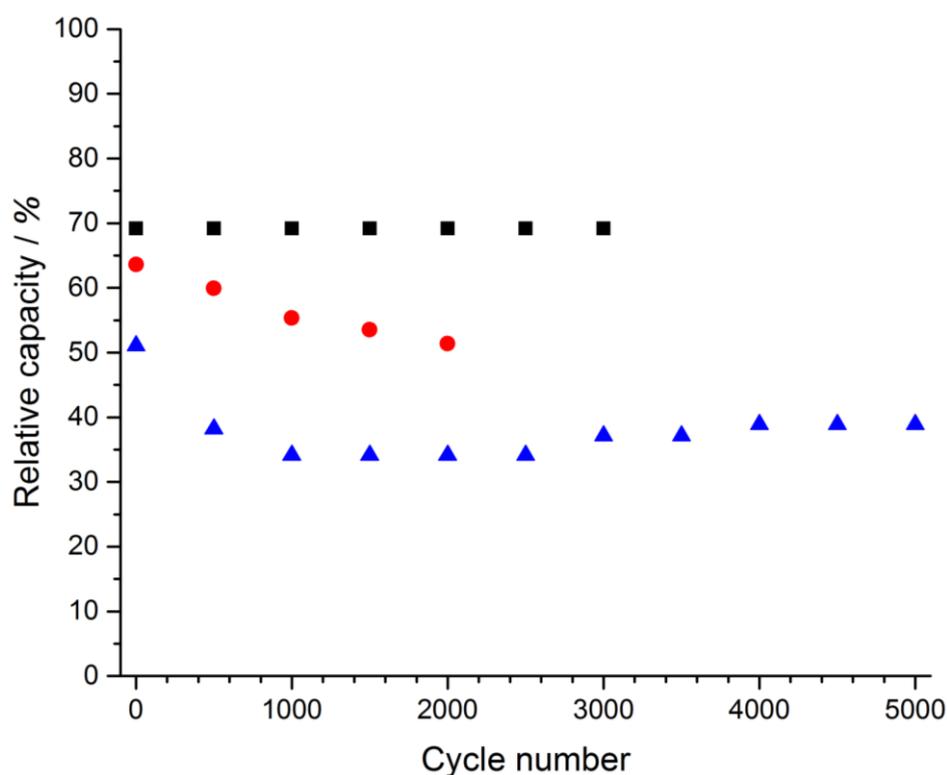


Figure A1.5: Evolution of 3 different composite electrodes relative capacity vs cycle number cycled at 10 A.g⁻¹ rate [14,16,17].

4. Conclusions

Nanocomposite Ni(OH)₂ or NiO based electrodes can be interesting positive faradaic electrode materials for aqueous hybrid devices. It is important to keep in mind that nickel hydroxide will remain a battery-type electrode, and not a pseudocapacitive material. Capacities (and not capacitances) therefore need to be expressed in C.g⁻¹ or mAh.g⁻¹. Indeed C.g⁻¹ or mAh.g⁻¹ is more appropriate to compare battery-type materials, but also for supercapacitor-type materials when they contain bi-material composite electrodes having some element of faradaic storage mechanisms [95]. This study points out the strengths and drawbacks of nanocomposite Ni(OH)₂ or NiO based electrodes reported in the literature. Only a few reported electrodes effectively meet the requirements for implementation as positive faradaic electrode in hybrid supercapacitors. Firstly, the preparation routes are often more complex than standard Ni(OH)₂ battery types electrodes unlike what most of the authors are claiming. Secondly, only few studies are using reasonable mass loadings (≥ 10 mg cm⁻²) which are necessary to validate the gravimetric values reported for capacity, energy and power densities. There is a need to

investigate electrodes with reasonable loadings, especially with regards to the capacity and the rate capability that can be achieved in a real life hybrid device. Thirdly, the cyclability is also a key parameter for Ni(OH)₂ or NiO based electrodes for supercapacitors application, and high cycling stability (≥ 7000 cycles) must be demonstrated depending upon the targeted application. Again, a sufficient mass loading must be used for these studies. Moreover, this parameter has to be evaluated not only for a single electrode but also when implemented in an optimized full devices. Finally, the performance of hybrid devices using such electrodes must be investigated in reasonable size designs involving at least a few cm² electrodes. Today's literature data indicates that nanocomposite Ni(OH)₂ or NiO based electrodes could fulfill the above mentioned requirements but there is still no clear study corroborating this assumption. These three prerequisite should serve as a guideline for future investigations of future nanocomposite electrodes design to be used as faradaic electrode of hybrid supercapacitors.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/xxx/s1, Ni(OH)₂:carbon black synthesis and characterization details.

Author Contributions: Data collecting and analysis, A-L. Brisse; Writing-Original Draft Preparation, A-L. Brisse & T. Brousse.; Writing-Review & Editing, P. Stevens, G. Toussaint & O. Crosnier.

Funding: French ANRT for supporting the PhD grant (n°2015/0709) of A-L Brisse.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Le Comte, A.; Brousse, T.; Bélanger, D. New generation of hybrid carbon/Ni(OH)₂ electrochemical capacitor using functionalized carbon electrode *J Power Sources* **2016**, *326*, 702–710, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.03.065.
2. Amatucci, G.G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell *J Electrochem Soc* **2001**, *148*, A930, DOI:10.1149/1.1383553.
3. Long, J.W.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M.B.; Crosnier, O. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes *MRS Bull* **2011**, *36*, 513–522, DOI:10.1557/mrs.2011.137.
4. Pell, W.G.; Conway, B.E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes *J Power Sources* **2004**, *136*, 334–345, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.03.021.
5. Zheng, J.P. The Limitations of Energy Density of Battery/Double-Layer Capacitor Asymmetric Cells *J Electrochem Soc* **2003**, *150*, A484–A492, DOI:10.1149/1.1559067.
6. Balducci, A.; Belanger, D.; Brousse, T.; Long, J.W.; Sugimoto, W. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices *J Electrochem Soc* **2017**, *164*, A1487–A1488, DOI:10.1149/2.0851707jes.
7. Lee, H.Y.; Goodenough, J.B. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte *J Solid State Chem* **1999**, *144*, 220–223, DOI:10.1006/jssc.1998.8128.

8. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors *J Electrochem Soc* **2006**, *153*, A2171-A2181, DOI:10.1149/1.2352197.
9. Tessier, C.; Haumesser, P.H.; Bernard, P.; Delmas, C. The Structure of Ni(OH)₂: From the Ideal Material to the Electrochemically Active One *J Electrochem Soc* **1999**, *146*, 2059-2061, DOI:10.1149/1.1391892.
10. Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent, J.F.; Figlarz, M.; Fievet, F.; Delmas, C.; Braconnier, J.J. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxydes and oxy-hydroxides *J Electrochem Soc* **1982**, *8*, 229–255, DOI:10.1016/0378-7753(82)80057-8.
11. Brousse, T.; Belanger, D.; Long, J.W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J Electrochem Soc* **2015**, *162*, A5185–A5189, DOI:10.1149/2.0201505jes.
12. Yi, H.; Wang, H.; Jing, Y.; Peng, T.; Wang, Y.; Guo, J.; He, Q.; Guo, Z.; Wang, X. Advanced asymmetric supercapacitors based on CNT@Ni(OH)₂ core–shell composites and 3D graphene networks *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 19545–19555, DOI:10.1039/C5TA06174A.
13. Bag, S.; Raj, C.R. Layered inorganic–organic hybrid material based on reduced graphene oxide and α-Ni(OH)₂ for high performance supercapacitor electrodes *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 17848–17856, DOI:10.1039/C4TA02937B.
14. Fang, D.-L.; Chen, Z.-D.; Liu, X.; Wu, Z.-F.; Zheng, C.-H. Homogeneous growth of nano-sized β-Ni(OH)₂ on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors *Electrochim Acta* **2012**, *81*, 321–329, DOI:10.1016/j.electacta.2012.07.047.
15. Wang, H.; Casalongue, H.S.; Liang, Y.; Dai, H. Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 7472–7477, DOI:10.1021/ja102267j.
16. Chen, Y.; Zhang, Z.; Sui, Z.; Liu, Z.; Zhou, J.; Zhou, X. Ni(OH)₂ nanowires/graphite foam composite as an advanced supercapacitor electrode with improved cycle performance *Int J Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 12136–12145, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.05.104.
17. Cai, G.; Wang, X.; Cui, M.; Darmawan, P.; Wang, J.; Eh, A.L.-S.; Lee, P.S. Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles *Nano Energy* **2015**, *12*, 258–267, DOI:10.1016/j.nanoen.2014.12.031.
18. Wang, Y.; Yu, L.; Xia, Y. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon *J Electrochem Soc* **2006**, *153*, A743-A748, DOI:10.1149/1.2171833.
19. Lin, P.; She, Q.; Hong, B.; Liu, X.; Shi, Y.; Shi, Z.; Zheng, M.; Dong, Q. The Nickel Oxide/CNT Composites with High Capacitance for Supercapacitor *J Electrochem Soc* **2010**, *157*, A818-A823, DOI:10.1149/1.3425624.
20. Yeager, M.P.; Su, D.; Marinkovic, N.S.; Teng, X. Pseudocapacitive NiO Fine Nanoparticles for Supercapacitor Reactions *J Electrochem Soc* **2012**, *159*, A1598–A1603, DOI:10.1149/2.025210jes.
21. Bu, Y.; Wang, S.; Jin, H.; Zhang, W.; Lin, J.; Wang, J. Synthesis of Porous NiO/Reduced Graphene Oxide Composites for Supercapacitors *J Electrochem Soc* **2012**, *159*, A990–A994, DOI:10.1149/2.036207jes.
22. Wang, Y.; Zhou, D.; Zhao, D.; Hou, M.; Wang, C.; Xia, Y. High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Graphene-Supported Ni(OH)₂-Nanowires and Ordered Mesoporous Carbon CMK-5 *J Electrochem Soc* **2012**, *160*, A98–A104, DOI:10.1149/2.012302jes.
23. Li, H.B.; Yu, M.H.; Wang, F.X.; Liu, P.; Liang, Y.; Xiao, J.; Wang, C.X.; Tong, Y.X.; Yang, G.W. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials *Nat Comm* **2013**, *4*, 1894-1901, DOI:10.1038/ncomms2932.
24. Salunkhe, R.R.; Lin, J.; Malgras, V.; Dou, S.X.; Kim, J.H.; Yamauchi, Y. Large-scale synthesis of coaxial carbon nanotube/Ni(OH)₂ composites for asymmetric supercapacitor application *Nano Energy* **2015**, *11*, 211–218, DOI:10.1016/j.nanoen.2014.09.030.

