

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Intérêt du greffage moléculaire pour le stockage électrochimique de l'énergie

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des matériaux

Spécialité : Physicochimie et électrochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Lénaïc MADEC

Le 26 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	Guy OUVRARD, <i>Professeur, IMN - Université de Nantes</i>
Rapporteurs	M. Gérard BIDAN, <i>Directeur de recherche, CEA-INAC - Grenoble</i> M. Daniel BELANGER, <i>Professeur, UQAM - Université du Québec à Montréal</i>
Examineurs	Riccardo PIERI, <i>Chercheur, Solvay – Milan</i> Philippe MOREAU, <i>Maître de conférences, IMN - Université de Nantes</i> Joël GAUBICHER, <i>Chargé de recherche, IMN - Université de Nantes</i>
Invités	Jean RONCALI, <i>Directeur de recherche, MOLTECH - Université d'Angers</i> Dominique GUYOMARD, <i>Directeur de recherche, IMN - Université de Nantes</i>

Directeur de thèse : D^r. Philippe MOREAU

Co-encadrant de thèse : D^r. Joël GAUBICHER

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Intérêt du greffage moléculaire pour le stockage électrochimique de l'énergie

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des matériaux

Spécialité : Physicochimie et électrochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Lénaïc MADEC

Le 26 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	M. Guy OUVRARD, <i>Professeur, IMN - Université de Nantes</i>
Rapporteurs	M. Gérard BIDAN, <i>Directeur de recherche, CEA-INAC - Grenoble</i> M. Daniel BELANGER, <i>Professeur, UQAM - Université du Québec à Montréal</i>
Examineurs	M. Riccardo PIERI, <i>Chercheur, Solvay – Milan</i> M. Philippe MOREAU, <i>Maître de conférences, IMN - Université de Nantes</i> M. Joël GAUBICHER, <i>Chargé de recherche, IMN - Université de Nantes</i>
Invités	M. Jean RONCALI, <i>Directeur de recherche, MOLTECH - Université d'Angers</i> M. Dominique GUYOMARD, <i>Directeur de recherche, IMN - Université de Nantes</i>

Directeur de thèse : D^r. Philippe MOREAU

Co-encadrant de thèse : D^r. Joël GAUBICHER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Gérard Bidan et Daniel Bélanger pour avoir accepté de juger, commenter et critiquer ce travail. Je remercie également Jean Roncali et Riccardo Pieri pour avoir accepté de faire partie du jury. Je suis également reconnaissant pour toutes les questions et remarques lors de la soutenance qui ont notamment ouvert de nouvelles pistes de réflexion.

J'adresse aussi mes remerciements à Guy Ouvrard en tant que membre du jury mais également en tant que directeur de l'IMN. Grâce à son soutien, j'ai notamment pu obtenir un financement de thèse ainsi qu'une bourse de l'université pour partir en congrès (Boston 2011). Je le remercie également pour le fonctionnement de l'IMN, en particulier pour le système de mutualisation des appareils et la confiance qui nous est accordée en tant qu'étudiants, deux facteurs qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier Dominique Guyomard pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour le soutien et les conseils qu'il m'a apporté pendant ces trois années.

Je voudrais maintenant remercier mes encadrants. Tout d'abord Philippe Moreau qui a accepté d'être mon directeur de thèse. J'espère que son tout premier encadrement en tant que directeur aura été pour lui une expérience agréable. Je lui suis également reconnaissant pour toutes les expériences MET réalisées ensemble, d'autant plus qu'elles n'étaient pas toujours enthousiasmantes, ni évidentes.

Enfin je remercie sincèrement Joël Gaubicher pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et encadré la majeure partie de mes travaux. Je le remercie pour les nombreuses discussions que nous avons partagées, bien que parfois en désaccord. Cela m'a permis d'avancer de manière rigoureuse et efficace. Je le remercie également pour la liberté de recherche et la multitude de sujets associés au greffage, parfois très différents quand même, qui ont été explorés. J'espère que nous continuerons de collaborer ensemble sur le greffage ou autres.

Je remercie également toutes les personnes de l'IMN qui m'ont aidé et conseillé avec une attention toute particulière pour Bernard Lestriez, Bernard Humbert, Manuella Cerbelaud, Jean Le Bideau, Mireille Richard, Luc Lajaunie, Vincent Fernandez, Jonathan Hamon, Nicolas Stephant, Pierre-Emmanuel Petit, Stéphane Groleau et Françoise Lari. Je remercie aussi Patrick Soudan pour m'avoir aidé pour tout les « petits détails expérimentaux » mais

pourtant essentiel en électrochimie.

J'aimerais aussi remercier toutes les personnes extérieures à l'IMN avec qui j'ai collaborées de près ou de loin et qui ont permis d'enrichir mes résultats de thèse et mes connaissances notamment via certaines techniques d'analyses complexes : Philippe Blanchard, Philippe Leriche et Ali Yassin de MOLTECH Anjou pour la synthèse et la caractérisation organique (projet jonctions moléculaires, ANR CALICE) ; Donatien Robert et Pascale Bayle-Guillemaud du CEA-INAC pour le projet TEM/EELS sur le matériau actif LiFePO_4 ; Lionel Dubois, Florence Duclairoir du CEA-INAC pour le projet graphène et Ashok Nanjundan Kumar qui a passé trois semaines enrichissantes à l'IMN ; Jean-Claude Badot de l'ENSCP et Olivier Dubrunfaut de SUPELEC pour le projet BDS ainsi que Kalid avec qui, au-delà des discussions BDS, j'ai passé pas mal de moment à discuter d'un peu tout parfois le samedi au labo, parfois autour d'un verre.

Un grand merci également à tous les membres de la famille greffage pour les expériences réalisées ensembles ainsi que les discussions scientifiques et autres : Audrey (mon super binôme pendant 2 ans, merci), Alban, Estelle, Martin, Thierry, Olivier, Cédric, Charles, sans oublier Claudia (bonne continuation en Allemagne).

Je remercie tout aussi chaleureusement les personnes qui ont rendu ces trois années de thèse très agréables. Il s'agit notamment des locataires de l'ex-bureau de fille (eh oui c'est fini depuis hier!!) : Magali, Nathalie, Marine ; mais aussi Pierre-Emmanuel (promis, si je reste encore un peu, on regardera un match de rugby en entier un samedi et j'irai courir), le petit Nicolas et le grand Nicolas (à vous de voir qui est qui!), Angélique, Khadija, Adèle, Pascaline, Tilak, Margaux, Henry, Rémi, Gaël, Driss, Mohamed, Nhan, Yassine, Miloud, Zenjebil, Claire... et les joueurs de belote : Cédric (celui qui a piqué ma BAG !!), Alex, Philippe, Fred, Arnaud, Romain, Gildas, Léo, Amand, Vincent... et bien entendu ceux plus proches mais extérieurs à l'IMN : Victor, Anne-Claire, Pierrot, Kévin, Yan, Johan, Guillaume, Johann, Maxime et les anciens colloqs pour les quelques weekends nostalgie à Tours : Mathilde, Charlotte, Flora, Didi et tout ceux que j'oublie peut être (désolé !!).

Enfin, j'aimerais finir en remerciant mes parents et mes frères pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse et d'autant plus les deux premiers mois, les plus longs et les plus durs physiquement après mon "petit accident" (la rédaction à côté c'était des vacances !!). Par-dessus tout, merci à Erwan pour les trois jours de coupure dans l'Aveyron avant le jour J et à Anaël pour toutes les soirées "gg", le tennis et bien sûr les randonnées (en rampant !!!).

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

I Chapitre 1 : Synthèse bibliographique et contexte de l'étude	5
---	----------

I.1 Comparaison des principes de fonctionnement d'une batterie Li-ion et d'un supercondensateur	6
I.1.1 Les batteries Li-ion – processus de volume.....	6
I.1.2 Les supercondensateurs – processus de surface	7
I.1.3 Gap de Ragone.....	8
I.2 Identification des facteurs limitant la puissance des batteries au Li....	8
I.2.1 Caractère multi-échelle des électrodes composites	8
I.2.1.1 Facteur 1 : la diffusion électronique et ionique interne aux grains de matériau actif.....	11
I.2.1.2 Facteur 2 : transport aux interfaces	11
I.2.1.3 Facteur 3 : le transport ionique à l'échelle de l'électrode.....	14
I.2.2 Conclusion sur les limitations en puissance des batteries Li-ion	16
I.3 Identification des facteurs limitant l'énergie des supercondensateurs	18
I.3.1 Discussion	18
I.3.2 Conclusion sur les limitations en énergie des supercondensateurs.....	21
I.4 Intérêt du greffage moléculaire vis-à-vis des différentes limitations..	21
I.4.1 Greffage moléculaire / limitations électroniques des batteries	21
I.4.2 Greffage moléculaire / limitations ioniques des batteries.....	22
I.4.3 Greffage moléculaire / limitations en énergie des supercondensateurs	23
I.5 Description des chimies de greffage utilisées	23
I.5.1 Greffage covalent via la chimie des diazoniums.....	23
I.5.2 Greffage covalent par condensation de phosphonates.....	25
I.5.3 Greffage non covalent par la chimie des pyrènes (π -stacking)	26
I.6 Conclusion	27
Références du chapitre 1.....	28

II Chapitre 2 : Etude des propriétés morphologiques et électriques des couches moléculaires et des matériaux greffés par ancrage covalent33

II.1 Introduction 34

II.2 Impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums sur le matériau actif LFPC 35

II.2.1 Mécanisme de greffage de LFPC..... 35

II.2.1.1 Partie expérimentale - greffage..... 35

II.2.1.2 Analyses infrarouge 37

II.2.1.3 Analyses par diffraction des rayons X 39

II.2.1.4 Analyses électrochimiques..... 40

II.2.1.4.1 Quantification du degré d'oxydation des échantillons de LiFePO₄ greffés..... 40

II.2.1.4.2 Suivi *in-situ* du greffage par mesure du potentiel en circuit ouvert..... 41

II.2.1.5 Analyses XPS 42

II.2.1.6 Détermination du taux de recouvrement moléculaire 43

II.2.1.7 Conclusion intermédiaire 46

II.2.1.8 Microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie de perte d'énergie des électrons 46

II.2.1.8.1 Préparation des échantillons et conditions d'analyses..... 47

II.2.1.8.2 Résultats des observations HRTEM et des analyses EELS..... 47

II.2.1.9 Conclusion sur l'étude du mécanisme de greffage de LFPC 50

II.2.2 Propriétés morphologiques et électriques de LFPC modifié 51

II.2.2.1 Partie expérimentale - greffage..... 51

II.2.2.2 Caractérisations physiques de la couche greffée..... 52

II.2.2.2.1 Analyses infrarouges et XPS 52

II.2.2.2.2 Analyses thermogravimétriques 53

II.2.2.3 Caractérisations morphologiques de la couche moléculaire greffée 54

II.2.2.3.1 Préparation des échantillons et conditions d'analyses..... 54

II.2.2.3.2 Résultats des observations par HRTEM de la couche moléculaire greffée 54

II.2.2.4 Propriétés électrochimiques d'électrodes de carbone/LFPC greffé de façon covalente 56

II.2.2.4.1 Préparation des cellules électrochimiques et protocole de cyclage..... 57

II.2.2.4.2 Propriétés en puissance d'électrodes de LFPC modifié..... 57

II.2.2.4.3 Conclusion intermédiaire 59

II.2.2.5 Etude par BDS des propriétés de transport électronique de LFPC modifié..... 59

II.2.2.5.1 Préparation des échantillons et description de la mesure BDS..... 59

II.2.2.5.2 Résultats BDS antérieurs obtenus sur le matériau LFPC initial.... 60

II.2.2.5.3 Résultats BDS sur les échantillons de LFPC modifiés 61

II.2.2.5.4 Etude des conductivités.....	61
II.2.2.5.5 Identification des différentes relaxations diélectriques	64
II.2.2.6 Conclusion sur les propriétés morphologique et électrique de LFPC modifié.....	68
II.3 Comparaison de l'impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums au greffage non covalent par la chimie des pyrènes sur des noirs de carbone.....	70
II.3.1 Partie expérimentale – greffage.....	71
II.3.2 Caractérisations physiques et électrochimiques des couches moléculaires greffées.....	72
II.3.2.1 Analyses Infrarouges	72
II.3.2.2 Analyses XPS.....	74
II.3.2.3 Analyses élémentaires.....	75
II.3.2.4 Activité redox d'électrodes fonctionnalisées à base de LFPC.....	77
II.3.2.4.1 Partie expérimentale	77
II.3.2.4.2 Résultats - discussion	77
II.3.2.5 Conclusion intermédiaire	81
II.3.2.6 Propriétés électrochimiques d'électrodes de LFPC/carbone greffé de façon covalente et non covalente.....	81
II.3.3 Etude des conductivités d'électrodes LFPC/carbone greffé de façon covalente et non covalente.....	83
II.3.4 Conclusion de l'étude sur la comparaison de l'impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums au greffage non covalent par la chimie des pyrènes sur des noirs de carbone	86
II.4 Conclusion.....	87
Références du chapitre 2.....	89

III Chapitre 3 : Pontage moléculaire de matériaux d'électrode93

III.1 Introduction	94
III.2 Etat de l'art relatif aux jonctions moléculaires (JM).....	95
III.3 Stratégies adoptées en vue de créer des jonctions moléculaires intergrains	97
III.3.1 Stratégies.....	97
III.3.2 Réaction de couplage moléculaire : cycloaddition 1,3 de Huisgen	99
III.4 Résultats du pontage moléculaire carbone – carbone de type II... 100	
III.4.1 Présentation des molécules.....	100
III.4.2 Etape 1, fonctionnalisation des grains/clusters de carbone.....	101

III.4.2.1	Partie expérimentale	101
III.4.2.2	Caractérisations physiques des couches moléculaires greffées	102
III.4.2.2.1	Analyses infrarouges	102
III.4.2.2.2	Analyses XPS.....	104
III.4.3	Stabilité des greffons vis-à-vis des conditions de la réaction de couplage de Huisgen	105
III.4.4	Etude de la charge de surface au plan hydrodynamique par mesure du potentiel zêta.....	106
III.4.5	Etape 2, pontage moléculaire	107
III.4.5.1	Partie expérimentale	107
III.4.5.1.1	Réaction de Huisgen entre les deux molécules AA et EA.....	107
III.4.5.1.2	Réaction de Huisgen entre carbones greffés et la molécule complémentaire	108
III.4.5.1.3	Formation de jonctions moléculaires par la réaction de Huisgen.....	108
III.4.5.2	Caractérisations physiques des réactions de couplage moléculaire....	108
III.4.5.2.1	Analyses infrarouges	108
III.4.5.2.1.1	Réaction de Huisgen entre les deux molécules AA et EA.....	108
III.4.5.2.1.2	Réaction de Huisgen entre KB-N ₃ et EA.....	109
III.4.5.2.1.3	Formation de jonctions moléculaires entre KB-N ₃ -NH ₃ ⁺ et KB-C≡C-COO ⁻ ainsi qu'entre CF-N ₃ -NH ₃ ⁺ et KB-C≡C-COO ⁻	110
III.4.5.2.2	Analyses XPS.....	111
III.4.5.2.2.1	Réaction de Huisgen entre CF-N ₃ et EA	111
III.4.5.2.2.2	Formation de jonctions moléculaires entre KB-N ₃ -NH ₃ ⁺ et KB-C≡C-COO ⁻ ainsi qu'entre CF-N ₃ -NH ₃ ⁺ et KB-C≡C-COO ⁻	111
III.4.5.3	Caractérisation morphologique - microscopie électronique en transmission	113
III.4.6	Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – carbone de type II.....	115
III.5	Résultats du pontage moléculaire carbone – matériau actif de type II.....	115
III.5.1	Présentation des molécules	116
III.5.2	Partie expérimentale – greffage des matériaux utilisés	116
III.5.3	Caractérisations physiques des couches moléculaires greffées.....	117
III.5.4	Partie expérimentale – pontage moléculaire.....	118
III.5.5	Caractérisations physiques des réactions de couplage moléculaire	119
III.5.6	Caractérisation morphologique - microscopie électronique à balayage / microscopie électronique en transmission	120
III.5.7	Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – matériau actif de type II	122
III.6	Résultats des pontages moléculaires carbone – matériau actif de type I	124
III.6.1	Introduction.....	124
III.6.2	Partie expérimentale – greffage	125
III.6.3	Caractérisation des couches moléculaires greffées	125
III.6.4	Partie expérimentale – pontage moléculaire.....	127
III.6.5	Caractérisation électrochimique.....	127
III.6.6	Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – matériau actif de type I.....	128

III.7 Conclusion	128
Références du chapitre 3.....	130

IV Chapitre 4 : Greffage de molécules redox133

IV.1 Introduction.....	134
------------------------	-----

IV.2 Fonctionnalisation redox d'électrodes composites carbonées de supercondensateurs..... 134

IV.2.1 Description du concept proposé	135
---	-----

IV.2.2 Validation du concept via l'utilisation d'une molécule redox modèle.....	137
---	-----

IV.2.2.1 Synthèse de la molécule modèle.....	137
--	-----

IV.2.2.2 Quantification de l'amélioration de la capacité résultant du greffage de molécule redox.....	138
---	-----

IV.2.2.3 Validation du processus d'auto-fonctionnalisation	140
--	-----

IV.2.2.4 Résultats électrochimiques.....	142
--	-----

IV.2.2.4.1 Préparation des cellules électrochimiques et protocole de cyclage.....	142
---	-----

IV.2.2.4.2 Détermination de l'activité multi-redox de CFx-pyrFerro / détermination de n_e	142
---	-----

IV.2.2.5 Détermination et "tuning" de la densité surfacique moléculaire / rôle de pyrFerro-électrolyte	145
--	-----

IV.2.2.6 Mécanisme de greffage / électro-oligomérisation à la surface de CFx	146
--	-----

IV.2.2.6.1 Résultats - discussion	146
---	-----

IV.2.2.6.2 Conclusion sur le mécanisme de greffage / électro-oligomérisation à la surface de CFx.....	152
---	-----

IV.2.2.7 Performances électrochimiques.....	154
---	-----

IV.2.2.8 Conclusion sur le concept proposé	156
--	-----

IV.2.3 Application à d'autres dérivées du pyrène et d'autres types de carbone ..	157
--	-----

IV.2.3.1 Optimisation du ratio nombre d'électrons/masse moléculaire.....	157
--	-----

IV.2.3.1.1 Activité électrochimique de CFx-pyrCOOH / détermination de n_e	158
---	-----

IV.2.3.1.2 Performances électrochimiques.....	159
---	-----

IV.2.3.1.3 Conclusion sur l'optimisation du ratio nombre d'électrons échangés / masse moléculaire	161
---	-----

IV.2.3.2 Influence de la surface du substrat carboné	162
--	-----

IV.2.3.2.1 Détermination de la capacité de double couche de différents carbones (C1600, GO et rGO).....	163
---	-----

IV.2.3.2.2 Taux de recouvrement surfacique moléculaire et performances électrochimiques.....	164
--	-----

IV.2.3.2.2.1 Cas du carbone activé C1600	164
--	-----

IV.2.3.2.2.2 Cas des graphite GO et graphène rGO	166
--	-----

IV.2.3.2.3 Conclusion sur l'influence de la surface du substrat carboné	169
---	-----

IV.3 Molécules redox relais (RMR) du matériau actif pour batterie Li de puissance	170
IV.3.1 Simulation du gain potentiel pouvant résulter de la stratégie RMR.....	170
IV.3.2 Fonctionnalisation <i>in situ</i> d'électrodes à base de LFPC	171
IV.3.3 Etude de la configuration des électrodes hybrides à base de LFPC et CF _x -pyrFerro sur le comportement électrochimique de LFPC.....	173
IV.3.4 Conclusion sur la fonctionnalisation de pyrFerro en tant que RMR modèle	178
IV.4 Conclusion	178
Références du chapitre 4.....	181
Conclusion générale.....	185
Annexe : Méthodes de caractérisation.....	189

Introduction générale

La demande de systèmes de stockage de l'énergie n'a cessé d'augmenter chaque année durant la dernière décennie et sera sans aucun doute l'un des challenges majeurs de ce 21^e siècle. Le mode de vie actuel, fondé sur une mobilité croissante couplée à une utilisation de plus en plus massive d'appareils électroniques contribue fortement à cette tendance. Les dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables, les téléphones portables, les lecteurs audio et/ou vidéo, les caméras ainsi que tout autre appareil électronique portable se veulent toujours plus perfectionnés et donc souvent plus énergivores. Il en découle alors une nécessité d'amélioration des systèmes de stockage de l'énergie afin de répondre aux besoins de ces différentes applications.

Dans un même temps, une prise de conscience apparaît quant aux limites finies des ressources naturelles et des problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique. L'un des premiers secteurs en ligne de mire est celui de l'automobile. En ce sens, les voitures à essence pourraient être graduellement remplacées par des véhicules électriques hybrides (HEV pour *hybrid electrical vehicle*) ou hybrides rechargeables (PHEV pour plug-in HEV) à faible émission de CO₂, mais aussi par des voitures tout électrique (EV) à zéro émission de CO₂ qui ne représentent aujourd'hui que des marchés de niche. Parallèlement, le recours aux sources d'énergie alternatives non polluantes et renouvelables connaît un grand engouement à travers notamment l'éolien et le photovoltaïque. Ces sources d'énergie électrique sont intermittentes et doivent donc être couplées à des systèmes de stockage électrochimique afin d'être intégrées dans le réseau électrique dit intelligent.

En somme dans ce contexte où le stockage électrochimique est devenu un maillon incontournable face à une écologie incertaine, une forte pression apparaît quant à notre capacité à développer des systèmes de stockage électrochimique adéquats. En particulier, les conditions de fonctionnement ainsi que les performances doivent être compatibles avec l'application visée. Toutes deux dépendent à la fois de facteurs intrinsèques associés à l'électrochimie mise en jeu, et extrinsèques qui dépendent de l'ingénierie de fabrication. Les performances des systèmes de stockage électrochimique sont caractérisées par trois paramètres majeurs que sont les densités d'énergie (Wh/kg or Wh/L), les densités de puissance (W/kg or W/L) et la durée de vie. Le premier indique quelle quantité d'énergie peut

être échangée avec le milieu extérieur par unité de masse ou de volume tandis que le second renseigne sur le temps nécessaire pour échanger cette densité d'énergie, ou inversement sur la densité d'énergie qu'il est possible d'échanger en un temps donné. Enfin, la durée de vie caractérise le nombre de cycles de charge et décharge que le système peut effectuer en maintenant des performances supérieures à une certaine fraction de ses performances initiales (en général 80 %). Les systèmes de stockage électrochimique actuels sont répartis en deux types : les supercondensateurs et les batteries.

Les supercondensateurs présentent les plus fortes densités de puissance (10 kW/kg_{système-complet}) mais de faibles densités d'énergie (5 Wh/kg_{système-complet}) et des durées de vie très élevées, jusqu'à un million de cycles¹. Actuellement, les supercondensateurs majoritairement commercialisés sont constitués d'électrodes à base de charbon actif. Leur inconvénient majeur est l'autodécharge. Ces systèmes sont ainsi destinés à des applications nécessitant une réponse électrochimique de faible ampleur mais rapide comme le démarrage de véhicules, la sauvegarde de mémoire, la récupération de l'énergie de freinage.

Les batteries et plus particulièrement les batteries au lithium combinent de fortes densités d'énergie (150-200 Wh/kg_{système-complet}) couplées à de faibles densités de puissance (1-3 kW/kg_{système-complet}). Depuis leur commercialisation en 1991 par Sony, les batteries Li-ion remplacent les autres types d'accumulateurs (Pb, Ni-Cd, Ni-MH). Ceci s'explique par leurs densités d'énergie massique et volumique supérieures, un potentiel de travail élevé (~3,5V), une grande durée de vie, peu d'autodécharge, pas d'effet mémoire, *etc.*^{2,3}. Ces batteries représentent 75% du marché mondial de l'électronique portable⁴. L'intérêt pour le Li-ion se retrouve également dans le domaine des transports où la technologie Ni-MH utilisée notamment dans la *Toyota Prius* est progressivement remplacée. Un tel choix montre ainsi la potentialité de cette technologie dans un domaine où la sécurité, le coût mais aussi les performances telles que l'énergie, la puissance et la durée de vie sont des critères majeurs.

Cependant, aucun de ces deux systèmes ne présente simultanément de fortes densités d'énergie et de puissance. Or cette double performance est requise pour des applications telles que les véhicules hybrides (HEV) et hybrides rechargeables (PHEV) qui sont actuellement les technologies les plus à même de remplacer le véhicule à moteur à combustion. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'intérêt du greffage et du pontage moléculaires comme nouvelles approches pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs et la densité de

puissance des batteries.

Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude à travers une synthèse bibliographique. Les principes de fonctionnement d'une batterie Li-ion et d'un supercondensateur seront tout d'abord présentés afin d'analyser l'origine des différences de performances en énergie et en puissance. Ce chapitre permettra également de cerner les limitations associées à chacun de ces deux systèmes ainsi que les solutions proposées jusqu'à ce jour. Sur cette base, l'intérêt du greffage et du pontage moléculaires sera présenté en mettant en perspective les différentes chimies de greffage connues de la littérature.

Puisque les travaux de cette thèse reposent sur les fonctionnalisations covalente et non covalente de matériaux d'électrodes, le chapitre 2 permettra d'évaluer et de comparer l'impact de telles modifications sur les propriétés morphologiques, électriques et électrochimiques résultantes.

Le chapitre 3 s'inscrit dans le contexte d'une étude fondamentale dédiée au contrôle et à l'optimisation de l'efficacité des chemins électroniques au sein d'électrodes composites de batteries au lithium. La démarche consiste en l'implémentation de jonctions moléculaires (JM) à effet tunnel entre les différents constituants de l'électrode, impliquant des molécules non redox.

Le chapitre 4 porte sur la fonctionnalisation d'électrodes composites par des molécules cette fois-ci redox, afin d'en augmenter la densité d'énergie et/ou de puissance. Il sera présenté en particulier l'intérêt d'un nouveau concept basé sur l'utilisation d'électrolytes originaux qui permettent la fonctionnalisation spontanée et *in situ* des électrodes de supercondensateurs et de batteries au Li. Dans ce dernier cas, nous examinerons l'aptitude de ces centres redox rapides à relayer les réactions d'intercalation des ions Li^+ dans les grains de matériaux actifs lorsque la vitesse de décharge devient trop importante.

La conclusion générale résumera *in fine* les principaux résultats de cette thèse.

¹ A. Burke, *Electrochimica Acta*, **53** (2007) 1083.

² A. de Guibert, *Lettres des sciences chimique / L'actualité chimique*, **65** (1998) 15.

³ D. Linden, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York (1994).

⁴ J.M Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique et contexte de l'étude

I.1 Comparaison des principes de fonctionnement d'une batterie Li-ion et d'un supercondensateur

I.1.1 Les batteries Li-ion – processus de volume

Une batterie Li-ion consiste en l'assemblage de deux électrodes, une positive (la cathode) et une négative (l'anode) séparées par une couche poreuse (séparatrice) à la fois conductrice ionique et isolante électronique. En décharge, l'électricité est générée par conversion spontanée de l'énergie chimique des matériaux actifs des électrodes, via des réactions redox (ou faradiques). Il y a alors oxydation de l'électrode négative et libération d'ions Li^+ qui migrent à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive. Ce transfert d'ions Li^+ est compensé par la réduction du matériau actif de l'électrode positive, générant ainsi un courant d'électrons dans le circuit extérieur (Figure I-1). Lors de la charge, les processus inverses ont lieu par application d'un courant ou d'un potentiel.

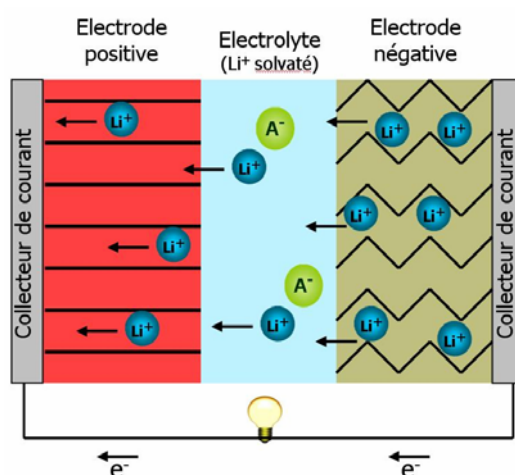


Figure I-1 : Vue schématique du processus de décharge d'une batterie Li-ion.

Ces réactions faradiques concernent tout le volume des grains de matière active. C'est une des deux raisons, l'autre étant la forte différence de potentiel entre les deux électrodes, qui permet aux batteries au Li de délivrer de relativement hautes densités d'énergie (150-200 Wh/kg_{système-complet}) en comparaison à d'autres systèmes de stockage électrochimique tels que les supercondensateurs. Cependant, l'amplitude de ces réactions étant importante au regard de la quantité d'ions disponibles dans la porosité des électrodes, les performances en puissance des batteries au Li (1-3 kW/kg_{système-complet}) sont généralement frustrées par la cinétique de réapprovisionnement en ions depuis l'électrolyte^{1,2}. Ainsi, à titre d'exemple, une électrode de

4 mAh/cm², constituée de 85 wt% de FePO₄ et dont la porosité est de 30 %, nécessite $1,5 \cdot 10^{-4}$ moles d'ions Li⁺ pour une décharge complète alors que la quantité disponible dans la porosité est de $4,5 \cdot 10^{-6}$ moles en considérant une concentration en ions électrolytiques de 1M.

I.1.2 Les supercondensateurs – processus de surface

Il existe plusieurs types de supercondensateurs (ou supercapacités) qui sont soit capacitifs (carbones), soit pseudocapacitifs (oxydes métalliques). Les supercondensateurs dits capacitifs ou condensateurs à double couche électrochimique (EDLC) mettent en jeu l'adsorption d'ions de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte. Une large majorité des systèmes commerciaux utilisent des carbones à forte porosité comme matériau d'électrode. La Figure I-2 représente le principe de fonctionnement de ce type de supercondensateurs. Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques mettent en jeu des réactions faradiques de surface qui sont rapides et réversibles. La signature électrochimique de ces systèmes étant proche de celles des systèmes capacitifs, on parle alors de supercondensateurs pseudocapacitifs.

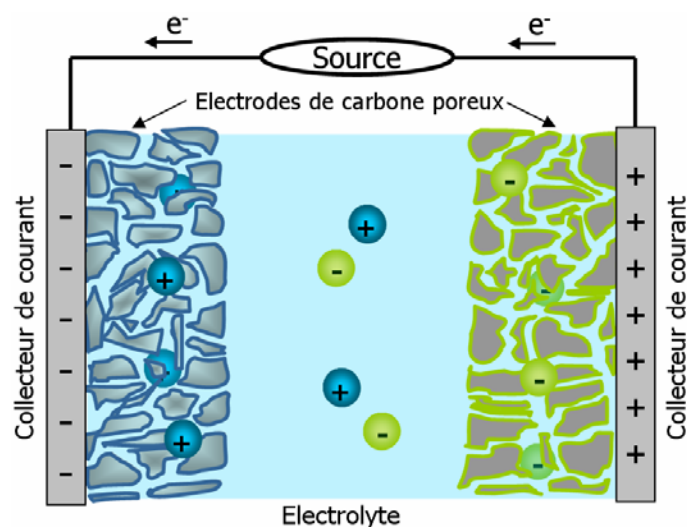


Figure I-2 : Vue schématique du principe de fonctionnement d'un supercondensateur conventionnel de type capacitif (EDLC).

Les réactions de stockage des supercondensateurs (adsorption capacitive d'ions et réactions redox pseudo-capacitives de surface) étant confinées à la surface^{3,4}, ces systèmes fournissent de relativement hautes densités de puissance (10 kW/kg_{système-complet}) au détriment des performances énergétiques (5 Wh/kg_{système-complet}).

I.1.3 Gap de Ragone

Si l'on reporte les performances en énergie et en puissance de ces deux systèmes de stockage électrochimique sur un diagramme de Ragone (densité de puissance en fonction de la densité d'énergie), Figure I-3), un gap apparaît car aucun de ces deux systèmes n'est capable de fournir à la fois de fortes densités d'énergie et de fortes densités de puissance. Or, avec le développement du véhicule électrique hybride (HEV) et hybride rechargeable (PHEV), un besoin croissant de systèmes de stockage pouvant combler ce gap se matérialise. Pour répondre à cette demande, il suffirait d'augmenter la densité de puissance des batteries Li-ion ou la densité d'énergie des supercondensateurs comme représenté sur la Figure I-3. La prochaine partie de ce chapitre décrit les principaux facteurs limitant les performances de ces systèmes ainsi que les solutions proposées dans la littérature.

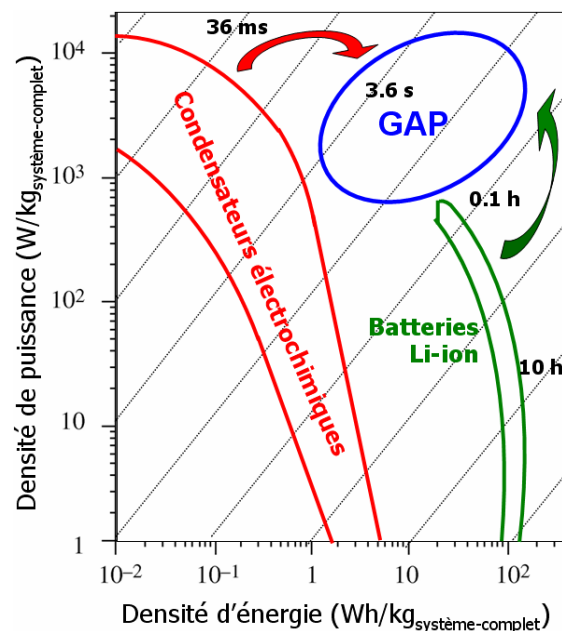


Figure I-3 : Diagramme de Ragone exprimant la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie) permettant de comparer les performances des batteries à celles des supercondensateurs. Adapté de la référence 5.

I.2 Identification des facteurs limitant la puissance des batteries au Li

I.2.1 Caractère multi-échelle des électrodes composites

Les électrodes composites de batteries ou de supercondensateurs, sont des milieux complexes (Figure I-4) obtenus par dépôt sur un collecteur de courant (CC) d'un mélange d'un ou plusieurs matériau(x) actif(s) (MA) avec des additifs non électroactifs comme un ou

plusieurs conducteur(s) électronique(s) (souvent du carbone, C) et un ou plusieurs liant(s) polymère(s) (P), imprégné par un électrolyte. Lors de la décharge de l'électrode positive de la batterie au Li par exemple, les électrons sont transférés depuis le CC jusqu'au cœur des grains du MA via le réseau percolant de C. Simultanément, les ions Li^+ pénètrent la porosité de l'électrode jusqu'à la surface des grains de MA d'où ils sont insérés dans la structure atomique. Le fonctionnement de l'électrode résulte donc de la combinaison d'une multitude de processus dynamiques qui interviennent dans des milieux variés (liquide électrolytique, carbone, oxyde, métal...) et sur des distances allant de la dizaine de μm (réseau de porosité) à l'ångström (sites ioniques/électroniques du MA) (Figure I-4).

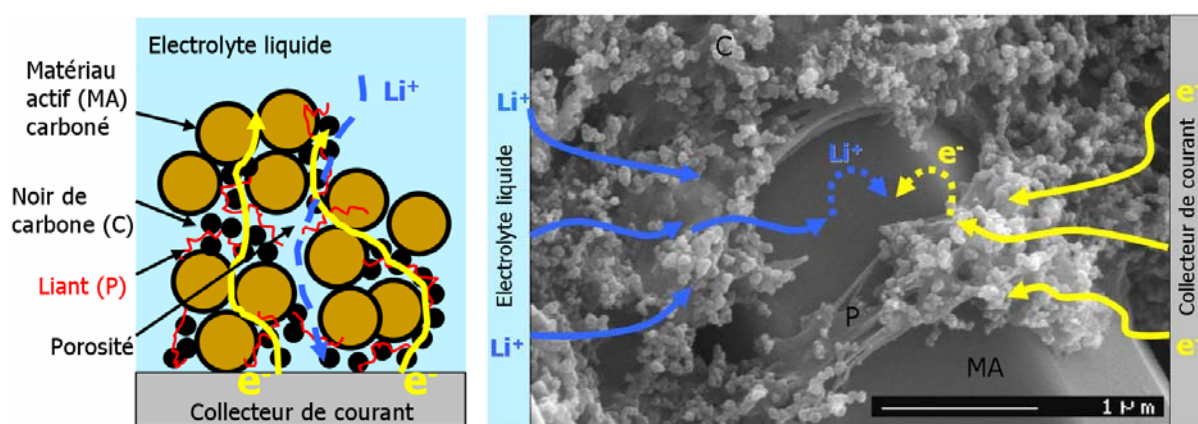


Figure I-4 : (Gauche) Représentation schématique d'une électrode composite de batterie Li-ion (adapté de la référence 6) et (Droite) image MEB d'une électrode composite de batterie au Li. Le transport électronique via le réseau carboné est représenté en jaune et le transport ionique dans la porosité de l'électrode composite est représenté en bleu.

Les chemins de conduction électronique et ionique au sein de l'électrode composite doivent être percolants afin que tous les grains de MA puissent être électriquement connectés. Les conceptions électronique et ionique qui sont les deux propriétés majeures des électrodes composites sont fortement liées à la qualité des interfaces et par conséquent au choix des additifs non électroactifs, des MA et à l'intégration du MA au sein de l'électrode composite via la mise en forme de celle-ci^{7,8,9,10,11}. Ainsi, l'architecture et les interfaces de l'électrode composite à toutes ces échelles influent fortement sur les performances des batteries au Li comme la cyclabilité, la densité d'énergie ainsi que la densité de puissance. Cette dernière correspond à la quantité d'énergie massique ou volumique délivrée par l'électrode en un temps donné. Elle est donc associée à la notion de réactivité qui est une grandeur extrinsèque au système dans la mesure où elle dépend de sa taille. Ainsi, la réponse en puissance d'une

électrode va dépendre de la cinétique des processus physiques mis en jeu dont la dimension peut s'apparenter à une vitesse (en m/s ou m²/s) et de la taille de l'objet correspondant (en m ou m²). On peut ainsi écrire que la puissance P est telle que :

$$P(W) \propto E(W.s) \times \text{Réactivité}(s^{-1}) \propto E(W.s) \times \left(\frac{\text{cinétique}(L^2/s)}{\text{taille}(L^2)} \right)$$

Comme il sera explicité ci-dessous, cette égalité est illustrée dans le domaine des batteries par la synthèse de nanomatériaux par exemple, dont les propriétés en puissance peuvent être satisfaisantes malgré des coefficients de diffusion parfois faibles. On retrouve aussi cette égalité dans le choix de la configuration géométrique des électrodes de batterie, les électrodes fines, associées à des petites distances de diffusion, étant appropriées pour les applications de puissance¹².

Les limitations à la densité de puissance d'une électrode de batterie peuvent être décrites par trois grands facteurs qui sont présentés ci-dessous : pour cela, il est considéré que la diffusion des ions électrolytiques au-delà de l'électrode, autrement dit au-delà de l'interface électrode/électrolyte dans le séparateur, est infiniment rapide et donc non limitante.

- Le Facteur 1 est inhérent au choix du MA puisqu'il s'agit de la diffusion électronique et ionique interne aux grains de la matière active ainsi que la croissance d'une nouvelle phase s'il y a lieu de la considérer.

- Le Facteur 2 concerne les processus de transport aux interfaces. Il dépend donc de la qualité et du nombre de contacts électroniques mais aussi ioniques, relatifs aux processus d'injection dans la structure hôte du MA ainsi que la cinétique de nucléation d'une nouvelle phase si celle-ci est à considérer. Ce facteur inclut ainsi le transport à l'échelle de l'électrode des électrons depuis le collecteur de courant jusqu'aux grains de MA via le réseau percolant d'agents conducteurs. Ce facteur inclut également la cinétique de désolvatation des ions avant injection, qui dépend en partie de l'état de surface du MA¹³.

- Le Facteur 3 est indépendant du MA. Il s'agit du transport à l'échelle de l'électrode, des ions électrolytiques dans le réseau de porosité (ϵ) caractérisé par sa tortuosité (τ). On note que le transport des électrons dans le réseau de l'agent conducteur électronique n'est pas considéré ici car ce dernier est souvent limité par le facteur 2 (interface).

I.2.1.1 Facteur 1 : la diffusion électronique et ionique interne aux grains de matériau actif

Lorsque la conductivité électronique d'un matériau est intrinsèquement faible, le recours au dopage aliovalent est souvent utilisé. C'est le cas de LiFePO_4 (LFP) par exemple pour lequel la synthèse de $\text{Li}_{0.995}\text{Nb}_{0.005}\text{FePO}_4$ ¹⁴ a permis d'en augmenter la conductivité électronique d'un facteur $\sim 10^8$.

En ce qui concerne le transport ionique, de récents calculs¹⁵ ont montré que pour des chemins de diffusion 1D comme dans LFP, la présence de défauts statistiques dans les cristaux réduit le coefficient de diffusion. Ainsi, pour des particules de LFP de 100 nm, une diminution théorique de la constante de diffusion du Li^+ de deux ordres de grandeur (de 10^{-8} - 10^{-9} à 10^{-10} - 10^{-11} cm^2/s) est attendue pour 1% de défaut¹⁵. Dès lors, la cinétique de diffusion ionique dépend de la taille des particules et est beaucoup plus lente dans les cristaux microscopiques que dans les nanoparticules.

Comme il a été dit précédemment, le dimensionnement des grains de matériau actif permet d'améliorer leur réactivité. Ainsi, lorsque des matériaux à faible conductivité ionique et/ou électronique sont mis en jeu, des puissances élevées de charge/décharge peuvent être atteintes en réduisant la longueur des chemins de diffusion par la synthèse de nanograins^{16,17,18,19,20} ou de nanomatériaux structurés²¹.

I.2.1.2 Facteur 2 : transport aux interfaces

Concernant l'aspect injection ionique, le groupe de Ceder²² a notamment montré la possibilité de décharger une électrode de 2,7 mg/cm^2 soit 0,4 mAh/cm^2 (constituée à 80 wt% de nanograins ($\sim 50\text{nm}$) de LiFePO_4 (LFP) modifié par une couche de surface à conductivité mixte, 15 wt% de noir de carbone et 5 wt% de PTFE), à hauteur de 60 % de sa capacité théorique à 60C (1C équivaut à 1Li/1h). Cela représente une nette amélioration en termes de densité de puissance par rapport au témoin préparé dans les mêmes conditions mais non enrobé par cette couche et une amélioration d'un facteur proche de 25 par rapport aux travaux antérieurs où les tailles de particules primaires sont similaires¹⁴ ou inférieures²³. Le LFP modifié correspond à des nano-grains de composition LiFePO_4 enrobés par une couche nanométrique et amorphe de type $\text{Fe}^{3+}\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ conductrice mixte et caractérisée par une haute conductivité ionique. On note qu'aucune précaution particulière n'a été prise quant à la

préparation de l'électrode composite. Dans la mesure où le coefficient de diffusion théorique du Li^+ intra-grains est de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^{24,25}, le temps mis par les ions pour diffuser dans le volume des nanograins de 50 nm est de l'ordre de la ms. Dans ces conditions et en faisant l'hypothèse d'une conductivité électronique intra-grains non limitante, les auteurs suggèrent que le facteur déterminant la cinétique globale est l'injection ionique et électronique à la surface du MA. Ainsi, le caractère amorphe et conducteur de la couche gommerait l'anisotropie des propriétés de surface²⁶ et faciliterait le transport ionique jusqu'aux points d'injection des ions dans la structure hôte du MA.

L'importance des contacts électroniques entre le matériau actif et le réseau conducteur a été mise en évidence de nombreuses fois^{8,27,28,29,30,31,32}. L'efficacité des processus d'injection des électrons dans les grains de MA peut être améliorée par le recours à un enrobage nanométrique de carbone (*i.e.* carbon coating) des grains du matériau actif^{33,34}. Ceci permet alors de palier aux limitations en puissance engendrées par la faible conductivité électronique des MA. Ainsi, lorsque la conductivité électronique du matériau actif (LFP) est de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} S/m, celle du LFP carboné (LFPC) peut atteindre 10^{-3} - 10^{-4} S/m. Le concept de carbon coating³³ ou plus largement d'enrobage conducteur³⁵ du MA peut également permettre d'améliorer la qualité des contacts électroniques du MA au réseau de percolation électronique. La densification des électrodes composites joue également un rôle majeur sur la qualité et/ou le nombre de contacts électroniques. On note par exemple une étude récente de Fongy² *et al.* sur des électrodes à base de LiFePO_4 (LFP) qui reprend le modèle phénoménologique de Prosini³⁶ afin d'en apporter un sens physique. Ainsi, le paramètre k de l'équation $Q = Q_0 - k \cdot I_m$ proposé par Prosini³⁶, décrivant les limitations à la capacité délivrée par l'électrode en fonction du régime, dépend de deux contributions, une ionique (k_{ionic}) et une électronique (k_e). Le paramètre k s'écrit alors $k = k_e + k_{\text{ionic}}$. Pour un grammage donné d'électrodes de même composition (87,5 wt% de LFP, 5 wt% de noir de carbone, 6 wt% de liants polymères et 1,5 wt% de dispersant), la valeur de k_e augmente lorsque la pression de calandrage appliquée diminue. Ceci se traduit par une chute importante de la capacité dès 1C, de 115 mAh/g à 20 mAh/g pour des électrodes de grammage moyen (11 mg/cm^2 ; $1,8 \text{ mAh/cm}^2$) lorsque la pression de calendrage diminue de 250 MPa à moins de 50 MPa. Ceci est expliqué par la formation de contacts électroniques moins performants lorsqu'une densification inférieure de l'électrode est utilisée.

Le transport électronique à l'échelle de l'électrode composite via le réseau percolant de C est donc fortement dépendant de la qualité et du nombre de contacts électroniques aux interfaces. Le choix des additifs non électroactifs comme C mais aussi du liant polymère (P) ainsi que la formulation de l'électrode influenceront le transport électronique à l'échelle de l'électrode⁷⁻¹¹. Cependant, le rôle de ces additifs et des interfaces internes complexes de l'électrode composite sur les performances électrochimiques associées reste peu ou mal compris. En effet, jusqu'ici et particulièrement dans le domaine de l'industrie, les paramètres qui ont un impact sur la conductivité électronique de l'électrode sont souvent choisis par essais erreurs. La compréhension fondamentale de la "formulation" d'électrodes composites constitue alors une approche permettant une optimisation intelligente et rationnelle des performances des batteries au lithium. Dans ce sens, le groupe de Sastry a réalisé des travaux de modélisation quant à l'influence de la forme et de l'orientation des grains de C ainsi que de l'épaisseur de l'électrode sur le seuil de percolation électronique^{37,38}. Lestriez *et al.* ont mené de nombreuses études expérimentales^{39,40,41,42} sur l'influence de la nature de P, de C et des conditions de mise en forme de l'électrode composite, mettant ainsi en évidence l'importance du transport de l'électron aux niveaux des contacts entre les particules. Plus particulièrement, une étude a montré que le transport des électrons à l'intérieur du réseau de percolation électronique se faisait par effet tunnel à travers les couches de surface (P adsorbé, SEI pour *solid electrolyte interphase*...).⁸ La formation de SEI a par ailleurs pour conséquence d'augmenter l'impédance de transfert de charge aux interfaces et donc de limiter les performances en puissance mais aussi la durée de vie des batteries.

Cependant, afin de relier la conductivité électronique au sein de l'électrode composite aux performances électrochimiques, une difficulté majeure subsiste. En effet, la conductivité électronique transverse à courant continu (DC, c'est-à-dire la conductivité moyenne de surface à surface), qui est la quantité souvent mesurée, est une quantité moyenne macroscopique qui ne rend pas compte directement du contact électronique réel des grains de MA^{39,43,44}, comme illustré sur la Figure I-5 (gauche). Des divergences sont donc souvent observées entre la conductivité DC et les capacités de décharge de l'électrode composite lorsque différentes formulations sont comparées³⁹. Le rôle de l'architecture de l'électrode composite aux échelles micro et nano sur la conductivité électronique est alors souvent avancé^{45,46,47,48,49} mais sans quantification de son rôle exact et ce par manque de techniques d'analyses adéquates. En effet, il a été clairement montré^{50,51,52,53,54,55} que les mesures classiques de permittivité et de conductivité (conductivité DC ou spectroscopie d'impédance à basses fréquences c'est-à-dire

en dessous de 10 MHz) ne permettent pas d'obtenir d'information sur les propriétés de transport électronique des matériaux granulaires (poudres, films minces et céramique) qui sont constitués d'amas de particules et/ou de particules séparées par des barrières capacitatives et résistives. Dans ce sens, la technique de spectroscopie diélectrique large bande (BDS) a été récemment développée afin d'extraire les conductivités électroniques et les résistances aux interfaces à toutes les échelles⁵⁶ (macro, micro, nano), comme représenté sur la Figure I-5 (droite). Des travaux ont notamment été menés dans le cadre de la thèse de Kalid Ahmed Seid (IMN) sur des électrodes sèches à base du matériau actif LiFePO_4 (LFP)^{57,58}.

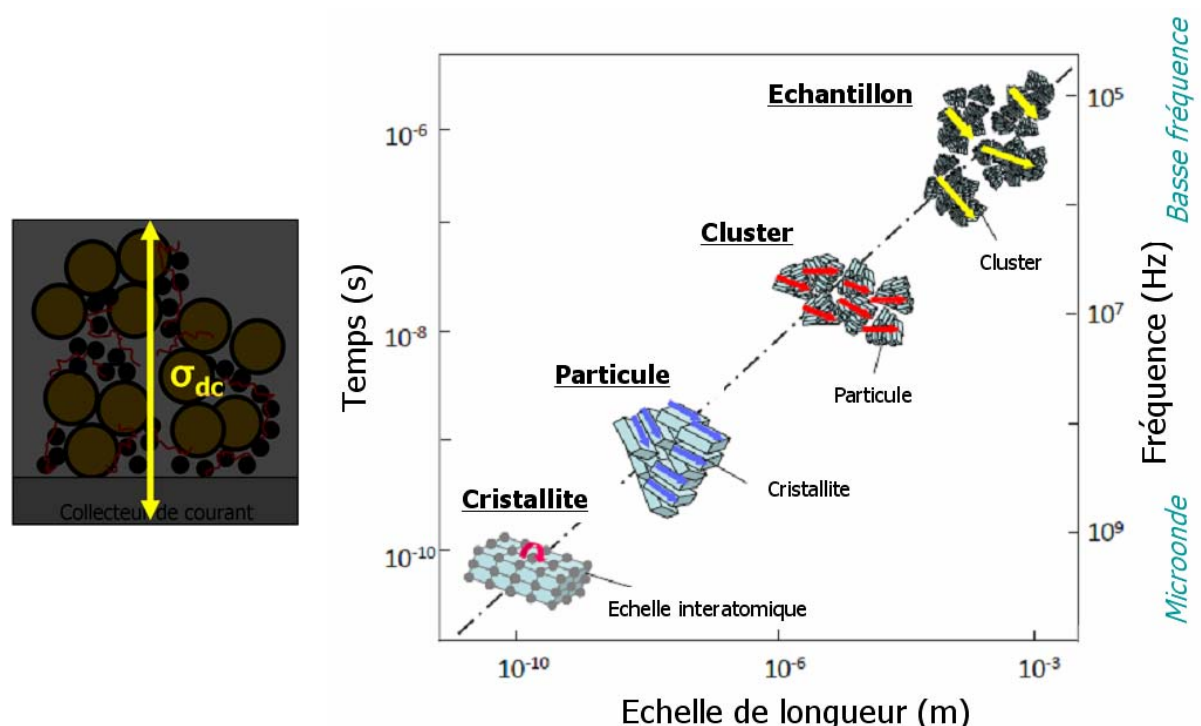


Figure I-5 : (gauche) Schéma du principe de la mesure de conductivité DC⁶. L'électrode est masquée afin de mettre en exergue l'absence d'information relative aux échelles internes de cette dernière. (droite) Analyse de la polarisation électrique à toutes les échelles d'un matériau conducteur (adapté de la référence 56).

I.2.1.3 Facteur 3 : le transport ionique à l'échelle de l'électrode

Concernant la compréhension et l'amélioration du transport ionique à l'échelle de l'électrode composite via le réseau de porosité, une recherche considérable a été menée afin d'optimiser les différents paramètres que sont la porosité^{2,59}, la tortuosité^{59,60} ou encore les architectures 3D^{61,62}. On note alors que lorsque la diffusion du lithium dans le volume des grains de matière active n'est pas un facteur limitant (Facteur 1), les performances en

puissance sont frustrées par la vitesse de réapprovisionnement en ions depuis l'électrolyte^{1,2}. En effet, l'amplitude des réactions d'intercalation est importante par rapport à la quantité d'ions disponibles dans la porosité des électrodes. On note ainsi qu'il existe un facteur 20 à 30, pour des électrodes positives d'épaisseurs moyennes et de porosité optimale, entre la quantité d'ions lithium requise pour effectuer 100% de la décharge et celle présente dans la porosité de l'électrode. Dans ce sens, les travaux de J. Owen¹ ont montré que, pour des grains microniques de MA ($\text{LiFePO}_4\text{-C}$, Aldrich), la diffusion des espèces électrolytiques au sein de la porosité de l'électrode est le facteur limitant les performances en puissance. En effet, les auteurs établissent et vérifient expérimentalement le modèle théorique « sharp discharge front » (SDF) selon lequel le degré de décharge de l'électrode (DoD) à partir de l'interface électrode-électrolyte (séparateur) est fonction de la concentration initiale en sel électrolytique $[\text{LiX}]_0$, du coefficient de diffusion du sel (D_{LiX}), du carré de l'épaisseur de l'électrode (L), de la concentration par rapport au volume de l'électrode en ions Li^+ nécessaire pour insérer le MA, du nombre de transfert des ions Li^+ dans l'électrolyte (T_+) et du régime de décharge (f) :

$$\text{DoD} = [\text{LiX}]_0 \cdot D_{\text{LiX}} / (L^2 \cdot [\text{Li}] \cdot (1 - T_+) \cdot f)$$

Ce modèle reflète l'idée selon laquelle une décharge rapide épuise la quantité disponible en ions lithium dans la porosité de l'électrode plus vite qu'elle ne se renouvelle. De cette façon, il apparaît une déplétion en ions Li^+ à la surface des grains qui n'est que partiellement renouvelée par diffusion depuis la réserve électrolytique. Ainsi, les grains les plus proches de l'électrolyte seront « réapprovisionnés » en premier, au détriment de ceux situés à côté du collecteur de courant. Ceci conduit alors à la limitation du degré de décharge (DoD) de l'électrode. Le modèle est vérifié en étudiant la variation de DoD en fonction de l'épaisseur de l'électrode, de la nature de l'électrolyte (et ce pour une concentration en sel constante, c'est-à-dire que seuls D_{LiX} et T_+ varient) et en fonction de la dilution du MA au sein de l'électrode par un matériau électrochimiquement inerte. Il est ainsi mis en évidence, d'une part, que la capacité est fortement améliorée pour de forts courants lorsque la dilution du MA augmente et, d'autre part, qu'il est possible d'atteindre jusqu'à 25 % de la capacité à 900C en utilisant comme électrolyte 1M Li_2SO_4 dans l'eau contre 10C pour le liquide ionique 1M EMI TFSI. On note que l'électrolyte aqueux présente un coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur plus élevé. Il est également montré qu'il est possible d'améliorer les performances à haut régime en diminuant la charge de l'électrode donc son épaisseur afin de minimiser les longueurs des chemins de diffusion ionique. Fongy² *et al.* ont également obtenu des résultats

similaires dans le cas d'électrodes à base de LFP de même composition (87,5 wt% de LFP, 5 wt% de noir de carbone, 6 wt% de liants polymères et 1,5 % de dispersant). Il est ainsi montré qu'une électrode de 16 mg/cm² soit 2,7 mAh/cm² (~80 µm) délivre une capacité de seulement 18 mAh/g à un régime de 2C, tandis qu'une électrode de 2,5 mg/cm² soit 0,4 mAh/cm² (~15 µm) délivre une capacité ~2,5 fois supérieure (48 mAh/g) à un régime 15 fois supérieur de 30C. Ce résultat est expliqué par l'amélioration des limitations ioniques associées au transport des ions dans le réseau de porosité de l'électrode. En effet, en se basant sur le modèle de Prosini³⁶, ces limitations sont exprimées par k_{ionic} selon les équations :

$$k_{\text{ionic}}(s) = L^2(\text{cm}^2) / (3 \cdot D_0(\text{cm}^2/\text{s}) \cdot \varepsilon^\alpha)$$

$$\text{avec } Q(\text{mAh/g}) = Q_0(\text{mAh/g}) - (k_{\text{ionic}} + k_e) \cdot I(\text{mA/g})$$

où L est l'épaisseur de l'électrode, D_0 est le coefficient de diffusion intrinsèque des espèces électrolytiques, ε est la porosité de l'électrode remplie par l'électrolyte et α est un coefficient qui caractérise la tortuosité de l'électrode. k_{ionic} est donc l'inverse d'une réactivité. k_{ionic} diminue par exemple d'un facteur ~3 pour des électrodes à base de LFP de même composition, lorsque l'épaisseur diminue de 110 µm à 70 µm. De plus, l'équation précédente permet de hiérarchiser l'importance des caractéristiques microstructurales de l'électrode. Ainsi, dès que $\alpha > 2$, la réactivité de l'électrode est contrôlée en premier lieu par la variation de la porosité, en second lieu par son épaisseur et en troisième lieu par le coefficient de diffusion des espèces électrolytiques. En effet, lorsque la porosité augmente de 28% à 34%, pour des électrodes de même composition à base de LFP (11 mg/cm² ; 1,8 mAh/cm²), k_{ionic} diminue d'un facteur ~2 tandis que la capacité à un régime de 1C augmente de 80 mAh/g à 115 mAh/g. On notera également que pour ce même grammage d'électrode, lorsque la porosité augmente de 28 % à 60 %, malgré une diminution de k_{ionic} d'un facteur ~3, la capacité à un régime de 1C diminue de 80 mAh/g à 20 mAh/g. Ce résultat souligne que pour des porosités trop élevées donc pour de faibles densifications de l'électrode, des limitations électroniques associées à la qualité des contacts (facteur 2) doivent être également considérées.

1.2.2 Conclusion sur les limitations en puissance des batteries Li-ion

Au regard de ce qui vient d'être discuté et en accord avec les travaux de M. Gaberscek⁶³, Fongy *et al.*, Owen, Ceder..., il est possible d'établir une hiérarchie quant à

l'importance des différentes limites cinétiques évoquées. Concernant l'amélioration des propriétés en puissance d'une électrode basée sur des considérations de diffusion ionique intra-grains, celle-ci n'est valide que jusqu'à une certaine limite de courant, de taille de particule et/ou de masse d'électrode. En effet, si l'on considère une faible diffusion ionique intra-grains (en rouge sur la Figure I-6), une diminution de la taille de particule de 1 μm à 50 nm rend cette diffusion non limitante par rapport au transport ionique à l'échelle de l'électrode (en bleu). De plus, dans le cas où les coefficients de diffusion intra-grains sont élevés (en vert), cette diffusion n'est limitante que pour des tailles de particule supérieure à $\sim 5 \mu\text{m}$ comme dans le cas du MA $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ où les grains micrométriques sont préférables aux particules de 50 nm⁶⁴. En effet, la théorie⁶⁴ prédit un coefficient de diffusion du Li^+ de l'ordre de $10^{-8} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ de telle façon qu'il faut moins de 10 s au lithium pour traverser une particule de 3 μm . Les résultats expérimentaux⁶⁴ corroborent ces prédictions puisque des électrodes de 3–4 mg/cm^2 (80 wt% de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 15 wt% de noir de carbone et 5 wt% de PTFE) peuvent délivrer 80 mAh/g à un régime de 167C (22s). La Figure I-6 donne des exemples de temps de diffusion des ions Li^+ au travers de grains et d'électrodes. Si le temps de décharge ou de charge est inférieur à l'un ou à l'autre, la capacité sera inférieure à la valeur théorique. Cette figure met alors en évidence que le facteur limitant majeur reste le transport des ions Li^+ à l'échelle de l'électrode (en bleu). Elle permet également de visualiser que pour des applications en puissance, des électrodes fines sont préférables aux électrodes épaisses.

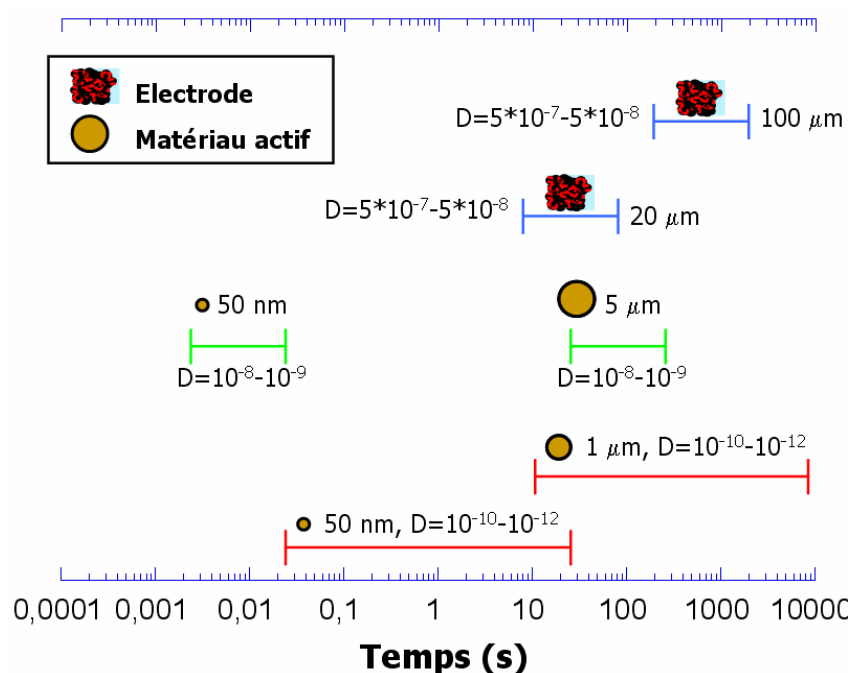


Figure I-6 : Représentation des échelles de temps mis par les ions Li^+ pour traverser des particules de matériaux actifs ou des électrodes de différentes épaisseurs en fonction des coefficients de diffusion associés (D , en cm^2/s).

Il a été explicité que les performances en puissance des électrodes de batterie dépendent à la fois de la diffusion ionique au sein de leur porosité et du transport électronique depuis le collecteur de courant jusqu'aux grains de matériau actif. La diffusion ionique est d'autant meilleure que la porosité de l'électrode est grande. Elle est donc maximale pour de faibles taux de densification de l'électrode. Le transport électronique est quant à lui d'autant meilleur que le nombre et la surface des contacts entre les grains d'agents conducteurs, le collecteur de courant et les grains de matériau actifs sont grands. Il est donc maximum pour de forts taux de densification. Par conséquent, l'optimisation des performances en puissance est frustrée par l'impossibilité d'optimiser séparément chacune de ces deux propriétés. Actuellement, les industriels préparent soit des électrodes dites « d'énergie » qui sont épaisses et poreuses ou soit des électrodes dites « de puissance » fines et denses. Ces constatations constituent l'un des piliers des travaux de cette thèse puisqu'il a été proposé des solutions alternatives permettant de découpler l'optimisation des propriétés électroniques et ioniques des électrodes de batterie.

I.3 Identification des facteurs limitant l'énergie des supercondensateurs

I.3.1 Discussion

Bien que les supercondensateurs présentent des performances en puissance relativement importantes ($10 \text{ kW/kg}_{\text{système-complet}}$), la limitation majeure de ces systèmes reste la faible densité d'énergie qu'ils délivrent ($5 \text{ Wh/kg}_{\text{système-complet}}$). Plusieurs stratégies sont possibles afin d'y palier. D'une façon générale, la substitution des électrolytes aqueux majoritairement utilisés par des électrolytes organiques permet d'améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs via l'augmentation de la tension de cellule, mais ceci se fait au détriment de la puissance principalement à cause des plus faibles coefficients de diffusion.

Les supercondensateurs de type pseudo-capacitif utilisant des oxydes métalliques répondent au critère d'augmentation de la densité d'énergie. En effet, les capacités délivrées par ce type de système sont largement supérieures à celles des supercondensateurs capacitifs basés sur du carbone ($200 \text{ F/g}_{\text{matière-active}}$ au maximum soit approx. $55 \text{ mAh/g}_{\text{matière-active}}$ si l'on considère une fenêtre de potentiel classique de 1 V en milieu aqueux). On peut notamment donner le cas de RuO_2 dont les capacités pratiques mesurées varient entre 400 et 1000

$F/g_{\text{matière-active}}$ ⁶⁵ ou encore de MnO_2 pour lequel des capacités jusqu'à $1200 F/g_{\text{matière-active}}$ ont été rapportées⁶⁶. La nanostructuration des matériaux^{67,68} utilisés (matériaux finement divisés et/ou poreux, matériaux nanocomposites) semble être un point majeur quant aux performances observées. En effet, les réactions faradiques étant localisées en surface, l'augmentation de l'étendue de la surface électrochimiquement active est importante afin d'obtenir des capacités élevées. Cependant, il est nécessaire de pondérer les valeurs de capacité obtenues car la tenue en cyclage des électrodes, qui n'est pas toujours précisée, reste souvent faible. Or, afin d'être compétitifs par rapport aux dispositifs à base de carbone, même si les capacités (300 à $1200 F/g_{\text{matière-active}}$)⁶⁵ sont intéressantes, la durée de vie, qui doit atteindre plusieurs milliers ou dizaines de milliers de cycles de charge/décharge, reste un paramètre critique. De plus, les densités de puissance des supercondensateurs à base d'oxyde métallique restent souvent limitées par des conductivités électroniques modérées. Pour pallier à cette limitation, des électrodes composites carbone/oxyde métallique sont préparées. Il faut aussi mentionner que le domaine d'électroactivité des oxydes métalliques est extrêmement restreint (maximum $1V$), nécessitant ainsi l'association à d'autres matériaux pour l'électrode opposée (carbone) pour former des condensateurs asymétriques hybrides ayant une tension de cellule suffisante pour des applications pratiques⁶⁹. Par ailleurs, l'électrode pseudocapacitive qui peut également être une électrode de batterie⁶⁵, permet d'améliorer la densité d'énergie du système tandis que l'électrode capacitive de carbone confère la puissance au système. Les polymères conducteurs font également l'objet de nombreux travaux de recherche afin d'être utilisés en tant qu'électrode de supercondensateurs pseudocapacitifs⁷⁰. Ils présentent des capacités intéressantes (100 à $250 F/g_{\text{matière-active}}$) mais, là encore, la cyclabilité reste un problème majeur.

Les supercondensateurs capacitifs à base de carbone, qui présentent d'excellentes tenues en cyclage (plusieurs dizaines de milliers de cycles), restent très majoritairement utilisés. Ils présentent cependant des capacités modérées ($200 F/g_{\text{matière-active}}$) qu'il convient d'augmenter. Pour cela, il est possible de mettre au point des carbones permettant de stocker des quantités de charges plus importantes. Les carbones activés sont classiquement utilisés dans les supercondensateurs et présentent de très grandes surfaces spécifiques, de 1000 à $2500 m^2/g$, permettant une surface de contact importante avec l'électrolyte. Ces carbones qui ont suscité de forts engouements ne possèdent cependant que des capacités spécifiques de 120 à $200 F/g_{\text{matière-active}}$ en milieu aqueux et de 80 à $100 F/g_{\text{matière-active}}$ en milieu organique.

L'obtention de capacité supérieure est limitée par l'étape d'activation puisque cette dernière ne permet pas un contrôle précis de la taille des pores formés. Afin de pallier à cela, la synthèse de carbone mésoporeux (taille de pore de 2 à 10 nm, soit de petits mésopores, donc proche de celle des ions solvatés), notamment par voie « template », a été développée⁷¹. Les gains de capacité observés par rapport aux carbones activés n'excèdent cependant pas 20 % (jusqu'à 115 F/g_{matière-active} en milieu organique). Des carbones microporeux présentant des porosités sub-nanométriques (< 1nm) ont également été développés, comme les Carbones Dérivés de Carbores (CDC) qui peuvent par exemple délivrer 140 F/g_{matière-active} en milieu organique⁷².

