



# Développement de systèmes électrochimiques innovants pour applications en batteries à flux circulants

Mathieu Deschanel

## ► To cite this version:

Mathieu Deschanel. Développement de systèmes électrochimiques innovants pour applications en batteries à flux circulants. Matériaux. Université Montpellier, 2020. Français. <NNT : 2020MONT062>. <tel-03173614>

**HAL Id: tel-03173614**

**<https://theses.hal.science/tel-03173614v1>**

Submitted on 18 Mar 2021

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

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



HAL Authorization

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physicochimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier  
Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie

## Développement de systèmes électrochimiques innovants pour applications en batteries à flux circulants

Présentée par Mathieu DESCHANELS  
Le 10 Décembre 2020

Sous la direction de Frédéric FAVIER  
et Steven LE VOT

Devant le jury composé de

Mme. Laure MONCONDUIT, Directrice de recherche, Université de Montpellier  
M. Daniel BELANGER, Professeur, Université du Québec à Montréal  
Mme. Florence GENESTE, Directrice de recherche, Université de Rennes 1  
M. Guy DENIAU, Chercheur CEA, Université Paris-Saclay  
M. Emmanuel BAUDRIN, Professeur, Université de Picardie Jules Verne  
M. Olivier FONTAINE, Maître de conférences, Université de Montpellier  
M. Frédéric FAVIER, Directeur de recherche, Université de Montpellier  
M. Steven LE VOT, Maître de conférences, Université de Montpellier

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Directeur de thèse  
Co-encadrant



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Frédéric Favier qui a su me faire confiance lors de ce premier entretien et qui a cru en moi pour mener à bien ce projet de thèse. Je le remercie pour son enthousiasme tout au long de ce travail et son optimisme sur les études menées. Je remercie Steven Le Vot qui a encadré mon travail tout au long de cette thèse. Sa patience, son pragmatisme et ses nombreux conseils m'ont accompagné tout au long de cette thèse. Merci à lui d'avoir toujours été là et d'avoir été aussi ouvert à la discussion tout au long de cette thèse. Merci à Olivier Fontaine pour les nombreuses idées qu'il a pus me donner, les discussions scientifiques. Olivier m'a été d'une aide autant sur le plan humain que scientifique et je l'en remercie. J'ai beaucoup apprécié pouvoir réaliser cette thèse dans ce cadre de bienveillance et je remercie une nouvelle fois mes encadrants pour ces trois ans.

Je remercie Laure Monconduit d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de thèse. Je remercie mes rapporteurs, Florence Geneste et Daniel Bélanger pour avoir examiné mes travaux et pour la qualité de la discussion scientifique lors de la soutenance de thèse/ Je remercie mes examinateurs, Emmanuel Baudrin, Guy Deniau pour l'examen de mon projet. Merci à tous les membres du jury pour votre bienveillance durant ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces travaux de thèse. Léa Bernard, Halima Tounkara pour leur soutien sur la synthèse organique, François et Franco qui ont été stagiaire dans l'équipe et qui ont contribué à mes travaux.

Je remercie également toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien pendant ces trois ans et égayer mes journées. Merci à Pierre qui m'a initié au laboratoire, merci à Charlotte qui a été ma grande sœur scientifique pendant cette thèse, merci à Rahma et Marion avec qui j'ai pu partager mon bureau et de nombreux bon moments, merci à Léonard, Timothé, et Khalil avec qui ça a toujours été un plaisir de discuter au laboratoire, Yachao, Ophélie, PEP, Fall, Chandra, Roseline, Léa et Halima, merci à vous.

Merci aux personnes de l'ombre : Marie, Cathy, Bernard, Julien, Khalil qui sont des personnes si précieuses au laboratoire au quotidien.

Merci à mes amis qui m'ont toujours soutenu, à ceux qui malgré une discussion de prêt de 4 h ont suivi la soutenance jusqu'au bout.



Mes remerciements vont également à ma famille qui a été et sera toujours d'un soutien incroyable. Se sentir soutenu peut importe les choix que l'on fasse c'est merveilleux, je vous remercie chaleureusement. Merci à mes parents qui sont toujours derrières moi, je suis si heureux de vous avoir rendu fier lors de cette soutenance.

Cette année à marquer la naissance de ma petite nièce Olivia à qui je dédie cette thèse. Je suis très fier de mon frère et de ma belle sœur pour la naissance de ce petit être.

Merci à ma chérie Auréline qui a été là pour moi tout au long de cette thèse et qui a su me rassurer, me réconforter et me donnait confiance et espoir dans les moments les plus difficile. J'ai beaucoup de chance de t'avoir.

Bonne lecture.





<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Principe et état de l'art des batteries à flux circulants .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Introduction aux batteries à flux circulants .....</b>	<b>9</b>
1.1.1 L'importance du stockage des énergies renouvelables .....	9
1.1.2 Principe et fonctionnement des batteries à flux circulants .....	12
1.1.3 Historique des batteries à flux circulants .....	14
1.1.4 Avantages et limitations des batteries à flux circulants .....	16
1.1.5 Aperçu des pistes d'améliorations pour les batteries à flux circulants .....	19
<b>1.2 Exemples d'axes de recherches post-vanadium .....</b>	<b>21</b>
1.2.1 Une étendue de possibilités grâce à l'ingénierie moléculaire .....	22
1.2.2 Les systèmes hybrides pour des densités d'énergie améliorées .....	23
1.2.3 Développement de systèmes ne nécessitant pas l'utilisation de membrane échangeuses d'ions .....	24
<b>1.3 Importance de l'interface dans les batteries à flux circulants .....</b>	<b>25</b>
1.3.1 Les systèmes à flux circulants semi-solide .....	25
1.3.1.1 Batteries à flux circulant semi-solide .....	25
1.3.1.2 Applications des suspensions de particules carbonées .....	27
1.3.1.3 La modification de surface comme vecteur d'amélioration des propriétés d'interfaces .....	28
1.3.2 Modification des électrodes de batteries à flux circulants .....	29
1.3.2.1 Amélioration des propriétés hydrophiles par oxydation de surface .....	29
1.3.2.2 Améliorations des propriétés électro-catalytiques des électrodes .....	29
1.3.3 Généralités sur les greffages chimiques de molécules en surface de matériaux carbonés pour le stockage électrochimique de l'énergie .....	30
<b>1.4 Systèmes à deux pH dans les batteries à flux circulants .....</b>	<b>34</b>
1.4.1 Impact du pH dans les systèmes électrochimiques aqueux .....	34
1.4.2 Système à deux pH bimembrane .....	37
1.4.3 Système à deux pH monomembrane .....	38
<b>1.5 Conclusion .....</b>	<b>40</b>
<b>1.6 Références .....</b>	<b>41</b>

## **Chapitre 2 : Modification de substrats carbonés par une méthode basée sur la réaction de Diels-Alder ..... 49**

### **2.1 Partie expérimentale ..... 52**

2.1.1 Synthèse et caractérisation de l'anthraquinone propargyle.....52

2.1.2 Modification de substrats carbonés .....56

2.1.3 Préparation des électrodes et mesures électrochimiques .....58

2.1.4 Traitements des données électrochimiques .....59

### **2.2 Etude des électrodes modifiées ..... 60**

2.2.1 Développement du procédé de modification.....60

2.2.2 Impact de l'ajout du groupement diénophile sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées ..... 64

2.2.2.1 Etude des électrodes modifiées de noir de carbone ..... 64

2.2.2.2 Etude des électrodes modifiées de carbone vitreux ..... 71

2.2.3 Etude de l'influence du pH et de la présence d'un tampon sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées de noir de carbone..... 74

### **2.3 Modification d'un carbone à haute surface spécifique par la réaction de Diels-Alder ..... 79**

2.3.1 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées ..... 80

2.3.2 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées ..... 82

### **2.4 Conclusion ..... 86**

### **2.4 Références ..... 88**

## **Chapitre 3 : Modification de surface d'électrodes de carbone pour inhiber la réduction électrochimique de l'eau ..... 90**

### **3.1 Partie expérimentale ..... 93**

3.1.1 Electro-réduction de cations diazonium par voltamétrie cyclique ..... 93

3.1.1.1 Synthèse de la ((4-aniline)sulfonyl)(trifluorométhyle)sulfonyl)imide ..... 93

3.1.1.2 Protocole de lavage des électrodes de carbone vitreux ..... 94

3.1.1.3 Modification des électrodes de carbone vitreux par électroréduction.....	94
3.1.2 Modification des électrodes de carbone activé par polymérisation en surface .....	95
3.1.2.1 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire.....	95
3.1.1.2 Modification des électrodes témoins par réduction chimique d'un cation diazonium...	96
3.1.3 Préparation des électrolytes .....	96
3.1.4 Mesures électrochimiques.....	97
3.1.4.1 Electrodes de carbone vitreux.....	97
3.1.4.2 Electrodes de carbone activé .....	97
<b>3.2 Résultats .....</b>	<b>98</b>
3.2.1 Electro-réduction d'un cation diazonium par voltamétrie cyclique .....	98
3.2.1.1 Modification d'électrode de carbone vitreux par électro-réduction.....	98
3.2.1.2 Etude de l'impact de la modification sur la réduction électrochimique de l'eau .....	103
3.2.2 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire .....	105
3.2.2.1 Modification d'électrode de carbone activé .....	107
3.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées .....	107
3.2.2.3 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées .....	111
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>123</b>
<b>3.4 Références .....</b>	<b>125</b>

## **Chapitre 4 : Etude préliminaire en batterie à flux circulant des systèmes à deux pH monomembrane..... 128**

<b>4.1 Résultats .....</b>	<b>133</b>
4.1.1 Présentation des différents couples rédox envisagés .....	133
4.1.2 Etude préliminaire du système zinc/iode .....	135
4.1.3 Etude du système DHBQ/ferro .....	138
4.1.3.1 Problème de l'oxygène dans les mesures électrochimiques .....	138
4.1.3.2 Utilisation d'un tampon pour limiter la cinétique d'équilibrage du pH .....	142

4.1.4 Etude en batterie à flux circulant des différents systèmes électrochimiques envisagés .....	145
4.1.5 Limitations techniques du dispositif étudié .....	146
<b>4.2 Conclusion .....</b>	<b>148</b>
<b>4.3 Partie expérimentale .....</b>	<b>149</b>
4.3.1 Traitement des membranes Nafion.....	149
4.3.2 Préparation des électrolytes .....	150
4.3.3 Montage de la cellule de flux .....	150
4.3.4 Caractérisations électrochimiques .....	152
4.3.5 Mesure du pH.....	153
<b>4.4 Références .....</b>	<b>154</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>156</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>159</b>







# Introduction : stratégies d'amélioration des performances des batteries à flux circulants

Les batteries à flux circulants sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie caractérisées par la possibilité de dissocier leur énergie de leur puissance. Cette propriété donne à ces systèmes une grande adaptabilité facilitant leurs mises à l'échelle pour développer des dispositifs de stockage stationnaire de masse. Ces batteries bien que disposant de propriétés intéressantes sont encore fortement limitées par leurs coûts et les faibles densités d'énergie qu'elles développent [1].

La densité d'énergie des batteries à flux circulants est liée à la solubilité des espèces rédox en solution ainsi qu'à la différence de potentiel entre les deux couples rédox utilisés. L'utilisation d'électrolytes aqueux limite la différence de potentiel entre ces couples puisque l'eau est caractérisée par une fenêtre de stabilité électrochimique faible de 1,23 V.

Le coût de ces systèmes est relié à un nombre important de paramètres et les axes de recherches pour améliorer les performances de ces dispositifs sont nombreux. L'objectif de la thèse est de développer des méthodes d'améliorations de ces dispositifs en travaillant notamment sur les méthodes de modifications de surfaces. La modification de surface permet l'apport de meilleures ou de nouvelles propriétés à des matériaux carbonés utilisés comme composant de l'électrolyte en configuration semi-solide ou comme matériaux d'électrodes pour les batteries à flux.

Dans un premier chapitre, le principe de fonctionnement, les avantages et limitations des batteries à flux circulants seront présentés. Un résumé historique du développement de ces dispositifs présentera l'évolution de ces systèmes jusqu'à aujourd'hui puis les voies de développements envisagées par la recherche seront discutées. Ce chapitre bibliographique permettra au lecteur de maîtriser l'état de l'art sur les différentes thématiques qui seront abordées dans le manuscrit afin de mieux comprendre les travaux entrepris dans cette thèse.

Le développement de batteries à flux circulants semi-solide semble un moyen prometteur pour augmenter les densités d'énergie des systèmes de batteries à flux circulants. Dans cette configuration, des particules solides dispersées dans un électrolyte liquide sont responsables du stockage électrochimique de l'énergie. L'utilisation de particules solides doit permettre d'outrepasser les limites de la solubilité des composés redox dissout en solution [2]. Cependant, ces systèmes amènent de nouvelles problématiques/désavantages concernant

notamment la dispersion des particules solides dans l'électrolyte et l'augmentation de la viscosité des électrolytes [3]. La chimie de surface est importante pour améliorer les propriétés des suspensions et permettre des taux de charges plus importants en particules solides dans les suspensions. Allant d'oxydation de surface par des traitements acides et/ou thermiques au greffage de molécules électro actives (par exemple, par réduction de sel de diazonium) [4, 5], les modifications de surfaces sont un excellent moyen de modifier les propriétés des matériaux utilisés.

Dans un second chapitre, le développement d'un protocole de modification basé sur la réaction de Diels Alder a été mis au point. Ce protocole a permis de modifier la surface de différents substrats carbonés avec plusieurs dérivés de l'anthraquinone, molécules électro actives. La modification étudiée permet une augmentation de la capacité de stockage des matériaux carbonés étudiés. La méthode développée démontre des performances comparables à la littérature pour des modifications du même type de substrat à partir de la réduction de sel de diazonium [5]. L'étude de la réaction de Diels Alder pour la modification de substrats carbonés avec des molécules électro actives permet d'augmenter la versatilité des méthodes de modification de surface des matériaux carbonés et son utilisation pourrait être adaptée pour d'autres fonctions chimiques.

Les modifications de surfaces, applicables aux particules solides utilisées dans les dispositifs semi-solides, trouve également application pour la modification des électrodes des batteries à flux circulants [6, 7]. Les électrodes sont un des composants clefs de la batterie à flux circulant, leur interface avec l'électrolyte régit en partie les cinétiques de transfert de charge des espèces rédox présentes dans l'électrolyte. La conductivité électrique de ces électrodes est également primordiale au développement de systèmes pouvant atteindre d'importante densité de puissance. Les études sur les modifications des électrodes se concentrent sur l'amélioration de la mouillabilité de l'électrode vis-à-vis de l'électrolyte mais également sur l'apport de sites catalytiques pour les réactions rédox des espèces électro actives [8, 9]. Concernant les modifications de surface, une voie, beaucoup plus en rupture, et qui en est au stade d'étude prospective à l'échelle laboratoire (contrairement aux traitements acides et thermiques déjà utilisés dans les batteries à électrodes solides) serait de repousser les réactions de décomposition de l'eau afin de pouvoir profiter d'une fenêtre de potentielle plus importante pour les couples redox.

Dans un troisième chapitre, la modification d'électrodes de carbones par une méthode de polymérisation en surface est étudiée dans le but de limiter la réduction électrochimique de l'eau à sa surface. L'objectif est d'atteindre une plus grande fenêtre de stabilité de l'eau pour permettre in fine le développement de systèmes aqueux avec de plus grandes tensions de cellule et donc une augmentation de la densité d'énergie de ces systèmes. Pour modifier l'électrode, un monomère vinylique contenant des fonctions trifluorométhyl (hydrophobes) est utilisé. Ce monomère possède une charge négative qui doit permettre la conduction des cations au sein de la couche greffée tout en limitant le passage des molécules d'eau. Les électrodes sont étudiées par caractérisations physico chimique et démontrent la présence en surface de l'électrode des atomes caractéristiques des molécules utilisées. Dans une étude électrochimique, l'impact de cette modification sur le potentiel de réduction de l'eau est étudié. Une différence de potentiel est observée entre l'électrode vierge et l'électrode modifiée ce qui montre la possibilité d'utiliser les modifications de surfaces pour inhiber la dégradation électrochimique de l'eau. Cependant, la modification impacte fortement les performances de l'électrode notamment au niveau de sa surface électrochimiquement active et de sa conductivité électrique. Le procédé devra être optimisé pour offrir des performances plus intéressantes.

L'amélioration des performances des batteries à flux peut se faire par de nombreux axes. Le développement des espèces rédox organiques s'est accéléré dans la dernière décennie du fait des innombrables possibilités de l'ingénierie moléculaire pour développer des molécules aux performances adaptées en améliorant notamment la solubilité ou en modifiant le potentiel rédox de celles-ci [10]. Bien que de nombreuses molécules soient considérées, les contraintes des batteries à flux circulants notamment par l'utilisation de membranes échangeuses d'ions limitent les possibilités de combinaisons de couples rédox. Des systèmes à deux membranes ont permis l'utilisation d'espèces de charges opposées amenant une plus grande versatilité dans le choix des espèces. L'utilisation de deux membranes a également permis la combinaison d'un électrolyte basique du côté de l'électrolyte négatif et acide du côté de l'électrolyte positif induisant une augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique du dispositif et l'utilisation d'espèces rédox stables et solubles dans les milieux alcalins et acides respectivement [11, 12]. Cependant le surcoût associé à l'utilisation d'une seconde membrane est conséquent et la réalité industrielle d'une telle batterie est questionnable.