25. Tang, Z.; Tang, C.; Gong, H. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Electrodes *Adv Funct Mater* **2012**, *22*, 1272–1278, DOI:10.1002/adfm.201102796.
26. Dubal, D.P.; Gund, G.S.; Lokhande, C.D.; Holze, R. Decoration of Spongelike Ni(OH)₂ Nanoparticles onto MWCNTs Using an Easily Manipulated Chemical Protocol for Supercapacitors *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 2446–2454, DOI:10.1021/am3026486.
27. Xu, Y.; Huang, X.; Lin, Z.; Zhong, X.; Huang, Y.; Duan, X. One-step strategy to graphene/Ni(OH)₂ composite hydrogels as advanced three-dimensional supercapacitor electrode materials *Nano Research* **2013**, *6*, 65–76, DOI:10.1007/s12274-012-0284-4.
28. Yan, J.; Fan, Z.; Sun, W.; Ning, G.; Wei, T.; Zhang, Q.; Zhang, R.; Zhi, L.; Wei, F. Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density *Adv Funct Mater* **2012**, *22*, 2632–2641, DOI:10.1002/adfm.201102839.
29. Lu, Q.; Lattanzi, M.W.; Chen, Y.; Kou, X.; Li, W.; Fan, X.; Unruh, K.M.; Chen, J.G.; Xiao, J.Q. Supercapacitor Electrodes with High-Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites *Angew Chem Int Edit* **2011**, *50*, 6847–6850, DOI:10.1002/anie.201101083.
30. Xia, X.; Tu, J.; Wang, X.; Gu, C.; Zhao, X. Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material *J Mater. Chem.* **2011**, *21*, 671–679, DOI:10.1039/C0JM02784G.
31. Yuan, C.; Zhang, X.; Su, L.; Gao, B.; Shen, L. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors *J Mater Chem* **2009**, *19*, 5772, DOI:10.1039/b902221j.
32. Liang, K.; Tang, X.; Hu, W. High-performance three-dimensional nanoporous NiO film as a supercapacitor electrode *J Mater Chem* **2012**, *22*, 11062, DOI:10.1039/c2jm31526b.
33. Meher, S.K.; Justin, P.; Ranga Rao, G. Microwave-Mediated Synthesis for Improved Morphology and Pseudocapacitance Performance of Nickel Oxide *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3*, 2063–2073, DOI:10.1021/am200294k.
34. Kim, S.-I.; Lee, J.-S.; Ahn, H.-J.; Song, H.-K.; Jang, J.-H. Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 1596–1603, DOI:10.1021/am3021894.
35. Vijayakumar, S.; Nagamuthu, S.; Muralidharan, G. Supercapacitor Studies on NiO Nanoflakes Synthesized Through a Microwave Route *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 2188–2196, DOI:10.1021/am400012h.
36. Prasad, K.R.; Miura, N. Electrochemically deposited nanowhiskers of nickel oxide as a high-power pseudocapacitive electrode *Appl Phys Letts* **2004**, *85*, 4199–4201, DOI:10.1063/1.1814816.
37. Zhang, R.; Liu, J.; Guo, H.; Tong, X. Hierarchically porous nickel oxide nanoflake arrays grown on carbon cloth by chemical bath deposition as superior flexible electrode for supercapacitors *Mater Lett* **2014**, *136*, 198–201, DOI:10.1016/j.matlet.2014.08.037.
38. Wang, L.; Chen, H.; Cai, F.; Chen, M. Hierarchical carbon nanotube/ α -Ni(OH)₂ nanosheet composite paper with enhanced electrochemical capacitance *Mater Lett* **2014**, *115*, 168–171, DOI:10.1016/j.matlet.2013.10.027.
39. Tai, Y.-L.; Teng, H. Modification of porous carbon with nickel oxide impregnation to enhance the electrochemical capacitance and conductivity *Carbon* **2004**, *42*, 2335–2338, DOI:10.1016/j.carbon.2004.03.032.
40. Shahid, M.; Liu, J.; Shakir, I.; Warsi, M.F.; Nadeem, M.; Kwon, Y.-U. Facile approach to synthesize Ni(OH)₂ nanoflakes on MWCNTs for high performance electrochemical supercapacitors *Electrochim Acta* **2012**, *85*, 243–247, DOI:10.1016/j.electacta.2012.08.058.
41. Yuan, B.; Xu, C.; Deng, D.; Xing, Y.; Liu, L.; Pang, H.; Zhang, D. Graphene oxide/nickel oxide modified glassy carbon electrode for supercapacitor and nonenzymatic glucose sensor *Electrochim Acta* **2013**, *88*, 708–712, DOI:10.1016/j.electacta.2012.10.102.

42. Min, S.; Zhao, C.; Chen, G.; Qian, X. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)₂ films on nickel foam for high performance supercapacitors *Electrochim Acta* **2014**, *115*, 155–164, DOI:10.1016/j.electacta.2013.10.140.
43. Liu, W.; Ju, C.; Jiang, D.; Xu, L.; Mao, H.; Wang, K. Ionic liquid-assisted grown of beta-nickel hydroxide nanowires on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors *Electrochim Acta* **2014**, *143*, 135–142, DOI:10.1016/j.electacta.2014.08.010.
44. Wang, L.; Tian, H.; Wang, D.; Qin, X.; Shao, G. Preparation and electrochemical characteristic of porous NiO supported by sulfonated graphene for supercapacitors *Electrochim Acta* **2015**, *151*, 407–414, DOI:10.1016/j.electacta.2014.11.050.
45. Yan, H.; Bai, J.; Wang, B.; Yu, L.; Zhao, L.; Wang, J.; Liu, Q.; Liu, J.; Li, Z. Electrochemical reduction approach-based 3D graphene/Ni(OH)₂ electrode for high-performance supercapacitors *Electrochim Acta* **2015**, *154*, 9–16, DOI:10.1016/j.electacta.2014.12.029.
46. Cao, P.; Wang, L.; Xu, Y.; Fu, Y.; Ma, X. Facile hydrothermal synthesis of mesoporous nickel oxide/reduced graphene oxide composites for high performance electrochemical supercapacitor *Electrochim Acta* **2015**, *157*, 359–368, DOI:10.1016/j.electacta.2014.12.107.
47. Sui, L.; Tang, S.; Chen, Y.; Dai, Z.; Huangfu, H.; Zhu, Z.; Qin, X.; Deng, Y.; Haarberg, G.M. An asymmetric supercapacitor with good electrochemical performances based on Ni(OH)₂/AC/CNT and AC *Electrochim Acta* **2015**, *182*, 1159–1165, DOI:10.1016/j.electacta.2015.09.111.
48. Zhao, B.; Wang, T.; Jiang, L.; Zhang, K.; Yuen, M.M.F.; Xu, J.-B.; Fu, X.-Z.; Sun, R.; Wong, C.-P. NiO mesoporous nanowalls grown on RGO coated nickel foam as high performance electrodes for supercapacitors and biosensors *Electrochim Acta* **2016**, *192*, 205–215, DOI:10.1016/j.electacta.2016.01.211.
49. Mao, L.; Guan, C.; Huang, X.; Ke, Q.; Zhang, Y.; Wang, J. 3D Graphene-Nickel Hydroxide Hydrogel Electrode for High-Performance Supercapacitor *Electrochim Acta* **2016**, *196*, 653–660, DOI:10.1016/j.electacta.2016.02.084.
50. Dai, K.; Liang, C.; Dai, J.; Lu, L.; Zhu, G.; Liu, Z.; Liu, Q.; Zhang, Y. High-yield synthesis of carbon nanotube-porous nickel oxide nanosheet hybrid and its electrochemical capacitance performance *Mater Chem Phys* **2014**, *143*, 1344–1351, DOI:10.1016/j.matchemphys.2013.11.045.
51. Wen, Z.B.; Yu, F.; You, T.; Zhu, L.; Zhang, L.; Wu, Y.P. A core-shell structured nanocomposite of NiO with carbon nanotubes as positive electrode material of high capacitance for supercapacitors *Mater Res Bull* **2016**, *74*, 241–247, DOI:10.1016/j.materresbull.2015.10.035.
52. Huang, M.L.; Gu, C.D.; Ge, X.; Wang, X.L.; Tu, J.P. NiO nanoflakes grown on porous graphene frameworks as advanced electrochemical pseudocapacitor materials *J Power Sources* **2014**, *259*, 98–105, DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.02.088.
53. Liu, C.-G.; Lee, Y.-S.; Kim, Y.-J.; Song, I.-C.; Kim, J.-H. Electrochemical characteristics of hydrothermally deposited nickel hydroxide on multi-walled carbon nanotube for supercapacitor electrode *Synthetic Met* **2009**, *159*, 2009–2012, DOI:10.1016/j.synthmet.2009.07.010.
54. Yuan, C. NiO loaded on hydrothermally treated mesocarbon microbeads (h-MCMB) and their supercapacitive behaviors *Solid State Ionics* **2008**, *178*, 1859–1866, DOI:10.1016/j.ssi.2007.12.018.
55. Liu, H.; Zhang, J.; Xu, D.; Zhang, B.; Shi, L.; Huang, L.; Tan, S. In situ formation of Ni(OH)₂ nanoparticle on nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheet for high-performance supercapacitor electrode material *Appl Surf Sci* **2014**, *317*, 370–377, DOI:10.1016/j.apsusc.2014.08.127.
56. Jiang, L.; Qiu, Y.; Luo, P.; Yu, Y. Nickel hydroxide-impregnated and -coated carbon nanotubes using an easily manipulated solvothermal route for supercapacitors *Ceram Int* **2016**, *42*, 11634–11639, DOI:10.1016/j.ceramint.2016.04.064.
57. Wu, M.; Gao, J.; Zhang, S.; Chen, A. Comparative studies of nickel oxide films on different substrates for electrochemical supercapacitors *J Power Sources* **2006**, *159*, 365–369, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.04.013.