Une autre voie est également possible afin d'augmenter l'énergie des supercondensateurs capacitifs. Il s'agit d'introduire une énergie faradique additionnelle à celle purement capacitive. Cette stratégie a tout d'abord été démontrée par Pickup et Bélanger qui ont fonctionnalisé des électrodes de carbone avec des molécules redox^{73,74,75,76,77,78}, introduisant ainsi une composante pseudo-capacitive dans les processus de stockage de charge. Ainsi, Bélanger a permis de doubler la capacité totale d'une électrode de carbone activé (100 F/g_{matière-active} à 195 F/g_{matière-active} en milieu aqueux H₂SO₄ 0,1M) grâce au greffage d'anthraquinone^{77,78}. Une telle approche a par ailleurs conduit au design de supercapacités électrochimiques asymétriques, utilisant soit deux électrodes de carbone fonctionnalisées par différentes molécules électroactives⁷⁶, soit une électrode négative de carbone modifiée et une électrode positive à base d'oxyde⁷⁹. Plus récemment, le groupe de Shao-Horn a obtenu d'impressionnantes performances simultanées en énergie et en puissance (200 Wh/g_{électrode} et 100 kW/kg_{électrode}) pour des électrodes denses (0,83 g/cm³) à base de nanotubes de carbone (NTC) oxydés, et ce pour une durée de vie de plusieurs milliers de cycles^{80,81}. Ils postulent que de tels résultats sont obtenus grâce à des fonctions redox (C=O) présentes à la surface des NTC qui réagiraient réversiblement avec les ions Li⁺, en accord avec les travaux antérieurs de Poizot *et al*⁸². Il faut préciser que ces résultats ne sont obtenus que pour des micro-électrodes dont le grammage n'excède pas 0,25 mg/cm². Une diminution des densités de puissance d'environ 80% est en effet observée quand le grammage passe de 0,025 à 0,25 mg/cm². Cette dépendance des performances en puissance avec la charge, donc l'épaisseur de l'électrode est à relier au facteur 3 décrit précédemment pour les électrodes de batteries au Li. Gaberscek et Dominko ont aussi rapporté une élégante stratégie qui consiste au greffage de dérivés de quinone à la surface de carbone ou de silice^{83,84}. Malgré un régime de cyclage peu élevé (équivalent à C/30), ils obtiennent une capacité de 230 F/g_{électrode}.

I.3.2 Conclusion sur les limitations en énergie des supercondensateurs

Afin d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs, il est possible d'une façon générale d'augmenter la tension de cellule. Les supercondensateurs pseudocapacitifs permettent également d'obtenir de fortes énergies (jusqu'à $\sim 1200 \text{ F/g}_{\text{matière-active}}$) mais la durée de vie de ces systèmes reste encore faible. L'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs capacitifs, qui sont actuellement les plus répandus, passe elle par la synthèse de carbones à surface spécifique et porosité optimisées et/ou par l'ajout d'une composante faradique à celle purement capacitive.

I.4 Intérêt du greffage moléculaire vis-à-vis des différentes limitations

Dans cette partie, l'apport potentiel du greffage moléculaire vis-à-vis des limitations en puissance des batteries et des limitations en énergie des supercondensateurs sera présenté.

I.4.1 Greffage moléculaire / limitations électroniques des batteries

Concernant les limitations électroniques des électrodes de batterie Li-ion, il a été montré précédemment l'importance des contacts électroniques aux interfaces (partie I.2.1.2 et I.2.1.3) sur les propriétés en puissance. Cependant, la conductivité électronique aux différentes échelles de l'électrode mais aussi l'injection électronique dans le MA restent encore mal comprises du fait de la complexité des interfaces formées au sein de l'électrode composite et du manque de techniques d'analyses adéquates. Dans ce sens, la spectroscopie diélectrique large bande (BDS) a récemment⁵⁶ été développée pour l'étude d'électrodes de batterie dans le cadre du projet ANR CALICE piloté par B. Lestriez (IMN). Le principal but de ce projet consiste en l'étude fondamentale des conductivités électroniques et des résistances aux interfaces, et ce à toutes les échelles d'électrodes composites (macro, micro, nano) à base de LiFePO_4 (LFP)^{57,58} et de $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC), afin d'en améliorer les performances électrochimiques et notamment celles en puissance. Ce projet vise également à contrôler et à optimiser de manière directe les deux aspects que sont le transfert électronique entre les différents constituants de l'électrode et le processus d'injection électronique dans les grains de MA, ce qui n'a jusque-là jamais été envisagé. Dans ce sens, le greffage moléculaire présente un intérêt puisqu'il est proposé d'interconnecter les constituants

de l'électrode, CC---C---AM, par des molécules (ou jonctions moléculaires, notées JM) comme présenté sur la Figure I-7, qui permettraient un transfert électronique par effet tunnel^{39,85}. Ainsi, selon la nature de la JM, permettant un bon ou un mauvais transfert électronique, il devrait être possible, d'une part, d'évaluer l'impact de la qualité des connections électroniques sur les performances et, d'autre part, d'optimiser les propriétés en puissance mais également la durée de vie des batteries. Cette partie du projet sera développée dans le cadre du chapitre 2.

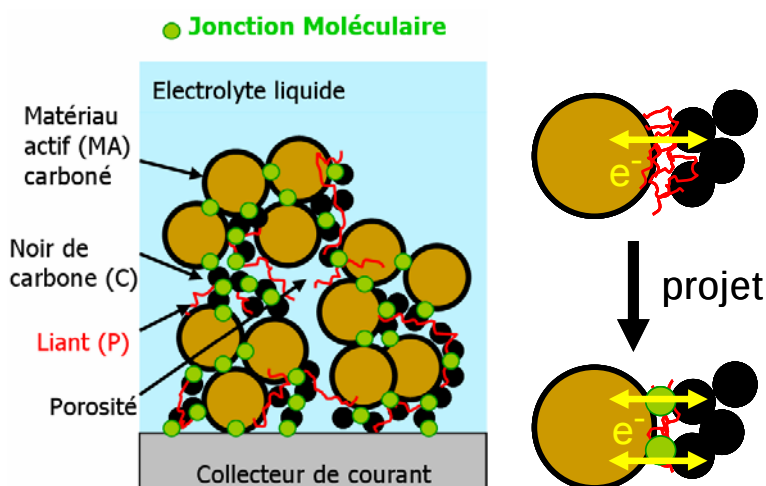


Figure I-7 : Représentation du projet d'interconnection électronique de l'électrode composite par des jonctions moléculaires (adapté de la référence 6).

I.4.2 Greffage moléculaire / limitations ioniques des batteries

Lorsque la conductivité électronique au sein de l'électrode composite n'est pas un facteur limitant, il a été montré que les performances en puissance des batteries Li-ion restent principalement frustrées par le transport de masse au sein de l'électrode^{1,2}. Afin de remédier à cela, l'épaisseur des électrodes est souvent diminuée au détriment de l'énergie embarquée (Wh/cm^2). Une alternative possible à cette stratégie consisterait en l'utilisation de molécules redox relais (RMR) du MA, greffées à la surface de l'agent conducteur et/ou du matériau actif et dont la compensation de la charge ne mettrait pas en jeu les ions Li^+ . Ainsi, pour des vitesses de décharge élevées, les RMR devraient permettre de relayer les processus d'intercalation du Li^+ dans le volume des grains de matière active. L'effet d'une telle stratégie devrait principalement permettre de compenser les faibles propriétés en puissance des électrodes épaisses et denses. On note aussi que les RMR pourraient aussi fournir un moyen contre les problèmes de surcharge/surdécharge, si l'on considère que la RMR peut être choisie

avec un potentiel redox inférieur (ou supérieur) à celui du matériau actif en décharge (ou en charge). Ce projet sera développé dans le chapitre 4.

I.4.3 Greffage moléculaire / limitations en énergie des supercondensateurs

Les supercondensateurs capacitifs sont actuellement majoritairement utilisés au niveau commercial du fait de leur excellente tenue en cyclage. Cependant, les énergies qu'ils délivrent restent limitées. Dans ce sens, il a été vu qu'une énergie additionnelle à celle purement capacitive peut être fournie par la fonctionnalisation de surface de C avec des molécules redox^{73-81,83,84}. Dans ce domaine, la contribution de ces travaux de thèse a été de considérer la relation entre la chimie de greffage et les propriétés de transport électronique de l'électrode (chapitre 2). Cette étude a conduit à la proposition d'une voie originale de greffage *in-situ*, pendant le fonctionnement ou non de la cellule électrochimique (chapitre 4).

I.5 Description des chimies de greffage utilisées

Ce travail de thèse étant centré sur le greffage moléculaire d'électrodes de batteries et de supercondensateurs, les différentes chimies de fonctionnalisation utilisées sont décrites et comparées ci-dessous.

I.5.1 Greffage covalent via la chimie des diazoniums

La fonctionnalisation covalente par la chimie des diazoniums a rarement été rapportée dans le domaine des batteries au Li-ion. Elle a cependant été employée pour stabiliser la SEI à la surface de graphite⁸⁶, augmenter la cyclabilité du MA d'électrode positive⁸⁷, maintenir un contact mécanique entre particules de silicium et de graphite⁸⁸, de nanotubes de carbone⁸⁹ ou de feuilles de graphène⁹⁰, ou encore pour synthétiser un nanocomposite cœur/couronne Si/C⁹¹. Dans le cas des supercondensateurs, l'accrochage d'espèces anioniques à la surface de carbone a été utilisée pour éviter la déplétion ionique au sein de l'électrolyte, durant le cyclage⁹². Le greffage via la chimie des diazoniums a également été utilisé pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs⁷³⁻⁷⁹.

Selon la littérature, le greffage peut être réalisé soit par réduction

électrochimique^{93,94,95}, soit par réduction spontanée^{96,97} de sels de diazoniums. Dans le cas du greffage spontané, la réaction se produit lorsque le niveau de Fermi du substrat est supérieur à la LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) de la molécule. La réduction d'un groupement diazonium donne alors lieu au départ de N₂ à un potentiel proche de 0V vs. ECS (Electrode au Calomel Saturé) soit ~3V vs. Li⁺/Li⁰ et conduit à la formation d'un radical aryle qui se lie de façon covalente à la surface du substrat comme représenté sur la Figure I-8. Une charge positive est ainsi formée dans le substrat qui s'oxyde en surface^{98,99}. Dans le cas où le substrat est un carbone, la liaison covalente se traduit par la formation de défauts sp³ à la surface^{98,99}. On note que la conductivité électronique peut alors diminuer d'un à plusieurs ordres de grandeur^{100,101,102,103,104}, ce qui peut constituer un inconvénient pour les performances en puissance. Ce type de greffage peut conduire à la formation de monocouches^{95,98-99}, mais également de multicouches^{98-99,105,106,107}. Dans ce dernier cas, une attaque d'un radical aryle en position ortho d'un groupement aryle déjà greffé peut avoir lieu^{98,108} (Figure I-9-a). L'attaque d'un cation diazonium en position méta est également possible^{99,105-108} (Figure I-9-b). Elle conduit à la formation de ponts azo (Ar-yl-N=N-Ar-yl) qui peuvent être observés entre 399,5 eV et 401 eV sur le spectre XPS de cœur N1s^{99,105-108}. On note également que, si la position méta est initialement substituée, le greffage peut être limité à une monocouche^{108,109}. De façon plus générale, les caractéristiques morphologiques des couches moléculaires greffées (compacité, épaisseur et homogénéité) dépendent des conditions expérimentales comme le temps, la concentration, la nature chimique de la surface du substrat⁹⁹ ainsi que le potentiel et la vitesse de balayage¹¹⁰ dans le cas de l'électroréduction. Ainsi, l'épaisseur de la couche peut varier de 0,7 nm, soit une monocouche, à 100 nm^{98,110}.

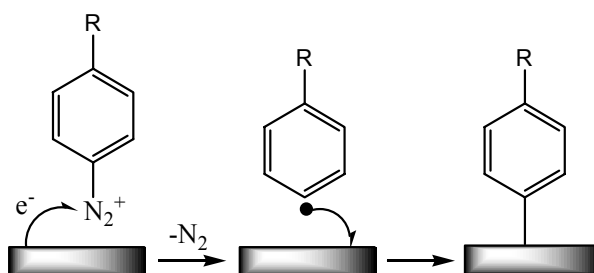


Figure I-8 : Mécanisme simplifié du greffage par la chimie des diazoniums.

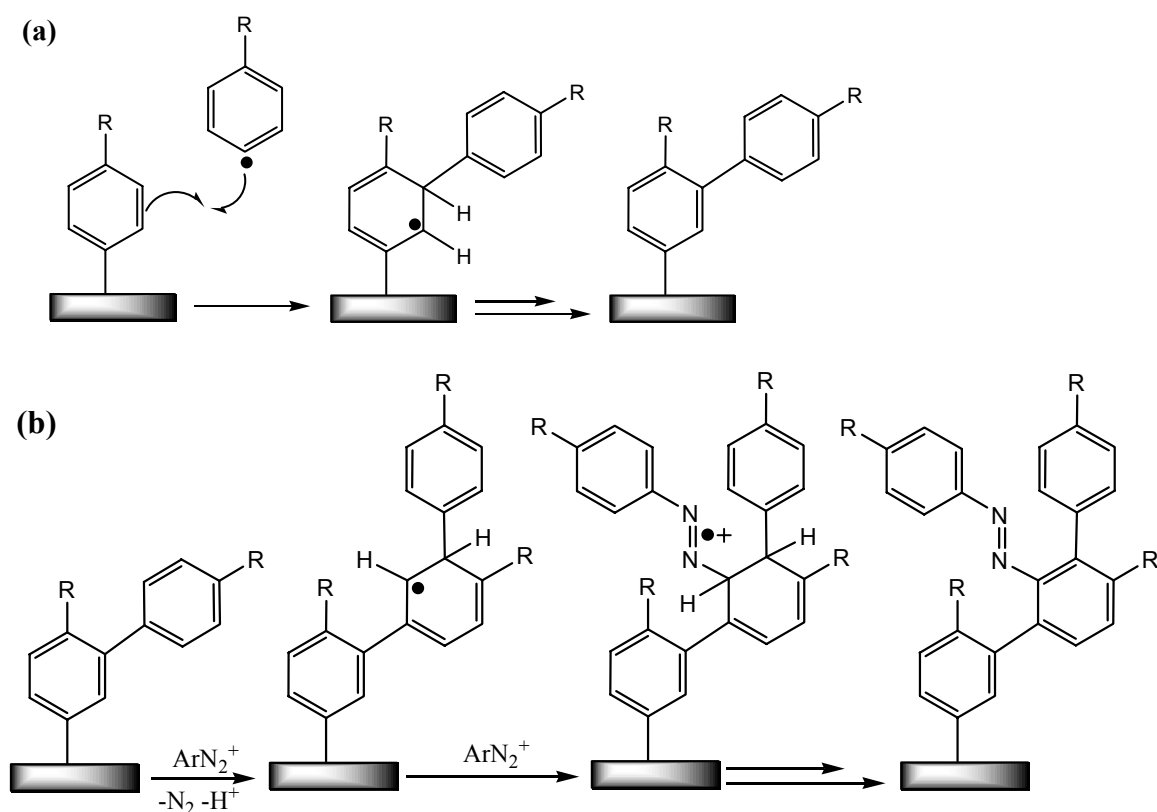


Figure I-9 : Mécanismes simplifiés de la formation d'une multicouche par la chimie des diazoniums (a) par attaque d'un radical aryle en position ortho d'un groupement aryle déjà greffé et (b) par attaque d'un cation diazonium en position méta d'un groupement aryle déjà greffé.

I.5.2 Greffage covalent par condensation de phosphonates

La fonctionnalisation covalente de groupements phosphonates a été utilisée pour améliorer la cyclabilité de MA d'électrode positive de batterie au lithium¹¹¹. La Figure I-10 rappelle le principe réactionnel dans le cas d'un greffage de type tridentate par condensation et élimination de molécules d'eau. Ce greffage se différencie donc de celui faisant intervenir les sels de diazonium, par le fait que la « driving force » ne repose pas sur la réduction de la molécule. Il est donc a priori mieux adapté pour le greffage d'oxyde. Par ailleurs la liaison P-O n'étant pas hydrolysable, ce type de greffage conduit à la formation de monocouches. Il est donc complémentaire du greffage par la chimie des diazoniums.

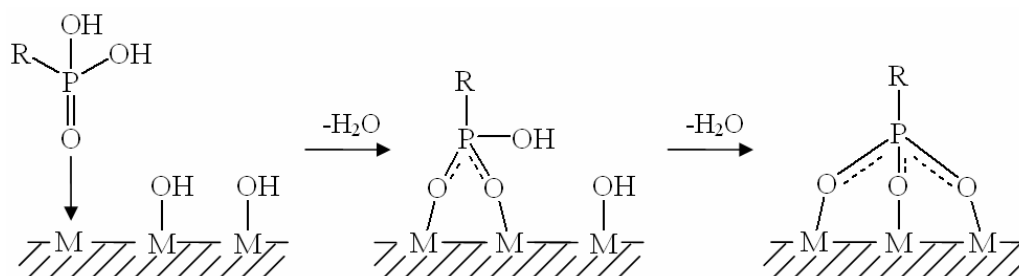


Figure I-10 : Schématisation de la réaction de greffage tridentate de phosphonates par condensation à la surface d'un oxyde.

I.5.3 Greffage non covalent par la chimie des pyrènes (π -stacking)

A l'inverse des deux précédentes chimies, ce type de greffage se produit par interaction non covalente avec le substrat. Il s'agit d'interaction de type π - π thermodynamiquement favorisée¹¹² entre les domaines graphitiques sp^2 d'un substrat carboné et un noyau aromatique tel qu'une unité pyrène (Figure I-11). Ce greffage présente donc l'avantage (vs. celui faisant intervenir les sels de diazonium) de se faire sans effet néfaste quant aux propriétés de conduction du substrat carboné^{112,113,114}.

L'intérêt de la fonctionnalisation non covalente par π -stacking n'a été prouvé que très récemment dans le domaine du stockage de l'énergie¹¹⁵ à travers les travaux de cette thèse, via l'utilisation de dérivés du pyrène.

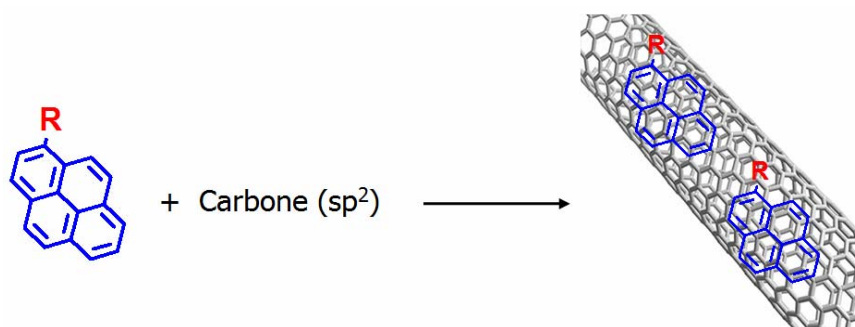


Figure I-11 : Représentation de l'interaction non covalente de type π - π entre une unité pyrène et un substrat carboné présentant des domaines graphitiques sp^2 .

On note que l'unité pyrène peut également être électro-oligomérisée par oxydation du pyrène, via des radicaux cations $[\text{Pyr}]^{\bullet+}$ ^{116,117,118,119} avec libération simultanée de deux protons par dimère (Figure I-12). Ceci conduit à la formation d'un oligomère redox^{116,118,119}, connu pour échanger réversiblement deux électrons par dimère¹¹⁸.

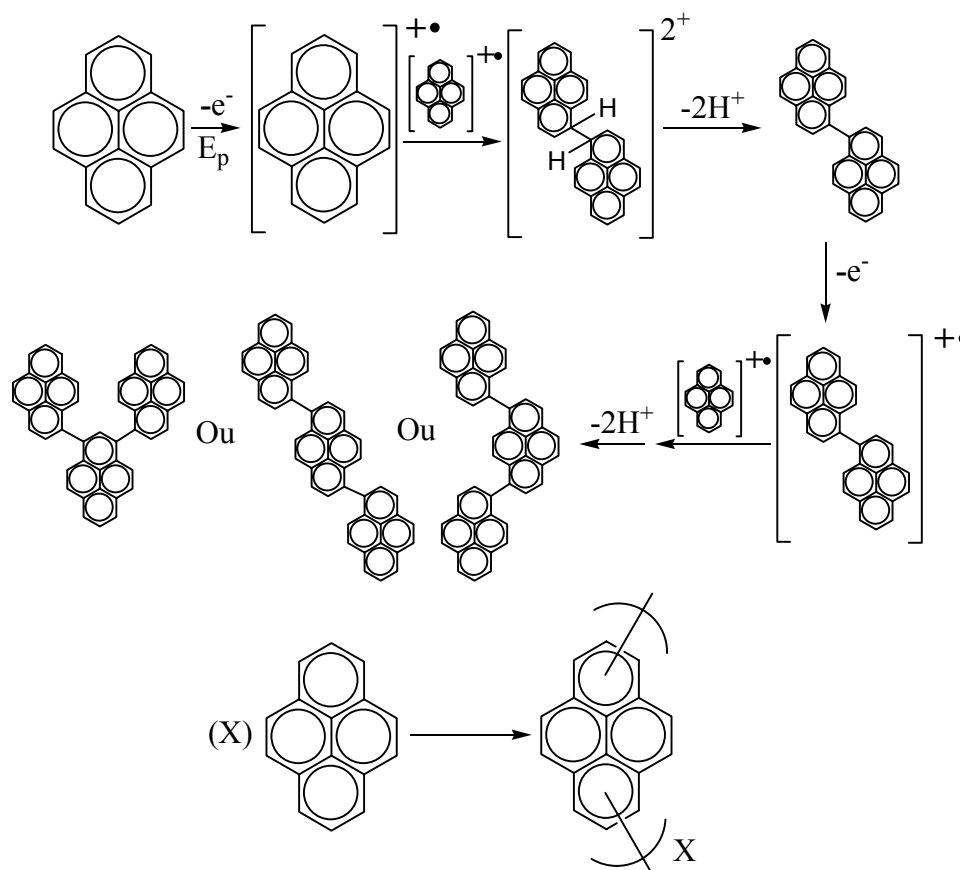


Figure I-12 : Mécanisme possible d'électropolymérisation de pyrène à partir de radicaux cations. Reproduit de la référence 116.

I.6 Conclusion

Le rappel du principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion et d'un supercondensateur a permis de mettre en évidence la présence d'un gap dans le diagramme de Ragone puissance/énergie. Deux voies possibles pour combler ce gap consistent en l'augmentation, soit de la densité de puissance des batteries Li-ion, soit de la densité d'énergie des supercapacités. La suite du chapitre s'est donc attachée à décrire les limitations en puissance des batteries Li-ion et en énergie des supercondensateurs. Une description synthétique des solutions proposées dans la littérature et dans ce manuscrit a également été donnée.

Il a été en particulier montré l'intérêt du greffage moléculaire vis-à-vis des limitations électronique et ionique des batteries Li-ion ainsi que vis-à-vis des limitations en énergie des supercondensateurs. Finalement, les chimies de greffage utilisées au cours de cette thèse ont été présentées.

Références du chapitre 1

- ¹ P. A. Johns, M. R. Roberts, Y. Wakizaka, J. H. Sanders and J. R. Owen, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 2089.
- ² C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A885.
- ³ B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York, 1999.
- ⁴ P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.*, **7** (2008) 845.
- ⁵ P. Simon, Y. Gogotsi, *Trans. R. Soc. A* **368** (2010) 3457.
- ⁶ Séminaire ANR mi-parcours édition Stock-e 2009 – projet CALICE.
- ⁷ J.-M. Tarascon, A.S. Godz, C. Schmutz, F. Shokooni, P. Warren, *Solid State Ionics*, **49** (1996) 86.
- ⁸ D. Guy, B. Lestriez, D. Guyomard, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 553.
- ⁹ S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) A158.
- ¹⁰ N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wohrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (2008) A76.
- ¹¹ T.J. Patey, A. Hintennach, F. La Mantia and P. Novák, *J. Power Sources*, **189** (2009) 590.
- ¹² Y. Gogotsi and P. Simon, *Science*, **334** (2011) 917.
- ¹³ Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **25** (2009) 12766.
- ¹⁴ S. Y. Chung, J. T. Bloking and Y. M. Chiang, *Nature Mater.*, **1** (2002) 123.
- ¹⁵ R. Malik, D. Burch, M. bazant and G. Ceder, *Nano letters*, **10** (2010) 4123.
- ¹⁶ A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A224.
- ¹⁷ J. Jamnik, R. Dominko, B. Erjavec, M. Remskar, A. Pintar, and M. Gaberscek, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 2715.
- ¹⁸ C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur and C. Masquelier, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9** (2006) A352.
- ¹⁹ P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J-M. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496.
- ²⁰ P. G. Bruce, B. Scrosati and J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 2930.
- ²¹ L. F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr and J. Gaubicher, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 191.
- ²² B. Kang and G. Ceder, *Nature*, **458** (2009) 190.
- ²³ D. H. Kim and J. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.* **9** (2006) A439.
- ²⁴ M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. Fisher and P. R. Slater, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5085.
- ²⁵ D. Morgan, A. Van der Ven and G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7** (2004) A30.
- ²⁶ L. Wang, F. Zhou, Y. S. Meng and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 165435.
- ²⁷ G. B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P. P. Prosini, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 451.
- ²⁸ S. Mandal, J. M. Amarilla, J. Ibáñez, J. M. Rojo, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A24.
- ²⁹ K. Sheem, Y. H. Lee, H. S. Lim, *J. Power Sources*, **158** (2006) 1425.
- ³⁰ M.S. Wu, J.T. Lee, P.C. J. Chiang, J.C. Lin, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 259.
- ³¹ K.A. Striebel, A. Sierra, J. Shim, C.W. Wang, A.M. Sastry, *J. Power Sources*, **134** (2004) 241.
- ³² J.S. Gnanaraj, Y.S. Cohen, M.D. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, **516** (2001) 89.
- ³³ N. C. Y. Ravet, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources*, **98** (2001) 503.
- ³⁴ H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2001) A170.

- ³⁵ P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs and L. F. Nazar, *Nature Mater.*, **3** (2004) 147.
- ³⁶ P.P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A1925.
- ³⁷ C. W. Wang, A. M. Sastry, K. A. Striebel, K. Zaghib, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A1001.
- ³⁸ B. Yi, C.W. Wang, A.M. Sastry, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1292.
- ³⁹ D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A679.
- ⁴⁰ E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) A122.
- ⁴¹ E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A235.
- ⁴² B. Lestriez, S. Desaeve, J. Danet, P. Moreau, D. Plée, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** (2009) A76.
- ⁴³ R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2001) A187.
- ⁴⁴ M. Gaberscek, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2647.
- ⁴⁵ D.H. Jang, S.M. Oh, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 1023.
- ⁴⁶ S.E. Cheon, C.W. Kwon, D.B. Kim, S.J. Hong, H.T. Kim, S.W. Kim, *Electrochim. Acta*, **46** (2000) 599.
- ⁴⁷ J.K. Hong, J.H. Lee, S.M. Oh, *J. Power Sources*, **111** (2002) 90.
- ⁴⁸ S. Kuroda, N. Tabori, M. Sakuraba, Y. Sato, *J. Power Sources*, **119** (2003) 924.
- ⁴⁹ B. Jin, H.B. Gu, K.W. Kim, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 105.
- ⁵⁰ F. Ragot, J.C. Badot, N. Baffier, A. Fourier-Lamer, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 1155.
- ⁵¹ B. Pecquenard, J.C. Badot, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, *Phys. Stat. Sol.*, **159** (1997) 469.
- ⁵² J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 3411.
- ⁵³ J.C. Badot, V. Bianchi, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, *J. Phys., Condensed Matter*, **14** (2002) 6917.
- ⁵⁴ J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot, *J. Phys. Chem. Solids*, **67** (2006) 1270.
- ⁵⁵ L. Beluze, J.C. Badot, R. Weil, V. Lucas, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 7304.
- ⁵⁶ J.C. badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 2749
- ⁵⁷ K. A. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard and B. Lestriez, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 2641.
- ⁵⁸ K. A. Seid, *Transport électronique aux différentes échelles de matériaux composites C-LiFePO₄/Carboxymethyl cellulose utilisés dans les batteries au lithium*. Thèse de l'Université de Nantes (2011).
- ⁵⁹ Yet-Ming Chiang, abstract KK.4.10, MRS fall meeting, 2010.
- ⁶⁰ D. Kehrwald, P. R. Shearing, N. P. Brandon, P. K. Sinha, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A1393.
- ⁶¹ R. Krishnan, T. M. Lu and N. Koratkar, *Nano letters*, **11** (2011) 377.
- ⁶² L. Baggeto, R. Niessen, F. Roozeboom and P. Notten, *Adv. Funct. Mater.*, **18** (2008) 1057.
- ⁶³ M. Gaberscek, *J. Power Sources*, **189** (2009) 22.
- ⁶⁴ X. Ma, B. Kang, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A925.
- ⁶⁵ K. Naoi, P. Simon, *The Electrochemical Society, Interface*, Spring 2008
- ⁶⁶ M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3184.
- ⁶⁷ D. Choi, G.E. Blomgren, P.N. Kumta, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 1178.
- ⁶⁸ T. Cottineau, M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Appl. Phys. A*, **82** (2006) 599.
- ⁶⁹ M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A614.
- ⁷⁰ D. Bélanger in *Handbook of Thiophene-based materials*, Wiley, United Kingdom (2009) 577.

- ⁷¹ A. B. Fuertes, G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta.*, **50** (2005) 2799.
- ⁷² J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (2008) 3392.
- ⁷³ K. Kalinathan, D. P. Desroches, X. Liu, and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **181** (2008) 182.
- ⁷⁴ R. D.L. Smith, P. G. Pickup, *Electrochimica Acta.* **54** (2009) 2305.
- ⁷⁵ R. D.L. Smith, P. G. Pickup, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 10.
- ⁷⁶ Z. Algharaibeh, P. G. Pickup, *Electrochem. Com.*, **13** (2011) 147.
- ⁷⁷ G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources*, **196** (2011) 4117.
- ⁷⁸ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon*, **49** (2011) 1348.
- ⁷⁹ Z. Algharaibeh, X. Liu, P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **187** (2009) 640.
- ⁸⁰ S. W. Lee, N. Yabuuchi, G. M. Gallant, S. Chen, B. S. Kim, P. T. Hammond and Y. Shao-Horn, *Nature Nano.*, **5** (2010) 531.
- ⁸¹ S. W. Lee , B. M. Gallant , Y. Lee , N. Yoshida , D. Y. Kim , Y. Yamada , S. Noda , A. Yamada and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 5437.
- ⁸² H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot and J. M. Tarascon, *ChemSusChem*, **4** (2008) 348.
- ⁸³ B. Genorio, K. Pirnat, R. Cerc-Korosec, R. Dominko and M. Gaberscek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 7222.
- ⁸⁴ K. Pirnata, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, G. Mali, B. Genorio, M. Gaberscek, *J. Power Sources*, **199** (2012) 308.
- ⁸⁵ G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 953.
- ⁸⁶ Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 329.
- ⁸⁷ F. Tanguy, J. Gaubicher, A.-C. Gaillot, D. Guyomard and J. Pinson, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 4771.
- ⁸⁸ C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4735.
- ⁸⁹ C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger, D. M. Schleich and T. Brousse, *Adv. Func. Mat.*, **21** (2011) 3524.
- ⁹⁰ S. Yang, G. Li, Q. Zhu and Q. Pan, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 3420.
- ⁹¹ C. Du, M. Chen, L. Wang and G. Yin, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 15692.
- ⁹² D. Pech, D. Guay, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid State Lett.*, **11** (2008) A202.
- ⁹³ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem Soc.*, **114** (1992) 5883.
- ⁹⁴ P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 201.
- ⁹⁵ A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 2021.
- ⁹⁶ E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 1336.
- ⁹⁷ M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, **24** (2008) 1910.
- ⁹⁸ J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, **34** (2005) 429.
- ⁹⁹ F. Barrière & A.J. Downard, *J Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 1231.
- ¹⁰⁰ C. Klinker, J. B. Hannon, A. Afzali, and P. Avouris, *Nano Lett.*, **6** (2006) 906.
- ¹⁰¹ D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmchen and C. Roy, *Carbon*, **39** (2001) 1147.
- ¹⁰² K. Balasubramanian, M. Friedrich, C. Jiang, Y. Fan, M. Burghard, and K. Kern. *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1515.
- ¹⁰³ L. Cai, J. L. Bahr, Y. Yao and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4235.

- ¹⁰⁴ Jiang DE, Sumpter BG, Dai S, *J Phys Chem B*, **110** (2006) 23628.
- ¹⁰⁵ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica and S. Verneyre, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4570.
- ¹⁰⁶ M. Toupin and D. Bémanger, *J. Phys Chem. C*, **111** (2007) 5394.
- ¹⁰⁷ S.S.C. Yu, ESQ Tan, R.T. Jane, A.J. Downard, *Langmuir*, **23** (2007) 11074.
- ¹⁰⁸ C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *Langmuir*, **25** (2009) 286.
- ¹⁰⁹ C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 8576.
- ¹¹⁰ M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen and K. Daasbjerg, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1551.
- ¹¹¹ J. Gaubicher, F. Tanguy, D. Guyomard, B. Lestriez, M. Deschamps, WO2010040950 (A1) – 15-04-2010
- ¹¹² C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 11222.
- ¹¹³ D. I. Schuster and J. D. Megiatto Jr, *Nature Chem.*, **1** (2009) 182.
- ¹¹⁴ C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke and A. Hirsch, *Nature Chem.*, **1** (2009) 243.
- ¹¹⁵ L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 5379.
- ¹¹⁶ R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.*, **64** (1986) 76.
- ¹¹⁷ Y. Gao, H. Bai and G. Shi, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2993.
- ¹¹⁸ K. C. Honeychurch, J. P. Hart, N. Kirsch, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1141.
- ¹¹⁹ R. Haddad, M. Holzinger, A. Maaref, S. Cosnier, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 7800.

Chapitre 2 : Etude des propriétés morphologiques et électriques des couches moléculaires et des matériaux greffés par ancrage covalent et non covalent

II.1 Introduction

Le chapitre I a permis de décrire la nature des limitations cinétiques majeures des batteries Li-ion et des supercondensateurs tout en mettant en évidence l'intérêt potentiel du greffage moléculaire vis-à-vis de ces limitations. Les chimies retenues dans le cas du greffage de substrats carbonés sont celles associées aux sels de diazonium et aux dérivés du pyrène. Elles conduisent à une fonctionnalisation covalente et non covalente respectivement. Afin de mieux appréhender les propriétés résultantes de ces deux types de fonctionnalisation, ce chapitre se propose d'évaluer et de comparer les caractéristiques morphologiques et électriques des couches moléculaires greffées par ces deux chimies à la surface de substrats carbonés.

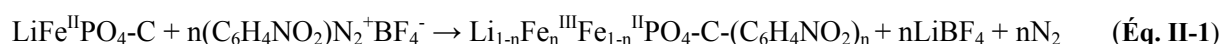
Pour cela, la caractérisation physique par les techniques classiques d'analyses (FTIR, XPS, analyse élémentaire...), a été systématiquement menée. On note que si la réduction spontanée de sels de diazonium est souvent choisie dans le cas de poudres pour sa facilité de mise en œuvre, la structuration des couches greffées reste difficile à contrôler et est très rarement analysée sauf dans le cas de substrats plans où la morphologie a pu être étudiée par AFM^{1,2,3,4}, par STM⁵ ou encore par ellipsométrie⁶. Lors de ce travail de thèse, des analyses par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) ont été réalisées. Ces propriétés ont ensuite été confrontées aux résultats électrochimiques associés. Les propriétés électroniques des substrats greffés ont été étudiées par mesures de conductivité DC et par spectroscopie diélectrique large bande (BDS). Cette dernière permet de discriminer l'origine des limitations électroniques à toutes les échelles (macro, micro, nano) des matériaux ou des électrodes composites^{7,8,9,10,11,12} en fonction de la fréquence de perturbation.

Deux types de substrats carbonés ont été étudiés, le matériau actif LiFePO₄ enrobé de carbone (LFPC) et deux types de noirs de carbone, l'un amorphe et l'autre graphitique en surface. Une première partie portera sur l'étude des propriétés du matériau actif LFPC greffé de façon covalente. La deuxième partie sera dédiée à la comparaison des propriétés résultantes du greffage covalent et non covalent de ces noirs de carbone.

II.2 Impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums sur le matériau actif LFPC

II.2.1 Mécanisme de greffage de LFPC

Pour rappel, le matériau actif LFPC est constitué de grains de phosphate de Fe(II) de composition LiFePO_4 enrobés d'une couche de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette particularité en fait un matériau original vis-à-vis du greffage de sels de diazonium qui est connu pour greffer spontanément les carbones^{13,14} (Chapitre 1) mais également certains oxydes^{15,16} si leur niveau de Fermi est supérieur à la LUMO du cation diazonium. Dès lors, les deux composantes cœur et couronne du LFPC pourraient être impliquées dans une réaction d'oxydoréduction lors du greffage. D'un point de vue formel et en considérant que seul le cœur LiFePO_4 interviendrait, la réaction d'oxydoréduction correspondante s'écrit :



Cette partie présente l'étude de ce mécanisme. Pour cela, le nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{BF}_4$, noté PNBDiaz), représenté sur la Figure II-1, a été choisi car le groupement NO_2 est facilement détectable par les spectroscopies classiques (FTIR et XPS). Par ailleurs, ce sel de diazonium est un bon candidat au greffage spontané puisqu'il présente un potentiel d'oxydation de +0,2 V vs. SCE (électrode au calomel saturé)¹⁷ soit 3,5 vs. Li^+/Li , ce qui est supérieur à celui du couple redox Fe(III)/Fe(II) dans LiFePO_4 (3,44 V vs. Li^+/Li).

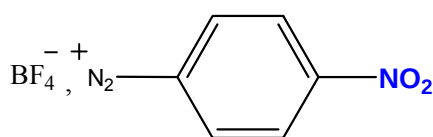


Figure II-1 : Représentation du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (PNBDiaz).

II.2.1.1 Partie expérimentale - greffage

Le matériau actif (MA) LiFePO_4 (LFP) non enrobé de carbone a aussi été étudié en tant que témoin. LFPC et LFP ont été fournis par UMICORE Cobalt & Specialty Materials, Belgium. Ces deux MA présentent une taille de particule primaire de 150 nm. La pureté (Li = 4,3 wt%, Fe = 34,7 wt%, P = 17,9 wt% pour LFP et Li = 4,4 wt%, Fe = 34,4 wt%, P = 17,6 wt% pour LFPC) ainsi que la teneur en carbone pour LFPC (2,8 wt%) ont été confirmées par

DRX et par analyse élémentaire (Service Central d'Analyse–CNRS, Vernaison). Par souci de comparaison, le greffage du matériau actif FePO₄-C (FPC) a également été envisagé. Ce dernier a été obtenu par oxydation chimique de LFPC. Pour cela, 20 ml d'une solution d'acétonitrile ultra-pure (Novolyte) contenant 1,3 g d'oxydant chimique NO₂BF₄ (1 équivalent) ont été ajoutés goutte-à-goutte à une solution de 1,5 g de LiFePO₄-C dans 40 ml d'acétonitrile (ACN) ultra-pure. La réaction a été conduite sous argon pendant 2h. La réaction d'oxydation s'écrit :



L'échantillon a été lavé 1 fois par agitation pendant 30 min dans 40 ml d'ACN ultra-pure sous argon puis 1 fois aux ultrasons dans 40 ml d'ACN anhydre pendant 15 min. FPC a ensuite été rincé avec 10 ml d'acétone et séché à 50°C sous vide pendant 2h. La pureté du matériau obtenu a été vérifiée par DRX.

Les fonctionnalisations covalentes de LFPC initial, FPC et LFP initial ont été réalisées par agitation dans une solution d'acétonitrile anhydre contenant le nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (noté PNBDiaz, Figure II-1) dissout. La réaction de PNBDiaz à la surface d'un substrat conduit au greffage du groupement para-nitro benzène (C₆H₄-NO₂, noté PNB) par élimination de N₂. Les réactions ont été conduites sous argon afin de se prémunir de l'éventuelle oxydation des matériaux actifs. En considérant L comme la quantité théorique correspondant à un recouvrement d'une monocouche dense de groupement phényle à la surface du substrat greffé, les quantités de PNBDiaz (notée nL) ont été fixées à 2L, 10L et 100L pour LFPC, 5L pour FPC et 25L pour LFP. Le recouvrement théorique d'une monocouche dense a été estimé à partir de la surface de giration d'une unité phényle greffée (proche de 25 Å² si l'on considère les distances de liaisons de Van Der Waals) et de la surface spécifique des MA mesurée par analyse BET (23 m²/g pour LFPC et FPC et 8 m²/g pour LFP). Le ratio masse de poudre de MA sur volume de solvant et le temps de contact ont été fixés à 250 mg / 16 ml et 24h respectivement. Les échantillons de LFPC, FPC et LFP greffés par le PNBDiaz seront par la suite notés LFPC-NO₂-nL, FPC-NO₂-5L et LFP-NO₂-25L respectivement. Tous les échantillons ont été lavés 1 et 3 fois aux ultrasons durant 5 minutes avec 250 ml d'acétonitrile anhydre et d'éthanol anhydre respectivement afin d'éliminer toutes les espèces non greffées. Pour évaluer l'impact de l'immersion de LFPC dans les solvants, un échantillon de contrôle (noté LFPC-solvant) a été soumis à la même procédure mais sans addition de PNBDiaz. Tous les échantillons ont *in fine* été séchés à 100°C pendant 10 heures.

II.2.1.2 Analyses infrarouge

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que les conditions d'analyse utilisées dans ce manuscrit, sont reportées en annexe.

La Figure II-2 montre les spectres FTIR des échantillons de LFPC-NO₂-nL. Dans le cas de LFPC-solvant (Figure II-2), aucune modification significative n'est détectée dans la région 1800-1250 cm⁻¹, par rapport au LFPC initial (Figure II-2). Par contre, pour LFPC-NO₂-nL, les bandes de vibration antisymétrique et symétrique, attribuées aux groupements NO₂¹⁴, sont détectées à 1520 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹ respectivement. Leurs intensités augmentent avec nL de 2L à 100L. La différence de fréquence entre les vibrations antisymétrique et symétrique $\nu_{as}-\nu_s = 170 \text{ cm}^{-1}$ est dans la gamme 159-177 cm⁻¹ rapportée pour les solides¹⁸ ce qui est en accord avec leur confinement à la surface du matériau. De plus, la bande de vibration des liaisons C=C associée aux noyaux aromatiques apparaît à 1600 cm⁻¹. Cependant, la bande de vibration caractéristique du groupement N₂⁺ (2300-2150 cm⁻¹) n'est jamais observée, quelque soit nL. Les signaux relatifs aux groupements NO₂ et aux noyaux aromatiques correspondent donc tous à un sel de diazonium ayant réagi. Ainsi, étant donné le recours à des lavages par ultrasons, les résultats FTIR sont en accord avec le greffage covalent de PNB à la surface de LFPC.

Par ailleurs, dans le but de suivre l'évolution de l'état de LFPC, et en particulier son état redox, on peut s'intéresser aux bandes de vibrations correspondant aux modes d'élongation et de déformation des anions PO₄³⁻ de LFPC dans les régions 1300-800 cm⁻¹ et 800-400 cm⁻¹ respectivement^{19,20,21}. Dans le cas de LFPC-solvant, aucune modification significative de ces bandes n'est observée dans ces deux régions. Il semble donc qu'il n'y ait aucune réaction entre les différents solvants utilisés et LFPC. Pour LFPC-NO₂-2L (Figure II-2), cependant, de très légères variations d'intensités peuvent être observées dans la région 1300-800 cm⁻¹. Dans le cas de LFPC-NO₂-10L (Figure II-2), de plus amples modifications d'intensité mais aussi de position des pics sont détectées dans les régions 1300-800 cm⁻¹ et 800-400 cm⁻¹. D'après la référence 19, ces résultats indiquent que des changements structuraux du MA LiFePO₄-C ont été induits par l'oxydation de ce dernier. Pour LFPC-NO₂-100L (Figure II-2), la signature des bandes de vibrations des anions PO₄³⁻ est similaire à celle observée pour FPC, ce qui impliquerait une oxydation quasi-totale de LFPC initial lors de la réaction de greffage avec un large excès de PNB Diaz.

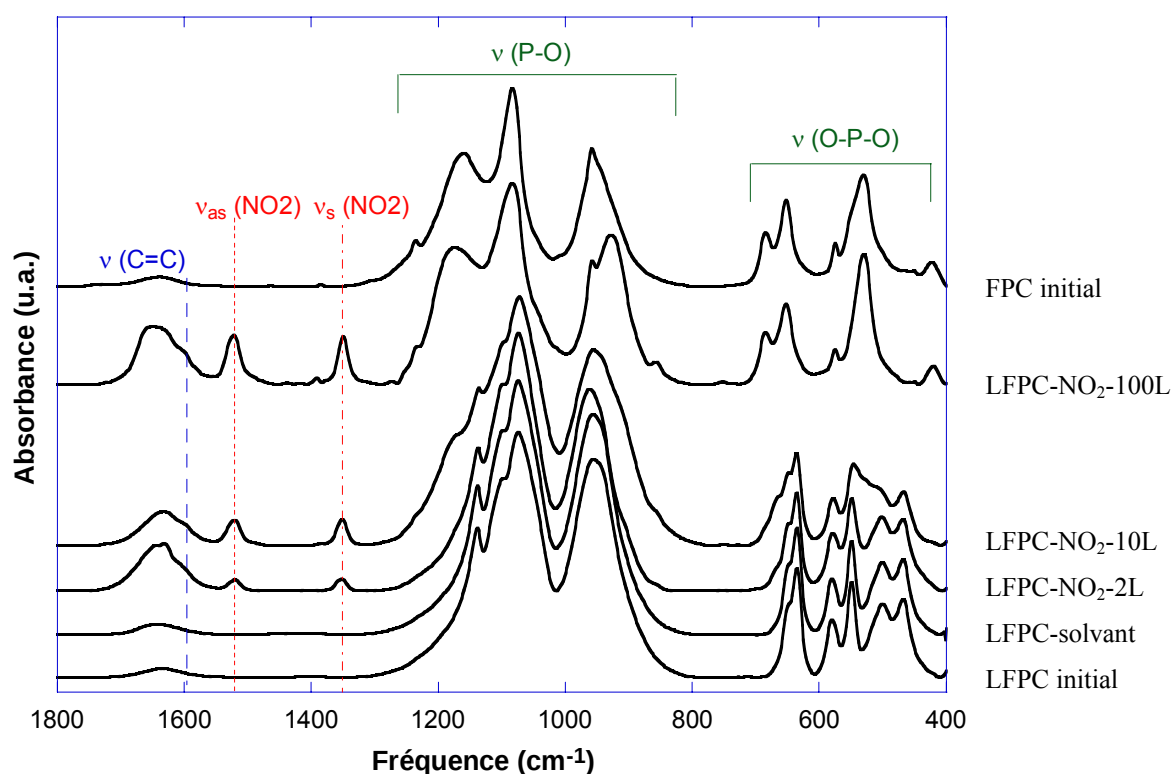


Figure II-2 : Spectres FTIR de LFPC initial, LFPC-solvant, LFPC-NO₂-nL et FPC obtenu par oxydation chimique en présence de NO₂BF₄.

Les spectres FTIR des échantillons de LFP-NO₂-25L et FPC-NO₂-5L (Figure II-3-b et c) ne présentent pas les bandes de vibration caractéristiques des groupements NO₂ et C=C_{aromatique} dans les régions 1550-1300 cm⁻¹¹⁴ et 1650-1500 cm⁻¹ respectivement. Ces résultats pourraient être expliqués soit par l'absence totale de greffage de PNBdiaz à la surface de ces deux MA soit par un greffage trop limité au regard du seuil de détection de l'appareil.

Dans le cas de LFP-NO₂-25L (Figure II-3-b), cependant, de très légères modifications des bandes de vibrations des anions PO₄³⁻ sont observées dans les régions 1300-800 cm⁻¹ et 800-400 cm⁻¹, en accord avec l'oxydation de LFP¹⁹. Ce résultat pourrait indiquer une très faible réaction de PNBdiaz à la surface de LFP, même si les pics attribuables aux groupements NO₂ ne sont pas détectables.

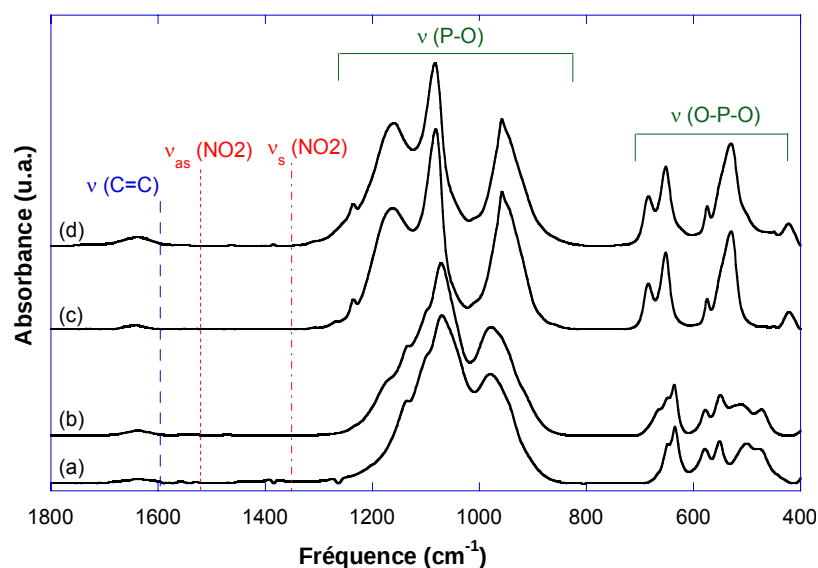


Figure II-3 : Spectres FTIR de (a) LFP initial, (b) LFP-NO₂-25L, (c) FPC-NO₂-5L et (d) FPC.

II.2.1.3 Analyses par diffraction des rayons X

Dans le but de préciser la nature de la réaction d'oxydation du matériau actif LiFePO₄ observées par FTIR lors du greffage de LFPC par PNBDiaz, des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) ont été conduites. Les conditions de mesures sont reportées en annexe.

La Figure II-4 présente les diagrammes DRX de LFPC initial, FPC initial et LFPC-NO₂-nL. Dans le cas de LFPC-solvant, aucune différence significative n'est observée comparé à LFPC initial. Pour LFPC-NO₂-2L (Figure II-4-c), une raie supplémentaire apparaît à $2\theta = 18,1^\circ$. Cette dernière correspond à la raie (020) de la phase FePO₄ (Figure II-4-f)²². Pour LFPC-NO₂-10L (Figure II-4-d), deux nouvelles raies sont observées à $2\theta = 18,1^\circ$ et $2\theta = 30,7^\circ$ et sont attribuées aux raies (020) et (200) de la phase FePO₄²². Pour LFPC-NO₂-100L (Figure II-4-e), seule la phase FePO₄ est visible. Ainsi, les analyses DRX confirment l'oxydation du matériau actif LiFePO₄-C en FePO₄-C par réaction avec PNBDiaz. De plus, le taux d'oxydation augmente avec nL, en accord avec les résultats FTIR. Si l'on considère les faibles modifications des DRX de LFPC-NO₂-2L et LFPC-NO₂-10L, les taux d'oxydation de ces matériaux doivent être compris entre 3 % et 10 %. De plus, la présence d'une nouvelle raie de diffraction pour LFPC-NO₂-2L contre deux pour LFPC-NO₂-10L va dans le sens d'une oxydation plus importante de ce dernier. LFPC-NO₂-100L semble quant à lui

complètement oxydé.

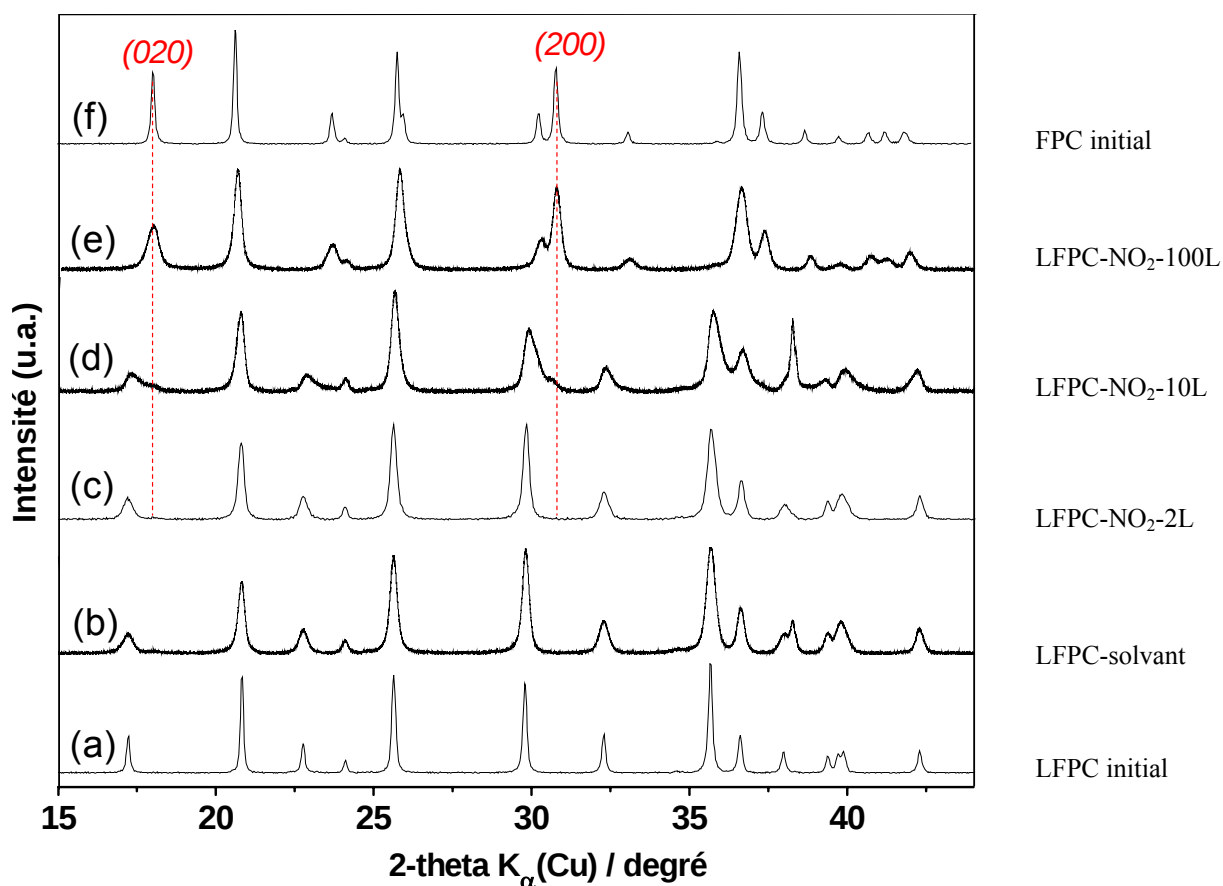


Figure II-4 : Diagramme de diffraction des rayons-X de LFPC initial, LFPC-solvant, LFPC-NO₂-nL et FPC initial.

II.2.1.4 Analyses électrochimiques

II.2.1.4.1 Quantification du degré d'oxydation des échantillons de LiFePO₄ greffés

La quantification du taux d'oxydation de LFPC-NO₂-nL a été déterminée par insertion ou désinsertion électrochimique de Li⁺ sur des électrodes de 1 mg/cm², constituées de 70 wt% de LFPC-NO₂-nL, 25 wt% de Csp (Carbone super P) comme agent conducteur et de 5 wt% de PTFE comme liant. La présence de réaction parasite et le manque de reproductibilité n'a cependant pas permis de quantifier de façon fiable les taux d'oxydation. Néanmoins, la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCV) initial des électrodes, paramètre indépendant du cyclage électrochimique, permet de préciser le degré d'oxydation estimé par DRX lorsqu'il

est supérieur ou inférieur à 3,44 V. En effet, la désinsertion des ions Li^+ se produit dans ce cas en solution solide si bien qu'il est fonction de la composition en ions Li^+ . Pour rappel, à 3,44 V, la désinsertion/insertion d'ions Li^+ s'effectue par une transformation de phase du 1^{er} ordre $\text{Li}_{1-\delta}\text{FePO}_4/\text{Li}_\gamma\text{FePO}_4$ ($\delta = 0,05$ et $\gamma = 0,11$ d'après la référence 23) pendant laquelle la composition en Li varie à potentiel constant. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-1. Ainsi, dans le cas de LFPC- NO_2 -100L, l'OCV est supérieur à 3,44 V, ce qui signifie que le matériau est totalement oxydé (> 95 %). L'OCV de LFPC- NO_2 -2L (3,36 V) et LFPC- NO_2 -10L (3,41 V) correspondrait à des degrés d'oxydation de ~5 % et ~8 % respectivement²³. On peut noter que dans le cas de LFPC- NO_2 -10L, la mesure n'est pas cohérente avec les résultats de DRX. En effet, ces derniers ont montré la coexistence des deux phases FP/LFP, ce qui devrait se traduire par un potentiel en circuit ouvert de 3,44 V.

Echantillons	Potentiels en circuit ouvert (V vs. Li^+/Li)	Taux d'oxydation (%)
LFPC- NO_2 -2L	3,36	~5
LFPC- NO_2 -10L	3,41	~8
LFPC- NO_2 -100L	3,50	≥95

Tableau II-1 : Valeurs des potentiels en circuit ouvert et taux d'oxydation correspondants estimés pour LFPC- NO_2 -nL.

II.2.1.4.2 Suivi *in-situ* du greffage par mesure du potentiel en circuit ouvert

Les mesures du potentiel en circuit ouvert (OCV) ont donc également été menées *in situ* afin de suivre l'évolution du potentiel lors du greffage de LFPC, FPC et LFP. Pour cela, des électrodes constituées de 95 wt% de MA et de 5 wt% de PTFE ont été préparées. Les films autosupportés de 25 mg ont été pressés à "la main" sur une grille d'incox. L'électrolyte utilisé est du LP30 (LiPF_6 -EC/DMC 1M), de grade électrochimique de chez Novolyte. Les suivis OCV ont été évalués en cellule trois électrodes, à 22°C et enregistrés par un potentiostat (VMP-Biologic SA, Claix, France). Les électrodes de référence et la contre-électrode sont du lithium métallique. Les tensions sont reportées par rapport au potentiel du couple Li^+/Li^0 . Après 5 min d'enregistrement dans LP30, une quantité de PNBDiaz correspondant à 10L pour chacun des échantillons (LFPC, FPC et LFP) a été ajoutée.

On note que l'ajout de PNBDiaz dans l'électrolyte engendre un saut de potentiel

compris entre +0,02 V et +0,04 V. Dans le cas de LFP, les variations du potentiel observées (Figure II-5) sont faibles et pourraient être attribuées à la physisorption d'espèces chimiques en surface du matériau²⁴. Pour FPC, la mesure n'a été faite qu'à titre indicatif car le potentiel n'est *à priori* imposé par aucun couple redox. On observe cependant une nette augmentation du potentiel qui pourrait être également due à la physisorption d'espèces chimiques en surface de l'enrobage de carbone²⁴. En effet, une signature similaire est observée lorsqu'aucun ajout de PNBDiaz n'est fait (non montré). On note qu'à ce niveau, pour LFP et FPC, il n'est pas possible de déterminer si une réaction de greffage a eu lieu avec PNB. Pour LFPC, une empreinte complètement différente est mesurée. Dès l'ajout de PNBDiaz dans le milieu électrolytique, le potentiel augmente jusqu'à atteindre un plateau à 3,44 V, caractéristique de l'oxydation de ce dernier par transformation du 1^{er} ordre. La réaction de PNBDiaz avec LFPC conduit donc bien à la formation de la phase FePO_4 en accord avec les résultats de DRX.

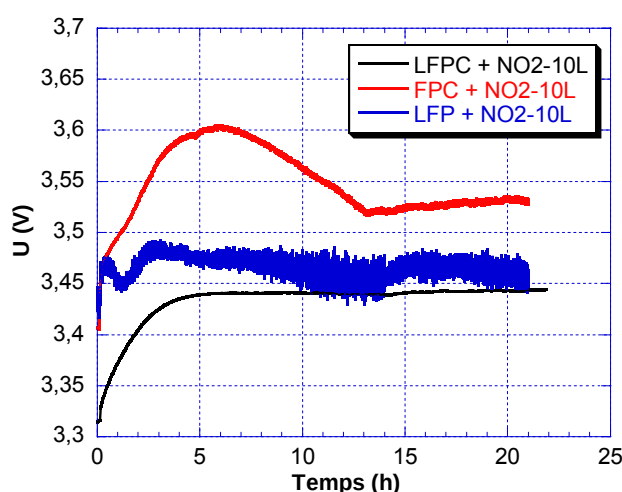


Figure II-5 : Suivi OCV en fonction du temps, du greffage de PNBDiaz à la surface de (noir) LFPC, (rouge) FPC et (bleu) LFP.

II.2.1.5 Analyses XPS

On note que le principe de cette technique ainsi que les conditions d'analyse utilisées pour tous les travaux de ce manuscrit, sont reportés en annexe. Les spectres XPS de cœur N1s de LFPC- NO_2 -nL, FPC- NO_2 -5L et LFP- NO_2 -25L présentant tous les mêmes pics mais avec des rapports d'intensités différents, seul celui correspondant à LFPC- NO_2 -2L est reporté sur la Figure II-6-c. Pour LFPC-solvant (Figure II-6-b), le pic détecté à approx. 399,6 eV est associé à la présence de molécules d'ACN fortement physisorbées à la surface de LFPC, l'azote

n'étant pas détecté pour l'échantillon LFPC initial. Pour LFPC-NO₂-2L comme pour les autres échantillons, un pic est détecté à approx. 405,8 eV et est attribué aux groupements NO₂^{14,25,26}. On note qu'un pic d'intensité faible, est observé à approx. 407,2 eV. L'origine de ce pic est cependant incertaine. Le pic détecté à 401 eV est attribué aux ponts azo (Aryle-N=N-Aryle) provenant de la formation de multicouches de PNB par empilement en position méta des groupements phényle^{13,25,26,27,28}. On note que d'autres auteurs attribuent ces pics à la réduction des groupements NO₂ par le faisceau de rayons X²⁹. Cependant, en accord avec les conclusions de Downard²⁶, cette hypothèse est peu probable dans notre cas puisque l'intensité du pic NO₂ (405,8 eV) reste inchangée tout au long de l'acquisition des données. De plus, aucun pic caractéristique des groupements diazonium N₂⁺ (402-405 eV³⁰) n'est observé, en accord avec les résultats FTIR. Ce point est confirmé par l'absence de bore sur le spectre large (vers 192 eV, non montré), qui serait associé au contre-ion BF₄⁻ des molécules de PNB Diaz n'ayant pas réagi. Ainsi, malgré les lavages aux ultrasons, les résultats FTIR et XPS vont dans le sens d'un greffage covalent de PNB à la surface de LFPC, FPC et LFP.

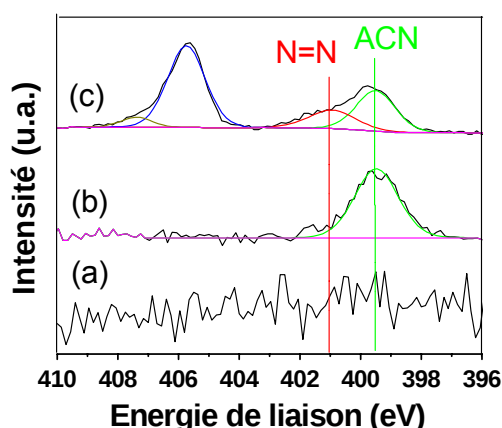


Figure II-6 : Spectres XPS de cœur N1s de (a) LFPC initial, (b) LFPC-solvant, (c) LFPC-NO₂-2L et (d) LFPC-NO₂-10L.

II.2.1.6 Détermination du taux de recouvrement moléculaire

Les taux de recouvrement moléculaire de PNB (Γ_{chim}) à la surface de LFPC-NO₂-nL, FPC-NO₂-5L et LFP-NO₂-25L ont été déterminés par couplage de l'analyse élémentaire et des résultats XPS. Pour cela, le ratio atomique $N_{\text{NO}_2}/N_{\text{total}}$ obtenu par analyses semi-quantitatives XPS a été multiplié par le pourcentage massique de N_{total} déterminé par analyses élémentaires (réalisé au Service Central d'Analyse-CNRS, Vernaison). Les résultats de Γ_{chim}

sont reportés dans le Tableau II-2 en wt% ainsi qu'en mol/cm² en se basant sur les surfaces spécifiques déterminées par analyse BET. Les taux de désinsertion maximum du matériau actif Li_{1-x}FePO₄ sont également reportés à partir des valeurs de Γ_{chim} , en considérant l'échange d'un électron par entité PNB, en accord avec l'équation d'oxydation (Éq II-1).

Dans le cas de LFPC-NO₂-nL, Γ_{chim} augmente avec nL jusqu'à $\Gamma_{\text{chim}} = 60.10^{-10}$ mol/cm² (soit 14,4 wt%). De telles valeurs de Γ en mol/cm² constituent un résultat surprenant puisque dans le cas du greffage spontané de carbone par des sels de diazonium, la littérature rapporte des valeurs n'excédant que très rarement 10.10^{-10} mol/cm² ^{31,32,33}. Il est important de noter que seules les valeurs de Γ reportées en mol/cm² rendent compte de l'amplitude réelle d'un greffage puisque celles exprimées en % massique ou volumique sont dépendantes de la densité et de la surface spécifique du matériau greffé. A titre d'exemple, un carbone de surface spécifique 1500 m²/g qui présenterait 15 wt% de PNB greffé, aurait un Γ de 1.10^{-10} mol/cm² soit 60 fois moins que LFPC-NO₂-100L. Ainsi, à ce niveau, il est possible de considérer un mécanisme différent du greffage de carbone, dans lequel le pouvoir réducteur du cœur LiFePO₄ agirait comme une force motrice de la réduction et donc du greffage de PNBDiaz à la surface de ce matériau. En effet, pour FPC-NO₂-5L, pour lequel le Fe est initialement au degré III, $\Gamma_{\text{chim}} = 1,6.10^{-10}$ mol/cm², ce qui est très largement inférieur aux Γ de LFPC-NO₂-nL (facteur 5 avec LFPC-NO₂-2L). Le caractère réducteur du cœur LiFePO₄ confère donc un rôle de réservoir d'électrons permettant l'obtention de Γ_{chim} plus importants. Par ailleurs, pour LFP-NO₂-25L, qui ne présente pas d'enrobage de carbone, Γ_{chim} ($0,4.10^{-10}$ mol/cm²) est 4 fois plus petit que pour FPC-NO₂-5L soit 20 fois inférieur à LFPC-NO₂-2L. Ainsi, lorsque LiFePO₄ n'est pas enrobé de carbone, l'amplitude du greffage est très limitée, ce qui souligne que l'enrobage de carbone est également un prérequis majeur à la fonctionnalisation covalente du matériau actif LiFePO₄ par la chimie des diazoniums.

On note cependant que les taux de désinsertion maximum calculés pour LFPC-NO₂-nL (Tableau II-2) sont inférieurs aux taux d'oxydation estimés par DRX (Tableau II-1). Ceci pourrait être expliqué par le fait que toutes les molécules de PNBDiaz réduites par LFPC pourraient ne pas conduire au greffage covalent de PNB à la surface de LFPC. En effet, il a été rapporté que des radicaux phényle, issus de la réduction de cations diazonium, pouvaient se coupler entre eux et former de nouvelles espèces chimiques en solution³⁴. Il est également

possible que le clivage partiel de la couche moléculaire greffée, lors des lavages aux ultrasons, conduise aux écarts observés.

Substrat	nL	N_{NO_2}/N_{total} (XPS)*	N_{total} (wt%) (El-Ana)*	Γ_{chim} (wt%)*	$\Gamma_{chim} \cdot 10^{10}$ (mol/cm ²)*	Taux de désinsertion maximum de LiFePO ₄ (%)
LFPC	0	0	0	0	0	0
LFPC	2	0,49	0,51	2,17	7,9	2,9
LFPC	10	0,61	0,77	4,09	15,2	5,7
LFPC	100	0,56	2,95	14,4	60	22,5
FPC	5	0,17	0,30	0,44	1,6	
LFP	25	0,10	0,14	0,12	0,4	0,16

Tableau II-2 : Résultats des analyses XPS semi-quantitatives et des analyses élémentaires relatives à Γ_{chim} pour LFPC-NO₂-nL, FPC-NO₂-5L et LFP-NO₂-25L. *Les valeurs sont données ici de manière précise car des résultats très proches (moins de 5% de différence) ont été obtenus en répétant le greffage, les analyses XPS et élémentaires deux fois.

La Figure II-7 résume par un schéma les résultats obtenus quant aux Γ_{chim} observés pour chacun des dérivés du matériau actif LiFePO₄. Lorsque ce dernier ne présente pas d'enrobage de carbone (LFP, Figure II-7-a), le greffage est très limité voir nul. S'il présente un enrobage de carbone mais qu'il est initialement à l'état oxydé (FPC, Figure II-7-b), la couche de carbone permet l'obtention d'un greffage plus important mais qui reste cependant limité. Lorsque le matériau dispose d'un enrobage de carbone et qu'il est initialement à l'état réduit (LFPC, Figure II-7-c), les valeurs de Γ_{chim} en mol/cm² habituellement obtenues lors du greffage de carbone, sont largement dépassées. Autrement dit, la couronne de carbone doit permettre d'initier la réduction de sels de diazonium donc le greffage tandis que le cœur LiFePO₄ sert de réservoir d'électrons permettant une réduction supplémentaire de sels de diazonium.