Dans un quatrième chapitre, la possibilité de travailler dans un système utilisant un pH fortement alcalin du côté de l'électrolyte négatif et un pH neutre à l'électrolyte positif est étudié. L'objectif de l'étude est de montrer la possibilité d'utiliser une seule membrane échangeuse de cation pour permettre l'utilisation d'un système à deux pHs. Cette configuration aura plusieurs avantages. Le premier est l'extension de la fenêtre de stabilité du système puisque le potentiel de réduction et d'oxydation de l'eau sont reliés au pH. Le second est la possibilité d'utiliser des couples rédox dont l'utilisation simultanée à un même pH serait non adaptée pour des raisons de solubilité ou de stabilité de l'un des deux couples au pH donné. L'exemple d'un système utilisant la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone en milieu alcalin dans l'électrolyte négatif et l'iode en milieux neutre dans l'électrolyte positif est étudié. Ce système permet théoriquement de grandes densités d'énergie du fait de la grande solubilité de  $I^-$  et  $I_3^-$  à pH neutre et de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone à pH alcalin couplé à une différence de potentiel de 1,26 V [13, 14].

## Références

1. Dmello, R., et al., *Cost-driven materials selection criteria for redox flow battery electrolytes*. Journal of Power Sources, 2016. **330**: p. 261-272.
2. Duduta, M., et al., *Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(4): p. 511-516.
3. Parant, H., et al., *Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles*. Carbon, 2017. **119**: p. 10-20.
4. Sun, B. and M. Skyllas-Kazacos, *Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(13): p. 2459-2465.
5. Pognon, G., et al., *Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 4117-4122.
6. Kim, K.J., et al., *The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **131**(1): p. 547-553.
7. Shah, A.B., Y. Wu, and Y.L. Joo, *Direct addition of sulfur and nitrogen functional groups to graphite felt electrodes for improving all-vanadium redox flow battery performance*. Electrochimica Acta, 2019. **297**: p. 905-915.
8. Li, B., et al., *Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery*. Nano Letters, 2013. **13**(3): p. 1330-1335.
9. Goulet, M.-A., M. Skyllas-Kazacos, and E. Kjeang, *The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions*. Carbon, 2016. **101**: p. 390-398.
10. Ding, Y., et al., *Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(1): p. 69-103.
11. Gu, S., et al., *A multiple ion-exchange membrane design for redox flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(9): p. 2986-2998.
12. Park, M., et al., *A High Voltage Aqueous Zinc–Organic Hybrid Flow Battery*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(25): p. 1900694.

13. Zhang, J., et al., *An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(8): p. 2010-2015.
14. Yang, Z., et al., *Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(8): p. 1702056.







## Chapitre 1 : Principe et état de l'art des batteries à flux circulants

# Table des matières

1.1 Introduction aux batteries à flux circulants .....	9
1.1.1 L'importance du stockage des énergies renouvelables .....	9
1.1.2 Principe et fonctionnement des batteries à flux circulants .....	12
1.1.3 Historique des batteries à flux circulants .....	14
1.1.4 Avantages et limitations des batteries à flux circulants .....	16
1.1.5 Aperçu des pistes d'amélioration pour les batteries à flux circulants .....	19
1.2 Exemples d'axes de recherches post-vanadium .....	21
1.2.1 Une étendue de possibilités grâce à l'ingénierie moléculaire .....	22
1.2.2 Les systèmes hybrides pour des densités d'énergie améliorées .....	23
1.2.3 Développement de systèmes ne nécessitant pas l'utilisation de membranes échangeuses d'ions .....	24
1.3 Importance de l'interface dans les batteries à flux circulants .....	25
1.3.1 Les systèmes à flux circulants semi-solide .....	25
1.3.1.1 Batterie à flux circulants semi-solide .....	25
1.3.1.2 Applications des suspensions de particules carbonées .....	27
1.3.1.3 La modification de surface comme vecteur d'amélioration des propriétés d'interfaces ....	28
1.3.2 Modification des électrodes de batteries à flux circulants .....	29
1.3.2.1 Amélioration des propriétés hydrophiles par oxydation de surface .....	29
1.3.2.2 Améliorations des propriétés électro-catalytiques des électrodes .....	29
1.3.3 Généralités sur le greffage chimique de molécules en surface de matériaux carbonés pour le stockage électrochimique de l'énergie .....	30
1.4 Systèmes à deux pH dans les batteries à flux circulants .....	34
1.4.1 Impact du pH dans les systèmes électrochimiques aqueux .....	34
1.4.2 Système à deux pH bimembrane .....	37
1.4.3 Système à deux pH monomembrane .....	38
1.5 Conclusion .....	40
1.6 Références .....	41

## **1.1 Introduction aux batteries à flux circulants**

### ***1.1.1 L'importance du stockage des énergies renouvelables***

Les besoins énergétiques de nos sociétés sont en constante augmentation. L'utilisation des ressources fossiles comme moyen de production d'énergie permet encore aujourd'hui de subvenir à ces besoins. Cependant, leurs utilisations excessives ont mené à un appauvrissement de ces ressources. De plus l'impact environnemental de l'utilisation des ressources fossiles est considérable. Pour pouvoir subvenir à nos besoins en énergie tout en limitant l'empreinte environnementale de sa production et de sa consommation, il est primordial de développer des solutions alternatives. La production d'énergie renouvelable par l'utilisation d'éoliennes ou de panneaux photovoltaïques semble être une alternative prometteuse aux énergies fossiles. L'emploi des énergies renouvelables comme unique source d'énergie est aujourd'hui impossible en raison de l'intermittence de leur production, créant un décalage entre production et consommation. Notre société est habituée à pouvoir utiliser l'énergie sur demande et il paraît inconcevable d'adapter notre consommation énergétique pour qu'elle puisse coïncider avec la production éolienne et solaire. Si il est actuellement possible de produire une partie de l'énergie par l'éolien et le solaire en nivelant l'utilisation de ressources fossiles en fonction de la production d'énergie renouvelables, la part d'énergie renouvelable dans le mix énergétique français est encore très faible comme le montre la figure 1. Ce diagramme, extrait du rapport sur les chiffres clefs de l'énergie en France par le commissariat général au développement durable, indique en 2018 une part de l'ordre de 11 % d'énergies renouvelables dans la consommation d'énergie primaire.

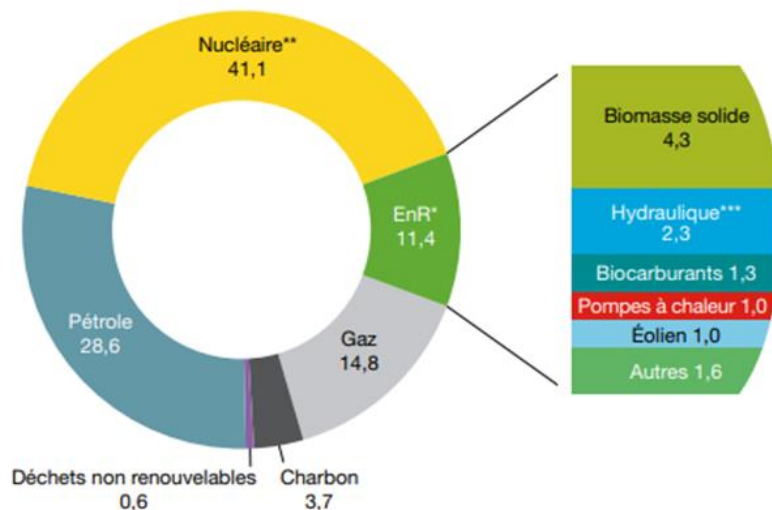


Figure 1 : Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2018

\* EnR : énergies renouvelables. \*\* Correspond pour l'essentiel à la production nucléaire, déduction faite du solde exportateur d'électricité. On inclut également la production hydraulique issue des pompes réalisés par l'intermédiaire de stations de transfert d'énergie, mais cette dernière demeure marginale, comparée à la production nucléaire. \*\*\* Hydraulique hors pompes. Champ : France entière (y compris DOM). Source : calculs SDES, d'après les sources par énergie  
Reproduction du rapport commissariat général au développement durable de 2019 [1].

Pour augmenter la proportion d'énergie renouvelable, il est indispensable de développer des moyens de stockage de l'énergie pour pouvoir faire coïncider production et demande. Pour cela, des moyens de stocker l'énergie électrique sous une autre forme d'énergie (mécanique, chimique, magnétique, thermique...) sont développés. Le plus simple et le plus économique est le stockage hydraulique où l'électricité est stockée sous forme d'énergie potentielle gravitationnelle à l'aide de système de pompes et est restituée en passant dans des turbines qui produiront à nouveau de l'énergie électrique. Plusieurs systèmes utilisent la transformation de l'énergie électrique en énergie mécanique. Les systèmes hydrauliques bien qu'économiques sont limités géographiquement et l'utilisation seule de ces systèmes de stockage est insuffisante. D'autres méthodes existent comme le volant à inertie où l'énergie électrique produite est utilisée pour faire tourner à grande vitesse des cylindres massifs. L'inertie du dispositif permet de stocker cette énergie mécanique et de pouvoir la restituer sous forme d'énergie électrique par la suite. On peut aussi citer l'utilisation de gaz où l'énergie est utilisée pour comprimer de l'air (par exemple) qui par décompression permettra de restituer l'énergie.

Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie permettent de stocker l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Le principe dans le cas d'une batterie par exemple est l'utilisation de réactions d'oxydoréductions réversibles entre deux couples oxydant/réducteur. En faisant circuler un courant électrique entre l'électrode négative et l'électrode positive, la batterie va se charger formant à l'électrode négative le réducteur du couple et à l'électrode positive l'oxydant. A l'inverse, en connectant les deux électrodes de la batterie avec un conducteur électrique, un courant électrique va apparaître, issu des réactions rédox spontanées inverses de celles observées lors de la charge des batteries.

Le stockage électrochimique de l'énergie s'impose comme une solution prometteuse pour le stockage des énergies renouvelables. Différents dispositifs ont déjà été mis en place comme prototype à échelle industrielle. La technologie Li-ion reste la plus avancée du fait de près de 30 ans de développement industriel. Pour le stockage stationnaire, d'autres technologies émergent comme les systèmes sodium ion, sodium/soufre ou encore les batteries à flux circulants [2] dont la technologie vanadium compte déjà un certain nombre de prototypes industriels (figure 2).



*Figure 2 : Photo d'un prototype de 5 MW h de batteries à flux circulant au vanadium stockant l'énergie produite par des panneaux photovoltaïques à Yokohama (Japon). Reproduction à partir de l'article de Walsch et al [3].*

### 1.1.2 Principe et fonctionnement des batteries à flux circulants

Le terme « batterie à flux circulant » souvent connu par sa dénomination anglophone « redox flow battery » englobe en réalité une famille de dispositifs dont les spécificités peuvent être très différentes d'une configuration à l'autre. Si l'on veut être parfaitement rigoureux, il est donc assez difficile de définir simplement « le » principe de fonctionnement d'une batterie à flux. Toutefois, il est communément admis que la description qui suit correspond au principe général des batteries à flux circulant, les autres configurations étant, finalement, des déclinaisons de la technologie présentée.

Les batteries à flux circulants sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie dont les espèces rédox sont solubilisées dans l'électrolyte. Deux couples de molécules rédox sont dissout dans deux électrolytes distincts, l'un dit positif correspondant à l'électrolyte dans lequel le couple rédox de plus haut potentiel est dissout et l'autre dit négatif contenant le couple rédox de plus bas potentiel. Ces électrolytes sont répartis dans deux compartiments et séparés par une membrane. Le fonctionnement de ces systèmes est explicité à la figure 3.

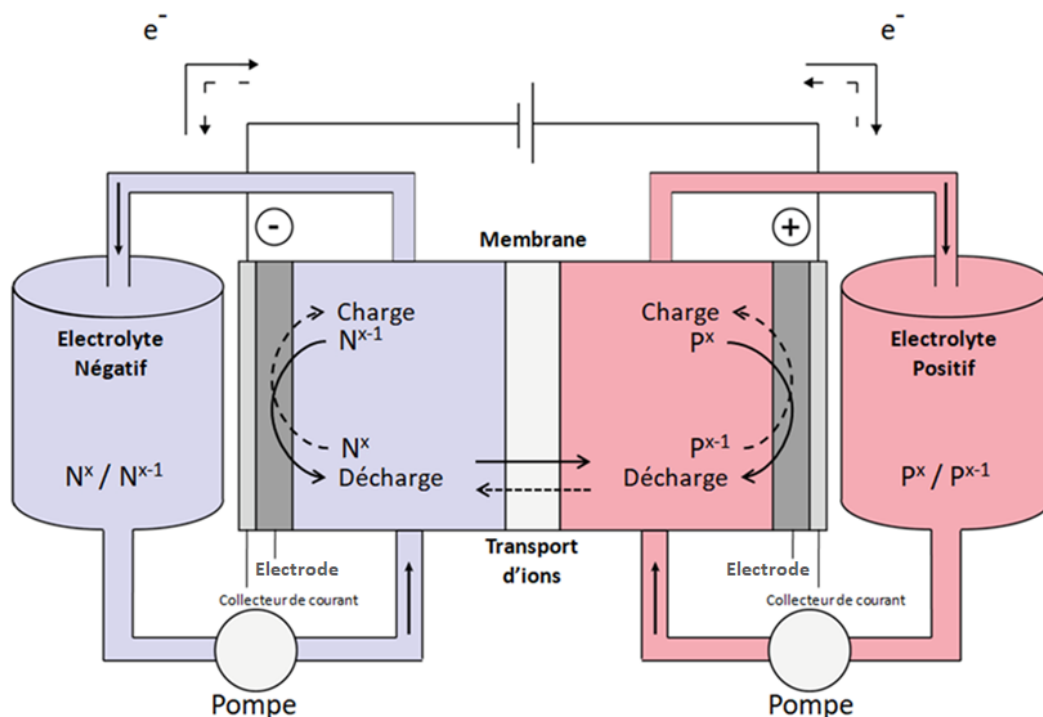


Figure 3 : Schéma du fonctionnement d'une batterie à flux circulant.

Le dispositif est composé d'une cellule électrochimique au sein de laquelle vont avoir lieu les réactions électrochimiques à la surface des électrodes de carbone. Des réservoirs externes à la cellule électrochimique contiennent l'électrolyte en grande quantité et un système de pompes

va permettre l'acheminement continu des électrolytes rédox dans la cellule électrochimique. C'est probablement la spécificité la plus importante des batteries à flux. A l'instar des piles à combustibles, les réactifs sont stockés à l'extérieur de la cellule électrochimique. On a coutume de dire qu'avec une telle batterie, la puissance (cellule) est séparée de l'énergie (les réservoirs) et que cela constitue un atout majeur en termes de modularité et de sécurité.

Enfin, la membrane est un des composants clé de la batterie à flux. Elle doit permettre le passage des cations ou des anions (provenant du sel support) contenus dans l'électrolyte pour permettre un équilibre des charges lors des procédés de charge et de décharge de la batterie. Cette membrane doit également empêcher le passage des espèces électroactives dans le compartiment opposé (phénomène nommé dans la littérature « crossover ») en vue de limiter l'autodécharge continue par réaction électrochimique des espèces chargées entre elles et les pertes de capacités irréversibles.

Pour résumer de manière très schématique on pourrait dire qu'une batterie à flux correspond à une pile à combustible rechargeable. Ce dispositif se positionne donc entre la batterie usuelle et la pile à combustible reprenant différentes caractéristiques des deux systèmes (figure 4).