58. Wang, D.-W.; Li, F.; Cheng, H.-M. Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor *J Power Sources* **2008**, *185*, 1563–1568, DOI:10.1016/j.jpowsour.2008.08.032.
59. Zhu, X.; Dai, H.; Hu, J.; Ding, L.; Jiang, L. Reduced graphene oxide–nickel oxide composite as high performance electrode materials for supercapacitors *J Power Sources* **2012**, *203*, 243–249, DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.11.055.
60. Jena, A.; Munichandraiah, N.; Shivashankar, S.A. Carbonaceous nickel oxide nano-composites: As electrode materials in electrochemical capacitor applications *J Power Sources* **2013**, *237*, 156–166, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.03.038.
61. Huang, J.; Xu, P.; Cao, D.; Zhou, X.; Yang, S.; Li, Y.; Wang, G. Asymmetric supercapacitors based on β -Ni(OH)₂ nanosheets and activated carbon with high energy density *J Power Sources* **2014**, *246*, 371–376, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.07.105.
62. Min, S.; Zhao, C.; Zhang, Z.; Chen, G.; Qian, X.; Guo, Z. Synthesis of Ni(OH)₂/RGO pseudocomposite on nickel foam for supercapacitors with superior performance *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 3641–3650, DOI:10.1039/C4TA06233G.
63. Paravannoor, A.; Nair, S.V.; Pattathil, P.; Manca, M.; Balakrishnan, A. High voltage supercapacitors based on carbon-grafted NiO nanowires interfaced with an aprotic ionic liquid *Chem Commun* **2015**, *51*, 6092–6095, DOI:10.1039/C5CC01479D.
64. Feng, X.; Zhou, J.; Wang, L.; Li, Y.; Huang, Z.; Chen, S.; Ma, Y.; Wang, L.; Yan, X. Synthesis of shape-controlled NiO–graphene nanocomposites with enhanced supercapacitive properties *New J Chem* **2015**, *39*, 4026–4034, DOI:10.1039/C5NJ00040H.
65. Cheng, H.; Duong, H.M. Three dimensional carbon nanotube/nickel hydroxide gels for advanced supercapacitors *RSC Adv* **2015**, *5*, 30260–30267, DOI:10.1039/C5RA01847A.
66. Tang, S.; Sui, L.; Dai, Z.; Zhu, Z.; Huangfu, H. High supercapacitive performance of Ni(OH)₂/XC-72 composite prepared by microwave-assisted method *RSC Adv* **2015**, *5*, 43164–43171, DOI:10.1039/C5RA04301H.
67. Lin, L.; Liu, T.; Liu, J.; Ji, K.; Sun, R.; Zeng, W.; Wang, Z. Synthesis of carbon fiber@nickel oxide nanosheet core–shells for high-performance supercapacitors *RSC Adv* **2015**, *5*, 84238–84244, DOI:10.1039/C5RA14568F.
68. Xia, Y.; Wang, B.; Wang, G.; Wang, H. Easy access to nitrogen-doped mesoporous interlinked carbon/NiO nanosheet for application in lithium-ion batteries and supercapacitors *RSC Adv* **2015**, *5*, 98740–98746, DOI:10.1039/C5RA19155F.
69. Xu, J.; Xue, Y.; Cao, J.; Wang, G.; Li, Y.; Wang, W.; Chen, Z. Carbon quantum dots/nickel oxide (CQDs/NiO) nanorods with high capacitance for supercapacitors *RSC Adv* **2016**, *6*, 5541–5546, DOI:10.1039/C5RA24192H.
70. Guan, C.; Wang, Y.; Hu, Y.; Liu, J.; Ho, K.H.; Zhao, W.; Fan, Z.; Shen, Z.; Zhang, H.; Wang, J. Conformally deposited NiO on a hierarchical carbon support for high-power and durable asymmetric supercapacitors *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 23283–23288, DOI:10.1039/C5TA06658A.
71. Feng, Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Bai, Y.; Wang, Y. Novel peapod NiO nanoparticles encapsulated in carbon fibers for high-efficiency supercapacitors and lithium-ion batteries *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 3267–3277, DOI:10.1039/C5TA09699E.
72. Yu, L.; Wang, G.; Wan, G.; Wang, G.; Lin, S.; Li, X.; Wang, K.; Bai, Z.; Xiang, Y. Highly effective synthesis of NiO/CNT nanohybrids by atomic layer deposition for high-rate and long-life supercapacitors *Dalton Trans* **2016**, *45*, 13779–13786, DOI:10.1039/C6DT01927G.
73. Kumar, R.; Singh, R.K.; Savu, R.; Dubey, P.K.; Kumar, P.; Moshkalev, S.A. Microwave-assisted synthesis of void-induced graphene-wrapped nickel oxide hybrids for supercapacitor applications *RSC Adv* **2016**, *6*, 26612–26620, DOI:10.1039/C6RA00426A.
74. Yu, L.; Wan, G.; Peng, X.; Dou, Z.; Li, X.; Wang, K.; Lin, S.; Wang, G. Fabrication of carbon-coated NiO supported on graphene for high performance supercapacitors *RSC Adv* **2016**, *6*, 14199–14204, DOI:10.1039/C6RA01405D.

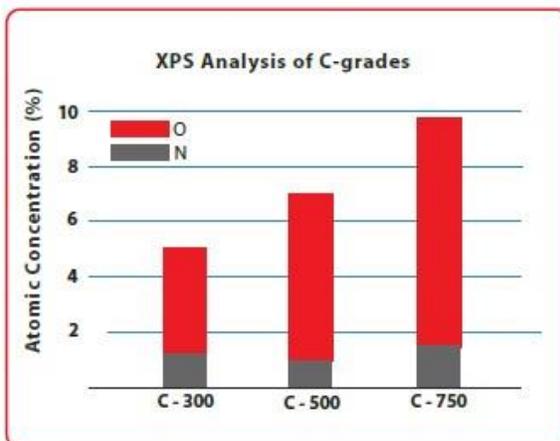
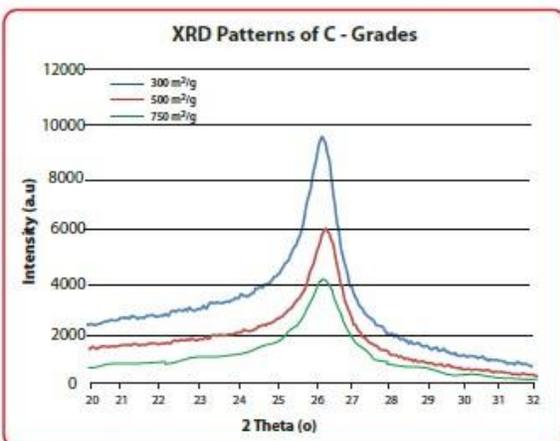
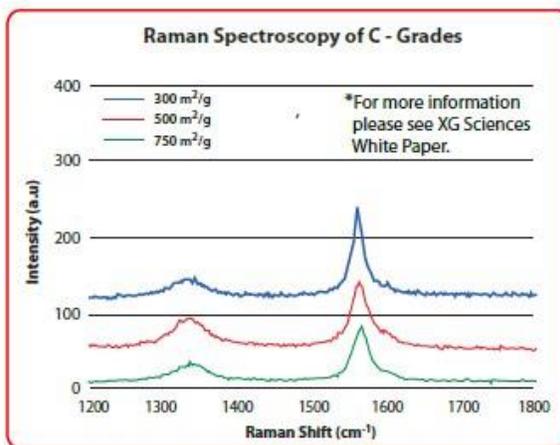
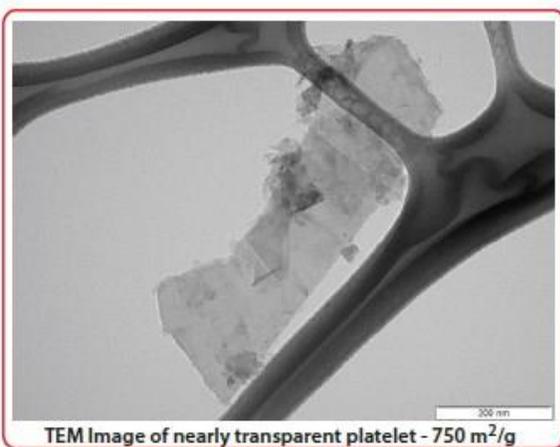
75. Boruah, B.D.; Misra, A. Nickel hydroxide coated carbon nanoparticles mediated hybrid three-dimensional graphene foam assembly for supercapacitor *RSC Adv* **2016**, *6*, 36307–36313, DOI:10.1039/C6RA04918D.
76. Li, Q.; Wei, Q.; Xie, L.; Chen, C.; Lu, C.; Su, F.-Y.; Zhou, P. Layered NiO/reduced graphene oxide composites by heterogeneous assembly with enhanced performance as high-performance asymmetric supercapacitor cathode *RSC Adv* **2016**, *6*, 46548–46557, DOI:10.1039/C6RA04998B.
77. Chen, S.; Duan, J.; Tang, Y.; Zhang Qiao, S. Hybrid Hydrogels of Porous Graphene and Nickel Hydroxide as Advanced Supercapacitor Materials *Chem Eur J* **2013**, *19*, 7118–7124, DOI:10.1002/chem.201300157.
78. Li, W.; Bu, Y.; Jin, H.; Wang, J.; Zhang, W.; Wang, S.; Wang, J. The Preparation of Hierarchical Flowerlike NiO/Reduced Graphene Oxide Composites for High Performance Supercapacitor Applications *Energ Fuel* **2013**, *27*, 6304–6310, DOI:10.1021/ef401190b.
79. Sun, Z.; Lu, X. A Solid-State Reaction Route to Anchoring Ni(OH)₂ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Sheets for Supercapacitors *Ind Eng Chem Res* **2012**, *51*, 9973–9979, DOI:10.1021/ie202706h.
80. Zhang, H.; Zhang, X.; Zhang, D.; Sun, X.; Lin, H.; Wang, C.; Ma, Y. One-Step Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene Oxide and Ni(OH)₂ Composite Films for Controlled Syntheses Supercapacitor Electrodes *J Phys Chem B* **2013**, *117*, 1616–1627, DOI:10.1021/jp305198j.
81. Lee, G.; Cheng, Y.; Varanasi, C.V.; Liu, J. Influence of the Nickel Oxide Nanostructure Morphology on the Effectiveness of Reduced Graphene Oxide Coating in Supercapacitor Electrodes *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 2281–2286, DOI:10.1021/jp4094904.
82. Tang, Y.; Liu, Y.; Guo, W.; Chen, T.; Wang, H.; Yu, S.; Gao, F. Highly Oxidized Graphene Anchored Ni(OH)₂ Nanoflakes as Pseudocapacitor Materials for Ultrahigh Loading Electrode with High Areal Specific Capacitance *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 24866–24876, DOI:10.1021/jp5075779.
83. Justin, P.; Meher, S.K.; Rao, G.R. Tuning of Capacitance Behavior of NiO Using Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants by Hydrothermal Synthesis *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 5203–5210, DOI:10.1021/jp9097155.
84. Madhu, R.; Veeramani, V.; Chen, S.-M.; Veerakumar, P.; Liu, S.-B. Functional Porous Carbon/Nickel Oxide Nanocomposites as Binder-Free Electrodes for Supercapacitors *Chem Eur J* **2015**, *21*, 8200–8206, DOI:10.1002/chem.201500247.
85. Vijayakumar, S.; Nagamuthu, S.; Muralidharan, G. Porous NiO/C Nanocomposites as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors *ACS Sustainable Chem Eng* **2013**, *1*, 1110–1118, DOI:10.1021/sc400152r.
86. Wu, Z.; Huang, X.-L.; Wang, Z.-L.; Xu, J.-J.; Wang, H.-G.; Zhang, X.-B. Electrostatic Induced Stretch Growth of Homogeneous β-Ni(OH)₂ on Graphene with Enhanced High-Rate Cycling for Supercapacitors *Sci Rep* **2015**, *4*, DOI:10.1038/srep03669.
87. Liu, Y.; Wang, R.; Yan, X. Synergistic Effect between Ultra-Small Nickel Hydroxide Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide sheets for the Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitor *Sci Rep* **2015**, *5*, DOI:10.1038/srep11095.
88. Xia, X.; Tu, J.; Mai, Y.; Chen, R.; Wang, X.; Gu, C.; Zhao, X. Graphene Sheet/Porous NiO Hybrid Film for Supercapacitor Applications *Chem Eur J* **2011**, *17*, 10898–10905, DOI:10.1002/chem.201100727.
89. Xiao, J.; Yang, S. Nanocomposites of Ni(OH)₂/Reduced Graphene Oxides with Controllable Composition, Size, and Morphology: Performance Variations as Pseudocapacitor Electrodes *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 807–816, DOI:10.1002/cplu.201200102.
90. Xu, J.; Li, L.; He, F.; Lv, R.; Yang, P. A Novel double-shelled C@NiO hollow microsphere: Synthesis and application for electrochemical capacitor *Electrochim Acta* **2014**, *148*, 211–219, DOI:10.1016/j.electacta.2014.10.061.
91. Yi, H.; Wang, H.; Jing, Y.; Peng, T.; Wang, X. Asymmetric supercapacitors based on carbon nanotubes@NiO ultrathin nanosheets core-shell composites and MOF-derived porous carbon polyhedrons with super-long cycle life *J Power Sources* **2015**, *285*, 281–290, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.03.106.