Ainsi, l'utilisation d'un matériau "réservoir d'électrons" pourrait constituer une nouvelle voie de recherche quant au besoin formulé dans la littérature^{33,35}, d'optimisation du taux de greffage de sels de diazonium à la surface de poudres de carbone.

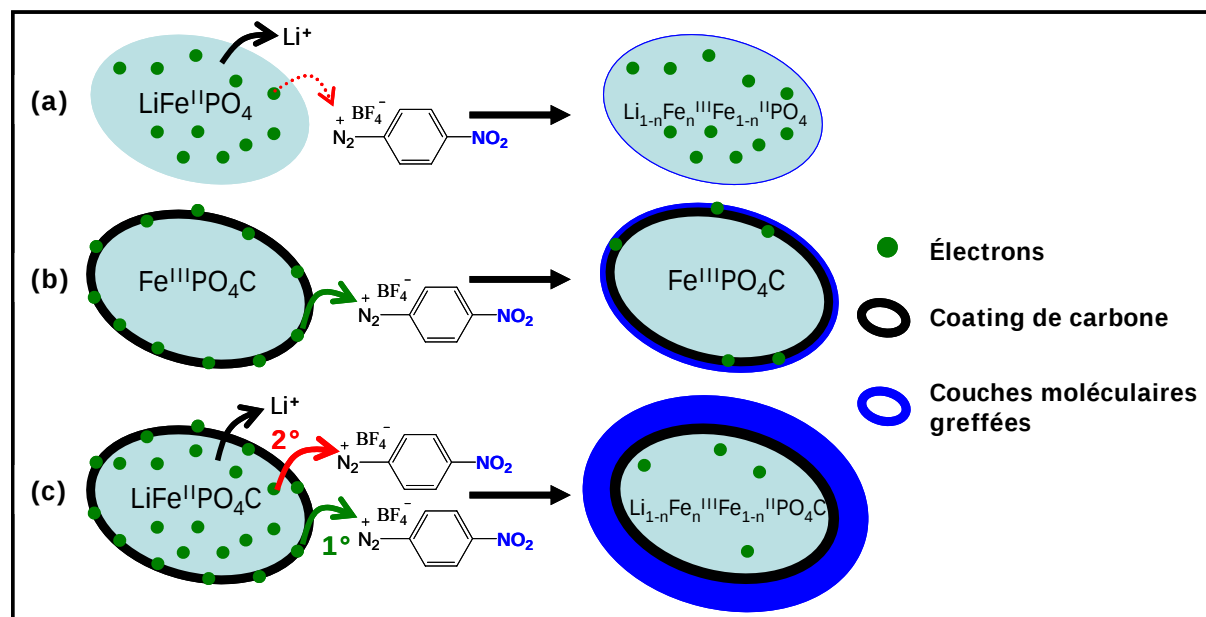


Figure II-7 : Schéma comparatif des résultats de Γ_{chim} obtenus et des mécanismes de greffage associés pour (a) LFP, (b) FPC et (c) LFPC.

II.2.1.7 Conclusion intermédiaire

Les spectroscopies FTIR et XPS ont permis de valider le greffage covalent de PNB à la surface des différents précurseurs du MA LiFePO₄. Les analyses FTIR et DRX ont également mis en évidence une oxydation partielle ou totale dans le cas de la fonctionnalisation de LFPC-NO₂-nL, impliquant ainsi le cœur LiFePO₄ dans les processus de greffage par la chimie des diazoniums. La détermination des taux de recouvrement chimique Γ_{chim} , par analyse élémentaire, a alors permis d'identifier le rôle de la couronne de carbone et du cœur LiFePO₄ de ce MA. Un mécanisme de greffage original, permettant l'obtention de taux de recouvrement Γ_{chim} en mol/cm² plus important que dans le cas du greffage spontané de carbones, a ainsi été mis en évidence.

II.2.1.8 Microscopie électronique en transmission à haute résolution et spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Afin de déterminer la morphologie locale des couches moléculaires greffées, la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) a été utilisée. Par

ailleurs, il a été montré récemment qu'en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), les pertes faibles pouvaient être utilisées pour discriminer les phases LFP et FP³⁶. Ces deux modes d'observations ont donc été couplés afin d'appréhender la localisation relative des couches greffées et des zones de LFP oxydées en FP.

II.2.1.8.1 Préparation des échantillons et conditions d'analyses

Les expériences TEM-EELS ont été réalisées à Grenoble sur un Titan équipé d'un correcteur sur la sonde et d'un spectromètre GIF, instrumentation non disponible à l'IMN. Les manipulations ont été faites en collaboration avec Donatien Robert et Pascale Bayle-Guillemaud (CEA-INAC). Pour éviter les dégâts d'irradiation sur les molécules greffées, les mesures ont été faites à la température de l'azote liquide et à 100 kV. Les spectres EELS ont été obtenus dans le mode EFTEM (*i.e.* en énergie filtrée) avec un pas de 1 eV de -3,5 eV à 29,5 eV en ce qui concerne les pertes faibles. Des cartographies au seuil L_{23} du Fe, K de l'O et K de l'N ont également été faites en prenant trois images filtrées (2 pour le préseuil et une post-seuil)³⁷.

II.2.1.8.2 Résultats des observations HRTEM et des analyses EELS

La Figure II-8 (gauche) présente une image de LFPC-NO₂-10L. Contrairement à LFPC initial et LFPC-solvant (non montré), la présence d'une couche amorphe, attribuée aux molécules organiques, est clairement visible (indiquée par la flèche), ce qui confirme le greffage de PNB à la surface de LFPC. Les spectres EELS reconstitués à partir de la série EFTEM correspondant aux régions 1 et 2 sont présentés à droite sur la Figure II-8-a et b. La présence d'un pic à 6 eV (région 1) est caractéristique de la phase Fe^{III}PO₄^{36,37}. Il y a donc une inhomogénéité à l'échelle de quelques dizaines de nanomètre ou d'un grain, entre les phases LiFePO₄ et FePO₄, en accord avec l'oxydation de LFPC induit par le greffage de PNB et mise en évidence précédemment par FTIR et DRX.

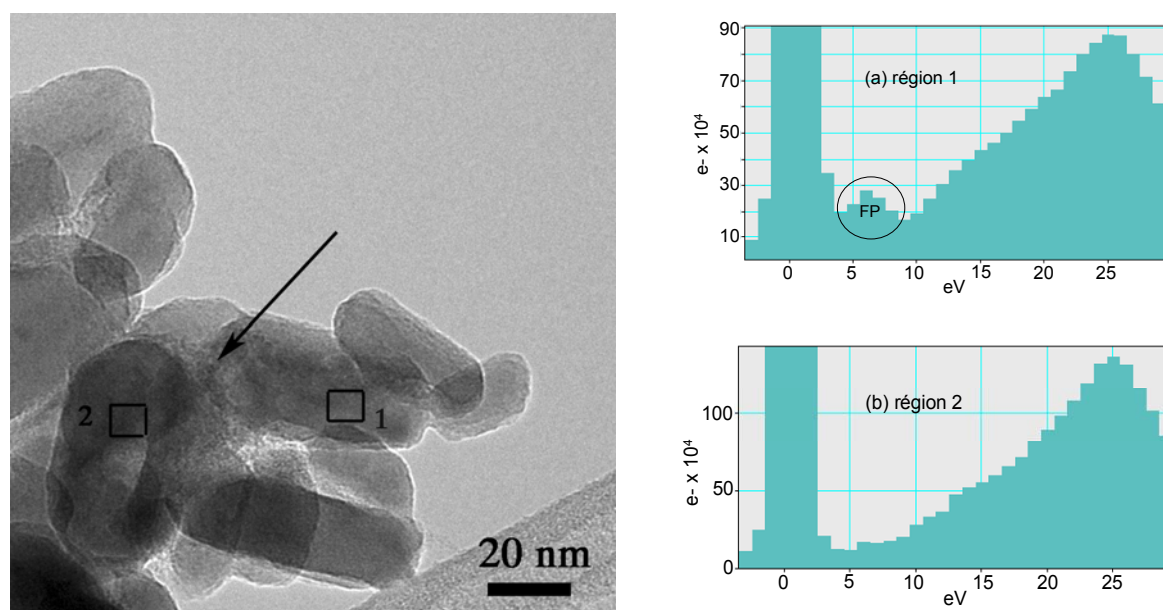


Figure II-8 : (gauche) image MET d'une région de l'échantillon LFPC-NO₂-10L et (droite) spectre EELS correspondant aux régions (a) 1 et (b) 2.

Sur la Figure II-9, une autre région de LFPC-NO₂-10L est présentée. Là encore, une couche amorphe attribuable aux molécules greffées apparaît clairement (cercle rouge). Les cartographies chimiques de l'oxygène et du fer (Figure II-10-a et b respectivement) confirment qu'il s'agit très probablement de molécules comportant des groupements NO₂ car la présence d'oxygène est détectée au sein de cette couche. Il ne peut donc pas s'agir de carbone qui proviendrait par exemple de l'enrobage de LFPC. On note que l'étendue et l'épaisseur de la couche moléculaire observée (~20 nm) correspond à une couverture en multicouches hétérogènes et non continues, en accord avec la valeur élevée de Γ_{chim} déterminée précédemment ($15,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, 4,09 wt%) et la présence de ponts azo suggérée par les résultats XPS (Figure II-6).

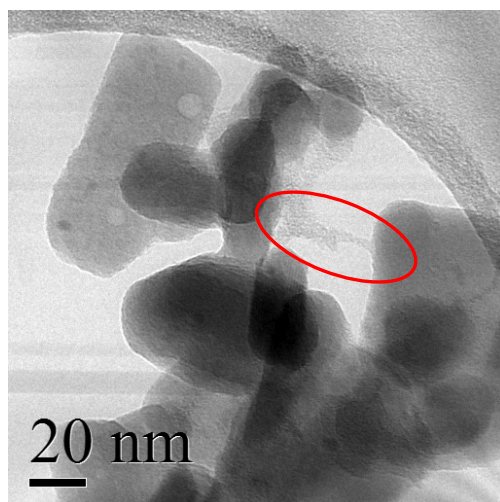


Figure II-9 : Image en champ clair de cristaux de LFPC. Le cercle montre une région où les molécules greffées sont abondantes et pontent deux cristaux de LFPC.

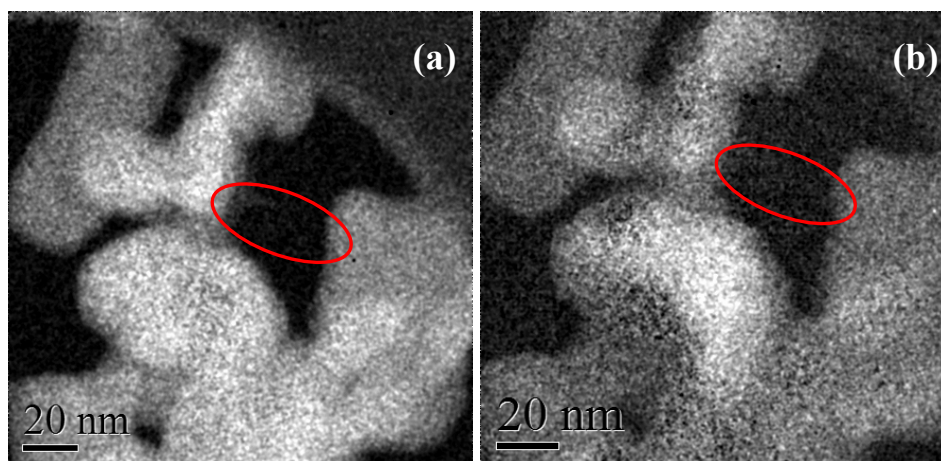


Figure II-10 : Cartes chimiques au seuil K de l'oxygène (a) et au seuil L₂₃ du fer (b). La région cerclée correspond à celle de la Figure II-9.

La Figure II-11 a été obtenue en faisant le rapport entre une image caractéristique de pertes d'énergie 4,5 - 6,5 eV et une autre à plus haute énergie pour s'affranchir des effets d'épaisseur^{36,37}. On peut constater là encore qu'une inhomogénéité existe. Les cristaux qui apparaissent clairs sont caractéristiques de la phase FePO_4 alors que ceux sombres correspondent à la phase LiFePO_4 . Ainsi, comme précédemment (Figure II-8), ce résultat confirme le mécanisme domino-cascade du matériau actif LFP³⁷. Pour rappel, ce mécanisme propose que la désinsertion des ions Li^+ se produit de façon hétérogène à l'échelle des grains, en ce sens qu'un échantillon de $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ est composé de grains de composition LiFePO_4 ou FePO_4 , en excluant la possibilité d'observer des grains de composition mixte $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$.

On remarque cependant que les cristaux sombres (LFP) sont situés de part et d'autre des molécules greffées tandis que le cristal clair (FP) en est assez éloigné. Il n'y aurait donc pas de corrélation de proximité entre la localisation des molécules greffées qui correspond *a priori* à la zone où les électrons ont été extraits pour réduire la molécule, et les cristaux désintercalés qui correspondent à la zone où les ions Li^+ ont été extraits. C'est un résultat majeur puisqu'il pourrait permettre de mieux comprendre à terme quelles sont les caractéristiques des grains qui "travaillent" en premier à l'échelle du cluster. Ce sont en effet ces grains qui d'une part, vont "encaisser" les charges de courant lors de pulse et qui d'autre part, pourrait être responsables des défaillances en cyclage parce qu'ils "travaillent" plus.

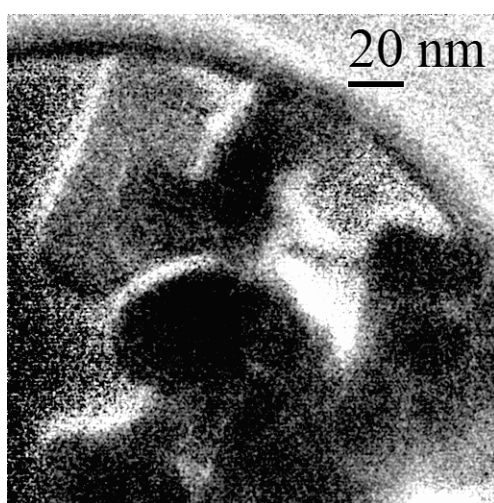


Figure II-11 : Cartographie chimique de la présence de FP et LFP. Les cristaux apparaissant en blanc sont du FP et ceux plus sombres du LFP.

II.2.1.9 Conclusion sur l'étude du mécanisme de greffage de LFPC

Un mécanisme original de greffage de sels de diazonium à la surface du matériau actif LFPC a été mis en évidence. L'enrobage de carbone apparaît comme un prérequis nécessaire au déclenchement de la réaction. Alors que le caractère réducteur du cœur LiFePO_4 constitue un réservoir d'électrons qui permet d'atteindre des taux de recouvrement Γ en mol/cm^2 , très largement supérieurs à ceux obtenus dans le cas du greffage spontané de carbone. Ces résultats ouvrent ainsi de nouvelles voies de recherche quant à l'optimisation de Γ à la surface de poudres de substrat carboné. Des analyses EELS ont également permis de montrer l'absence de corrélation de proximité entre la localisation des molécules greffées et les cristaux de LFPC désintercalés. Il s'agit d'un résultat majeur quant à la compréhension des

processus de désintercalation du Li^+ à l'échelle du cluster qui confirme par ailleurs le mécanisme domino-cascade de LFP.

II.2.2 Propriétés morphologiques et électriques de LFPC modifié

II.2.2.1 Partie expérimentale - greffage

Afin d'étudier l'impact du greffage covalent sur les propriétés morphologies et électriques du matériau actif LFPC, l'éthynylbenzène diazonium tétrafluoroborate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$, préparé par diazotation de l'aniline correspondante³⁸, noté DEB) représenté sur la Figure II-12, a été retenu. On note que ce sel de diazonium est utilisé dans le chapitre 3 dans l'optique de former des jonctions moléculaires.

La fonctionnalisation covalente de LFPC initial par DEB a été réalisée par immersion dans une solution d'acétonitrile anhydre contenant DEB dissout. Le greffage de DEB à la surface de LFPC conduit au greffage du groupement para-éthynyl benzène ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$, noté EB) par départ d'azote. La réaction a été conduite sous argon afin de se prémunir d'une éventuelle oxydation parasite du matériau actif. La quantité de DEB a été fixée à 2L. Il est rappelé que L est la quantité théorique correspondant au recouvrement d'une monocouche dense de groupement phényle à la surface de LFPC, estimée à partir de la surface de giration d'une unité phényle greffée (proche de $25 \text{ \AA}^2$ si l'on considère les distances de liaisons de Van der Waals) et de la surface spécifique du LFPC ($23 \text{ m}^2/\text{g}$). Le ratio masse de poudre de LFPC sur volume de solvant et le temps de contact ont été fixés à $250 \text{ mg} / 16 \text{ ml}$ et 24h respectivement. L'échantillon de LFPC greffé sera noté LFPC-EB-2L. L'échantillon a été lavé 1 et 3 fois aux ultrasons durant 5 minutes avec 250 ml d'acétonitrile anhydre et un mélange 50:50 de DMF/éthanol anhydre afin d'enlever toutes les espèces non greffées. Pour évaluer l'impact de l'immersion de LFPC dans les solvants, un échantillon de contrôle (noté LFPC-solvant) a été soumis à la même procédure que celui greffé mais sans addition du DEB. Tous les échantillons ont été séchés à 100°C pendant 10h.

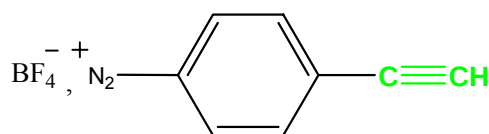


Figure II-12 : Représentation de l'éthynylbenzène diazonium tétrafluoroborate (DEB).

II.2.2.2 Caractérisations physiques de la couche greffée

II.2.2.2.1 Analyses infrarouges et XPS

On note tout d'abord que pour les analyses FTIR, les spectres de LFPC-solvant sont en tout point semblables à LFPC initial (Figure II-13). Dans le cas de LFPC-EB-2L (Figure II-13-c), les bandes de vibrations des liaisons C=C des noyaux aromatiques sont clairement observées à 1595 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} . Les bandes de vibration des groupements C≡C et C-H attribuables à la fonction terminale éthynyl n'ont pas pu être détectées vers 2100 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} respectivement (non montré). On note cependant la présence de deux pics à 1780 et 1800 cm^{-1} , qui pourraient être attribués à un système conjugué étendu. Dès lors, bien qu'aucun traitement n'ait été fait dans ce sens, il est possible qu'une réaction de polymérisation de la fonction éthynyl^{40,41} puisse être à l'origine de l'apparition de ces deux pics et de l'absence des groupements C≡C. Aucune bande de vibration des groupements diazoniums N_2^+ ($2300\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$) n'a pu être mise en évidence. Sur le spectre XPS de cœur N1s de LFPC-EB-2L (Figure II-14-c), un pic à $400,4\text{ eV}$ est observé et est attribué aux ponts azo (Aryle-N=N-Aryle) provenant de la formation de multicouches par empilement en position méta des groupements phényle^{13,25-28}. Pour l'échantillon greffé (LFPC-EB-2L) et l'échantillon de contrôle trempé dans les solvants (LFPC-solvant), deux pics additionnels sont détectés à $399,4\text{ eV}$ et $401,6\text{ eV}$. Ces deux pics peuvent être associés aux molécules fortement physisorbées d'ACN et de DMF respectivement, puisque aucun pic n'est détecté dans le cas du LFPC initial (Figure II-14-a). Finalement, de même qu'en FTIR, aucun pic caractéristique des groupements diazoniums N_2^+ ($402\text{-}405\text{ eV}$ ³⁰) ni du bore (vers 190 eV , non montré), associé au contre-ion BF_4^- , n'est observé. Ainsi, étant donné les lavages aux ultrasons, les résultats FTIR et XPS sont en accord avec le greffage covalent de EB à la surface de LFPC.

De plus, il faut noter que pour LFPC-solvant (Figure II-13-B-b), aucune modification significative n'est observée au niveau des bandes de vibration correspondant aux modes d'élongation et de déformation des anions PO_4^{3-} de LFPC, dans les régions $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ respectivement^{19,20,21}. Ainsi, aucune réaction entre les différents solvants utilisés et LFPC ne semble avoir eu lieu. Pour LFPC-EB-2L (Figure II-13-B-c) au contraire, de faibles variations d'intensités peuvent être observées dans la région $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Comme il a été vu précédemment lors de l'étude du mécanisme de greffage de LFPC par PNB Diaz

(partie II.2.1.2) ces modifications du spectre FTIR sont en accord avec des changements structuraux de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ induit par l'oxydation du Fe^{II} par greffage de EB.

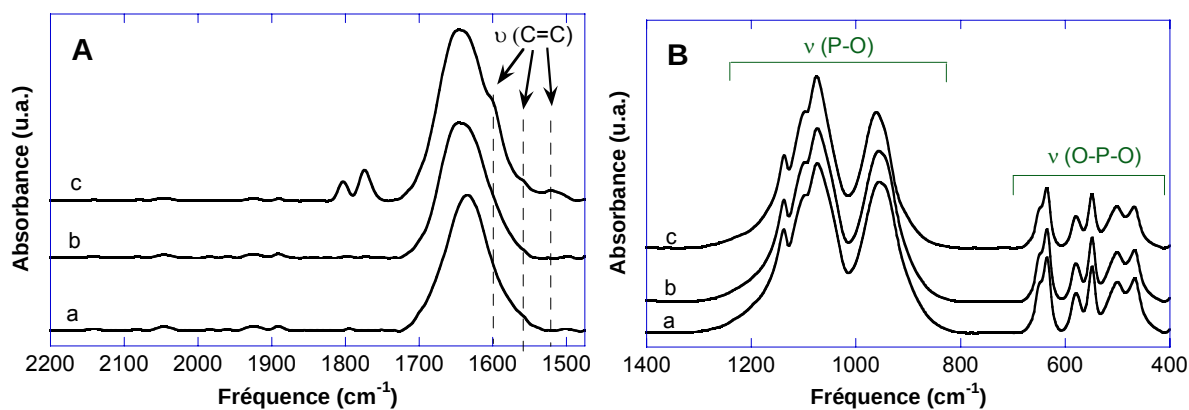


Figure II-13 : (A) et (B) Spectres FTIR de (a) LFPC initial, (b) LFPC-solvant et (c) LFPC-EB-2L.

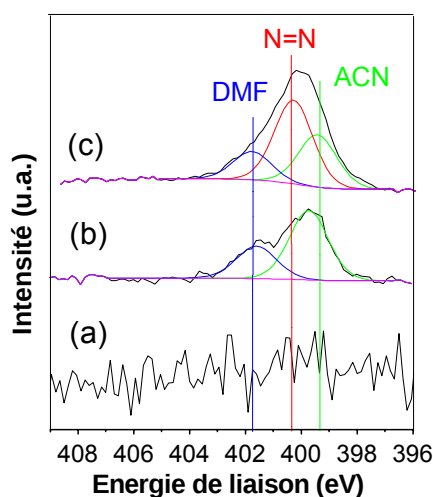


Figure II-14 : Spectres XPS de cœur N 1s de (a) LFPC initial, (b) LFPC-solvant et (c) LFPC-EB-2L.

II.2.2.2.2 Analyses thermogravimétriques

Puisque EB ne présente pas de sonde chimique facilement détectable par FTIR, XPS ou analyse élémentaire, des analyses thermogravimétriques ont été utilisées pour quantifier le taux de couverture de EB (Γ_{chim}). L'appareil utilisé est un NETZSCH STA 449F3. Pour toutes les mesures, les échantillons lavés et séchés ont été placés dans un creuset en alumine. Des masses d'échantillon de approx. 15 mg ont été chauffées de 25°C à 1000°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹ sous flux d'argon (20 mL/min). Le pourcentage massique (wt%) de molécules greffées a été estimé par soustraction de la masse perdue par l'échantillon de contrôle trempé

dans les solvants (LFPC-solvant) à celle de l'échantillon greffé. On trouve ainsi que Γ_{chim} de LFPC-EB-2L est de l'ordre de $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (1,6 wt% de molécules greffées), ce qui indique un taux de couverture inférieur à celui d'une monocouche dense de groupement phényle ($1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$)^{17,32}. Il doit être noté cependant, que cette valeur reflète uniquement la quantité totale de molécule par centimètre carré à la surface de LFPC et non l'arrangement local de EB. En effet, la présence de ponts azo, confirmée par le spectre XPS de cœur N1s de LFPC-EB-2L (Figure II-14-B-c), suggère une formation de multicouches plutôt que d'une monocouche.

Afin de confirmer cette hypothèse et donc de caractériser l'homogénéité et l'épaisseur de la couche organique greffée à la surface de LFPC, une étude morphologique a été menée par METHR.

II.2.2.3 Caractérisations morphologiques de la couche moléculaire greffée

II.2.2.3.1 Préparation des échantillons et conditions d'analyses

Les analyses HRTEM ont été réalisées sur un Hitachi HF2000 équipé d'un canon à émission de champ, à 100 kV. Les poudres ont été dispersées dans l'éthanol aux ultrasons 5 min puis déposées sur une grille carbonée de type "holey" et finalement séchées sous vide à 80°C pendant une heure pour enlever une possible contamination de surface due à l'éthanol. Les échantillons ont alors été placés sur un porte-échantillon refroidissant et toutes les expériences ont été menées à -170°C.

II.2.2.3.2 Résultats des observations par HRTEM de la couche moléculaire greffée

Les images de LFPC-solvant (Figure II-15-a et b) révèlent l'enrobage de carbone uniforme, de 3-5 nm autour des particules de LFPC. Ces images ressemblent à celle de LFPC initial (non montré). En effet, aucune modification apparente, due aux solvants ACN, DMF et éthanol, n'est détectée. Après fonctionnalisation cependant, LFPC-EB-2L présente clairement des dépôts additionnels amorphes et distribués de façon aléatoire (Figure II-15-c et d), de 5 à 15 nm d'épaisseur. Ils sont ainsi attribués avec certitude à la partie organique greffée et

correspondent à l'empilement de approx. 7 à 20 molécules. Ces images montrent ainsi qu'à l'inverse d'avoir moins d'une monocouche, en considérant que la valeur de $\Gamma_{\text{chim}} < \Gamma_{\text{monocouche}}$, une couverture en multicouches hétérogènes et non continues est obtenue. Cette dernière est en accord avec l'attribution de ponts azo sur le spectre XPS de cœur N1s (Figure II-14-B-c) et souligne la réactivité de surface très inhomogène de LFPC. On note que le greffage électrochimiquement assisté qui est connu pour favoriser une couverture plus homogène de la surface^{13,32,42} n'a cependant pas été réalisé. Ainsi, dans ces conditions, le greffage spontané de DEB conduit à la formation d'îlots organiques séparés par des zones non greffées. Puisque l'observation d'un tel recouvrement inhomogène ne peut pas être aisément mise en évidence par AFM, par STM, ou encore par ellipsométrie, techniques nécessitant des substrats plans, l'HRTEM semble ainsi être une alternative appropriée pour l'étude de la structuration des couches greffées à la surface de matériaux pulvérulents. De plus, ces îlots oligomères peuvent connecter entre elles des particules de LFPC, comme illustré sur la Figure II-15-c et d. Une telle structure oligomère résultant de la possible polymérisation des groupements éthyne de EB^{40,41}, est cependant inattendue puisqu'aucun traitement spécial n'a été réalisé dans ce sens. On note aussi que les conditions de température (-170°C) de ces expériences étaient essentielles afin de se prémunir de la destruction de la structure polymère sous le faisceau d'électrons.

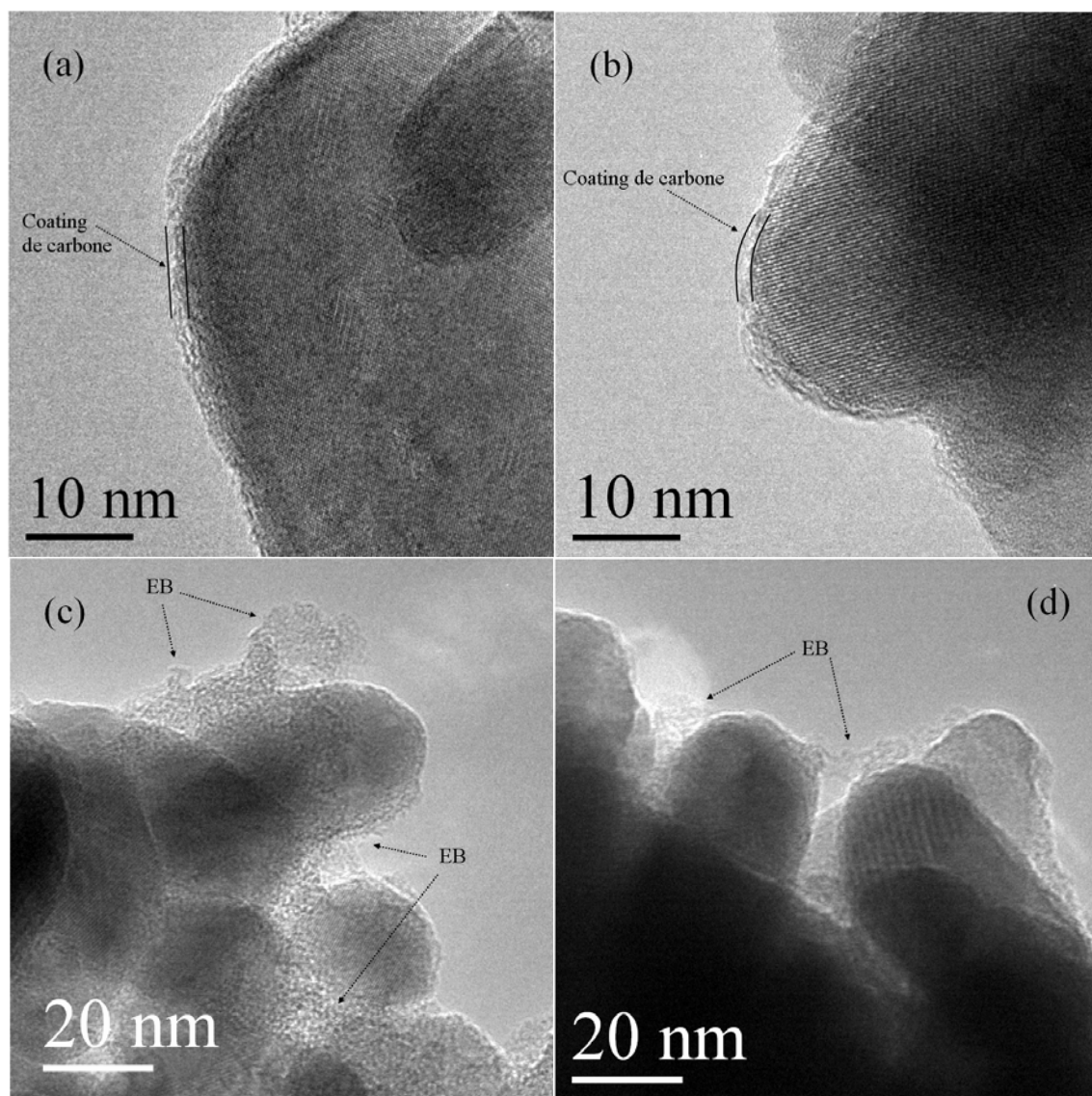


Figure II-15 : Images MET de (a et b) LFPC-solvant et (c et d) LFPC-EB-2L.

II.2.2.4 Propriétés électrochimiques d'électrodes de carbone/LFPC greffé de façon covalente

La caractérisation physique et morphologique de la couche organique greffée à la surface de LFPC a permis de préciser sa structuration. Ces résultats vont maintenant être confrontés à l'électrochimie du matériau actif LFPC greffé, via des tests en puissance.

II.2.2.4.1 Préparation des cellules électrochimiques et protocole de cyclage

Des électrodes composites de $15 \text{ mg}_{\text{électrode}}/\text{cm}^2$ ($\sim 2,1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$), constituées de 85 wt% de LFPC, 10 wt% de Carbone super P (Csp) comme agent conducteur et de 5 wt% de PTFE comme liant ont été préparées au mortier. Les films autosupportés ont été pressés à 620 MPa sur des collecteurs de courant en aluminium de $0,8 \text{ cm}^2$. L'électrolyte LP30 (LiPF_6 -EC/DMC 1M), de grade électrochimique, a été obtenu chez Novolyte. Les tests électrochimiques ont été évalués à 22°C et enregistrés par un potentiostat (VMP-Biologic SA, Claix, France) en mode galvanostatique. Toutes les tensions données dans le texte sont reportées par rapport au couple Li^+/Li^0 . Le programme débute par trois cycles à un régime de C/5 (C équivaut à $1\text{Li}/1\text{h}$, soit approx. $0,64 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ou $42,5 \text{ mA}/\text{g}_{\text{électrode}}$) entre 4,1 V et 2,5 V, suivis d'une dernière charge avec maintien du potentiel à 4,1 V pendant 100h ou jusqu'à ce qu'un courant I équivale à C/25 soit atteint. Ensuite, les tests en puissance ont été réalisés selon une méthode dite de "courbe signature de puissance". Ainsi, des impulsions successives de courant sont appliquées, de I équivale à 4C jusqu'à C/32, avec une relaxation entre chaque pulse de courant jusqu'à ce que la condition $dU/dt = 5 \text{ mV}/\text{h}$ soit atteinte.

II.2.2.4.2 Propriétés en puissance d'électrodes de LFPC modifié

Comme montré sur la Figure II-16, tous les matériaux montrent une capacité en décharge similaire à faible densité de courant (C/32), confirmant les résultats FTIR qui suggéraient qu'aucune réaction parasite n'avait lieu entre les solvants utilisés et LFPC. Lorsque la densité de courant augmente, une diminution significative de la capacité en décharge est observée pour LFPC-solvant, en comparaison avec LFPC-initial. Ce comportement inattendu peut être attribué aux molécules de solvants fortement physisorbées (ACN et DMF, observées précédemment par XPS sur la Figure II-14) qui pourraient agir comme des pièges vis-à-vis de la conduction des électrons durant le transfert de charge. On note qu'un effet similaire a été observé avec des molécules polaires d'éthylène carbonate et de propylène carbonate qui s'adsorbent à la surface de particules de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ durant l'étape de mise en forme de l'électrode et qui diminuent leur conductivité électronique par piégeage de polarons de surfaces⁴³. Cet aspect qui sera étudié plus en détail dans la prochaine partie souligne ainsi l'effet négatif introduit par les solvants physisorbés sur les performances

électrochimique de LFPC. Ceci doit être gardé à l'esprit puisque la préparation des électrodes à base de solvant est souvent utilisée dans l'industrie.

Dans le cas de LFPC-EB-2L, des mécanismes additionnels doivent être pris en compte afin d'expliquer la dégradation supplémentaire du comportement en puissance (Figure II-16). Cette plus faible réactivité pourrait être associée à la formation de défaut sp^3 dans l'enrobage de carbone de LFPC, qui sont attendus lors du greffage covalent par les sels de diazonium^{44,45,46,47,48}. De plus, les îlots oligomères formés par les couches greffées pourraient aussi induire des contacts électroniques moins efficaces entre les agglomérats de particules de LFPC greffées et de Csp.

Comme il a été rappelé au chapitre 1, les facteurs limitant les performances en décharge rapide d'une électrode positive sont associés aux transports des électrons et des ions dans les deux sous réseaux respectifs de l'électrode (cf. Figure I-4). Les chutes de potentiel associées à la migration des ions Li^+ dépendent de l'épaisseur (L) de l'électrode, de la porosité (ϵ), de la tortuosité (τ) et des processus d'injection dans le grain de matière active^{49,50}. Dans le cas présent, le grammage des électrodes ($\sim 2,1 \text{ mA/cm}^2$), l'épaisseur ($90 \text{ }\mu\text{m}$) et la porosité (45%) ont été gardés constants à 5 % près. De plus, la préparation des électrodes incluant l'étape de mélangeage a été rigoureusement la même (partie II.2.2.4.1). On note aussi qu'aucune différence significative de la surface spécifique et de la porosité (mesures type BET-BJH) n'ont été observées pour LFPC-solvant et LFPC-EB-2L, comparé à celles de LFPC initial (non montré).

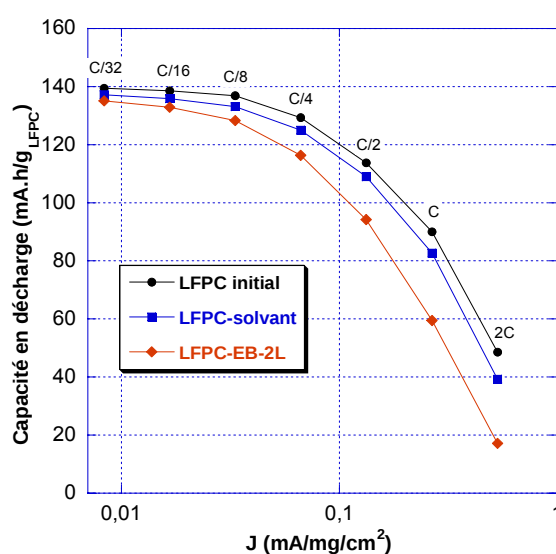


Figure II-16 : Comportement en puissance de LFPC initial, LFPC-solvant et LFPC-EB-2L durant la décharge.

II.2.2.4.3 Conclusion intermédiaire

L'étude des propriétés en puissance a permis de mettre en évidence une détérioration des performances dans le cas de LFPC-solvant et de LFPC-EB-2L. Dans ce dernier cas, en plus de l'impact des solvants physisorbés à la surface de LFPC, la formation de défauts sp^3 dans l'enrobage de carbone de LFPC a été proposée comme une cause possible de ces détériorations. L'inhomogénéité de la couche greffée ainsi que la formation de multicouches, observées par HRTEM, pourrait y contribuer en dégradant la qualité des contacts électroniques entre les grains de LFPC greffé et le réseau de carbone Csp. Les propriétés de transport électronique, qui apparaissent comme le facteur limitant les performances électrochimiques de ces électrodes à base de LFPC modifié, vont maintenant être étudiées par spectroscopie diélectrique large bande (BDS).

II.2.2.5 Etude par BDS des propriétés de transport électronique de LFPC modifié

Cette étude, réalisée en collaboration avec Kalid Ahmed Seid, Olivier Dubrunfaut (SUPELEC) et Jean-Claude Badot (ENSCP), est basée sur les travaux de thèse de Kalid Ahmed Seid concernant la caractérisation par BDS du transport électronique à toutes les échelles d'électrodes à base de LFPC ⁵¹. Après avoir décrit la préparation des échantillons, les conditions de mesures ainsi que le principe de la BDS, les résultats antérieurs obtenus par Kalid Ahmed Seid sur LFPC initial seront présentés puis les résultats obtenus sur les échantillons de LFPC modifié seront discutés.

II.2.2.5.1 Préparation des échantillons et description de la mesure BDS

Des pastilles des poudres de LFPC-solvant et LFPC-EB-2L ont été préparées à l'aide d'une pastilleuse (Ets Canaple) de diamètre 7 mm en appliquant une pression de densification de 510 MPa. Les valeurs d'épaisseur (420-480 μm) et de porosité (40-43 %) des pastilles étant très proches, elles assurent ainsi une étude comparative et quantitative fiable. Les contacts métalliques ont été réalisés à l'aide d'une laque d'argent conductrice (Oxford instruments) appliquée sur les deux faces de la pastille. Tous les échantillons ont été séchés 1h à 120°C avant d'être analysés. Les spectres de résistivité et de permittivité complexes ont été

enregistrés sur une large gamme de fréquence allant de 40 à 10^{10} Hz, en utilisant simultanément un analyseur d'impédance (Agilent 4294 de 40 à $1,1 \cdot 10^8$ Hz) et un analyseur de réseau (Agilent PNA E8364B de 10^7 à 10^{10} Hz). Le dispositif expérimental (Figure II-17), entièrement décrit dans la littérature^{52,53}, consiste en une cellule coaxiale (APC7 standard) dans laquelle l'échantillon de forme cylindrique, recouvert d'argent sur ses deux faces, remplit l'espace entre le conducteur interne et le court-circuit. L'échantillon a le même diamètre (7 mm) que le conducteur extérieur de la cellule coaxiale.

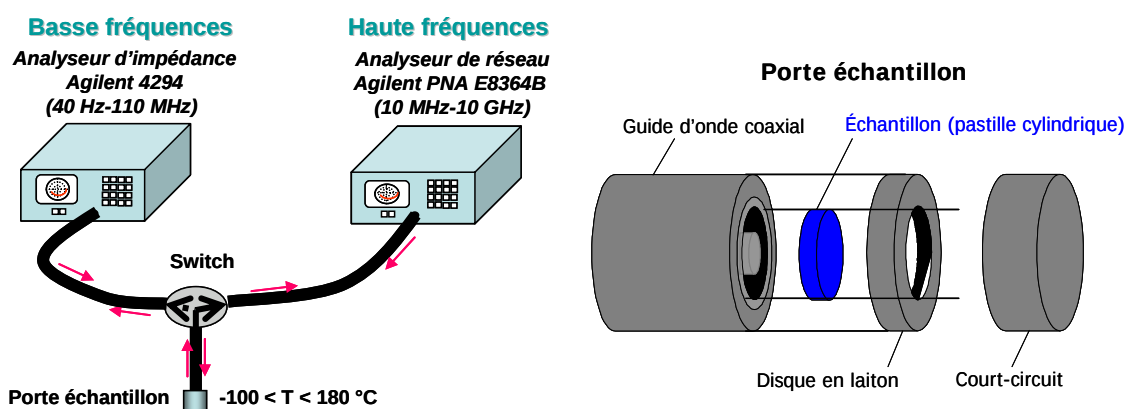


Figure II-17 : Schéma de la cellule de mesure BDS utilisée en mode réflexion.

Après calibration des analyseurs, la permittivité complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ et la conductivité $\sigma(\omega) = [\rho(\omega)]^{-1} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega)$ (où ε_0 est la permittivité du vide et $\omega = 2\pi\nu$ la pulsation en rad/s, ν étant la fréquence exprimée en Hz)^{54,55} de l'échantillon sont calculées à partir de son admittance Y_s . Plusieurs mécanismes de polarisation ont lieu à différentes échelles avec des fréquences caractéristiques et peuvent être traitées individuellement. Les spectres diélectriques complets sont réalisés à partir d'environ 400 mesures avec une précision comprise entre 3 et 5 % sur la gamme de fréquences expérimentales. Les mesures en température ont été faites sous flux de N_2 sec, entre 200 et 400 K.

II.2.2.5.2 Résultats BDS antérieurs obtenus sur le matériau LFPC initial

Dans le cas du matériau actif LFPC initial, le transport électronique est principalement dû à des sauts d'électrons (hopping) entre les domaines sp^2 de l'enrobage de carbone⁵¹. La BDS permet d'identifier les différentes relaxations diélectriques qui ont lieu aux différentes échelles de l'échantillon. Elles apparaissent dans l'ordre suivant lorsque la fréquence

augmente (Figure II-18) : a) polarisation de charges d'espace (faible fréquence) due à l'interface entre la pastille et la couche métallique (argent) déposée dessus (i.e. barrière de Schottky, appelée D2 par la suite) ; b) polarisation des clusters de LFPC (échelle du micron ou inférieure) due à l'existence de jonctions résistives et capacitives interclusters (appelée D3 par la suite) ; c) saut d'électrons entre les domaines sp^2 (échelle nanométrique) à l'intérieur du carbone enrobant les particules de $LiFePO_4$ (appelée D4 par la suite).

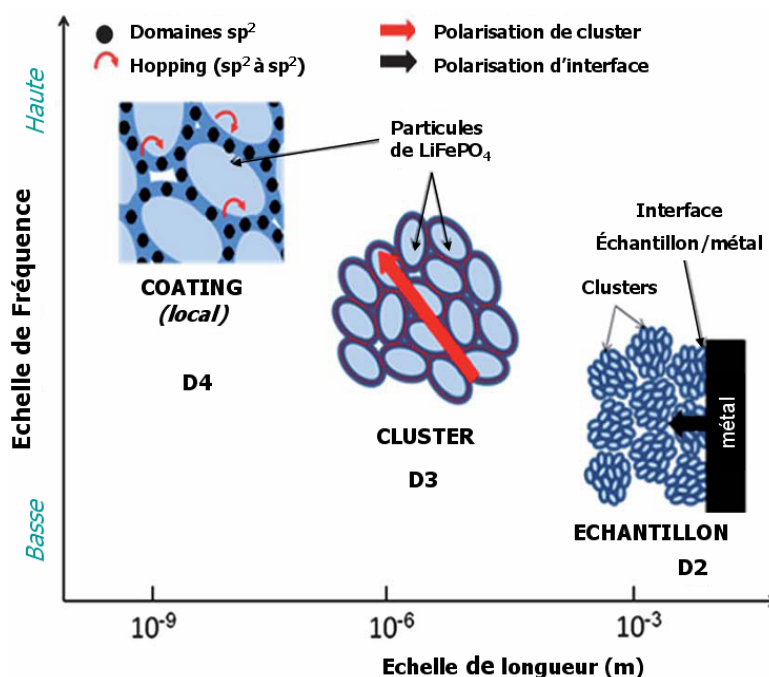


Figure II-18 : Description schématique de l'architecture hiérarchique à travers l'échantillon de LFPC initial, donnant lieu aux différentes polarisations, adaptée de la référence 51.

II.2.2.5.3 Résultats BDS sur les échantillons de LFPC modifiés

Une première partie sera dédiée à l'étude des conductivités et des permittivités de LFPC-solvant et LFPC-EB-2L. La seconde partie portera sur l'identification des différentes relaxations diélectriques.

II.2.2.5.4 Etude des conductivités

La dépendance en fréquence de la partie réelle des conductivités à température ambiante est montrée sur la Figure II-19. Pour LFPC-solvant et LFPC-EB-2L, on observe des conductivités plus faibles en comparaison de LFPC initial dans une large gamme de

fréquence : les valeurs à 40 Hz sont $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$ respectivement, comparé à $9 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$. Il doit être noté que pour LFPC-solvant et LFPC-EB-2L, des diminutions de conductivités similaires ont été constatées par mesures de conductivité DC deux pointes sur des pastilles préparées de façon identique. Les différentes conductions mesurées par BDS et conductivité DC deux points, sont regroupées sur la Figure II-20. On note que les valeurs de conductivité DC sont toutes inférieures d'approximativement un ordre de grandeur à celles mesurées par BDS. Cette différence est attribuée à la résistance de fil induite par la mesure à deux pointes. Dans le GHz, LFPC initial et LFPC-solvant présentent des conductivités identiques (Figure II-19). Cette gamme de fréquence est caractéristique de la conduction à l'échelle nanométrique (cristallites de sp^2 dans l'enrobage de carbone). Pour LFPC-EB-2L par contre, on observe une plus faible conductivité dans cette gamme de fréquence. Cette diminution est attribuée à une plus faible teneur en sp^2 de l'enrobage de carbone suite à la formation de défaut sp^3 par greffage de sels de diazonium⁴⁴⁻⁴⁸.

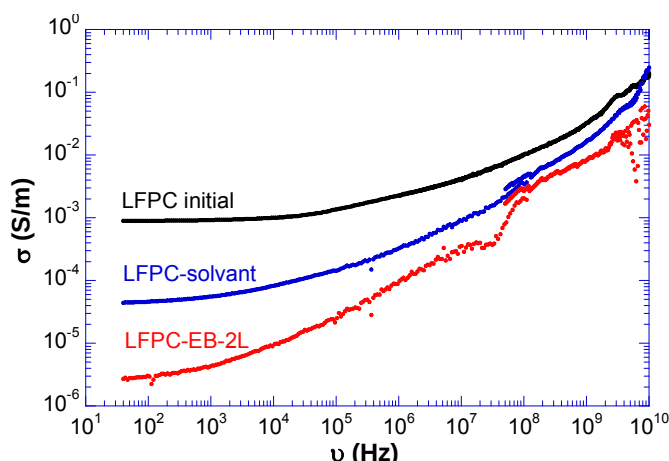


Figure II-19 : Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence pour LFPC initial, LFPC-solvant et LFPC-EB-2L à 298 K.

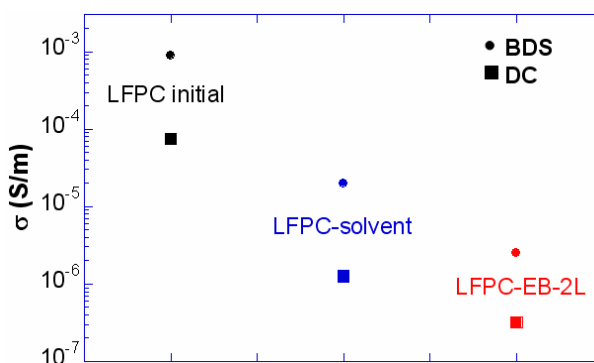


Figure II-20 : Conductivité des différents échantillons de LFPC, mesurée à température ambiante par BDS et par mesure de conductivité DC à deux pointes, sur des pastilles d'épaisseur et de porosité similaire. L'écart observé pour toutes les mesures de conductivité DC relatives à un même échantillon est inférieur à 5%.

Les mesures BDS en fonction de la température permettent de remonter aux énergies d'activation. Pour LFPC-solvant, la conductivité de l'échantillon (en dessous de 10^2 Hz) est thermiquement activée (Figure II-21) avec une énergie d'activation de 0,43 eV. Cette valeur, plus grande que celle de LFPC initial (0,18 eV)⁵¹, suggère que les molécules polaires d'ACN et de DMF physisorbées ajoutent des barrières aux sauts des électrons en piégeant ces derniers. Récemment, un phénomène similaire a été rapporté sur un matériau diélectrique composite polymère-silice⁵⁶. De plus, comme il a été mentionné précédemment, l'adsorption de molécules polaires d'éthylène carbonate et de propylène carbonate à la surface de particules de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ durant l'étape de mise en forme de l'électrode, diminue leur conductivité électronique de surface. Ce phénomène a été associé au piégeage de polarons de surface⁴³. Dans le cas de LFPC-EB-2L (Figure II-21), bien que la conductivité de l'échantillon soit plus faible, cette dernière est quasiment indépendante de la température. En effet, l'énergie d'activation est très faible (0,06 eV), trois fois inférieure à celle de LFPC initial (Tableau II-3). Cette différence d'énergie d'activation suggère que le mécanisme de transport électronique dans ces deux matériaux diffère. Dans l'échantillon greffé, puisque EB forme une structure de type oligomère, il est possible que les électrons soient principalement transportés, via un hopping faiblement thermiquement activé, d'une chaîne à une autre, à travers un réseau percolant de EB. Dans tous les cas, cette faible énergie d'activation permet au matériau LFPC-EB-2L de présenter une conductivité supérieure à celle du témoin LFPC-solvant dès que $T < 250$ K (-23°C), ce qui pourrait être un point de départ pour des travaux futurs concernant des applications batterie Li à basse température.

La limite haute fréquence de la résistivité (au-delà de 10^9 Hz, encart de la Figure II-21) permet d'accéder à la conductivité sp^2 . Pour LFPC-solvant, la conductivité sp^2 (Figure II-21) présente une quasi-indépendance en température (absence d'énergie d'activation), indiquant un comportement de type métallique, comme rapporté précédemment pour des domaines sp^2 du carbone de LFPC initial⁵¹. Dans le cas de LFPC-EB-2L, la plus faible conductivité résulte en une trop grande dispersion des mesures dans cette gamme de fréquences, ne permettant pas de déterminer le comportement en fonction de la température. Ce phénomène serait dû à l'augmentation du ratio sp^3/sp^2 associé au greffage covalent de EB⁴⁴⁻⁴⁸.

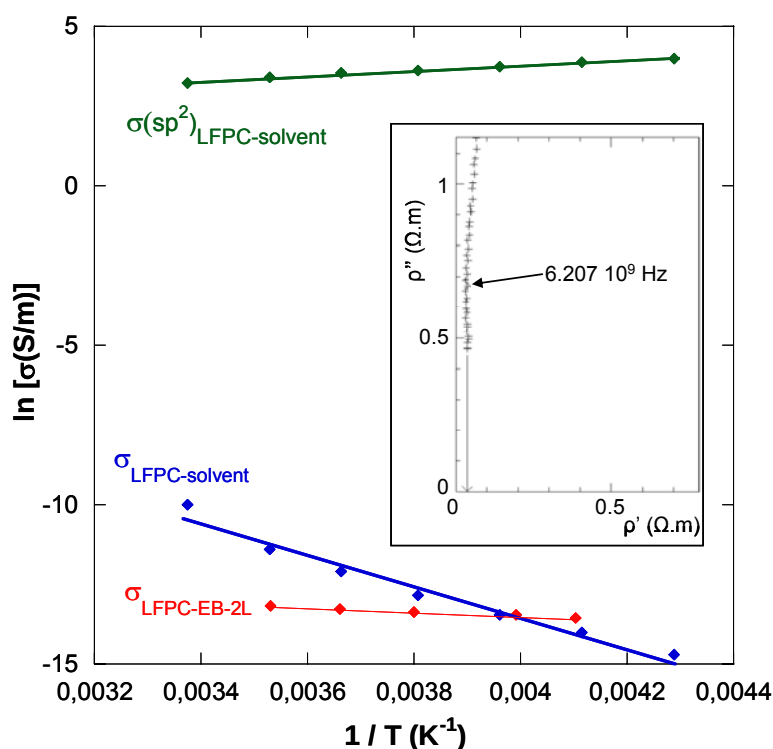


Figure II-21 : Conductivité à 10^2 Hz de LFPC-solvant et LFPC-EB-2L en fonction de l'inverse de la température. Conductivité à 10^9 Hz (domaine sp^2) de LFPC-solvant en fonction de l'inverse de la température. L'encart correspond à la résistivité complexe à haute fréquence de LFPC-solvant.

II.2.2.5.5 Identification des différentes relaxations diélectriques

Etant donné que les relaxations diélectriques ne sont souvent pas clairement mises en évidence par les représentations en fonction de la fréquence, il est plus approprié d'utiliser les diagrammes de Nyquist, qui offrent une décomposition plus facile des spectres diélectriques⁵¹. Comme dans le cas de LFPC initial (partie II.2.2.5.2)⁵¹, quatre domaines diélectriques ont été trouvés pour LFPC-solvant (Figure II-22) et attribués de la façon suivante, des basses aux hautes fréquences : a) un domaine de dispersion D1 qui décrit par une droite la loi en puissance des fréquences due aux pertes de conduction diélectrique ; b) une relaxation diélectrique D2 due à la polarisation à l'interface échantillon/argent (*i.e.* barrière de Schottky) ; c) une relaxation diélectrique D3 correspondant à la polarisation des clusters de LFPC (jonctions résistives et capacitives interclusters) ; et d) une relaxation diélectrique D4 due aux sauts locaux d'électrons entre les domaines sp^2 de l'enrobage de carbone, via les discontinuités sp^3 ⁵¹. Comparé à LFPC-initial (réf. 51), les relaxations de LFPC-solvant ont des formes similaires mais correspondent à des fréquences de relaxation différentes. On

observe (Figure II-22) une diminution de la fréquence de relaxation de LFPC initial à LFPC-solvant d'un facteur 10 pour D2 et D3 (Tableau II-3) qui peut être attribué au piégeage des électrons en surface par les molécules d'ACN et de DMF physisorbées. Cependant, une trop grande dispersion des valeurs dans la gamme de température étudiée, n'a pas permis de déterminer les énergies d'activation.

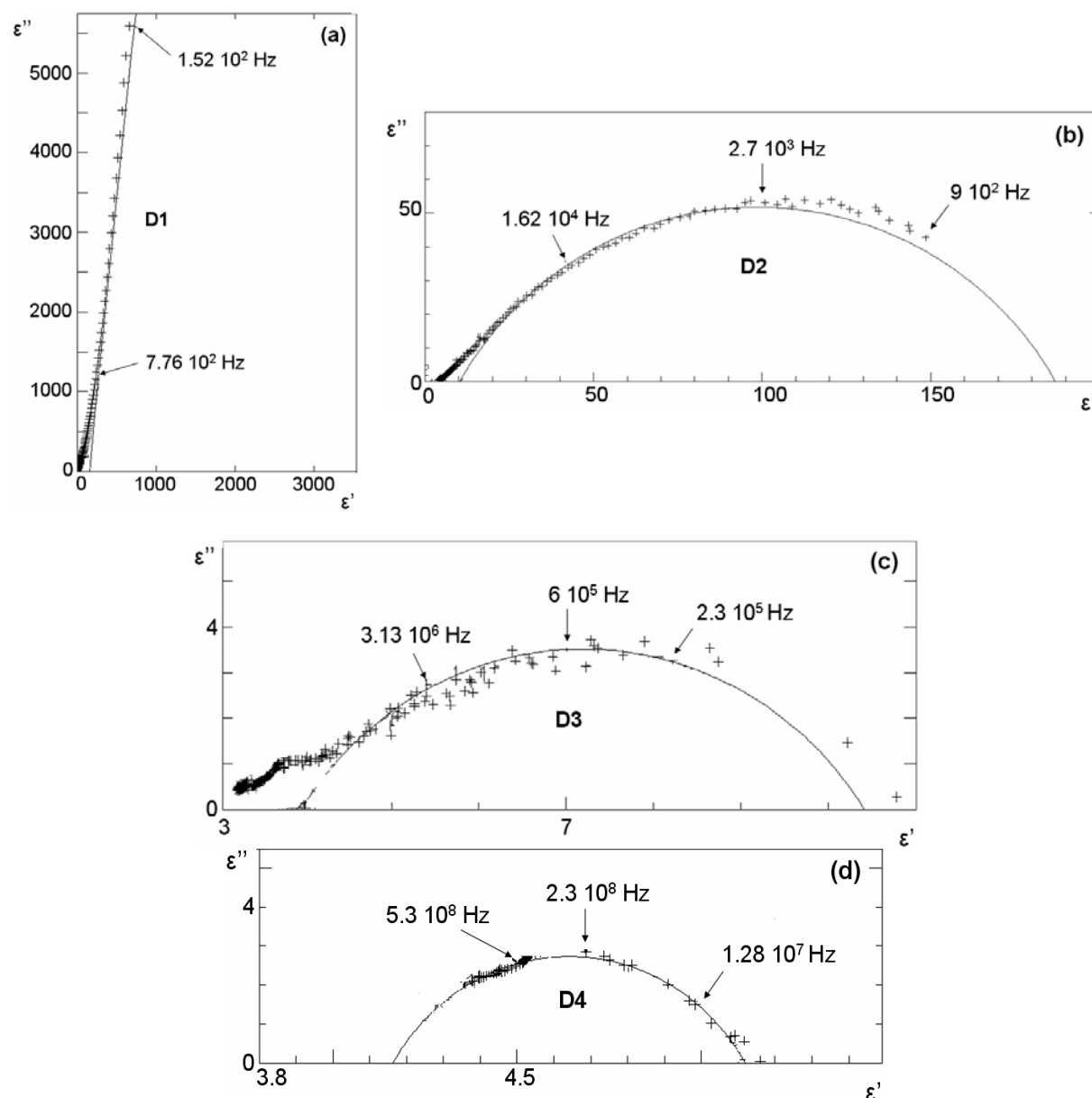


Figure II-22 : (a–d) Diagramme Cole–Cole de la partie imaginaire $\epsilon''(\nu)$ vs. la partie réelle $\epsilon'(\nu)$ de la permittivité complexe à 298 K pour LFPC-solvant : (a) diagramme entier de 40 à 10^{10} Hz: seule la contribution (D1) de la conductivité à basse fréquence qui est représentée par une ligne droite, est visible; (b) diagramme obtenu après soustraction de la contribution D1, montrant la relaxation D2; (c) diagramme obtenu après soustraction de la contribution D2, montrant la relaxation D3 et (d) diagramme obtenu après soustraction de la contribution D3, montrant la relaxation D4.

Nom de l'échantillon	Polarisation d'interface ν_2 (D2)/Hz	Polarisation des clusters ν_3 (D3)/Hz	Echantillon σ_s/Sm^{-1} E_s/eV		Coating de carbone $\sigma_{\text{sp2}}/\text{Sm}^{-1}$
LFPC initial (réf 51)	$1,7.10^4$	5.10^6	9.10^{-4}	0,18	41
LFPC-solvant	$2,7.10^3$	6.10^5	$4,5.10^{-5}$	0,43	25
	Polarisation de l'oligomère (intra-chaine de EB) ν_2 (P2)/Hz E_2/eV		Cœur LiFePO ₄ (saut de polaron) ν_3 (P3)/Hz E_2/eV		Echantillons (inter-chaine de EB) σ_s/Sm^{-1} E_s/eV
LFPC-EB-2L	$1,0.10^3$	0	$1,6.10^8$	0,30	$2,5.10^{-6}$ 0,06

Tableau II-3 : Comparaison des conductivités des échantillons σ_s et de leur énergie d'activation E_s , des fréquences des relaxations diélectriques ν_i associées aux polarisations qui ont lieu à température ambiante pour LFPC initial, LFPC-solvant et LFPC-EB-2L. Les énergies d'activation E_i des relaxations diélectriques sont également mentionnées pour LFPC-EB-2L.

Pour LFPC-EB-2L, une empreinte complètement différente est observée (Figure II-23). En effet, mis à part le premier domaine de dispersion (appelé ici P1), seulement deux relaxations ont été observées. P2 apparaît entre 10^3 - 10^5 Hz avec une forme caractéristique (un demi-cercle terminé par une partie linéaire à haute fréquence) qui est très bien simulée par la fonction de Havriliak-Negami :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_{lf} - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\gamma} \quad (\text{Éq. II-3})$$

Cette fonction reflète généralement un processus de conduction électronique au sein d'un système fortement désordonné. τ est le temps de relaxation avec sa fréquence de relaxation correspondante $\nu_\varepsilon = (2\pi\tau_\varepsilon)^{-1}$. $\alpha = 0,30$ et $\gamma = 0,59$ sont des paramètres empiriques. Ainsi, la structure oligomère observée par HRTEM pourrait être associée à P2. La fréquence de relaxation correspondante ν_{P2} de P2 est indépendante de la température dans la gamme étudiée (Figure II-24). P2 pourrait donc correspondre au déplacement des charges électroniques (effet tunnel) à courte distance (intra-chaine) dans l'oligomère EB. Par ailleurs, la conductivité DC (conductivité à longue distance) de cet oligomère pourrait être contrôlée par des sauts inter-chaines avec une faible énergie d'activation (0,06 eV). Finalement, P3, avec une fréquence de relaxation $\nu_{P3} = 1,6.10^8$ Hz à température ambiante, est révélée après

soustraction de P2. P3 est bien ajusté par une fonction Cole-Cole pour laquelle $\gamma = 0$ and $\alpha = 0,30$ quelque soit la température. La fréquence de relaxation de P3 présente un comportement thermiquement activé (Figure II-24), donné par :

$$\nu_3 = \nu_{03} \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right) \quad (\text{Éq. II-4})$$

où ν_{03} est un préfacteur, E_3 l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température. ν_3 est associée à une énergie d'activation E_3 égale à 0,30 eV et un préfacteur de l'ordre de 10^{13} Hz , typique des sauts de petits polarons dans LiFePO_4 ⁵⁷. On note qu'une telle relaxation n'a pas été observée dans LFPC puisque le flux d'électrons est canalisé dans l'enrobage de carbone plus conducteur. Par ailleurs, l'oxydation partielle de LFPC induite par le greffage de EB (observée par FTIR, Figure II-13-B-c), conduit à la formation de trous qui doivent favoriser de tels sauts de polarons. En résumé, les propriétés de conduction électronique de l'enrobage de carbone ont été détruites par le greffage des molécules EB, qui induit de larges discontinuités sp^3 au détriment des domaines sp^2 . Ces dernières deviennent ainsi une barrière au transfert des électrons durant l'intercalation/désintercalation dans LFPC, ce qui contribuerait à l'altération du comportement en puissance de LFPC-EB-2L observé à température ambiante (Figure II-16).

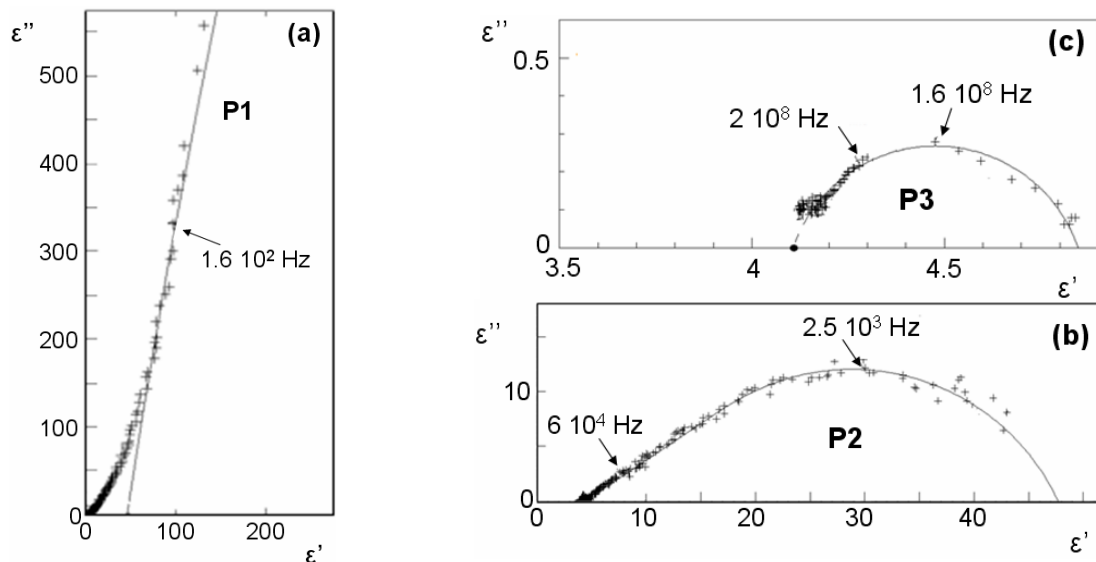


Figure II-23 : (a–c) Diagramme Cole–Cole de la partie imaginaire $\epsilon''(\nu)$ vs. la partie réelle $\epsilon'(\nu)$ de la permittivité complexe à 298 K pour LFPC-EB-2L : (a) diagramme entier de 40 à 10^{10} Hz : seule la contribution (P1) de la conductivité à basse fréquence qui est représentée par une ligne droite, est visible; (b) diagramme obtenu après soustraction de la contribution P1, montrant la relaxation P2 et (c) diagramme obtenu après soustraction de la contribution P2, montrant la relaxation P3.

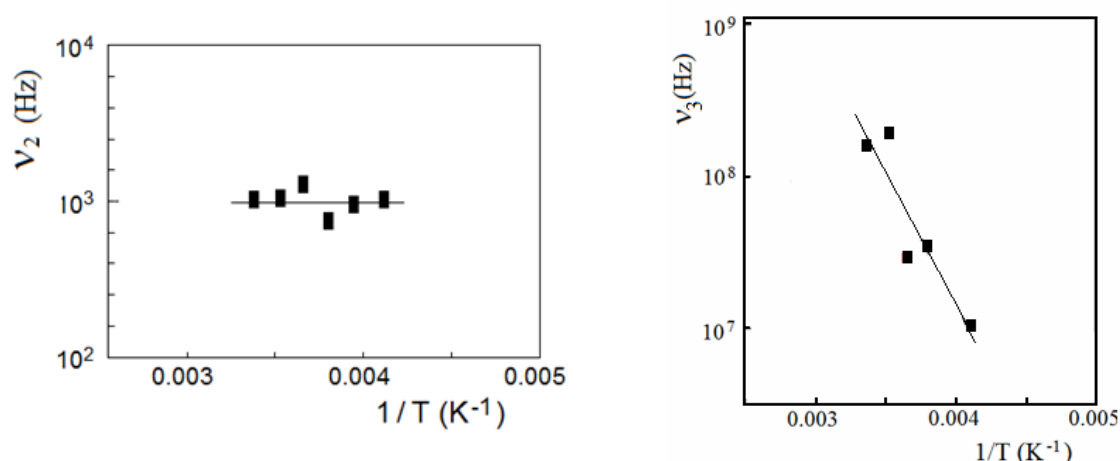


Figure II-24 : Fréquence de relaxation diélectrique en fonction de la température, correspondant au domaine (gauche) P2 et (droite) P3 de LFPC-EB-2L.

Au regard des relaxations diélectriques P2 et P3 mises en évidence, le mécanisme de conduction électronique proposé pour LFPC-EB-2L est schématisé sur la Figure II-25.