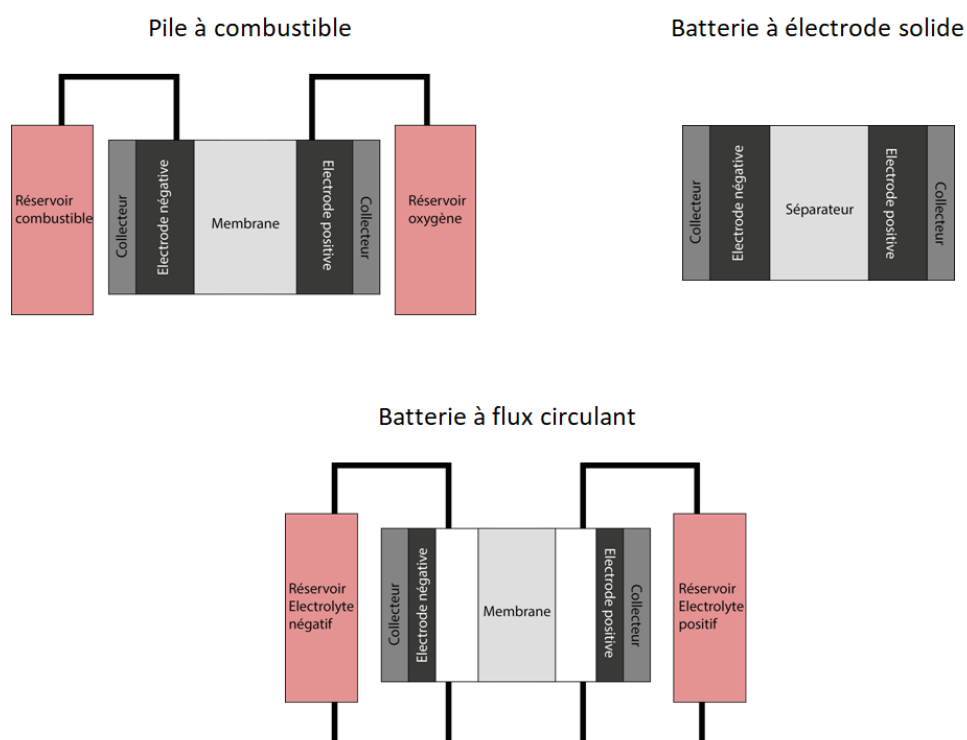


Figure 4 : Schéma du dispositif usuel pour les piles à combustible, les batteries à électrodes solides et les batteries à flux circulant.



Au-delà de la comparaison imagée, cela a un réel impact sur la manière de caractériser les performances des batteries à flux. Pour ces dispositifs, des expériences issues de la communauté des batteries avec des notions de capacité en coulomb ou en ampère heure (figure 5 a) (ou énergie en watt heure) mais aussi des expériences issues des protocoles des piles à combustibles avec des notions, par exemple de puissance en watt par unité de surface en fonction de la densité de courant imposée (figure 5 b) sont réalisées.

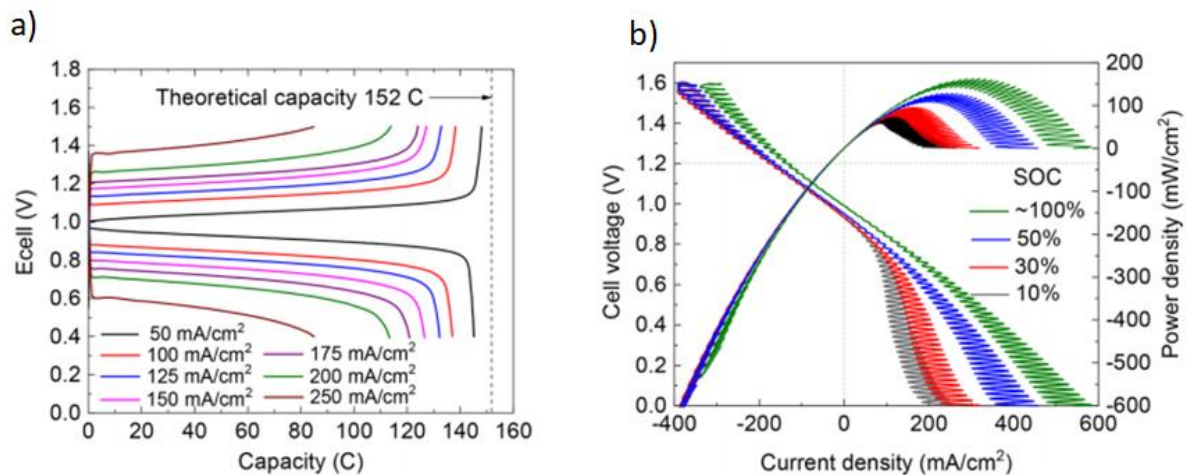


Figure 5 : Exemples de l'évaluation électrochimiques des performances d'une batterie à flux circulant a) Charge/décharge galvanostatique d'une batterie à flux circulant b) Tension de cellule et densité de puissance de la batterie pour différents états de charge en fonction de la densité de courant appliqué. Reproduction de la publication de John et al. [4].

### 1.1.3 Historique des batteries à flux circulants

Comme nous venons de l'énoncer, les batteries à flux circulants sont régulièrement décrites comme des piles à combustibles rechargeables. La raison de cette comparaison est l'apport continu de réactifs dans la cellule électrochimique ainsi que l'utilisation d'une membrane entre le compartiment positif et négatif de la batterie. Cependant le fait que la batterie à flux circulant soit rechargeable distingue bien ces deux systèmes. La National Aeronautics and Space Administration (NASA) a, en 1973, fondé le centre de recherche Lewis avec comme objectif le développement des piles à combustibles rechargeables aujourd'hui appelées batteries à flux circulants [5]. Le projet a mis en avant un certain nombre d'avantages théoriques de ce type de dispositif par rapport aux piles à combustibles comme la longue durée de vie de ces systèmes, la possibilité d'utilisation à température ambiante, ainsi que celle d'avoir de meilleures efficacités énergétiques. En 1975, la NASA a déposé un brevet pour une batterie à flux circulant chrome/fer utilisant le couple  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  comme couple de plus haut potentiel et le couple  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$  comme couple de plus bas potentiel en milieu acide

chlorhydrique. Un certain nombre de problématiques de cette technologie ont poussé la recherche vers d'autres systèmes. En particulier, le couple  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$  nécessite l'utilisation de catalyseur comme le bismuth ou un mélange or/titane sur l'électrode de carbone pour compenser les mauvaises cinétiques électrochimiques. De plus, le catalyseur utilisé doit induire une surtension vis-à-vis de la réduction électrochimique de l'eau puisque thermodynamiquement l'eau sera plus facilement réduite que le chrome<sup>III</sup>. Dans le cas où l'eau est réduite, la production d'hydrogène, en plus de limiter l'efficacité énergétique du dispositif, va au cours des cycles créer un déséquilibre entre l'état de charge des deux électrolytes [6]. Le coût important des catalyseurs nécessaires à ces dispositifs ainsi que leur faible densité d'énergie limiteront leurs développements même si des prototypes à plus grandes échelles ont été testés. La NASA proposera une alternative à ce dispositif avec l'utilisation du couple  $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$  comme électrode négative. Bien que le système soit attrayant en termes de coûts, la cinétique électrochimique limitée du côté de l'électrode négative inhibera son développement. En parallèle, des chercheurs japonais développent en 1988 les premières batteries à flux organométalliques avec l'utilisation de complexe de ruthénium en milieu acétonitrile. Ces systèmes tirant profit de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'acétonitrile développent des densités d'énergies plus importantes. Cependant le coût important du ruthénium couplé à une très faible efficacité énergétique de 30 à 40 % rendent ces systèmes inadaptés pour l'application [7]. En 1980, les systèmes métal/halogène sont brevetés. Les systèmes chromes/halogènes et fer/chlore sont étudiés mais la mauvaise réversibilité électrochimique de ces dispositifs empêchera leurs développements. La batterie au vanadium, qui est encore, à l'heure actuelle, la technologie de référence pour les dispositifs à flux, est, elle aussi développée dans les années 1980 tirant profit des nombreux degrés d'oxydation du vanadium [8, 9]. Ce système est avancé comme permettant d'éviter les problèmes de contamination par crossover des espèces puisque le même élément est utilisé à différents degrés d'oxydation des deux côtés de la batterie. Cette configuration est supposée permettre de très importantes durées de vie de ces dispositifs.

#### 1.1.4 Avantages et limitations des batteries à flux circulants

Les systèmes au vanadium qui sont aujourd'hui les systèmes les plus utilisés par l'industrie ont été développés en tirant profit des différents degrés d'oxydation du vanadium (figure 6).

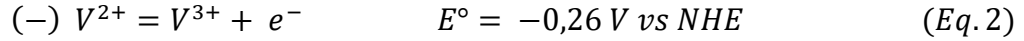
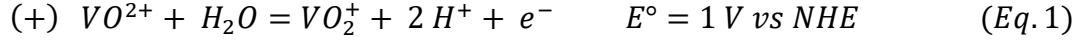


Figure 6 : Solution contenant du vanadium à différents degré d'oxydation. De gauche à droite,  $V^V$ ,  $V^{IV}$ ,  $V^{III}$ ,  $V^{II}$ . Source : © Science Photo Library.

L'électrolyte positif utilise le couple  $V^V/V^{IV}$  et l'électrolyte négatif le couple  $V^{III}/V^{II}$ . Ces deux électrolytes sont composés d'une solution d'acide sulfurique concentrée dans laquelle sont dissout les deux couples rédox. La membrane théoriquement idéale pour limiter le crossover des espèces électroactives dans ce cas doit être spécifique et perméable aux anions  $SO_4^{2-}$  présents dans l'électrolyte tout en empêchant le passage des cations vanadium. Cependant les membranes échangeuses d'anions présentent des conductivités moindres. De plus leur stabilité chimique est limitée vis-à-vis de  $VO_2^+$  (espèce chargée dans l'électrolyte positif) qui est un oxydant fort. De fait, ces systèmes utilisent donc des membranes à conduction cationique, les membranes Nafion qui sont stables dans ces conditions.

L'utilisation de membranes cationiques induit le passage à long terme des cations vanadium. Ces transferts de cations sont dus au gradient de concentration et aux champs électriques formés lors du cyclage de la batterie. De plus, la vitesse de pénétration du vanadium dans ces différents degrés d'oxydation est variable entraînant une fois de plus des déséquilibres entre les deux électrolytes. En raison de la pression osmotique dans le dispositif, des molécules d'eau traversent également la membrane induisant un déséquilibre supplémentaire entre les électrolytes. Un des avantages de l'utilisation du vanadium dans les deux électrolytes est la possibilité de rééquilibrer les deux électrolytes au bout d'un certain nombre de cycles par différentes méthodes [10-12]. Cet équilibrage peut notamment être réalisé par mélange et

électrolyse des électrolytes permettant ainsi de contrer le problème de déséquilibre progressif du système. [13]



(1) Equation rédox pour le couple  $V^V/V^{IV}$  comme électrolyte positif

(2) Equation rédox pour le couple  $V^{III}/V^{II}$  comme électrolyte négatif

La réaction électrochimique de la batterie ne fait intervenir qu'un électron pour une solubilité maximale de  $V^{2+}$  et de  $V^{3+}$  de l'ordre de 2M. Cette limite de solubilité couplée à une différence de potentiel de 1,26 V permet d'atteindre des valeurs de densité d'énergie (eq. 3 à 5) comprise entre 25 et 35 Wh L<sup>-1</sup>.

$$Q^{+/-} = \frac{n F e}{V} = C F e \quad (Eq. 3)$$

$$Q_{batterie} = \frac{Q^+ \cdot Q^-}{Q^+ + Q^-} \quad (Eq. 4)$$

$$E = Q_{batterie} \Delta V \quad (Eq. 5)$$

- (3) Calcul de la capacité volumique d'un électrolyte (positif ou négatif) avec  $C$  la concentration en espèce rédox en mol L<sup>-1</sup>,  $F$  la constante de Faraday égal à 26,8 Ah mol<sup>-1</sup> et  $e$  le nombre d'électron échangé dans la demi-réaction rédox.
- (4) Calcul de la capacité volumique de la batterie avec  $Q^+$ ,  $Q^-$  et  $Q_{batterie}$  les capacités volumiques respectivement de l'électrolyte positif, négatif et de la batterie en Ah L<sup>-1</sup>
- (5) Calcul de l'énergie de la batterie avec  $E$  la densité d'énergie volumique en Wh L<sup>-1</sup>,  $Q_{batterie}$  la capacité volumique de la batterie en Ah L<sup>-1</sup> et  $\Delta E$  la différence de potentiel entre les couples rédox de l'électrolyte positif et négatif en V

Les performances de ces systèmes sont bien établies, montrant une excellente stabilité au cyclage avec peu de perte de performance (à condition d'effectuer le rééquilibrage des électrolytes) permettant des durées de vie pouvant aller jusqu'à 20 ans [14]. Cependant l'électrolyte de ces systèmes est coûteux ce qui est lié directement à la rareté du vanadium dont les ressources sont limitées et localisées.

La force majeure des batteries à flux circulants est leur grande adaptabilité permettant une flexibilité de conception et de dimensionnement. Le fait que la matière électroactive soit fluide permet une dissociation entre la capacité et la puissance du dispositif de stockage, une

caractéristique qui est propre à ces systèmes. La puissance dépendra du débit de liquide et de la configuration des cellules électrochimiques alors que la capacité sera simplement liée au volume d'électrolyte stocké [15]. Cette propriété est très intéressante pour un dispositif de stockage de masse de l'énergie puisqu'elle permet de concevoir facilement des dispositifs de très grande capacité (par le simple fait d'augmenter les tailles des réservoirs d'électrolyte). Le professeur Aziz discute cette différence avec des systèmes de batterie à électrodes solides [16]. L'étude montre que pour des applications de stockage de masse, les batteries à électrodes solides développeraient des puissances de deux ordres de grandeurs trop importantes pour l'application visée là où les batteries à flux circulants pourraient être adaptées au besoin. Si ce surdimensionnement de puissance n'empêche aucunement le système de fonctionner, cela pourrait représenter un surcoût inutile pour le dispositif. Une autre application intéressante de ces dispositifs est la possibilité de transporter de l'énergie sous forme de liquide dans des réservoirs en transportant l'électrolyte chargé pour alimenter en électricité des zones non desservies par exemple.

Le coût des batteries à flux circulant est actuellement chiffré entre 300 et 800 USD\$ kWh<sup>-1</sup> [17]. Pour être compétitifs face aux batteries Li-ion, les nouveaux systèmes devraient offrir un prix au moins équivalent à celles-ci, à savoir environ 100 USD\$ kWh<sup>-1</sup> [18]. Depuis peu, il est souvent jugé beaucoup plus pertinent de parler de coûts normalisés (LCOS pour Levelized Cost of Storage). Ces coûts permettent de mieux rendre compte des singularités de chaque système. Lors de ses récents appels à projets (2020), l'Europe appelle à développer, dans les prochaines années, des systèmes de stockage dont le coût serait de 0,05€ kWh<sup>-1</sup> cycle<sup>-1</sup>. Il est important de noter qu'avec la prise en compte des coûts normalisés, les batteries à flux circulant redeviennent potentiellement intéressantes en comparaison des batteries Li-ion.

Le coût des batteries à flux circulant est lié à de nombreux paramètres influant sur la rentabilité économique de ces batteries. La tension de cellule limitée de 1,23 V liée à l'utilisation d'électrolyte aqueux et la faible solubilité des espèces rédox impliquent des densités d'énergie très faible entre 5 et 10 fois inférieures à celle des batteries Li-ion [15, 19].

Pour répondre à ces problématiques et améliorer les performances actuelles de ces dispositifs, de nombreux axes de recherches ont été étudiés et de plus amples détails sur certains systèmes seront donnés.

### 1.1.5 Aperçu des pistes d'amélioration pour les batteries à flux circulants

Etant donné le très grand nombre de configurations qui peuvent être proposées pour devenir les batteries à flux de demain, il est logique que les axes d'améliorations de ces systèmes soient nombreux. Néanmoins, pour résumer, nous pourrions retenir qu'il est possible de travailler principalement sur trois composants de la batterie qui sont les électrolytes, les membranes et les électrodes. La figure 7 représente les différents axes sur lesquels des améliorations sont possibles et l'impact d'un point de vue des performances du dispositif que ces améliorations pourraient avoir.

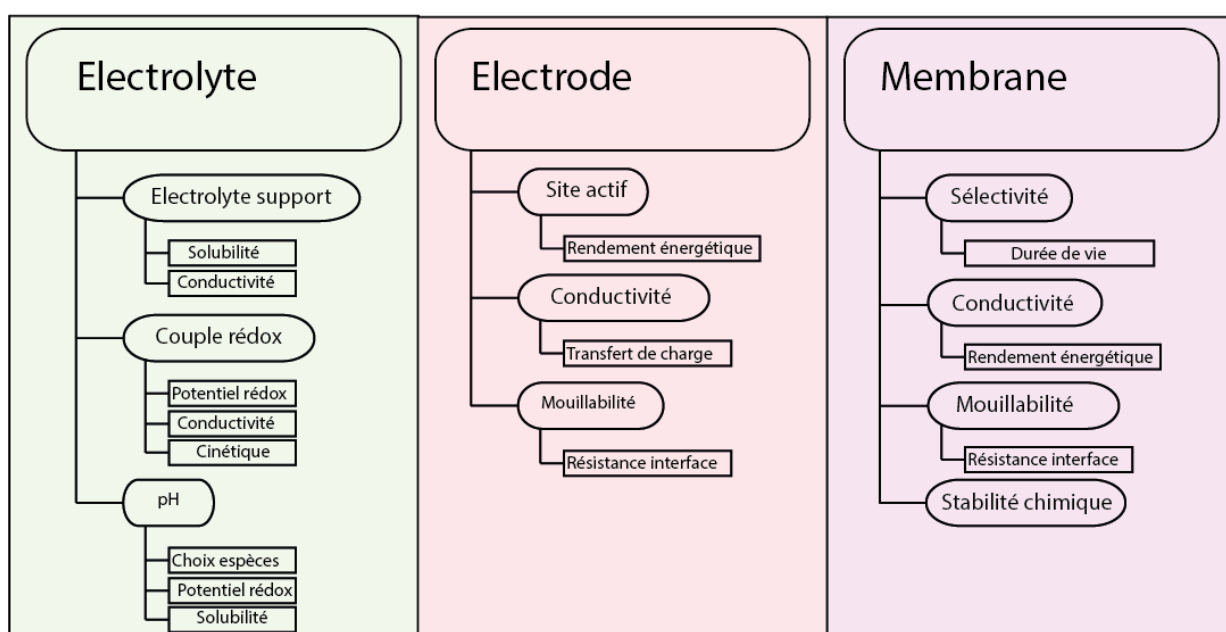


Figure 7 : Schéma montrant l'impact des différents composants de la batterie à flux sur les performances électrochimiques du système.