92. Lee, E.J.; Bang, J.H. Mesoporous Ni(OH)₂ tubes on carbon fiber paper for pseudocapacitor electrode *Mater Lett* **2013**, *105*, 28–31, DOI:10.1016/j.matlet.2013.04.056.
93. Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage *Science* **2011**, *334*, 917–918, DOI:10.1126/science.1213003.
94. Toupin, M.; Bélanger, D.; Hill, I.R.; Quinn, D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors *J Power Sources* **2005**, *140*, 203–210, DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.08.014.
95. Cericola, D.; Ruch, P.W.; Kötz, R.; Novák, P.; Wokaun, A. Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices *Electrochem Commun* **2010**, *12*, 812–815, DOI:10.1016/j.elecom.2010.03.040.

ANNEXE N°2 : FICHE COMMERCIALE xGNP® GRAPHENE NANOPATELETS - GRADE C

xGNP® Graphene Nanoplatelets are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. Grade C particles are available in different grades that are designated by their approximate surface area.

Grade C particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than 2 microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. Grade C particles can be ordered with average surface areas of 300, 500 and 750 m².g⁻¹.



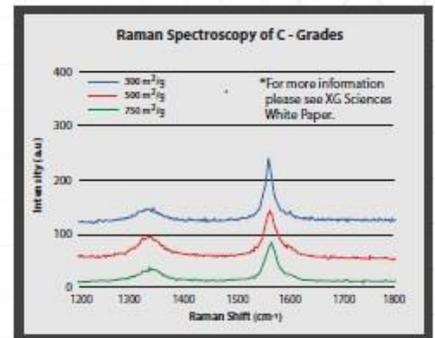
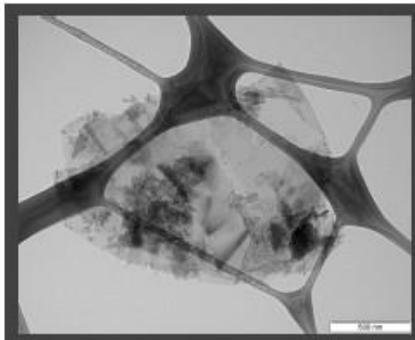
Characteristics of Bulk Powder

Property	Typical Value
Appearance	Black granules/powder
Bulk Density	0.2 to 0.4 g/cc
Relative Gravity	2.0-2.25 g/cc

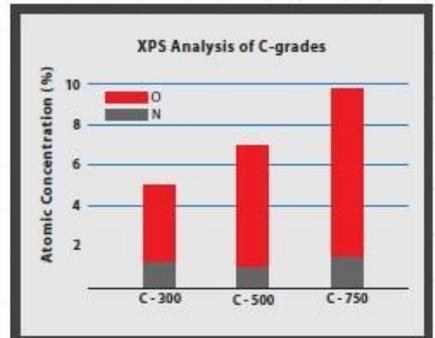
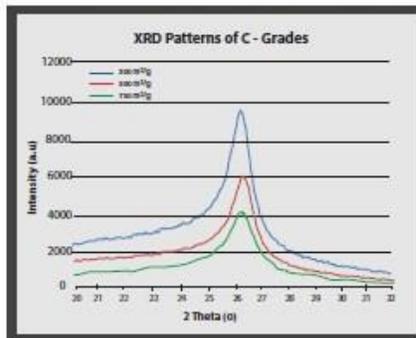
*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds. These functional groups are present on the edges of the particles and their wt% varies with particle size.

xGnP® Grade C Product Characteristics

xGnP **Nanoplatelets** are unique nanoparticles consisting of short stacks of graphene sheets having a platelet shape. **Grade C** particles are available in different grades that are designated by their approximate surface area.



Grade C particles typically consist of aggregates of sub-micron platelets that have a particle diameter of less than two microns and a typical particle thickness of a few nanometers, depending on the surface area. **Grade**



C particles can be ordered with average surface areas of **300, 500 and 750 m².g⁻¹**.

XG Sciences believes the information in this technical data sheet to be accurate at publication. XG Sciences does not assume any obligation or liability for the information in this technical data sheet. No warranties are given. All implied warranties of fitness for a particular purpose are expressly excluded. No freedom from infringement of any patent owned by XG Sciences or other is to be inferred. XG Sciences encourages its customers to review their manufacturing processes and applications for xGnP Graphene Nanoplatelets from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that this material is not utilized in ways that it is not intended or tested. Product literature and safety data sheets should be consulted prior to use. Please contact XG Sciences or www.xgsciences.com for the most current technical information.

ANNEXE N°3 : PERFORMANCE AND LIMITATIONS OF Cu_2O :GRAPHENE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR AQUEOUS HYBRID ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

Anne-Lise Brisse^{a,b,c}, Philippe Stevens^{a,c}, Gwenaëlle Toussaint^{a,c}, Olivier Crosnier^{b,c,*} and Thierry Brousse^{b,c}

^a EDF R&D, Department Electric Equipment Laboratory (LME), Avenue des Renardières, 77818 Morêt-sur-Loing Cedex, France.

^b Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, UMR CNRS 6502, 2 rue de la Houssinière BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS no. 3459, France.

* Correspondence: olivier.crosnier@univ-nantes.fr

Abstract: Hybrid supercapacitors, which combine a capacitive negative electrode and a faradaic positive electrode operating in an aqueous media, have many potential applications such as frequency regulation on the electrical grid, in particular when used in conjunction with intermittent energy sources. The purpose of this work is to study alternative designs to the aforementioned hybrid devices, by using composite materials which combine faradaic and capacitive contributions in the same electrode in order to maximize both energy and power densities. Cu_2O :graphene composite materials have been synthesized using a simple precipitation technique in order to improve the energy of capacitive graphene-based negative electrode materials. Cuprous oxide (Cu_2O) has been chosen due to its high theoretical capacity of 375mAh.g^{-1} associated with an active electrochemical window in the range -0.85V to -0.20V vs Hg/HgO (1M KOH), thus being a potential candidate to serve as a negative electrode to combine with the known carbon/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode in internal hybridized cell. An interesting initial capacity of more than 275mAh.g^{-1} has been obtained for the Cu_2O :graphene composite material when cycled in a 6M KOH solution at 0.1mV.s^{-1} , despite a progressive fading of the specific capacity upon cycling.

Keywords: electrochemical capacitors, copper oxide, graphene, hybrid device

1. Introduction

Electrochemical capacitors, also called supercapacitors, are intermediate devices between dielectric capacitors and batteries and exhibit high power densities with moderate energy densities. Activated carbon is nowadays the electrode material of choice in commercially available electrochemical capacitors. The charge storage process in such systems is based on the reversible accumulation of charges at the electrode/electrolyte interface due to electrostatic interactions [1], thus leading to so-called electrochemical double-layer capacitors (EDLCs). Since electric charges are accumulated only at the electrode surface and since the bulk of the material is not involved in the process, EDLCs display both higher power densities and cycle life than secondary batteries.

[2]. However, the capacity of EDLCs, and therefore their energy density, relies mainly on the specific surface of the carbon electrode materials that cannot be infinitely extended. Hence new strategies have emerged to increase the electrochemical capacitor energy densities such as using organic electrolytes or ionic liquids with extended operating potential windows [3] or by using pseudo-capacitive materials operating in aqueous electrolytes [4], [5] where fast and reversible redox reactions occur at the electrode surface, giving rise to a capacitive-like behavior [6]. However, pseudocapacitive electrodes have also shown limited capacities due to the confinement of redox reactions at the surface of the active material, as for EDLC electrodes.

There is currently a need for devices with high power and moderate energy densities, for applications such as frequency regulation on the electrical grid, in particular when used in conjunction with intermittent energy sources. Indeed devices capable of storing tens of minutes of energy and enduring power pulses are required for such applications. However, electrochemical capacitors based on capacitive or pseudocapacitive electrodes cannot fulfill these requirements due to their limited energy density, as demonstrated in **Figure A3.1a**. In order to avoid both electrolyte decomposition and activated carbon oxidation reactions, such a system would have a practical cell voltage limited to 1V thus limiting its electrochemical performance. A solution to maximise both power and energy densities for such applications relies on hybridization. Cericola and Kötz, defined two types of hybridization : external when there is an harwired connection between a battery and a supercapacitor and internal when the hybridization is done at the cell level [7]. External hybridization has some obvious drawbacks such as a larger system volume and the complexity to match cell voltages and voltage ranges. Therefore, the internal hybridization solution appears to be the most attractive one. It could be either an internal serial hybridization with a battery-type electrode facing an electrochemical capacitor-type electrode (combination of a capacitive negative electrode and a faradaic positive electrode, **Figure A3.1b**), or an internal parallel hybridization where the 2 types of energy storage processes are mixed at the electrode level by the use of bi-material composite electrodes [8], [9] (**Figure A3.1c**).

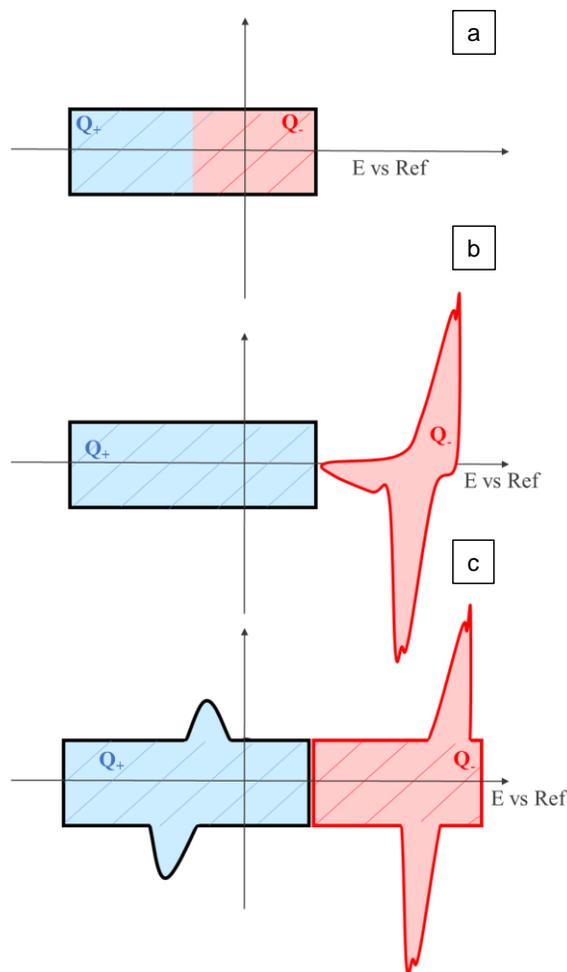


Figure A3.1: Schematic representation of cyclic voltammograms of a) symmetric C/C device with typical capacitive behavior, b) asymmetric device combining a negative capacitive electrode and a faradaic positive electrode and c: asymmetric device with internal hybridization, combining two composite electrodes with both faradaic and capacitive contributions.