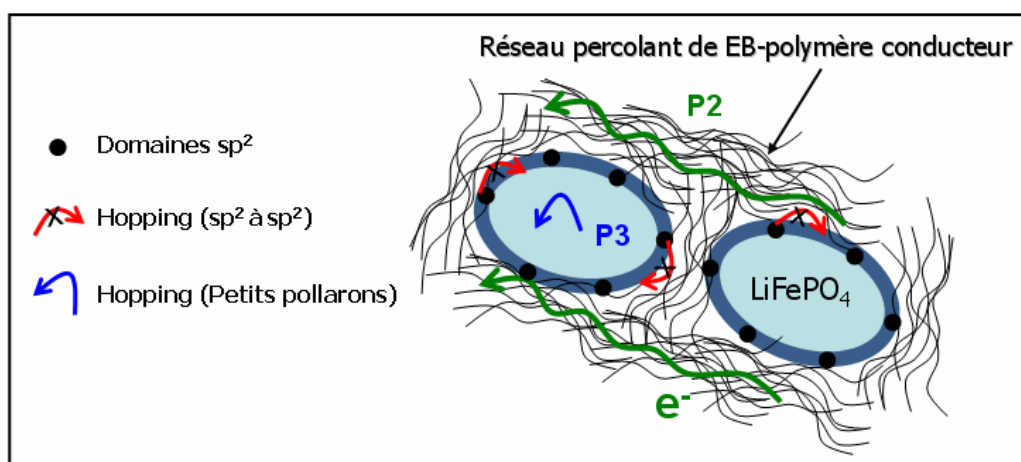


Figure II-25 : Schéma du mécanisme de conduction proposé pour le matériau actif LFPC-EB-2L.

II.2.2.6 Conclusion sur les propriétés morphologique et électrique de LFPC modifié

Cette étude a montré l'intérêt des analyses HRTEM et BDS quant à la caractérisation de la fonctionnalisation de surface de poudres. Il a été expliqué pourquoi le greffage covalent du matériau actif LFPC par la chimie des diazoniums a un impact néfaste aussi bien en termes de conductivité (DC) que de comportement électrochimique à forte densité de courant. Plus

particulièrement, la BDS a permis d'identifier de façon précise les propriétés de transport électronique du matériau actif LFPC modifié. Les molécules de solvant (ACN et DMF) provenant du protocole de fonctionnalisation sont fortement physisorbés et altèrent le transport électronique probablement par un effet de piégeage de surface. On note qu'en termes d'application, cet effet pourrait également se produire lorsque la mise en forme des électrodes implique le recours à des solvants. De plus, les mesures BDS ont permis d'établir clairement que le greffage moléculaire covalent de LFPC limite la conductivité de l'enrobage de carbone. Ceci est attribué à la formation de domaines sp^3 associée au greffage de sels de diazonium. La couche de carbone devient ainsi une barrière au transfert de charge associé à l'insertion du Li^+ dans LFPC, ce qui contribue à l'altération des performances en puissance. Le flux d'électrons est cependant canalisé par un transport légèrement activé thermiquement à travers les îlots percolants d'oligomère EB. Ce transport étant presque indépendant de la température, il permet de meilleures conductivités à basse T (< 250 K).

Ainsi, pour bénéficier à la fois de l'accrochage covalent et du transport électronique tunnel, le matériau actif LFP non carboné serait un bon candidat puisque le greffage de EB remplace l'enrobage de carbone et permet un transport électronique acceptable. On note que parallèlement à ce travail, Schougaard⁵⁸ a montré l'intérêt de polymère conducteur (PEDOT) physisorbé à la surface de LFP pour remplacer l'enrobage de carbone. Les molécules de EB ancrées de façon covalente pourraient donc constituer un atout. Cependant, comme il a été vu précédemment, le matériau LFP ne donne pas lieu à un greffage spontané de sels de diazonium si bien que la fonctionnalisation par condensation de phosphonates serait peut être plus appropriée. La fonctionnalisation non covalente par la chimie du pyrène constitue une alternative qui a été envisagée. Cependant, la graphitisation et/ou la taille des domaines graphitiques de l'enrobage de carbone de LFPC ne permettent pas un ancrage pérenne de dérivés du pyrène par exemple. La prochaine partie de ce chapitre portera sur la fonctionnalisation de noirs de carbone et permettra de comparer l'impact de la chimie des pyrènes et des diazoniums sur les propriétés électrique et électrochimique d'électrodes à base de LFPC et de ces carbones greffés.

II.3 Comparaison de l'impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums au greffage non covalent par la chimie des pyrènes sur des noirs de carbone

On note tout d'abord que dans le cas du greffage par la chimie des diazoniums, la fonction terminale influe fortement sur les propriétés de conduction du matériau greffé^{59,60}. Ainsi, afin de comparer l'impact des deux chimies, covalente et non covalente, deux molécules modèles commerciales, le nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate ($C_6H_4N_3O_2BF_4$, noté PNBDiaz) et le 1-nitropyrène ($C_{16}H_9NO_2$, noté NPyr) présentant une fonction terminale NO_2 , ont été choisies. Ces molécules sont représentées sur la Figure II-26.

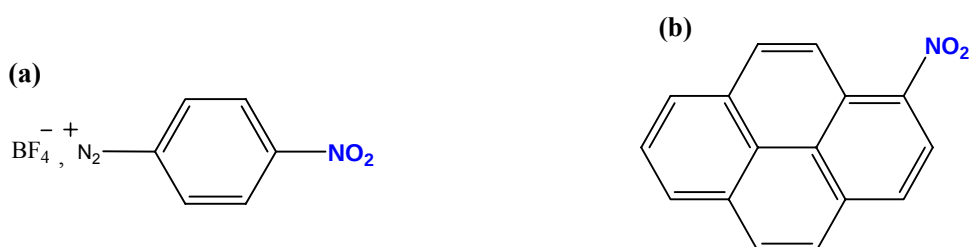


Figure II-26 : Représentation (a) du nitrobenzène diazonium tétrafluoroborate (PNBDiaz) et (b) du 1-nitropyrène (NPyr).

Deux noirs de carbone ont été retenus, un carbone Super P (noté Csp) et un carbone C-ENERGYTM Super C65 (TIMCAL, noté C65) de surfaces spécifiques comparables de 66 m²/g et 63 m²/g respectivement. Ces deux noirs de carbone présentent des degrés de graphitisation différents comme le montrent les spectres XPS de cœur C1s (Figure II-27). Le carbone C65 présente moins de défauts de surface, essentiellement des groupements oxygénés, représentés en rouge sur la Figure II-27. Ainsi, C65 présente un ratio $C(sp^2)/C(\text{total})$ de 68 % alors que pour le carbone Csp, on trouve un ratio de 57 %. Ce résultat suggère une meilleure graphitisation de la surface de C65, ce qui est favorable au greffage par π -stacking de dérivés du pyrène. Ainsi, la fonctionnalisation non covalente a été conduite sur le C65 tandis que le greffage covalent a été réalisé à la fois sur Csp et sur C65.

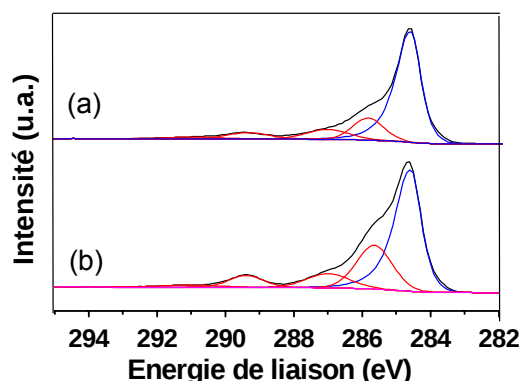


Figure II-27 : Spectres XPS de cœur C1s de (a) C65 et (b) Csp.

II.3.1 Partie expérimentale – greffage

La fonctionnalisation covalente des noirs de carbone a été réalisée par agitation de Csp ou C65 avec le PNBDiaz dissout dans de l'eau ultra pure (pH=5-6). La réaction de PNBDiaz à la surface des carbones conduit au greffage du groupement para-nitro benzène ($C_6H_4-NO_2$, note PNB). La quantité de PNBDiaz (nL) a été fixée à $n = 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2$ et 10L dans le cas de Csp et 0,1L et 2L pour C65. Pour rappel, L est la quantité théorique correspondant au recouvrement d'une monocouche dense de groupement phényle à la surface du substrat, estimée à partir de la surface de giration d'une unité phényle greffée (basé sur les distances de liaisons de Van Der Waals) et des surfaces spécifiques des substrats. Le ratio masse de poudre de carbone sur volume de solvant a été gardé constant (250 mg / 16 ml) et le temps de contact a été fixé à 24h. Les échantillons de Csp et de C65 greffés par le PNB seront par la suite notés Csp- NO_2 -nL et C65- NO_2 -nL. Tous les échantillons ont été lavés 3 et 5 fois aux ultrasons avec 250 ml d'eau ultra pure et 250 ml d'éthanol respectivement afin d'éliminer les espèces non greffées.

La fonctionnalisation non covalente a été conduite par immersion de C65 dans une solution de méthanol contenant le NPyr dissout. La quantité de NPyr a été fixée à 4L en considérant une surface géométrique de l'unité pyrène de $195 \text{ \AA}^2$ basée sur les distances de liaisons de Van der Waals. Le ratio masse de poudre de carbone sur volume de solvant a été fixé à 250 mg / 150 ml et le temps de contact à 120h. L'échantillon de C65 greffé par le NPyr, noté C65-NPyr-4L a ensuite été lavé 3 fois jusqu'à décoloration, par immersion dans 150 ml d'éthanol pendant 5 min afin d'extraire les espèces non greffées.

Tous les échantillons ont été séchés à 60°C pendant 10h.

II.3.2 Caractérisations physiques et électrochimiques des couches moléculaires greffées

Les groupements moléculaires d'intérêt, relatifs aux caractérisations physiques (FTIR et XPS) de cette étude, sont regroupés dans le Tableau II-4.

II.3.2.1 Analyses Infrarouges

La Figure II-28-A et C montre les spectres FTIR de Csp-NO₂-nL, C65-NO₂-nL. On remarque que le ratio entre le signal correspondant aux groupements C=C, à 1590 cm⁻¹ (*i.e.* liaisons de type Csp²) et le signal correspondant aux groupements C=O à 1640 cm⁻¹ est plus grand dans le cas de C65 comparé à Csp (Figure II-28-A), en accord avec les spectres de cœurs XPS C1s de la Figure II-27. Pour Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL, on observe une augmentation de l'intensité des bandes de vibration antisymétrique et symétrique attribuées aux groupements NO₂¹⁴ à 1520 cm⁻¹ et 1340 cm⁻¹ quand nL augmente de 0,05L à 10L et de 0,1L à 2L respectivement. La différence de fréquence entre les vibrations antisymétrique et symétrique $\nu_{as}-\nu_s = 180 \text{ cm}^{-1}$, se situe légèrement au dessus de la gamme 159-177 cm⁻¹ rapportée pour les solides¹⁸, ce qui va dans le sens du confinement des espèces greffées. Le mode de vibration des liaisons C=C des noyaux aromatiques apparaît à 1590 cm⁻¹ pour Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL. De plus, la bande de vibration du groupement N₂⁺ (2300-2150 cm⁻¹) n'a jamais été observée, quel que soit le substrat et nL, confirmant que tous les groupements NO₂ observés correspondent à des molécules de PNBDiaz qui ont réagi.

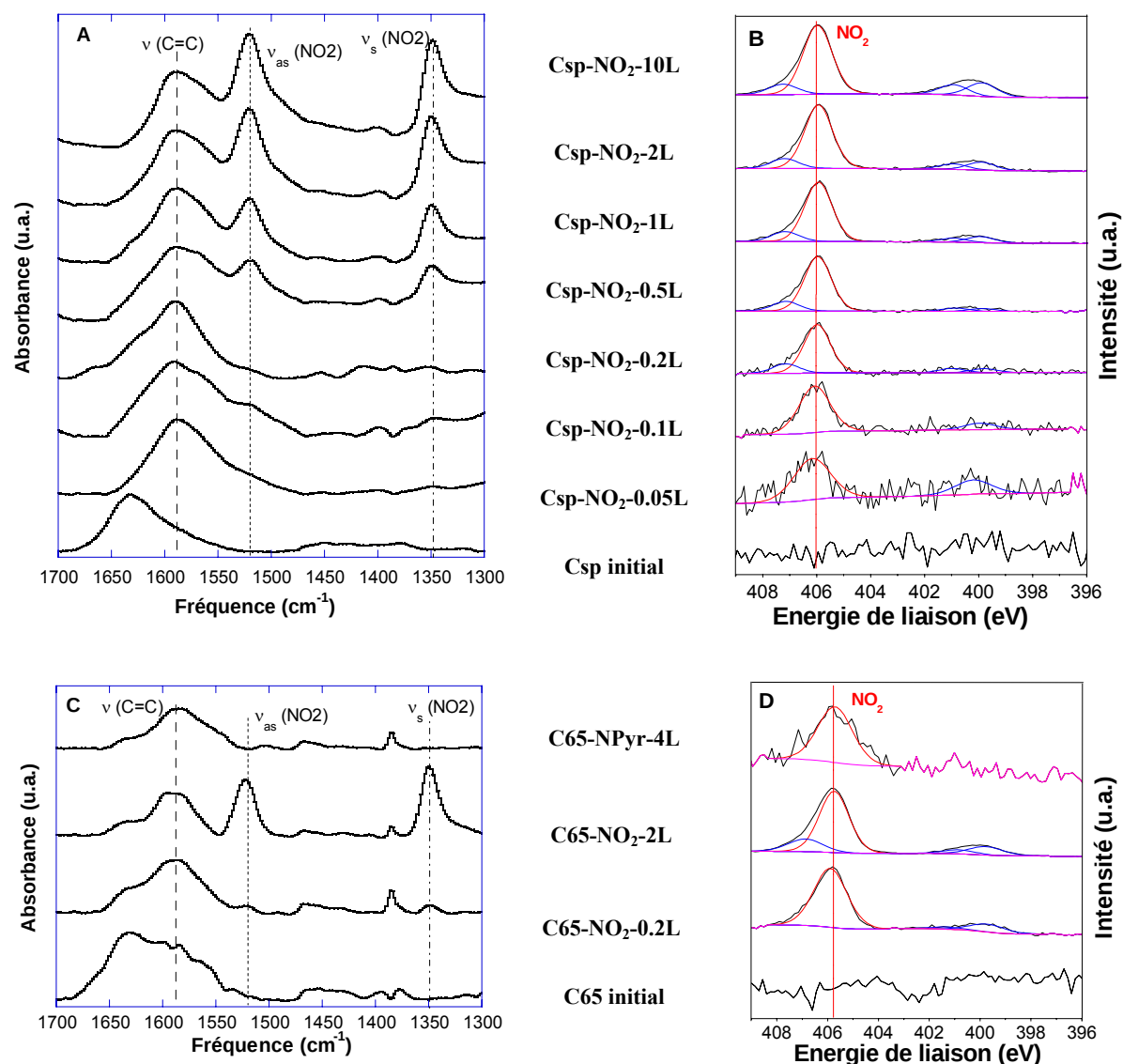


Figure II-28 : Spectres FTIR de **(A)** Csp-NO₂-nL, **(C)** C65-NO₂-nL et C65-NPyr-4L ; Spectres XPS de cœur N1s de **(B)** Csp-NO₂-nL, **(D)** C65-NO₂-nL et C65-NPyr-4L.

Dans le cas de C65-NPyr-4L (Figure II-28-A), les groupements NO₂ de NPyr n'ont pas été détectés dans la région 1550-1300 cm^{-1} . Cependant, la signature typique de l'unité pyrène est observée entre 900 cm^{-1} et 650 cm^{-1} (Figure II-29), par comparaison entre le C65 initial et la molécule NPyr. On note un léger décalage de ces bandes vers les hautes fréquences, ce qui suggère une interaction des molécules de NPyr avec le substrat C65. L'absence de vibrations NO₂ pourrait être expliquée par une configuration spécifique de l'accrochage de NPyr à la surface du carbone, lié à l'interaction par π -stacking. En effet, si l'on considère une géométrie plane pour NPyr, une énergie minimum est attendue pour une

chimisorption parallèle au plan graphitique du substrat carboné. Ainsi, un dipôle électrique opposé à celui des groupements NO_2 pourrait être induit. Ceci conduirait alors à une forte diminution du moment de transition IR et donc à l'absence de signal FTIR associé. Des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse. Par ailleurs, la spectroscopie Raman doit permettre de détecter les groupements NO_2 . Cependant, certainement à cause de la forte résonance des signaux Raman et de l'adsorption importante du matériau carboné dans le visible, aucun signal n'a pu être observé.

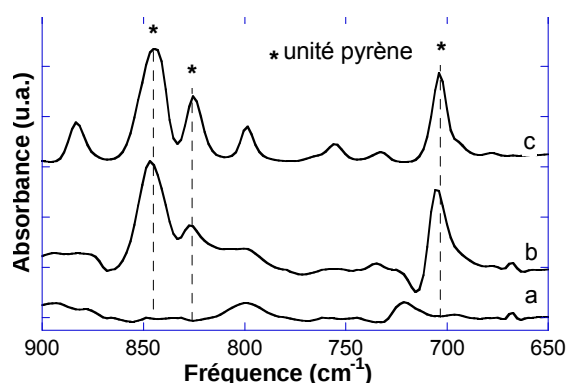


Figure II-29 : Spectres FTIR de (a) C65 initial, (b) C65-NPyr-4L et (c) NPyr.

II.3.2.2 Analyses XPS

Des analyses XPS semi-quantitatives ont été conduites afin de déterminer le taux de recouvrement moléculaire Γ de Csp- NO_2 -nL, C65- NO_2 -nL et C65-NPyr-4L. Les spectres XPS de cœur N1s correspondants sont reportés sur la Figure II-28-B et D. Dans le cas de Csp- NO_2 -nL (Figure II-28-B), plusieurs pics N1s sont observés en fonction de nL tandis qu'aucun atome d'azote n'est détecté pour l'échantillon de Csp initial. Pour $nL < 0,2$, un seul pic N1s est détecté à approx. 405,8 eV comme attendu pour les groupements NO_2 ^{14,25,26}. Pour $nL > 0,2$, un pic N1s additionnel, d'intensité faible et presque constante avec nL, est observé à approx. 407,2 eV. L'origine de ce pic reste cependant indéterminée. Dans la région 400-401 eV, un double pic apparaît de plus en plus prononcé lorsque nL augmente. Ce double pic est attribué aux ponts azo (Aryle-N=N-Aryle) provenant de la formation de multicouches par empilement en position méta des groupements phényle^{13,25-28}. Comme précédemment dans le cas de LFPC (partie II.2.1.5), on note que l'attribution de ces pics à la réduction des groupements NO_2 par le faisceau de rayons X, comme avancé par certains auteurs²⁹, est ici

peu probable puisque l'intensité du pic NO₂ (405,8 eV) reste inchangée tout au long de l'acquisition des données et ce en accord avec les conclusions de Downard²⁶. La fonctionnalisation de C65-NO₂-nL est aussi confirmée par évolution similaire des pics N1s dans les régions autour de 406 eV et 400 eV (Figure II-28-D). De plus, pour Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL, aucun pic caractéristique des groupements diazonium N₂⁺ (402-405 eV³⁰) n'est observé, en accord avec les résultats FTIR. L'absence de bore sur le spectre large (vers 192 eV, non montré) qui serait associé au contre-ion BF₄⁻ des molécules de PNB Diaz n'ayant pas réagi, confirme ce dernier point. Ainsi, étant donné les lavages aux ultrasons, les résultats FTIR et XPS sont en accord avec le greffage covalent de PNB à la surface de Csp et C65. Comme attendu, dans le cas de C65-NPyr-4L, le spectre XPS de cœur N1s (Figure II-28-D) ne montre qu'un seul pic qui est associé aux groupements NO₂.

Groupements	Fréquence ν (cm ⁻¹)	Energie de liaison (eV)
C=O	1640	-
C=C	1590	-
NO ₂	1520 et 1340	405.8
N ₂ ⁺	2300-2150	402-405
Pyrène	900-650	-
N=N (pont azo)	-	400-401

Tableau II-4 : Fréquences de vibration et énergies de liaison des groupements moléculaires d'intérêt.

II.3.2.3 Analyses élémentaires

Les taux de couverture chimique de PNB et NPyr (Γ_{chim}) ont été déterminés à l'aide de la sonde chimique que constituent les groupements NO₂. Pour cela, le ratio atomique N_{NO2}/N_{total} obtenu par les analyses semi-quantitatives XPS a été multiplié par le pourcentage massique de N_{total} déterminé par analyses élémentaires (réalisé au Service Central d'Analyse–CNRS, Vernaison, notée El-Ana). Les résultats de Γ_{chim} sont reportés dans le Tableau II-5 et sur la Figure II-30 en wt% ainsi qu'en mol/cm² en se basant sur les mesures BET de surface spécifique.

Dans le cas de Csp-NO₂-nL, Γ_{chim} augmente avec nL et tend à saturer pour nL > 2 avec $\Gamma_{\text{chim}} \sim 5,1.10^{-10}$ mol/cm². Pour C65-NO₂-nL, Γ_{chim} augmente de 0,1 L à 2 L (0,93.10⁻¹⁰ mol/cm² et 5,82.10⁻¹⁰ mol/cm² respectivement). Pour C65-NPyr-4L, l'accrochage par chimie des pyrènes conduit à une limite de saturation inférieure avec $\Gamma_{\text{chim}} \sim 0,9.10^{-10}$ mol/cm².

Substrat	Chimie de greffage	Molécule greffée	nL	N_{NO_2}/N_{total} (XPS)*	N_{total} (wt%) (El-Ana)*	Γ_{chim} (wt%)*	$\Gamma_{chim} \cdot 10^{10}$ (mol/cm ²)*
Csp			0	0	0	0	0
Csp	Covalente	PNB	0,05	0,6	0,09**	0,47	0,58
Csp	Covalente	PNB	0,1	0,78	0,11	0,75	0,92
Csp	Covalente	PNB	0,2	0,74	0,23	1,49	1,85
Csp	Covalente	PNB	0,5	0,77	0,34	2,29	2,84
Csp	Covalente	PNB	1	0,74	0,44	2,86	3,55
Csp	Covalente	PNB	2	0,72	0,65	4,08	5,07
Csp	Covalente	PNB	10	0,68	0,7	4,14	5,14
C65			0	0	0	0	0
C65	Covalente	PNB	0,1	0,75	0,11	0,72	0,93
C65	Covalente	PNB	2	0,68	0,76	4,48	5,82
C65	π -Stacking	NPyr	4	1	0,08**	1,41	0,90

Tableau II-5 : Résultats des analyses XPS semi-quantitatives et des analyses élémentaires relatives à Γ_{chim} pour Csp-NO₂-nL, C65-NO₂-nL et C65-PyrNO₂-4L. *Les valeurs sont données ici de manière précise car des résultats très proches (moins de 5% de différence) ont été obtenus en répétant le greffage et les analyses XPS et élémentaire deux fois. **Ces valeurs étaient <0,1% d'après l'analyse élémentaire, ce qui correspond au seuil de détection. Elles ont donc été estimées par corrélation entre le wt% déterminé par El-Ana et le at%(N) déterminé par XPS pour tous les autres échantillons (non montré).

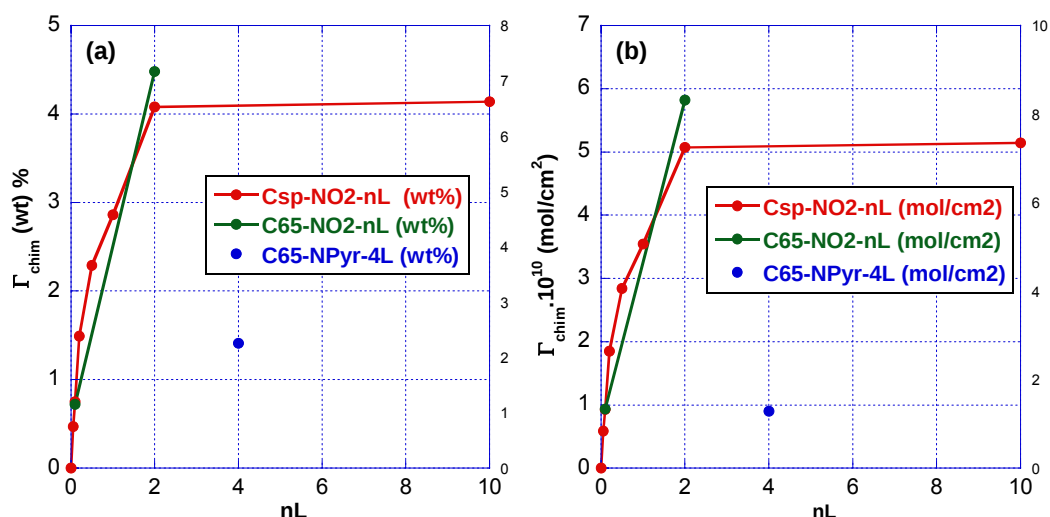


Figure II-30 : Evolution du taux de recouvrement moléculaire (a) en wt% et (b) en mol/cm² de Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL en fonction de nL. La valeur pour C65-NPyr-4L est aussi reportée pour comparaison. L'erreur sur les mesures est estimée à moins de 5%.

II.3.2.4 Activité redox d'électrodes fonctionnalisées à base de LFPC

II.3.2.4.1 Partie expérimentale

Cette partie se propose d'évaluer le comportement électrochimique des groupements redox NO_2 au sein d'électrode de batterie au Li à base de LiFePO_4 . L'intérêt de la fonctionnalisation de molécules redox sera abordé dans le chapitre 4. Des électrodes dites riches en carbone, constituée de 25 wt% de LFPC, 70 wt% de noir de carbone (Csp ou C65) et 5 wt% de PTFE ont été préparées. Les mélanges ont été préparés à l'aide d'un mortier et les films autosupportés ont été pressés à 590 MPa sur des collecteurs de courant en aluminium. Le grammage des électrodes a été fixé à $15 \text{ mg}_{\text{électrode}}/\text{cm}^2$. L'électrolyte LP30 (LiPF_6 -EC/DMC 1M, Novolyte) a été utilisé. Les tests électrochimiques ont été évalués à 22°C et enregistrés à l'aide d'un potentiostat (VMP-Biologic SA, Claix, France) en mode galvanostatique en utilisant le logiciel EC-Lab. Tous les tensions sont rapportées par rapport à Li^+/Li^0 . Selon un protocole standard, les cyclages ont été réalisés à un régime de 1C en charge et en décharge, entre 3 V ou 1,5 V et 4,2 V. Une période d'une minute de potentiel en circuit ouvert a été imposée entre chaque demi-cycle.

II.3.2.4.2 Résultats - discussion

L'électrochimie du groupement nitro est largement rapportée dans la littérature^{1,26,61,62,63} : les groupements NO_2 se réduisent autour de 2,0 V en radical anion (Eq. II-5) dans les milieux aprotiques¹⁷ et en amine (Eq. II-6) et en hydroxylamine (Eq. II-7) dans les milieux protiques²⁶. En charge, le radical anion $\text{NO}^{\bullet-}$ et l'hydroxylamine sont respectivement oxydés en NO_2 (Eq. II-5) à approx. 2,2 V et en radical nitroso $\text{NO}^\bullet$ (Eq. II-8) vers 3,2 V. Les groupements aminophényle s'oxydent vers 4 V mais la réaction correspondante n'est pas clairement décrite à ce jour⁶⁴. Les potentiels et les amplitudes de ces quatre réactions sont résumés sur la Figure II-31 vs. Li^+/Li^0 , en accord avec les références 17 et 26. Les deux systèmes réversibles (Eq. II-5 et Eq. II-8) correspondent à des capacités gravimétriques de 220 et 505 mAh/g respectivement.

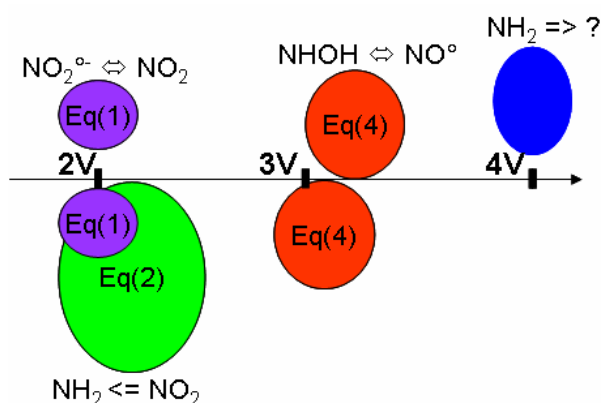
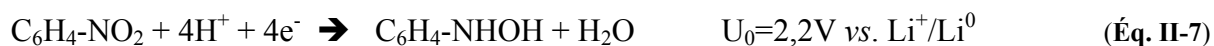


Figure II-31 : Représentation de l'électrochimie de PNB fonctionnalisé, dans les milieux protiques et aprotiques vs. Li^+/Li^0 .

Les courbes de capacité incrémentale et de capacité en fonction de la tension sont comparées à l'électrode témoin de LFPC (noté C65 témoin) sur la Figure II-32 et ce au premier cycle. Par souci de clarté et puisque l'électrochimie des électrodes de Csp et C65 initiaux ainsi que celles de Csp- NO_2 -0.1L et C65- NO_2 -0.1L sont très semblables, seules celles relatives à C65 sont reportées. L'activité redox de LFPC peut être observée dans la région 3,4-3,7 V (pics intenses, Figure II-32-a). Pour les deux noirs de carbone, les électrodes greffées présentent des processus redox additionnels qui augmentent avec nL vers 2,3 V (noté pic 1) en décharge et vers 3,2 V (noté pic 2) et 3,9 V (noté pic 3) en charge (Figure II-32-a). Ces pics sont aussi détectés pour C65-NPyr-4L et LFPC- NO_2 -2L. Le pic 2 correspond au couple redox $\text{NHOH}/\text{NO}^\bullet$ (Eq. II-8) comme rapporté par Downard²⁶. Ce pic s'étale d'approx. 2,5 V à 3,6 V, simultanément à la désinsertion de Li^+ depuis LFPC. Le pic 3 est attribué à l'oxydation des groupements aminophényl⁶⁴. Le pic 1 est alors associé à la transformation des groupements NO_2 à la fois en hydroxylamine (Eq II-7, 4 électrons) et en amine (Eq II-6, 6 électrons). La formation de radical anion $\text{NO}_2^{\bullet-}$ (Eq II-5) n'est cependant pas détectée. Ainsi, la quantité d'espèces NO_2 fonctionnalisées correspond à celle de groupements hydroxylamine

et amine. La charge associée à l'oxydation de l'hydroxylamine correspond donc à la capacité du pic 2 qui est un processus à deux électrons. La quantité d'amine est alors égale à celle du pic 1 moins deux fois celle du pic 2. La détermination de la capacité du pic 2 n'est pas triviale puisque la désinsertion des ions Li^+ depuis LFPC et l'oxydation des groupements hydroxylamine ont lieu simultanément. Cependant, mis à part pour LFPC- NO_2 -2L, tous les autres échantillons présentent une capacité gravimétrique et des efficacités (vs. la capacité théorique) d'insertion du lithium dans LFPC semblables (approx. $32 \text{ mAh/g}_{\text{électrode}}$ et 78 % respectivement, Tableau II-6). De cette façon, les capacités relatives au pic 2 ont été déterminées par soustraction de la capacité de l'électrode témoin de LFPC (C65 témoin) entre 2,5 V et 3,6 V. Pour LFPC- NO_2 -2L, les valeurs de capacité sont inférieures, ce qui peut s'expliquer par une dégradation des propriétés de transport électronique induite par le greffage de PNB comme mis en évidence dans le cas de la fonctionnalisation de DEB à la surface de LFPC (partie II.2.2). En ce sens, on note une polarisation plus importante comme le montre la Figure II-32. Ainsi, dans ce cas, la capacité du pic 2 a été déterminée entre 2,5 et 4 V afin de prendre en compte la polarisation supérieure. On note que l'amplitude du pic 2 pourrait alors être surestimée, ce qui pourrait conduire à une sous-estimation du taux de recouvrement électrochimique $\Gamma_{\text{électro}}$. De façon similaire, les capacités relatives au pic 1 ont été déterminées par correction de la capacité de l'électrode témoin de LFPC (C65 témoin) dans la région 2,5-1,5 V. Les résultats sont reportés dans le Tableau II-6 avec les taux de recouvrement électrochimique correspondants ($\Gamma_{\text{électro}}$) et les efficacités redox définies par $\Gamma_{\text{électro}}/\Gamma_{\text{chim}} \cdot 100$. Il faut noter que la validation du protocole de traitement des données électrochimiques est confirmée par la cohérence avec les résultats obtenus dans le cas d'une électrode de contrôle constituée de 95 wt% de Csp- NO_2 -2L et 5 wt% de PTFE (noté Csp- NO_2 -2L contrôle, Tableau II-6). Mis à part pour C65-NPyr-4L, les efficacités redox sont toutes proches de 100 % (Tableau II-6), ce qui signifie que la majeure partie des centres redox NO_2 sont électriquement connectées lorsque la fonctionnalisation est covalente. Dans le cas du greffage non covalent, la réactivité redox relativement inférieure pourrait être expliquée par une mauvaise connexion électrique des groupements redox NO_2 , ou encore, même si cela semble peu probable au regard des résultats qui seront présentés dans le chapitre 4, par le détachement des molécules NPyr lors du cyclage. Bien que ce point requiert d'être approfondi, il est rappelé que les résultats FTIR (partie II.3.2.1) suggéraient que la chimisorption de NPyr devait avoir lieu parallèlement à la surface de C65. Cette configuration particulière pourrait alors inhiber l'activité redox du groupement NO_2 .

On note que d'une manière générale, pour tous ces échantillons, l'oxydation des groupements $C_6H_4NO^\circ$ est quasiment irréversible dans les conditions de cyclage utilisées. Cette irréversibilité s'explique probablement par le fait que contrairement aux radicaux stables tels que le TEMPO⁶⁵, le radical nitrosophényl qui est formé selon le pic 2 n'est pas protégé stériquement et pourrait ainsi réagir de façon irréversible avec l'électrolyte.

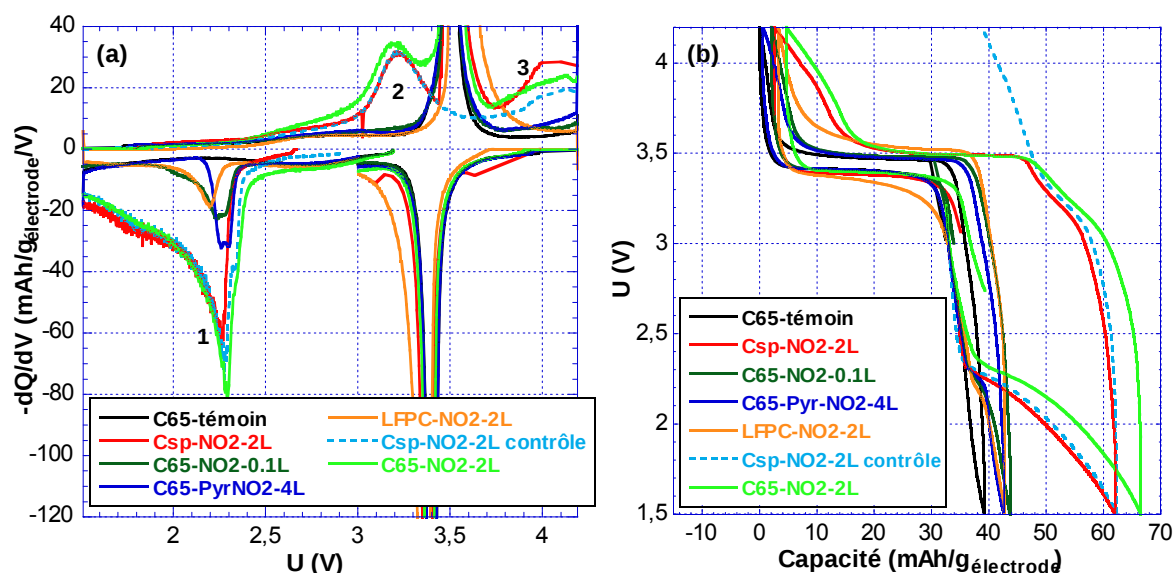


Figure II-32 : (a) Capacités incrémentales obtenues pour les électrodes riches en carbone à partir de Csp-NO₂-2L/LFPC, C65-NO₂-nL/LFPC, C65-NPyr-4L/LFPC et Csp/LFPC-NO₂-2L à un régime de 1C et (b) variation correspondante des capacités normalisées par rapport à la masse totale de l'électrode.

Echantillons	Q _{décharge} (LFPC) (mAh/g _{électrode})	Q (pic 1) (mAh/g _{électrode})	Q (pic 2) (mAh/g _{électrode})	$\Gamma_{\text{électro}} \cdot 10^{-10}$ (mol/cm ²)*	Efficacité (%)	
					LFPC	NO ₂
C65-témoin	32,2	0	-	0 (0)	78	0
Csp-NO ₂ -0.1L	32,0	4,3	1,5	0,8 (0,92)	78	87
Csp-NO ₂ -2L	32,8	23,6	11,9	4,8 (5,07)	80	95
Csp-NO ₂ -2L contrôle	-	25,3	11,8	5,0 (5,07)		98
C65-NO ₂ -0.1L	31,8	4,3	1,3	0,8 (0,93)	77	86
C65-NO ₂ -2L	31,8	27,3	12,8	5,5 (5,82)	77	95
C65-NPyr-4L	32,4	3,4	1,1	0,6 (0,90)	79	67
LFPC-NO ₂ -2L	29,0	4,6	2,1	7,1 (7,9)	70	90

Tableau II-6 : Capacités gravimétriques, taux de recouvrement moléculaire $\Gamma_{\text{électro}}$ correspondants et efficacités redox résultantes ($\Gamma_{\text{électro}}/\Gamma_{\text{chim}} \cdot 100$) pour Csp-NO₂-nL, C65-NO₂-nL, C65-NPyr-4L et LFPC-NO₂-2L. *Les valeurs reportées entre parenthèses correspondent aux valeurs de Γ_{chim} en mol/cm² déterminées précédemment (partie II.3.2.3).

II.3.2.5 Conclusion intermédiaire

Les analyses physiques ont permis de valider et de quantifier les greffages covalents et non covalents de PNB et NPyr. Une étude morphologique de ces couches moléculaires greffées apparaît alors pertinente au regard des résultats obtenus précédemment dans le cas du matériau actif LFPC (II.2.2.3). Cependant, les analyses HRTEM menées dans ce but à basse température (-170°C), n'ont révélé aucune présence de couche organique à la surface des différents carbones greffés. Bien qu'un tel résultat était attendu pour C65-NPyr-4L dans la mesure où les dérivés du pyrène conduisent généralement à des monocouches, dans le cas de Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL, la présence de ponts azo (Figure II-28) caractéristiques de la formation de multicouches suggérerait cependant un résultat tout autre. Il est possible que le contraste entre des composés essentiellement carbonés (Csp, molécules) soit trop faible pour permettre une visualisation claire de ces couches. Aucune précision n'a donc pu être apportée concernant les morphologies (épaisseur et homogénéité) de PNB et NPyr à la surface des noirs de carbone Csp et C65.

II.3.2.6 Propriétés électrochimiques d'électrodes de LFPC/carbone greffé de façon covalente et non covalente

L'impact de la chimie de greffage de l'agent conducteur sur l'efficacité des processus d'intercalation de LFPC a été examiné à travers des tests en puissance. Par souci de comparaison et au regard des résultats de Γ_{chim} obtenus pour Csp-NO₂-nL comparés aux Γ_{chim} obtenus pour C65-NO₂-nL (Tableau II-5), seuls les résultats électrochimiques correspondant à nL = 0,1 L et 2 L seront présentés. En effet, pour ces deux valeurs de nL, les Γ_{chim} très proches entre Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL permettent une comparaison directe de l'influence de l'état de surface initial du noir de carbone. Les conditions de préparation des cellules électrochimiques ainsi que le protocole de cyclage sont les mêmes que ceux utilisés précédemment sur l'étude du greffage covalent de LFPC (partie II.2.2.4.1).

Comme le montre la Figure II-33-a, l'augmentation de nL conduit à un déclin significatif de la capacité d'intercalation en décharge des électrodes à base de carbones greffés de façon covalente. On note cependant que pour des mêmes valeurs de Γ_{chim} , les électrodes à

base de C65 sont moins influencées par la fonctionnalisation covalente que celles de Csp (Figure II-33-a). Ce résultat pourrait être expliqué par la meilleure graphitisation de surface initiale de C65 (Figure II-27) et donc une sensibilité moindre à la formation d'une même quantité de domaines sp^3 . Par contre, le greffage non covalent de C65 (Figure II-33-b) n'engendre pas d'altération du comportement en puissance. En effet, pour des valeurs de Γ_{chim} similaires, la réponse de C65-NPyr-4L est superposée à celle de l'électrode témoin de C65 tandis que C65-NO₂-0.1L montre une capacité inférieure de 27 % à un régime de 4C.

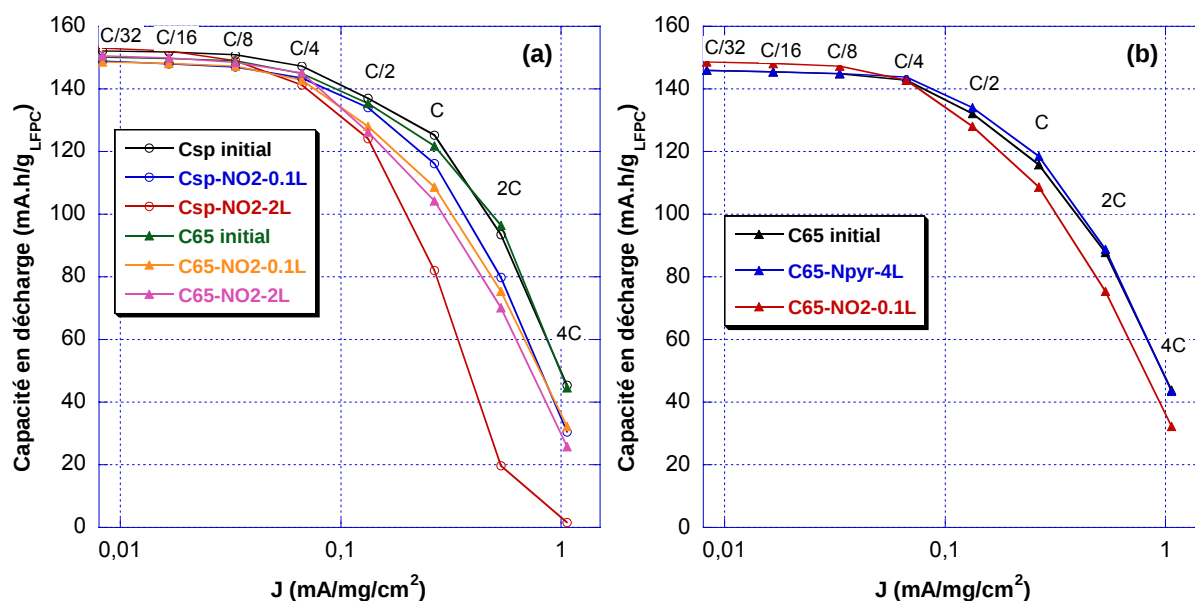


Figure II-33 : Comportement en puissance de (a) Csp-NO₂-nL et C65-NO₂-nL, et (b) C65-NO₂-0.1L et C65-NPyr-4L durant la décharge.

Pour des matériaux actifs comme LFPC qui présentent un transport électrique rapide, les performances à haut régime dépendent fortement des résistances aux transports électronique et ionique à travers l'électrode via les sous-réseaux percolant respectifs (cf. Figure I-4). Les chutes de potentiel associées à la migration des ions Li^+ dépendent de l'épaisseur (L) de l'électrode, de la porosité (ϵ), de la tortuosité (τ) et des processus d'injection dans le grain de matière active^{49,50}. Comme dans le cas du greffage de EB à la surface de LFPC (partie II.2.2.4), toutes les caractéristiques des électrodes (grammage, calandrage, épaisseur et porosité) sont constantes d'un échantillon à l'autre. Aucun effet de limitation ionique n'est donc attendu. Les chutes de potentiel associées au transport électronique dépendent des résistances de l'enrobage de carbone de LFPC et de tous les autres contacts (incluant les clusters de LFPC, les clusters de carbone, le polymère et le collecteur de

courant), aussi bien que du nombre et de la longueur des chemins électroniques depuis le collecteur de courant jusqu'aux grains de matériau actif. Cette dernière dépend de la position des grains de LFPC actifs dans l'électrode lors de la charge/décharge. En effet, des analyses cartographiques XAS (spectroscopie d'absorption des rayons X) *operando* ont récemment démontré des inhomogénéités de compositions importantes lors de la charge d'une électrode de LFPC^{66,67}, certains grains étant en avance par rapport à la composition moyenne, d'autres étant en retard. Ainsi, dans ces travaux, une telle différence des réponses en puissance des électrodes, associée à la fonctionnalisation covalente et non covalente du réseau de carbone pourrait être associée à la formation de défauts sp^3 induit par le greffage covalent⁴⁴⁻⁴⁸. De façon similaire, il a été montré récemment que les défauts sp^3 dans l'enrobage de carbone de LFPC sont une source majeure de la diminution de la conductivité électronique des clusters de LFPC⁵¹. A l'inverse, la fonctionnalisation non covalente de substrat carboné (des nanotubes de carbone par exemple) par des interactions de type π - π (comme pour C65-NPyr-4L), est rapporté comme inerte vis-à-vis du transport électronique^{68,69,70}.

II.3.3 Etude des conductivités d'électrodes LFPC/carbone greffé de façon covalente et non covalente

Afin de déterminer l'origine des limitations électroniques à toutes les échelles (macro, micro, nano) des électrodes composites à base de C65 greffé de façon covalente et non covalente, des mesures BDS ont été réalisées en collaboration avec Kalid Ahmed Seid, Olivier Dubrunfaut (SUPELEC) et Jean-Claude Badot (ENSCP). Pour cela, des pastilles constituées des mélanges d'électrodes précédemment étudiées ont été préparées selon le protocole décrit dans la partie II.2.2.5.1. La métallisation a cependant été réalisée ici par pulvérisation cathodique d'or avec une épaisseur contrôlée (300 nm), ce qui permet d'obtenir une meilleure interface. On note que les mesures ont été menées à température ambiante et qu'une étude en fonction de la température qui demande plus de temps est actuellement en cours.

Au regard des résultats de l'étude BDS menée sur le matériau actif LFPC (partie II.2.2.5), quatre relaxations diélectriques sont attendues dans le cas d'électrodes constituées à 85 % de ce MA. Cependant, les électrodes de C65 initial, C65-NPyr-4L, C65-NO₂-0.1L et

C65-NO₂-2L présentent trois relaxations diélectriques qui apparaissent dans l'ordre suivant lorsque la fréquence augmente : a) un domaine de dispersion T1 décrit par une droite, qui correspond aux pertes de conduction diélectrique ; une relaxation diélectrique T2 due à la polarisation des clusters de carbone (jonctions résistives et capacitives interclusters) ; et c) une relaxation diélectrique T3 due aux sauts locaux d'électrons entre les domaines sp² du carbone, via les discontinuités sp³⁵¹. On note ainsi que la relaxation diélectrique due à la polarisation à l'interface échantillon/or (*i.e.* barrière de Schottky) n'est pas observée, probablement à cause de la forte conductivité des échantillons. Ces relaxations ont pu être décrites par des fonctions Cole-Cole (comme précédemment dans le cas du greffage de EB à la surface de LFPC, partie II.2.2.5.5). Les fréquences associées à T2 et T3 sont reportées dans le Tableau II-7. Les conductivités des échantillons (σ_S) et celles des clusters de carbone (σ_{CL}) sont présentées dans le Tableau II-7 et sur la Figure II-34 en fonction du taux de recouvrement moléculaire Γ_{chim} . On note que la conductivité sp² (σ_{sp2}) qui correspond à la limite haute fréquence de la résistivité complexe n'a pas pu être déterminée à cause des conductivités trop élevées des échantillons qui résultent en une trop grande dispersion des points à haute fréquence. Ce problème devrait pouvoir être contourné en effectuant des analyses à basse température ($T = 223$ K par exemple).

A partir du Tableau II-7 et de la Figure II-34, on observe que la fonctionnalisation moléculaire du carbone conduit simultanément à une diminution des fréquences de relaxations ainsi que des conductivités. Dans le cas de C65-NPyr-4L, une diminution de σ_{CL} d'un facteur ~ 2 est observée par rapport à celle mesurée pour C65 initial. Ceci constitue un résultat surprenant puisqu'aucune différence n'a été observée quant au comportement électrochimique en puissance (Figure II-33). Il est fort probable cependant, qu'à plus fort régime ($> 4C$), les performances en puissance deviennent moins bonnes que celle du témoin. La diminution de σ_{CL} pourrait être attribuée aux groupements polaires NO₂ des molécules NPyr qui agiraient comme des pièges aux sauts des électrons en surface des grains de clusters^{43,56} de la même façon que les molécules de solvant fortement physisorbées à la surface de LFPC (partie II.2.2.5). Le caractère mésomère fortement attracteur de NO₂ pourrait également induire des délocalisations d'électrons du carbone vers la molécule, ce qui diminuerait la densité d'états au niveau de Fermi du carbone. On note que l'utilisation d'un pyrène présentant une fonction donneur d'électrons tel que NH₂ permettrait de quantifier l'impact de ces différentes contributions. Dans le cas des échantillons greffés de façon covalente, des chutes de

conductivité σ_{CL} plus importantes, de 75 % et de 94 % pour C65-NO₂-0.1L et C65-NO₂-2L respectivement, sont observées. Bien que les effets induits par les groupements NO₂ doivent aussi être considérés ici, les conductivités σ_{CL} inférieures à celles de C65-NPyr-4L seraient plutôt dues à la formation de défaut sp^3 ⁴⁴⁻⁴⁸. En effet, à Γ_{chim} similaire ($\sim 0,9 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²), C65-NPyr-4L présente une baisse de σ_{CL} de 66 %.

Echantillon	Polarisation des clusters ν_2 (T2)/Hz	Polarisation ν_3 (T3)/Hz	Echantillon σ_s /Sm ⁻¹	Clusters σ_{CL} /Sm ⁻¹
C65 initial	$377 \cdot 10^6$	$3,15 \cdot 10^9$	2,28	65,4
C65-NPyr-4L	$172 \cdot 10^6$	$2,41 \cdot 10^9$	1,16 (-49 %)	22,0 (-66 %)
C65-NO ₂ -0.1L	$74 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^9$	0,90 (-61 %)	16,7 (-75 %)
C65-NO ₂ -2L	$37 \cdot 10^6$	$0,95 \cdot 10^9$	0,38 (-83 %)	3,8 (-94 %)

Tableau II-7 : Comparaison des conductivités des échantillons σ_s , des conductivités des clusters σ_{CL} de carbone, des fréquences des relaxations diélectriques ν_i associées aux polarisations qui ont lieu à température ambiante pour C65 initial, C65-NPyr-4L, C65-NO₂-0.1L et C65-NO₂-2L. Les pourcentages de diminution des conductivités σ_s et σ_{CL} par rapport au témoin C65 initial sont reportés entre parenthèses.

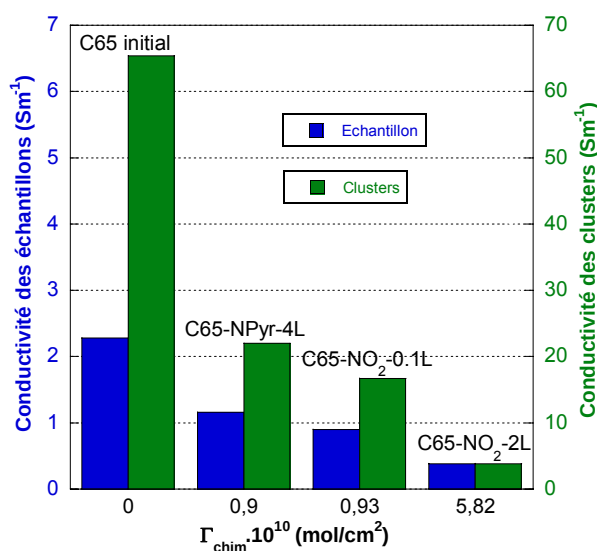


Figure II-34 : Conductivités des échantillons (σ_s) et conductivités des clusters de carbone (σ_{CL}) en fonction du taux de recouvrement moléculaire Γ_{chim} en mol/cm² pour C65 initial, C65-NPyr-4L, C65-NO₂-0.1L et C65-NO₂-2L à 298 K.

Au niveau de l'électrode, les diminutions de conductivités (σ_s) suivent la même tendance (Tableau II-7 et Figure II-34) bien qu'elles soient moins prononcées. Pour C65-NO₂-2L, en accord avec σ_{CL} , la conductivité de l'électrode σ_s est la plus faible avec une chute de 83 % par rapport au témoin. On note cependant que la diminution de la capacité à 4C (Figure II-33) n'est que de 45 %. Ainsi, il apparaît clairement que des temps de décharge plus courts doivent être testés afin d'exacerber les différences de propriétés électrochimiques. Si l'on compare les électrodes C65-NPyr-4L et C65-NO₂-0.1L, une chute de 49 % et de 61 % sont observées respectivement. Cette diminution moindre comparée à celle de σ_{CL} peut être expliquées par deux facteurs dont les effets sont opposés. Le premier est l'effet négatif des molécules qui doivent inhiber le transfert électronique au niveau des jonctions entre clusters de carbone. Le second effet résulte de la plus faible porosité obtenue dans le cas des électrodes de carbones fonctionnalisées (53 % contre 47 % pour C65 initial) bien que la préparation de l'électrode soit strictement la même (incluant l'étape de calandrage à 510 MPa). L'effet tend ici à augmenter σ_s car une plus faible porosité induit de plus larges "goulots d'étranglement" et/ou un nombre de contacts plus importants entre les clusters de carbone ce qui facilite la conduction électronique. Ces résultats soulignent l'importance de la densification de l'électrode ainsi que de la qualité des contacts intra-clusters sur la conduction électronique. On note que l'étude menée actuellement en fonction de la température sur ces échantillons devrait permettre de déterminer les énergies d'activation des processus observés et ainsi vérifier les hypothèses et conclusions qui viennent d'être proposées.

II.3.4 Conclusion de l'étude sur la comparaison de l'impact du greffage covalent par la chimie des diazoniums au greffage non covalent par la chimie des pyrènes sur des noirs de carbone

Cette étude a montré l'intérêt des analyses BDS vis-à-vis de la caractérisation des propriétés électroniques de poudres de carbones fonctionnalisées utilisées en tant qu'agent conducteur d'électrodes composite de batterie au lithium. Il a ainsi été montré que pour un même taux de recouvrement moléculaire (en mol/cm²), le greffage covalent du noir de carbone C65 par la chimie des diazoniums a un impact plus néfaste que le greffage non covalent par la chimie des pyrènes et ce, aussi bien en termes de conductivité (DC) que de comportement électrochimique à forte densité de courant. La BDS a alors permis de préciser

les propriétés de transport électronique du noir de carbone C65 fonctionnalisé de façon covalente et non covalente par PNB et NPyr respectivement. Dans les deux cas, la présence de groupement NO_2 , fortement attracteur électronique, altère le transport électronique probablement par un effet de piégeage en surface des clusters. Dans le cas du greffage covalent de PNB cependant, les conductivités inférieures mesurées par BDS sont attribuées à la formation de domaines sp^3 associée au greffage de sels de diazonium. On note qu'en termes d'application en puissance, la présence de groupement attracteur tel que NO_2 devra être si possible proscrite. De la même façon, les interactions de type π - π devront être préférées.

II.4 Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de mettre en évidence un mécanisme original de greffage de sels de diazonium à la surface du matériau actif LFPC. Ce mécanisme met en jeu l'enrobage de carbone ainsi que le cœur LiFePO_4 . Le caractère réducteur de ce matériau, couplé à celui de carbone permet d'atteindre des taux de recouvrement Γ en mol/cm^2 , très largement supérieurs à ceux obtenus dans le cas du greffage spontané de carbone. Ces résultats ouvrent donc de nouvelles voies de recherche quant à l'optimisation de Γ à la surface de poudres de substrat carboné. L'absence de corrélation de proximité entre la localisation des molécules greffées et les cristaux de LFPC désintercalés constitue également un résultat majeur quant à la compréhension des processus de désintercalation du Li^+ à l'échelle de l'agglomérat tout en confirmant le mécanisme domino-cascade.

La suite de ce chapitre a porté sur l'étude des propriétés électrique et morphologique du matériau actif LFPC greffé par la chimie des diazoniums. La BDS a mis en évidence l'influence négative des molécules de solvants physisorbées à la surface de LFPC sur la conductivité électronique. Il a également été vu que la fonctionnalisation covalente de LFPC limite la conductivité de ce matériau actif en inhibant la conduction électronique de l'enrobage de carbone via la formation de défaut sp^3 , contribuant ainsi à l'altération des performances en puissance. Le flux d'électrons est cependant canalisé à travers les îlots percolants d'oligomères formés. L'énergie d'activation associée étant relativement faible, la conductivité électronique devient plus importante que celle du témoin à $T < 250\text{K}$. Ce résultat ouvre donc des voies de recherche pour des applications à basse température.

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur la fonctionnalisation de noirs de carbone et a permis de comparer l'impact de la chimie des pyrènes avec celle des diazoniums. Dans ce dernier cas, la formation de défaut sp^3 détériore les propriétés de conduction électronique du carbone et par conséquent altère les performances électrochimiques. Il a ainsi été montré que les interactions de type $\pi-\pi$ doivent être préférées au regard de leur impact sur les propriétés électroniques et électrochimiques des électrodes fonctionnalisées. Néanmoins, dans le cas d'une fonctionnalisation redox qui est basée sur l'obtention de fort taux de recouvrement moléculaire, le greffage non covalent pourrait ne pas être considéré comme idéal. En ce sens, le chapitre 4 tentera d'apporter des solutions.

Références du chapitre 2

- ¹ A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 4541.
- ² J. K. Kariuki and M. T. McDermott, *Langmuir*, **17** (2001) 5947.
- ³ F. Anariba, S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **75** (2003) 3837.
- ⁴ P. A. Brooksby and A. J. Downard, *Langmuir*, **20** (2004) 5038.
- ⁵ P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès and M.-C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.*, **550-551** (2003) 161.
- ⁶ M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. Uttrup Pedersen and K. Daasbjerg, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1551.
- ⁷ F. Ragot, J.C. Badot, N. Baffier, A. Fourier-Lamer, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 1155.
- ⁸ B. Pecquenard, J.C. Badot, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, *Phys. Stat. Sol.*, **159** (1997) 469.
- ⁹ J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot, *J. Mater. Chem.*, **14** (2004) 3411.
- ¹⁰ J.C. Badot, V. Bianchi, N. Baffier, N. Belhadj-Tahar, *J. Phys., Condensed Matter*, **14** (2002) 6917.
- ¹¹ J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot, *J. Phys. Chem. Solids*, **67** (200) 1270.
- ¹² L. Beluze, J.C. Badot, R. Weil, V. Lucas, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 7304.
- ¹³ F. Barrière & A.J. Downard, *J Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 1231.
- ¹⁴ A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, and C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 491.
- ¹⁵ B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) B252.
- ¹⁶ C. Du, M. Chen, L. Wang and G. Yin, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 15692.
- ¹⁷ P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 201.
- ¹⁸ R. A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Spectra; Academic Press: New York*, 2001; Volume 2, p 173
- ¹⁹ M. Maccario, L. Croguennec, B. Desbat, M. Couzi, F. Le Cras, and L. Servant, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) A879.
- ²⁰ N. S. Norberg, R. Kostecki, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 9168.
- ²¹ A. Ait Salah, P. Jozwiak, J. Garbarczyk, K. Benkhoucha, K. Zaghib, F. Gendron, C.M. Julien, *J. Power Sources*, **140** (2005) 370.
- ²² A. Yamada and S.-C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A960.
- ²³ A. Yamada, H. Koizumi, S.-I. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura and Y. Kobayashi, *Nature Materials*, **5** (2006) 357.
- ²⁴ M.M. Goldin, V.A. Kolesnikov, M.Sh. Khubutiya, A G. Volkov, G.J. Blanchard, A.K. Evseev, M.M. Goldin, *J Appl Electrochem* **38** (2008) 1369.
- ²⁵ M. Toupin and D. Bémanger, *J. Phys Chem. C*, **111** (2007) 5394.
- ²⁶ S.S.C. Yu, ESQ Tan, R.T. Jane, A.J. Downard, *Langmuir*, **23** (2007) 11074.
- ²⁷ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica and S. Verneyre, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4570.
- ²⁸ C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *Langmuir*, **25** (2009) 286.
- ²⁹ C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3968.

- ³⁰ P. Brant, R. D. Feltham, *J. Organomet. Chem.*, **120** (1976) C53.
- ³¹ Y-C. Liu and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 11254.
- ³² J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, **34** (2005) 429.
- ³³ M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, **24** (2008) 1910.
- ³⁴ A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, S. Ustaze, and F. I. Podvorica, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 2962.
- ³⁵ E. Lebègue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher, E. Levillain and C. Cougnon, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 12221.
- ³⁶ P. Moreau, V. Mauchamp, F. Pailloux, and F. Boucher, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 123111.
- ³⁷ G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J. L. Rouvière, E. F. Rauch, J. F. Martin, J. F. Colin, F. Bertin, and C. Cayron, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 4515.
- ³⁸ D. Evrard, F. Lambert, C. Policar, V. Balland, and B. Limoges, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 9286.
- ⁴⁰ L. Vyklicky, A. Afzali-Ardakani and C. R. Kagan, *Langmuir* **21** (2005) 11574.
- ⁴¹ M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polym. J.* **22** (1990) 1105.
- ⁴² F. Tanguy, J. Gaubicher, A.-C. Gaillot, D. Guyomard and J. Pinson, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 4771.
- ⁴³ J-C. Badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, J. Gaubicher, D. Guyomard and B. Lestriez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 9500.
- ⁴⁴ C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, and P. Avouris, *Nano Lett.*, **6** (2006) 906.
- ⁴⁵ D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmechen and C. Roy, *Carbon*, **39** (2001) 1147.
- ⁴⁶ K. Balasubramanian, M. Friedrich, C. Jiang, Y. Fan, M. Burghard, and K. Kern. *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1515.
- ⁴⁷ L. Cai, J. L. Bahr, Y. Yao and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4235.
- ⁴⁸ D.E. Jiang, B.G. Sumpter, S. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 23628.
- ⁴⁹ C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A885.
- ⁵⁰ B. Kang and G. Ceder, *Nature*, **458** (2009) 190.
- ⁵¹ K. A. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard and B. Lestriez *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 2641.
- ⁵² N.E. Belhadj-Tahar, A. Fourrier-Lamer, *IEEE Trans. Microwaves Theory and Tech.*, 39-10 (1991) 1718.
- ⁵³ S. Berthumeyrie, J.C. Badot, J.P. Pereira-Ramos, O. Dubrunfaut, S. Bach, and Ph. Vermaut, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 19803.
- ⁵⁴ A. Von Hippel, *Dielectrics and Waves* (Wiley, New York, 1952).
- ⁵⁵ C. F. J. Bötcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization, Vol. II: Dielectric in Time-Dependent Fields*, Elsevier, 3rd edn, 1996.
- ⁵⁶ P. Tewari, R. Rajagopalan, E. Furman, M.T. Lanagan, *Langmuir* **26** (2010) 18817.
- ⁵⁷ T. Maxisch, F. Zhou, and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 104301.
- ⁵⁸ D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier, S.B. Schougaard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 6884.
- ⁵⁹ M. Khoshroo, A.A. Rostami, *Monatsh. Chem.*, **141** (2010) 841.
- ⁶⁰ M. Khoshroo, A.A. Rostami, *J. Electroanal. Chem.*, **647** (2010) 117.
- ⁶¹ D. H. Geske and A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 2671.
- ⁶² J. H. Wagenknecht, *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 1837.

- ⁶³ M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J-M. Savéant, *Carbon*, **35** (1997) 801.
- ⁶⁴ J. Lyskawa, D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 4755.
- ⁶⁵ A. Olivier, S. Fawzia, G. Christelle, M..., *Chem. Phys. Chem.*, **10** (2009) 2401.
- ⁶⁶ G. Ouvrard, *Actualité Chimique*, **356** (2011) 52. G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A.M. Flank and F. Baudalet, *Adv. Energy Mater.*, submitted.
- ⁶⁷ G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, B. Lestriez, C. Masquelier, M. Morcrette, S. Hamelet, S. Belin, A.M. Flank and F. Baudalet, *Adv. Energy Mater.*, submitted.
- ⁶⁸ C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 11222.
- ⁶⁹ D. I. Schuster and J. D. Megiatto Jr, *Nature Chem.*, **1** (2009) 182.
- ⁷⁰ C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke and A. Hirsch, *Nature Chem.*, **1** (2009) 243.

Chapitre 3 : Pontage moléculaire de matériaux d'électrode

III.1 Introduction

Dans le chapitre 1, il a été rappelé l'importance des contacts électroniques aux interfaces, et ce à toutes les échelles (macro, micro, nano) de l'électrode composite, sur les propriétés en puissance. Il a également été montré que le manque de techniques d'analyses adéquates conduisait à une compréhension limitée des processus de conduction électronique au sein de l'électrode composite. Dans ce sens, la spectroscopie diélectrique large bande (BDS) a été récemment développée¹ à travers notamment le projet ANR CALICE (2009-2012). Ce projet a permis de confirmer que l'une des chutes ohmiques principales d'une électrode composite est associée aux résistances de contacts entre clusters de grains^{2,3}. Par ailleurs, il a été montré que lors de la fabrication d'électrodes composites, le liant polymère se dépose à la surface des grains de carbone (C) et se retrouve par conséquent au niveau des contacts entre C et le matériau actif (MA) dans l'électrode finale⁴. Il a aussi été montré que le transfert électronique se fait par effet tunnel au travers de ces couches de polymère⁴ plus ou moins épaisses qu'on peut dénommer "Jonctions". Le projet rapporté dans ce chapitre vise donc à proposer des moyens pour modifier la qualité des connections électroniques et des processus d'injection électronique dans les grains de MA en remplaçant ces "Jonctions" par des jonctions moléculaires tunnel plus efficaces. Nous avons donc cherché à contrôler et à optimiser ces contacts en interconnectant les constituants de l'électrode CC---C---MA (CC = collecteur de courant) par des molécules (ou jonctions moléculaires, notées JM, Figure III-1), permettant un transfert électronique par effet tunnel⁵. On note que si il est possible de disposer d'une chimie permettant au C de se coupler spécifiquement à MA, la qualité du mélange C/MA serait également optimisée. Cette approche devrait ainsi permettre d'optimiser les performances électrochimiques telles que la puissance et la durée de vie des batteries.

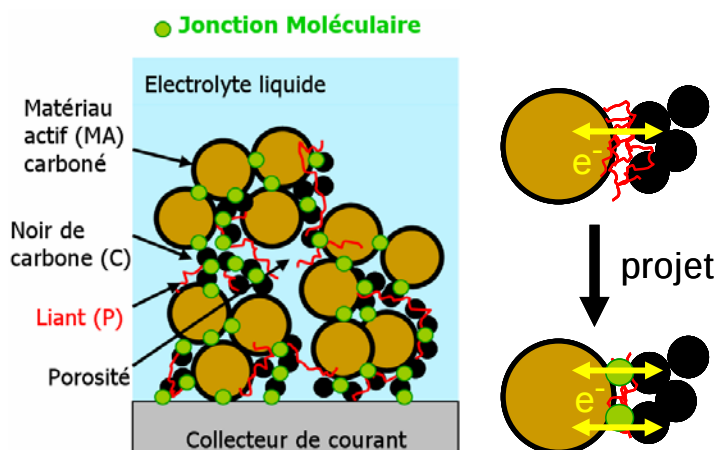


Figure III-1 : Représentation du projet d'interconnexion électronique de l'électrode composite par des jonctions moléculaires (adapté de la référence 6).

Après avoir présenté un état de l'art relatif aux JM, les stratégies envisagées pour former ces JM seront décrites puis les résultats obtenus seront présentés et discutés.

III.2 Etat de l'art relatif aux jonctions moléculaires (JM)

Les jonctions moléculaires sont très étudiées dans le domaine émergent de l'électronique moléculaire⁷. En effet, beaucoup de recherches visent à comprendre la façon dont les charges (trous/électrons) sont transférées à travers les molécules⁸, et ce par des travaux expérimentaux^{7,9,10,11} et théoriques^{12,13}. En particulier, le transport électronique par effet tunnel, qui est en principe plus rapide que le transfert par saut qui est thermiquement activé, se produit sur des distances courtes (< 5 nm). Le transport électronique par effet tunnel cohérent (l'électron n'est pas déphasé) prédomine en dessous de 2 nm. Au-delà de cette limite, le transport électronique est freiné et se fait en plusieurs étapes. Il est dit diffusif ou incohérent. Un tel transport a été reporté au-delà de 4 nm⁷ et jusqu'à 10 nm⁵. Dès lors, une première contrainte forte apparaît puisqu'il faudra si possible limiter la longueur des JM à moins de 5 nm. Cette contrainte se retrouve par ailleurs au niveau de la chimie organique pour laquelle il est difficile de synthétiser des molécules de plus de 3 nm. De plus, en considérant un transport électronique par effet tunnel à travers une JM composée d'une molécule connectée à un substrat, la conductance dépend de deux aspects :

- 1- de la structure de la molécule elle-même
- 2- du contact à l'interface molécule/substrat

1- En ce qui concerne le premier aspect, en considérant un transport par effet tunnel cohérent, des études ont montré que la vitesse de transfert (k_{ET}) de l'électron dans une jonction métal-isolant-métal dépend en général de manière exponentielle de la distance métal-métal selon l'équation :

$$k_{ET} = k_0 * e^{-\beta d} \quad (1)$$

Où :

- k_0 est un facteur pré-exponentiel.
- β est un facteur d'atténuation, dépendant de la structure de la molécule, qui décrit la décroissance du couplage électronique entre les deux électrodes métalliques quand la

distance qui les sépare augmente.