L'électrolyte des batteries à flux circulants est constitué d'un sel support, un solvant et une espèce électroactive. Le solvant peut être aqueux ou organique, distinguant les systèmes dit « aqueux » et « non aqueux ». L'espèce électroactive peut être d'origine organique dans le cas de molécule rédox comme l'anthraquinone, inorganique avec l'utilisation de cations métalliques comme pour les batteries au vanadium ou encore organométallique avec l'utilisation de complexe comme le ferrocyanure de potassium ou le ferrocène. Une batterie à flux circulant sera donc caractérisée par la nature du solvant, aqueux ou non aqueux et par la nature des espèces électroactives utilisées, organiques, inorganiques ou organométalliques. Le vocabulaire est important ici, surtout dans le cas des recherches sur des batteries qui utilisent des molécules organiques dans des solvants aqueux. On parlera alors de batteries aqueuses

organiques. Aqueux se rapportant au solvant, organique à la molécule. En anglais dans la littérature, il sera question de AORFB pour Aqueous Organic Redox Flow Battery. Une grande partie de la recherche se concentre sur l'élaboration d'espèces rédox de grande solubilité avec des potentiels rédox adaptés pour induire une différence de potentiel importante entre l'électrolyte positif et négatif. La deuxième préoccupation majeure des recherches actuelles porte sur la bonne stabilité chimique et électrochimique des espèces utilisées. Récemment de nombreuses études (et notamment dans le groupe du Pr. Aziz) essaient de déterminer avec précisions les causes des pertes de capacités au cours du temps dans les systèmes aqueux organiques [2, 20-22].

Les électrodes de carbone ont pour rôle de permettre le transfert de charges des molécules vers le collecteur de courant lors des réactions rédox. Les électrodes utilisées pour les batteries à flux circulants sont majoritairement des électrodes de carbones macroporeuses telles que les électrodes GDL (Gas Diffusion Layer) utilisées pour les piles à combustibles. Les électrodes sont un composant important de la batterie dont les propriétés impactent la densité de puissance du système mais également l'efficacité énergétique du dispositif. Ces électrodes doivent avoir une certaine tenue mécanique pour amortir la compression nécessaire pour sceller le dispositif et minimiser les résistances de contacts avec les collecteurs de courants. Différents axes d'améliorations sont étudiés. Le choix du carbone, sa porosité et sa morphologie sont des facteurs importants. Différents types de matériaux carbonés sont utilisés comme des feuilles, des feutres ou encore des tissus de carbone (figure 8) [23].

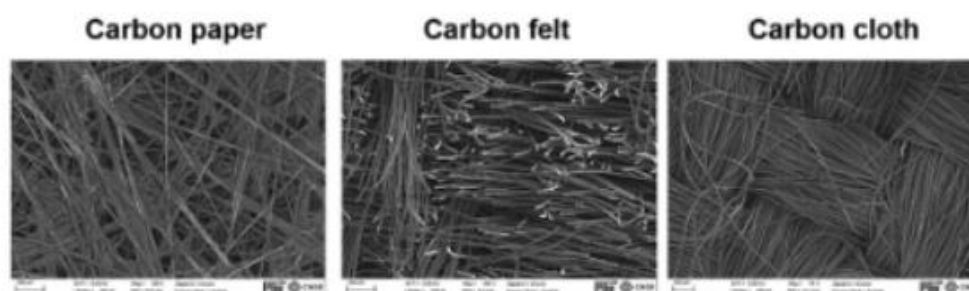


Figure 8 : Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage de différents substrats carbonés vierges. Reproduction de l'article de Forner-Cuenca et al. [23].

De nombreuses propriétés de l'électrode sont directement reliées aux performances de la batterie. Dans le cas d'une batterie à flux en milieu aqueux, l'hydrophilie de l'électrode est importante pour limiter les résistances d'interfaces et améliorer la mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte.

La membrane est un autre composant clef des batteries à flux circulants. Elle est indispensable au bon fonctionnement de la batterie et représente une partie importante du coût pouvant aller jusqu'à 20% du prix des batteries à flux circulants au vanadium [24]. Comme expliqué précédemment, son rôle est d'être perméable aux ions de l'électrolyte tout en étant imperméable aux espèces électroactives mais également aux molécules d'eau pour limiter des effets de dilution ou de concentration des électrolytes [24]. Ses performances sont directement reliées à la durée de vie des batteries et donc à la rentabilité de ces dispositifs. En plus de ce besoin de sélectivité, la membrane doit développer une bonne conductivité ionique pour garantir à la fois une bonne efficacité énergétique du système ainsi qu'une bonne puissance spécifique. Cette membrane doit également être résistante chimiquement aux environnements acides, par exemple pour les batteries au vanadium, ou alcalins pour d'autres systèmes et vis-à-vis des espèces souvent fortement oxydantes présentent une fois la batterie chargée dans l'électrolyte positif. En vue d'augmenter la versatilité des espèces électroactives utilisables, le développement des membranes doit se faire pour des membranes échangeuses de cations (CEM) mais également pour des membranes échangeuses d'anions (AEM). Le développement de ces deux types de membranes permettra une meilleure flexibilité dans la recherche de molécules rédox prometteuses.

Actuellement, les membranes cationiques et anioniques les plus utilisées sont le Nafion et le Selemion respectivement comme CEM et AEM. Actuellement, les CEM semblent plus adaptées pour l'application. En effet, les AEM présentent une stabilité chimique inférieure, particulièrement en milieu alcalin et sous condition oxydante. De plus, leur conductivité ionique est plus faible ce qui s'explique en partie par la taille imposante des anions transportés [25].

## **1.2 Exemples d'axes de recherches post-vanadium**

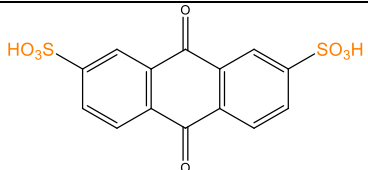
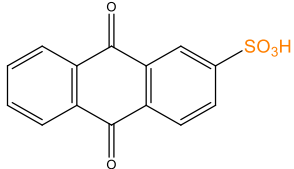
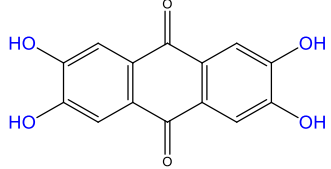
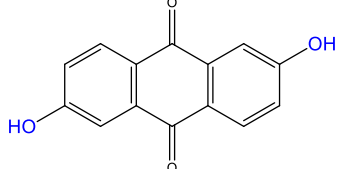
Dans cette partie, plusieurs axes de recherches sont présentés. Il est important de rappeler que la majorité de la littérature sur les batteries à flux circulants concerne l'optimisation des systèmes au vanadium. Les différentes thématiques abordées représentent donc une partie moins importante de la littérature. Elles permettent une meilleure appréhension de la suite du manuscrit tout en donnant un aperçu de quelques solutions envisagées (proche de la réalité industrielle pour certaines, plus « exotique » pour d'autres) par la recherche pour améliorer les performances et/ou réduire les coûts des batteries à flux circulants.



### 1.2.1 Une étendue de possibilités grâce à l'ingénierie moléculaire

Les batteries à flux circulants aqueuses organiques ont connu un essor important cette dernière décennie. L'utilisation de molécules organiques qui pourraient être synthétisables en grande quantité à partir de la biomasse est attrayante d'un point de vue du coût et de la potentielle faible empreinte environnementale de leur production [2]. Un autre intérêt majeur de ces systèmes est la possibilité de synthétiser de nouvelles molécules rédox ou de modifier par de l'ingénierie moléculaire les molécules existantes pour adapter leurs propriétés aux besoins [26]. Le potentiel rédox, la solubilité des molécules et leurs stabilités peuvent être modifiées par la fonctionnalisation de celles-ci. Dans le cas de molécules rédox, la fonctionnalisation avec des groupements électro attracteurs à proximité du centre rédox peut avoir comme effet d'augmenter le potentiel rédox du couple initial là où des groupements électro donneurs auront l'effet inverse (tableau 1) [26].

Tableau 1 : Potentiel rédox de dérivés de l'antraquinone possédant des groupements électro attracteurs représentés en orange et électrodonneurs représentés en bleu. Tableau réalisé à partir de la revue de Ding et al. [26].

	Potentiel rédox vs. SHE (V)	Electrolyte	Référence
	0,22	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[27]
	0,15	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[28]
	-0,8	1 M KOH	[29]
	-0,7	1 M KOH	[29]

Pour augmenter la solubilité des molécules organiques dans les électrolytes aqueux, certains groupements hydrophiles comme les groupements ammonium [30] ont été utilisés pour fonctionnaliser les molécules rédox. La fonctionnalisation notamment du ferrocène a permis

d'obtenir des solubilités de 4 M dans l'eau pure alors que le ferrocène non modifié est pratiquement insoluble dans l'eau. L'utilisation de groupement ammonium est compatible avec l'utilisation d'AEM. Dans le cas de l'utilisation de CEM, la fonctionnalisation avec des groupements sulfonate [31] ou acide carboxylique [32] est généralement utilisée. Par exemple, la fonctionnalisation d'une anthraquinone avec des groupements acide carboxylique [32] a permis d'obtenir une solubilité de 1,1 M en milieu alcalin alors que l'anthraquinone non fonctionnalisée est pratiquement insoluble dans ce même milieu. Une augmentation conséquente des solubilités a pu ainsi être obtenue. Les molécules organiques offrent un important champ d'action pour les chimistes et permettent d'envisager des solutions toujours plus performantes et moins coûteuses. La stabilité de ces molécules est un des problèmes majeurs pour le développement des systèmes à circulation utilisant des molécules organiques comme espèces rédox [22]. Une grande partie de la recherche sur le développement de molécules organiques pour les batteries à flux circulants aqueuses étudie les phénomènes de dégradations des molécules lors du cyclage électrochimique de celles-ci. Les mécanismes sont étudiés par RMN ou spectroscopie UV par exemple en vue de comprendre les réactions de dégradation mises en jeu et de trouver des voies d'amélioration de la stabilité des molécules par fonctionnalisation de celles-ci [33]. Le groupe du professeur Aziz étudie la dégradation des dérivés des quinones et anthraquinones en milieux aqueux pour des applications en batterie à flux circulants. Les fonctionnalisations de ces dérivées visent à les rendre plus stables [34] et à pouvoir les utiliser à pH neutre par exemple [35].

### ***1.2.2 Les systèmes hybrides pour des densités d'énergie améliorées***

La solubilité des molécules bien qu'améliorable par l'ingénierie moléculaire est limitée et induit de faibles densités d'énergies. Pour atteindre de plus grandes densités d'énergies, l'utilisation d'électrode métallique dans un des compartiments de la batterie a été explorée. Le couplage d'une électrode solide avec un compartiment de grandes capacités spécifiques peut permettre d'atteindre des densités d'énergie importantes. Cependant, l'utilisation d'un électrolyte aqueux limite très fortement l'utilisation de certains métaux utilisés dans les batteries comme le lithium, le sodium ou l'aluminium. Le zinc apparaît dans cette configuration comme un matériau de choix. L'électrodéposition du zinc est bien connue dans l'industrie et est utilisée pour différentes applications notamment pour des propriétés anticorrosives. Le zinc peut être utilisé en milieu acide et alcalin et semble prometteur pour des applications en systèmes hybrides. Un certain nombre de systèmes ont été étudiés utilisant le zinc principalement en milieu acide avec le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  dans le compartiment négatif

et le couple  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  dans le compartiment positif. Le système zinc-brome est probablement le système hybride le plus étudié en raison du coût très faible des composants [36-38]. Des systèmes utilisant l'iode comme catholyte en raison de la grande solubilité de l'iodure de potassium, ont été développés en milieux acides et alcalins et montrent d'importantes densités d'énergie [19, 39].

Un certain nombre de prototypes industriels existent déjà et la recherche sur ces systèmes est importante. Une problématique de l'utilisation des électrodes métalliques est l'apparition de dendrites au cours du cyclage de la batterie causée par la formation de gradients de concentration lors de la charge qui induit un dépôt non homogène du métal lors de la charge de batterie. La convection due au flux dans les batteries à flux circulants permet de limiter la formation de gradients de concentration ce qui inhibe la croissance dendritique grâce à un dépôt plus homogène du zinc. Ce phénomène permet d'étendre les durées de vie des systèmes au zinc [40] en comparaison à des applications statiques. Malgré un dépôt plus homogène, le contrôle de l'électrodéposition du zinc reste la problématique majeure liée à l'utilisation du zinc métallique comme matériau d'électrode négative.

### ***1.2.3 Développement de systèmes ne nécessitant pas l'utilisation de membranes échangeuses d'ions***

La membrane des batteries à flux circulants est un des composants les plus coûteux du dispositif. Avec l'objectif de diminuer les coûts des batteries à flux circulants, des systèmes pouvant s'affranchir de l'utilisation de membranes échangeuses d'ions ont été développés. L'utilisation de simples séparateurs poreux comme ceux utilisés pour les batteries Li-ion ou de membranes de dialyse permettrait une diminution significative des coûts.

Différentes voies ont été envisagées pour s'affranchir de l'utilisation de membranes échangeuses d'ions ou même pour développer des systèmes ne nécessitant pas l'utilisation de membrane.

Un premier axe est le développement d'espèces électroactives suffisamment volumineuses pour être bloquées par une membrane stérique. L'utilisation d'oligomères ou de polymères a notamment permis l'utilisation de membrane de dialyse [41]. Dans l'étude du professeur Schubert, des polymères sont synthétisés à partir de molécules rédox. Le polymère est composé d'un groupement rédox et d'un groupement ammonium qui est hydrophile pour améliorer sa solubilité. Le degré de polymérisation est étudié pour permettre de limiter le

crossover à travers la membrane de dialyse tout en limitant la viscosité des électrolytes ainsi formulés. Le système développé est fonctionnel et les auteurs démontrent une certaine stabilité du système. Le problème de cette configuration est la faible densité d'énergie développée,  $15 \text{ Wh L}^{-1}$  due à la faible solubilité des polymères rédox.

Une deuxième voie plus exploratoire est l'utilisation d'électrolytes immiscibles notamment avec l'utilisation de liquides ioniques [42, 43]. Ce concept est encore peu étudié dans la littérature et les études existantes sont fondamentales et mettent en œuvre des configurations statiques très loin de l'application. L'idée ici est l'utilisation d'un cation ou d'un anion commun entre les deux électrolytes qui permettra l'équilibre des charges lors des réactions rédox. Les espèces rédox doivent être insolubles dans l'électrolyte opposé pour limiter l'autodécharge par diffusion et réaction électrochimique spontanée des espèces chargées entre elles. L'utilisation d'électrolytes immiscibles permet de s'affranchir totalement de l'utilisation d'une membrane. Un problème important de ce système est l'autodécharge à l'interface des deux électrolytes qui est déjà observée dans des conditions statiques et pourrait être encore plus problématique dans des conditions de flux où les échanges à l'interface seront probablement favorisés.

Une troisième voie est l'utilisation de particules électroactives solides de tailles micrométriques dispersées en solution. Cette configuration où une suspension est formée entre les particules électroactives solides et l'électrolyte est appelée configuration semi-solide. Ce type de système sera détaillé dans le prochain paragraphe. Cette configuration permet l'utilisation de membranes stériques en raison de la taille imposante des particules.

## **1.3 Importance de l'interface dans les batteries à flux circulants**

### ***1.3.1 Les systèmes à flux circulants semi-solide***

#### ***1.3.1.1 Batterie à flux circulants semi-solide***

Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas des systèmes à flux circulants classiques, la capacité volumique d'un électrolyte est reliée à la solubilité de l'espèce rédox. Cette solubilité est une des limitations importantes pour atteindre des densités d'énergie qui se rapprochent des systèmes de batteries Li-ion. Bien que les chercheurs travaillent activement à augmenter la solubilité des molécules rédox notamment par de l'ingénierie chimique [26],

cette solubilité reste limitée et est généralement comprise entre 1 et 2 moles d'espèces rédox par litre d'électrolyte [44].