The first approach (internal serial hybridization) enables higher operating voltage windows than for aqueous symmetrical carbon devices in which cell voltage is limited by carbon oxidation [10], [11]. Since the end of the 90's, much research has focused on hybrid aqueous devices combining a capacitive negative electrode (such as activated carbon) and a faradaic positive electrode ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2 ,...) operating in aqueous media [12]. In comparison with symmetric carbon//carbon EDLC, the use of battery-type electrodes enables higher cell voltages to be used and therefore increases specific performance. Indeed, in such devices the faradaic electrode is operated in a narrow electrochemical window. This enables the activated carbon electrode to be operated in a larger potential window compared to a symmetrical EDLC design, thus increasing its capacity [13]–[15]. In addition, the capacity of the battery type electrode is usually much higher than that of the capacitive electrode, thus decreasing the amount of active material required for the positive electrode compared to a symmetrical design. All these findings have been widely reported in the literature [13], [14]. However, the main limitation of hybrid devices is still the capacitive electrode [15] since its gravimetric capacity is well below that of the faradaic electrode.

In this work, we studied alternative designs to the aforementioned hybrid devices following the concept proposed by Cericola and Kötz (internal parallel hybridization), by designing new composite materials which combine both faradaic and capacitive contributions. The use of aqueous electrolytes is of particular interest with regards to cost and safety, since large scale applications are foreseen (grid regulation). Most of the published literature on the field deals with the positive electrode optimization [16], namely Ni(OH)₂:carbon composites, thus leaving the negative carbon electrode as the electrode limiting the performance of the device [15] (**Figure A3.1b**). In this study, we focus on improving the capacity of the negative electrode materials in order to increase the electrochemical properties of a full system. Cuprous oxide (Cu₂O) has promising characteristics leading to a high theoretical capacity of 375mAh.g⁻¹. Moreover, the reduction of Cu₂O occurs at negative potentials vs Hg/HgO (1M KOH), which makes it an interesting candidate to be added to the negative electrode of hybrid devices.



Although Cu₂O has already been studied as an active material in lithium-ion batteries [17]–[23], only few studies can be found in the literature concerning the use of cuprite in hybrid electrochemical capacitors. Moreover, similarly to Ni(OH)₂ based electrodes, the obvious *faradaic* behavior of Cu₂O based electrode when cycled in an aqueous electrolyte is not a *capacitive* nor *pseudocapacitive* behavior and the reported capacitance values are not suitable metrics for such electrodes [6]. According to our calculations based on real electrodes in commercial-like devices [24], activated carbon // Ni(OH)₂ systems can reach 6.2Wh.kg⁻¹ while Cu₂O:graphene // Ni(OH)₂ devices could reach up to 13.5 Wh.kg⁻¹ energy density.

A Cu₂O:graphene composite material was therefore synthesized using a simple precipitation technique in order to combine the faradaic behavior of cuprite with the capacitive properties of graphene. The resulting powders were characterized and electrochemically tested as electrode materials in a 6M KOH electrolyte. The reaction mechanism of the composite electrode has been fully investigated and the performance and drawbacks of such electrode are reported, in order to potentially design a prospective internal parallel hybridization device using Cu₂O:graphene composite electrode together with a Ni(OH)₂:carbon positive electrode.

2. Experimental

2.1 Materials

Graphene (xGnP-750) was acquired from XG Science. Analytical grade CuCl₂.H₂O, citric acid, L-ascorbic acid and NaOH were purchased from Alfa Aesar, and were used without further purification.

2.2 Cu₂O: graphene composite powder synthesis

Cu₂O:graphene composites was prepared by a precipitation method adapted from Hu and Liu [25]. A solution of CuCl₂.H₂O (66mmol.L⁻¹) and citric acid (13mmol.L⁻¹) was prepared, and a defined amount of XG750 graphene was added to the solution in order to obtain a composite material containing 50%wt of carbon in the final product. The suspension was maintained under vigorous stirring and heated at 60°C for 30 min. NaOH (4g) was then added to produce a pH=11, followed by the slow addition of ascorbic acid (8,45g) whilst ensuring that the temperature is maintained at 60°C. As it was observed by Matyjaszewski et al., the blue precipitate of Cu(OH)₂, resulting from the addition of NaOH into the CuCl₂ and citric acid solution, turned into a strong red brick coloration concomitantly to the addition of ascorbic acid, thus indicating the reductive role of this compound in the synthesis reaction [26]. The suspension was allowed to cool down to room temperature prior to centrifugation at 8000 rpm for 5 min and washed several times in deionized water. The final product was then dried in an oven at 60°C.

2.3 Characterization

The materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) with a PANalytical Xpert Pro diffractometer **USING CU K_α RADIATION AND A X'Celerator DETECTOR** in θ - θ configuration. Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed with a Merlin FE-SEM (Zeiss). XRD diagrams were refined using the LeBail method with the Full Prof Suite software. TEM (transmission electron microscopy) experiments were performed with a H9000-NAR from Hitachi.

In order to determine the copper oxide / graphene ratio in the synthesized composite materials, thermogravimetry (TG) measurements were performed using a STA 449 F3 (Netzsch). Samples of typically 10 mg were placed in alumina crucibles and heated from 50°C to 1000°C at 1°C/min under an atmosphere of Ar/O₂ mixture.

Specific surface area measurements using the BET equation were performed under Argon at 87K using a ASAP 2020 Micromeritics analyzer after degassing the samples at 300°C for 12 hours.

2.4 Electrochemical measurements

Composite electrodes were prepared by mixing the active material in ethanol with carbon black (Superior Graphite Co., >99%) and PTFE (60 wt % dispersion in H₂O, Sigma Aldrich) with weight ratios 75/15/10. The mixture was heated at 60-70°C to partially evaporate the solvent. The resulting black paste was then cold laminated into thick films (30-100 μ m) that were subsequently dried at 60°C in air. Finally, 12 mm-diameter electrodes (corresponding to mass loadings of about 10 mg.cm⁻²) were cut out from the films and pressed at 900 MPa for 1 minute on a stainless steel grid (316L, 60 mesh, 0.160 mm, Saulas).

Electrochemical experiments were performed in a 6M KOH aqueous electrolyte with a VMP3 galvanostat–potentiostat from Biologic operated under EC-Lab software. The three-electrode measurements were all conducted with an Hg/HgO/KOH (1M) reference electrode and a platinum grid counter electrode.

3. Results and discussion

XRD measurements performed on the composite material (**Figure S1**) showed that all the diffraction peaks correspond to a phase-pure crystallized Cu₂O (JCPDS 03-065-3288) with a crystallite size of ca. 800Å, according to the Scherrer formula. The Cu₂O/graphene ratio was evaluated according to TGA experiments that are presented in **Figure S2** for pure Cu₂O, graphene and the composite powder. The pure cuprous oxide Cu₂O, is oxidized to CuO at around 315°C. It can be noticed that a 10% weight gain is detected, corresponding to the oxidation Cu^{+I} oxide into Cu^{+II} with oxygen according to the following reaction: $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$. For the pure graphene powder, a gradual mass loss can be observed from 220°C to 600°C, until complete oxidation of the carbon into CO₂. In the case of the composite powder, a loss of 35%wt of the total mass at 280°C is observed, which corresponds to a 70/30 weight ratio of cuprous oxide/graphene in the composite powder. No further weight change is observed above 400°C, thus indicating that all the graphene powder has already been oxidized and therefore that the copper oxide acts as a catalyst for the $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ reaction.

Specific surface area measurements were also performed in order to investigate the influence of the cuprous oxide deposition onto the available carbon surface. The bare XG 750 graphene powder exhibits a specific surface area of 590 m².g⁻¹, while the composite powder exhibits only 220 m².g⁻¹. Such a decrease seems to indicate that some part of the porosity of the graphene powder has been covered by Cu₂O particles and thus is no longer accessible to gas molecules. This loss in the specific surface area concomitantly occurs with an increase in the overall density of the composite material compared to pure graphene thanks to the presence of Cu₂O in the composite.

3.1 Electrochemical activation

Typical voltammograms of Cu₂O:graphene electrodes performed in 6M KOH at 2 mV.s⁻¹ between -0.85V and -0.2V vs Hg/HgO are presented in **Figure A3.2**, with (a) or without (b) an electrochemical activation step of 5 cycles at 0.1mV.s⁻¹ as depicted from **Figure A3.2**. The current is expressed in mA per grams of active material namely per grams of Cu₂O:graphene composite in the electrodes. Both CV curves exhibit two broad redox peaks due to the faradaic behavior of the copper oxide. These reduction and oxidation peaks are observed to be respectively centered at -0.63V and -0.33V vs Hg/HgO for **Figure A3.2a** as well as -0.60V and -0.40V vs Hg/HgO for **Figure A3.2b**. Due to the high intensity of these redox peaks, the capacitive contribution of graphene compared to the total capacity of the Cu₂O:graphene composite electrode, is hardly visible on both figures.

However, at the fastest cycling rates the CV curves still exhibit the rectangular shape of a typical capacitive graphene behavior in KOH electrolyte (**Figure A3.2b**).