- d est la distance séparant les deux électrodes métalliques.

La valeur du facteur d'atténuation β dépend significativement de la structure moléculaire de la JM. Si l'on considère que les deux métaux sont séparés par du vide, avec un travail de sortie de 5,0 eV, $\beta = 2,3 \text{ \AA}^{-1}$, tandis que les valeurs observées pour des JM sont souvent proches, inférieures ou égales à $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ ^{14,15}. De plus, les propriétés de transport électronique au travers de JM constituées de molécules organiques dépendent de la différence d'énergie HOMO/LUMO et du décalage d'énergie entre ces orbitales moléculaires et l'énergie du niveau de Fermi du métal^{16,17,18}. Ainsi, le facteur d'atténuation β tend à diminuer lorsqu'on passe d'alcanes ($1,0 \text{ \AA}^{-1}$) à des dérivés de molécules conjuguées (jusqu'à $0,2 \text{ \AA}^{-1}$). Or, comme il a été dit dans le chapitre 1, dans une électrode composite, le transport électronique entre chaque constituant de l'électrode s'effectue par effet tunnel à travers une couche nanométrique soit de polymère soit de SEI (constituée de polymère de type alcanes et de dépôts inorganiques électriquement isolants). Autrement dit, dans les deux cas, la vitesse de transfert par effet tunnel est limitée parce que β est relativement élevé (de l'ordre de $1 \text{ \AA}^{-1}$).

2- En ce qui concerne le contact à l'interface molécule/substrat, pour une jonction métal-molécule-métal, la conductance g est égale à

$$g = g_c * \Delta_a * \Delta_b * G^2 \quad (2)$$

Où :

- $g_c = 2e^2/h$ est le quantum de conductance.

- Δ_a et Δ_b dépendent de l'intensité du couplage électronique entre les orbitales moléculaires et celles du métal.

- G correspond à la capacité de la molécule à transporter la charge.

Autrement dit, le couplage entre les orbitales moléculaires et le niveau de Fermi du substrat est un pré-requis nécessaire pour une meilleure efficacité du transport et de l'injection électronique¹⁹ dans le substrat. Ainsi, lors de cette étude, un ancrage covalent des JM à la surface des constituants de l'électrode composite sera favorisé. Par la suite, la possibilité de recourir à un ancrage non covalent sera aussi étudiée.

La formation d'une JM entre deux substrats a été décrite dans de nombreux articles lorsque l'un des constituants possède une surface plane (métaux, semi-conducteurs, graphites plans,...)^{20,21,22}. Cependant, à ce jour, peu d'articles rapportent la formation d'une JM entre deux grains comme notamment entre nanotubes de carbone et nanoparticules d'or²³ ou entre nanoparticules de Pt²⁴, mais il s'agit alors de chaînes d'alcane. Dans le domaine des batteries, le pontage de grains de Si avec du graphite²⁵, des nanotubes de carbone²⁶ ou des feuilles de graphène²⁷ a été obtenu grâce à des dérivés d'oligophényle ($d > 5$ nm) formés par chimie des diazoniums. Ce type de couplage permet de pérenniser les contacts électroniques Si/C lors de cycles de charges/décharges qui sont accompagnés de variations de volume de l'ordre de 400 %.

III.3 Stratégies adoptées en vue de créer des jonctions moléculaires intergrains

III.3.1 Stratégies

Former une JM entre deux grains ou un grain et le collecteur de courant requiert de les rapprocher à une distance de l'ordre de la longueur de la molécule, et, dans cet intervalle de temps, d'effectuer une réaction chimique hétérogène entre les grains, les molécules et si nécessaire les réactifs. Dans ces conditions, le recours à une réaction de couplage, particulièrement efficace et rapide, doit être envisagé. De plus, les grains de matière sont souvent agglomérés en clusters dont la taille est de 100 à 1000 fois plus importante que la JM. Il faut donc apporter une attention toute particulière afin de réduire la taille de ces clusters. Enfin, la formation de JM doit se faire entre différents constituants de l'électrode (C, MA ou CC). Il convient donc de proposer une stratégie permettant de coupler de façon spécifique des hétéro-constituants afin d'éviter la formation de JM entre les grains et clusters de même nature.

Ainsi, la stratégie adoptée pour la formation de JM repose sur deux étapes distinctes. La première étape consiste à greffer les différents constituants C, MA, CC avec des molécules appropriées, tandis que la seconde étape est dédiée au couplage spécifique des molécules greffées formant ainsi les JM. La structure des molécules qui ont été utilisées (Figure III-2) se compose de trois parties, une tête (T) pour les réactions de greffage, une queue (Q) pour les réactions formant les JM et un corps (Co).

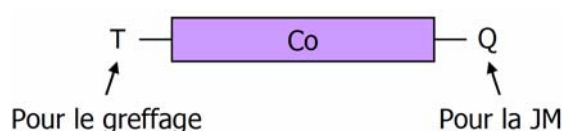


Figure III-2 : Schéma de la structure des molécules impliquées dans la réalisation de JM.

Idéalement, Co sera un système π conjugué associé à un faible coefficient d'atténuation β . T est une fonction chimique permettant une réaction de greffage et Q la réaction de couplage finalisant la formation de la JM. Deux stratégies ont été envisagées, comme représentées sur la Figure III-3. Elles seront par la suite appelées "JM type I" et "JM type II" :

- "JM type I" consiste à greffer T sur le constituant 1 puis Q sur le constituant 2. Autrement dit, la réaction globale de pontage n'est rien d'autre qu'un bi-greffage séquentiel de la molécule sur deux constituants différents. Dans ce cas, T et Q doivent être fortement spécifiques du constituant ciblé afin d'éviter tout homo-couplage.

- "JM type II" consiste à faire réagir Q_1 et Q_2 de deux molécules préalablement greffées sur les constituants 1 et 2 via T_1 et T_2 .

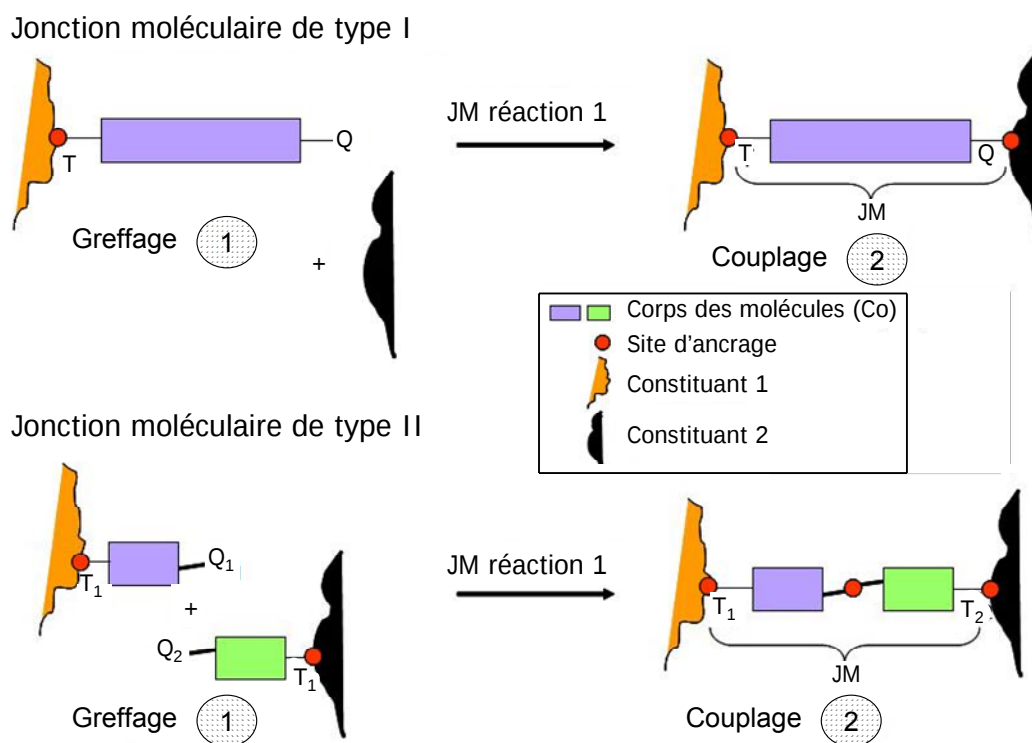


Figure III-3 : Schéma des 2 types de stratégies envisagées pour la réalisation de JM.

Etant donné que la distance entre les constituants 1 et 2 à ponter doit être réduite à la longueur des molécules tandis que celle entre homo-constituant doit être augmentée au maximum (désagglomération des clusters de grains), nous avons cherché à contrôler et optimiser la charge de surface des grains au niveau du plan hydrodynamique. Ces charges ou potentiel zêta dépendent de la nature des fonctions chimiques de surface (par exemple $-O^-$, $-OH$, $-OH_2^+$ pour un oxyde) mais aussi des caractéristiques du milieu (pH, force ionique...).

De cette façon, nous avons évalué, dans le cas des JM de type II, l'intérêt d'un greffage mixte par deux types de molécules A et B. Les molécules de type A ont pour but de modifier le potentiel zêta de façon à ce qu'il y ait répulsion entre les grains de même nature (obtention de suspension colloïdale) et attraction entre les grains à coupler par "collage électrostatique". Les molécules de type B sont celles qui permettent la formation de JM par réaction de couplage moléculaire. Cette approche est représentée sur la Figure III-4. On note que l'intérêt de cette stratégie a été confirmé par des simulations numériques menées en collaboration avec Manuella Cerbelaud (IMN) sur un système équivalent à celui étudié expérimentalement dans la partie III.4. En effet, il a été mis en évidence que la mise en suspension à pH 3 de particules bi-greffées possédant des charges de surface opposées de +15 mV et -15 mV conduisait à la création d'un nombre de contact entre particules différentes beaucoup plus important comparé à des particules présentant initialement une charge de surface nulle. Dès lors, les potentiels zêta des particules à ponter devront être opposés et les plus élevés possible.

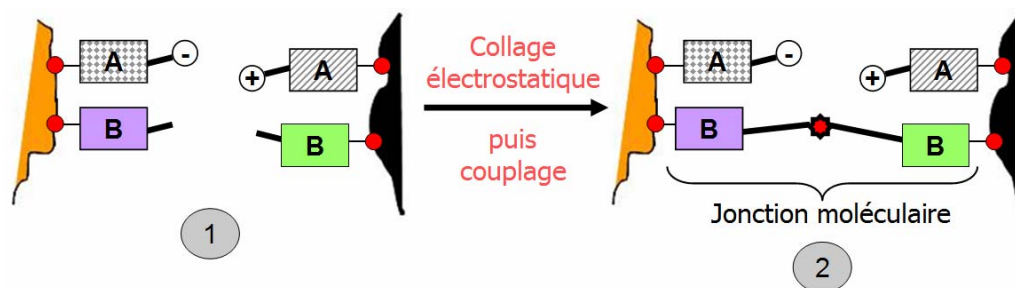


Figure III-4: Schéma de l'approche envisagée pour la formation de JM de type II.

III.3.2 Réaction de couplage moléculaire : cycloaddition 1,3 de Huisgen

La stratégie JM de type II fait intervenir une réaction de couplage des groupements Q_1 et Q_2 de deux molécules greffées indépendamment sur les constituants 1 et 2 via T_1 et T_2 (Figure III-3). La réaction de couplage retenue est la réaction de Huisgen²⁸ qui consiste en une

cycloaddition 1,3 dipolaire entre les groupements éthyne ($\text{C}\equiv\text{CH}$) et azido (N_3), conduit à la formation d'un pont triazole-1,2,3 (Figure III-5). Cette réaction de « click chemistry »²⁹ présente l'intérêt d'être extrêmement rapide et versatile vis-à-vis des conditions de synthèse telles que la nature du solvant et des groupes substituants^{30,31}. De plus, cette réaction fonctionne aussi bien en milieu homogène qu'hétérogène. Elle peut notamment être effectuée en solution avec l'emploi d'un catalyseur de Cu(I) ³⁰, ou par activation thermique entre 120-160°C³⁰ (Figure III-5).

On note que la cycloaddition de Huisgen a été récemment utilisée pour fonctionnaliser des surfaces^{32,33,34,35,36,37} ainsi que pour coupler des nanotubes de carbone et des nanoparticules d'or via des chaînes d'alcane²³.

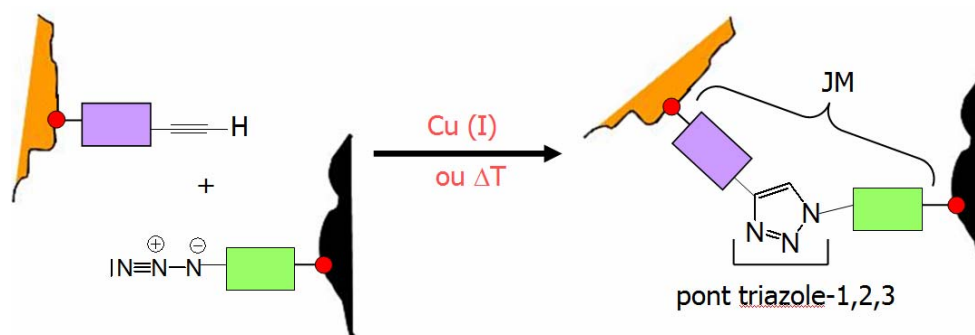


Figure III-5 : Schéma de la formation de JM basée sur la réaction de cycloaddition 1,3 de Huisgen.

III.4 Résultats du pontage moléculaire carbone – carbone de type II

Dans cette partie qui constitue une « phase d'essais », la possibilité de former des JM de type II par la réaction de couplage de Huisgen a été évaluée entre particules de carbone. La chimie des diazoniums a alors été retenue pour sa versatilité ainsi que pour la large gamme de molécules de type A et B commerciales. La formation de JM a ainsi été envisagée entre particules d'un noir d'acétylène, le ketjen black (noté KB, $S_{\text{BET}} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$, taille des agglomérats = 250-350 nm), et entre particules de KB et des fibres de carbone (noté CF, $S_{\text{BET}} = 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $\varnothing_{\text{moyen}} = 200 \text{ nm}$, $L_{\text{moyenne}} = 10 \mu\text{m}$). On note que les conditions de mesures des tailles de particules données dans ce chapitre sont reportées en annexe.

III.4.1 Présentation des molécules

Les molécules de type A utilisées afin de contrôler le potentiel de surface des

particules greffées sont rassemblées dans le Tableau III-1, entrées A-1 et A-2. Les molécules de type B permettant la réaction de couplage moléculaire de Huisgen sont reportées dans le Tableau III-1, entrées B-1 et B-2. Toutes ces molécules sont commerciales.

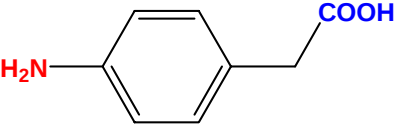
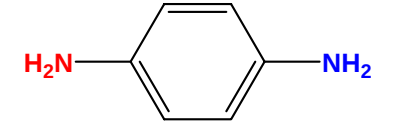
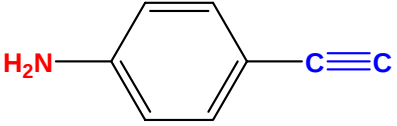
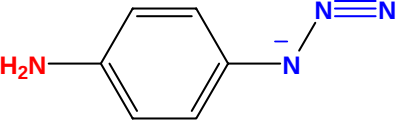
Entrée		Type de Molécules	Abréviation	Nomenclature des (M)atériaux greffés obtenus
A-1	 4-Aminophenylacetic acid	A	PhAcA	M-COO ⁻
A-2	 1,4-Phénylènediamine	A	PhDiA	M-NH ₃ ⁺
B-1	 4-Ethynylaniline	B	EA	M-C≡C
B-2	 4-Azidoaniline	B	AA	M-N ₃

Tableau III-1 : Représentation des molécules utilisées pour la formation de JM de type II entre grains de carbone.

III.4.2 Etape 1, fonctionnalisation des grains/clusters de carbone

III.4.2.1 Partie expérimentale

La fonctionnalisation covalente des carbones a été réalisée par génération *in situ* du sel

de diazonium correspondant. Pour cela, l'amine précurseur du sel de diazonium a été dissoute dans la suspension de carbone en milieu HCl (1M) refroidi à 4°C. Une solution de NaNO₂ dans un minimum d'eau ultra pure (pH=5-6) à 4°C a alors été rajoutée goutte à goutte à la suspension de carbone, déclenchant la transformation du groupement amine en diazonium³⁸. Les réactions ont été conduites sous ultrasons dans le but d'obtenir une dispersion optimale des agglomérats primaires de carbones et ainsi de maximiser l'efficacité du greffage. Les quantités d'amines ont été fixées à 3L dans le cas des mono-greffages et à 1,5L-1,5L pour les greffages mixtes. Le ratio masse de poudre sur volume de solvant a été maintenu constant (250 mg / 16 ml) et le temps de réaction a été fixé à 4h. Tous les échantillons ont été lavés aux ultrasons pendant 5 min avec 100 ml d'eau ultra pure jusqu'à ce que le pH des solutions remonte à 5-6, puis avec 250 ml d'éthanol, le but étant d'extraire toutes les molécules non greffées.

D'après la nomenclature proposée dans le Tableau III-1, les échantillons qui ont été préparés dans le cas des mono-greffages (uniquement molécule de type A ou B) sont KB-COO⁻, KB-NH₃⁺, KB-N₃, KB-C≡C et CF-N₃, tandis que dans le cas des greffages mixtes, les échantillons sont KB-N₃-NH₃⁺, KB-C≡C-COO⁻, et CF-N₃-NH₃⁺.

III.4.2.2 Caractérisations physiques des couches moléculaires greffées

III.4.2.2.1 Analyses infrarouges

Les bandes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires d'intérêt sont reportées dans le Tableau III-2. La Figure III-6 présente les spectres FTIR des échantillons de KB greffés. Dans le cas de KB-N₃, la bande de vibration caractéristique du groupement azido (N₃) est détectée à 2115 cm⁻¹ ^{23,32,33,39}. Pour KB-COO⁻, la bande de vibrations des groupements C=O est détectée à ~1700 cm⁻¹. Dans le cas de KB-NH₃⁺, les groupements NH, qui présentent une fréquence de vibration proche de celles des groupements OH initialement présents à la surface de KB (3600-3200 cm⁻¹, non montré), n'ont pas pu être détectés. De la même façon, pour KB-C≡C, les bandes de vibration des groupements C≡C et C-H de la fonction terminale éthyne n'ont pas pu être détectées vers 2100 cm⁻¹ et 3300 cm⁻¹ respectivement (non montré). Cependant, contrairement au résultat du greffage de ce même sel de diazonium sur LFPC (chapitre II, partie II-2-2), aucun pic supplémentaire attribuable à la formation éventuelle d'un polymère résultant de la polymérisation de la fonction éthyne

(dans la région $1800\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) n'a été observé. Ainsi, l'absence de bande de vibration $\text{C}\equiv\text{C}$ pourrait ici être attribuée à la faible intensité du pic et/ou à une interaction possible avec le carbone KB comme par exemple une délocalisation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ vers ce dernier. On note néanmoins que pour tous les échantillons de KB greffés, la bande de vibration des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des noyaux aromatiques apparaît à 1590 cm^{-1} . Dans le cas de CF-N_3 (non montré), les bandes $\nu(\text{N}_3)$ ainsi que $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ ont été détectées à 2115 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} respectivement.

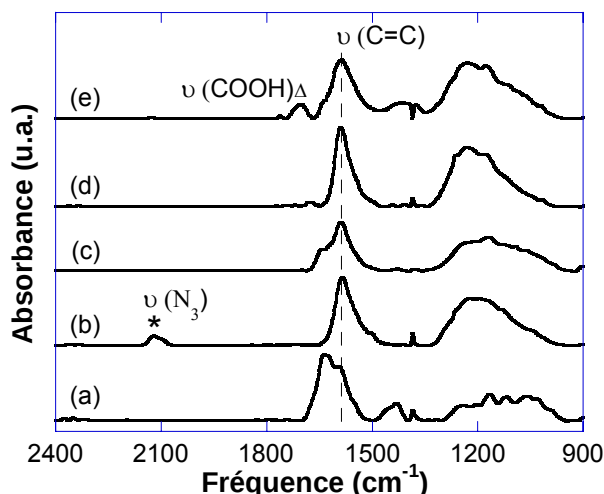


Figure III-6 : Spectres FTIR de (a) KB initial, (b) KB-N_3 , (c) KB-NH_3^+ , (d) $\text{KB-C}\equiv\text{C}$ et (e) KB-COO^- .

Groupements	Fréquence ν (cm^{-1})
$(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	~ 1700
NH_2	$3600\text{--}3200$
$\text{C}=\text{C}$	1590
N_3	2115
$\text{C}\equiv\text{CH}$	~ 2100
N_2^+	$2300\text{--}2150$

Tableau III-2 : Fréquence de vibration des groupements moléculaires d'intérêt.

Les bandes de vibrations associées aux groupements NH et $\text{C}\equiv\text{CH}$ n'ayant pas été détectées dans le cas des mono-greffages, aucun des greffages mixtes ($\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+$, $\text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ et $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+$) n'a pu être mis en évidence par FTIR. On note cependant, bien que non relatif à cette étude, qu'un greffage mixte de KB par le phenylacetic acide diazonium tétrafluoroborate (fonction COOH) et par le PNBDiaz (qui présente un groupement NO_2 facilement détectable, chapitre 2) a été réalisé et validé par FTIR.

III.4.2.2.2 Analyses XPS

Les énergies de liaisons caractéristiques des groupements moléculaires d'intérêt sont reportées dans le Tableau III-3. La Figure III-7 présente les spectres XPS de cœur N1s de KB initial, KB-N₃ et KB-N₃-NH₃⁺. On note que la présence d'azote n'est pas observée pour KB initial. Dans le cas de KB-N₃ et KB-N₃-NH₃⁺, le groupement azido est détecté à 400,7 eV et 404 eV avec un ratio atomique 1:2 respectivement^{32,33,39}. Le pic observé à 399,7 eV est attribué aux ponts azo provenant de la formation de multicouches^{38,40,41,42,43}. Pour KB-N₃-NH₃⁺, un pic additionnel est détecté à ~400 eV et attribué aux groupements NH₂. En effet, l'attribution de ce dernier pic à des groupements NH₃⁺ est peu probable puisqu'aucun contre-ion Cl⁻ n'est détecté sur le spectre large (Cl 2p vers 200 eV ou Cl 2s vers 270 eV, non montré). Un pic supplémentaire apparaît également à ~406 eV pour les deux échantillons greffés et peut être associé aux groupements nitrite provenant de NaNO₂ (en accord avec la présence d'un pic Na 1s sur le spectre large, à approx. 1070 eV, non montré), résultant de la formation *in situ* des sels de diazoniums, et qui resteraient fortement physisorbés malgré les lavages aux ultrasons. De plus, pour KB-N₃ et KB-N₃-NH₃⁺, aucun pic des groupements diazonium N₂⁺ (402-405 eV⁴⁴) n'est observé, en accord avec les résultats FTIR. Ceci est également confirmé par l'absence de chlore, associé au contre-ion Cl⁻ des molécules de diazoniums, sur le spectre large. Ainsi, en rappelant l'utilisation de lavages aux ultrasons, les résultats FTIR et XPS sont en accord avec le greffage covalent de AA et PhDiA à la surface de KB.

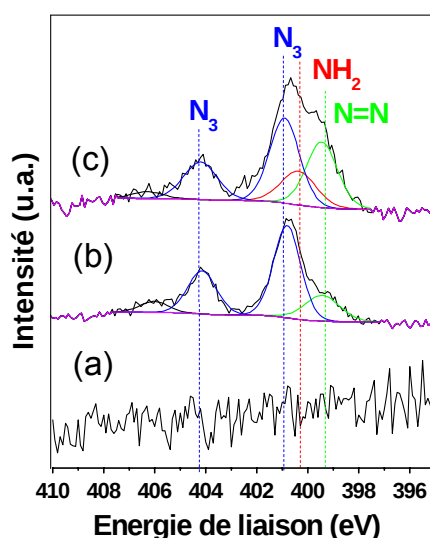


Figure III-7 : Spectre XPS de cœur N1s de (a) KB initial, (b) KB-N₃, (c) KB-N₃-NH₃⁺.

Groupements	Energie de liaison (eV)
NH ₂	~400
N ₃	401 (2/3) 404 (1/3)
N=N (pont azo)	399-400
N ₂ ⁺	402-405

Tableau III-3 : Energie de liaison des groupements moléculaires d'intérêt.

Le succès des greffages de CF-N₃ et CF-N₃-NH₃⁺ a été mis en évidence par XPS (non montré) de façon strictement analogue. Dans les cas des carbones greffés par EA et PhAcA, comportant respectivement les groupements C≡C et COOH, la seule indication du greffage est l'existence de ponts azo à ~400 eV sur les spectres XPS de cœur N1s ainsi que l'absence de groupements diazonium N₂⁺ et Cl⁻ sur les spectres larges.

III.4.3 Stabilité des greffons vis-à-vis des conditions de la réaction de couplage de Huisgen

La stabilité des greffons de AA vis-à-vis des conditions (immersion dans l'eau ultra pure à pH 3 pendant 4h) qui ont été utilisées lors de l'étape 2 (réaction de couplage de Huisgen) a été évaluée par spectroscopie FTIR et UV. L'utilisation d'échantillons de masse constante ($\pm 3\%$, annexe) a permis le suivi quantitatif d'un éventuel « taux de dégreffage » par FTIR, tandis que la signature caractéristique du noyau aromatique des molécules a permis d'en suivre la concentration en solution par UV. Les échantillons de KB-N₃, KB-N₃-NH₃⁺, CF-N₃ et CF-N₃-NH₃⁺ ne présentent aucune diminution du pic associé au groupement azido en FTIR, et ce après 4h et 24h d'agitation dans l'eau ultra pure à pH 3. D'après la spectroscopie UV, les « taux de dégreffage » mesurés sont de l'ordre de 1,5% pour les échantillons de KB, tandis que pour les échantillons de CF aucun « dégreffage » n'est mesuré. Ce résultat pourrait être expliqué par un éventuel piégeage (physisorption) de molécules dans la microporosité importante du KB (~75%), contrairement au CF (~0%). Il apparaît ainsi que les échantillons greffés par la chimie covalente des diazoniums sont stables dans les conditions de la réaction de Huisgen. Il est ainsi considéré que l'échantillon KB-EA-COO⁻ est également stable dans ces conditions.

III.4.4 Etude de la charge de surface au plan hydrodynamique par mesure du potentiel zêta

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern). Une solution de KCl 10^{-3} M (sel de fond) dans l'eau ultra pure a été utilisée. Le pH a été ajusté par ajout de HCl ou de NaOH. Chaque valeur de potentiel zêta correspond à une moyenne de trois mesures successives dont l'écart type est inférieur à 3 mV.

Les résultats reportés sur la Figure III-8 montrent que, dans le cas du KB initial, le potentiel zêta est positif dans un large domaine de pH. Pour KB- $N_3-NH_3^+$, un potentiel zêta supérieur à celui du KB initial en dessous de pH 8 était normalement attendu. En effet, à ce pH, les groupements NH_2 à la surface du KB devraient être protonés sous forme de groupements NH_3^+ , et ce d'autant plus que le pH diminue. Cependant, le potentiel zêta de KB- $N_3-NH_3^+$ (Figure III-8-b) est toujours inférieur à celui de KB initial sur toute la gamme de pH étudiée. Ce résultat reste pour l'instant inexpliqué. Dans le cas de KB- $C\equiv C-COO^-$, Figure III-8-c, la présence de groupements COO^- à la surface du KB permet d'abaisser le potentiel zêta. Des valeurs négatives sont ainsi mesurées jusqu'à pH 3, à partir duquel les groupements COO^- se protonent en $COOH$. Au regard de ces résultats, le pH = 3,5 apparaît cependant intéressant afin de permettre le rapprochement de KB- $N_3-NH_3^+$ ($\sim +15$ mV) et KB- $C\equiv C-COO^-$ (~ -15 mV) avant la formation de JM par couplage de N_3 et $C\equiv C$. Dans le cas de CF- $N_3-NH_3^+$, Figure III-8-d, le potentiel zêta est négatif sur une large gamme de pH (3 à 8), comme précédemment pour KB- $N_3-NH_3^+$. Là encore, les mêmes explications peuvent être apportées. La réaction de pontage moléculaire entre CF- $N_3-NH_3^+$ et KB- $C\equiv C-COO^-$ a cependant été réalisée à pH = 3,1 pour lequel les potentiels zêta de CF- $N_3-NH_3^+$ et de KB- $C\equiv C-COO^-$ sont de $\sim +2$ mV et ~ -5 mV respectivement.

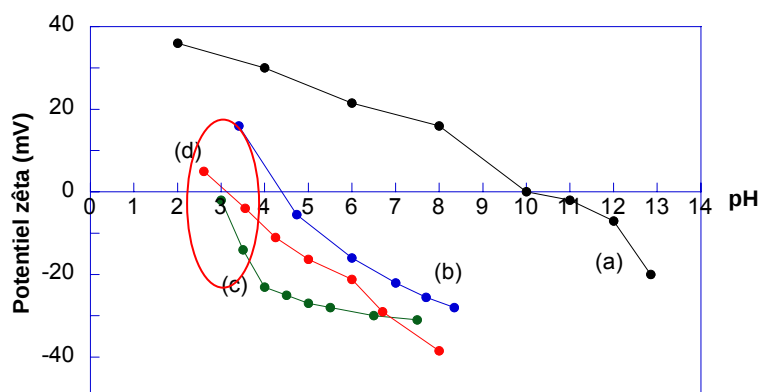


Figure III-8 : Courbes du potentiel zêta en fonction du pH de (a) KB initial, (b) KB- $N_3-NH_3^+$, (c) KB- $C\equiv C-COO^-$ et (d) CF- $N_3-NH_3^+$.

III.4.5 Etape 2, pontage moléculaire

Avant de réaliser l'étape de pontage entre les matériaux greffés, la réaction de Huisgen a été validée dans les conditions de pH défini par l'étude du potentiel zêta et ce entre les molécules AA et EA puis entre les matériaux greffés et la molécule complémentaire. La réaction a ensuite été effectuée entre grains/clusters de carbones greffés, à savoir entre $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+$ et $\text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ ainsi qu'entre $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+$ et $\text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ comme représenté sur Figure III-9.

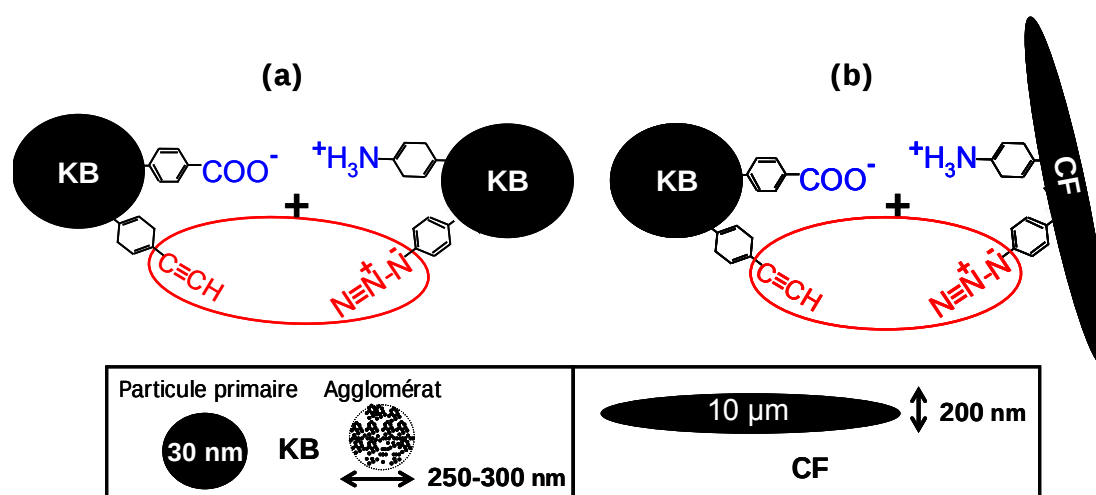


Figure III-9 : Schéma des couples de matériaux retenus pour le pontage moléculaire carbone – carbone. (a) $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ et (b) $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$.

III.4.5.1 Partie expérimentale

III.4.5.1.1 Réaction de Huisgen entre les deux molécules AA et EA

Des quantités équimolaires de AA et EA ont été dissoutes dans de l'eau ultra pure puis le pH a été ajusté à 3. Une solution équimolaire de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et d'acide ascorbique, correspondant à dix fois la quantité de AA (ou EA), a ensuite été ajoutée. Dès 5 min, la formation d'un précipité est observée. Après 1 h de réaction, ce dernier est filtré, lavé 3 fois par agitation pendant 5 min avec de l'eau ultra pure et séché à 60°C pendant 24h.

III.4.5.1.2 Réaction de Huisgen entre carbones greffés et la molécule complémentaire

Deux suspensions dans l'eau dont le pH a été ajusté à 3, l'une de KB-N₃ et une autre de CF-N₃ ont été homogénéisées par agitation pendant 1 h. Une quantité de EA (30L), correspondant à dix fois la quantité de AA introduite lors du greffage de KB ou CF, a été ajoutée. Une quantité de CuSO₄.5H₂O et d'acide ascorbique, dix fois supérieures à celle de EA, a ensuite été introduite. Après 4 h de réaction, les suspensions de carbone ont été filtrées et les échantillons obtenus ont été lavés 3 fois par agitation pendant 5 min avec de l'eau ultra pure et séchés à 60°C pendant 24h. Des échantillons témoins ont également été préparés selon le même protocole mais sans ajout de Cu/AscAc.

III.4.5.1.3 Formation de jonctions moléculaires par la réaction de Huisgen

Les suspensions de deux carbones dans l'eau, KB-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ (50/50 en masse) et CF-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ (90/10 en masse), ont été homogénéisées aux ultrasons pendant 15 min puis par agitation pendant 1 h. On note que le pH de ces suspensions a été initialement ajusté à 3,5 et 3,1 respectivement, en accord avec les résultats obtenus par mesure du potentiel zêta et ce afin de favoriser un rapprochement des grains portant les groupements COO⁻ de ceux portant les fonctions NH₃⁺ par 'collage électrostatique'. Les réactions de Huisgen ont été déclenchées par ajout d'une solution de CuSO₄.5H₂O et d'acide ascorbique (Cu/AscAc) en excès de dix par rapport à la quantité de molécules initiales). Après 4 h de réaction, les échantillons obtenus ont été lavés 3 fois par agitation pendant 5 min avec de l'eau ultra pure et séchés à 60°C pendant 24h. Un échantillon témoin a également été préparé selon le même protocole mais sans ajout de Cu/AscAc.

III.4.5.2 Caractérisations physiques des réactions de couplage moléculaire

III.4.5.2.1 Analyses infrarouges

III.4.5.2.1.1 Réaction de Huisgen entre les deux molécules AA et EA

La Figure III-10 présente les spectres FTIR relatifs au mélange équimolaire des

molécules initiales AA-EA ainsi qu'au précipité obtenu après réaction en présence de Cu(I). Dans ce dernier cas, les bandes de vibration caractéristiques des fonctions azido et éthyne à $\sim 2115\text{ cm}^{-1}$ ont presque totalement disparu. On note que la formation d'un cycle triazole^{28,29} par réaction des groupements azido et éthyne a également été confirmée par RMN ^1H (non montré). La réaction de Huisgen est ainsi validée dans les conditions de solvant et de pH définies. On remarque que la réaction n'est pas totale ($\sim 90\%$) après 4h et qu'une étude cinétique permettrait de déterminer le temps minimum requis pour compléter la réaction.

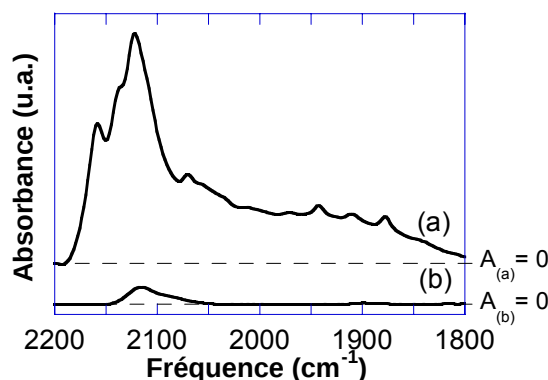


Figure III-10 : Spectres FTIR (a) du mélange équimolaire AA-EA et (b) du produit obtenu par réaction de Huisgen.

III.4.5.2.1.2 Réaction de Huisgen entre KB- N_3 et EA

Les spectres FTIR de KB- N_3 + EA témoin (sans ajout de Cu(I)) et après réaction de Huisgen en présence de Cu(I) sont présentés sur la Figure III-11. Comme attendu pour KB- N_3 + EA témoin, la bande de vibration attribuée à la fonction azido à 2115 cm^{-1} est identique à celle de l'échantillon après greffage (Figure III-6-b). Dans le cas de KB- N_3 + EA après réaction, une diminution de la bande de vibration attribuée à la fonction azido à 2115 cm^{-1} est détectée, démontrant que la réaction de Huisgen a eu lieu. Il reste cependant $\sim 30\%$ de groupements azido qui n'ont pas réagi. Ceci pourrait être expliqué par la grande microporosité du KB ($\sim 75\%$), dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 5 nm. En effet, ces micropores pourraient contenir des fonctions N_3 difficilement accessibles, en accord avec le greffage de sels de diazonium dans la microporosité des carbones et l'obstruction de cette dernière⁴⁵.

On note que la réaction de Huisgen a aussi été validée par FTIR entre CF- N_3 et EA avec une diminution de 100% de la bande de vibration attribuée aux groupements azido.

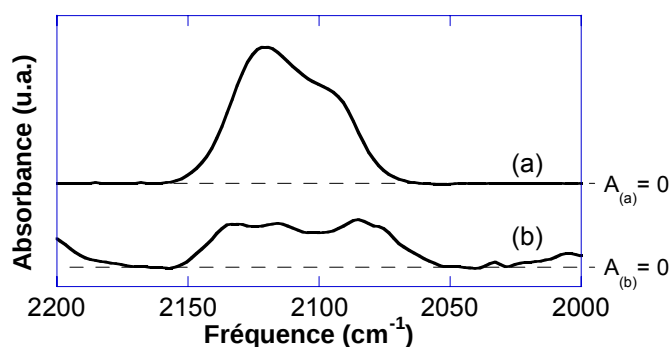


Figure III-11 : Spectres FTIR de KB-N₃ + EA (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen.

III.4.5.2.1.3 Formation de jonctions moléculaires entre KB-N₃-NH₃⁺ et KB-C≡C-COO⁻ ainsi qu'entre CF-N₃-NH₃⁺ et KB-C≡C-COO⁻

La Figure III-12-A présente les spectres FTIR de KB-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ témoin (sans ajout de Cu(I)) et après réaction de Huisgen en présence de Cu(I). Après réaction, une diminution de ~60 % de l'intensité du pic associé aux groupements azido (2115 cm⁻¹) est observée. Ainsi, il semble que la formation de JM entre grains de KB soit partiellement effective.

Dans le cas de la réaction entre FC-N₃-NH₃⁺ et KB-C≡C-COO⁻ en présence de Cu(I) (Figure III-12-B-b), le signal relatif aux groupements azido (2115 cm⁻¹) a complètement disparu comparé au témoin préparé sans Cu(I) (Figure III-12-B-a). Ainsi, la réaction semble totale, ce qui pourrait être expliqué là encore, par la porosité nulle de CF et un excès de groupements C≡C disponibles à la surface de KB, permettant ainsi à toutes les fonctions N₃ de réagir avec les groupements C≡C greffés à la surface des nanograins de KB.

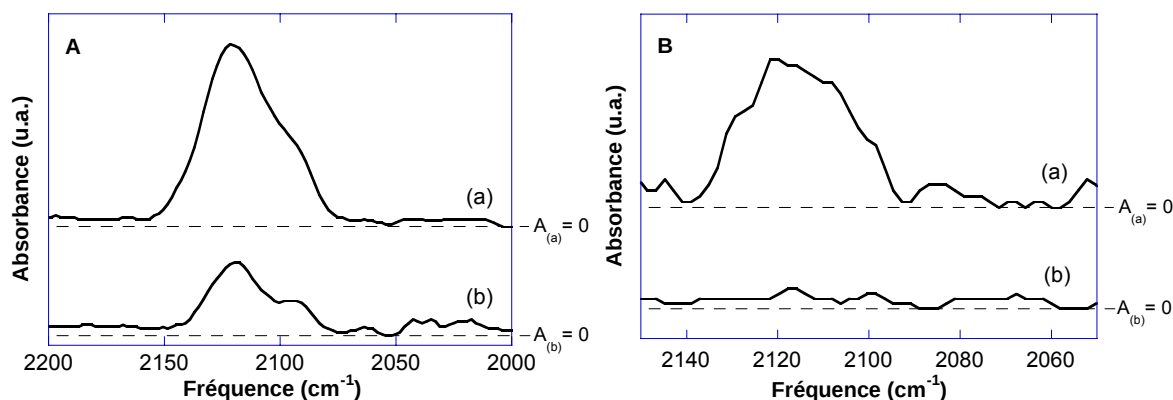


Figure III-12 : Spectres FTIR de (A) KB-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen ; (B) CF-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen.

III.4.5.2.2 Analyses XPS

III.4.5.2.2.1 Réaction de Huisgen entre CF-N₃ et EA

La Figure III-13 présente les spectres XPS de cœur N1s de CF-N₃ + EA témoin et après réaction de Huisgen. Dans ce dernier cas (Figure III-13-b), les pics caractéristiques de la fonction azido à approx. 401 et 404 eV ont entièrement disparu. Parallèlement, l'intensité du pic à 399,5 eV a augmenté d'une quantité égale (à 8 % près) à celle des groupements N₃ qui ont disparu. Ce résultat, en accord avec les résultats FTIR, confirme la formation de ponts triazole^{32,33} qui résulte de la réaction de couplage entre l'amine EA et CF-N₃. On note alors qu'il n'est pas possible de différencier les pics attribuables aux groupements azo et triazole.

Des résultats similaires ont été obtenus entre KB-N₃ et EA. Dans ce cas cependant, les analyses semi-quantitatives XPS montrent que la réaction n'est pas totale puisque seul ~65 % des fonctions azido ont réagi, en accord avec les résultats FTIR (70 %).

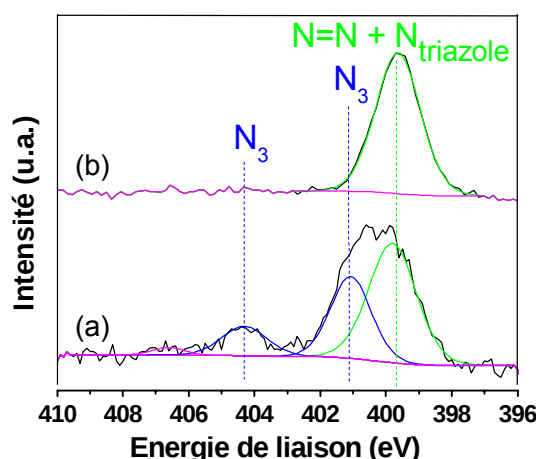


Figure III-13 : Spectres XPS de cœur N1s de CF-N₃ + EA (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen.

III.4.5.2.2.2 Formation de jonctions moléculaires entre KB-N₃-NH₃⁺ et KB-C≡C-COO⁻ ainsi qu'entre CF-N₃-NH₃⁺ et KB-C≡C-COO⁻

La Figure III-14-A présente les spectres XPS de cœur N1s de KB-N₃-NH₃⁺ + KB-C≡C-COO⁻ témoin et après réaction de Huisgen. Après réaction (Figure III-14-A-b), une diminution des pics attribués à la fonction azido (approx. 401 et 404 eV) est observée. Simultanément, une augmentation du pic à 399,5 eV a lieu, en accord avec la formation de ponts triazole^{32,33}. Ainsi, la réaction de Huisgen est effective à hauteur de 45 %. Ce résultat est

donc en accord avec celui observé par FTIR (55 %), si l'on considère les erreurs de quantification de ces deux spectroscopies (annexe). Dans le cas de $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ après réaction de Huisgen (Figure III-14-B-b), des résultats semblables sont obtenus à ceci près que la diminution de N_3 semble totale, en accord avec les résultats FTIR. On note également que pour les deux témoins, un pic supplémentaire qui disparaît après déclenchement de la réaction, est détecté à ~ 406 eV. Ce dernier est attribué aux groupements nitrite (NaNO_2), en accord avec les analyses XPS des échantillons greffés (Figure III-7-b).

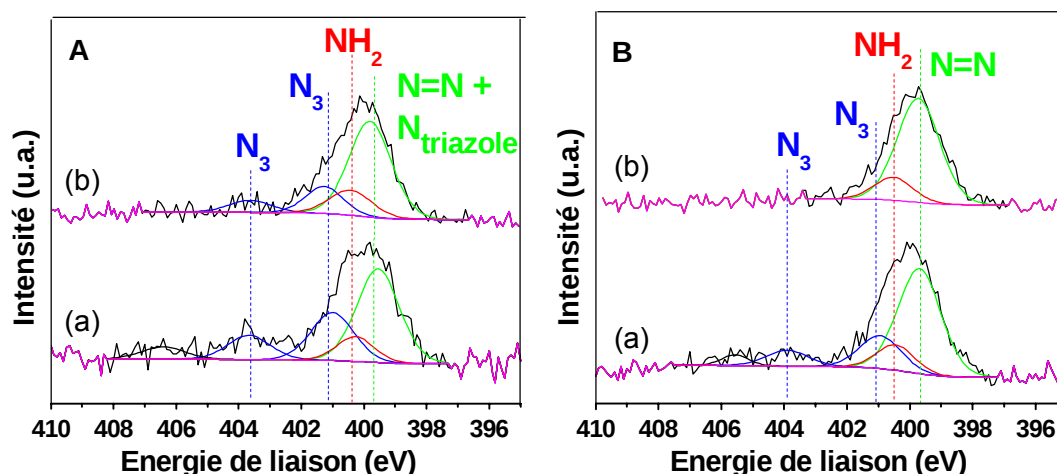


Figure III-14 : Spectres XPS de (A) $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen ; (B) $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ (a) témoin et (b) après réaction de Huisgen.

Les degrés d'avancement de la réaction de Huisgen en présence de Cu(I), estimés par FTIR et XPS, sont rassemblés dans le Tableau III-4.

	AA + EA	KB- N_3 + EA / CF- N_3 + EA	KB- $\text{N}_3\text{-NH}_3^+ +$ KB- $\text{C}\equiv\text{C-COO}^-$	FC- $\text{N}_3\text{-NH}_3^+ +$ KB- $\text{C}\equiv\text{C-COO}^-$
Degrés d'avancement FTIR	$\sim 90 \%$	$\sim 70 \% / 100 \%$	$\sim 55 \%$	100 %
Degrés d'avancement XPS		$\sim 65 \% / 100 \%$	$\sim 45 \%$	100 %

Tableau III-4 : Degrés d'avancement des différentes réactions de Huisgen en présence de Cu(I), estimés par FTIR et XPS.

III.4.5.3 Caractérisation morphologique - microscopie électronique en transmission

Les images MET ont été réalisées sur un Hitachi H9000 NAR équipé d'une source d'électrons LaB₆ fonctionnant à 300 kV. Afin de comparer les échantillons après réaction de Huisgen à leur témoin, des masses identiques de poudres (± 5 %) ont été dispersées dans l'éthanol aux ultrasons pendant 15 secondes puis déposées sur une grille carbonée de type "holey" et finalement séchées à l'air pendant 10 min.

Les images de $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ témoin (Figure III-15-a et b) montrent de petits agglomérats ($0.5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$) de KB. Après réaction de Huisgen cependant (Figure III-15-c et d), des agglomérats étendus et extrêmement ouverts sont observés. En accord avec les résultats FTIR et XPS, ces derniers découlent de la formation de JM entre agglomérats primaires de $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+$ et $\text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ suite à la réaction de Huisgen.

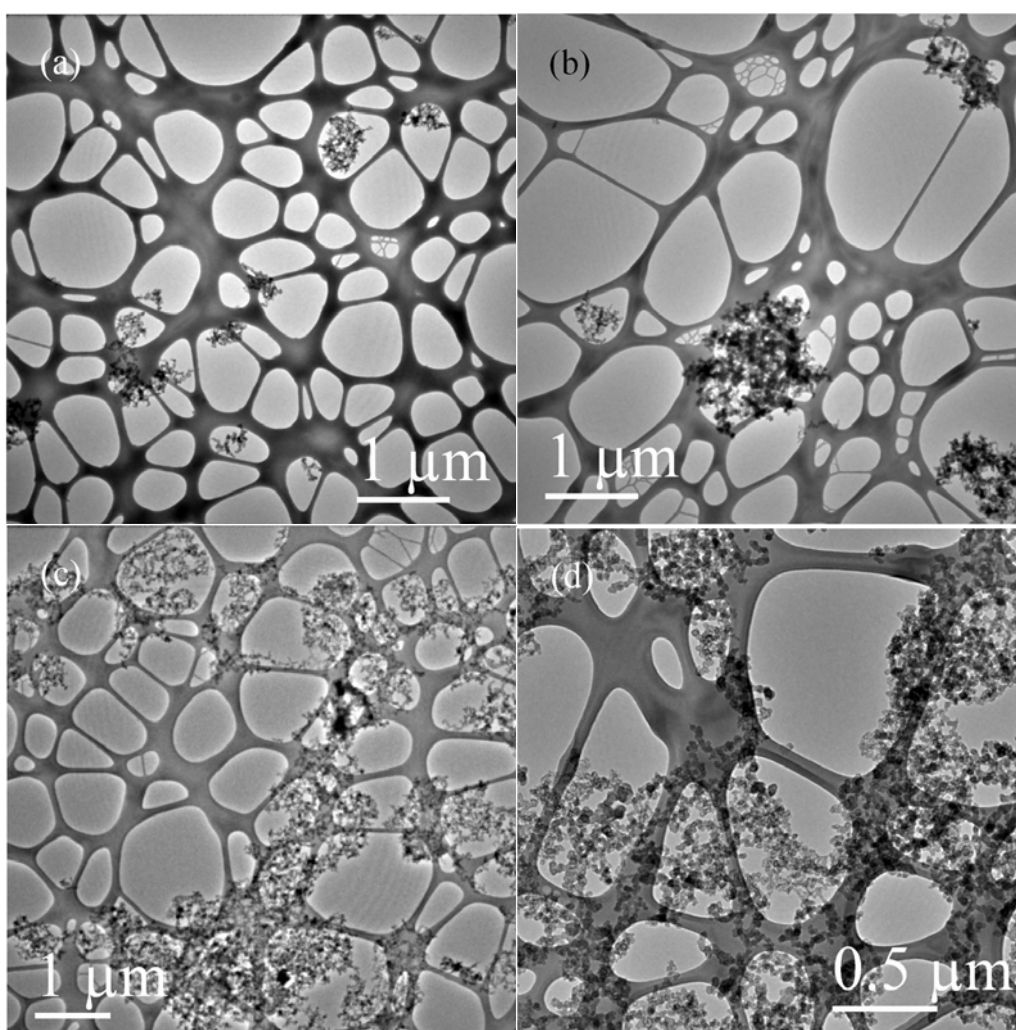


Figure III-15 : Images MET de $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ (a) et (b) témoin, (c) et (d) après réaction de Huisgen.

Dans le cas de $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ témoin (Figure III-16-a et b), la grande majorité des CF ressemblent à celles initiales (non montrées). En particulier, la présence de KB à la surface, ou même juxtaposé aux CF, n'est jamais détectée. De plus, une minorité des zones observées révèle la présence de KB sous forme de petits agglomérats primaires "bloqués" aux endroits où les CF s'enchevêtrent. Ainsi, la grande majorité des agglomérats de KB n'ont pas d'interaction avec CF tandis que la minorité restante ne semble présenter que de faibles interactions avec les CF, et ce par effet stérique. En revanche, après réaction de Huisgen (Figure III-16-c et d), la très grande majorité des zones d'observation sont caractérisées par la présence simultanée de KB et de CF. Plus précisément, des agglomérats primaires de KB décorent la surface des CF. Ces observations, associées aux résultats FTIR et XPS, confirment la formation de JM entre CF et KB.

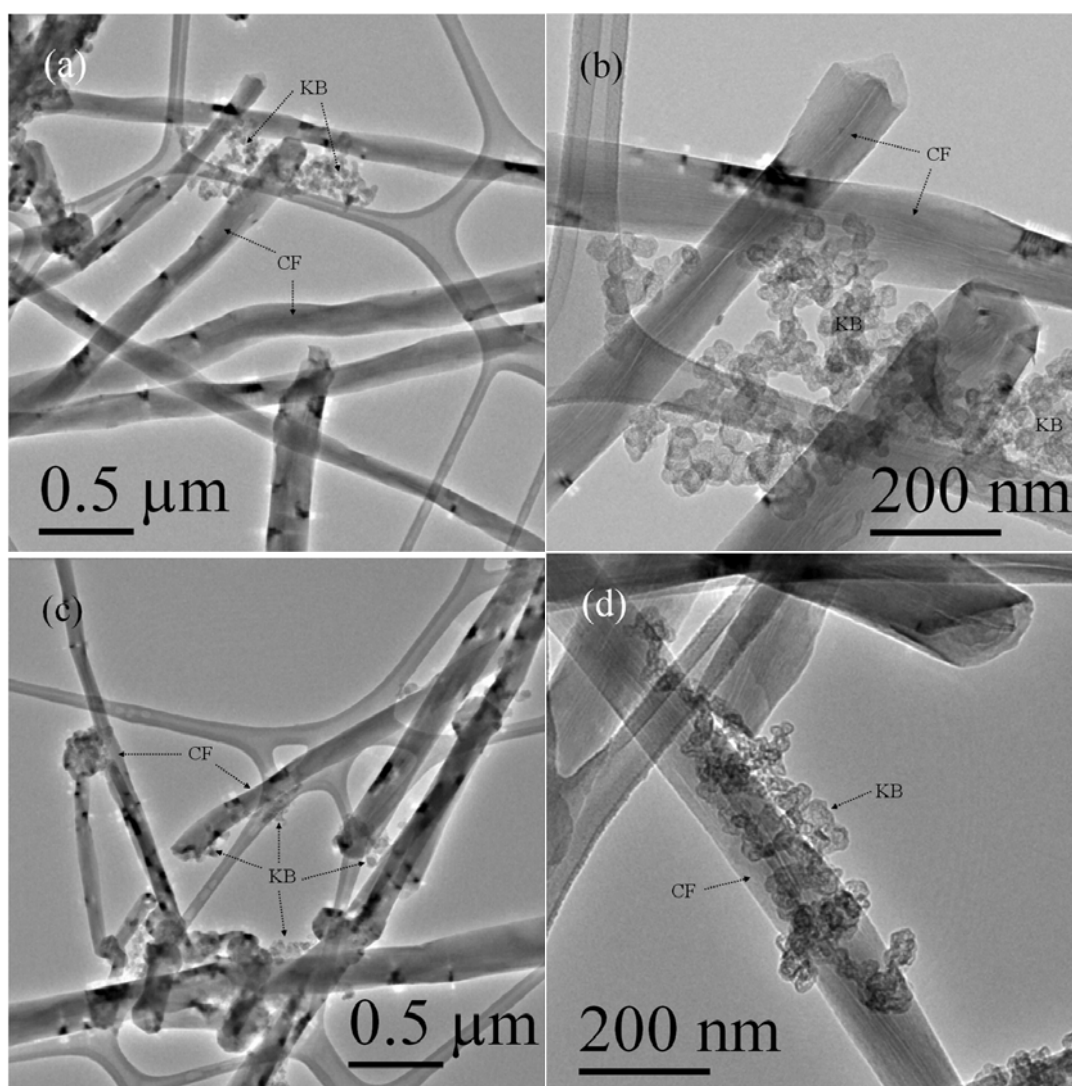


Figure III-16 : Images MET de $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ (a) et (b) témoin, (c) et (d) après réaction de Huisgen.

III.4.6 Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – carbone de type II

Les caractérisations physiques (FTIR et XPS) ont permis de valider la formation de JM par la réaction de couplage moléculaire de Huisgen, entre $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ et $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ avec un degré d'avancement de ~50 % et 100 % respectivement. Les analyses par MET ont alors permis d'observer les architectures spécifiques des objets formés.

III.5 Résultats du pontage moléculaire carbone – matériau actif de type II

Dans cette partie, la possibilité de former des JM de type II par la réaction de couplage de Huisgen a été évaluée entre particules de carbone et particule de matériau actif. La stratégie de greffage mixte permettant d'induire une étape préliminaire de "collage électrostatique" afin de favoriser par la suite la réaction de couplage de Huisgen a également été envisagée. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir un carbone et un matériau actif présentant des charges de surface opposées. En effet, comme précédemment dans le cas de KB et CF, l'obtention d'une charge de surface positive par greffage de PhDiA n'a jamais été observée. Dans le cas des oxydes de MA, le choix de carboxylates mais aussi de silanes, présentant une fonction terminale NH_2 , ont alors été évalués comme molécule de type A afin d'obtenir un potentiel zêta positif. Ce type de greffage est connu pour être beaucoup plus "couvrant" que les diazoniums puisqu'il conduit à des monocouches. Cependant, la mauvaise stabilité de l'ancrage a conduit au dégreffage systématique des molécules dans les conditions de couplage envisagées. Dès lors, la chimie des phosphonates, qui doit permettre un ancrage covalent plus pérenne, aurait été préférable mais n'a pas pu être réalisée, faute de molécules adéquates disponibles.

Parmi les différents essais de formation de JM réalisés, deux exemples sont présentés ici : en solution aqueuse de Cu(I), entre particules de carbone Csp ($S_{\text{BET}} = 66 \text{ m}^2/\text{g}$, taille des agglomérats primaires = 150-200 nm) et de TiO_2 (PC100 Millennium, 100 % anatase, $S_{\text{BET}} = 70 \text{ m}^2/\text{g}$ et taille des particules primaires 15-25 nm), et dans une solution de DMF de Cu(I), entre fibres de carbone CF et TiO_2 .

III.5.1 Présentation des molécules

Les deux sels de diazonium utilisés dans le cas de la formation de JM de type II entre carbone et matériau actif sont présentés dans le Tableau III-5.

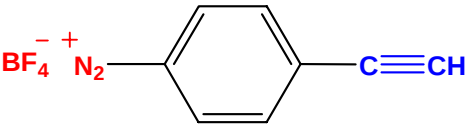
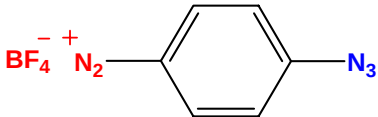
	Abréviation des molécules	Nomenclature des (M)atériaux greffés
 éthynylbenzène diazonium tétrafluoroborate	C≡CDiaz	M-C≡C
 azidobenzène diazonium tétrafluoroborate	N ₃ Diaz	M-N ₃

Tableau III-5 : Représentation des molécules utilisées pour les réactions de greffage/formation de JM de type II entre carbones et matériaux actifs.

III.5.2 Partie expérimentale – greffage des matériaux utilisés

Le greffage covalent des carbones a été réalisé par immersion de Csp ou CF avec le C≡CDiaz dissout dans de l'eau ultra pure (pH=5-6). Le ratio m/V était de 250 mg / 16 ml tandis que la quantité de C≡CDiaz et le temps de la réaction ont été fixés à 2L et 24h respectivement. Les réactions ont été conduites sous ultrasons dans le but d'obtenir une dispersion optimale des agglomérats primaires de carbone et ainsi de maximiser l'efficacité du greffage. Les échantillons, notés Csp-C≡C et CF-C≡C, ont été lavés 3 et 5 fois aux ultrasons avec 250 ml d'eau ultra pure et 250 ml d'éthanol respectivement.

Le TiO₂ n'étant pas réducteur, le greffage par la chimie des diazoniums n'est pas spontané. Dans ces conditions, une procédure originale a été mise en œuvre. Le TiO₂ a tout d'abord été réduit chimiquement par insertion de lithium. Pour cela, 1 g de TiO₂ a été dispersé

dans 50 ml d'hexane anhydre sous argon, puis une quantité de butyle lithium (à 1,6 M dans l'hexane) correspondant à la quantité de molécules de diazoniums introduite par la suite (3L) a été ajoutée goutte à goutte. Une coloration bleue est observée instantanément. Celle-ci est attribuée à la réduction de TiO_2 accompagné par l'insertion d'ion Li^+ dans la structure atomique. Le temps de la réaction a été fixé à 24h. L'échantillon noté Li_xTiO_2 a été lavé 3 fois avec 25 ml d'hexane anhydre puis séché sous vide 24h. 250 mg de Li_xTiO_2 ont ensuite été dispersés dans 10 ml d'acétonitrile anhydre sous argon, puis une quantité de N_3Diaz (3L), dissoute dans un minimum d'acétonitrile anhydre, a été ajoutée goutte à goutte. Un changement de couleur (bleu à marron) instantané est observé. Ce dernier est attribué à l'oxydation de Li_xTiO_2 résultant du greffage de N_3 à la surface de TiO_2 par réduction du sel de diazonium N_3Diaz . La réaction a été poursuivie pendant 24h. L'échantillon a ensuite été lavé 1 et 3 fois aux ultrasons durant 5 minutes avec 250 ml d'acétonitrile anhydre et 250 ml d'éthanol anhydre respectivement. On note que, dans ces conditions de lavage à l'air, le Li_xTiO_2 s'oxyde en TiO_2 (coloration blanche observée sur un échantillon témoin non greffé). L'échantillon greffé est alors noté $\text{TiO}_2\text{-N}_3$.

III.5.3 Caractérisations physiques des couches moléculaires greffées

Comme précédemment (partie III.4, greffage de KB), dans le cas de $\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}\equiv\text{C}$ et $\text{CF-C}\equiv\text{C}$, seule la présence de ponts azo détectés à ~ 400 eV sur les spectres XPS de cœur N1s (non montré) qui résultent du greffage de multicouches par la chimie des diazoniums, permet de valider le greffage de $\text{C}\equiv\text{C}$ à la surface des carbones.

Le spectre FTIR de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ (Figure III-17-b) montre les bandes $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$ à 1600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , tandis que la bande de vibration du groupement azido (N_3) apparaît à 2115 cm^{-1} ^{23,32,33,39}. De façon similaire, le groupement azido est détecté sur le spectre XPS de cœur N1s (non montré) à approx. 401 et 404 eV avec un ratio atomique 1:2 respectivement^{32,33,39}. Comme précédemment dans le cas des carbones, un pic additionnel est détecté à 399,5 eV et attribué aux ponts azo provenant de la formation de multicouches^{38,40-43}. De plus, aucune bande de vibration ni aucun pic attribuable aux groupements diazoniums N_2^+ ($2300\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ et 402-405 eV⁴⁴) n'a été mis en évidence sur les spectres FTIR et XPS respectivement, en accord avec le greffage covalent de N_3 à la surface de TiO_2 .

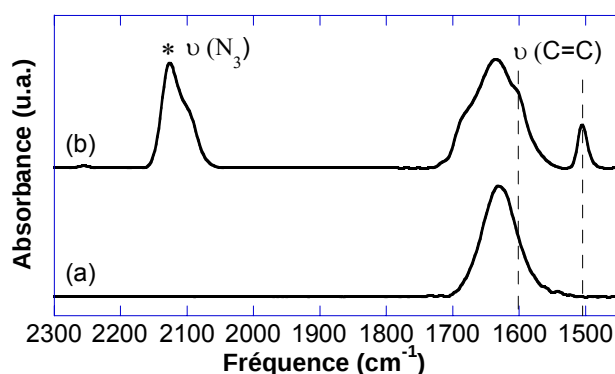


Figure III-17 : Spectres FTIR de (a) TiO_2 initial et (b) $\text{TiO}_2\text{-N}_3$.

III.5.4 Partie expérimentale – pontage moléculaire

Les couples de matériaux retenus pour le pontage moléculaire carbone – matériau actif, soit $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{Csp-C}\equiv\text{C}$ et $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$ sont représentés sur la Figure III-18.

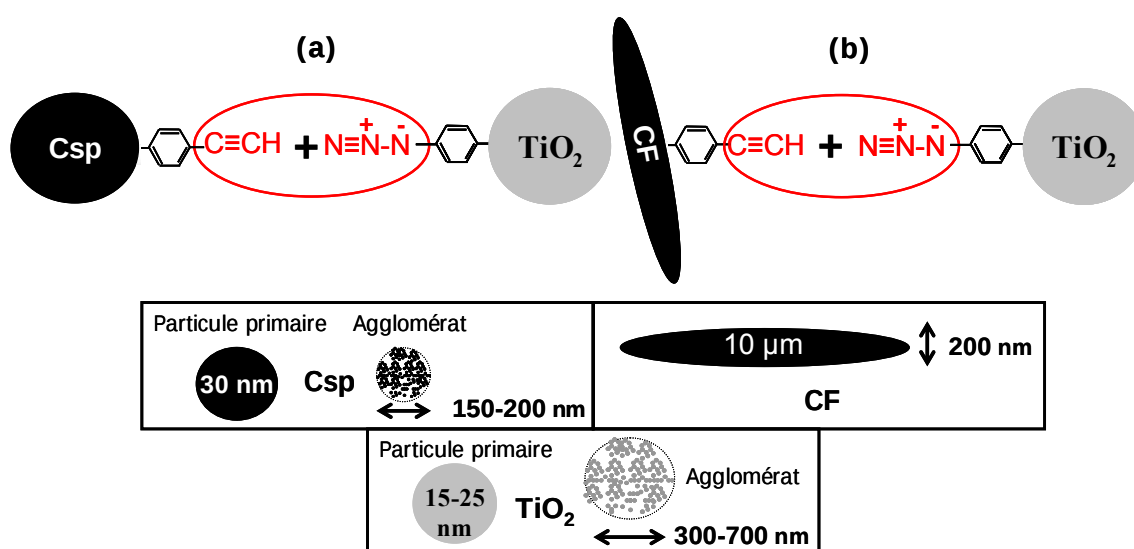


Figure III-18 : Schéma des couples de matériaux retenus pour le pontage moléculaire carbone – carbone. (a) $\text{KB-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$ et (b) $\text{CF-N}_3\text{-NH}_3^+ + \text{KB-C}\equiv\text{C-COO}^-$.

Pour $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{Csp-C}\equiv\text{C}$ (80/20 en masse), la suspension des deux matériaux a été homogénéisée aux ultrasons pendant 15 min puis par agitation pendant 1h. La réaction de Huisgen a été déclenchée par ajout d'une solution de Cu(I) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et acide ascorbique en excès de dix par rapport à la quantité de N_3Diaz introduite lors du greffage de Li_xTiO_2 , soit 30L). Le temps de la réaction a été fixé à 24h. L'échantillon obtenu a été lavé 3 fois par agitation pendant 5 min avec de l'eau ultra pure et séché à 60°C pendant 24h. Un échantillon témoin a également été préparé selon le même protocole mais sans ajout de Cu/AscAc.

Dans le cas de $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$ (80/20 en masse), une suspension des deux matériaux dans du DMF a été homogénéisée aux ultrasons pendant 15 min puis par agitation pendant 1h. Une solution de CuBr à une concentration correspondant à 30L a été ajoutée afin de déclencher la réaction de Huisgen. La réaction a duré 24h. L'échantillon obtenu a été lavé 3 et 2 fois par agitation pendant 5 min avec du DMF et de l'éthanol respectivement, puis séché à 60°C pendant 24h. Un échantillon témoin a également été préparé selon le même protocole mais sans ajout de CuBr.

III.5.5 Caractérisations physiques des réactions de couplage moléculaire

La Figure III-19 présente les spectres FTIR des échantillons témoins et après réaction de Huisgen en présence de Cu(I) de $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{Csp-C}\equiv\text{C}$ et $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$. Dans les deux cas, lorsque la réaction de couplage a été déclenchée, une diminution de 5-10 % de l'intensité du pic associé aux groupements azido à 2115 cm^{-1} est détectée. Bien que ces résultats indiquent la possibilité que la réaction de Huisgen ait fonctionné, les faibles degrés d'avancement observés ici ne permettent cependant pas de conclure de façon nette. En effet, il est rappelé que l'erreur de quantification des analyses FTIR est de ~5% (annexe). Autrement dit, les diminutions d'intensité observées pourraient être attribuables à l'erreur de mesure plutôt qu'à la réaction de Huisgen proprement dite. Des analyses XPS ont également été menées afin d'apporter plus de précision à ces résultats. Cependant, les intensités quasi nulles des pics attribués aux fonctions azido (dû à une trop faible concentration de surface, non montré), qui ont été obtenues, n'ont pas permis de conclure.