Pour se prémunir de ce problème de solubilité, une approche envisagée est l'utilisation de particules solides d'espèce électroactives en suspension dans l'électrolyte. Ce type de système appelé semi-solide a été développé au Massachusetts Institute of Technology où les chercheurs ont travaillé sur le développement de batterie Li-ion à flux semi-solide en électrolyte organique [45]. Dans leurs travaux les chercheurs démontrent la possibilité d'utiliser les composés d'insertion habituellement employés pour les batteries Li-ion classiques comme matière active dans la formulation de suspensions. Les suspensions développées sont composées de matière active ( $\text{LiCoO}_2$  dans le compartiment positif et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dans le négatif) avec une poudre de carbone comme additif conducteur. L'étude démontre des densités d'énergie importantes. La capacité spécifique développée par les suspensions est très importante. Pour atteindre des capacités spécifiques équivalentes en configuration liquide, une solubilité de 12 M d'une molécule échangeant réversiblement un électron est nécessaire ce qui est très loin des solubilités actuelles des molécules rédox utilisées.

Cependant, les suspensions formulées sont très visqueuses ce qui engendre un certain nombre de problèmes [46, 47]. L'énergie utilisée dans le système de pompe va fortement augmenter par rapport aux électrolytes liquides. La grande viscosité des suspensions va entraîner une diminution de la conductivité ionique des suspensions par rapport à un électrolyte liquide et donc des puissances spécifiques plus faibles pour ces systèmes. Les suspensions formulées contiennent une quantité d'additifs conducteurs carbonés pour permettre une percolation électronique au sein de la suspension et donc le transfert électronique entre les particules électroactive et l'électrode. La dispersion de ces particules électroactives et de l'additif conducteur semble envisageable avec l'utilisation d'électrolyte organique. Elle est cependant plus complexe avec l'utilisation d'électrolyte aqueux du fait de l'hydrophobie des particules carbonées.

Il semble intéressant de préciser que les recherches sur cette configuration semi-solide ont été aujourd'hui progressivement remplacées par une solution probablement beaucoup plus prometteuse qui consiste à utiliser des médiateurs redox. Pour résumer très brièvement, dans une telle configuration, les particules solides sont immobilisées dans les réservoirs et des médiateurs rédox vont circuler dans la cellule électrochimique (moins de problème de

vicosité). Une fois dans les réservoirs ces médiateurs vont s'oxyder et/ou se réduire au contact des particules solides et ainsi de suite jusqu'à atteindre la capacité maximale du système étudié.

### ***1.3.1.2 Applications des suspensions de particules carbonées***

L'approche de supercondensateurs à flux a été étudiée principalement par le groupe du professeur Gogotsi [48]. Cette approche vise à utiliser des suspensions de carbone dans un électrolyte aqueux pour des systèmes de stockage à faible coût ayant à la fois l'avantage des systèmes à flux circulants c'est-à-dire une dissociation entre la capacité et la puissance du dispositif avec une durée de vie importante comme pour les supercondensateurs et un faible coût des matériaux carbonés.

La bonne dispersion des particules de carbones dans les électrolytes aqueux est une des problématiques majeures de ces systèmes. L'impact de la morphologie, de la taille et du potentiel zêta des particules ont été étudiées pour permettre une meilleure dispersion des particules mais également une augmentation de la quantité de carbone dans l'électrolyte utilisés [49-51]. Un deuxième problème de ces systèmes est la faible densité d'énergie développée. Cette problématique est liée à la faible capacité spécifique des matériaux carbonés ainsi qu'au pourcentage massique en carbone dans l'électrolyte relativement faible, compris entre 10 et 20 %.

Pour améliorer la densité d'énergie des suspensions de carbone, la modification de ces particules avec des molécules rédox a été étudiée. Dans ce but, des molécules d'hydroquinone ont été adsorbées à la surface de particules de carbone [52, 53]. La capacité spécifique des électrolytes développés est doublée mais cette capacité diminue au cours du cyclage atteignant la capacité des suspensions non modifiées après 600 cycles.

L'utilisation de suspension de carbone au-delà d'une application potentielle comme supercondensateur à flux pourrait permettre d'autres applications. Les propriétés de conductivité électronique du carbone pourraient permettre la formation d'un réseau de percolation électronique et augmenter intrinsèquement la surface disponible pour le transfert de charge lors des réactions d'oxydoréduction. De ce fait, l'utilisation de particules de carbone en suspension pourrait permettre des puissances plus importantes grâce aux grandes surfaces actives développées par la suspension. Le concept d'électrode fluable est intéressant

pour différentes applications comme la déionisation capacitive [54, 55] mais également dans les systèmes de batteries à flux [56, 57].

### ***1.3.1.3 La modification de surface comme vecteur d'amélioration des propriétés d'interfaces***

L'utilisation de particules de carbone dans une configuration semi-solide est intéressante pour différents types de dispositifs à flux. Cependant, dans un électrolyte aqueux, cette configuration se heurte à des problématiques de dispersion puisque les suspensions de particules de carbones hydrophobes ne restent pas suffisamment homogènes dans le temps pour permettre de maintenir une bonne percolation électronique au sein de la suspension [58]. Les propriétés des matériaux carbonés influencent la stabilité, la viscosité et la conductivité électrique des suspensions. Ces propriétés sont modulables par des modifications de surfaces.

Ce type de modification a déjà été réalisé pour de nombreuses applications. Par exemple, des traitements oxydants sur des nanotubes de carbone ont permis la formation de suspensions stables en milieux aqueux [59]. Ce type de procédé a également été appliqué sur des particules de carbone en vue d'améliorer leur dispersion en électrolyte aqueux pour des applications en déionisation capacitive. Le groupe du professeur Gogotsi a notamment montré qu'une oxydation à l'acide nitrique de carbone activé (YP-50F) permet une augmentation de 40 % du taux massique en carbone activé dans la suspension passant de 20 à 28 % massique sans augmentation de la viscosité par cette méthode [60]. L'étude montre un impact positif sur les capacités de déionisation des suspensions contenant le carbone oxydé.

Une étude du professeur Kim montre l'impact de la modification de particules de carbone activé avec des groupements ammonium et sulfonate par des réactions respectivement d'amination et de sulfonation [61]. Ces groupements chargés et hydrophiles ont permis une meilleure dispersion des particules de carbone permettant un taux de 35% massique en carbone contre 10% dans le cas de particules non modifiées. Cette amélioration de la dispersion est obtenue grâce à la modulation du potentiel zêta des particules ainsi qu'à l'augmentation de l'hydrophilie du carbone.

L'hydrophilicité de la surface des particules et le potentiel zêta sont des paramètres influant sur la dispersion, la stabilité, et la viscosité des suspensions. La possibilité de moduler ce type de propriétés par la modification de surface montre leur potentiel pour ce type d'applications. Une autre application concerne l'ajout de molécules électroactives sur la surface de carbone

activé. Ce type de modification permet une augmentation de la capacité de stockage des matériaux carbonés dans le but d'améliorer la densité d'énergie développée par les supercondensateurs à flux [52].

### ***1.3.2 Modification des électrodes de batteries à flux circulants***

#### ***1.3.2.1 Amélioration des propriétés hydrophiles par oxydation de surface***

L'hydrophobie des électrodes de carbone utilisées dans les batteries à flux circulant entraîne une résistance d'interface avec l'électrolyte aqueux qui peut limiter l'électro-activité du matériau vis-à-vis du couple rédox et les densités de puissances applicables. Cette résistance entraîne également une efficacité énergétique du dispositif moindre. Une première voie étudiée pour augmenter l'hydrophilie des électrodes de carbone et l'utilisation de traitement acide, notamment aux acides nitrique et sulfurique pour permettre une oxydation de la surface du carbone et la formation de groupements acide carboxylique ou hydroxyde en surface du matériau. Une première étude met en évidence l'efficacité de ce type de traitement en plaçant des électrodes de graphite dans différentes solutions contenant de l'acide sulfurique et/ou de l'acide nitrique porté à ébullition [62]. Globalement, les études sur le sujet montrent l'importance de l'hydrophilie et de la mouillabilité des électrodes pour des applications en électrolyte aqueux [63].

Pour oxyder la surface des électrodes de carbones et améliorer leur hydrophilie, des modifications par traitements thermiques à l'air ou sous atmosphère riche en dioxyde de carbone [64], par traitement plasma oxygène, par irradiation gamma [65] ou par oxydation électrochimique en milieu acide sulfurique [66] ont été réalisées. Ce type de modifications entraîne l'apparition de groupements alcool et acide carboxylique en surface des matériaux carbonés. Ces fonctions hydrophiles ont un rôle dans l'amélioration de la mouillabilité des électrodes et donc dans la diminution des résistances d'interface électrode-électrolyte [67].

#### ***1.3.2.2 Améliorations des propriétés électro-catalytiques des électrodes***

Si l'oxydation de surface du carbone par l'ajout de groupements oxygénés semble un bon moyen d'améliorer l'hydrophilie des électrodes de carbone, une trop grande oxydation de surface aura pour effet de diminuer la conductivité électrique des électrodes limitant ainsi leurs performances électrochimiques.



Pour améliorer les propriétés électrocatalytiques des électrodes vis-à-vis du vanadium, d'autres modifications que les traitements oxydants ont été développées. L'incorporation de particules métalliques, de bismuth notamment, par électrodépôt sur des feuilles de graphite a permis d'améliorer la cinétique de transfert de charge pour l'électrode négative d'un dispositif au vanadium [68]. L'incorporation d'iridium par pyrolyse et réduction de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  donne des résultats similaires avec une diminution des surtensions et donc une meilleure efficacité énergétique en comparaison des performances obtenues avec les électrodes vierges.

D'autres méthodes visant à améliorer les propriétés électrocatalytiques des électrodes ont été utilisées pour améliorer les performances des dispositifs au vanadium. Le dopage par des hétéroatomes, notamment l'azote qui a des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis des réactions électrochimiques du vanadium, est un moyen supplémentaire d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes [69-72]. Différentes méthodes ont été utilisées comme par exemple la dégradation de sources azotées comme l'urée par synthèse hydrothermale [70], ou la dégradation de citrate d'ammonium ferrique par calcination [69].

Les modifications de surfaces sont indéniablement un vecteur d'améliorations importantes des électrodes des batteries à flux circulants. Les recherches ont pu mettre en évidence l'importance de l'hydrophilicité des électrodes mais également de l'ajout de site électrocatalytique pour augmenter l'efficacité énergétique des dispositifs. La modification d'électrode pour des applications en batterie à flux est très étudiée dans la littérature. Cependant les études portent en grande majorité sur le développement de modification pour les batteries au vanadium et il sera important de développer des modifications apportant un effet catalytique pour les réactions électrochimiques d'autres systèmes. Bien que de nombreuses modifications de surfaces aient été étudiées pour des matériaux carbonés pour des applications en batterie à flux, peu d'études relatent le greffage de molécules en surface de matériaux carbonés pour utilisation comme électrode ou comme composant de l'électrolyte.

### ***1.3.3 Généralités sur le greffage chimique de molécules en surface de matériaux carbonés pour le stockage électrochimique de l'énergie***

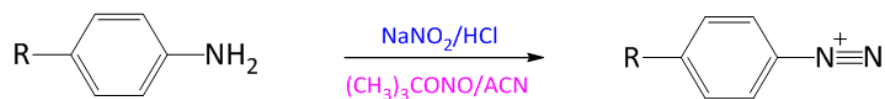
Les matériaux carbonés sont omniprésents dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie comme additifs conducteurs ou comme matériaux d'électrodes par exemple. Outre les traitements de surface évoqués précédemment comme l'oxydation de surface ou le dépôt de sites catalytiques, les modifications de surface peuvent être réalisées par l'ajout de fonctions chimiques par des greffages par adsorption ou chimisorption de molécules.

L'utilisation des modifications de surface est un moyen de contrôler les propriétés des matériaux modifiés et permet dans le cas de matériaux d'électrodes de moduler l'interface électrode électrolyte. Pour la modification de surface de matériaux carbonés, la chimie des sels de diazonium est la plus étudiée. En effet, d'innombrables articles ont été publiés depuis que Pinson et Saveant ont rapporté dans les années 1990, la modification covalente de substrats carbonés par la réduction de sels de diazonium [73, 74]. Bien que très utilisé pour les substrats carbonés, le greffage par réduction de sel de diazonium est également possible sur d'autres types de matériaux comme des métaux [75, 76] ou des oxydes métalliques [77] par exemple.

Les sels de diazonium sont des composés organiques contenant le groupement  $-N^+\equiv N$ . Cette fonction chimique est peu stable en milieu acide et à température ambiante où le groupement diazonium forme du diazote en se dégradant. L'utilisation de bain de glace est en général préférable pour éviter la dégradation spontanée de ces composés. Pour pallier à ces problèmes de stabilité, le sel de diazonium peut être formé « in-situ » à partir d'une amine primaire aromatique par une réaction de nitrosylation dans le mélange réactionnel pour une utilisation instantanée [78]. La préparation du sel de diazonium à partir d'une amine primaire aromatique vient d'une réaction de nitrosylation entre l'acide nitrique et l'amine induisant la formation du sel de diazonium. L'acide nitrique est formé dans la solution par réaction entre un nitrite et un acide minéral. De plus amples détails mécanistiques peuvent être trouvés dans la littérature [79]. L'utilisation des sels de diazonium est également possible en milieu organique avec l'utilisation d'acétonitrile et de tert-Butyl nitrite à la place du nitrite de sodium [80]. Le greffage du sel de diazonium vient de la formation d'un radical lors de la réduction du sel de diazonium. Ce radical par réaction avec le substrat à modifier va induire la formation d'une liaison covalente (figure 9). Le greffage de sel de diazonium entraîne la formation de radicaux et conduit à des revêtements épais et difficilement contrôlables (multicouches). De plus la chimie du diazonium est très sensible et peut être difficile à gérer dans certains cas [81].

**Génération in-situ du cation diazonium à partir de l'amine correspondante**

a)



**Réduction du cation diazonium et formation d'une liaison covalente**

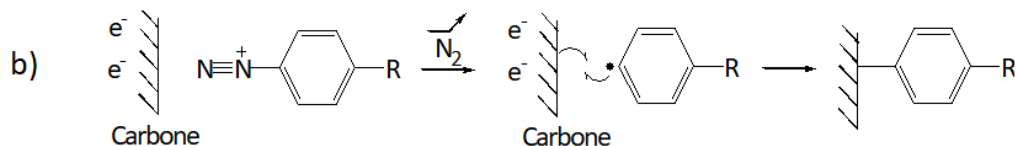


Figure 9 : Principe du greffage d'un sel de diazonium formé à partir d'une amine par une réaction de nitrosylation puis réduction du sel de diazonium formé a) Réaction de nitrosylation de l'amine en milieu aqueux en bleu ou organique en rose b) réduction du sel de diazonium et greffage sur le matériau carboné.

Il existe de nombreuses stratégies de modification de surface des matériaux carbonés à partir de différentes chimies. Chacune de ces méthodes nécessite l'utilisation de fonctions chimiques différentes et possède intrinsèquement des avantages et des inconvénients. Ces caractéristiques sont présentées dans le tableau 2 qui résume les propriétés des méthodes de greffages de matériaux carbonés les plus communes.

Tableau2 : Comparaison des différentes méthodes de greffage de molécules sur des substrats carbonés. Méthode\* : “Direct” signifie que la modification a lieu directement entre le matériau carboné et la fonction chimique utilisé. “Indirecte” signifie qu’un traitement chimique de la surface est nécessaire avant modification.