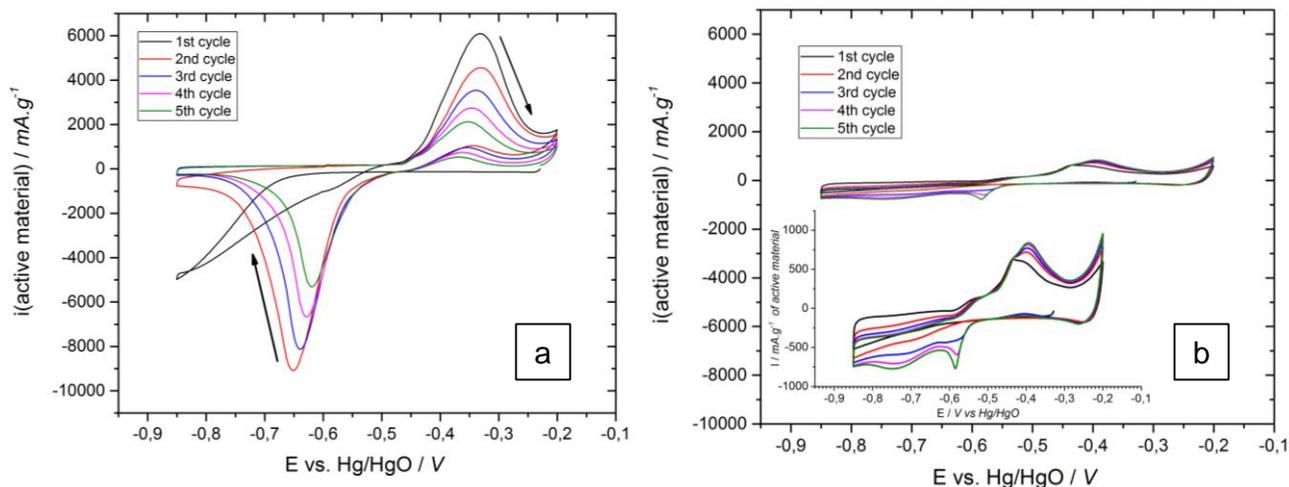


Figure A3.2: Cyclic voltammograms of a composite ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) electrode recorded at $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in 6M KOH. (A) after and (B) without any activation step.

Furthermore it can be seen in **Figure A3.2** that the current intensity of the reduction and oxidation peaks are more than ten times higher when the electrodes have been through an activation step : $6,000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ after activation (**Figure A3.2a**) compared to $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ for the electrode without activation (**Figure A3.2b**), both values are measured for a $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate. Indeed this activation step, corresponding to 5 cycles at low scan rate ($0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) as shown in **Figure A3.3**, electrochemically activates the composite electrode. Its specific capacity increases from 30 to $185 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ of active material.

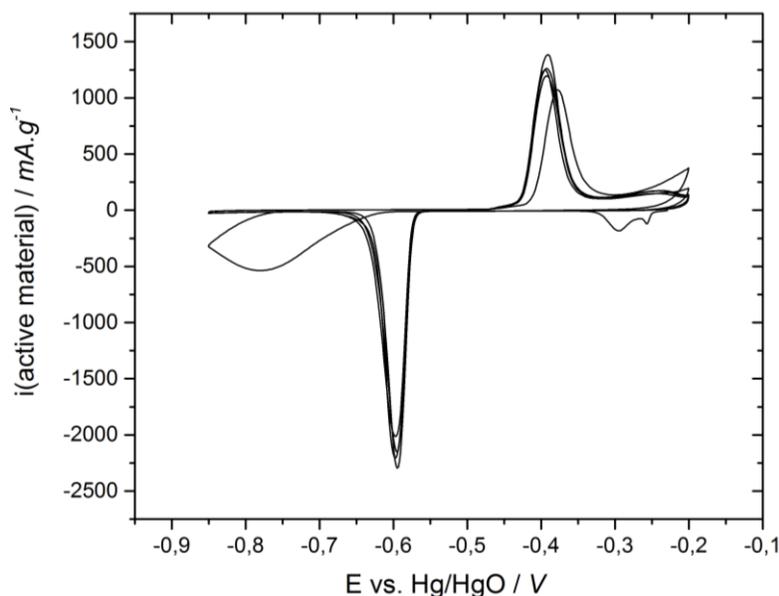


Figure A3.3: Cyclic voltammograms of a composite ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) electrode recorded at $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in 6M KOH electrolyte through a typical activation procedure.

The cyclic voltammograms of the activation step applied to the Cu₂O:graphene composite electrodes are shown in **Figure A3.3**. They all exhibit a well-defined reduction peak at -0.60V and oxidation peak at -0.40V vs Hg/HgO. It can be seen that the shape of the first cycle is different from the others (3 peaks in reduction including a doublet at -0.26V, -0.32 V vs Hg/HgO and a single one at -0.75 V vs Hg/HgO), thus confirming that other phenomena arise at low scan rates during the first activation cycle. The first reduction peak doublet could be associated with the reduction of some amorphous copper hydroxide Cu(OH)₂ remaining at the surface of the material immersed in the concentrated KOH electrolyte, into Cu₂O. This peak is close to the redox potential reported for such reduction in the literature, centered at ca. -0.22V vs Hg/HgO [27].

3.2 Structural/microstructural changes upon the first activation cycles.

In order to fully understand the mechanisms occurring during the two first cycles of the activation step, post-mortem analyses were performed at different stages of the procedure on Cu₂O:graphene electrodes. A systematic study was achieved on the pristine material and on cycled electrodes in 6M KOH at 0.1 mV.s⁻¹ after one reduction (cut off voltage -0.85V), one full cycle (reduction + oxidation, stopped at -0.2V), 1.5 cycle and 2 cycles. All the electrodes were characterized by *ex situ* SEM/TEM observations, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction.

As shown in **Figure A3.4**, a drastic evolution of the XRD patterns of the Cu₂O:graphene composite electrode is observed upon cycling. These changes can also be correlated to both the SEM (**Figure A3.5**) and TEM (**Figure A3.6**) images. For the pristine electrode, pure Cu₂O and graphene can be detected on the XRD diagram, as highlighted with the black dashed vertical line (corresponding to the peaks of pure Cu₂O, JCPDS 03-065-3288). Neither metallic copper (grey dash-dot lines, JCPDS 01-089-2838) nor CuO can be detected before cycling (**Figure A3.4a**). The small broad features around 53° corresponds to the polymeric sample holder. The morphology of the composite electrode thus consists of spherical Cu₂O particles with an average diameter of 1µm, embedded in a graphene matrix (**Figure A3.5a & A3.6a**).

When the cyclic voltammetry is stopped at -0.85V vs Hg/HgO, the XRD diagrams show a strong decrease of the Cu₂O peak and the appearance of metallic Cu (**Figure A3.4a**). TEM observations (**Figure A3.6b**) show some needle shaped particles of 1µm length and 100nm width that have formed in the composite electrode, associated with a decrease in the diameter of spherical particles from 1µm to around 200nm and a decrease of the crystallite size to ca. 700Å. According to the energy-dispersive X-ray spectroscopy experiments performed on the composite electrode, the needle shaped particles contain both oxygen and copper whilst for the 200nm spheres only copper can be detected. Hence needle shaped particles correspond to copper oxide (either Cu₂O or CuO) whilst the 200nm-spheres correspond to Cu arising from the Cu₂O reduction.

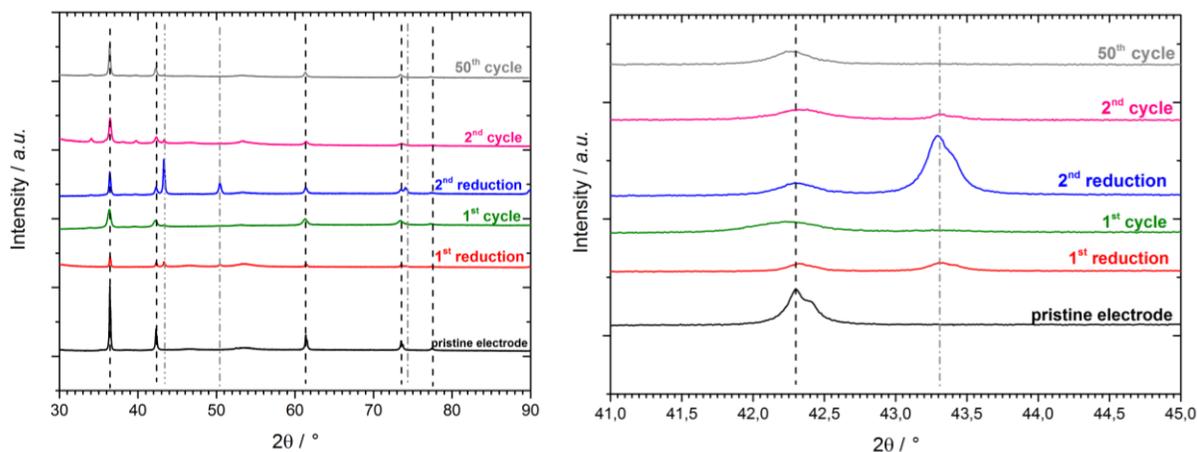


Figure A3.4: (A) *ex situ* XRD diagrams of the pristine ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) electrode (black line) and after the first reduction (red line), 1 full cycle (green line), 1 $\frac{1}{2}$ cycle (blue line), 2 cycles (pink line) and 50 cycles (yellow line). Black dash vertical lines refer to the pure Cu_2O (JCPDS 03-065-3288) and grey dash-dot lines to pure Cu (JCPDS 01-089-2838). (B) evolution of the $(42,4^\circ)$ Cu_2O and $(43,3^\circ)$ Cu diffraction peaks at different cycling stages.

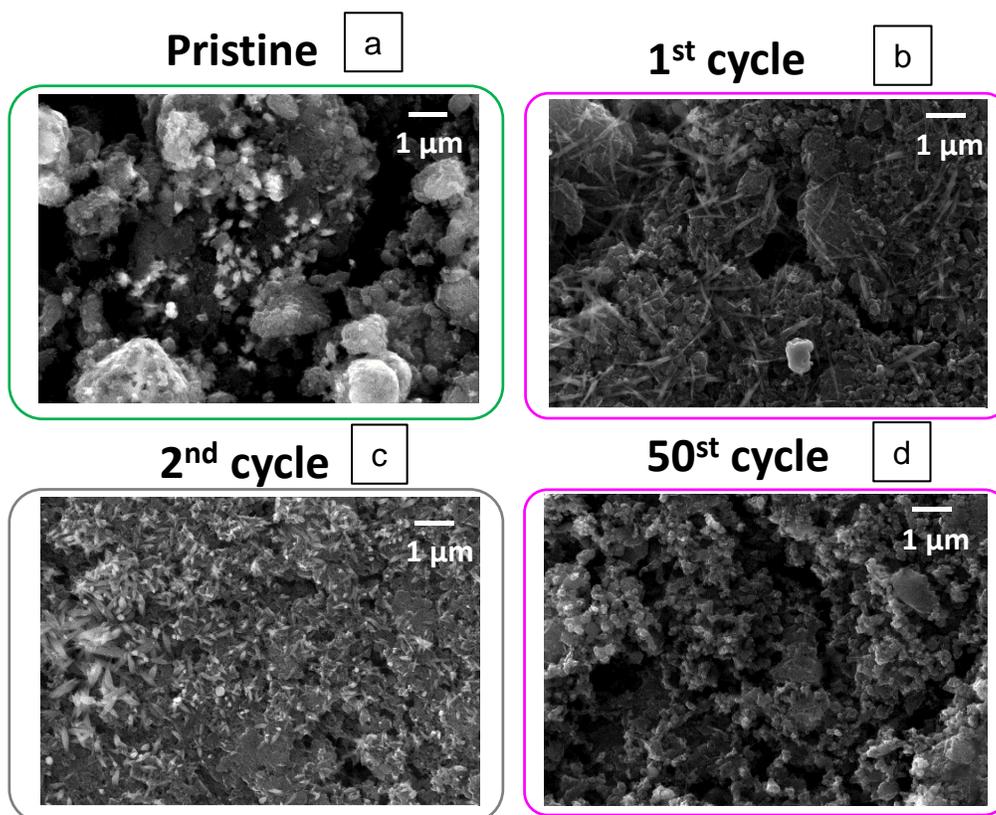


Figure A3.5: SEM images of (a) a pristine composite ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) electrode and after (b) 1 cycle, (c) 2 cycles and (d) 50 cycles.