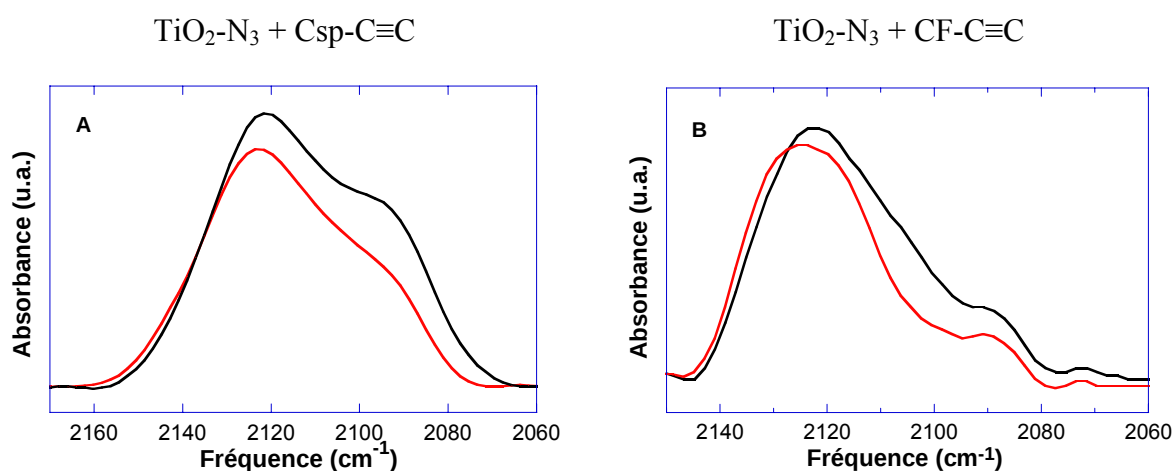


Figure III-19 : Spectres FTIR de (A) $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{Csp-C}\equiv\text{C}$ (noir) témoin et (rouge) après réaction de Huisgen ; (B) $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$ (noir) témoin et (rouge) après réaction de Huisgen.

III.5.6 Caractérisation morphologique - microscopie électronique à balayage / microscopie électronique en transmission

Les analyses MET ont été réalisées selon le même protocole décrit précédemment dans la partie III.4.5.3.

Les images de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ + Csp-C $\equiv$ C témoin (Figure III-20-a et b) montrent des mélanges homogènes constitués de particules primaires de TiO_2 et de Csp. De gros agglomérats de TiO_2 ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) sont également observés. Bien que la présence de grains de Csp au sein de ces derniers soit envisageable, celle-ci reste peu probable puisqu'aucune particule de Csp n'est visible en périphérie des agglomérats. On note que des analyses EDX permettraient de préciser ce point. Dans le cas de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ + Csp-C $\equiv$ C après réaction de Huisgen (Figure III-20-c et d), les mêmes observations peuvent être faites et aucune différence n'est observée par rapport à l'échantillon témoin. Les analyses MET ne permettent alors pas de conclure quant à la formation de JM entre agglomérats primaires de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ et de Csp-C $\equiv$ C. Cependant la dispersion homogène des agglomérats primaires de TiO_2 et de Csp doit résulter d'une interaction autre qu'électrostatique, van der Waals par exemple puisque les charges de surface initiales étaient négatives (approx. -25 mV).

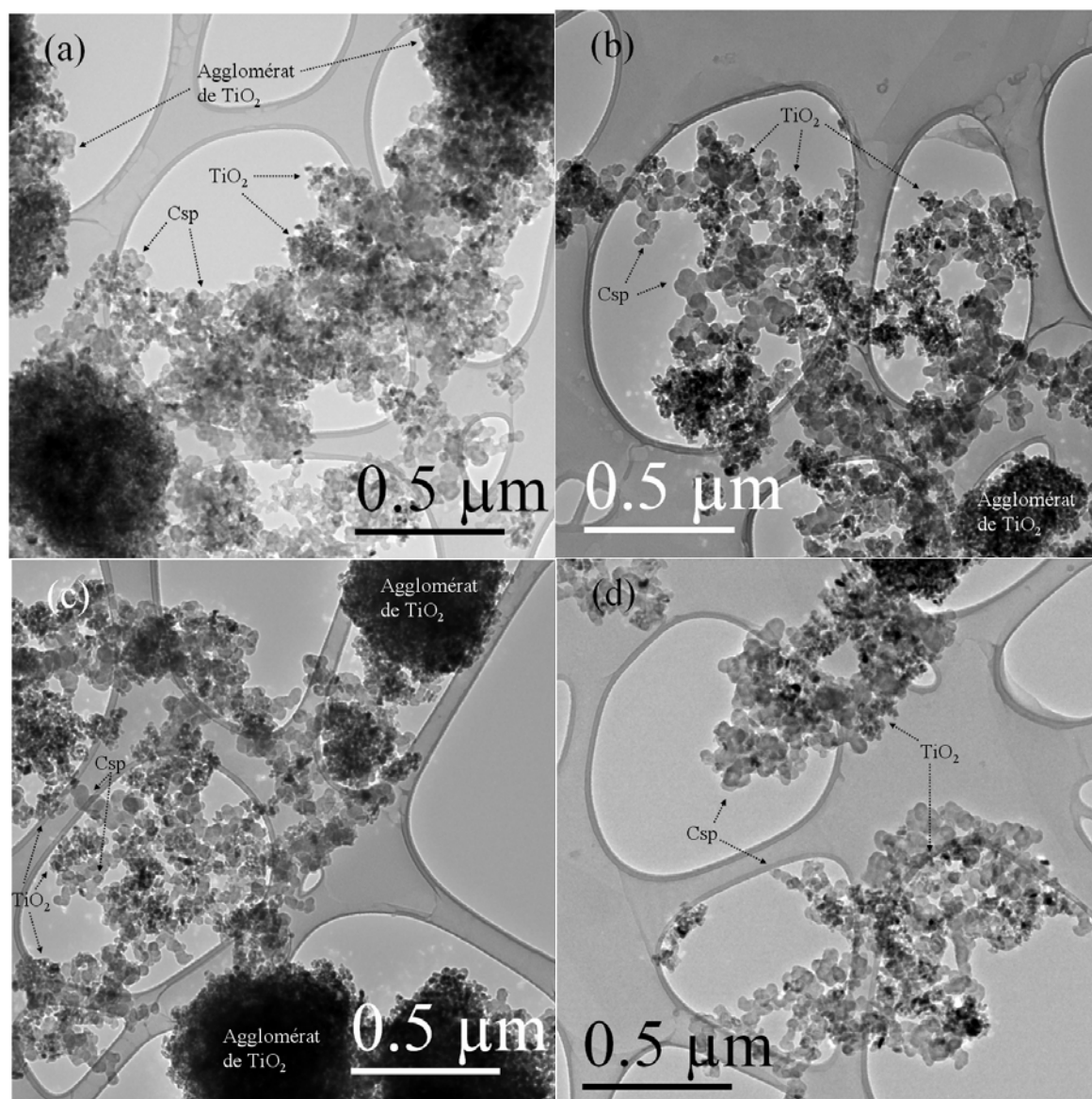


Figure III-20 : Images MET de $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{Csp-C}\equiv\text{C}$ (a et b) témoin et (c et d) après réaction de Huisgen.

Des résultats similaires ont été observés dans le cas de $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$ (Figure III-21). En effet, pour l'échantillon témoin (Figure III-21-a et b) et l'échantillon après réaction de Huisgen (Figure III-21-c et d), des particules primaires de TiO_2 décorent la surface des CF. Ce résultat indique cependant une interaction forte entre ces deux matériaux. Là encore, des interactions de type van der Waals pourrait expliquer ces observations étant donné que les charges de surface initiales étaient négatives (approx -25 mV). Ainsi, là encore, les analyses MET ne permettent aucune conclusion claire quant à la formation de JM entre agglomérats primaires de $\text{TiO}_2\text{-N}_3$ et fibre de carbone ($\text{CF-C}\equiv\text{C}$).

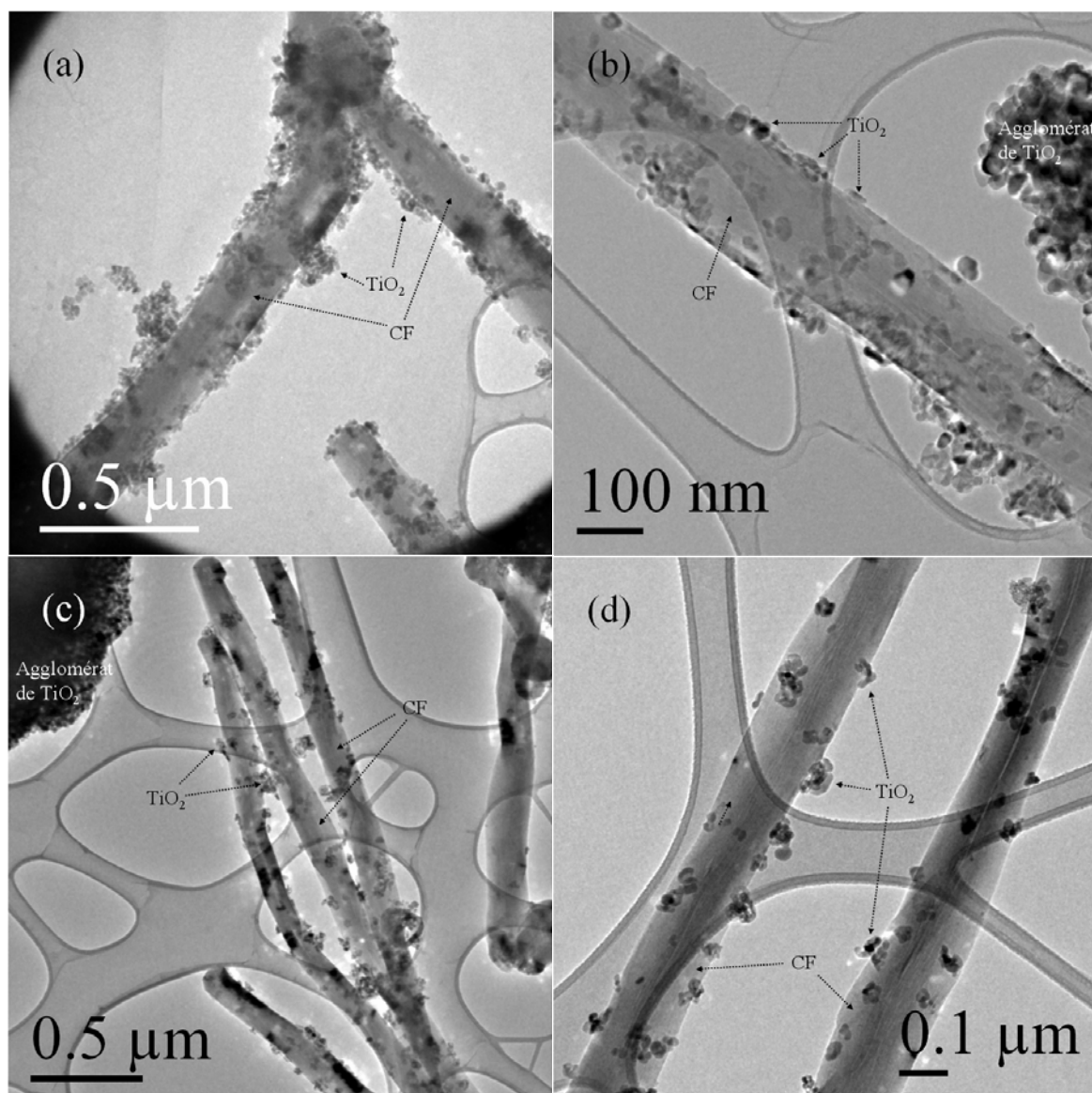


Figure III-21 : Images MET de $\text{TiO}_2\text{-N}_3 + \text{CF-C}\equiv\text{C}$ (a et b) témoin et (c et d) après réaction de Huisgen.

III.5.7 Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – matériau actif de type II

Dans les deux exemples présentés, que ce soit par les spectroscopies utilisées (FTIR et XPS) ou encore par l'imagerie MET, la formation de JM entre carbone et matériau actif n'a pas pu être mise en évidence de façon certaine. La détermination du degré d'avancement de la réaction de couplage, et donc sa validation, est limitée par l'erreur de quantification des spectroscopies utilisées. Les analyses MET n'ont également pas permis de conclure puisque une répartition relative similaire entre les matériaux à ponter ont été observées, que la réaction de couplage ait été déclenchée ou non. On note que de tels résultats ont également été obtenus entre le matériau actif LFPC et différents noirs de carbone, ou lorsque les deux molécules N_3

et $C\equiv C$ ont été interverties à la surface des matériaux à ponter ou encore lorsque les conditions de synthèse (solvant, temps, concentration en Cu(I), source de Cu(I), dispersion des matériaux) ont été modifiées. Dans tous les cas cependant, il a été noté que les agglomérats de particules primaires de MA étaient difficiles à disperser. Il apparaît clairement que l'idéal serait de travailler avec des suspensions de particules primaires de type colloïdal. Ce cas sera traité dans la prochaine partie de ce chapitre.

Un aspect positif se doit d'être souligner pour la poursuite de ces travaux : il s'agit de la forte affinité, observée par MET, entre les matériaux greffés à ponter puisque la proximité de ces derniers reste un prérequis majeur à la formation de JM. Ainsi, de telles interactions devraient favoriser la formation de JM. On note, comme évoqué précédemment, que la véritable association de nanoparticules de nature différente (AM et C) par un pont moléculaire, n'a pu être démontrée par les techniques non locales utilisées, en raison de sensibilité trop faible. En effet, ces réactions ne peuvent avoir lieu qu'en quelques points des deux surfaces. Une information plus locale serait alors essentielle pour valider la formation de JM. Dans ce sens, le marquage des particules à ponter avec des atomes lourds afin de les rendre plus « visibles », notamment en STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscope - High-Angle Annular Dark-Field), a été envisagé. La spectroscopie EELS sur des atomes bien caractérisés par cette technique (fluor par exemple), ont aussi été initiées. Ainsi, les réactions de formation de JM seraient conduites avec un mixte de deux types de particules de MA (ou de C, Figure III-22), celles attendues pour former des JM (Figure III-22-gauche), et des particules témoin qui ne le sont pas (Figure III-22-droite). En marquant différemment ces deux types de particules, il devrait être possible de caractériser leurs positions relatives avec le second constituant à ponter et par conséquent prouver la formation de JM. On note que les greffages de molécules marqueurs seules ont été réalisés via la chimie des diazoniums, validés par FTIR, XPS et qu'une première série d'analyse en mode EFTEM (dans le cadre de METSA, à Grenoble) a permis de mettre en évidence la présence de fluor à la surface de particule de TiO_2 .

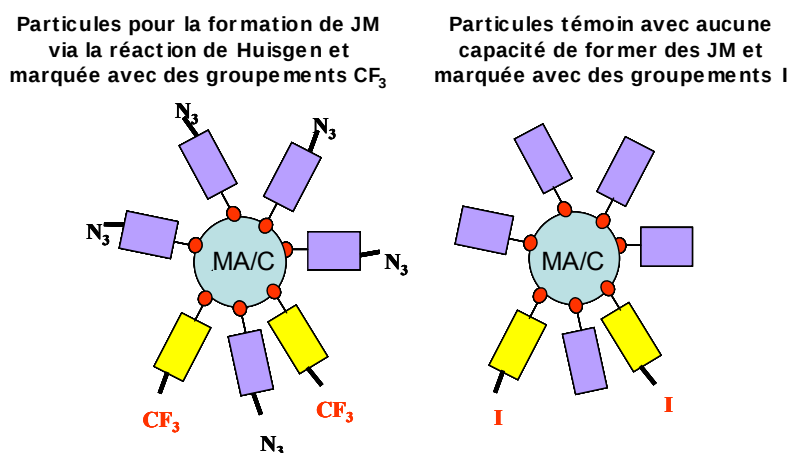


Figure III-22 : Schéma des deux types de particules bi-greffées, impliquées pour le marquage moléculaire et les techniques d'imageries.

III.6 Résultats des pontages moléculaires carbone – matériau actif de type I

III.6.1 Introduction

Afin de réaliser des JM de type I, une molécule modèle constituée d'une fonction pyrène et un groupement phosphonate (notée pyrPPO, Figure III-23) permettant le greffage successif d'un carbone et d'un oxyde respectivement, a été retenue. La synthèse et la caractérisation de cette molécule ont été réalisées par Audrey Bouvrée (IMN) et Philippe Blanchard du groupe de Jean Roncali (MOLTECH Anjou) dans le cadre du projet ANR CALICE. L'approche modèle envisagée (Figure III-24), consiste à immerger une électrode de nanotubes de carbone (VGCF-X, Showa Denko, $S_{BET} = 245 \text{ m}^2/\text{g}$, noté CFx) préalablement greffée, dans une suspension du MA. Il s'agit d'une suspension colloïdale de TiO_2 (notée TiO_2 -nano), constituée de particules primaires (5-10 nm) de TiO_2 anatase en suspension à 0,05 M dans un mélange de propylène carbonate (34 %) et de propylène glycol (66 %). On note que l'obtention de cette suspension a été développée dans le cadre de la thèse de A. Karpinski^{46,47} encadré par Mireille Richard et Luc Brohan (IMN), avec pour application les cellules photovoltaïques, et à fait l'objet d'un dépôt de brevet⁴⁸. Ainsi, la teneur en MA de l'électrode et les performances électrochimiques sont comparées à une électrode témoin non greffée.

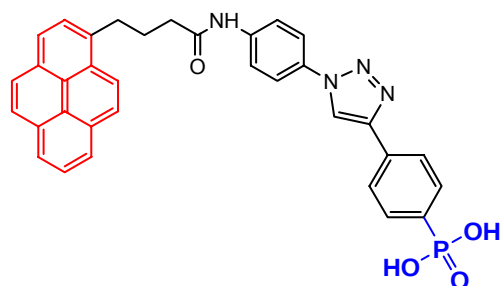


Figure III-23 : Représentation de la molécule (notée pyrPPO) utilisée pour les réalisations de JM de type I entre matériau actif et carbone.

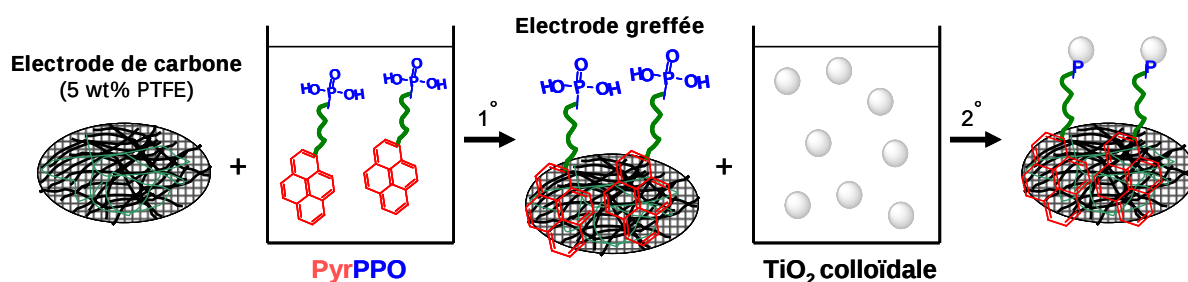


Figure III-24 : Schématisation de l'approche envisagée pour la réalisation de JM de type I.

III.6.2 Partie expérimentale – greffage

Des électrodes de ~ 1 mg, constituées de 95 wt% CFx et de 5 wt% PTFE (en masse), ont été préparées et pressées à 5 tonnes/cm² sur une grille d'inox. Ces électrodes ont été trempées dans 5 ml de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) contenant la molécule pyrPPO dissoute à une concentration correspondant à 4L. Après 5 jours de réaction, les électrodes ont été lavées 3 fois par immersion dans 5 ml d'éthanol durant 4h afin d'éliminer les espèces qui ne seraient pas greffées par π -stacking. Les électrodes, notées CFx-pyrPPO, ont ensuite été séchées sous vide pendant 24h. Des électrodes témoins (CFx-témoin) ont été préparées selon le même protocole mais sans la molécule pyrPPO.

III.6.3 Caractérisation des couches moléculaires greffées

La Figure III-25 présente les spectres FTIR de CFx-témoin, CFx-pyrPPO et pyrPPO. Dans le cas de CFx-pyrPPO (Figure III-25-b), de nombreux pics additionnels sont détectés et peuvent être attribués à la molécule pyrPPO, par comparaison avec CFx-témoin. Les groupements P-O et P=O de la fonction phosphonate sont détectés à 990 cm⁻¹, 930 cm⁻¹ et 1140 cm⁻¹ respectivement. Les deux pics qui apparaissent à 1660 cm⁻¹ et 1520 cm⁻¹ sont

attribués aux bandes de vibration des groupements C=O et N-H du pont amide. De plus, la signature de l'unité pyrène est observée entre 900 cm^{-1} et 650 cm^{-1} avec un léger décalage des bandes de vibration vers les hautes fréquences, ce qui suggère une interaction des molécules de pyrPPO avec le substrat CFx.

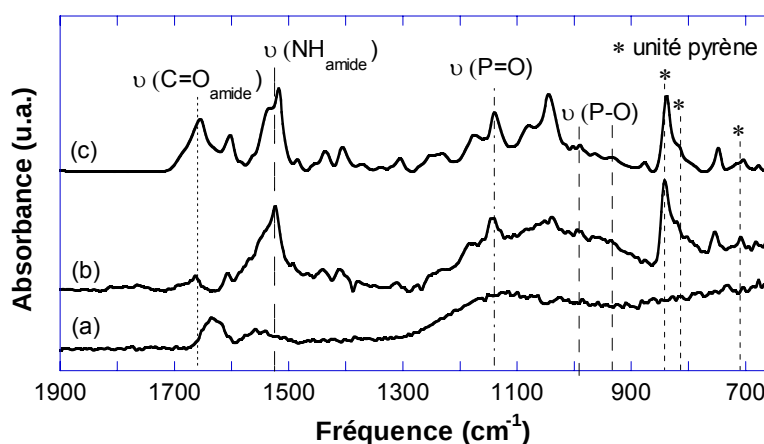


Figure III-25 : Spectres FTIR de (a) CFx-témoin, (b) CFx-pyrPPO et (c) pyrPPO.

Les spectres XPS de cœur N1s et P2p de CFx et CFx-pyrPPO sont présentés sur la Figure III-26. Dans le cas de CFx-pyrPPO (Figure III-26-A-b), les groupements amide et triazole sont détectés à approx. $401,5\text{ (0,13 \%)}\text{ eV}$ et $400\text{ eV (0,41 \%)}$ avec un ratio atomique de 0,32%, en accord avec celui attendu théoriquement pour pyrPPO (0,33 %). De plus, le spectre de cœur P2p montre un pic additionnel dans le cas de CFx-pyrPPO (Figure III-26-B-b), situé à $\sim 133\text{ eV}$, qui correspond à 0,15 % d'unité phosphonate, et donc à un ratio P/N de 0,28%, soit proche du ratio théorique pour pyrPPO (0,25 %). Ainsi, malgré les lavages des électrodes, les résultats FTIR et XPS sont en accord avec le greffage non covalent de pyrPPO à la surface de CFx.

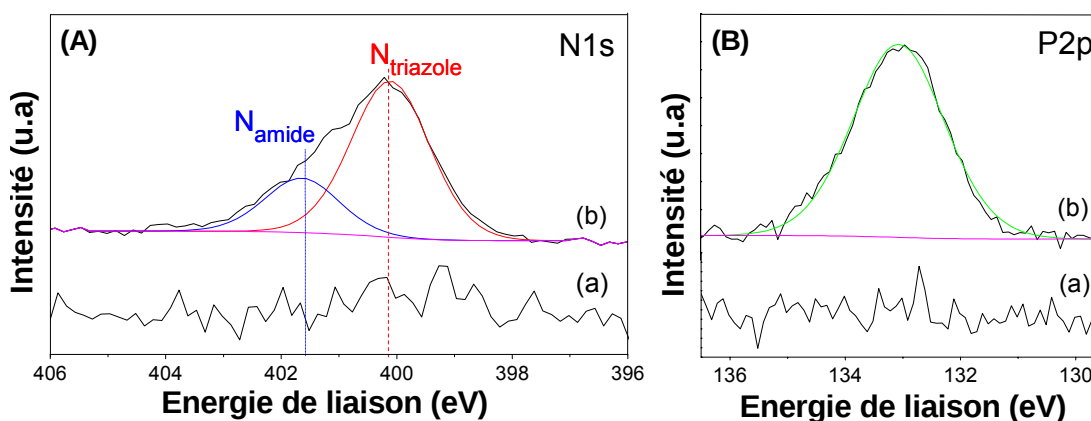


Figure III-26 : Spectres XPS de cœur N1s de (A) (a) CFx témoin et (b) CFx-pyrPPO et (B) spectres XPS de cœur P2p de (a) CFx témoin et (b) CFx-pyrPPO.

III.6.4 Partie expérimentale – pontage moléculaire

Les électrodes de CFx-pyrPPO obtenues précédemment (~1 mg) ont été trempées dans 5 ml de la suspension colloïdale de TiO₂-nano. Après 24h d'immersion, les électrodes ont été lavées 3 fois par immersion dans 5 ml de DMC pendant 4h afin d'éliminer les particules de TiO₂ qui ne seraient pas en interaction avec les CFx des électrodes. Les électrodes obtenues, notées CFx-pyrPPO-TiO₂, ont été séchées sous vide pendant 24h. Des électrodes témoins (CFx-TiO₂) ont également été préparées selon le même protocole à partir de CFx-témoin.

III.6.5 Caractérisation électrochimique

Les tests électrochimiques ont été évalués à 22°C et enregistrés à l'aide d'un potentiostat (VMP-Biologic SA, Claix, France) en mode voltammétrie cyclique (CV) et en cellule trois électrodes. La contre-électrode et l'électrode de référence étaient du lithium métallique. Les cyclages ont été réalisés dans l'électrolyte LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M, Novolyte) à 1 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s et 100 mV/s entre 1-3 V par rapport au couple Li⁺/Li⁰.

La Figure III-27-a présente les voltamogrammes obtenus à 1 mV/s pour les électrodes CFx-TiO₂ et CFx-pyrPPO-TiO₂. Dans les deux cas, la réponse électrochimique correspondant à l'insertion/désinsertion du Li dans TiO₂ est observée vers 1,65 V et 2,1 V en décharge et charge respectivement. L'ampleur de ces réactions est plus prononcée (~+60%) dans le cas de l'électrode témoin CFx-TiO₂. Ce résultat suggère qu'une quantité de TiO₂ plus importante ait été adsorbée à la surface de l'électrode non fonctionnalisée et ce malgré la présence de molécules pyrPPO a priori favorables au piégeage de nanograins de TiO₂. De plus, la polarisation définie comme la différence de potentiel entre le maximum du pic de réduction/insertion du TiO₂ et celui d'oxydation/désinsertion, est semblable pour les deux types d'électrode à 1 mV/s (Figure III-27-a). Ce résultat, que l'on retrouve aux vitesses de balayage plus élevées (non montré), suggère des cinétiques d'insertion/désinsertion similaires entre les électrodes témoin et fonctionnalisée. Les évolutions de capacité restituée par ces électrodes en fonction de la vitesse de cyclage sont en tout cas semblables (Figure III-27-b). Ces résultats indiquent donc que le pontage moléculaire entre les nano grains de TiO₂ et CFx n'a pas eu lieu dans nos conditions expérimentales. Il est en effet possible que la surface de ces nanograins ne soit pas accessible aux groupements PO₃H₂.

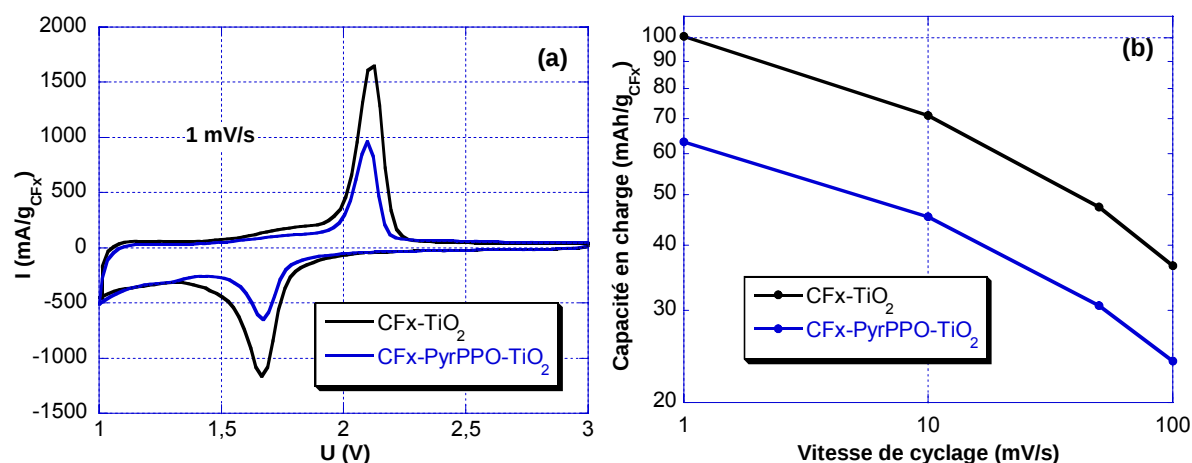


Figure III-27 : (a) Voltammétries cycliques obtenues à 1 mV/s pour CFx-TiO₂ et CFx-PyrPPO-TiO₂ et (b) Capacités en charge en fonction de la vitesse de cyclage pour CFx-TiO₂ et CFx-PyrPPO-TiO₂.

III.6.6 Conclusion sur le pontage moléculaire carbone – matériau actif de type I

On note tout d'abord que les spectroscopies FTIR et XPS ont été utilisées afin de caractériser le pontage moléculaire entre TiO₂ et CFx. Cependant, aucune modification des liaisons P=O et P-O, qui résulterait de la condensation des groupements phosphonates à la surface de TiO₂, n'a pu être mise en évidence par ces deux spectroscopies. Les tests électrochimiques ont montré que l'activité faradique associée à TiO₂ était plus importante pour les électrodes témoin que pour celles fonctionnalisées et ce malgré la présence de molécules pyrPPO *a priori* favorable au piégeage des nanograins de TiO₂. En somme, dans les conditions expérimentales actuelles, il apparaît que le pontage moléculaire entre CFx et ces nanograins de TiO₂ ne soit pas possible. Afin de mieux comprendre ce résultat, il serait intéressant d'étudier l'architecture des électrodes ainsi formées par imageries MEB/MET.

III.7 Conclusion

Après avoir rappelé quelques aspects fondamentaux relatifs au transport électronique dans les JM, les stratégies de réalisation de JM entre des matériaux d'électrodes mises en œuvre ont été présentées. Les résultats des essais menés entre particules de même nature (carbone) ont permis de valider la formation de JM par la réaction de couplage de Huisgen. Les spectroscopies FTIR et XPS ont permis d'en estimer le degré d'avancement tandis que les analyses MET ont mis en évidence les architectures spécifiques des objets obtenus.

La suite de ce chapitre s'est attachée à présenter les résultats acquis dans le cas de JM, entre constituants de natures opposées (MA et C). Dans ce cas, aucune formation de JM par la réaction de Huisgen n'a pu être validée de façon définitive puisque les quantifications menées s'inscrivaient dans la limite de détection des spectroscopies utilisées (FTIR et XPS). L'apport de l'imagerie MET n'a quant à elle pas permis d'aller plus loin dans la validation de la formation de JM puisqu'une forte affinité entre les matériaux à ponter a été observée, avec ou sans déclenchement de la réaction de couplage. Ce dernier point représente cependant clairement un aspect positif puisque le contact entre les constituants à ponter constitue un prérequis majeur à la formation de JM. Un projet original a alors été initié afin d'obtenir une information plus locale qui permettrait de prouver la formation de JM. Il s'agit du marquage moléculaire des particules à ponter, avec des atomes lourds ou spécifiques qui permettrait de visualiser l'effet de la formation de JM.

La dernière partie de ce chapitre a porté sur la formation de JM par greffage successif d'une même molécule à la surface de deux matériaux à ponter. Une approche modèle qui consistait à immerger une électrode de nanotubes de carbone préalablement greffée dans une suspension de nanoparticules de TiO_2 , a été évaluée. Les tests électrochimiques ont montré que malgré la présence de molécules *a priori* favorable au piégeage des nanograins de TiO_2 , le pontage moléculaire ne semblait pas possible. La plus grande affinité apparente entre les nanoparticules de TiO_2 et la surface initiale de CFX constitue un aspect intéressant pour la suite de ces travaux.

Références du chapitre 3

- ¹ J.C badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 2749.
- ² K. A. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard and B. Lestriez, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 2641.
- ³ K. A. Seid, *Transport électronique aux différentes échelles de matériaux composites C-LiFePO₄/Carboxymethyl cellulose utilisés dans les batteries au lithium*. Thèse de l'Université de Nantes (2011).
- ⁴ D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A679.c
- ⁵ G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 953.
- ⁶ Séminaire ANR mi-parcours édition Stock-e 2009 – projet CALICE.
- ⁷ R.L. McCreery, J. Wu and R. Prasad Kalakodimi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 2572.
- ⁸ N. J. Tao, *Nature Nano.*, **1** (2006) 173.
- ⁹ J.L. Xia, I. Diez-Perez, and N.J. Tao, *Nano Lett.*, **8** (2008) 1960.
- ¹⁰ X.-Q. Li, Houyu Zhang, and Y. Yan, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 9563.
- ¹¹ A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegård, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen and T. Bjørnholm, *Nano Lett.*, **8** (2008) 1.
- ¹² D.M. Adams, L. Brus, C.S. Creager, C. Creutz, C.R. Kagan, P.V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R.M. Metzger, M.E. Michel-Beyerle, J.R. Miller, M.D. Newton, D.R. Rolison, O. Sankey, K.S. Schanze, J. Yardley and X. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 6668.
- ¹³ K. Yoshizawa, T. Tada and A. Staykov, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 9406.
- ¹⁴ R.E. Holmlin, R. Haag, M.L. Chabiny, R.F. Ismagilov, A.E. Cohen, A. Terfort, M.A. Rampi and G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 5075.
- ¹⁵ D.J. Wold and C.D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 5549.
- ¹⁶ J.P. Bourgoin, D. Vuillaume, M. Goffman, A. Filoramo, *Molecular electronics*, in “Nanoscience, Nanotechnologies, Nanophysics”, (Eds: C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani), Springer, Berlin 2006, pp. 447–501.
- ¹⁷ M.P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, *Phys. Rev. B*, **56** (1996) R7626.
- ¹⁸ M. Oçafrain, T.-K. Tran, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, *Adv. Funct. Mater.*, **18** (2008) 2163.
- ¹⁹ L. McCreery, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4477.
- ²⁰ F. Hauquier, G. Pastorin, P. Hapiot, M. Prato, A. Bianco and B. Fabre, *Chem. Com.*, **43** (2006) 4536.
- ²¹ X. Joyeux, P. Mangiagalli, and J. Pinson, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4404.
- ²² C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4735.
- ²³ R. Voggu, P. Suguna, S. Chandrasekaran, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Letters*, **443** (2007) 118.
- ²⁴ H. Modrow, S. Modrow, J. Hormes, N. Waldofner, and H. Bolnnemann, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 900.
- ²⁵ C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4735.
- ²⁶ C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger, D. M. Schleich and T. Brousse, *Adv. Func. Mat.*, **21** (2011) 3524.
- ²⁷ S. Yang, G. Li, Q. Zhu and Q. Pan, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 3420.
- ²⁸ R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *Chemistry of Alkenes*, Interscience, New York, **1964**, 806.
- ²⁹ H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40** (2001) 2004.

- ³⁰ W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Com.*, **29** (2008) 952.
- ³¹ D. I. Rozkiewicz, D. Jańczewski, W. Verboom, B. Jan Ravoo and D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 5292.
- ³² A. Devadoss and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 5370.
- ³³ J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, and C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, **22** (2006) 2457.
- ³⁴ K. Huang, F. Duclairoir, T. Pro, J. Buckley, G. Marchand, E. Martinez, J. Marchon, B. De Salvo, G. Delapierre and F. Vinet, *Chem. Phys. Chem.*, **10** (2009) 963.
- ³⁵ D. Evrard, F. Lambert, C. Policar, V. Balland, and B. Limoges, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 9286.
- ³⁶ H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, and A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 14518.
- ³⁷ E. C. Landis, and R. J. Hamers, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 724.
- ³⁸ M. Toupin and Daniel Bélanger, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 5394.
- ³⁹ P. Cao, K. Xu and J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 14910.
- ⁴⁰ F. Barrière & A.J. Downard, *J Solid State Electrochem*, **12** (2008) 1231.
- ⁴¹ P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica and S. Verneyre, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4570.
- ⁴² S.S.C. Yu, ESQ Tan, R.T. Jane, A.J. Downard, *Langmuir*, **23** (2007) 11074.
- ⁴³ C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, and F. I. Podvorica, *Langmuir*, **25** (2009) 286.
- ⁴⁴ P. Brant, R. D. Feltham, *J. Organomet. Chem.*, **120** (1976) C53.
- ⁴⁵ M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, **24** (2008) 1910.
- ⁴⁶ A. Karpinski, *Couches interfaciales de TiO₂ et de NiO déposées par CSD et PVD pour cellules solaires organiques*. Thèse de l'Université de Nantes (2011).
- ⁴⁷ A. Jaud, Stage M2, *Ellipsométrie appliquée à des dépôts d'oxyde de titane par voies physique et chimique*. (2012).
- ⁴⁸ L. Brohan, A. Karpinski, M. Richard-Plouet, S. Berson, S. Guillerez, M. Barret, French Patent CNRS, CEA, //Ardèche, N°11 58275 (16 septembre 2011).

Chapitre 4 : Greffage de molécules redox

IV.1 Introduction

Le chapitre 1 a permis de rappeler que les réactions de stockage électrochimique propres aux supercondensateurs sont confinées à la surface^{1,2}, leur conférant de relativement hautes densités de puissance (10 kW/kg_{système-complet}) au détriment de leurs performances énergétiques (5 Wh/kg_{système-complet}). A l'opposé, dans le cas des batteries au Li, les réactions faradiques concernent tout le volume des grains de matière active, ce qui leur permet de délivrer de relativement hautes densités d'énergie (150-200 Wh/kg_{système-complet}). Leurs performances en puissance (1-3 kW/kg_{système-complet}) restent cependant généralement frustrées par la cinétique de réapprovisionnement de la porosité en ions Li⁺^{3,4}. L'existence d'un gap dans le diagramme de Ragone puissance/énergie entre les batteries Li-ion et les supercondensateurs a ainsi été mise en évidence. Les voies possibles pour combler ce gap consistent en l'augmentation, soit de la densité d'énergie des supercondensateurs, soit de la densité de puissance des batteries au Li. En ce sens, l'intérêt potentiel du greffage de molécules redox à la surface des composants des électrodes, a été explicité. Dans le cas des supercondensateurs à base de carbone activé, une telle approche a déjà été évaluée dans la littérature afin d'en augmenter la densité d'énergie^{5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15}. Sur la base des études relatives à l'impact du greffage sur les propriétés de transport électronique des électrodes (chapitre 2, partie II.3.2.3), il est proposé dans la première partie de ce chapitre 4, une modification de cette approche via un nouveau concept de fonctionnalisation des électrodes de supercondensateurs. Concernant les batteries Li, la stratégie adoptée dans le milieu industriel pour optimiser les performances en puissance consiste à diminuer l'épaisseur des électrodes au détriment de l'énergie embarquée. La seconde partie de ce chapitre examinera une approche alternative visant à utiliser des molécules redox greffées à la surface de l'agent conducteur et/ou du matériau actif et dont la compensation de la charge ne met pas en jeu les ions Li⁺, pour relayer les processus d'intercalation lors de pic de courant. De telles molécules seront par la suite dénommées molécules redox relais (RMR).

IV.2 Fonctionnalisation redox d'électrodes composites carbonées de supercondensateurs

Dans cette partie, après avoir présenté l'intérêt d'un nouveau concept de fonctionnalisation d'électrodes composites, une preuve de concept via l'utilisation d'une

molécule redox modèle sera présentée.

IV.2.1 Description du concept proposé

Les faibles densités d'énergie des supercondensateurs capacitifs, qui sont actuellement majoritairement utilisés au niveau commercial, peuvent être augmentées par adjonction d'une capacité faradique associée au greffage de molécules redox⁵⁻¹⁵. Bien que tous ces travaux précurseurs soient très prometteurs, plusieurs limitations peuvent être mentionnées. Premièrement, les puissances rapportées doivent être mises en perspective du grammage ($m_{\text{électrode}}/\text{cm}^2$) de l'électrode. En effet, dans le cas de la référence 12, les performances reportées correspondent à des microélectrodes de quelques dizaines/centaines de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. De plus, l'examen de cet article montre que les performances en puissance diminuent d'approx. 80 % (de 500 kW/kg à 100 kW/kg) lorsque le grammage de l'électrode augmente d'un ordre de grandeur (25 à 250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Une telle dépendance des propriétés avec le grammage de l'électrode qui est attribuée au faible ravitaillement ionique de la porosité des électrodes, ne laisse pas présager des performances aussi intéressantes pour des grammages propres à des applications type véhicule hybride ou électrique (10 mg/cm² et plus). Deuxièmement, tous ces travaux se basent sur la fonctionnalisation covalente des substrats carbonés. Or, la littérature rapporte que la fonctionnalisation covalente, dont l'oxydation de substrats carbonés, résulte en la formation de défauts sp^3 qui diminuent la conductivité d'un à plusieurs ordres de grandeur^{16,17,18,19,20}. Ce point critique a d'ailleurs été fortement souligné dans les travaux du chapitre 2, dans le cas de la fonctionnalisation par la chimie des diazoniums. De cette façon, si cette stratégie doit permettre l'augmentation de la densité d'énergie de l'électrode, elle pourrait en revanche conduire à la dégradation du transport électronique et donc des propriétés en puissance. Ainsi, certains auteurs ont recours à un traitement de recuit sous atmosphère réductrice postérieur à la fonctionnalisation pour rétablir une conductivité suffisante¹². De plus, on peut noter que si les grains de carbone sont greffés avant la fabrication de l'électrode, les molécules se trouvant au niveau des contacts entre clusters de carbone une fois l'électrode mise en forme, pourraient également détériorer le transport électronique. Cette crainte est d'autant plus justifiée qu'il a été mis en évidence récemment²¹ que l'une des limitations au transport électronique au sein d'une électrode composite modèle (électrode binaire $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ + liant) de batterie au Li, provient de la qualité des contacts entre les clusters carbonés de LiFePO_4 . En ce qui concerne le transport ioniques dans la

porosité de l'électrode, Bélanger *et al.* ont montré que le greffage de sels de diazonium tend à diminuer la surface disponible pour l'adsorption d'ions en bouchant la microporosité de l'électrode²².

D'un point de vue applicatif, la préparation d'électrodes pratiques pour les systèmes de stockage électrochimique comme les batteries lithium ou les condensateurs électrochimiques pseudo-capacitifs, résulte de plusieurs processus de mise en forme incluant des étapes d'homogénéisation (entre le matériau redox avec un ou plusieurs polymères et un ou plusieurs agents conducteurs) et de dépôt. Bien qu'étant chronophages, ces étapes sont essentielles pour la maximisation des performances électrochimiques car elles permettent l'optimisation des transports de charge et de masse au sein des électrodes composites^{23,24,25,26,27,28}. La modification des poudres par greffage moléculaire pourraient donc nécessiter de reconsidérer les conditions de mise en forme, ce qui peut s'avérer être onéreux et conduire à une disparité des performances dès que les réactions de greffage ne sont pas homogènes à la surface des grains.

Ces considérations nous ont amené à proposer une nouvelle stratégie permettant la modification *in situ* des électrodes, soit pendant l'OCV, soit pendant son fonctionnement, tout en évitant la formation de défaut sp^3 . Ce nouveau concept, schématisé sur la Figure IV-1, consiste à préparer un électrolyte liquide contenant des dérivés redox d'hydrocarbones polycycliques tels que le pyrène dont la chimisorption sur les domaines sp^2 de l'électrode par interactions π - π est thermodynamiquement favorisée²⁹. Du point de vue du transport électronique, on peut noter qu'au moment où cette approche a été imaginée, les résultats des mesures électriques reportées au chapitre 2 n'étaient pas connus. Cette stratégie s'est donc basée sur les résultats de la littérature préférant cette chimie de fonctionnalisation parce qu'elle ne nuisait pas aux propriétés de conduction électronique^{29,30,31}.

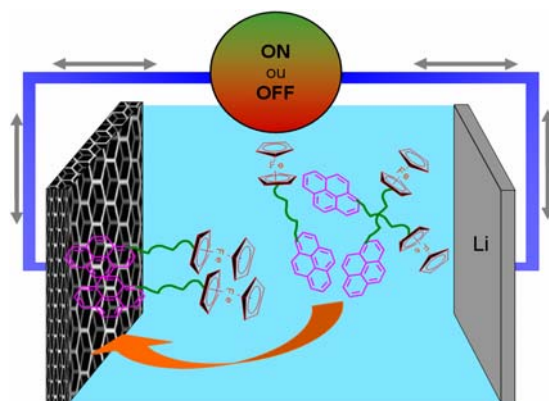


Figure IV-1 : Schématisation du concept "d'auto-activation faradique" d'électrodes composites de supercondensateurs en circuit ouvert, ou pendant le cyclage.

IV.2.2 Validation du concept via l'utilisation d'une molécule redox modèle

IV.2.2.1 Synthèse de la molécule modèle

Afin de valider le concept qui vient d'être présenté, une molécule modèle comportant deux centres redox, une unité pyrène et une unité ferrocène³² connectées par « click chemistry » (réaction de Huisgen) via un pont 1,2,3-triazole^{33,34} a été synthétisée. On rappelle que les dérivés du pyrène sont connus pour s'électro-oligomériser par oxydation avec l'apparition simultanée d'un oligomère redox actif^{35,36,37,38}. La synthèse de ce composé noté pyrFerro est décrite sur la Figure IV-2. Pour la description complète de la synthèse (effectuée dans le cadre du projet CALICE en collaboration avec le laboratoire MOLTECH Anjou sous la direction de Philippe Blanchard) ainsi que les caractérisations (RMN ¹H et spectrométrie de masse), se reporter à la référence 39. La réaction entre le composé commercial, l'acide 1-pyrène butyrique et le chlorure de thionyle a conduit au chlorure d'acyle correspondant. Cet intermédiaire a été engagé rapidement dans une réaction d'amidation avec le 4-azidoaniline en présence de triéthylamine permettant la formation du composé 1 (noté par la suite pyrN₃), avec un bon rendement (91 %). Ensuite, la réaction de cyclo-addition 1,3-dipolaire de Huisgen entre le dérivé azide 1 et l'éthynylferrocène a permis de former le composé cible pyrFerro avec 76 % de rendement.

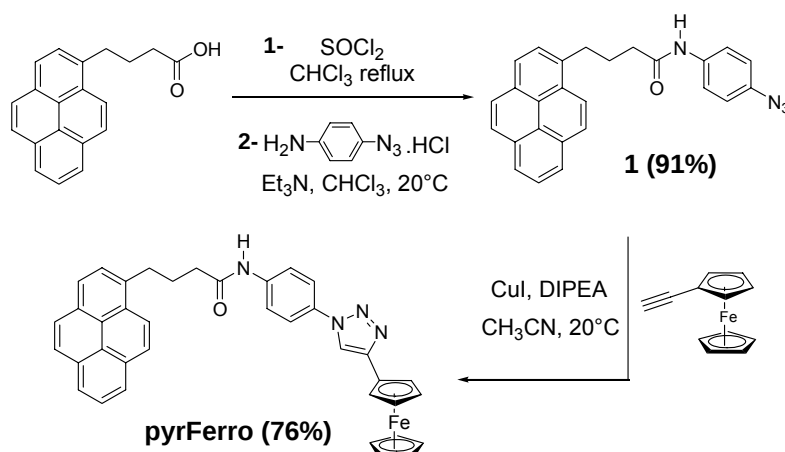


Figure IV-2 : Synthèse de pyrFerro (DIPEA signifie *N,N*-Diisopropyléthylamine). Le composé 1 est noté pyrN₃.

IV.2.2.2 Quantification de l'amélioration de la capacité résultant du greffage de molécule redox

La stratégie consiste donc à greffer des molécules redox à la surface développée par une électrode purement capacitive. La capacité faradique maximale associée aux molécules redox greffées dépend du produit de leur fraction massique au sein de l'électrode par leur capacité gravimétrique théorique. Les paramètres déterminants sont donc l'étendue de la surface fonctionnalisable, le nombre d'électrons échangés par la molécule de masse moléculaire donnée et le taux de recouvrement moléculaire exprimé en termes d'unité de surface greffable. La capacité gravimétrique théorique totale restituée par une telle électrode composite est donc :

$$Q_{\text{électrode}} \text{ (mAh/g)} = x_S Q_{\text{dl}} \text{ (mAh/g)} + x_{\text{REDOX}} Q_{\text{fara}} \text{ (mAh/g)} \quad (\text{Éq. IV-1})$$

où x_S est la proportion massique du substrat, x_{REDOX} celle de la molécule greffée, Q_{dl} est la capacité gravimétrique résultant de l'adsorption d'ions dans la double couche du substrat et Q_{fara} la capacité faradique associée aux centres redox des molécules greffées. En considérant que la surface fonctionnalisable est identique à la surface électro-active pour l'adsorption d'ions, x_S et x_{REDOX} sont respectivement égaux à :

$$x_S = \frac{1}{1 + (S(\text{m}^2/\text{g}) * 10^4 * \Gamma(\text{mol}/\text{cm}^2) * M(\text{g}/\text{mol}))} \quad (\text{Éq. IV-2})$$

$$x_{\text{REDOX}} = \frac{S(\text{m}^2/\text{g}) * 10^4 * \Gamma(\text{mol}/\text{cm}^2) * M(\text{g}/\text{mol})}{1 + (S(\text{m}^2/\text{g}) * 10^4 * \Gamma(\text{mol}/\text{cm}^2) * M(\text{g}/\text{mol}))} \quad (\text{Éq. IV-3})$$

où S représente la surface électroactive pour l'adsorption d'ions dans la double couche, Γ la densité surfacique de molécules greffées, de masse moléculaire M . On note que la surface S est considérée comme constante durant la fonctionnalisation de l'électrode. Cette hypothèse est en accord avec les résultats qui seront discutés plus tard. Q_{dl} et Q_{fara} peuvent être calculés selon :

$$Q_{\text{dl}} = C_{\text{dl}}(\text{F}/\text{m}^2) * \Delta U(\text{V}) * S(\text{m}^2/\text{g}) \quad (\text{Éq. IV-4})$$

$$Q_{\text{fara}} = n_{\text{e}^-} * F / M \quad (\text{Éq. IV-5})$$

où C_{dl} est la capacitance surfacique de double couche du substrat, ΔU est la fenêtre de potentiel et F la constante de Faraday (96485 C/mol). Ainsi, en considérant la valeur moyenne de la capacité de double couche d'un carbone ($C_{dl} \approx 0,1 \text{ F/m}^2$)⁴⁰, l'équation IV-1 s'écrit :

$$Q_{\text{électrode}} (\text{mAh/g}) = \frac{[0.1(\text{F/m}^2) * \Delta U(\text{V}) * S(\text{m}^2/\text{g}) + 96485 * 10^4 * \Gamma(\text{mol/cm}^2) * n_{e^-} * S(\text{m}^2/\text{g})]}{3,6[1 + (10^4 * \Gamma(\text{mol/cm}^2) * S(\text{m}^2/\text{g}) * M(\text{g/mol})]} \quad (\text{Éq. IV-6})$$

où n_{e^-} est le nombre d'électrons échangés par la molécule redox. Comme il sera explicité dans la partie IV.2.2.4.2, n_{e^-} sera par la suite appelé nombre d'électrons apparents.

La contribution faradique va donc augmenter avec S , Γ , n_{e^-} et $1/M$, le paramètre le plus influant étant n_{e^-} . L'influence de S et Γ sur $Q_{\text{électrode}}$ est illustrée sur la Figure IV-3-a, pour un $\Delta U = 2,4 \text{ V}$ dans le cas de la molécule modèle pyrFerro dont les paramètres seront déterminés plus loin ($n_{e^-} = 3,3$; $M = 613,15 \text{ g/mol}$ soit $n_{e^-}/M = 1/185,8 \text{ mol}_{\text{électron}}/\text{g}$). La Figure IV-3-a montre que dans ces conditions, tant que $S < 2000 \text{ m}^2/\text{g}$, $Q_{\text{électrode}}$ augmente avec Γ . Au-delà de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ cependant, la stratégie devient inefficace car le gain en capacité faradique ne suffit pas à compenser la diminution de la composante capacitive dont la fraction massique décroît avec S . On peut noter que cet effet est repoussé à des valeurs de S plus élevées lorsque le ratio n_{e^-}/M augmente. Ainsi, les calculs montrent que pour cette plage de potentiel (2,4 V), le ratio minimum n_{e^-}/M à partir duquel la fonctionnalisation redox du substrat est bénéfique à la capacité totale, indépendamment de S ($0 < S < 2400 \text{ m}^2/\text{g}$) et de Γ ($0 < \Gamma < 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$), est $n_{e^-}/M = 1/166,6 \text{ mol/g}$. Toujours en considérant pyrFerro, le gain de capacité (%) par rapport à une électrode témoin non fonctionnalisée présente un maximum lorsque S atteint la zone des 400-500 m^2/g (Figure IV-3-b). Cette zone correspond au maximum d'efficacité de cette stratégie employant pyrFerro.

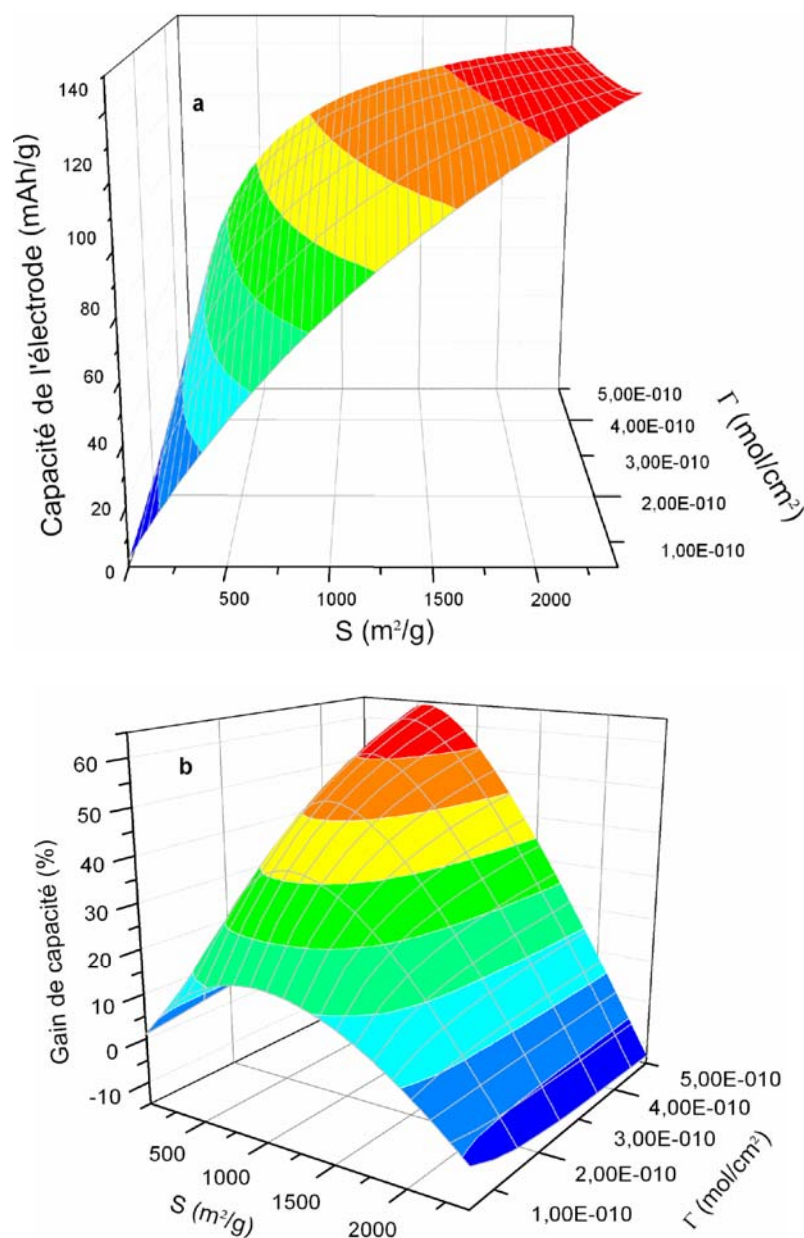


Figure IV-3 : (a) Capacité totale théorique massique attendue pour une électrode constituée par 5 wt% de liant et 95 wt% d'un substrat fonctionnalisé par une molécule redox avec $n = 3,3$; $M = 613,15$ g/mol (pyrFerro), cyclant dans une gamme de potentiel $\Delta U = 2,4$ V, et (b) gain de capacité correspondant, par rapport à l'électrode témoin non fonctionnalisée.

IV.2.2.3 Validation du processus d'auto-fonctionnalisation

Deux électrolytes ont été préparés par dissolution soit de pyrFerro soit de pyrN₃ à une concentration de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (concentration de référence noté par la suite C_0) dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M, Novolyte). Les "électrolytes redox" ainsi obtenus seront appelés pyrFerro-électrolyte et pyrN₃-électrolyte respectivement. La validation du greffage de

nanotubes de carbone (VGCF-X, Showa Denko, $S_{\text{BET}} = 245 \text{ m}^2/\text{g}$, noté CFx) par pyrFerro et pyrN₃ a été étudiée par agitation de CFx pendant deux jours dans pyrFerro- et pyrN₃-électrolyte respectivement. Les produits obtenus (notés CFx-pyrFerro et CFx-pyrN₃ respectivement), ont été lavés 3 et 1 fois aux ultrasons durant 5 minutes avec 5 ml de DMC et d'éthanol respectivement. Les échantillons ont été séchés à 60°C pendant 24h.

Les spectres XPS de cœur N1s et Fe2p (Figure IV-4) montrent clairement que malgré l'utilisation d'un lavage aux ultrasons, pyrFerro et pyrN₃ sont détectés à la surface de CFx. En effet, pour CFx-pyrN₃ et CFx-pyrFerro, le pic associé au groupement amide est mesuré à approx. 401,5 eV avec un ratio $N_{\text{amide}}/N_{\text{total}}$ de 0,28 % et 0,23 %, en accord avec celui attendu théoriquement pour pyrN₃ et pyrFerro (0,25 %). Dans le cas de CFx-pyrN₃, le groupement azide est détecté à approx. 404 eV (0,09%) et 400,2 eV (0,17 %) avec un ratio atomique attendu de 1 pour 2 respectivement^{41,42,43}. Dans le cas de CFx-pyrFerro, ce dernier est remplacé par le pic associé au groupement triazole^{41,42} à approx. 399,7 eV (1,03). De plus, le spectre de cœur Fe2p montre deux pics additionnels dans le cas de CFx-pyrFerro, situés à approx. 708 eV et 721 eV qui correspondent à 0,37 % unités ferrocène⁴⁴, et donc à un ratio Fe/N de 0,36 %, proche de celui attendu théoriquement pour pyrFerro (0,33 %).

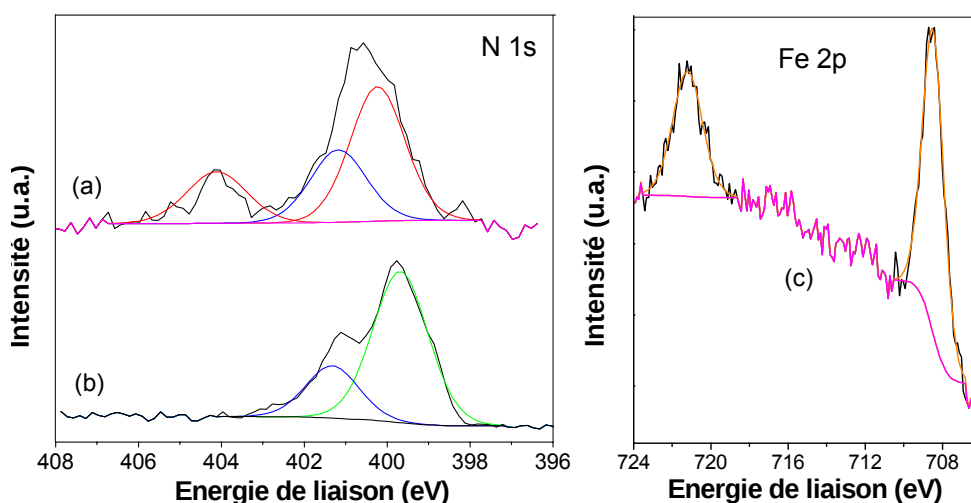


Figure IV-4 : Spectres XPS de cœur N1s de (a) CFx-pyrN₃, (b) CFx-pyrFerro et (c) spectre XPS de cœur Fe2p de CFx-pyrFerro, obtenus après agitation deux jours dans les électrolytes correspondants, pyrN₃-électrolyte ou pyrFerro-électrolyte.

IV.2.2.4 Résultats électrochimiques

IV.2.2.4.1 Préparation des cellules électrochimiques et protocole de cyclage

Les tests électrochimiques ont été évalués à 22°C et enregistrés à l'aide d'un potentiostat (VMP-Biologic SA, Claix, France) en mode voltammétrie cyclique (CV). Toutes les tensions données dans le texte sont rapportées au couple Li^+/Li^0 . Selon un protocole standard, les cyclages ont été réalisés entre 2-4,4 V en cellule trois électrodes, la contre-électrode et l'électrode de référence étant du lithium métallique. Les électrodes de travail, d'environ 10 mg/cm^2 , constituées d'un mélange de 95 wt% de CFx et 5 wt% de PTFE ont été préparées au mortier et pressées à 590 MPa sur une grille d'inox. Les capacités gravimétriques ainsi que les performances en énergie et en puissance ont été calculées soit par masse d'électrode composite totale incluant la masse des molécules greffées et le liant (PTFE) et dans ce cas, les performances seront indiquées par $g_{\text{électrode}}$, soit par masse de substrat et dans ce cas, il s'agira de g_{substrat} . Cette dernière est déterminée « en routine », d'après la capacité faradique mesurée par voltammétrie à faible vitesse de cyclage (5 mV/s). Comme il sera explicité, un contrôle de cette procédure a été effectué par analyse élémentaire. Les densités d'énergie gravimétrique ont été estimées en multipliant les capacités gravimétriques par le potentiel moyen tandis que les densités de puissance gravimétrique ont été obtenues en divisant les densités d'énergie gravimétrique par le temps de décharge.

IV.2.2.4.2 Détermination de l'activité multi-redox de CFx-pyrFerro / détermination de n_e

La structure de la molécule modèle pyrFerro a été réalisée afin d'évaluer la possibilité d'augmenter le paramètre n_e par le biais d'une activité redox multiple⁴⁵. En effet, pyrFerro est un dérivé des groupements pyrène et ferrocène qui sont toutes les deux des centres électroactifs. De plus, le ferrocène est une excellente sonde redox, très stable avec une activité mono-électronique de référence ($n_e = 1$). Les courbes de CV obtenues pour CFx-pyrFerro et CFx-pyrN₃ sont reportées sur la Figure IV-5 à 5 mV/s dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) après deux jours d'immersion dans pyrFerro- et pyrN₃-électrolytes respectivement. Ces dernières sont comparées à la courbe de CV d'une électrode témoin constituée de CFx initiale (noté CFx-initial). Trois cycles ont été réalisés pour chaque fenêtre de potentiel mais par souci de

clarté, seuls les cycles pertinents sont montrés. Les capacités faradiques sur la totalité des plages de potentiel (noté $Q_{\text{fara-totale}}$) ont été déterminées après soustraction de la capacité de double couche. Celle-ci est calculée à partir du courant capacitif soit de l'électrode témoin (de grammage identique et préparées dans les mêmes conditions) si la fonctionnalisation est conduite sur la poudre de CFX avant préparation de l'électrode, soit de l'électrode de CFX, avant mise en contact avec pyrFerro- ou pyr-N₃-électrolyte, si la fonctionnalisation est effectuée *in situ*. Dans les deux cas, l'électrode témoin est notée CFX-initial. La détermination de la capacité faradique propre à un pic redox particulier, a été effectuée en utilisant le logiciel EC-Lab. Les capacités faradiques associées sont rassemblées dans le Tableau IV-1 avec le le nombre d'électrons apparents (n_e) et les unités redox correspondantes.

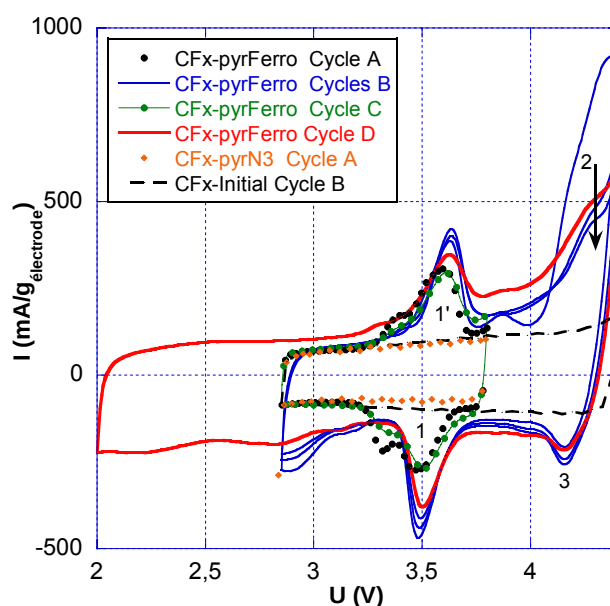


Figure IV-5 : Activité électrochimique de CFX-pyrFerro, CFX-pyrN₃ et CFX-initial obtenu par CV à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M). Cycle A entre 2,8-3,8V, cycle B entre 2,8-4,4V, cycle C entre 2,8-3,8V après trois cycles entre 2,0-3,8V, et cycle D entre 2,0-4,4V.

La Figure IV-5 montre qu'aucune réponse faradique n'est détectée pour le témoin greffé avec pyrN₃ (*i.e.* pas de groupement ferrocène) durant le cycle A, entre 2,8 et 3,8 V. Par contre, dans le cas de pyrFerro, on observe deux pics 1 et 1' durant le cycle A. Ces derniers sont donc attribués aux centres redox ferrocène/ferrocenium. La capacité correspondante est de 3,1 mAh/g. On peut noter que 1 et 1' sont subdivisés en deux pics de proportion 1/3-2/3. Les caractérisations physiques de pyrFerro³⁹ indiquent qu'un seul isomère a été obtenu. Ainsi, cet effet pourrait être dû à un arrangement particulier de pyrFerro à la surface de CFX. L'élargissement de la fenêtre de potentiel jusqu'à 4,4V (cycle B) résulte en l'apparition de

pics supplémentaires, le pic 2 en charge et le pic 3 en décharge ainsi qu'en la disparition de la subdivision observée précédemment. On note que l'ampleur du pic 2 diminue au fur et à mesure du cyclage. Les pics 2 et 3 ont été observés lors de l'oligomérisation d'unité pyrène^{35,37,38} en solution. Cette dernière intervient via la formation de radicaux pyrène mono-électronique $[\text{Pyr}]^{\circ+}$. Il faut noter cependant que contrairement à une électropolymérisation classique, il n'y a pas ici de molécule dans l'électrolyte. Ce processus est donc associé aux espèces déjà greffées par π -stacking. Il présente donc un caractère bidimensionnel que l'on notera 2D par la suite. En comparaison au courant de double couche de l'électrode témoin (CFx-initial, cycle B, Figure IV-5), l'activité faradique de l'électrode greffée qui est en partie distribuée de façon continue sur toute la fenêtre de potentiel correspond à une capacité de 7,2 mAh/g soit 2,3 électrons par molécule. Cette activité redox est attribuée à celle de l'oligopyrène connu pour échangé 0,6 électrons par dimère³⁵ en plus de l'activité du couple redox ferrocène/ferrocenium ($1e^-$). La capacité supplémentaire observée, qui correspond à l'échange d'un électron pourrait provenir du dopage de l'oligomère ou bien de centres redox additionnels tel que le groupement C=O du pont amide qui pourrait réagir réversiblement avec les ions Li^+ par formation de COLi^{46} . Cependant, la fonction carboxyle n'étant pas conjuguée, son activité redox doit être nulle puisqu'aucune délocalisation électronique ne permet sa stabilisation. On note qu'il conviendrait de déterminer, dans une étude future, la nature exacte des mécanismes électroniques mis en jeu. Ainsi, à ce stade et dans la suite de ce chapitre, n_e sera défini comme le nombre d'électrons apparents échangés par molécule.