Méthode de greffage	Fonction chimique nécessaire	Nombres d'étapes	Méthode*	Contrôle de la couche
Diazonium	Cation diazonium/ Amine	1 ou 2	Directe	Monocouche/multicouche
Friedel-Crafts (acylation)	Halogénure d'alkyle / acide carboxylique	1 ou 2	Directe	Sous-monocouche
Diels-Alder	Diénophile / Diène	1	Directe	Sous-monocouche
Esterification	Hydroxyl	2 ou 3	Indirecte	Sous-monocouche
Amidation	Amine	2	Indirecte	Sous-monocouche
Thiol-ène	Alcène	2	Directe/ Indirecte	Sous-monocouche

Méthode de greffage	Stabilité du greffage	Type de matériaux carbonés utilisés	Références
Diazonium	Bonne	Carbone vitreux, graphite, graphène, carbone activé, nanotubes, fibres de carbone	[82-87]
Friedel-Crafts (acylation)	Bonne	Nanotubes, graphène, graphite, nanofibres de carbone	[88-91]
Diels-Alder	Réversible	Nanotubes, nanofibres de carbone, graphite, graphène, carbone activé	[93-95]
Esterification	Réversible	Nanotubes, nanofibres de carbone, graphite, graphène,	[97-100]
Amidation	Réversible	Nanotubes, nanofibres de carbone, graphène, carbone vitreux,	[101-104]
Thiol-ène	Bonne	Nanotube, fibre de carbone, graphène	[105-107]

## 1.4 Systèmes à deux pH dans les batteries à flux circulants

### 1.4.1 Impact du pH dans les systèmes électrochimiques aqueux

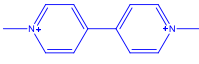
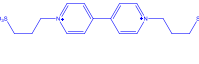
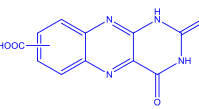
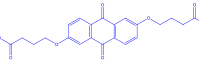
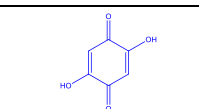
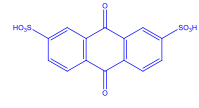
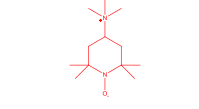
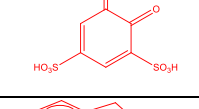

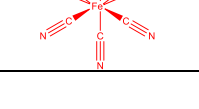
L'eau possède une fenêtre thermodynamique de stabilité électrochimique de 1,23 V. Cette fenêtre est limitée en comparaison de certains solvants organiques comme l'acétonitrile qui possède une fenêtre de stabilité d'environ 2,8V. La faible fenêtre de stabilité de l'eau peut être une limitation au développement de nouveaux dispositifs électrochimiques aqueux.

Cette fenêtre limitée va impacter deux paramètres. Le premier est le choix des espèces électroactives. Pour que le système utilisé soit stable dans le temps, le potentiel rédox du couple utilisé à l'électrode négative doit être plus grand que celui de la réduction de l'eau et le potentiel du couple utilisé à l'électrode positive plus faible que celui de l'oxydation de l'eau. De plus, la densité d'énergie d'un dispositif électrochimique est proportionnelle à la différence de potentiel entre les couples rédox positifs et négatifs. Cette différence de potentiel sera donc limitée par la stabilité électrochimique de l'eau induisant, à capacité équivalente, de plus faibles densités d'énergie pour les dispositifs aqueux en comparaison des dispositifs organiques. Cependant, l'utilisation d'électrolytes aqueux est avantageuse pour de nombreuses raisons. L'eau est un solvant peu coûteux, non toxique, peu visqueux, non explosif et non inflammable. Pour toutes ces raisons, son utilisation est fortement recommandée pour le stockage de masse et donc pour les batteries à flux circulants. Le milieu neutre est préconisé pour éviter les environnements agressifs des électrolytes acides et alcalins comme dans le cas des batteries au vanadium où des électrolytes concentrés en acide sulfurique (environ 4 M) sont utilisés. Il peut être important de rappeler ici que dans une batterie industrielle, les volumes de solvant seront de plusieurs mètres cubes. Il est donc primordial de travailler avec des électrolytes bon marché mais surtout sécuritaires. Le choix du pH est important dans n'importe quel système redox et dans les batteries à flux en particulier. Une variation du pH peut induire différents couples rédox par exemple dans le cas du zinc où le couple rédox en milieu acide est le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  et en milieu basique  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(s)}$  [82]. Le pH peut également impacter le potentiel rédox pour des espèces où l'équation d'oxydoréduction fait intervenir des protons ou des hydroxydes [83].

Les performances des systèmes de batterie à flux circulants vont donc être grandement liées au pH et celui-ci peut être limitant dans le développement des systèmes. Le tableau 3 répertorie les espèces rédox utilisées dans la littérature des batteries à flux circulants les plus prometteuses pour obtenir des systèmes aqueux à forte densité d'énergie. Le milieu donné

pour l'électrolyte représente le milieu le plus favorable pour l'espèce rédox en termes de stabilité et solubilité. La capacité volumétrique théorique est déterminée à partir des solubilités répertoriées et du nombre d'électrons échangés par l'espèce mais ne représente pas les performances expérimentales démontrées en dispositif électrochimique. Pour que deux couples redox (électrode positive et négative) soient compatibles, ils doivent pouvoir être utilisés avec le même type de membrane et dans un électrolyte de pH équivalent. Il est notable que beaucoup de couples sont incompatibles. L'incompatibilité d'utiliser des couples rédox dans un même dispositif peut venir du fait que les couples rédox possèdent des charges opposées empêchant l'utilisation d'une membrane ionique unique. La deuxième peut venir d'une incompatibilité au niveau du pH dans lequel les couples rédox sont utilisés. En s'intéressant aux espèces développant la plus grande capacité volumique, la 1,4-nezoquinone pour l'électrolyte négatif dont la capacité volumique est représentée en bleu et l'iode pour l'électrolyte positif dont la capacité volumique est représentée en rouge, il apparaît que les deux espèces sont compatibles avec une CEM mais le pH dans lequel elles sont utilisées diffère.

Tableau 3 : Exemples de quelques molécules prometteuses d'un point de vue de la densité d'énergie. Les molécules représentées en bleu correspondent aux espèces utilisées du côté de l'électrolyte négatif et celles en rouge du côté de l'électrolyte positif.

Représentation	Electrolyte	Solubilité	Potentiel rédox (vs. SHE)	Capacité volumétrique (A.h.L <sup>-1</sup> )	Membrane	Référence
	Neutre	2,3 M	-0,43 V	61,7	AEM	[84]
	Neutre	2 M	-0,43 V	53,6	CEM	[85]
	Alcalin	2 M	-0,62 V	107	CEM	[86]
	Alcalin	1,1 M	-0,52 V	58,9	CEM	[32]
	Alcalin	4,3 M	-0,71 V	<b>230,4</b>	CEM	[33]
	Acide	1 M	0,22 V	53,6	AEM/CEM	[87]
	Neutre	2,3 M	0,79 V	61,6	AEM	[88, 89]
	Acide	1,5 M	0,85 V	80,4	AEM/CEM	[90]
	Neutre	4 M	0,61 V	107	AEM	[30]
	Neutre	1,5 M	0,39 V	40,2	CEM	[91]
<b>I<sub>3</sub>/I<sup>-</sup></b>	Neutre	6 M	0,54 V	<b>321,5</b>	CEM	[19, 82]

### 1.4.2 Système à deux pH bimembrane

La fenêtre de stabilité de l'eau reste de 1,23 V à tous les pH. En revanche, le pH a un impact sur le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau. A pH basique, ces deux potentiels sont plus faibles et à pH acide, ces deux potentiels sont plus grands.

Dans le cas d'une batterie à flux circulant contenant deux compartiments, si l'on utilise un électrolyte basique du côté de l'électrolyte négatif, la réaction de réduction de l'eau y aura lieu à un potentiel de -0,84 V vs. NHE. Si l'électrolyte est acide du côté du couple positif, l'oxydation de l'eau y aura lieu à 1,23 V vs. NHE. Dans cette configuration, la fenêtre de stabilité disponible entre l'électrolyte positif et négatif est de 2,07 V soit une augmentation de 68 % (figure 10). Le problème dans cette configuration est que la membrane séparant les deux compartiments sera soit échangeuse d'anions laissant donc ainsi passer les anions  $\text{OH}^-$  ou échangeuse de cations laissant passer les cations  $\text{H}^+$ . Le pH finira donc par s'équilibrer et la fenêtre de potentiel se stabilisera à nouveau à 1,23 V.

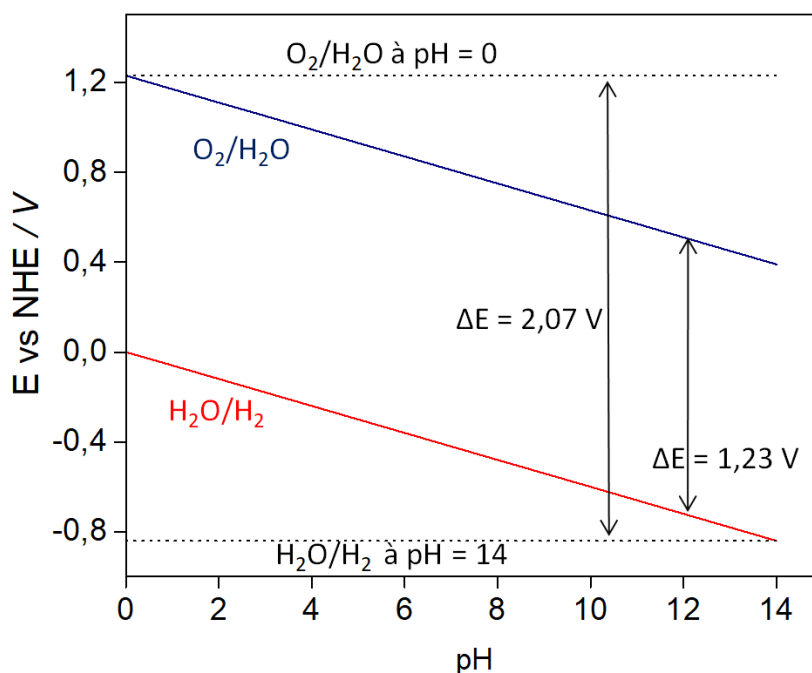


Figure 10 : Diagramme potentiel pH de la stabilité électrochimique de l'eau.

Pour pallier ce problème, une solution envisagée par les chercheurs est l'utilisation d'un dispositif à trois compartiments et deux membranes. Cette solution permet l'utilisation d'un électrolyte basique du côté de la négative et acide du côté de la positive mais également le couplage d'espèces de charges opposées dans un même dispositif. La membrane échangeuse de cations du côté de l'électrolyte négatif va empêcher le passage des hydroxydes et des



espèces rédox chargées négativement alors que la membrane échangeuse d'anions du côté de l'électrode positive empêchera le passage des protons et des espèces rédox chargées positivement. Ce système a été proposé pour les batteries à flux circulants par le groupe du professeur Yan en 2014 [92]. Peu d'études ont par la suite utilisé cette configuration. Une étude du professeur Aziz montre un dispositif similaire en utilisant le couple  $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  comme couple rédox en milieu basique dans l'électrolyte négatif et un dérivé d'hydroquinone fonctionnalisée dans de l'acide sulfurique dans l'électrolyte positif [93].

Bien que la configuration à deux membranes permette d'élargir les possibilités dans le choix des couples ou d'augmenter la fenêtre de potentiel des dispositifs aqueux, cette configuration présente une limitation majeure. Au-delà des considérations électrochimiques, l'utilisation de deux membranes ajoute un coût significatif au dispositif électrochimique. Pour rappel, la membrane des systèmes au vanadium peut représenter jusqu'à 40 % du prix du dispositif. Cette première étude a permis de mettre en avant l'idée de dispositif à deux pH.

### ***1.4.3 Système à deux pH monomembrane***

Une autre approche peu étudiée dans la littérature est l'utilisation de deux électrolytes à pH différents mettant en œuvre une seule membrane. Une première étude réalisée par le groupe du professeur Bentien montre l'utilisation de deux pH pour un système utilisant le brome du côté de l'électrolyte positif à  $\text{pH} = 2$  et un dérivé d'anthraquinone à  $\text{pH} = 8$  dans l'électrolyte négatif [83, 94]. L'objectif de l'étude est d'augmenter la différence de potentiel entre le brome et l'anthraquinone pour améliorer la densité d'énergie des systèmes quinone/brome. L'anthraquinone en milieu aqueux, pour des pH neutres et acides fait intervenir des protons dans son équation d'oxydoréduction. L'augmentation du pH du côté de l'électrolyte négatif contenant l'anthraquinone permet donc une diminution du potentiel rédox de l'anthraquinone et donc une plus grande différence de potentiel dans cette configuration par rapport à une configuration où les deux électrolytes seraient acides. Dans cette étude, l'utilisation d'une CEM laisse présager un équilibrage du pH au cours du cyclage du fait de la possibilité pour les cations  $\text{H}^+$  de traverser la membrane. Cependant, l'étude montre une bonne stabilité du pH du dispositif sans changement significatif sur une période de 14 jours. Cette bonne stabilité est attribuée à un effet tamponnant des deux électrolytes. L'électrolyte négatif contient du disodium anthraquinone-2,7-disulfonate. Ce sel d'anthraquinone est connu pour former un adduit avec  $\text{CO}_2$  [95]. Cet adduit, une fois dissout en solution à pH neutre, va se dissocier et des carbonates vont se former. Ces carbonates auront un effet tamponnant ce qui explique la stabilité du pH de l'électrolyte. Les auteurs ont mis en évidence par un titrage acide/base, la

présence d'un effet tamponnant à un pH de 9,73 caractéristique du pKa de l'anthraquinone et à 6,51, cette fois caractéristique du pKa des carbonates. L'électrolyte positif composé de  $\text{NH}_4\text{Br}$  auquel est ajouté une légère quantité de  $\text{HBr}$  pour atteindre un pH d'environ 2 semble avoir un effet tamponnant dû au fait que  $\text{NH}_4\text{Br}$  est un acide faible.

Cet article montre l'intérêt et la possibilité de travailler dans ces systèmes à deux pH pour des applications en batterie à flux. L'utilisation d'une CEM dans une configuration où un des deux électrolytes est acide ne semble cependant pas optimale pour des systèmes à deux pH. Pour tirer profit de l'utilisation d'une membrane CEM, il serait préférable de se trouver dans des conditions où les électrolytes sont pauvres en cations  $\text{H}^+$  pour éviter l'équilibrage du pH. L'utilisation d'un électrolyte alcalin du côté négatif et d'un électrolyte neutre du côté positif pourrait théoriquement permettre une configuration stable pour ce genre d'applications.

Une étude du professeur Chen [82] montre l'utilisation du couple  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}(\text{s})$  avec le couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . Les batteries à flux zinc iode avaient déjà été développées par le groupe du professeur Wang [19] et ont démontré des densités d'énergie très importantes. Cependant le système développé par le professeur Wang utilise les couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$  et  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  en milieu acide. L'intérêt de l'étude du professeur Chen, est l'utilisation du zinc en milieu fortement alcalin qui conduit à un potentiel rédox du couple plus faible et donc une augmentation de la différence de potentiel en comparaison avec le milieu acide. Cependant, le couple  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  n'est pas le couple majoritaire en milieu alcalin selon le diagramme de Pourbaix où le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  prédomine. A titre de comparaison, l'iodure de potassium est très soluble en milieu aqueux avec des solubilités proches de 10 M. l'iodate de potassium est en revanche bien moins soluble avec des solubilités de 0,3 M environ dans l'eau pure à 0°C. L'auteur utilise pourtant une solution à 6 M de  $\text{KI}_3^-$  comme électrolyte positif et de 6 M en  $\text{KOH}$  comme électrolyte négatif avec une électrode de zinc. Le dispositif est testé électrochimiquement pendant plusieurs jours et le système démontre une grande densité d'énergie. Si l'auteur ne met pas en avant dans l'article la différence de pH entre les deux électrolytes, son étude démontre la possibilité de développer un dispositif à deux pH avec des électrolytes neutres et basiques avec une CEM puisque les capacités volumétriques développées dans l'étude coïncident avec l'utilisation du couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ .

L'utilisation de système à deux pH semble intéressante puisqu'elle pourrait permettre une fenêtre de stabilité électrochimique étendue ainsi que la possibilité d'utiliser des couples

rédox dans un même dispositif dans des électrolytes à pH différents comme mis en évidence dans le tableau 1.

## 1.5 Conclusion

Les trois composants principaux de la batterie, l'électrode, la membrane et les électrolytes représentent la majeure partie du coût des batteries à flux circulants. Ce coût est relié au développement des matériaux utilisés mais également à leur durée de vie et à leur performance. Diminuer le coût des batteries à flux circulants peut se faire de multiples manières. Le coût brut des matériaux utilisés est évidemment une composante importante et il est indispensable de développer des matériaux plus performants et moins coûteux. Cependant, l'amélioration d'autres paramètres peut également permettre indirectement une meilleure rentabilité de ces dispositifs. Une augmentation de la densité d'énergie de ces systèmes induirait également une augmentation de la densité de puissance. Cela permettrait la conception de système de plus petite taille ainsi que l'utilisation de plus petite quantité d'électrolyte. L'augmentation de la durée de vie des systèmes aurait un impact sur la rentabilité et l'amortissement de ces systèmes à long terme. Cette augmentation de durée de vie passe par de nombreux paramètres comme la stabilité des électrodes, des espèces rédox et de la membrane mais également la sélectivité de la membrane pour limiter les phénomènes de crossover. L'efficacité énergétique du dispositif est également un paramètre impactant la rentabilité économique de ces dispositifs. Cette efficacité est reliée aux performances des électrodes, à la réversibilité électrochimique des réactions rédox, à la sélectivité et à la conductivité ionique de la membrane également à la conductivité et à la viscosité des électrolytes.