During the first oxidation, the metallic copper formed during the first reduction step is oxidized into Cu_2O , as demonstrated by the XRD patterns (Figure A3.4) where all the peaks can be indexed to a low-crystallinity cuprite phase (crystallite size of ca. 200\AA). According to both SEM and TEM observations (Figure A3.5c & A3.6c), some needle shaped particles of copper oxide are still detected whilst sphere-like Cu particles are barely detectable.

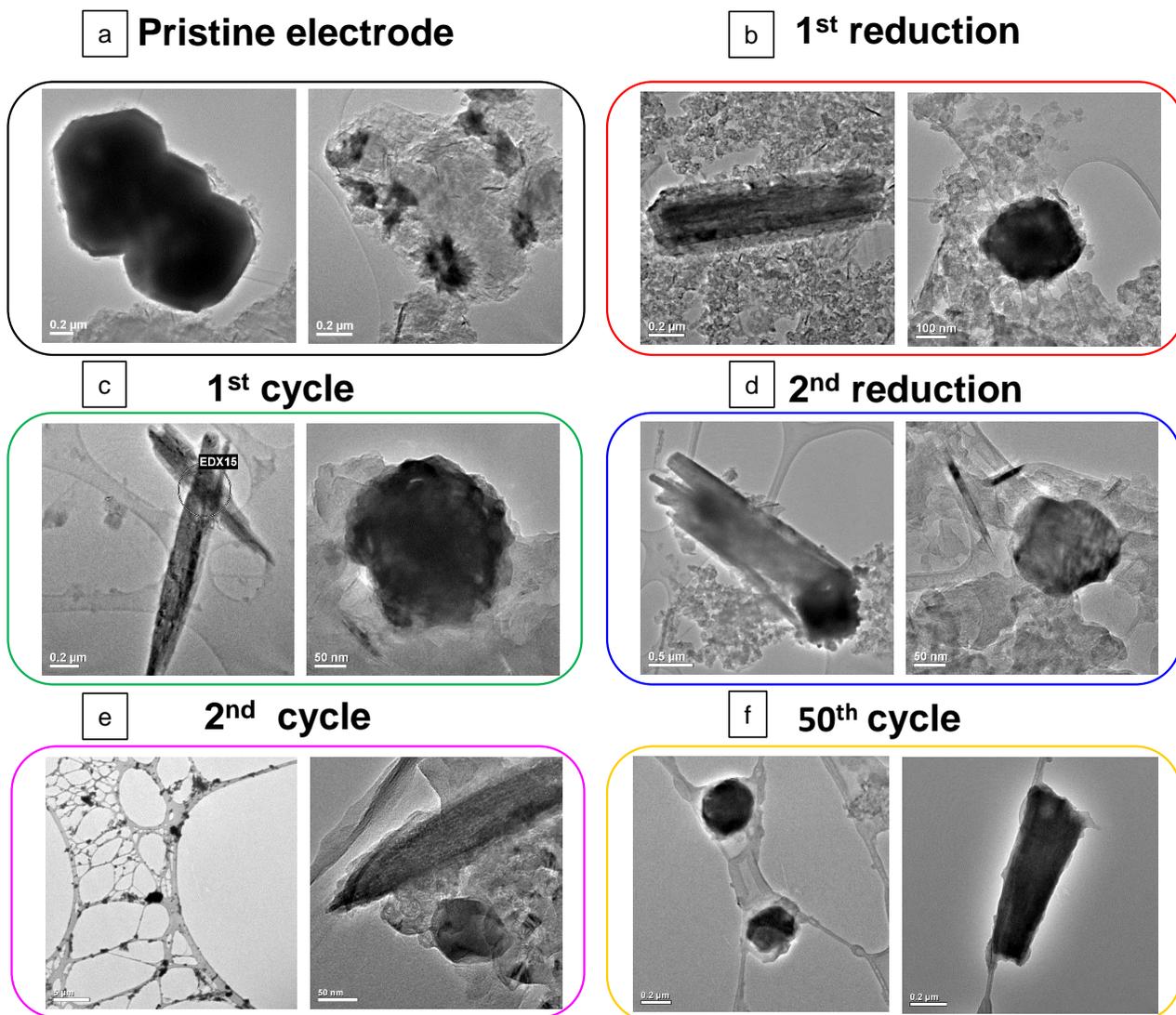


Figure A3.6: TEM images of a composite ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{XG750}$) electrode (a) pristine material, and after (b) the first reduction, (c) 1 cycle, (d) the second reduction, (e) 2 cycles and (f) 50 cycles.

During the second cycle (with both reduction and oxidation steps), a similar behavior is observed on the XRD patterns (**Figure A3.4**) and the TEM images (**Figure A3.6d & A3.6e**), corresponding to the reversible formation of crystalline Cu and Cu_2O nanoparticles upon cycling, thus confirming that the faradaic electrochemical activity of the Cu_2O :graphene composite electrode arises from the $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ redox couple (**Equation A3.1**).

In order to evaluate the reversibility of this electrochemical process the contribution of the relative capacity of both metallic copper and copper oxide on cycling (during oxidation and reduction) is presented in **Figure A3.7**. All the capacity values were calculated by integrating the cyclic voltammetry curves during the 5 full cycles of the activation procedure. During the first reduction, only 80% of the available capacity of Cu_2O is consumed while 20% remains inactive. Then, during the first oxidation, 15% of the metallic copper capacity remains irreversibly unreacted in the electrode. During the following cycles, the presence of unreacted Cu_2O

progressively decreases whilst the proportion of metallic copper increases significantly. These calculations thus corroborate the SEM and the TEM observations (**Figure A3.5** and **Figure A3.6**) *i.e.* the electrochemical reaction of Cu into Cu₂O is not fully reversible during the oxidation step, and metallic copper particles remain in the electrode that no longer participate to the redox activity. According to the XRD patterns (**Figure A3.4**), the very broad Cu peaks become undetectable suggesting a progressive amorphization of the copper phase.

3.3 Cycling stability of the Cu₂O: graphene composite.

Cycling stability is a key issue for hybrid devices since several thousand charge/discharge cycles are

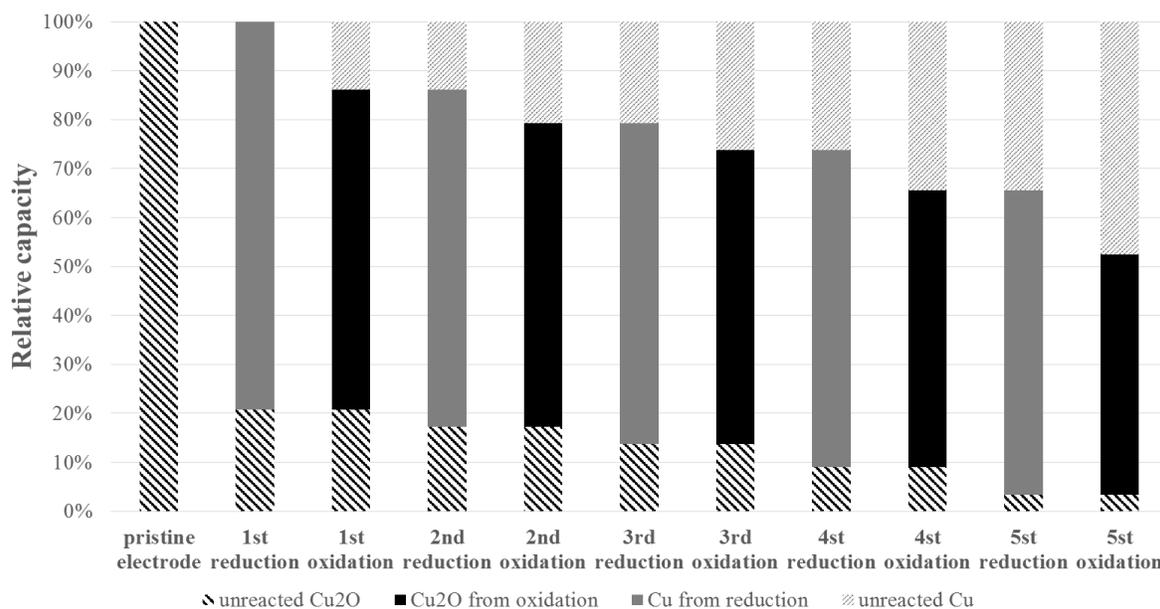


Figure A3.7: Contribution of Cu₂O and Cu to the relative specific capacity of the composite electrode during the first 5 activation cycles.

required for practical applications. The evolution of the Cu₂O:graphene composite capacity upon cycling at 2mV.s⁻¹ in a 6M KOH electrolyte solution after the 5 activation cycles (0.1mV.s⁻¹) is shown in **Figure A3.8**. Despite an interesting initial capacity of 278 mAh.g⁻¹ and a relative stability during the first 5 cycles, a rapid capacity fade occurs when the composite is further cycled at a cycling rate of 2mV.s⁻¹. A partial irreversibility of the reaction occurs during the oxidation (Cu⁰ → Cu^I) process. After the 15th cycles, the capacity fades down to 25 mAh per grams of active material and remains stable up to 50 cycles. This capacity is comparable to that of pure graphene (20 mAh.g⁻¹). However, since the capacity of pure graphene (20 mAh.g⁻¹) cannot explain the observed capacity of the composite electrode (that contains ca. 70% wt of Cu₂O), it can be assumed that copper oxide is still electrochemically active even after the 15th cycle but to a much lower extend than during the initial cycles performed after the activation step.