	Capacité du pic 1 (mAh/g)	$Q_{\text{fara-totale}}$ (CF-pyrFerro) en décharge (mAh/g)	n_e *	Centre redox**
Cycle A, 2.8-3.8 V	3,1	3,1	1	Fc
Cycle B, 2.8-4.4 V	3,1	7,2	2,3	Fc + oligopyrène
Cycle C, 2.8-3.8 V (après 2V-3.8V)	2,8	3,0	1	Fc
Cycle D, 2.0-4.4 V	3,1	10,4	3,3	Fc + oligopyrène

Tableau IV-1 : Capacités faradiques de CFx-pyrFerro obtenues par CV à 5 mV/s dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1M) pour différentes fenêtres de potentiel et les centres redox impliqués en fonction de la plage de potentiel. * n_e est le nombre d'électrons apparents. **Fc correspond au couple redox ferrocène/ferrocenium.

On note qu'en réduisant la limite basse du potentiel à 2 V (2,0-3,8 V) pendant trois cycles (non montré) puis en cyclant de nouveau entre 2,8-3,8 V (cycle C), la subdivision des pics 1 et 1' réapparaît avec presque la même capacité (2,8 mAh/g) qu'initialement (3,1 mAh/g). Cela démontre donc que l'activité redox du ferrocène n'est pas significativement

altérée par l'oligomérisation du pyrène. Finalement la capacité faradique maximale est obtenue durant le cycle D entre 2 et 4,4 V (10,4 mAh/g), ce qui correspond à approx. 2,5 fois le nombre d'électrons du couple redox ferrocène/ferrocenium ($1e^-$) et de celui de l'oligopyrène ($0,3e^-$) réunis.

Ces résultats démontrent le caractère multi-redox de CFx-pyrFerro avec un nombre d'électrons apparents proche de 3,3 dans la fenêtre 2-4,4 V. On note que l'augmentation de la fenêtre de potentiel à 2-4,5 V et 1,5-4,4 V résulte en une augmentation de n_e à 3,5 et 5 respectivement mais conduit à une altération significative de la cyclabilité. En conséquence, la fenêtre de potentiel maximale qui sera utilisée dans la suite de ce chapitre est 2-4,4V.

IV.2.2.5 Détermination et "tuning" de la densité surfacique moléculaire / rôle de pyrFerro-électrolyte

D'après l'équation IV-5, pour $S < 2000 \text{ m}^2/\text{g}$, la capacité du système actuel augmente avec le paramètre extrinsèque Γ , qui est la mesure de la densité surfacique de pyrFerro. La détermination de Γ a été réalisée pour différents temps d'immersion d'une électrode de CFx dans pyrFerro-électrolyte (de concentration $C_0 = 3.10^{-4} \text{ mol/L}$). Deux voies complémentaires ont été étudiées : à partir de la capacité purement faradique, mesurée par voltammétrie à 5 mV/s, et à partir de la variation de concentration de pyrFerro-électrolyte, par spectroscopie UV. Pour les deux techniques, les résultats (Figure IV-6, courbes 1 et 2) montrent que durant l'immersion dans pyrFerro-électrolyte, la saturation de la surface a lieu pour $\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 8.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ (6,8 wt% de pyrFerro vs. l'électrode totale) en $\sim 120\text{h}$. Toutes les molécules greffées présentent donc une activité redox à 5 mV/s. La densité surfacique finale a été contrôlée par la variation de masse de l'électrode lavée (3 fois par immersion dans 5 ml de DMC durant 24h) et séchée (à température ambiante sous vide pendant 24h). Cette dernière conduit à $\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 10.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ (8,8 wt%), ce qui est en bon accord avec la valeur précédente, si l'on considère que du sel électrolytique peut rester piégé dans la couche moléculaire ou à la surface de CFx. Le taux de recouvrement Γ a également été déterminé lors de la fonctionnalisation *in situ*, à partir de la capacité purement faradique obtenue durant le cyclage de CFx dans pyrFerro-électrolyte à 5 mV/s pour différentes fenêtres de potentiel. Les résultats, entre 2,8 V et 3,7 V (Figure IV-6 courbe 3), montrent que la saturation de la surface ($\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 8.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$) a lieu de façon similaire, bien qu'elle soit atteinte plus rapidement.

La saturation de la surface qui a certainement lieu à cause de la gêne stérique entre molécule de pyrFerro, limite la capacité faradique. Cependant, comme déduit de la Figure IV-5, lorsque la limite de potentiel en charge est fixée à 4,4 V, l'oligomérisation du pyrène est favorisée. La possibilité de moduler Γ a ainsi été explorée en cyclant CFx dans pyrFerro-électrolyte entre 2-4,4 V, où à la fois la chimisorption de pyrFerro et le processus d'oligomérisation sont attendus. Les résultats (Figure IV-6 courbe 4) montrent que dans ces conditions, Γ peut être plus que doublé jusqu'à $\sim 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. On note qu'après lavage par immersion dans LP30 (24h), la même valeur de Γ a été calculée, ce qui démontre que la capacité faradique ne provient que des molécules greffées.

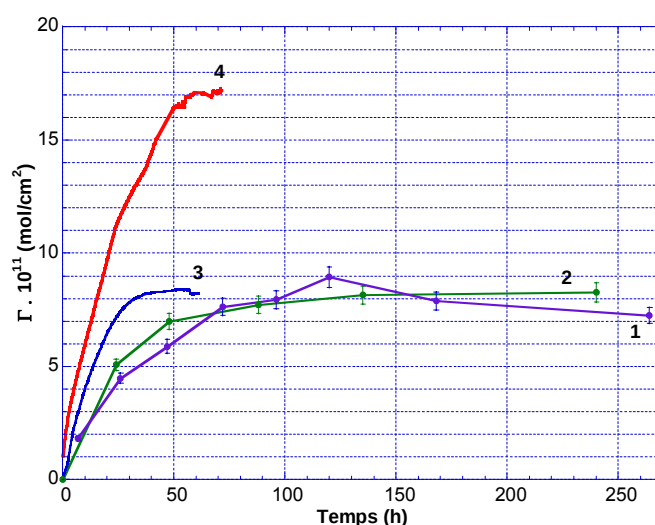


Figure IV-6 : Evolution du taux de recouvrement moléculaire, Γ , en fonction du temps d'immersion d'électrodes de CFx dans pyrFerro-électrolyte. Les données ont été obtenues, soit *ex-situ*, (1) par spectroscopie UV et (2) par voltammétrie à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M), soit *in-situ* durant le cyclage dans pyrFerro-électrolyte, par voltammétrie à 5 mV/s, (3) entre 2,8 V et 3,7 V et (4) entre 2 V et 4,4 V. Les barres d'erreurs ont été évaluées en répétant chaque expérience deux fois.

IV.2.2.6 Mécanisme de greffage / électro-oligomérisation à la surface de CFx

IV.2.2.6.1 Résultats - discussion

Dans la partie précédente, il a été montré que la fonctionnalisation d'une électrode composite à base de nanotube de carbone (CFx) par un dérivé du pyrène (pyrFerro) se produit spontanément via des interactions de type π -stacking dès que l'électrode est mise en contact avec un électrolyte contenant pyrFerro (*in situ*). Cependant à ce stade, on peut se demander en quoi la stratégie proposée diffère de celle associée à l'électropolymérisation d'un polymère

conducteur à la surface d'une électrode carbonée. En effet, cette dernière a été étudiée à travers plusieurs publications (on pourra se reporter à la revue de G.A. Snook *et al.* par exemple⁴⁷) dans le but d'augmenter les performances en énergie et en puissance mais surtout la cyclabilité des électrodes pseudocapacitives à base de films de polymères conducteurs. L'idée sous-jacente est que le réseau de carbone confère au composite :

- une porosité plus ouverte, ce qui facilite les transports de masse (contre-ions),
- des « templates » qui permettent de diminuer l'épaisseur des dépôts et dont l'orientation relative statistique permet de rendre les variations de volume du polymère plus isotropes à l'échelle de l'électrode lors du cyclage,
- des chemins percolants à caractère métallique permettant une meilleure réponse cinétique lorsque le polymère est dans son état semi-conducteur.

La partie qui suit propose donc d'examiner la nature des processus de fonctionnalisation mis en jeu lors de l'utilisation de pyrFerro-électrolyte au regard de l'électropolymérisation de polymères conducteurs. Les avantages qui en découlent seront discutés.

Avant tout, il serait instructif d'étudier l'influence de l'état de graphitisation du substrat sur la valeur du taux de recouvrement Γ lorsque la fonctionnalisation est conduite avec pyrFerro. En effet, dans le cas de l'électropolymérisation de polymères conducteurs, l'ampleur de la réaction est peu sensible à la nature graphitique ou non du substrat carboné. Pour cela, la fonctionnalisation d'électrodes à base de graphite oxydé, noté GO, qui est peu graphitique⁴⁸, a été comparée à celle obtenue pour des électrodes à base de graphène oxydé et réduit, noté rGO dont l'état de graphitisation est bien meilleur⁴⁹. On note que la partie IV.2.3.2.2.2 reviendra en détails sur l'étude de ces échantillons, le but étant ici de comparer les valeurs de taux de recouvrement Γ obtenues après trempage et après trempage + oligomérisation. Dans cette optique, des électrodes constituées de 5 wt% de PTFE et de 95 wt% de GO (graphite oxydé) ou de rGO (graphène oxydé et réduit) ont été trempées dans pyrFerro-électrolyte (C_0) pendant 70h ou cyclées dans pyrFerro-électrolyte durant 250 cycles à 5 mV/s entre 2 V et 4,4 V (~70h). Les valeurs de Γ obtenues sont reportées dans le Tableau IV-2. On vérifie donc que lorsque l'état graphitique du substrat carboné n'est pas bon ou plus généralement lorsque l'étendue des domaines graphitiques est faible, d'une part, l'ampleur des interactions de type π -stacking est limitée (on rappelle pour des électrodes CFx-pyrFerro,

$\Gamma \sim 0,8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² dans les mêmes conditions) et d'autre part, le processus d'électro-oligomérisation ne permet d'augmenter Γ que d'environ 60 % (vs. 100 % pour des électrodes CFx-pyrFerro). En somme, il semble que dans le cas de CFx-pyrFerro, ce sont les interactions de type π -stacking avec le substrat qui jouent un rôle essentiel lors du processus d'électro-oligomérisation.

Echantillon	$\Gamma \cdot 10^{10}$ (mol/cm ²) trempage	$\Gamma \cdot 10^{10}$ (mol/cm ²) trempage + oligomérisation	Evolution de Γ (%)
GO	0*	0*	0*
rGO	0,6	0,9	60
CFx	0,8	1,6	100

Tableau IV-2 : Valeurs des taux de recouvrement Γ obtenues par trempage pendant 70h dans pyrFerro-électrolyte et par cyclage à 5 mV/s durant 250 cycles entre 2-4,4 V (~70h) dans pyrFerro-électrolyte, pour GO et rGO. *Dans le cas de GO, aucune activité redox significative n'a pu être mesurée.

Afin d'évaluer la nature et l'impact du processus d'électro-oligomérisation, deux types d'électrodes fonctionnalisées ont été préparées et comparées en termes de propriétés électrochimiques et de valeurs de taux de recouvrement Γ . Pour ce faire, des électrodes de CFx-initial préparées dans les conditions habituelles ont été fonctionnalisées par le biais de plusieurs « séquences de fonctionnalisation » :

- Dans le cas des électrodes notées CFx-noOligo, les « séquences de fonctionnalisation » correspondent au trempage de CFx-initial dans pyrFerro-électrolyte (C_0) pendant une période de 10 jours suivi d'un lavage par immersion dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M) durant 24h. L'acronyme « noOligo » traduit le fait qu'aucune réaction d'oligomérisation n'a été appliquée à ces électrodes.

- Dans le cas des électrodes notées CFx-Oligo, les « séquences de fonctionnalisation » correspondent au trempage de CFx-initial dans pyrFerro-électrolyte (C_0) pendant une période de 10 jours suivie d'un lavage par immersion dans LP30 durant 24h et de l'oligomérisation des molécules chimisorbées par 250 cycles de voltammétrie à 100 mV/s entre 2 V et 4,4 V dans LP30 (*i.e.* sans molécule pyrFerro en solution).

Après chaque « séquence de fonctionnalisation », le taux de recouvrement Γ a été déterminé à la fois par spectroscopie UV, à partir de la variation de concentration de pyrFerro-électrolyte et par voltammétrie cyclique à 5 mV/s entre 2,8-3,7 V dans LP30, à partir

de la capacité purement faradique associée au groupement Ferrocene/Ferrocenium.

Dans le cas de CFx-noOligo, après la première « séquence de fonctionnalisation », le voltamogramme caractérisant l'activité faradique associée aux centres redox ferrocène/ferrocenium est présenté sur la Figure IV-7-a (noté 1). Comme précédemment, on note un dédoublement du pic du couple redox ferrocène/ferrocenium en deux pics de proportion relative 1/3-2/3. Pour CFx-noOligo, la composante faradique reste ensuite constante quel que soit le nombre de « séquences de fonctionnalisation ». L'évolution de Γ_{noOligo} déterminée par voltammétrie et UV (Figure IV-8) confirme ce résultat. On peut donc conclure que la saturation de la surface par les molécules pyrFerro est atteinte dès la première « séquence de fonctionnalisation » avec $\Gamma_{\text{noOligo}} = 8.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$. Dans le cas de CFx-Oligo (Figure IV-7-b), le comportement est différent. En effet, la composante faradique associée à l'unité ferrocène augmente après chaque nouvelle « séquence de fonctionnalisation » et passe de $8.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ à $12.10^{-11} \text{ mol/cm}^2$. De plus, comme évoqué précédemment (partie IV.2.2.4.2), la réponse électrochimique du ferrocène (Figure IV-7-b) apparaît sous forme d'un seul pic bien que ce dernier soit plus large que dans le cas de CFx-noOligo. Cette observation pourrait correspondre à la modulation de la structuration interne du dépôt (environnement proche des groupements ferrocène, orientation par rapport au substrat, *etc.*). Il apparaît par ailleurs clairement que la valeur du taux de recouvrement pourrait être encore augmentée si des « séquences de fonctionnalisation » supplémentaires étaient conduites.

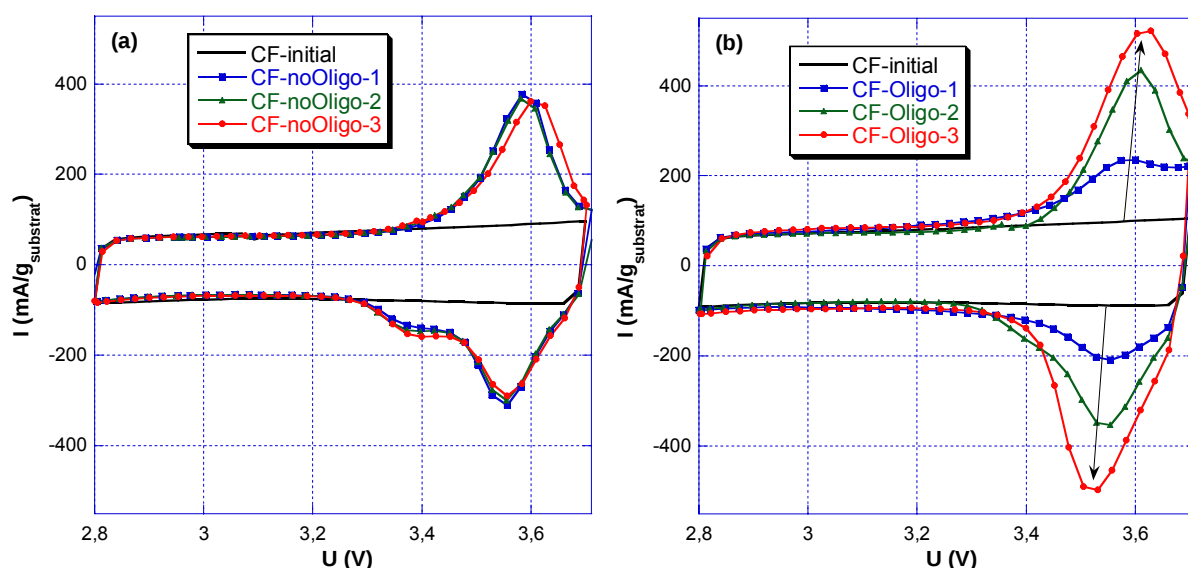


Figure IV-7 : Voltamogrammes de (a) CFx-noOligo et (b) CFx-Oligo à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M) après 1, 2, 3 immersion pendant 10 jours dans pyrFerro-électrolyte. Par souci de clarté (*i.e.* afin de visualiser directement l'évolution du pic redox ferrocène/ferrocenium), pour CFx-Oligo-1, le cycle représenté est celui obtenu après oligomérisation, celui obtenu avant présentant un split similaire à ceux observés pour CFx-noOligo.

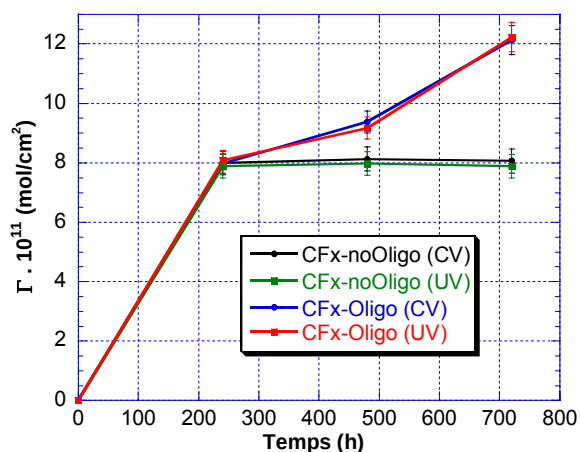


Figure IV-8 : Evolution du taux de recouvrement Γ en mol/cm² de CFx-noOligo et CFx-Oligo en fonction du temps d'immersion dans pyrFerro-électrolyte, déterminé à partir de la capacité purement faradique obtenue par voltammétrie cyclique à 5mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M) entre 2,8 V et 3,7 V (CV) et par spectroscopie UV (UV).

Ces résultats démontrent que le processus d'électro-oligomérisation que l'on peut qualifier *a priori* de 2D puisqu'il ne concerne que des molécules déjà greffées, induit une modification de la couche déposée qui permet d'augmenter à nouveau le taux de recouvrement Γ par interactions π - π au-delà de la limite de saturation. Ces observations correspondent à des processus se produisant dans l'électrolyte LP30. Lors de la fonctionnalisation *in situ* dans pyrFerro-électrolyte, il a été vu à travers l'évolution de Γ pour GO et rGO que c'est l'état graphitique qui prime quant à l'augmentation de Γ . Ainsi, contrairement à l'électropolymérisation de polymères conducteurs, ce n'est pas le radical formé par oxydation qui est la force motrice de la croissance du dépôt mais les interactions de type π -stacking. L'oligomérisation n'interviendrait ici qu'au titre d'un processus de réorganisation 2D des espèces chimisorbées ; les radicaux de pyrène formés étant *a priori* bien plus accessibles par ces dernières que par les monomères en solution.

D'un point de vue de l'application, cette distinction n'est certainement pas sans conséquence. En effet, la cinétique de transport électronique et ionique (contre ions) au sein de la couche organique dépend *a priori* de sa morphologie (ramification, porosité, épaisseur, etc...), mais aussi des mésoporosité et microporosité du réseau de CFx constituant l'électrode. Or il est tout à fait possible que la structuration de la couche greffée construite par interactions π - π , soit plus homogène tant à l'échelle nano, c'est-à-dire en termes de morphologie interne du dépôt organique (porosité, tortuosité de cette porosité, *etc.*) qu'à l'échelle de l'électrode, en

termes de distribution de Γ . Il est en effet connu que les composites polymères conducteurs/C obtenus par électrodépôts ne sont jamais homogènes⁴⁷. En effet, l'épaisseur du dépôt croît principalement en surface de l'électrode du côté électrolyte ce qui a pour conséquence de boucher la porosité de l'électrode et donc le réapprovisionnement en monomères à l'intérieur de l'électrode^{50,51}. Cet effet est d'ailleurs également observé dans le cas de tapis de nanotube de carbone (NTC) alignés verticalement, pour lesquels seule la partie supérieure des NTC est recouverte⁵². L'utilisation de dérivés d'hydrocarbones redox tels que pyrFerro, apparaît donc comme potentiellement très intéressante à ce niveau là. En effet, la cinétique de la fonctionnalisation est probablement plus faible que lors d'une électropolymérisation parce qu'il faut que les molécules se chimisorbent puis s'organisent en surface. La diffusion des monomères dans la porosité de l'électrode serait alors moins limitante et le gradient de concentration des monomères le long de la section de l'électrode plus faible, ce qui permettrait d'obtenir des composites homogènes.

Afin de vérifier l'homogénéité du dépôt de pyrFerro sur CFx, une étude morphologique par analyses MET a été conduite. Ces dernières ont été réalisées sur un microscope Hitachi HF2000 équipé d'un canon à émission de champ, à 100 kV. Préalablement, les électrodes ont été lavées par immersion dans du DMC pendant 48h puis séchées à 60°C pendant 12h. Ces dernières ont ensuite été dispersées dans l'éthanol aux ultrasons 3 min puis déposées sur une grille carbonée de type "holey" et séchées à 60°C pendant 1h pour enlever toutes contaminations de surface due à l'éthanol. Les échantillons ont ensuite été placés sur un porte-échantillon spécifique permettant de travailler à froid (-170°C).

On note que les images de CFx-initial (Figure IV-9-a et b) indiquent que l'électrode CFx-initial est constituée de nanotubes de carbone multiparois présentant des petits dépôts en surface. Dans le cas de CFx-Oligo, après trois « séquences de fonctionnalisation », les observations montrent que les CFx sont enrobés par des dépôts additionnels (Figure IV-9-c et d). L'épaisseur des dépôts (2-5 nm) qui est relativement homogène sur tout l'échantillon est en bon accord avec l'hypothèse d'un mécanisme de fonctionnalisation gouvernée par la surface du substrat. Dans une étude future, il serait intéressant d'évaluer les caractéristiques morphologiques du dépôt à l'échelle de l'électrode, notamment par des coupes transverses observées par MEB, et de les comparer à ce qui peut être obtenu via l'électropolymérisation classique de polymères conducteurs.

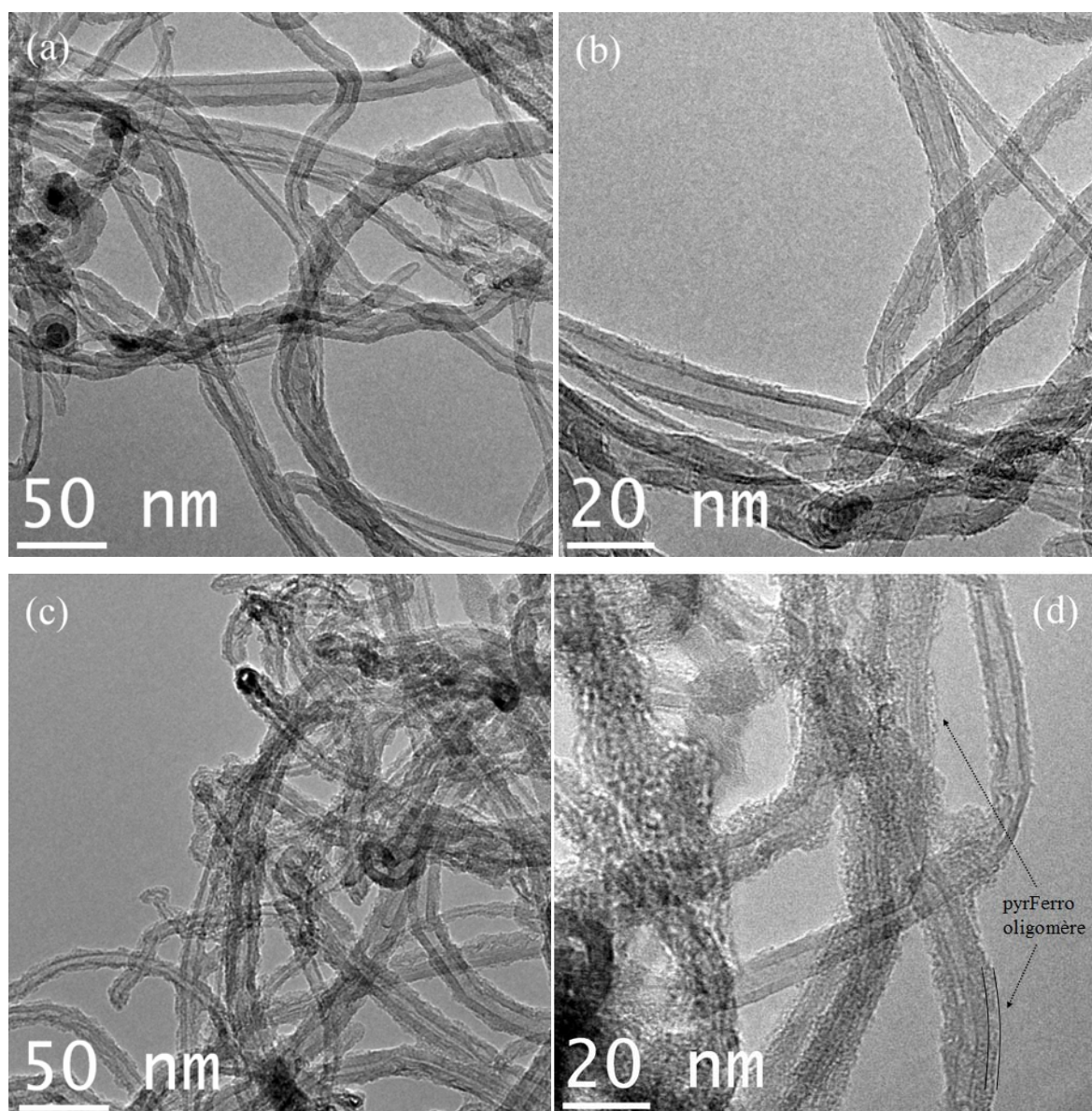


Figure IV-9 : Images MET de (a et b) CFx-initial et (c et d) CFx-Oligo-3.

IV.2.2.6.2 Conclusion sur le mécanisme de greffage / électro-oligomérisation à la surface de CFx

En somme, ces résultats montrent que c'est l'état et/ou la taille des domaines graphitiques du substrat carboné (ici CFx) qui permettent le greffage par interaction π - π de pyrFerro en solution dans l'électrolyte. Après un certain temps d'immersion, plus aucun site favorable au π -stacking n'est disponible, conduisant à la saturation thermodynamique de la surface. Cette saturation limite le taux de recouvrement Γ et donc les performances électrochimiques. Néanmoins, la possibilité d'oligomériser les molécules chimisorbées

permet de réorganiser la couche π -stackée, libérant à nouveau des sites favorables au π -stacking. Ce mécanisme qui est résumé sur la Figure IV-10 n'est probablement possible que d'une part, si la surface est la plus graphitique possible, ce qui faciliterait l'organisation des molécules déposées à la surface, et d'autre part, si les domaines graphitiques sont étendus, ce qui permettrait des déplacements moléculaires plus importants et donc des degrés de liberté de réorganisation plus élevés.

Si le rôle respectif des interactions de type π -stacking et des processus d'oligomérisation quant à l'augmentation de Γ réalisée *ex situ* a pu être précisé, l'impact de l'état graphitique sur les valeurs de Γ obtenues dans pyrFerro-électrolyte après oligomérisation laissent penser que ce sont, là encore, les interactions de type π -stacking qui constituent la force motrice de la fonctionnalisation par pyrFerro. Ce mécanisme de fonctionnalisation pourrait permettre d'obtenir des composites fonctionnalisés plus homogènes que par électropolymérisation. Dans ce travail, il a été vérifié par MET que la fonctionnalisation *ex situ* par séquences alternées de trempage dans pyrFerro-électrolyte puis oligomérisation dans LP30 d'une électrode de CFx permet effectivement d'obtenir des dépôts homogènes et localisés en surface des NTC.

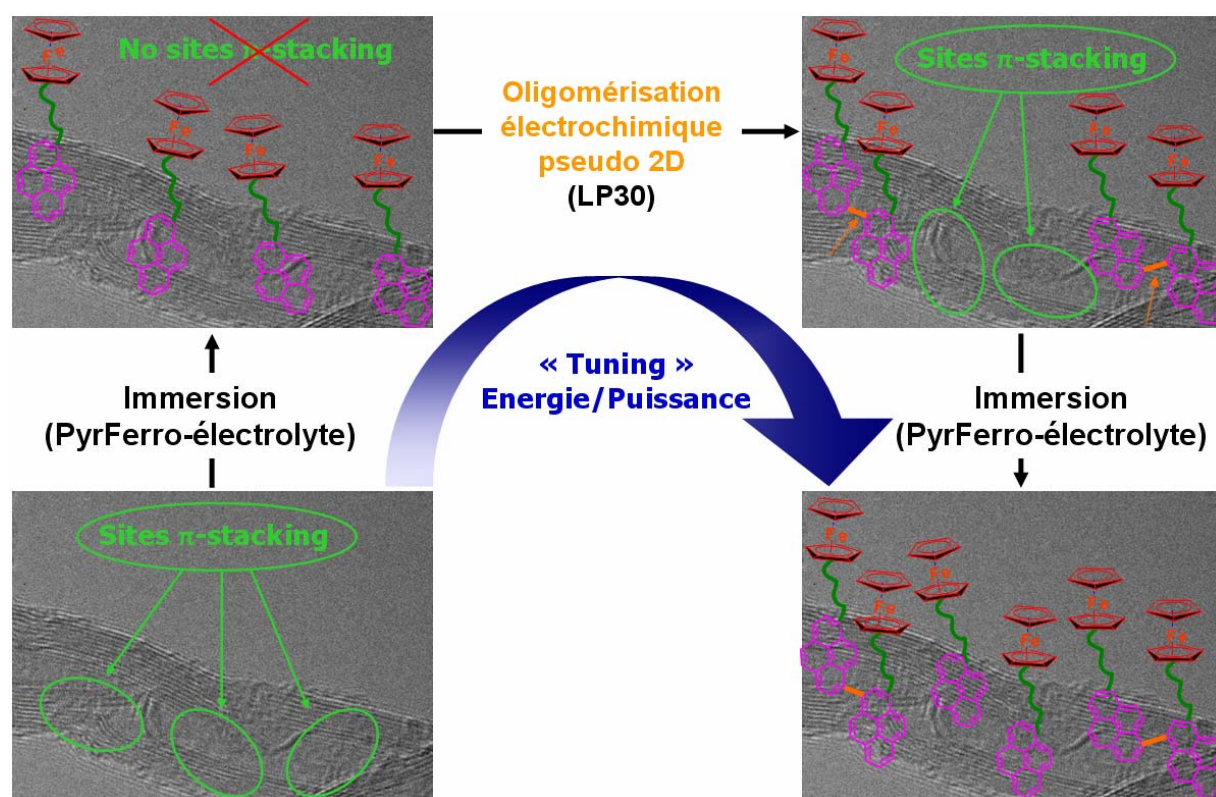


Figure IV-10 : Schématisation du mécanisme proposé de greffage / électro-oligomérisation 2D à la surface de CFx.

IV.2.2.7 Performances électrochimiques

Les performances électrochimiques de CFx fonctionnalisées par pyrFerro ont été étudiées en cyclant des électrodes de 10 mg/cm² dans pyrFerro-électrolyte à C₀, entre 2-4,4 V. Avant de cycliser les électrodes de CFx dans pyrFerro-électrolyte, la réponse d'une électrode CFx-initial a été évaluée dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1M) à 100 mV/s, entre 2-4,4 V. Dans ce cas, la capacité en décharge correspond à la capacité de double couche (Q_{dl}). Elle est égale à 12 mAh/g_{substrat} (19 F/g_{substrat}) à 100 mV/s. En considérant la valeur moyenne de Q_{dl} = 10 μF/cm² ⁴⁰, la surface de l'électrode est approx. 170 m²/g_{substrat}. Ceci est en accord avec la surface BET de la poudre de CFx (245 m²/g), si l'on considère que l'électrode a été densifiée à 590 MPa et que l'intégralité de la surface interne associée aux pores telle que déterminée par la méthode BET, n'est pas accessible aux ions de l'électrolyte. Dès que l'électrode de CFx est transférée dans pyrFerro-électrolyte, la capacité commence à augmenter et atteint 36 mAh/g_{substrat} (57 F/g_{substrat}) après 3850 cycles à 100 mV/s (150 C) (Figure IV-11-a). Cette augmentation de capacité est associée à la croissance de deux pics à 3,45 V et 3,85 V en décharge et en charge respectivement, ce qui correspond à la composante faradique de la capacité (Figure IV-11-b). Par effet cinétique, ces derniers sont beaucoup plus larges que ceux observés à 5 mV/s (Figure IV-5). On note que la valeur du courant capacitif dans la région de 2,5 V en charge reste pratiquement inchangée (~1,2 A/g_{substrat}), ce qui indique que l'ampleur des mécanismes d'adsorption de double couche n'est pas altérée par la fonctionnalisation. La même remarque peut être faite pour la pente de I vs. U (dans cette région), qui reste inchangée, indiquant que la conductivité électronique de l'électrode n'est pas modifiée de manière significative.

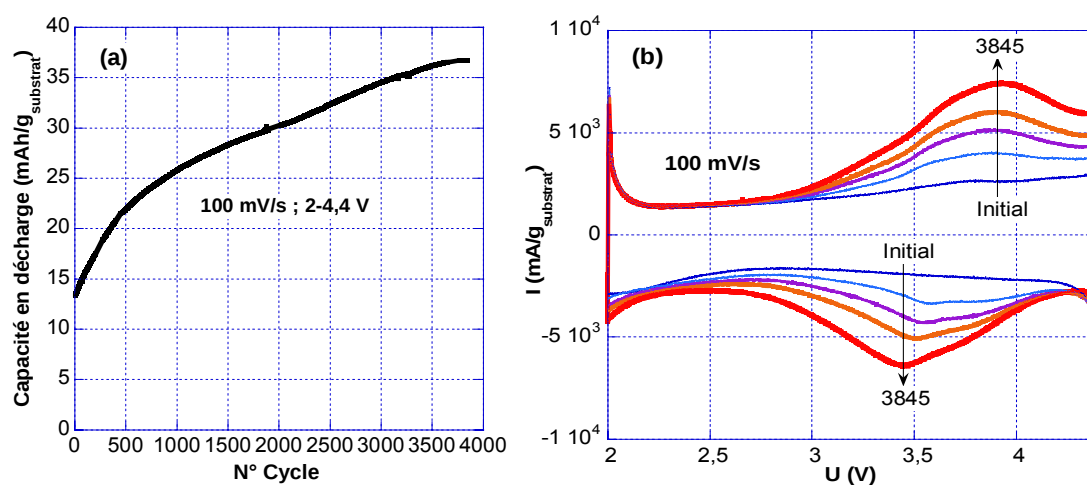


Figure IV-11 : (a) Evolution de la capacité en décharge durant le cyclage d'électrodes composites de CFx dans pyrFerro-électrolyte à 100mV/s entre 2,0-4,4 V. (b) Evolution des voltamogrammes correspondants.

Après ~4000 cycles, les performances en énergie et en puissance gravimétrique ont été évaluées en augmentant la vitesse de cyclage de 5 mV/s à 1 V/s. Après ces 4000 cycles, le taux de recouvrement Γ_{pyrFerro} a atteint la valeur de $\sim 1,6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² soit 16 wt% de l'électrode totale. Le diagramme de Ragone correspondant est présenté sur la Figure IV-12. Une électrode de CFx-pyrFerro de 10 mg/cm² peut donc délivrer jusqu'à 128 Wh/kg_{électrode} à une densité de puissance de 1,9 kW/kg_{électrode} et 87 Wh/kg_{électrode} à 130 kW/kg_{électrode}. Ces résultats représentent des performances très intéressantes si l'on considère le grammage d'électrode relativement élevé (10 mg/cm²).

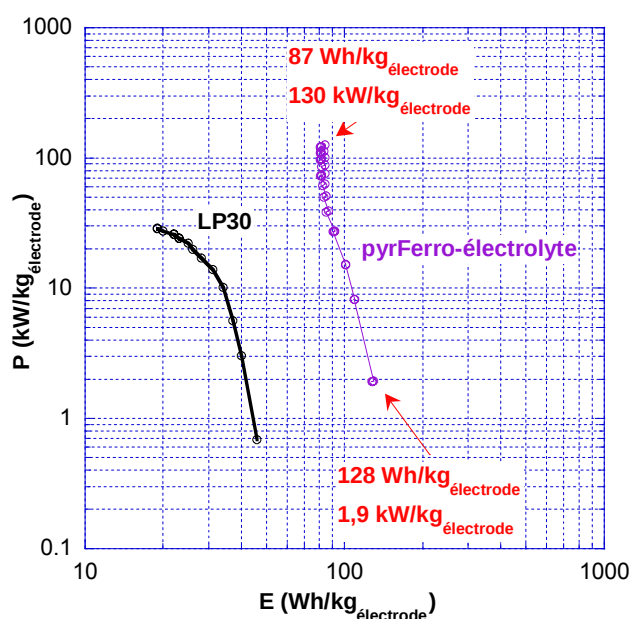


Figure IV-12 : Diagrammes de Ragone obtenus dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) pour CFx-initial et dans pyrFerro-électrolyte pour CFx-pyrFerro avec $\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 1,6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm².

La cyclabilité de CFx-pyrFerro a été évaluée après immersion d'une électrode de CFx dans pyrFerro-électrolyte pendant 10 jours ($\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 0,8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², ~8 wt%). Le cyclage a été effectué à 100 mV/s entre 2 V et 4,4 V dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M). La courbe correspondante qui est reportée sur la Figure IV-13, montre que près de 60000 cycles peuvent être atteints avec une perte de capacité négligeable. Par conséquent, bien que pyrFerro soit ancré par le biais d'interactions non covalentes, ce système est étonnamment robuste.

Il y a de plus très peu de réactions parasites puisque le rendement faradique est de 100,2 % en fin de cyclage. Ces dernières pourraient par ailleurs être imputées au développement d'une SEI à l'électrode de lithium métal. A titre informatif, un tel rendement faradique limiterait un système Li-ion utilisant une électrode positive de CFx-pyrFerro et une

électrode négative à base d'un matériau d'insertion (type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), à 1250 cycles. La poursuite de ce travail passe donc clairement par l'étude de système à deux électrodes avec une contre électrode de type carbone activé ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par exemple, en prenant soin de caractériser les phénomènes d'autodécharge.

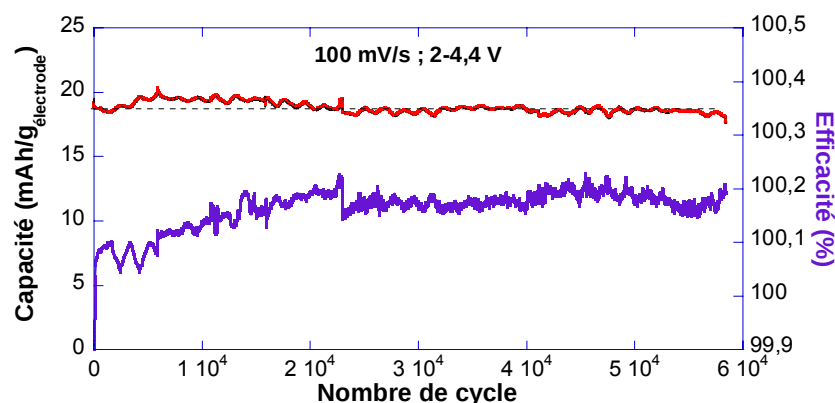


Figure IV-13 : Cyclabilité dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) d'une électrode CFx-pyrFerro obtenue par immersion d'une électrode CFx dans pyrFerro-électrolyte après 10 jours. $\Gamma_{\text{pyrFerro}} \sim 0,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ avec pyrFerro $\sim 8 \text{ wt\%}$. Les oscillations dont la période est d'approx. 12 heures correspondent aux variations de température jour/nuit.

IV.2.2.8 Conclusion sur le concept proposé

Cette partie a permis de proposer un concept qui permet d'augmenter les densités d'énergie et/ou de puissance des systèmes de stockage électrochimique, ici une électrode de supercondensateur, sans avoir besoin d'étape supplémentaire de "benchmarking" (*i.e.* mise en forme de l'électrode, assemblage, *etc.*). Il est basé sur l'utilisation d'un dérivé du pyrène multi-redox qui peut être dissout dans l'électrolyte. Cet "électrolyte redox" peut fonctionnaliser spontanément les domaines sp^2 d'une électrode composite sans formation de défauts sp^3 . Cette fonctionnalisation peut donc intervenir après le montage de la cellule, durant le cyclage ou même durant les périodes en circuit ouvert, ce qui est impossible par électropolymérisation. On note que cette molécule a été obtenue par chimie click et caractérisée au laboratoire MOLTECH Anjou sous la direction de Philippe Blanchard. Il a été montré que lorsqu'une électrode composite, constituée de 95 wt% de CFx, était cyclée en présence de l'électrolyte redox pyrFerro-électrolyte, ses performances en énergie et en puissance augmentaient de façon considérable via la contribution faradique des molécules pyrFerro fonctionnalisées par interactions $\pi\text{-}\pi$ et/ou par oligomérisation. A la différence de l'électropolymérisation, il a été montré que grâce à un mécanisme original de réorganisation

2D de la couche greffée, il suffisait que la réaction d'oligomérisation soit effectuée en surface à partir des molécules déjà fonctionnalisées uniquement, pour que le taux de recouvrement atteigne des valeurs intéressantes.

Bien que des électrodes de faibles surfaces aient été utilisées ($170 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{substrat}}$), l'utilisation de pyrFerro-électrolyte a permis d'atteindre simultanément de hautes énergie, $87 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$ ($0,5 \text{ mWh/m}^2_{\text{électrode}}$), et de hautes puissance, $130 \text{ kW/kg}_{\text{électrode}}$ ($0,76 \text{ mWh/m}^2_{\text{électrode}}$), pour des électrodes pratiques de 10 mg/cm^2 . De telles électrodes peuvent délivrer jusqu'à $128 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$ ($0,76 \text{ mWh/m}^2_{\text{électrode}}$) à faible vitesse (5 mV/s soit 15 C ou $480 \text{ s}_{\text{charge ou décharge}}$). De plus, une cyclabilité exceptionnelle de 60000 cycles peut être obtenue avec une perte de capacité négligeable, soulignant ainsi le caractère robuste de ce système malgré le fait que des interactions non covalentes soient impliquées. On note que de meilleures performances en énergie et en puissance pourraient être obtenues en augmentant la surface développée par l'électrode mais également par l'ingénierie moléculaire (ratio n_e/M plus élevé). Finalement, on note que ce concept très simple peut en principe être appliqué à tout type d'électrode (supercondensateur, batterie, semi-solid flow-cell, *etc.*). Ces aspects seront abordés dans la suite de ce chapitre.

IV.2.3 Application à d'autres dérivées du pyrène et d'autres types de carbone

Selon l'équation IV-6, la capacité faradique d'une électrode greffée par des molécules redox est améliorée par l'augmentation du taux de recouvrement Γ en mol/cm^2 , du ratio n_e/M propre à la molécule redox et de la surface S fonctionnalisable ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{électrode}}$). Cette partie vise à optimiser les performances des électrodes pseudocapacitives par le biais des paramètres n_e/M et S .

IV.2.3.1 Optimisation du ratio nombre d'électrons/masse moléculaire

Partant des performances associées au greffage de la molécule pyrFerro, l'optimisation du ratio n_e/M a été évalué en substituant pyrFerro par l'acide commercial 1-pyrène butyrique (noté pyrCOOH, Figure IV-14). En effet, en considérant que le nombre d'électrons apparents échangés par l'unité pyrène seule est le même que pour pyrFerro ($n_e = 2,3$), la capacité théorique massique attendue pour pyrCOOH est de $213 \text{ mAh/g}_{\text{molécule}}$, ce qui correspondrait à

un gain théorique de ~50 % par rapport à pyrFerro (144 mAh/g_{molécule}).

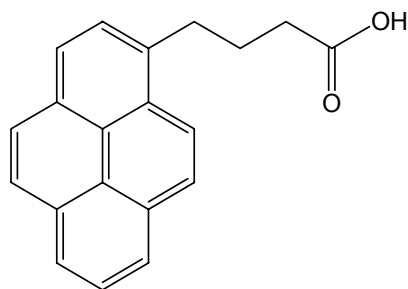


Figure IV-14 : Représentation de l'acide 1-pyrène butyrique.

IV.2.3.1.1 Activité électrochimique de CFx-pyrCOOH / détermination de n_e

Des électrodes CFx-initial (95 wt% de CFx + 5 wt% de PTFE) ont été pressées à 590 MPa sur une grille d'inox. Ces électrodes ont ensuite été trempées dans pyrCOOH-électrolyte ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L soit 16 % de C_0) pendant 7 jours puis lavées par immersion dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) pendant 24h. Elles ont ensuite été cyclées dans LP30 à 5 mV/s soit entre 2,8-3,7 V, soit entre 2-4,4 V. Comme précédemment dans le cas de pyrN₃ (partie IV.2.2.4.2), aucune activité faradique n'est observée entre 2,8-3,7 V dans le cas de pyrCOOH (non montré). Lorsque la fenêtre de potentiel est augmentée à 2-4,4 V, un pic apparaît vers 4 V (non montré). Comme pour pyrFerro (partie IV.2.2.4.2), ce dernier, dont l'intensité diminue les cycles suivants, est attribué à l'oligomérisation des groupements pyrène^{35,37,38}. Ceci se traduit par l'apparition d'un oligomère^{35,36} redox comme observé dans la suite de l'étude sur la Figure IV-15 à 100 mV/s.

Puisque pyrCOOH ne présente pas d'hétéroatomes facilement détectables par analyse élémentaire, la détermination du nombre d'électrons échangés par molécule de pyrCOOH a été réalisée par couplage de la spectroscopie UV et de la voltammétrie cyclique. Pour cela, des électrodes de CFx-initial ont été trempées dans pyrCOOH-électrolyte ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L soit 16 % de C_0) pendant 7 jours puis lavées par immersion dans LP30 pendant 24h. Ces électrodes ont ensuite été cyclées dans LP30 à 100 mV/s entre 2 V et 4,4 V afin de favoriser la formation de l'oligopyrène redox et ce jusqu'à stabilisation de la capacité en décharge (approx. 500 cycles). La capacité purement faradique de ces électrodes a ensuite été déterminée par voltammétrie cyclique dans LP30 à 5 mV/s entre 2-4,4 V après soustraction de la capacité de double couche mesurée grâce à une électrode témoin de CFx-initial. Le nombre de moles d'électrons correspondant à cette capacité faradique a ensuite été divisé par le

nombre de mole de molécule fonctionnalisée, déterminée par UV d'après la variation de concentration de pyrCOOH-électrolyte. On trouve ainsi que le nombre d'électrons apparents échangés par molécule de pyrCOOH et donc par unité pyrène est égal à 2,5, ce qui est proche de ce qu'on obtient pour pyrFerro (partie IV.2.2.4.2). Pour pyrCOOH, le ratio n_e/M est donc de 1/115 et la capacité expérimentale associée est d'approx. 230 mAh/g_{molécule}, ce qui représente un gain expérimental de 60 % comparé à la molécule pyrFerro (144 mAh/g_{molécule}). La partie suivante présente l'évaluation de l'évolution des performances électrochimiques lorsque la fonctionnalisation est menée de façon *in situ* en utilisant un électrolyte redox, à base de pyrCOOH.

IV.2.3.1.2 Performances électrochimiques

Les performances électrochimiques de CFx fonctionnalisées par pyrCOOH ont été évaluées en cyclant des électrodes de 10 mg/cm² dans pyrCOOH-électrolyte ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L soit $1,66 \cdot C_0$), entre 2-4,4 V. La Figure IV-15-a montre qu'après mise en contact de l'électrode de CFx-initial (13 mAh/g_{substrat} soit 19 F/g_{substrat} à 100 mV/s dans LP30) dans pyrCOOH-électrolyte, la capacité commence à augmenter et atteint 30 mAh/g_{substrat} (45 F/g_{substrat}) après 2100 cycles à 100 mV/s (150C). Cette augmentation de capacité est associée à la croissance de deux pics redox à 3,4 V et 4 V en décharge et en charge respectivement (Figure IV-15-b). Comme précédemment dans le cas de la molécule pyrFerro (partie IV.2.2.7), on note que la valeur du courant capacitif dans la région de 2,5 V en charge reste pratiquement inchangée ($\sim 1,4$ A/g_{substrat}), indiquant que l'ampleur des mécanismes d'adsorption de double couche n'est pas altérée durant le greffage de pyrCOOH. La même remarque peut être faite pour la pente de I vs. U (dans cette région), ce qui indique que la conductivité électronique de l'électrode n'est pas altérée de manière significative par le greffage. Ces voltamogrammes montrent cependant clairement que quand le taux de recouvrement augmente, la capacité devient rapidement tronquée par la limite de potentiel à 4,4 V.

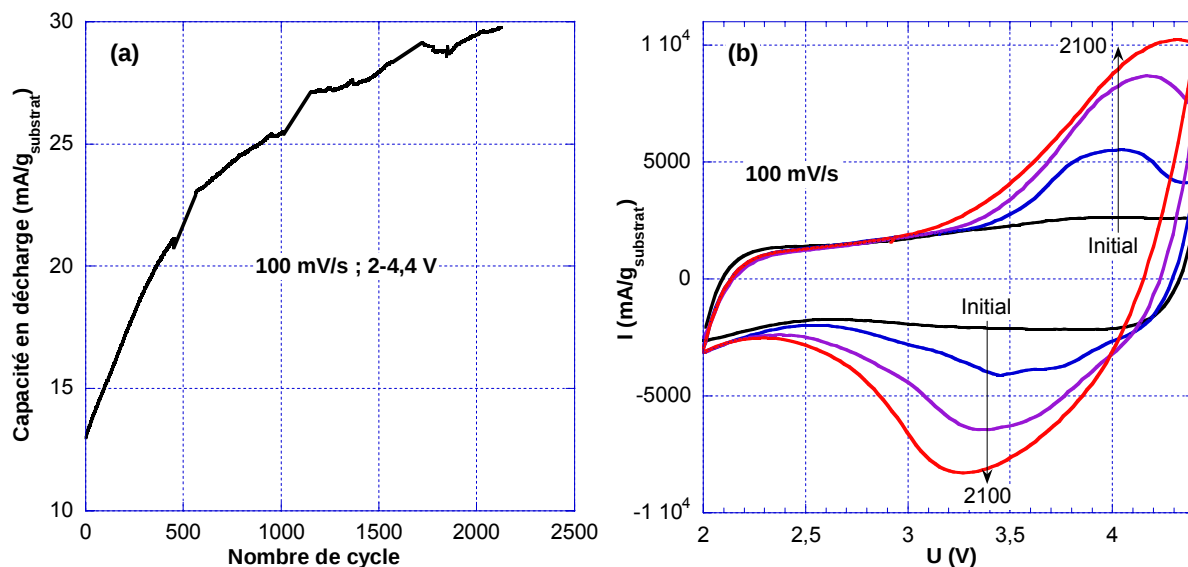


Figure IV-15 : (a) Evolution de la capacité en décharge durant le cyclage d'électrodes composites de CFx dans pyrCOOH-électrolyte à 100 mV/s entre 2,0-4,4 V. (b) Evolution des voltamogrammes correspondants.

Les performances gravimétriques en énergie ont donc par la suite été évaluées en augmentant non seulement la vitesse de cyclage de 5 mV/s à 500 mV/s, mais aussi les limites de la fenêtre de potentiel de 2-4,4 V à 2,4-4,8 V ce qui n'était pas possible avec la molécule pyrFerro probablement pour des questions d'instabilité du groupement ferrocène à haut potentiel. La Figure IV-16 présente les résultats obtenus dans LP30 pour CFx-initial et CFx-pyrCOOH après ~2100 cycles entre 2-4,4 V dans pyrCOOH-électrolyte ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L soit $1,66 \cdot C_0$). A ce stade, le taux de recouvrement Γ_{pyrCOOH} atteint $\sim 2,4 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² soit 11 wt% de l'électrode totale. Cette valeur de Γ_{pyrCOOH} qui est la valeur maximale obtenue, est 50 % plus élevée que dans le cas de pyrFerro ($1,6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², partie IV.2.2.7). Ceci pourrait être expliqué par un encombrement stérique moindre dans le cas de pyrCOOH ce qui favoriserait les interactions de type π -stacking.

L'effet de l'augmentation des limites de la fenêtre de potentiel est important. En effet, sur la Figure IV-16, on obtient jusqu'à 133 Wh/kg_{électrode} (39 mAh/g_{électrode} soit 58 F/g_{électrode}) à une vitesse de 5 mV/s (7,5C soit 480s) entre 2-4,4 V, et ~ 200 Wh/kg_{électrode} (55 mAh/g_{électrode} soit 82 F/g_{électrode}) entre 2,4-4,8 V. Dans ce dernier cas, le gain énergétique est de plus de 300 % par rapport à l'électrode CFx-initiale (58 Wh/kg_{électrode} soit 16 mAh/g_{électrode} et 24 F/g_{électrode}). On note que l'augmentation de la fenêtre de potentiel à 2,4-4,8 V est associée à une augmentation de n_e (apparents) de 2,5 à 3,9. De telles performances en énergie paraissent très intéressantes si l'on considère le grammage relativement important des électrodes (10

mg/cm²) et la faible surface électroactive de CFx (170 m²/g_{substrat}). On note que des tests en configuration deux électrodes, en mode galvanostatique dans des cellules Swagelok doivent être conduits pour confirmer ces bonnes performances. Cependant, pour comparaison, une électrode de batterie au Li de même grammage composée de LiFePO₄ permet d'obtenir de 80⁵³ à 250⁵⁴ Wh/kg_{électrode} à un régime équivalent.

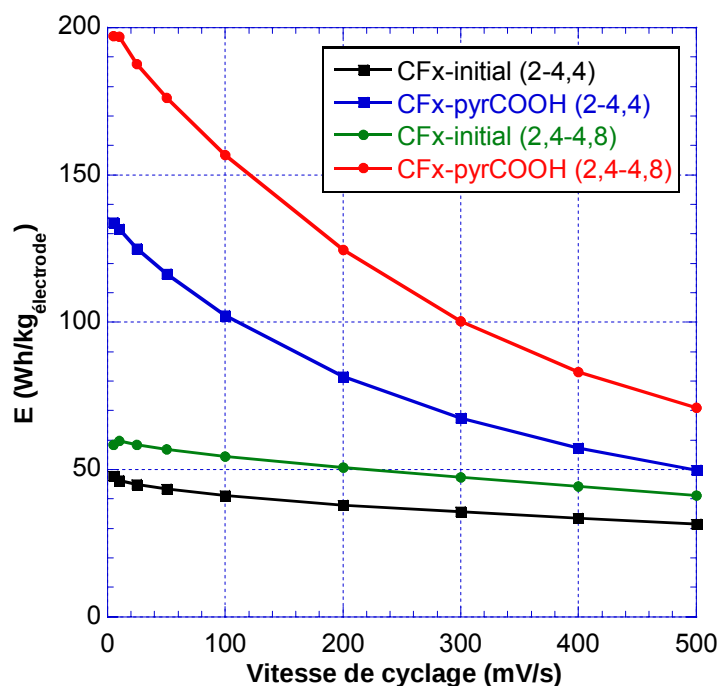


Figure IV-16 : Energies gravimétriques obtenues dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) de 5 mV/s à 500 V/s entre 2-4,4 V et 2,4-4,8 V pour CFx-initial et CFx-pyrCOOH. CFx-pyrCOOH a été obtenue après ~2100 cycles dans pyrCOOH-électrolyte à 100 mV/s entre 2-4,4 V et après lavage par immersion dans LP30 pendant 24h. $\Gamma_{\text{pyrCOOH}} \sim 2,4 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² (11 wt%).

IV.2.3.1.3 Conclusion sur l'optimisation du ratio nombre d'électrons échangés / masse moléculaire

Dans cette partie, il a été montré que le greffage de la molécule commerciale pyrCOOH permet de délivrer 230 mAh/g_{molécule} entre 2-4,4 V. Cette capacité qui est associée à l'échange de 2,5 électrons apparents par unité pyrène constitue un gain de 60 % comparé à la molécule pyrFerro utilisée précédemment, essentiellement grâce à une masse moléculaire plus faible. Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte redox à base de pyrCOOH permet à une électrode d'environ 10 mg/cm² de délivrer ~133 Wh/kg_{électrode} entre 2-4,4 V et ~200 Wh/kg_{électrode} entre 2-4,4 V à une vitesse de 5 mV/s (7,5C soit 480s). Ces résultats sont donc intéressants non seulement parce que l'énergie délivrée approche celle que l'on peut obtenir

avec une électrode de batterie au Li à base de LiFePO_4 (sous réserve de test dans les mêmes cellules et en mode galvanostatique) mais aussi parce que la mise en œuvre requise est très simple. Il conviendrait maintenant d'étudier la cyclabilité et les propriétés d'autodécharge de ces électrodes. On note par ailleurs que d'autres dérivés du pyrène présentant des capacités théoriques massiques supérieures à celle déterminée pour pyrCOOH sont actuellement en cours de synthèse / caractérisation électrochimique en collaboration avec Franck Dolem (Laboratoire des glucides, Université d'Amiens) et Philippe Poizot (IMN) afin d'optimiser le ratio n_e/M et les performances électrochimiques associées.

IV.2.3.2 Influence de la surface du substrat carboné

L'optimisation de la surface S fonctionnalisable par les dérivés du pyrène dépend de plusieurs critères. L'étendue de la surface graphitique développée par le carbone doit être la plus importante possible. La graphitisation et/ou la taille des domaines graphitiques sont aussi probablement des critères importants puisque la surface géométrique d'une unité pyrène est de l'ordre de $0,2 \text{ nm}^2$. La nature de la surface (micro/mesoporosité, *etc.*) doit également être considérée. En effet, dans le cas de microporosité, la fonctionnalisation et oligomérisation des molécules de type hydrocarbure pourrait conduire à l'obstruction de la porosité et donc de la surface disponible comme cela a été rapporté dans le cas du greffage de sels de diazonium²². On peut noter par ailleurs que dans le cas de l'application stockage électrochimique de l'énergie, l'obstruction de la microporosité pourrait également conduire à une gêne de la diffusion/migration ionique au sein de l'électrode.

En se basant sur ces considérations, le choix de substrats s'est limité volontairement à deux types de carbones graphitiques, à savoir du graphite oxydé (noté GO) et du graphène oxydé et réduit (noté rGO). On note que ces échantillons ont été synthétisés en collaboration avec Ashok Nanjundan Kumar en contrat postdoctoral au CEA-INAC sous la responsabilité de Florence Duclairoir, Lionel Dubois et Gérard Bidan, dans le cadre de l'ANR GraphNStock. Par souci de comparaison, un carbone amorphe de très grande surface tel que le carbone activé Norit-S50 ($S_{\text{BET}} = 1350 \text{ m}^2/\text{g}$, noté C1600) a été évalué. Pour tous les échantillons, la surface fonctionnalisable a été assimilée comme précédemment (partie IV.2.2.7), à la surface de double couche électrochimique.

Les conditions de préparation des cellules ainsi que le protocole de cyclage sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour l'étude de CFx-pyrFerro (partie IV.2.2.4.1).

Toutes les électrodes présentent un grammage d'approx. 10 mg/cm² et sont constituées de 95 wt% de carbone et 5 wt% de PTFE sur une grille d'inox. Les électrodes ont été densifiées à 590 MPa pour le carbone activé et à 350 MPa pour les graphite/graphène. Dans ce dernier cas, une densification moindre a été choisie afin de minimiser l'empilement des feuilles de graphène entre elles et donc de maximiser l'accessibilité de la surface.

IV.2.3.2.1 Détermination de la capacité de double couche de différents carbones (C1600, GO et rGO)

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET ainsi que les surfaces électroactives ($S_{\text{électro}}$ en m²/g_{électrode}) sont reportées dans le Tableau IV-3. Ces dernières ont été obtenues à partir des capacités de double couche (Q_{dc} en mAh.g_{électrode}) à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) entre 2,8-3,7 V, en considérant la valeur moyenne de Q_{dc} d'un carbone ($C_{\text{dl}} \approx 0,1 \text{ F/m}^2$)⁴⁰. Pour comparaison, les caractéristiques des nanotubes de carbone CFx utilisés précédemment sont également reportées.

Bien que le carbone activé C1600 présente une surface électroactive de 750 m²/g_{substrat} (Tableau IV-3), il est connu⁵⁵ que la majorité de cette surface correspond à de la microporosité dont la plus grande partie n'est pas accessible aux dérivés du pyrène (taille > 1 nm). Par contre, les surfaces électroactives du graphite oxydé GO et du graphène oxydé et réduit rGO qui sont de 200 m²/g_{substrat} et 340 m²/g_{substrat} respectivement (Tableau IV-3), devraient être accessibles aux pyrènes. Dans le cas de GO cependant, une augmentation du courant capacitif durant le cyclage dans LP30 entre 2-4,4 V à 100 mV/s (Figure IV-17-a) a été observée. Cet effet peut être attribué à une augmentation de la $S_{\text{électro}}$ qui passe de 25 à 200 m²/g_{électrode} en 500 cycles et devient donc supérieure à la surface S_{BET} initiale. Parallèlement, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus avant et après cyclage de l'électrode GO (Figure IV-17-b) montrent que le pic à $2\theta = 12,3^\circ$ qui est attribué à la raie (002) dans la direction perpendiculaire à la surfaces des feuillets de graphite⁵⁶ se retrouve à $2\theta = 11,4^\circ$ après cyclage (et séchage). Cette évolution qui est caractéristique d'une augmentation de la distance interfeuillets⁵⁶ ou autrement dit, à un processus d'exfoliation électrochimique des feuillets du graphite, a également été observée dans la littérature en milieu aqueux⁵⁷. Les auteurs ont associé cet effet à la réduction électrochimique des groupements oxygénés. Dans le cas présent, une étude est en cours en collaboration avec l'équipe du CEA-INAC afin de préciser les mécanismes mis en jeu.

Carbone	Type	S_{BET} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{carbone}}$)	$S_{\text{électro}}$ ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{substrat}}$)
CFx (Showa Denko)	Nanotubes multiparois	245	170
C1600 (Norit-S50)	Carbone activé	1350	750
GO (CEA)	Graphite oxydé	45	25 à 200*
rGO (CEA)	Graphène réduit	350	340

Tableau IV-3 : Présentation des différents carbones étudiés, de leurs surfaces spécifiques BET ainsi que de leurs surfaces électroactives déterminées à 5 mV/s dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) entre 2,8-3,7 V. Les caractéristiques des nanotubes de carbone utilisés lors de l'étude avec la molécule pyrFerro sont également reportées pour comparaison. *Pour GO, les $S_{\text{électroactive}}$ ont été obtenues respectivement avant et après cyclage dans LP30 entre 2 V et 4,4 V et correspondraient à un phénomène d'exfoliation électrochimique.

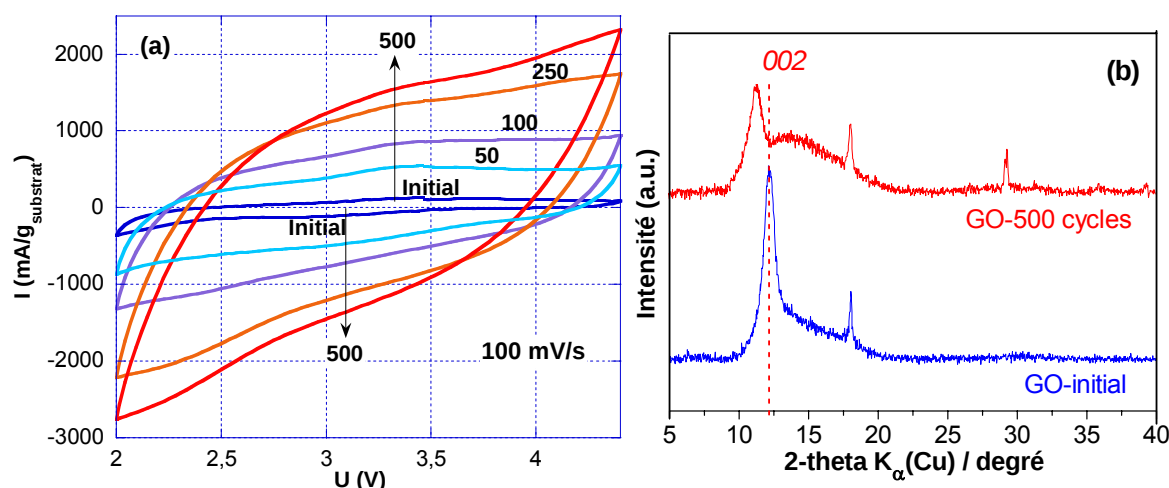


Figure IV-17 : (a) Evolution du courant durant le cyclage de GO dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) à 100 mV/s entre 2-4,4 V et (b) DRX de GO-initial et GO après 500 cycles dans LP30 à 100mV/s entre 2-4,4 V.

IV.2.3.2.2 Taux de recouvrement surfacique moléculaire et performances électrochimiques

IV.2.3.2.2.1 Cas du carbone activé C1600

La Figure IV-18-a présente les courbes de voltammétrie cyclique à 5 mV/s dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) d'une électrode C1600-initial et de cette même électrode après immersion pendant 7 jours dans pyrFerro-électrolyte à C_0 , notée C1600-pyrFerro. Contre toute attente, malgré le caractère amorphe de la surface, la composante faradique associée à pyrFerro est détectée. La capacité correspondante est de 7,5 mAh/g_{substrat} soit 14 % de la capacité totale.

Les valeurs des capacités totales (Q_{totale}), de double couche (Q_{dc}) et faradique (Q_{fara}) obtenues à 5 mV/s dans LP30 entre 2 V et 4,4 V sont reportées dans le Tableau IV-4 pour C1600-initial et C1600-pyrFerro. Dans le cas de C1600-pyrFerro, une diminution d'approx. 12 % de la capacité totale est observée, comparée à celle de C1600-initial. En effet, malgré un gain de capacité faradique de 7,5 mAh/g_{substrat}, une diminution concomitante de la capacité de double couche de 25 % (15 mAh/g_{substrat}) est observée. La diminution du courant capacitif correspondant est indiquée par des flèches sur la Figure IV-18-a. Ce résultat est attribué à l'obstruction de la microporosité du carbone activé et donc de sa surface microporeuse (qui représente 80 % de la surface totale), par le greffage de pyrFerro²². On note également que, pour C1600-pyrFerro, la pente de I vs. U dans la région 2-2,4 V en charge est plus importante dès 5 mV/s (Figure IV-18-a), indiquant que la conductivité électrique (transport ionique dans la porosité des grains de C1600 et/ou transport électronique) de l'électrode C1600 est également altérée par le greffage de pyrFerro. Les mêmes remarques peuvent être faites à 100 mV/s (Figure IV-18-b). De plus, si l'on considère qu'à cette vitesse, la capacité totale de C1600-pyrFerro (21 mAh/g_{substrat}) est inférieure de 35 % à celle de C1600-initial (32 mAh/g_{substrat}), la capacité faradique de C1600-pyrFerro serait nulle, ce qui est en accord avec l'absence de composante faradique (Figure IV-18-b). Le carbone activé C1600 n'est donc pas un bon candidat pour le greffage de dérivés d'hydrocarbure.

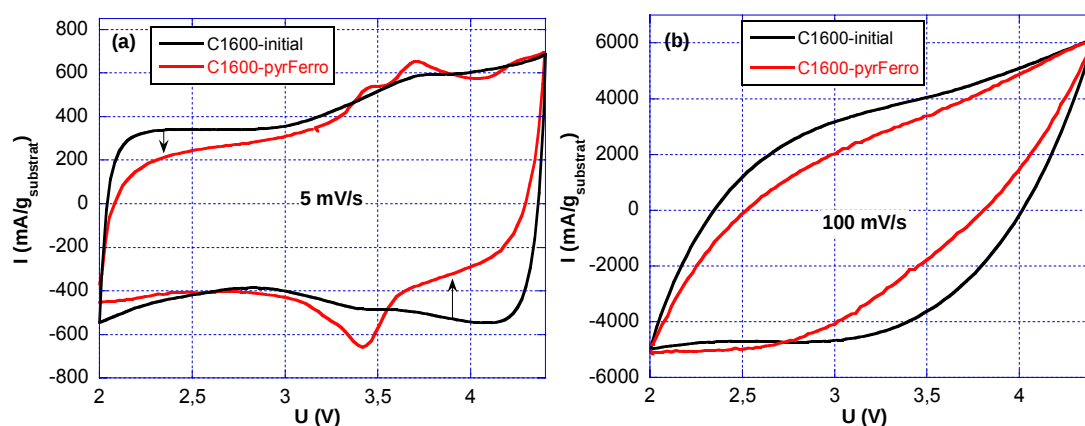


Figure IV-18 : Voltammogrammes de C1600-initial et après immersion dans pyrFerro-électrolyte pendant 7 jours (C1600-pyrFerro) à (a) 5 mV/s et (b) 100 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M), entre 2-4,4 V.