## 1.6 Références

1. Commissariat général au développement durable; *Chiffres clefs de l'énergie*; Edition 2019. 2019.
2. Luo, J., et al., *Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(9): p. 2220-2240.
3. Arenas, L.F., C. Ponce de León, and F.C. Walsh, *Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage*. Journal of Energy Storage, 2017. **11**: p. 119-153.
4. Jin, S., et al., *A Water-Miscible Quinone Flow Battery with High Volumetric Capacity and Energy Density*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(6): p. 1342-1348.
5. Bartolozzi, M., *Development of redox flow batteries. A historical bibliography*. Journal of Power Sources, 1989. **27**(3): p. 219-234.
6. Zeng, Y.K., et al., *A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage*. Journal of Power Sources, 2015. **300**: p. 438-443.
7. Matsuda, Y., et al., *A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte*. Journal of Applied Electrochemistry, 1988. **18**(6): p. 909-914.
8. Sum, E. and M. Skyllas-Kazacos, *A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications*. Journal of Power Sources, 1985. **15**(2): p. 179-190.
9. Rychcik, M. and M. Skyllas-Kazacos, *Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery*. Journal of Power Sources, 1988. **22**(1): p. 59-67.
10. Luo, Q., et al., *Capacity Decay and Remediation of Nafion-based All-Vanadium Redox Flow Batteries*. ChemSusChem, 2013. **6**(2): p. 268-274.
11. Roznyatovskaya, N., et al., *Detection of capacity imbalance in vanadium electrolyte and its electrochemical regeneration for all-vanadium redox-flow batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **302**: p. 79-83.
12. Whitehead, A.H. and M. Harrer, *Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery*. Journal of Power Sources, 2013. **230**: p. 271-276.
13. Li, Z., et al., *The indefinite cycle life via a method of mixing and online electrolysis for vanadium redox flow batteries*. Journal of Power Sources, 2019. **438**: p. 226990.

14. Weber, S., et al., *Life Cycle Assessment of a Vanadium Redox Flow Battery*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**(18): p. 10864-10873.
15. Cunha, Á., et al., *Vanadium redox flow batteries: a technology review*. International Journal of Energy Research, 2015. **39**(7): p. 889-918.
16. Rugolo, J. and M.J. Aziz, *Electricity storage for intermittent renewable sources*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 7151-7160.
17. Leung, P., et al., *Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review*. Journal of Power Sources, 2017. **360**(Supplement C): p. 243-283.
18. Dmello, R., et al., *Cost-driven materials selection criteria for redox flow battery electrolytes*. Journal of Power Sources, 2016. **330**: p. 261-272.
19. Li, B., et al., *Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery*. Nature Communications, 2015. **6**: p. 6303.
20. Goulet, M.-A., et al., *Extending the Lifetime of Organic Flow Batteries via Redox State Management*. Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(20): p. 8014-8019.
21. Murali, A., et al., *Understanding and Mitigating Capacity Fade in Aqueous Organic Redox Flow Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(7): p. A1193-A1203.
22. Kwabi, D.G., Y. Ji, and M.J. Aziz, *Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review*. Chemical Reviews, 2020. **120**(14): p. 6467-6489.
23. Forner-Cuenca, A. and F.R. Brushett, *Engineering porous electrodes for next-generation redox flow batteries: recent progress and opportunities*. Current Opinion in Electrochemistry, 2019. **18**: p. 113-122.
24. Prifti, H., et al., *Membranes for Redox Flow Battery Applications*. Membranes, 2012. **2**(2): p. 275-306.
25. Maurya, S., et al., *A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries*. RSC Advances, 2015. **5**(47): p. 37206-37230.
26. Ding, Y., et al., *Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(1): p. 69-103.
27. Huskinson, B., et al., *A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery*. Nature, 2014. **505**(7482): p. 195-8.
28. Yang, B., et al., *An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples*. Journal of the Electrochemical Society, 2014. **161**(9): p. A1371-A1380.

29. Lin, K., et al., *Alkaline quinone flow battery*. Science, 2015. **349**(6255): p. 1529.
30. Hu, B., et al., *Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(3): p. 1207-1214.
31. Gerhardt, M.R., et al., *Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries*. Advanced Energy Materials, 2016: p. n/a-n/a.
32. Kwabi, D.G., et al., *Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12*. Joule, 2018. **2**(9): p. 1894-1906.
33. Yang, Z., et al., *Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(8): p. 1702056.
34. Wu, M., et al., *Extremely Stable Anthraquinone Negolytes Synthesized from Common Precursors*. Chem, 2020. **6**(6): p. 1432-1442.
35. Ji, Y., et al., *A Phosphonate-Functionalized Quinone Redox Flow Battery at Near-Neutral pH with Record Capacity Retention Rate*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(12): p. 1900039.
36. Jiang, H.R., et al., *Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries*. Applied Energy, 2018. **213**: p. 366-374.
37. Kim, D. and J. Jeon, *Study on Durability and Stability of an Aqueous Electrolyte Solution for Zinc Bromide Hybrid Flow Batteries*. Journal of Physics: Conference Series, 2015. **574**: p. 012074.
38. Wu, M.C., et al., *Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries*. Journal of Power Sources, 2018. **384**: p. 232-239.
39. Zhang, J., et al., *An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density*. Energy & Environmental Science, 2018.
40. Guo, L., et al., *Inhibition of Zinc Dendrites in Zinc-Based Flow Batteries*. Frontiers in Chemistry, 2020. **8**(557).
41. Janoschka, T., et al., *An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials*. Nature, 2015. **527**: p. 78.
42. Navalpotro, P., et al., *A Membrane-Free Redox Flow Battery with Two Immiscible Redox Electrolytes*. Angewandte Chemie International Edition: p. n/a-n/a.
43. Navalpotro, P., et al., *Exploring the Versatility of Membrane-Free Battery Concept Using Different Combinations of Immiscible Redox Electrolytes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018.

44. Wang, X., J. Chai, and J.J. Jiang, *Redox flow batteries based on insoluble redox-active materials. A review*. Nano Materials Science, 2020.
45. Duduta, M., et al., *Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(4): p. 511-516.
46. Youssry, M., et al., *Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries: rheology and simultaneous rheo-electrical behavior*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(34): p. 14476-14486.
47. Hamelet, S., et al., *Non-Aqueous Li-Based Redox Flow Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(8): p. A1360-A1367.
48. Presser, V., et al., *The Electrochemical Flow Capacitor: A New Concept for Rapid Energy Storage and Recovery*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(7): p. 895-902.
49. Campos, J.W., et al., *Investigation of carbon materials for use as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors*. Electrochimica Acta, 2013. **98**: p. 123-130.
50. Boota, M., et al., *Activated Carbon Spheres as a Flowable Electrode in Electrochemical Flow Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(6): p. A1078-A1083.
51. Parant, H., et al., *Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles*. Carbon, 2017. **119**: p. 10-20.
52. Boota, M., et al., *Towards High-Energy-Density Pseudocapacitive Flowable Electrodes by the Incorporation of Hydroquinone*. ChemSusChem, 2015. **8**(5): p. 835-843.
53. Yoon, H., et al., *Pseudocapacitive slurry electrodes using redox-active quinone for high-performance flow capacitors: an atomic-level understanding of pore texture and capacitance enhancement*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(46): p. 23323-23332.
54. Cho, Y., et al., *Flow-electrode capacitive deionization with highly enhanced salt removal performance utilizing high-aspect ratio functionalized carbon nanotubes*. Water Research, 2019. **151**: p. 252-259.
55. Choo, K.Y., et al., *Electrochemical analysis of slurry electrodes for flow-electrode capacitive deionization*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **806**: p. 50-60.
56. Lohaus, J., et al., *On charge percolation in slurry electrodes used in vanadium redox flow batteries*. Electrochemistry Communications, 2019. **101**: p. 104-108.

57. Percin, K., et al., *3D-printed conductive static mixers enable all-vanadium redox flow battery using slurry electrodes*. Journal of Power Sources, 2018. **379**: p. 228-233.
58. Parant, H., et al., *Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles*. Carbon, 2017. **119**(4): p. 10 - 20.
59. Rosca, I.D., et al., *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid*. Carbon, 2005. **43**(15): p. 3124-3131.
60. Hatzell, K.B., et al., *Effect of Oxidation of Carbon Material on Suspension Electrodes for Flow Electrode Capacitive Deionization*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(5): p. 3040-3047.
61. Park, H.-r., et al., *Surface-modified spherical activated carbon for high carbon loading and its desalting performance in flow-electrode capacitive deionization*. RSC Advances, 2016. **6**(74): p. 69720-69727.
62. Sun, B. and M. Skyllas-Kazacos, *Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(13): p. 2459-2465.
63. Goulet, M.-A., M. Skyllas-Kazacos, and E. Kjeang, *The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions*. Carbon, 2016. **101**: p. 390-398.
64. Chang, Y.-C., et al., *High efficiency of CO<sub>2</sub>-activated graphite felt as electrode for vanadium redox flow battery application*. Journal of Power Sources, 2017. **364**: p. 1-8.
65. Kim, K.J., et al., *The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **131**(1): p. 547-553.
66. Zhang, W.G., et al., *Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> redox couple application*. Electrochimica Acta, 2013. **89**: p. 429-435.
67. He, Z., et al., *Carbon layer-exfoliated, wettability-enhanced, SO<sub>3</sub>H-functionalized carbon paper: A superior positive electrode for vanadium redox flow battery*. Carbon, 2018. **127**: p. 297-304.
68. Li, B., et al., *Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery*. Nano Letters, 2013. **13**(3): p. 1330-1335.



69. Cheng, D., et al., *One-step activation of high-graphitization N-doped porous biomass carbon as advanced catalyst for vanadium redox flow battery*. Journal of Colloid and Interface Science, 2020. **572**: p. 216-226.
70. Shi, L., et al., *Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery*. Electrochimica Acta, 2014. **138**: p. 93-100.
71. Yoon, S.J., et al., *Ionic liquid derived nitrogen-doped graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries*. Carbon, 2020. **166**: p. 131-137.
72. Lee, H. and H. Kim, *Development of nitrogen-doped carbons using the hydrothermal method as electrode materials for vanadium redox flow batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**(5): p. 553-557.
73. Delamar, M., et al., *Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(14): p. 5883-5884.
74. Allongue, P., et al., *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(1): p. 201-207.
75. Combellas, C., et al., *Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(15): p. 3968-3975.
76. Busson, M., et al., *Photochemical grafting of diazonium salts on metals*. Chemical Communications, 2011. **47**(47): p. 12631-12633.
77. Tanguy, F., et al., *Lowering interfacial chemical reactivity of oxide materials for lithium batteries. A molecular grafting approach*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(27): p. 4771-4777.
78. Matrab, T., et al., *Novel Approach for Metallic Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Using Electrografted Initiators Based on Aryl Diazonium Salts*. Langmuir, 2005. **21**(10): p. 4686-4694.
79. Bélanger, D. and J. Pinson, *Electrografting: A powerful method for surface modification*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3995-4048.
80. Le Comte, A., T. Brousse, and D. Bélanger, *Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2014. **137**: p. 447-453.

81. Agullo, J., et al., *Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon*. Langmuir, 2012. **28**(10): p. 4889-4895.
82. Zhang, J., et al., *An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(8): p. 2010-2015.
83. Khataee, A., et al., *Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(41): p. 21875-21882.
84. Liu, T., et al., *A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte*. Advanced Energy Materials, 2016. **6**(3): p. 1501449.
85. DeBruler, C., et al., *A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(3): p. 663-668.
86. Lin, K., et al., *A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte*. Nature Energy, 2016. **1**: p. 16102.
87. Chen, Q., L. Eisenach, and M.J. Aziz, *Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(1): p. A5057-A5063.
88. Janoschka, T., et al., *An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(46): p. 14427-14430.
89. Huskinson, B., et al., *A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery*. Nature, 2014. **505**: p. 195.
90. Permatasari, A., W. Lee, and Y. Kwon, *Performance improvement by novel activation process effect of aqueous organic redox flow battery using Tiron and anthraquinone-2,7-disulfonic acid redox couple*. Chemical Engineering Journal, 2020. **383**: p. 123085.
91. Luo, J., et al., *Unraveling pH dependent cycling stability of ferricyanide/ferrocyanide in redox flow batteries*. Nano Energy, 2017. **42**: p. 215-221.
92. Gu, S., et al., *A multiple ion-exchange membrane design for redox flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(9): p. 2986-2998.
93. Park, M., et al., *A High Voltage Aqueous Zinc–Organic Hybrid Flow Battery*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(25): p. 1900694.

94. Khataee, A., et al., *Performance Optimization of Differential pH Quinone-Bromide Redox Flow Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(16): p. A3918-A3924.
95. Carney, T.J., et al., *Concentration-Dependent Dimerization of Anthraquinone Disulfonic Acid and Its Impact on Charge Storage*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(11): p. 4801-4810.





## Chapitre 2 : Modification de substrats carbonés par une méthode basée sur la réaction de Diels-Alder

# Table des matières

2.1 Partie expérimentale.....	52
2.1.1 Synthèse et caractérisation de l'anthraquinone propargyle.....	52
2.1.2 - Modification de substrats carbonés.....	56
2.1.3 Préparation des électrodes et mesures électrochimiques .....	58
2.1.4 Traitements des données électrochimiques.....	59
2.2 Etude des électrodes modifiées.....	60
2.2.1 Développement du procédé de modification .....	60
2.2.2 Impact de l'ajout du groupement diénophile sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées.....	64
2.2.2.1 Etude des électrodes modifiées de noir d'acétylène .....	64
2.2.2.2 Etude des électrodes modifiées de carbone vitreux .....	71
2.2.3 Etude de l'influence du pH et de la présence d'un tampon sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées de noir d'acétylène.....	74
2.3 - Modification d'un carbone à haute surface spécifique par la réaction de Diels-Alder .....	79
2.3.1 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées.....	80
2.3.2 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées .....	82
2.4 Conclusion.....	86
2.5 Références .....	88

Le greffage de molécules sur des substrats carbonés a beaucoup été étudié notamment par la chimie du diazonium. Bien que présentant beaucoup d'avantages, le greffage par réduction de sel de diazonium peut induire un certain nombre de problèmes qui ont été évoqués précédemment. Dans cette étude, la possibilité d'utiliser la réaction de Diels-Alder comme alternative pour modifier la surface de substrats carbonés est étudiée. Dans notre cas, le choix d'une molécule électro-active (l'antraquinone) a été fait pour deux raisons. La première est la possibilité d'étudier la modification par des caractérisations électrochimiques en plus de l'étude physicochimique des matériaux. La seconde est que l'utilisation de l'antraquinone nous permet une comparaison avec la littérature notamment avec une étude du groupe du professeur Bélanger où des carbones activés ont été modifiés avec un dérivé de l'antraquinone par réduction chimique de sel de diazonium [1].

La modification de matériaux carbonés par la réaction de Diels-Alder a déjà été réalisée dans la littérature sur différents types de matériaux carbonés. Les premières études portent sur la modification de nanotubes de carbones [2, 3] puis d'autres études se sont intéressées à la modification de graphène et de graphite [4]. Plus récemment, la modification de carbone activé a été étudiée par le groupe du professeur Schuth [5] où la surface du carbone est utilisée comme diène (considéré comme un enchaînement condensé de cycle benzénique). Plusieurs molécules sont utilisées avec différents groupements diénophile comme des fonctions propargyl, des anhydrides maléiques, ou des methyl vinyl ketone.

Dans ce chapitre, une molécule d'antraquinone contenant une fonction propargyl a été synthétisée pour permettre la modification de différents substrats carbonés par la réaction de Diels-Alder. Une première partie de l'étude se concentre sur l'élaboration du protocole de modification ainsi que la validation de la réussite de la modification. L'antraquinone a une tendance naturelle à s'adsorber sur les substrats carbonés. Pour mettre en évidence une interaction particulière entre le carbone et l'antraquinone contenant un groupement diénophile, les substrats carbonés sont modifiés avec trois dérivées de l'antraquinone. Après un lavage important des poudres modifiées, une plus grande rétention du signal électrochimique est observée avec l'utilisation de l'antraquinone propargyl en comparaison des autres dérivées.



Les électrodes modifiées sont ensuite étudiées dans différents électrolytes aqueux montrant une instabilité des électrodes en milieu alcalin et neutre et une bonne rétention de la capacité en milieu acide et neutre tamponné. Le protocole est adapté à un carbone activé, et diverses caractérisations électrochimiques et physicochimiques permettent de montrer des résultats comparables avec ceux de la littérature [1, 6] et de valider la viabilité de la méthode pour des applications de stockage électrochimique de l'énergie.

## 2.1 Partie expérimentale

### 2.1.1 Synthèse et caractérisation de l'anthraquinone propargyle

La 2-(hydroxométhyl)anthraquinone, l'hydruide de sodium (à 60% massique stabilisé dans une huile organique), le bromure de propargyle (à 80% massique dans du toluène) et le tétrahydrofurane (THF) anhydre ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le chloroforme (pur et stabilisé avec de l'éthanol) a été acheté chez Carlo Erba et le diméthylformamide (DMF) chez Fischer.