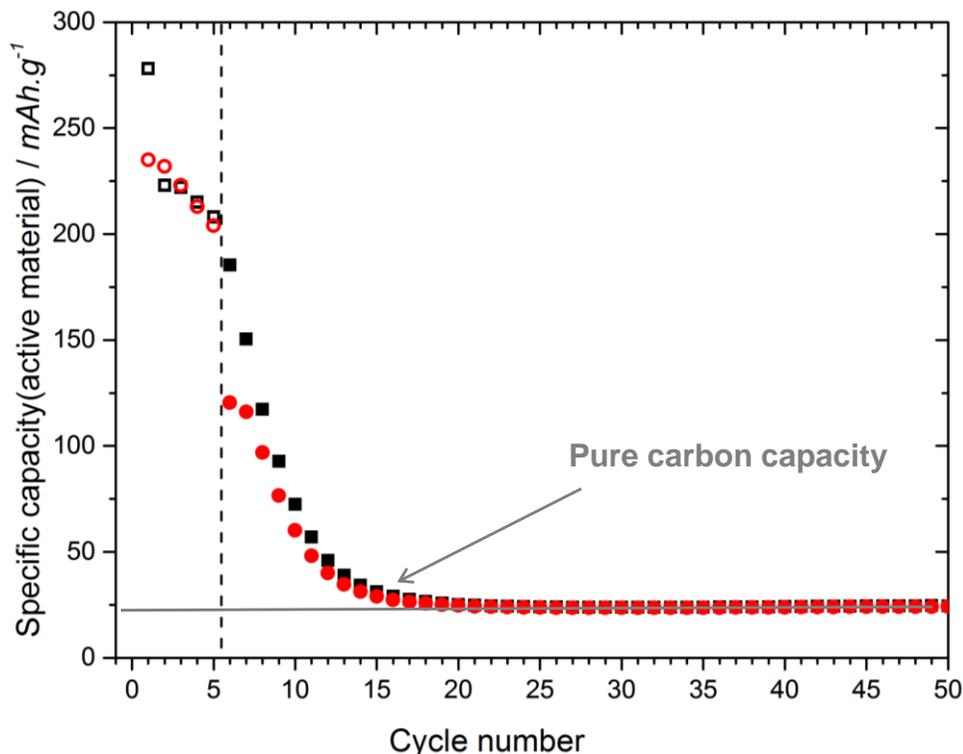


Figure A3.8: Evolution of the (Cu₂O:XG750) electrode specific capacity vs cycle number during oxidation (red circles) and reduction (black squares) Cycling rate: 2 mV.s⁻¹ in 6M KOH electrolyte. The first five cycles (open symbols) correspond the activation process (cycling rate 0.1 mV.s⁻¹).

4. Conclusions

A Cu₂O:graphene composite electrode has been synthesized using a simple precipitation synthesis technique. A Cu oxide/graphene wt ratio of 70:30 was obtained and composite electrodes were cycled in a 6M KOH electrolyte between -0.85V and -0.2V vs Hg/HgO/ reference electrode. This composite electrode demonstrated a potential window complementary to that of Ni(OH)₂:carbon composite electrodes reported in the literature, thus potentially leading to a 1.4V device. It would therefore be assembled with two bi-material electrodes corresponding to the design of a full internal parallel hybrid system. An activation step, corresponding to 5 initial cycles at a low scan rate of 0.1 mV.s⁻¹, was necessary in order to obtain a capacity of 275mAh.g⁻¹ for the Cu₂O:graphene composite electrode. XRD, SEM, TEM and EDX experiments have shown that the Cu^I/Cu⁰ redox couple was involved in the reversible electrochemical reaction. However, a fast capacity fade was observed after only 15 cycles which is detrimental to a practical application of such electrode in a hybrid device. According to both XRD and TEM experiments, a strong morphological evolution is observed upon the different charge/discharge cycles, leading to a strong irreversibility, especially during the Cu⁰ → Cu^I oxidation process. Further improvements are needed to stabilize such composite materials prior to its use as a negative electrode material in hybrid electrochemical capacitors.

5. Acknowledgements

The authors thank EDF and French ANRT for supporting the PhD grant of A-L Brisse. B. Daffos and P. Simon (CIRIMAT) are greatly acknowledged for their help with BET measurements, as well as, N. Gautier for the TEM observations and analysis.

References

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [2] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors" *Adv. Mater.*, 26, 14 (2014) 2219.
- [3] A. Balducci, F. Soavi, and M. Mastragostino, "The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors," *Appl. Phys. A*, 82 (2006) 627.
- [4] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, "Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors" *J. Electrochem. Soc.*, 153, 12 (2006) A2171.
- [5] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, G. Buvat, F. Favier, and T. Brousse, "Electrochemical study of aqueous asymmetric FeWO₄ /MnO₂ supercapacitor" *J. Power Sources*, 326 (2016) 695.
- [6] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?" *J. Electrochem. Soc.*, 162, 5 (2015) A5185.
- [7] D. Cericola and R. Kötz, "Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits" *Electrochim. Acta*, 72 (2012) 1.
- [8] D. Cericola, P. W. Ruch, R. Kötz, P. Novák, and A. Wokaun, "Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices" *Electrochem. Commun.*, 12, 6 (2010) 812.
- [9] D. Cericola, P. Novák, A. Wokaun, and R. Kötz, "Segmented bi-material electrodes of activated carbon and LiMn₂O₄ for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing" *Electrochim. Acta*, 56, 3 (2011) 1288.
- [10] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities" *Adv. Eng. Mater.*, 4, 4 (2014)1300816.
- [11] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors" *Nat. Mater.*, 7, 11 (2008) 845.
- [12] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, and O. Crosnier, "Asymmetric electrochemical capacitors - Stretching the limits of aqueous electrolytes" *MRS Bull.*, 36, 07 (2011) 513.

- [13] W. G. Pell and B. E. Conway, "Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes" *J. Power Sources*, 136, 2 (2004) 334.
- [14] J. P. Zheng, "The Limitations of Energy Density of Battery/Double-Layer Capacitor Asymmetric Cells" *J. Electrochem. Soc.*, 150, 4 (2003) A484.
- [15] A. Le Comte, T. Brousse, and D. Bélanger, "New generation of hybrid carbon/Ni(OH)₂ electrochemical capacitor using functionalized carbon electrode" *J. Power Sources*, 326 (2016) 702.
- [16] D. Guay, T. Brousse, and D. Bélanger, "Asymmetric and Hybrid Devices in Aqueous Electrolytes" in *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Weinheim, Bergstr: Wiley-VCH, 2012.
- [17] L. J. Fu et al., "Effect of Cu₂O coating on graphite as anode material of lithium ion battery in PC-based electrolyte" *J. Power Sources*, 171, 2 (2007) 904.
- [18] L. Hu, Y. Huang, F. Zhang, and Q. Chen, "CuO/Cu₂O composite hollow polyhedrons fabricated from metal-organic framework templates for lithium-ion battery anodes with a long cycling life" *Nanoscale*, 5, 10 (2013) 4186.
- [19] J. Morales, L. Sánchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, and J. R. Ramos-Barrado, "Electrodeposition of Cu₂O: An Excellent Method for Obtaining Films of Controlled Morphology and Good Performance in Li-Ion Batteries" *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, 3 (2005) A159.
- [20] A. Goyal, A. L. M. Reddy, and P. M. Ajayan, "Flexible Carbon Nanotube-Cu₂O Hybrid Electrodes for Li-Ion Batteries" *Small*, 7, 12 (2011) 1709.
- [21] J. C. Park, J. Kim, H. Kwon, and H. Song, "Gram-Scale Synthesis of Cu₂O Nanocubes and Subsequent Oxidation to CuO Hollow Nanostructures for Lithium-Ion Battery Anode Materials" *Adv. Mater.*, 21, 7 (2009) 803.
- [22] A.-Y. Kim et al., "One-Step Catalytic Synthesis of CuO/Cu₂O in a Graphitized Porous C Matrix Derived from the Cu-Based Metal-Organic Framework for Li- and Na-Ion Batteries" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 30 (2016) 19514.
- [23] C. Q. Zhang, J. P. Tu, X. H. Huang, Y. F. Yuan, X. T. Chen, and F. Mao, "Preparation and electrochemical performances of cubic shape Cu₂O as anode material for lithium ion batteries" *J. Alloys Compd.*, 441, 1-2 (2007) 52.
- [24] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, F. Favier, and T. Brousse, "Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors" *Electrochim. Acta*, 206 (2016) 458.

[25] Z. Hu and H. Liu, "Facile and template-free synthesis of spherical Cu_2O as anode materials for lithium-ion batteries," *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 26, 7 (2015) 5405.

[26] K. Min, H. Gao, and K. Matyjaszewski, "Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP," *Macromolecules*, 40, 6 (2007) 1789.

[27] Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2d English ed. 1974, Houston, Tex.:National Association of Corrosion Engineers.

Titre : Nouveaux matériaux d'électrodes négatives de supercondensateur hybride en milieu aqueux

Mots clés : Stockage électrochimique, supercondensateur hybride, bi-matériaux, hydroxyde double lamellaire, oxyde de cuivre.

Résumé : Ces travaux de thèse se sont focalisés sur la synthèse et le dimensionnement de nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour des supercondensateurs hybrides fonctionnant en électrolyte aqueux. Ces nouveaux systèmes de stockage se situent entre une batterie et un supercondensateur. Ils doivent présenter des énergies spécifiques de l'ordre la dizaine de Wh.kg^{-1} , une durée de vie de plusieurs dizaines de milliers de cycles tout en étant capable de répondre à des appels de puissance pour, par exemple, le réglage de fréquence du réseau électrique. La combinaison de matériaux d'électrode stockant les charges de façon faradique et capacitive présente une réponse adaptée à ces objectifs. Les démarches exploratoires mises en œuvre pour la conception de ces électrodes sont décrites en détail dans cette thèse. Elles font appel à l'association de

matériaux carbonés avec un oxyde de cuivre (Cu_2O), ou à des molécules électroactives confinées dans une matrice hydroxyde double lamellaire (HDL), ou dans une matrice de type *metal organic frameworks* (MOF). Il a été mis en évidence que l'immobilisation de molécules électroactives dans des matrices HDL ou MOF est une stratégie prometteuse en termes d'augmentation de la densité d'énergie sans altérer notablement la densité de puissance. La principale limitation de ces stratégies reste la stabilité en cyclage des matériaux faradiques utilisés dans les réactions d'oxydoréductions qui restent un élément limitant pour la cyclabilité des électrodes de supercondensateur hybride. Ces travaux ouvrent cependant la voie à une multitude de matrices possibles à combiner à différentes molécules électroactives.

Title: New negative electrode materials for hybrid supercapacitors operating in aqueous media

Keywords: Electrochemical storage, hybrid supercapacitor, bi-material, layered double hydroxide, copper oxide.

Abstract: The studies presented in this thesis are focused on the synthesis and sizing of new negative electrode materials for aqueous hybrid supercapacitors. These novel devices with energy densities in the tens of Wh.kg^{-1} and a lifetime several tens of thousands of cycles should be capable of enduring high power pulses required for applications such as frequency regulation on the electrical grid, in particular when used in conjunction with intermittent energy sources. Combining electrode materials which store charge via both faradaic and capacitive mechanisms is an appropriate way of meeting these objectives. Exploratory approaches to conceive such electrodes are described in detail in this manuscript. They involve associating

graphene with a copper oxide (Cu_2O), or electroactive molecules confined in a layered double hydroxide (LDH) matrix or a metal organic frameworks (MOF). The results bring out the advantages of immobilising electroactive molecules in LDH or MOF matrixes which enables an increase of the energy density without compromising too much the power density. The main limitation of these strategies is the stability during cycling of the redox material which is critical for the cyclability of bi-materials as hybrid supercapacitor electrodes. These studies pave the way to a multitude of possible matrixes to be combined with different electroactive molecules.