Electrode / vitesse de cyclage	Q_{totale} (mAh/g _{substrat})	Q_{dc} (mAh/g _{substrat})	Q_{fara} (mAh/g _{substrat})
C1600-initial - 5 mV/s	60	60	-
C1600-pyrFerro - 5 mV/s	52,5	45	7,5

Tableau IV-4 : Capacités totales, de double couche et faradique d'électrodes C1600-initial et C1600-pyrFerro (après 7 jours d'immersion dans pyrFerro-électrolyte), obtenues à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) entre 2 V et 4,4 V.

IV.2.3.2.2 Cas des graphite GO et graphène rGO

Dans le cas du graphite oxydé (GO), aucune augmentation significative de la capacité totale n'a été observée après immersion de l'électrode pendant 7 jours dans pyrFerro-électrolyte à C_0 . Ce résultat est associé au fait qu'aucune activité faradique significative de pyrFerro n'est détectée à 5 mV/s dans LP30 (non montré). Ce résultat pourrait être expliqué par la présence importante de groupements oxygénés en surface de GO (inhérents à la synthèse⁴⁸), comme observé en rouge sur le spectre XPS de cœur C1s (Figure IV-19-a). En effet, ces derniers qui correspondent à des défauts sp^3 de surface, réduisent l'étendue et/ou la qualité des domaines graphitiques, limitant ainsi les interactions π - π avec les unités pyrène. Dès lors, la possibilité de tirer profit de la surface générée par l'exfoliation électrochimique de GO (Figure IV-17) a été évaluée. En effet, la surface qui devient accessible aux ions (augmentation de la capacité de double couche) au cours du cyclage pourrait contenir moins de défauts oxygénés et serait ainsi plus enclin au greffage de pyrFerro. Après 500 cycles dans LP30 à 100 mV/s entre 2-4,4 V, la molécule pyrFerro a été dissoute à C_0 puis 500 cycles supplémentaires ont été réalisés dans les mêmes conditions. Cependant, aucun gain significatif de capacité faradique n'a pu être obtenu. Ainsi, à cause de son état graphitique médiocre, GO n'apparaît pas comme un carbone adéquat vis-à-vis de la stratégie développée.

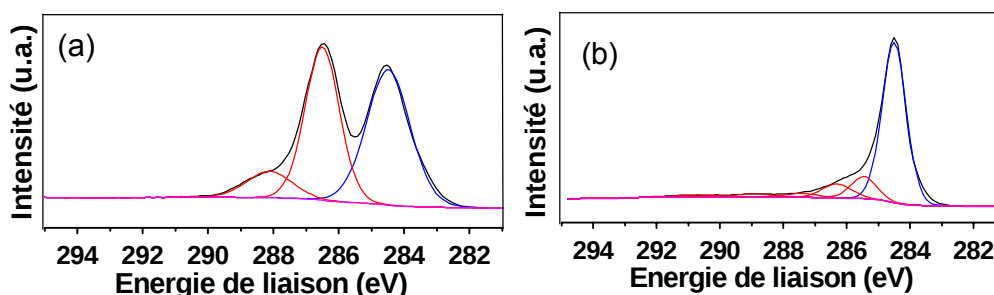


Figure IV-19 : Spectre XPS de cœur C1s de (a) GO et (b) rGO.

Le graphène rGO qui a été obtenu par réduction chimique de GO et qui présente peu de groupements oxygénés en surface (en rouge sur la Figure IV-19-b) a ensuite été étudié. Les performances électrochimiques de ce carbone ont été évaluées en cyclant des électrodes de 10 mg/cm² dans pyrCOOH-électrolyte ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L soit $1,66 \cdot C_0$), entre 2-4,4 V. La Figure IV-20-a montre qu'après transfert dans pyrCOOH-électrolyte, la capacité d'une électrode de rGO-initial (52 mAh/g_{substrat} soit 78 F/g_{substrat} à 5 mV/s dans LP30) augmente et atteint 73 mAh/g_{substrat} (109 F/g_{substrat}) après 160 cycles à 5 mV/s (7,5C) puis se stabilise autour de 77

mAh/g_{substrat} (116 F/g_{substrat}) après 250 cycles. L'augmentation de capacité est associée à la croissance de deux pics à 3,45 V et 3,9 V en décharge et en charge respectivement (Figure IV-20-b). On remarque que contrairement au cas de CFx, la valeur du courant capacitif dans la région de 2,5 V en charge diminue d'approx. 17 % après 160 cycles. Ce résultat indique que l'étendue du mécanisme d'adsorption de double couche diminue lors du greffage de pyrCOOH.

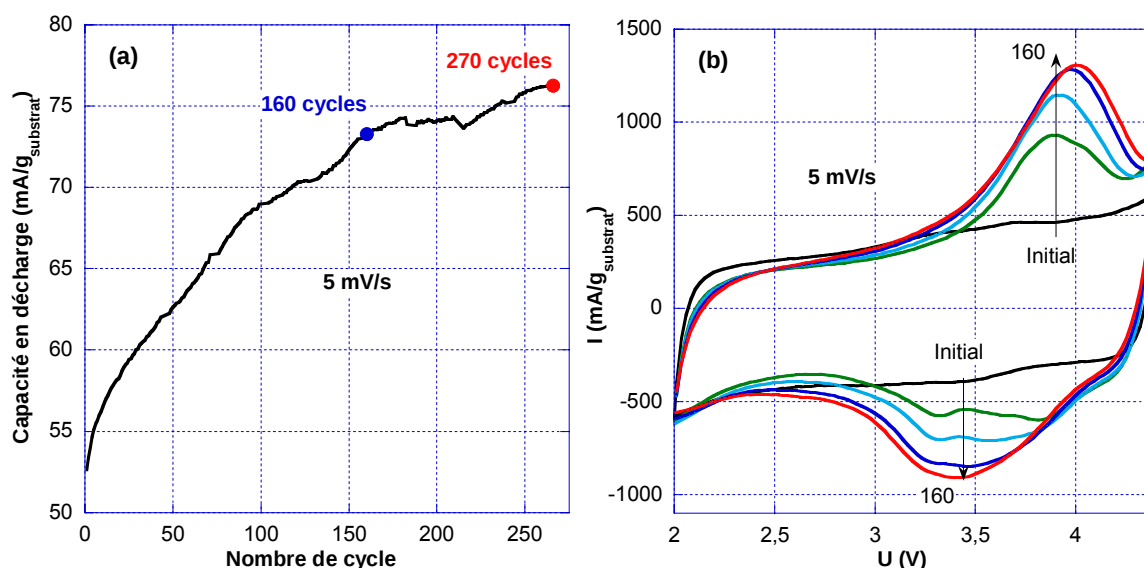


Figure IV-20 : (a) Evolution de la capacité en décharge durant le cyclage d'électrodes composites de rGO dans pyrCOOH-électrolyte à 5 mV/s entre 2,0-4,4 V. (b) Evolution des voltamogrammes correspondants.

Les performances gravimétriques en énergie ont été évaluées dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) en fonction de la vitesse de cyclage de 5 mV/s à 100 V/s entre 2-4,4 V dans le cas de rGO-initial et rGO-pyrCOOH après 160 cycles, et rGO-pyrCOOH après 270 cycles. Les valeurs de taux de recouvrement Γ correspondantes sont résumées dans Tableau IV-5.

	Γ_{pyrCOOH} $\times 10^{10}$ (mol/cm ²)	E (Wh/kg _{électrode}) à 5 mV/s	E (Wh/kg _{électrode}) à 100 mV/s
rGO-initial		152	67
rGO-pyrCOOH 160 cycles	1,3	205	52
rGO-pyrCOOH 270 cycles (saturation)	1,45	209	44
CFx-pyrCOOH (saturation)	2,4	133	102

Tableau IV-5 : Valeurs des taux de recouvrement Γ obtenues pour rGO après 160 et 270 cycles à 5 mV/s entre 2-4,4 V dans pyrCOOH-électrolyte. *Les valeurs obtenues pour CFx sont reportées à titre de comparaison.

Après 270 cycles, le taux de recouvrement Γ varie peu, autrement dit la saturation de l'électrode est proche. A ce stade, $\Gamma_{\text{pyrCOOH}} \sim 1,45 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ soit 12 wt% de l'électrode totale. On note que cette valeur est 1,8 fois inférieure à celle obtenue précédemment dans le cas de CFx-pyrCOOH ($2,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, partie IV.2.3.1.2) après saturation. Ceci s'explique probablement par l'état de graphitisation de rGO qui est moins bon que celui de CFx. En effet, malgré la réduction chimique opérée sur rGO, les analyses XPS montrent qu'une quantité significative de défauts oxygénés demeurent à la surface de rGO (9 %) contre 4 % pour CFx. Il faut de plus tenir compte de la taille des domaines graphitiques disponibles pour la chimisorption des unités pyrène. En effet, sur la base de mesures Raman et d'observations MET, il a été montré que la surface de ce type de graphène oxydé et réduit était constituée de domaines graphitiques d'environ 6 nm^{49} entourées par des régions fautées, ce qui peut donc limiter la chimisorption de dérivés du pyrène.

La Figure IV-21 montre qu'entre 2-4,4 V, une électrode de rGO-pyrCOOH de 10 mg/cm^2 , fonctionnalisée pendant 160 cycles, peut délivrer jusqu'à $205 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$ ($65 \text{ mAh/g}_{\text{électrode}}$ soit $97 \text{ F/g}_{\text{électrode}}$) à une vitesse de 5 mV/s ($7,5\text{C}$ soit 480s). Cependant, contrairement au cas de CFx, on remarque que l'énergie délivrée par les électrodes de rGO diminue rapidement et devient même inférieure à celle du témoin non greffé (Tableau IV-5 et Figure IV-21). Cette évolution des performances en fonction de la vitesse est encore plus marquée après 270 cycles de fonctionnalisation où l'énergie délivrée à 5 mV/s ($209 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$) est légèrement supérieure. Il apparaît donc qu'une étude systématique doit être conduite au fur et à mesure de la fonctionnalisation afin de déterminer l'optimum énergie / vitesse. Cet optimum est probablement défini par les caractéristiques des chemins de porosité (ouverture et tortuosité) dans l'électrode qui assure la diffusion et l'accessibilité des centres redox aux contre-ions.

Lorsque la fenêtre de potentiel est déplacée vers les hauts potentiels (2,4-4,8 V), l'électrode de rGO-pyrCOOH (après 270 cycles) délivre $284 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$ ($84 \text{ mAh/g}_{\text{électrode}}$ soit $126 \text{ F/g}_{\text{électrode}}$) à une vitesse de 5 mV/s . Ainsi, même si ces résultats doivent être confirmés en cellule Swagelok à deux électrodes en mode galvanostatique, ces performances en énergie apparaissent très intéressantes pour un grammage de 10 mg/cm^2 . Pour rappel, les meilleures électrodes à base de LFPC délivrent $250 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}^{54}$.

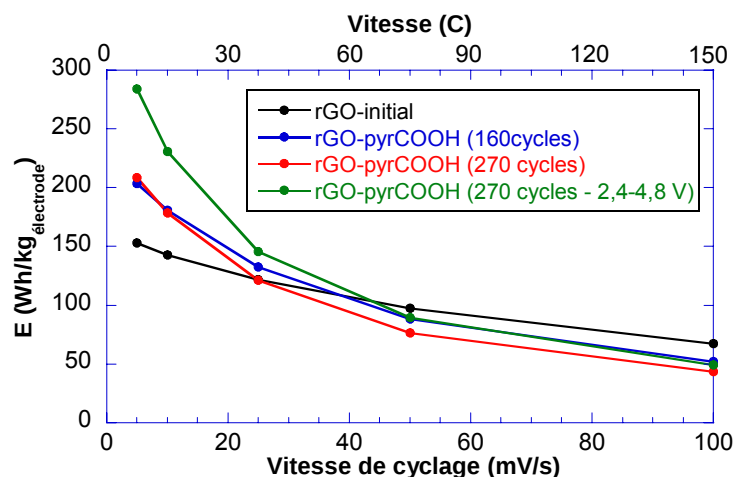


Figure IV-21 : Energies gravimétriques obtenues dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) de 5 mV/s à 100 mV/s entre 2-4,4 V pour rGO-initial et rGO-pyrCOOH après 160 cycles et 270 cycles, et entre 2,4-4,8 V pour rGO-pyrCOOH après 270 cycles. rGO-pyrCOOH a été obtenue après 160 et 270 cycles dans pyrCOOH-électrolyte à 5 mV/s entre 2-4,4 V et après lavage par immersion dans LP30 pendant 24h. Après 160 cycles, $\Gamma_{\text{pyrCOOH}} \sim 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (11 wt%) et après 270 cycles, $\Gamma_{\text{pyrCOOH}} \sim 1,45 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (12 wt%).

IV.2.3.2.3 Conclusion sur l'influence de la surface du substrat carboné

Dans cette partie, l'influence de la surface S vis-à-vis du greffage de molécules redox à base de pyrène a été évaluée à travers différents types de carbone. Les résultats indiquent que les facteurs prépondérants sont à la fois l'état graphitique de la surface et l'ouverture des chemins de porosité dans l'électrode greffée. Ainsi, les carbones activés, les graphites oxydés ne sont pas de bons candidats. Dans le cas du carbone activé C1600, il a été montré que le greffage de molécules diminue de façon critique la capacité de double couche, probablement parce qu'il obstrue de la microporosité ce qui bloque la diffusion ionique. De plus son mauvais état de graphitisation limite considérablement le taux de recouvrement par les dérivés du pyrène. L'influence de l'état de graphitisation sur le taux de recouvrement se retrouve aussi à travers l'étude comparée de GO, de rGO et de CFX, la graphitisation étant la meilleure pour CFX suivie de rGO puis GO. Cependant, à faibles vitesses de cyclage, rGO présente les meilleures performances en énergie grâce à sa grande surface développée. Ainsi des électrodes de 10 mg/cm^2 fonctionnalisées par pyrCOOH délivre jusqu'à $284 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$ à 7,5C ($84 \text{ mAh/g}_{\text{électrode}}$ soit $126 \text{ F/g}_{\text{électrode}}$). A hautes vitesses de cyclage, les performances énergétiques des électrodes de rGO deviennent inférieures à celle obtenues avec CFX. Des mesures de conductivités électriques doivent être entreprises pour déterminer l'origine de ces limitations cinétiques.

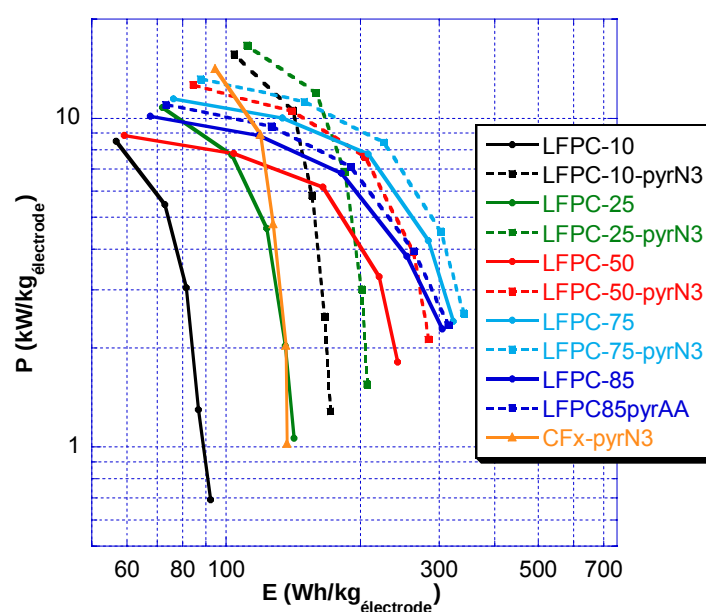
IV.3 Molécules redox relais (RMR) du matériau actif pour batterie Li de puissance

Afin d'améliorer les performances en puissance des batteries Li (1-3kW/kg_{système-complet}) qui restent généralement frustrées par la cinétique de réapprovisionnement en ions Li^+ depuis l'électrolyte^{1,2}, la stratégie utilisée dans l'industrie consiste à diminuer l'épaisseur des électrodes au détriment de l'énergie embarquée. Dans cette partie, l'utilisation de molécules redox relais (RMR) du matériau actif, greffées à la surface des carbones d'une électrode composites de batterie au Li et dont la compensation de la charge ne mettrait pas en jeu les ions Li^+ est proposée comme alternative. Les interactions de type π - π étant préférables pour une application en puissance (chapitre 2), la chimie des pyrènes sera utilisée via la molécule modèle pyrFerro. Dans ce cas, les électrodes de batterie seront fonctionnalisées *in situ* par la méthode développée précédemment dans le cas d'électrodes de supercondensateurs.

IV.3.1 Simulation du gain potentiel pouvant résulter de la stratégie RMR

Dans le but d'évaluer le gain potentiel par les RMR, une estimation des courbes de Ragone qui devraient être obtenues expérimentalement pour des électrodes à base de LFPC et de CFx fonctionnalisée *in-situ* ou pas, dans différentes proportions, a été réalisée. L'approche s'est limitée à effectuer la combinaison linéaire des courbes de Ragone obtenues expérimentalement pour chacun des constituants, LFPC et CFx-greffé pris séparément. Il s'agit donc de courbes qui devraient être observées s'il n'existe aucun couplage entre les comportements électrochimiques des divers constituants et si la fonctionnalisation *in-situ* d'une électrode « hybride » contenant à la fois LFPC et CFx, ne perturbe pas l'activité électrochimique de LFPC. Pour cette simulation, il a été choisi de greffer CFx par la molécule pyrN₃. La fonctionnalisation a été effectuée *in-situ* dans pyrN₃-électrolyte à C₀ par voltammétrie cyclique à 100 mV/s pendant 4500 cycles sur une électrode constituée de 95 wt% de CFx et 5 wt% de PTFE. A ce stade, le taux de recouvrement $\Gamma = 2.10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Un test de comportement en puissance a ensuite été effectué. La courbe de Ragone correspondante (notée CFx-pyrN₃) est reportée sur la Figure IV-22 avec celles d'électrodes constituées de x wt% de LFPC, 95-x wt% de CFx et 5 wt% de PTFE (notées LFPC-x, x étant le pourcentage massique de LFPC dans l'électrode, compris entre 10 et 85) ainsi que plusieurs combinaisons linéaires de ces deux électrodes (notées LFPC-x-pyrN₃). Les courbes en traits

pleins correspondent aux électrodes témoin, non greffées, tandis que celles en traits pointillés correspondent aux électrodes greffées. On peut ainsi vérifier que le gain (en énergie et en puissance, c'est-à-dire selon la diagonale) d'une électrode de composition donnée par rapport à l'électrode témoin est d'autant plus important que la fraction de CFx-greffé augmente. Par ailleurs en terme de puissance, il apparaît que par rapport à l'électrode de LFPC à 85 wt%, les RMR ont un effet bénéfique surtout à faible composition en LFPC (10 wt% et 25 wt%) mais seulement pour les hauts régimes (>50 mV/s). Au fur et à mesure que la teneur en LFPC augmente, l'effet des RMR tend à se répartir entre un gain énergétique et un gain en puissance jusqu'à des vitesses de plus en plus lentes. Enfin, si l'on recherche des gains simultanés à la fois en énergie et en puissance, l'optimum de composition semble être obtenu pour l'électrode greffée contenant 75 wt% de LPFC. Il conviendrait par la suite de comparer les performances prévues pour cette électrode à celles obtenues pour une électrode à base de 85 wt% de LFPC de même densité d'énergie surfacique (donc plus fine). C'est en effet la stratégie adoptée dans l'industrie pour augmenter la puissance d'une électrode au détriment de l'énergie embarquée.



IV.3.2 Fonctionnalisation *in situ* d'électrodes à base de LFPC

L'objectif premier étant de fournir une preuve de concept, des électrodes peu chargées en LFPC ont été utilisées. En effet, l'activité faradique théorique (à régime de cyclage infiniment lent) de LFPC étant environ 4 fois supérieure à celle de CFx-pyrFerro, une charge

trop importante de LFPC pourrait masquer l'activité électrochimique des centres RMR. En contre partie, si la charge en LFPC est trop faible, il est possible qu'il soit nécessaire d'augmenter considérablement le régime de cyclage avant que l'électrode ne soit limitée par le réapprovisionnement en ions Li^+ depuis l'électrolyte. A titre d'exemple, une électrode de $100\text{ }\mu\text{m}$ constituée de 10 wt% de FePO_4 et dont la porosité est de 40 %, nécessite $1,4 \cdot 10^{-6}$ moles d'ions Li^+ pour une décharge complète alors que la quantité disponible dans la porosité est de $0,7 \cdot 10^{-6}$ moles en considérant une concentration en ions électrolytiques de 1M. Dans ces conditions, le temps de décharge minimale avant lequel la capacité en décharge est limitée par le réapprovisionnement ions Li^+ depuis l'électrolyte (voir figure I-6 du chapitre 1) est d'approx. 200s. Une deuxième source de limitation, peu également venir du temps mis par les ions Li^+ pour diffuser au travers de la particule (il est considéré ici que le déplacement des électrons et du front de phase $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ ne sont pas limitants). Si l'on considère des grains sphériques de LFPC de diamètre moyen 150 nm et un coefficient de diffusion à l'état solide des ions Li^+ de $10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$, le temps de décharge minimale pour une fenêtre de potentiel de $2,4\text{ V}$ avant lequel la capacité en décharge serait limitée, est de 25s. En conséquence, ce type d'électrodes devrait être d'abord limité par la diffusion ionique dans le réseau de porosité de l'électrode. On peut également prévoir que cette limitation devrait être observée dès que la vitesse de balayage atteint $12,5\text{ mV/s}$ ($\sim 19\text{C}$ soit un temps en décharge de 192s). C'est donc à partir de cette vitesse seuil qu'il devrait être possible d'observer un effet relais (si effet relais il y a !) par les centres RMR.

L'évaluation de pyrFerro en tant que RMR du matériau actif LFPC a tout d'abord été réalisée *in situ*, c'est-à-dire par immersion d'électrodes et test électrochimique dans pyrFerro-électrolyte. Pour cela, des électrodes d'approx. 10 mg/cm^2 , constituées de 10 wt% de LFPC, 85 wt% de CFX et 5 wt% de PTFE, ont été préparées et pressées à 590 MPa sur une grille d'inox. L'épaisseur de ces électrodes est d'approx. $80\text{ }\mu\text{m}$ et leur porosité est proche de 40 %. L'effet relais devrait donc être observé à partir de $18,5\text{ mV/s}$. Ces électrodes ont ensuite été cyclées dans LP30 de $2,5\text{ mV/s}$ à 300 mV/s entre 2 V et $4,4\text{ V}$ en tant qu'électrode témoin (notée CFX-initial/LFPC). La molécule pyrFerro a ensuite été ajoutée dans la cellule contenant LP30 à hauteur de C_0 . Après 24h d'immersion dans pyrFerro-électrolyte, les électrodes ont été cyclées *in situ* dans pyrFerro-électrolyte de $2,5\text{ mV/s}$ à 300 mV/s entre $2\text{--}4,4\text{ V}$. Cette étape a été réalisée trois fois afin de suivre l'influence du taux de recouvrement sur les performances électrochimiques. On note qu'après immersion dans pyrFerro-électrolyte, les électrodes de LFPC seront notées CFX-pyrFerro/LFPC.

La Figure IV-23 présente les voltamogrammes obtenus dans LP30 à 10 mV/s (15C) entre 2 V et 4,4 V. Dans le cas de CFx-initial/LFPC, la seule activité faradique observée est celle associée aux processus d'insertion/désinsertion de LFPC à approx. 3,7 V et 3,2 V en oxydation et réduction respectivement (pic 1-1') avec un potentiel d'équilibre proche de 3,45 V. L'électrode hybride CFx-pyrFerro/LFPC présente quant à elle des composantes faradiques supplémentaires, entre 3,5 V et 4,4 V en charge, et dans les régions 4-3,3 V et 2,8-2 V en décharge (Figure IV-23-a). Ces dernières, dont l'amplitude augmente avec le temps d'immersion dans pyrFerro-électrolyte, correspondent à l'activité redox de la molécule pyrFerro. Cependant, on note que les pics de décharge associés à LFPC sont plus polarisés pour l'échantillon greffé et que leur amplitude est plus faible et ce d'autant plus que le degré de fonctionnalisation augmente. Ainsi, bien qu'il n'ait pas été possible d'ajuster les voltamogrammes des électrodes fonctionnalisées pour quantifier ces observations il apparaît que LFPC est moins réactif dans le cas des électrodes fonctionnalisées. La raison pourrait être de nature ionique ou électronique.

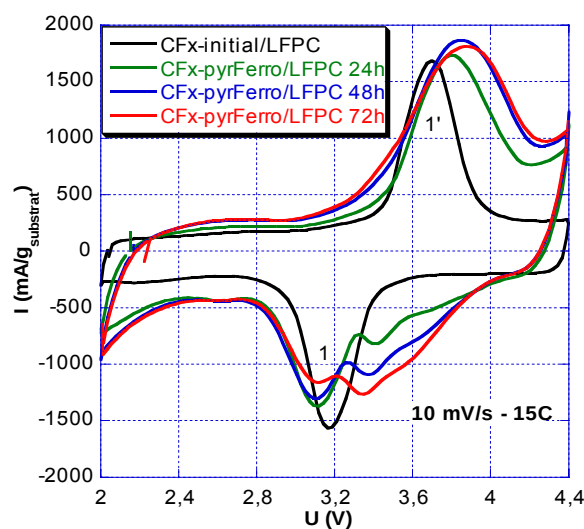


Figure IV-23 : Voltamogrammes à 10 mV/s entre 2 V et 4,4 V, d'une électrode témoin CFx-initial/LFPC dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) et d'une électrode hybride CFx-pyrFerro/LFPC obtenue après immersion dans pyrFerro-électrolyte pendant 24h, 48h et 72h.

IV.3.3 Etude de la configuration des électrodes hybrides à base de LFPC et CFx-pyrFerro sur le comportement électrochimique de LFPC

Puisqu'il a été montré précédemment que la fonctionnalisation *in situ* de pyrFerro modifie le comportement électrochimique de LFPC, cette partie présente une étude dédiée à la compréhension de ce phénomène. Dans cette optique, trois types de mélange ont été préparés

par broyage au mortier :

- le mélange 1 correspond à (LFPC + C_{sp} + PTFE) dans les proportions massiques respectives de 10/85/5,
- le mélange 2 est constitué de (CFx-initial + C_{sp} + PTFE) dans les proportions massiques respectives de 85/10/5 et enfin,
- le mélange 3 résulte de (CFx-pyrFerro + C_{sp} + PTFE) dans les proportions massiques respectives de 85/10/5, CFx-pyrFerro ayant été obtenu par immersion d'une poudre de CFx dans pyrFerro-électrolyte pendant 10 jours.

Comme schématisé sur la Figure IV-24, à partir de ces trois mélanges, deux types d'électrodes ont été mises en forme sur une grille d'inox par pressage à 590 MPa. Les mono-électrodes de type « MIX » qui correspondent au broyage intime au mortier des mélanges 1 et 2 (noté « mix-initial ») ou 1 et 3 (noté « mix-pyrFerro ») et les bi-électrodes de type « NO MIX » sont elles constituées par la juxtaposition, séparés par environ 1 mm, des mélanges 1 et 2 (noté « nomix-initial »), ou 1 et 3 (notée « nomix-pyrFerro ») sur le même collecteur de courant. La nature et la dénomination des quatre électrodes mises en forme est résumée sur la Figure IV-24.

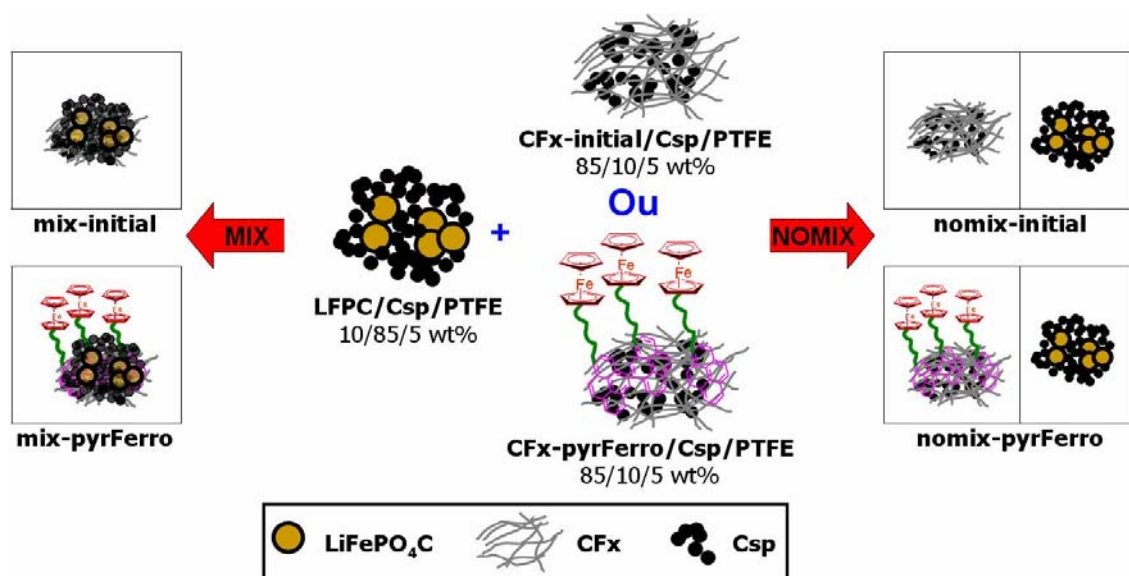


Figure IV-24 : Représentation de la préparation et de la configuration des électrodes mix et nomix.

La Figure IV-25 présente les voltamogrammes des électrodes mix et nomix obtenus dans LP30 à 5 mV/s et 50 mV/s. Pour les électrodes mix-pyrFerro et nomix-pyrFerro à faible

régime (5 mV/s soit 7,5 C), une activité redox additionnelle à celle de LFPC et attribuée à la molécule pyrFerro apparaît en charge entre 3,5 V et 4,4 V. En décharge, l'activité redox correspondante est distribuée sur toute la plage de potentiel avec cependant l'apparence d'un pic vers 3,5 V associé au couple ferrocène/ferrocenium. Dans le cas de la bi-électrode nomix-pyrFerro (Figure IV-25-b) le processus d'insertion/désinsertion de LFPC se produit de façon similaire (amplitude et polarisation) à celui de la bi-électrode témoin, nomix-initial. Par contre, comme dans le cas de la fonctionnalisation *in-situ* décrite précédemment, les processus d'insertion/désinsertion de LFPC dans la mono-électrode mix-pyrFerro apparaissent clairement plus polarisés et moins intenses que celui de la mono-électrode témoin mix-initial. Lorsque la vitesse de cyclage est augmentée à 50 mV/s (75 C), ce qui a pour effet d'élargir les contributions faradiques de pyrFerro et de LFPC (Figure IV-25-a), les mêmes remarques peuvent être faites. Il apparaît donc que le mélange intime de LFPC et des centres RMR perturbe l'activité électrochimique de LFPC. Comme il a été dit, deux types de problèmes liés aux transports ionique ou électronique peuvent être mis en cause. Dans le premier cas, l'activité redox moléculaire étroitement liée à la diffusion des contre anions PF_6^- pourrait gêner la diffusion des ions Li^+ au sein de la porosité par un effet de couplage cations-anions. Il est rappelé que lors de la décharge de l'électrode positive, les ions Li^+ pénètrent dans la porosité pour compenser la réduction du Fe(III) en Fe(II) dans LiFePO_4 , alors que les anions PF_6^- quittent la porosité pour compenser la réduction des centres ferrocène, de l'oligomère de pyrFerro ainsi que la dépolarisation de la surface carbonée (ce dernier effet se produisant aussi pour l'électrode témoin).

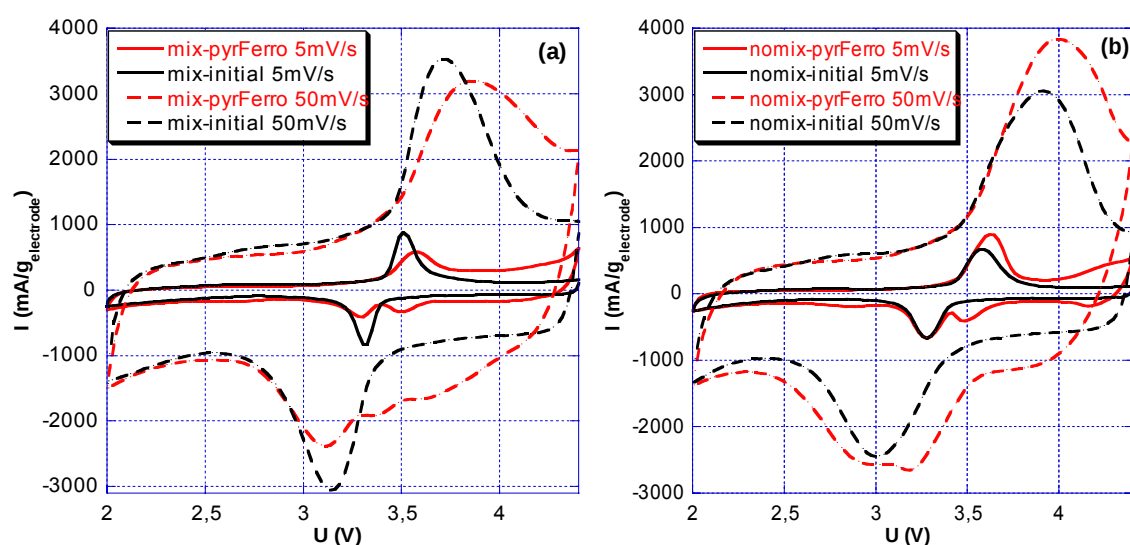


Figure IV-25 : Voltammogrammes à 5 mV/s et 50 mV/s dans LP30 ($\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ 1 M) entre 2 V et 4,4 V (a) d'électrodes mix-initial et mix-pyrFerro et (b) d'électrodes nomix-initial et nomix-pyrFerro.

En ce qui concerne l'aspect transport électronique, quand les poudres sont intimement mélangées, on peut s'attendre à ce que Csp (47,5 wt%) et CFx (42,5 wt%) participent au même réseau de percolation électronique. Ainsi pour les chemins de percolation où Csp et CFx sont en série, toute diminution de conductivité électronique de CFx suite au greffage de pyrFerro pourrait impacter le transport électronique et donc l'activité électrochimique de LFPC. Cette hypothèse est cependant peu probable car il a été montré au chapitre 2 que la fonctionnalisation d'une électrode à base de LFPC par NPyr n'altérerait pas l'activité électrochimique de LFPC jusqu'à un régime de 4C. En termes de vitesse de décharge ce dernier équivaut à une vitesse de balayage de 2,66 mV/s. Dans le but de vérifier cette hypothèse à des régimes plus élevés et dans des conditions expérimentales similaires (grammage de LFP, *etc.*), sans pour autant mettre en jeu d'éventuels effets ioniques associés à l'activité redox de la molécule, des électrodes de type « MIX » dans lesquelles CFx est greffé par une molécule non redox dans les conditions de cyclage sélectionnée ont été évaluées. Ces électrodes sont constituées de 10 wt% de LFPC, 5 wt% de PTFE et 85 wt% de CFx-pyrN₃, la molécule pyrN₃ ayant été décrite dans la partie IV.2.2.3. On note que CFx a été fonctionnalisé par pyrN₃ avec un taux de recouvrement similaire ($\Gamma = 0,7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) à celui de CFx-pyrFerro utilisé précédemment ($\Gamma = 0,8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²). Ces électrodes notées CFx-pyrN₃/LFPC ont également été pressées à 590 MPa sur une grille d'inox puis cyclées dans LP30 entre 2-3,8 V à 5 mV/s. Leur activité électrochimique est comparée à celle d'électrodes témoins dans lesquelles CFx-pyrN₃ est remplacée par CFx (notées CFx-initial/LFPC). La Figure IV-26-a montre que pour CFx-initial/LFPC et CFx-pyrN₃/LFPC, les processus d'insertion/désinsertion de LFPC ont lieu de façon similaire. Ces résultats montrent par conséquent que la diminution de réactivité électrochimique de LFPC dans mix-pyrFerro n'est pas due à une diminution de conductivité électronique qui serait associée aux interactions π - π .

Dans un deuxième temps, la fenêtre de potentiel a été élargie à 4,4 V en charge. Dans ce cas, les deux activités électrochimiques de pyrN₃ et de LFPC interviennent lors du cyclage (Figure IV-26b). Là encore, aucune modification de la cinétique d'intercalation du Li⁺ dans LFPC n'est observée. Il semble donc que ce soit la présence du groupement ferrocène qui entraîne la baisse de réactivité de LFPC. La suite de ce travail pourrait passer par la modification des caractéristiques de l'électrolyte afin de préciser le rôle de la nature et de la concentration des ions.

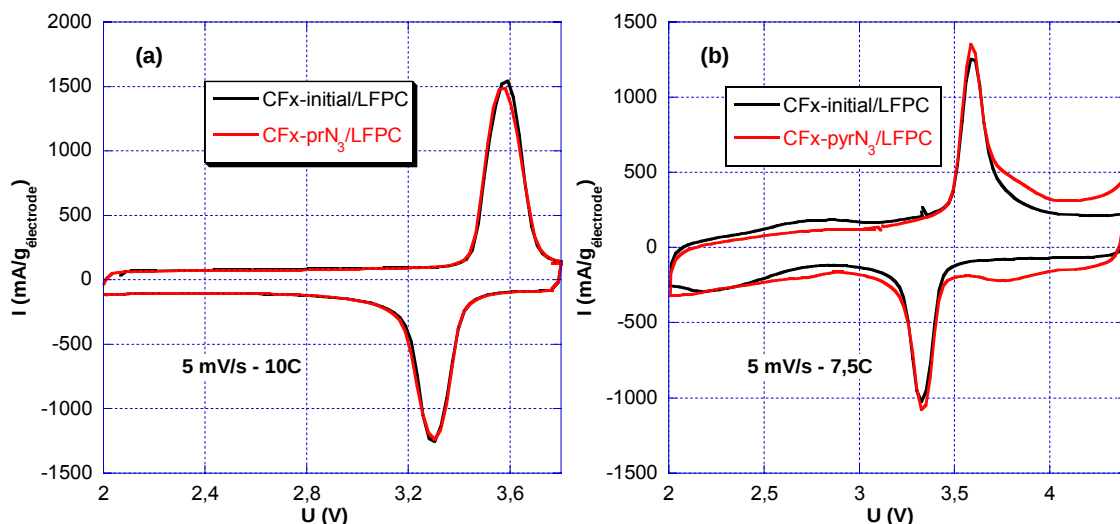


Figure IV-26 : Voltamogrammes à 5 mV/s dans LP30 (LiPF₆-EC/DMC 1 M) d'électrodes CFx-initial/LFPC et CFx-pyrN₃/LFPC entre (a) 2-2,8 V et (b) 2-4,4 V.

La Figure IV-27 présente l'évolution des capacités relatives, obtenues en divisant la capacité à une vitesse donnée par celle à 5 mV/s, des électrodes nomix-initial et nomix-pyrFerro en fonction de la vitesse de cyclage. On constate que la capacité relative de l'électrode témoin est plus sensible à l'augmentation de la vitesse de cyclage que celle de l'électrode fonctionnalisée par pyrFerro. Parallèlement, le pourcentage de capacité associé à pyrFerro, obtenu par soustraction de la capacité de l'électrode témoin à celle de l'électrode fonctionnalisée, augmente de 45 % à 5 mV/s, à 55 % à 100 mV/s. Cette évolution, clairement observée sur la Figure IV-25-b de 5 mV/s à 50 mV/s, démontre pour la première fois que des centres redox moléculaires peuvent prendre le relais des processus d'intercalation des ions Li⁺ lors d'une décharge rapide.

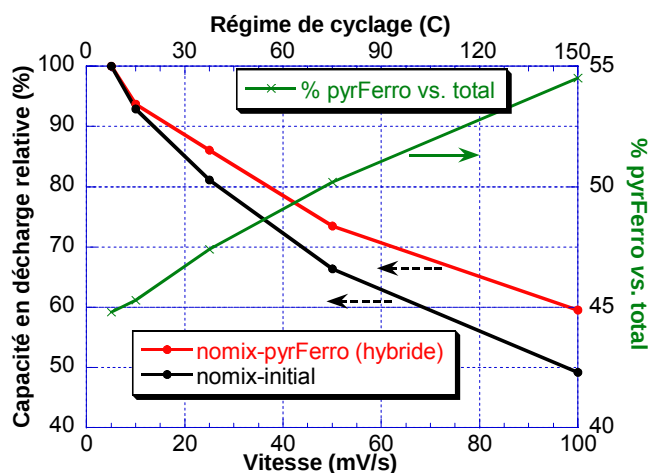


Figure IV-27 : Evolution des capacités relatives en fonction de la vitesse de cyclage des électrodes nomix-initial et nomix-pyrFerro ainsi que le pourcentage de la capacité totale associée à pyrFerro.

IV.3.4 Conclusion sur la fonctionnalisation de pyrFerro en tant que RMR modèle

Dans cette partie, le concept de RMR du matériau actif LFPC a été évalué à travers l'utilisation de la molécule modèle pyrFerro. Il a été montré que le mélange intime à l'échelle microscopique du centre RMR pyrFerro et de LFPC conduisait à la diminution de l'activité électrochimique de ce dernier. Cet effet n'a cependant pas été observé dans le cas de CFx-pyrN₃. Il semble donc que le groupement ferrocène soit responsable de cette baisse de réactivité. Une hypothèse serait de considérer un couplage ionique entre les anions PF₆⁻ sortant de l'électrode et les cations Li⁺ entrant, lorsque le groupement ferrocène est mis en jeu. Afin de préciser cette hypothèse, des électrolytes dont les caractéristiques (sels, concentrations, *etc.*) sont différentes de LP30 devront être évalués.

Par contre, lorsque les centres RMR pyrFerro et LFPC sont juxtaposés sur un même collecteur de courant, les centres RMR peuvent prendre le relais des processus d'intercalation des ions Li⁺ lorsque le régime de décharge augmente.

La poursuite de ces travaux passe par l'utilisation de pyrN₃ qui ne semble pas modifier le comportement électrochimique de LFPC, et de pyrCOOH qui permet d'obtenir les meilleures capacités massiques. L'augmentation du grammage du matériau actif et des vitesses de cyclage, constitue également des axes de recherche futurs.

IV.4 Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de proposer un nouveau concept permettant d'augmenter les densités d'énergie et/ou de puissance des systèmes de stockage électrochimique. Il est basé sur l'utilisation d'un électrolyte contenant un dérivé du pyrène multi-redox qui se chimisorbe spontanément à la surface des domaines sp² d'une électrode composite sans formation de défauts sp³. Cette fonctionnalisation peut donc intervenir après le montage de la cellule, durant le cyclage ou les périodes en circuit ouvert, sans avoir besoin d'étapes supplémentaires de "benchmarking". Il a été montré que le taux de recouvrement par interactions de type π -stacking pouvait être augmenté au-delà de la limite de saturation via un mécanisme original d'oligomérisation 2D des molécules déjà greffées qui induit une réorganisation de la couche de surface. Ce mécanisme qui est gouverné par les interactions π - π permet d'obtenir des dépôts homogènes sur tout l'échantillon, ce qui n'est pas possible dans

le cas de l'électropolymérisation de polymère conducteur. L'utilisation d'un électrolyte redox à base de la molécule modèle pyrFerro permet d'augmenter les performances en énergie et en puissance d'une électrode de CFX de façon considérable via la contribution faradique des molécules greffées. Ainsi, malgré la faible surface électroactive de CFX (environ $170 \text{ m}^2/\text{g}$), des électrodes pratiques de $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ peuvent délivrer simultanément de hautes énergies, $87 \text{ Wh}/\text{kg}_{\text{électrode}}$, et de hautes puissances, $130 \text{ kW}/\text{kg}_{\text{électrode}}$. Il a également été montré que la cyclabilité de ces électrodes est remarquable (au moins 60000 cycles avec une perte de capacité négligeable), ce qui démontre la robustesse de ce système malgré la mise en jeu d'interactions non covalentes. Ce concept ouvre ainsi de nouvelles voies de recherche puisqu'il peut en principe être appliqué à tout type d'électrode (supercondensateur, batterie, semi-solid flow-cell, *etc.*).

La suite de ce chapitre a porté sur l'amélioration des performances des électrodes pseudocapacitives pour l'application supercondensateur via l'optimisation du ratio n_e/M propre à la molécule, et de la surface S fonctionnalisable. Il a été montré en particulier, que l'utilisation d'un électrolyte redox à base de la molécule commerciale pyrCOOH permet à une électrode de CFX de délivrer jusqu'à $\sim 200 \text{ Wh}/\text{kg}_{\text{électrode}}$ à 5 mV/s ($7,5C$) entre 2,4-4,8 V. Il a également été vu que la graphitisation et/ou de la taille des domaines graphitiques et l'ouverture du réseau de porosité influaient fortement sur le taux de recouvrement surfacique. Ainsi les carbones activés et les graphites oxydés, ne sont pas des bons candidats pour la stratégie proposée. Par contre des électrodes d'environ $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ à base de graphène oxydé et réduit, fonctionnalisées par la molécule pyrCOOH, peuvent délivrer jusqu'à $284 \text{ Wh}/\text{kg}_{\text{électrode}}$ à 5 mV/s entre 2,4-4,8 V. Ces résultats, qui restent à confirmer en mode galvanostatique en cellule Swagelok à deux électrodes, sont donc très encourageants non seulement parce que l'énergie délivrée atteint celle que l'on peut obtenir avec une électrode de batterie au Li à base de LiFePO_4 mais aussi parce que la mise en œuvre requise est très simple.

La deuxième partie de ce chapitre visait à proposer un nouveau concept d'amélioration des performances en puissance des batteries Li comme alternative à la diminution de l'épaisseur des électrodes. Ce dernier est basé sur la préparation d'électrodes hybrides dans lesquelles des molécules redox, ou centres RMR, dont la compensation de la charge ne met pas en jeu les ions Li^+ , pourraient venir relayer les processus de diffusion des ions Li^+ depuis la réserve électrolytique ainsi que les processus d'intercalation des ions Li^+ dans le matériau actif lors de décharges rapides. Sur le plan expérimental, les interactions de type $\pi-\pi$ étant

préférables pour des applications de puissance, des RMR dérivés du pyrène ont été utilisées. Contrairement à ce qui était attendu, dans une électrode hybride à base d'un mélange intime à l'échelle microscopique de CFx-pyrFerro et de LFPC, la réactivité électrochimique de ce dernier est diminuée. Il est donc impossible de conclure quant à un éventuel effet relais des RMR. Ce phénomène ne se produisant pas si pyrFerro est remplacé par pyrN₃, ou si CFx-pyrFerro est juxtaposé à LFPC sur le même collecteur de courant, il semble que le problème provienne de la « cohabitation » des groupements ferrocène avec LFPC. Dans le cas où CFx-pyrFerro est juxtaposé à LFPC sur le même collecteur de courant, un effet relais a été mis en évidence pour la première fois au sein d'une électrode composite. Bien que les travaux soit encore longs, ce résultat ouvre donc des perspectives intéressantes quant à l'augmentation des propriétés en puissance des électrodes épaisses (donc à énergie embarquée importante) de batterie.

Références du chapitre 4

- ¹ B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York, 1999.
- ² P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.*, **7** (2008) 845.
- ³ P. A. Johns, M. R. Roberts, Y. Wakizaka, J. H. Sanders and J. R. Owen, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 2089.
- ⁴ C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A885.
- ⁵ K. Kalinathan, D. P. Desroches, X. Liu, and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **181** (2008) 182.
- ⁶ R. D.L. Smith, P. G. Pickup, *Electrochim. Acta.* **54** (2009) 2305.
- ⁷ R. D.L. Smith, P. G. Pickup, *Electrochem. Com.*, **11** (2009) 10.
- ⁸ Z. Algharaibeh, P. G. Pickup, *Electrochem. Com.*, **13** (2011) 147.
- ⁹ G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources*, **196** (2011) 4117.
- ¹⁰ G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon*, **49** (2011) 1348.
- ¹¹ Z. Algharaibeh, X. Liu, P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **187** (2009) 640.
- ¹² S. W. Lee, N. Yabuuchi, G. M. Gallant, S. Chen, B. S. Kim, P. T. Hammond and Y. Shao-Horn, *Nature Nano.*, **5** (2010) 531.
- ¹³ S. W. Lee, B. M. Gallant, Y. Lee, N. Yoshida, D. Y. Kim, Y. Yamada, S. Noda, A. Yamada and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 5437.
- ¹⁴ B. Generio, K. Pirnat, R. Cerc-Korosec, R. Dominko and M. Gaberscek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 7222.
- ¹⁵ K. Pirnata, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, G. Mali, B. Genorio, M. Gaberscek, *J. Power Sources*, **199** (2012) 308.
- ¹⁶ C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, and P. Avouris, *Nano Lett.*, **6** (2006) 906.
- ¹⁷ L. S. Woo, B. S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn and P. T. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 671.
- ¹⁸ D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümmechen and C. Roy, *Carbon*, **39** (2001) 1147.
- ¹⁹ K. Balasubramanian, M. Friedrich, C. Jiang, Y. Fan, M. Burghard, and K. Kern. *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1515.
- ²⁰ L. Cai, J. L. Bahr, Y. Yao and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4235.
- ²¹ K. A. Seid, *Transport électronique aux différentes échelles de matériaux composites C-LiFePO₄/Carboxymethyl cellulose utilisés dans les batteries au lithium*. Thèse de l'Université de Nantes (2011).
- ²² M. Toupin and D. Bélanger, *Langmuir*, **24** (2008) 1910.
- ²³ B. Lestriez, *C. R. Chimie*, **13** (2010) 1341.
- ²⁴ J.-M. Tarascon, A.S. Godz, C. Schmutz, F. Shokooni, P. Warren, *Solid State Ionics*, **49** (1996) 86.
- ²⁵ D. Guy, B. Lestriez, D. Guyomard, *Adv. Mater.*, **16** (2004) 553.
- ²⁶ S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (2008) A158.
- ²⁷ N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wohrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (2008) A76.
- ²⁸ T.J. Patey, A. Hintennach, F. La Mantia and P. Novák, *J. Power Sources*, **189** (2009) 590.
- ²⁹ C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux, D. Balbinot, D. M. Guldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, D. Paolucci, M. Melle-Franco, F. Zerbetto, S. Campidelli and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 11222.
- ³⁰ D. I. Schuster and J. D. Megiatto Jr, *Nature Chem.*, **1** (2009) 182.
- ³¹ C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke and A. Hirsch, *Nature Chem.*, **1** (2009) 243.

- ³² T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039.
- ³³ R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *Chemistry of Alkenes*, Interscience, New York, **1964**, 806.
- ³⁴ H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40** (2001) 2004.
- ³⁵ R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.*, **64** (1986) 76.
- ³⁶ Y. Gao, H. Bai and G. Shi, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2993.
- ³⁷ K. C. Honeychurch, J. P. Hart, N. Kirsch, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 1141.
- ³⁸ R. Haddad, M. Holzinger, A. Maaref, S. Cosnier, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 7800.
- ³⁹ L. Madec, A. Bouvrée, P. Blanchard, C. Cougnon, T. Brousse, B. Lestriez, D. Guyomard and J. Gaubicher, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 5379.
- ⁴⁰ B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York, 1999.
- ⁴¹ A. Devadoss and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 5370.
- ⁴² J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, and C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, **22** (2006) 2457.
- ⁴³ P. Cao, K. Xu and J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 14910.
- ⁴⁴ C. M. Woodbridge, D. L. Pugmire, R. C. Johnson, N. M. Boag and M. A. Langell, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 3085.
- ⁴⁵ D. Canevet, A. P. del Pino, D. B. Amabilino and M. Sallé, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1428.
- ⁴⁶ H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot and J. M. Tarascon, *ChemSusChem*, **4** (2008) 348.
- ⁴⁷ G.A Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources*, **196** (2011) 1.
- ⁴⁸ N. A. Kumar, H-J. Choi, Y. R. Shin, D. W. Chang, L. Dai, and J-B. Baek, *ACS Nano*, **6** (2012) 1715.
- ⁴⁹ C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, *Nanoletters*, **7** (2007) 3499.
- ⁵⁰ G.A. Snook, C. Peng, D. J. Fray, G. Z. Chen, *Electrochem. Com.*, **9** (2007) 83.
- ⁵¹ S.A. Hashmi, R. J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, *Polym. Int.* **47** (1998) 28.
- ⁵² J.O. Iroh, K. Levine, *J. Power Sources*, **117** (2003) 267.
- ⁵³ W. Porcher, *Conception, mise en œuvre et optimisation d'électrodes composites à bas coût pour accumulateurs Li-ion*, Thèse de l'Université de Nantes (2008).
- ⁵⁴ Q.B. Liu, S.J. Liao, H.Y. Song, Z.X. Liang, *J. Power Sources*, **211** (2012) 52.
- ⁵⁵ E. Raymundi-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, and F. Beguin, *Carbon*, **44** (2006) 2498.
- ⁵⁶ C-M. Chen, J-Q. Huang, Q. Zhang, W-Z. Gong, Q-H. Yang, M-Z. Wang, Y-G. Yang, *Carbon*, **50** (2012) 659.
- ⁵⁷ Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 743.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs et de la densité de puissance des batteries. Pour cela, une approche originale basée sur le greffage redox et le pontage moléculaire a été développée.

Une première partie de ce travail s'est donc intéressée à évaluer et comparer l'impact de deux grands types de fonctionnalisation, covalente et non covalente, sur les propriétés morphologiques, électriques et électrochimiques de carbone et de matériaux actifs de batterie au Li ($\text{LiFePO}_4\text{-C}$). Il a été observé par BDS (en collaboration avec B. Lestriez de l'IMN, J-C. Badot de l'ENSCP, K. A. Seid et O. Dubrunfaut de SUPELEC) que dans tous les cas, la fonctionnalisation fait chuter les propriétés de conduction électronique des substrats tant à l'échelle de l'électrode que des clusters, l'effet le plus important étant cependant mesuré dans le cas de la fonctionnalisation covalente. En générant des défauts sp^3 , cette dernière dégrade les performances en puissance d'électrodes de batterie au Li.

Sur cette base la fonctionnalisation non covalente d'électrodes composites par des dérivés du pyrène (en collaboration avec P. Blanchard du MOLTECH Anjou) a été étudiée à travers une voie originale. Cette dernière consiste à utiliser des « électrolytes redox » contenant ces dérivés qui permettent la fonctionnalisation des électrodes de supercondensateurs et de batteries au Li une fois la cellule montée, soit en circuit ouvert, soit lors du cyclage. L'optimisation de la quantité de centres redox greffés a permis de mettre en évidence l'importance de la double propriété des pyrènes qui peut à la fois se chimisorber par interactions $\pi\text{-}\pi$ mais aussi se réorganiser en surface par oligomérisation lors du mécanisme de fonctionnalisation. A travers l'étude de plusieurs substrats tels qu'un carbone activé, un graphite oxydé, un graphène réduit et des NTC, il apparaît d'ailleurs que plus l'état de graphitisation est bon et/ou la taille des domaines graphitiques du substrat sont grands, et plus la fonctionnalisation est efficace. En outre, probablement pour des raisons cinétiques, ce type de fonctionnalisation permet l'obtention de composites carbone/oligopyrène homogènes. Toutes ces propriétés font de la fonctionnalisation du pyrène un cas bien à part de l'électropolymérisation de polymère conducteur. En termes de performances, l'utilisation de ce type « d'électrolytes redox » a permis d'augmenter considérablement les performances en énergie et en puissance d'électrodes purement capacitatives. Ainsi un électrolyte redox à base de pyrFerro a permis à des électrodes de NTC de 10 mg/cm^2 de délivrer simultanément de hautes énergies, $87 \text{ Wh/kg}_{\text{électrode}}$, et de hautes puissances, $130 \text{ kW/kg}_{\text{électrode}}$. De plus une très

bonne cyclabilité d'environ 60000 cycles a pu être obtenue à un taux de recouvrement intermédiaire, démontrant ainsi la pérennité de la fonctionnalisation. L'utilisation couplée d'un électrolyte redox organique à base de la molécule commerciale pyrCOOH et d'une électrode de graphène réduit (en collaboration avec A. N. Kumar, F. Duclairoir, L. Dubois et G. Bidan du CEA-INAC) a permis d'optimiser les performances énergétiques pour atteindre jusqu'à 284 Wh/kg_{électrode} à 5 mV/s (7,5C) ce qui apparaît très intéressant au regard des performances d'électrodes à base de LiFePO₄ (250 Wh/kg_{électrode}).

Plus largement, ces électrolytes redox ouvrent de nouveaux axes de recherche puisqu'ils peuvent en principe être appliqués à tout type d'électrode (supercondensateur, batterie, semi-solid flow-cell, *etc.*). En ce sens, des électrodes hybrides batterie/supercondensateur ont été obtenues par mise en contact d'électrodes de LiFePO₄ et d'un électrolyte redox contenant pyrFerro. Le but était d'évaluer, lorsque la décharge devient trop rapide, la possibilité de relayer les processus de diffusion du Li (*i.e.* dans la porosité de l'électrode et dans LiFePO₄) par les processus redox anioniques associés aux molécules (RMR). L'intérêt de ce concept a d'abord été confirmé par des simulations simples de diagramme de Ragone pour différentes compositions d'électrode. Sur le plan expérimental, l'effet relais a pu être mis en évidence uniquement lorsque les RMR et LiFePO₄ sont juxtaposés sur le même collecteur de courant. Par contre lorsqu'ils cohabitent dans la même électrode, la réactivité électrochimique de LiFePO₄ devient plus faible. Cet effet négatif semble cependant limité à l'utilisation de pyrFerro ce qui ouvre la voie à d'autres types de centre RMR dérivés de pyrène.

D'un point de vue plus fondamental, l'étude de la fonctionnalisation covalente de sels de diazonium qui est surtout connue pour les métaux et les carbones a été appliqué pour la première fois lors de ce travail de thèse, à un matériau cœur (LiFePO₄) / couronne (enrobage nano de C). Il a ainsi été mis en évidence trois faits originaux.

1- Le caractère réducteur de LiFePO₄-C agit comme un réservoir d'électrons ce qui permet, par oxydation des grains de LiFePO₄-C, d'obtenir des taux de greffage considérables par rapport à ce qui est connu pour des poudres de carbones « classiques ».

2- Des observations TEM-EELS (en collaboration avec D. Robert et P. Bayle du CEA-INAC) ont permis de mettre en évidence qu'au sein d'un même cluster de grains de LiFePO₄-C, les grains greffés ne sont pas nécessairement ceux qui sont désintercalés/oxydés, et inversement. Ainsi, tout en confirmant le mécanisme domino-cascade, cette non corrélation

ouvre peut être la voie à une meilleure compréhension des caractéristiques granulaires gouvernant la réactivité électrochimique des grains de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ à l'échelle d'un cluster.

3- Les mesures BDS d'électrodes de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ ont montré que la fonctionnalisation covalente de LFPC qui est associée à la formation de défaut sp^3 , détruit les propriétés de conduction de l'enrobage de carbone. Cependant, le transport des électrons, bien que moins bon, est assuré par les îlots percolant d'oligomères greffés avec une énergie d'activation relativement faible permettant en particulier d'accéder à de meilleures conductivités à $T < 250\text{K}$.

Enfin, dans le but de contrôler et d'optimiser l'efficacité des chemins électroniques au sein d'électrodes composites de batteries au Li, il a été étudié (dans le cadre de l'ANR CALICE, en collaboration avec B. Lestriez de l'IMN, P. Blanchard, P. Leriche et J. Roncali du MOLTECH Anjou) la possibilité de ponter les différents constituants de l'électrode par des jonctions moléculaires (JM) à effet tunnel. Si lors de la phase d'essai, le pontage entre particules de carbone par click chemistry a pu être démontré, celui entre des particules de carbone et de matériau actif est resté non concluant. Les observations MET ont cependant montré que de belles architectures de composites matériaux actifs/carbones peuvent être obtenues par le biais d'interactions faibles, ce qui constitue un résultat encourageant pour la poursuite de ces travaux.

Annexe : Méthodes de caractérisation

Cette partie est dédiée à la présentation des conditions de préparation et des caractéristiques des appareils associés aux différentes techniques analytique qui ont été utilisées au cours de cette thèse. On note que le principe de mesure des techniques n'est pas décrit dans cette annexe.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (mode absorption)** : Les spectres FTIR ont été mesurés avec un Brucker Vertex 70 et enregistrés à l'aide du logiciel OPUS en utilisant des pastilles de KBr (mode absorbance) et un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutéree) à une résolution de 4 cm^{-1} . Une pastille de 300 mg de KBr a été utilisée comme référence. Afin de réaliser des analyses FTIR semi-quantitatives pour une série d'échantillons, des masses constantes de poudres ont été utilisées et mélangées avec du KBr afin d'obtenir des pastilles de 300 mg qui ont toutes été pressées à 1250 MPa. De façon similaire, le mode de soustraction du "background" est le même pour une même série d'échantillons. L'erreur sur l'intensité d'un pic a été estimée en comparant les résultats pour trois pastilles d'un même matériau. L'erreur maximum sur l'intensité d'un pic ainsi déterminée est de 5%, ce qui souligne la fiabilité des analyses semi-quantitatives menées.

- **Diffraction des rayons X** : Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre Siemens D5000 fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano θ/θ , équipé d'un détecteur à analyseur de position (PSD) linéaire et utilisant une source de radiation $\text{K}\alpha_2$. Les poudres de matériaux déposées sur un porte échantillon adapté ont été étalées à l'aide d'une plaque de verre afin de limiter les défauts de planéité. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage angulaire $2\theta = 15\text{-}45^\circ$ avec un pas de $0,03^\circ$. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel EVA.

- **Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X** : Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra utilisant une source $\text{Al K}\alpha$ monochromatique travaillant à 1486.6 eV. Les données ont été collectées à température ambiante sous une pression dans la chambre d'analyse inférieure à 8×10^{-9} torr. Les poudres de

matériaux ont été déposées sur un scotch carbone. Les spectres larges ont été enregistrés de 1200 eV à -5 eV avec une énergie passe de 160 eV. Les spectres de zone ont été enregistrés en mode CEA (énergie de l'analyseur constante) avec une énergie passe de 20 eV. Les analyses XPS étant chronophages, le temps d'analyse des spectres de zones a été fixé de façon à obtenir, dans la mesure du possible, 10000 coups sur les pics d'intérêt afin de garantir une analyse quantitative fiable. Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel CasaXPS. Afin de déterminer les concentrations atomiques (en %), des fonctions pseudo-voigt contraintes par des largeurs à mi-hauteur (FWHM) typiques de chaque élément ont été utilisées (Tableau A-6). Tous les spectres de zone ont été calibrés en prenant comme énergie de liaison de référence celle du pic graphitique du carbone à 284.5 eV.

Eléments	Contraintes FWHM
O1s	1 - 1.8
N1s	0.6 - 1.6
C1s	0.6 - 1.5

Tableau A-6 : Largeurs à mi-hauteur de chaque élément qui ont été utilisées pour les quantifications XPS.

- **Granulométrie laser en voie liquide** : Les mesures de taille de particules ont été réalisées avec un Zetasizer Nano ZS (Malvern). Les poudres de matériaux ont été dispersées dans le solvant utilisé pour la formation de jonctions moléculaires à une concentration de 1 g/L afin d'être représentatif du comportement de ces matériaux dans les conditions retenues pour la réaction de Huisgen (voir chapitre 3). Les valeurs de taille de particule données dans le chapitre 3 sont données en nombre et correspondent à une moyenne de trois mesures successives dont l'écart type est inférieur à 5 %.

- **Mesure BET-BJH** : Les analyses de surface spécifique et/ou de porosité des matériaux ont été réalisées avec un micromeritics ASAP2010. Une masse constante de poudre (100 mg) a été utilisée afin de garantir une erreur de mesure minimum. Après avoir été dégazés, les échantillons ont été caractérisés par quantification de l'adsorption/désorption d'azote par la poudre.

RESUMÉ

Intérêt du greffage moléculaire pour le stockage électrochimique de l'énergie

L'intérêt du greffage moléculaire vis-à-vis des limitations en puissance des batteries et des limitations en énergie des supercondensateurs a été envisagé. Les propriétés morphologiques et électriques résultantes des fonctionnalisations covalente et non covalente de substrats carbonés, ont été évaluées et comparées. Afin de contrôler et d'optimiser le transfert électronique entre les différents constituants d'une électrode de batterie, l'implémentation de jonctions moléculaires à effet tunnel, a été envisagée. Afin d'augmenter l'énergie des supercondensateurs, un nouveau concept a été développé. Il est basé sur l'auto-fonctionnalisation redox non-perturbatrice, de carbones contenus dans des électrodes composites, durant le cyclage électrochimique ou durant l'étape de « calendar life », par un matériau actif redox organique contenu dans l'électrolyte. La diminution de l'épaisseur des électrodes de batteries Li est souvent utilisée comme moyen de compenser les faibles performances en puissance mais au détriment de l'énergie. Une alternative possible serait alors l'utilisation de molécules redox relais du matériau actif, dont la compensation de la charge ne mettrait pas en jeu les ions Li^+ .

MOTS CLES : Greffage et pontage moléculaires, pi-stacking, Diazonium, Click chemistry, Electrolyte redox, Mécanisme de greffage, Gap de Ragone, Batteries Li-ion / Supercondensateurs

ABSTRACT

Interest of molecular grafting for electrochemical energy storage

The interest of molecular grafting regarding the power limit of Li batteries and the energy limit of the supercapacitors has been considered. Morphological and electrical properties resulting of covalent and non covalent functionalizations of carbon substrates have been evaluated and compared. In order to control and to optimize the electronic conductivity between the different components of a battery electrode, the implementation of tunneling molecular junctions has been investigated. To increase the energy of supercapacitors, a new concept has been developed. It is based on self- and non-disruptive redox functionalization of carbon-containing composite electrodes during electrochemical cycling or during calendar life by an organic redox-active material that is contained in the electrolyte. The thickness decrease of Li batteries electrodes is often used as a way to compensate the low power performance but at the expense of the energy. An alternative would be to use redox molecular relay of the active material for which charge compensation occurs without Li^+ .

KEY WORDS: Molecular grafting and wiring, pi-stacking, Diazonium, Click chemistry, Redox electrolyte, Grafting mechanism, Ragone Gap, Li-ion battery / Supercapacitors

RESUMÉ

Intérêt du greffage moléculaire pour le stockage électrochimique de l'énergie

L'intérêt du greffage moléculaire vis-à-vis des limitations en puissance des batteries et des limitations en énergie des supercondensateurs a été envisagé. Les propriétés morphologiques et électriques résultantes des fonctionnalisations covalente et non covalente de substrats carbonés, ont été évaluées et comparées. Afin de contrôler et d'optimiser le transfert électronique entre les différents constituants d'une électrode de batterie, l'implémentation de jonctions moléculaires à effet tunnel, a été envisagée. Afin d'augmenter l'énergie des supercondensateurs, un nouveau concept a été développé. Il est basé sur l'auto-fonctionnalisation redox non-perturbatrice, de carbones contenus dans des électrodes composites, durant le cyclage électrochimique ou durant l'étape de « calendar life », par un matériau actif redox organique contenu dans l'électrolyte. La diminution de l'épaisseur des électrodes de batteries Li est souvent utilisée comme moyen de compenser les faibles performances en puissance mais au détriment de l'énergie. Une alternative possible serait alors l'utilisation de molécules redox relais du matériau actif, dont la compensation de la charge ne mettrait pas en jeu les ions Li^+ .

MOTS CLES : Greffage et pontage moléculaires, pi-stacking, Diazonium, Click chemistry, Electrolyte redox, Mécanisme de greffage, Gap de Ragone, Batteries Li-ion / Supercondensateurs

ABSTRACT

Interest of molecular grafting for electrochemical energy storage

The interest of molecular grafting regarding the power limit of Li batteries and the energy limit of the supercapacitors has been considered. Morphological and electrical properties resulting of covalent and non covalent functionalizations of carbon substrates have been evaluated and compared. In order to control and to optimize the electronic conductivity between the different components of a battery electrode, the implementation of tunneling molecular junctions has been investigated. To increase the energy of supercapacitors, a new concept has been developed. It is based on self- and non-disruptive redox functionalization of carbon-containing composite electrodes during electrochemical cycling or during calendar life by an organic redox-active material that is contained in the electrolyte. The thickness decrease of Li batteries electrodes is often used as a way to compensate the low power performance but at the expense of the energy. An alternative would be to use redox molecular relay of the active material for which charge compensation occurs without Li^+ .

KEY WORDS: Molecular grafting and wiring, pi-stacking, Diazonium, Click chemistry, Redox electrolyte, Grafting mechanism, Ragone Gap, Li-ion battery / Supercapacitors