Pour modifier des substrats carbonés par la réaction de Diels-Alder, la synthèse d'une molécule d'anthraquinone contenant un groupement diénophile a été réalisée. Un des objectifs du protocole de synthèse est d'être simple et versatile. Cela permet d'imaginer par la suite d'étendre l'utilisation de ce procédé à d'autres molécules afin d'apporter de nouvelles propriétés (hydrophile, hydrophobe, charge de surface, etc...) aux substrats carbonés.

La synthèse de cette molécule est détaillée à la figure 1.

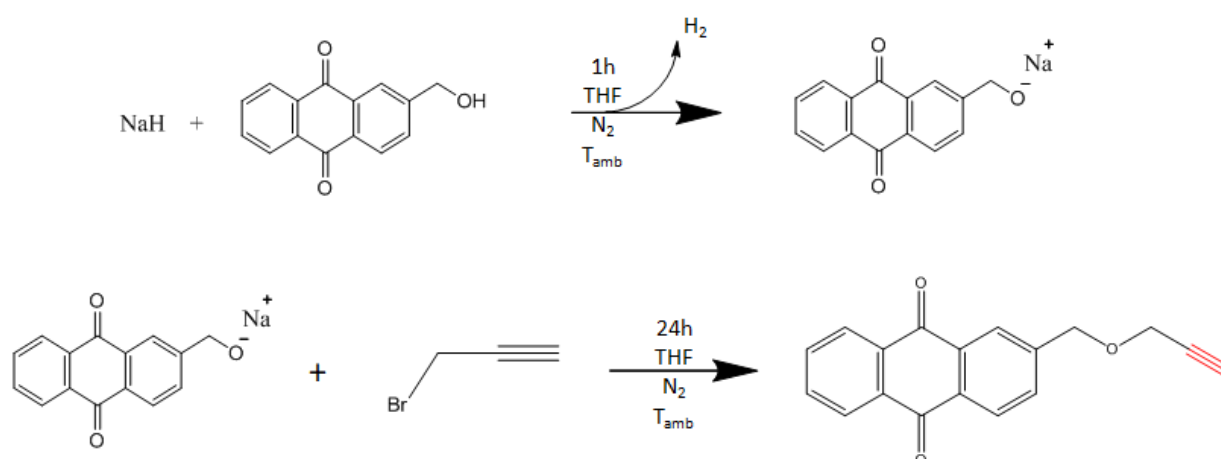


Figure 1 : Synthèse de la molécule d'anthraquinone propargyle.

La synthèse de la molécule est réalisée par substitution nucléophile entre la 2-(hydroxyméthyle)anthraquinone et le bromure de propargyle. Pour faciliter cette substitution, un alcoolate est formé à partir de la fonction hydroxy par une réaction acide base en utilisant de l'hydruire de sodium. La substitution nucléophile entre l'alcoolate et le brome peut ensuite avoir lieu à température ambiante permettant ainsi l'obtention du produit contenant le groupement diénophile (en rouge sur la molécule présentée figure 1).

Pour une synthèse typique, 1 g de 2-(hydroxométhyle)anthraquinone (4,2 mmol) est dissout dans du THF. La solution est dégazée sous diazote pendant 15 minutes avant l'ajout de l'hydruire de sodium (6,3 mmol). L'hydruire de sodium est ajouté avec précaution par petite portion. La solution obtenue est laissée sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Par la suite, le bromure de propargyle est ajouté (5 mmol) et le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. La solution obtenue est passée à l'évaporateur rotatif pour éliminer l'excès de solvants (THF, toluène présent dans la solution de bromure de propargyle et bromure de propargyle). Une fois séchée, la poudre obtenue est impure. Pour laver cette poudre, deux étapes sont nécessaires. Une première étape d'extraction dans du chloroforme permet de limiter la présence de sous-produits. Dans ce but, la poudre est dispersée dans 300 ml de chloroforme en plaçant le mélange aux ultrasons pendant 10 minutes avant d'être filtré sur une membrane en PVDF (polyfluorure de vinylidène) dont le diamètre de pores est de 0,22  $\mu\text{m}$ . Le filtrat obtenu est à nouveau séché à l'évaporateur rotatif. Pour la seconde étape, un protocole de chromatographie sur colonne de silice a été développé en utilisant un mélange d'éluant 9/1 chloroforme/acétone. Le produit d'intérêt est jaune et il est le premier à sortir de la colonne. La solution en sortie de colonne est séchée et la poudre purifiée est caractérisée par RMN  $^1\text{H}$  (figure 2) et par spectroscopie infrarouge (figure 3).

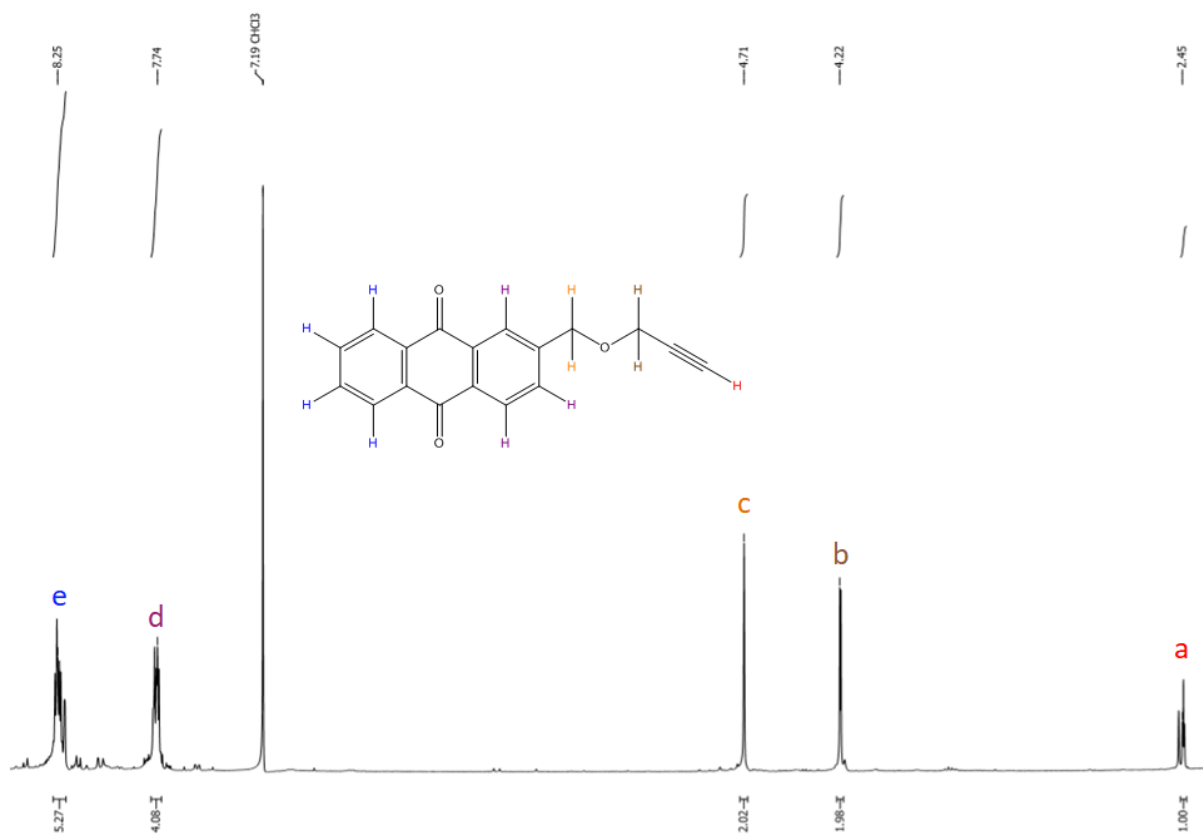


Figure 2 : RMN du  $^1\text{H}$  de l'anthraquinone propargyle.

Sur la figure 2, les pics caractéristiques de la molécule d'anthraquinone propargyle sont observables. Les rapports d'intégrations observés et les déplacements chimiques sont proches des spectres théoriques obtenus avec le logiciel ACD Predictor.

Déplacements chimiques des pics observés :

$^1\text{H}$  NMR 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ppm: 2.45 (t, 1H), 4.22 (d, 2H), 4.71 (s, 2H), 7.74 (m, 3H), 8.25 (m, 4H).

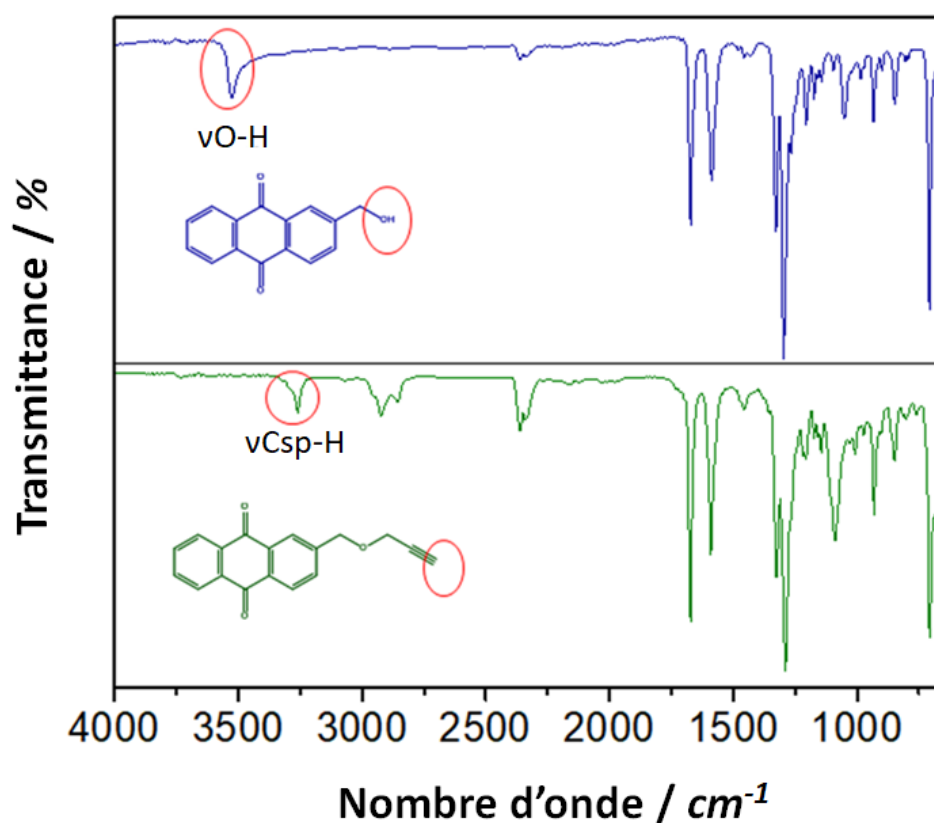


Figure 3 : Spectre infrarouge de la 2-(hydroxyméthyle) anthraquinone en bleu et de l'anthraquinone propargyle en vert.

Les spectres infrarouge du réactif utilisé, la 2-(hydroxyméthyle)anthraquinone en bleu et celui du produit, l'anthraquinone propargyle, en vert sont donnés (figure 3). Deux bandes sont particulièrement intéressantes pour valider la synthèse de la molécule. La bande d'élongation des liaisons O-H aux alentours de 3500  $cm^{-1}$  est observée dans le cas du réactif et absente dans le cas du produit. La bande d'élongation des liaisons C-H vers 3250  $cm^{-1}$  pour un carbone d'hybridation sp caractéristique d'un alcyne vrai est présent dans le cas de l'anthraquinone propargyle.

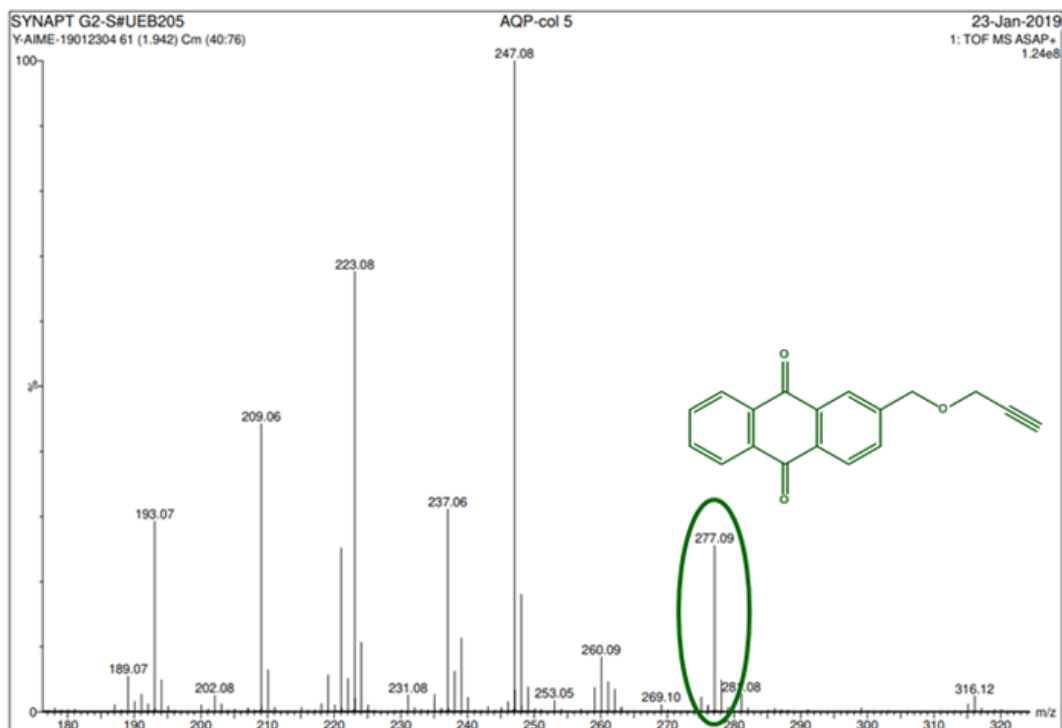


Figure 4 : Spectrométrie de masse de l'anthraquinone propargyle

La figure 4 montre la spectrométrie de masse de l'anthraquinone propargyle. La masse molaire de la molécule est obtenue. Le couplage de ces analyses chimiques permet d'affirmer que la molécule synthétisée est l'anthraquinone propargyle.

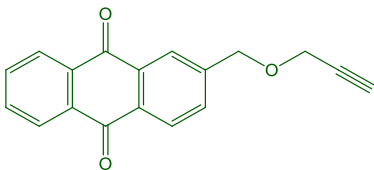
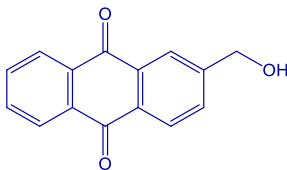
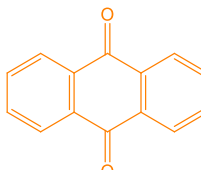
### 2.1.2 - Modification de substrats carbonés

Lors de cette étude, 3 substrats carbonés ont été modifiés : Une électrode de carbone vitreux (BASi®, 3 mm de diamètre), du noir d'acétylène (Alfa Aesar) et du Black Pearls 2000 (Cabot Corporation). Ces substrats ont été choisis pour leurs différentes morphologies et porosités. L'électrode de carbone vitreux est une électrode de surface plane possédant une surface active faible. Cette électrode est souvent utilisée à des fins analytiques. Elle permet l'étude de la modification avec une surface dite « modèle ». Le Black Pearls 2000 est un carbone activé de grande surface spécifique (environ  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) possédant une porosité complexe méso et micro poreuse. Ce carbone est utilisé pour formuler des électrodes de supercondensateur. Ce choix de matériau permet de comparer le protocole de modification développé avec la littérature. Le noir d'acétylène est un additif conducteur très utilisé dans les dispositifs électrochimiques possédant une surface spécifique modérée de  $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Son utilisation permet de montrer la possibilité d'utiliser le protocole de modification avec différents types

de matériaux carbonés. Il représente également une surface spécifique intermédiaire entre l'électrode de carbone vitreux et le Black Pearls 2000.

En vue de modifier les poudres carbonées, 200 mg d'un dérivé de l'anthraquinone (AQP, AQOH ou AQ) sont dissous dans 100 ml de DMF (tableau 1). 100 mg de carbone sont ajoutés et dispersés formant une suspension. Cette suspension est agitée pendant 16 heures à température ambiante.

*Tableau 1 : Présentation des dérivés de l'anthraquinone utilisés.*

Nom Complet	Anthraquinone propargyle	2-(Hydroxyméthyl)anthraquinone	Anthraquinone
Nom donné	AQP	AQOH	AQ
Formule chimique des composés			

Elle est filtrée avec une membrane en nylon dont les diamètres de pores sont de 0,22  $\mu\text{m}$  puis séchée à 80  $^{\circ}\text{C}$  pendant la nuit. De manière à désorber les molécules qui seraient faiblement liées au carbone, un protocole de lavage a été mis au point. La poudre est dispersée dans une nouvelle solution de DMF pendant 20 minutes sous ultrasons avant d'être à nouveau filtrée avec une membrane en nylon. Cette poudre est ensuite séchée puis utilisée pour la formulation d'électrodes autosupportées. Le schéma 1 illustre la procédure de modification décrite dans ce paragraphe.

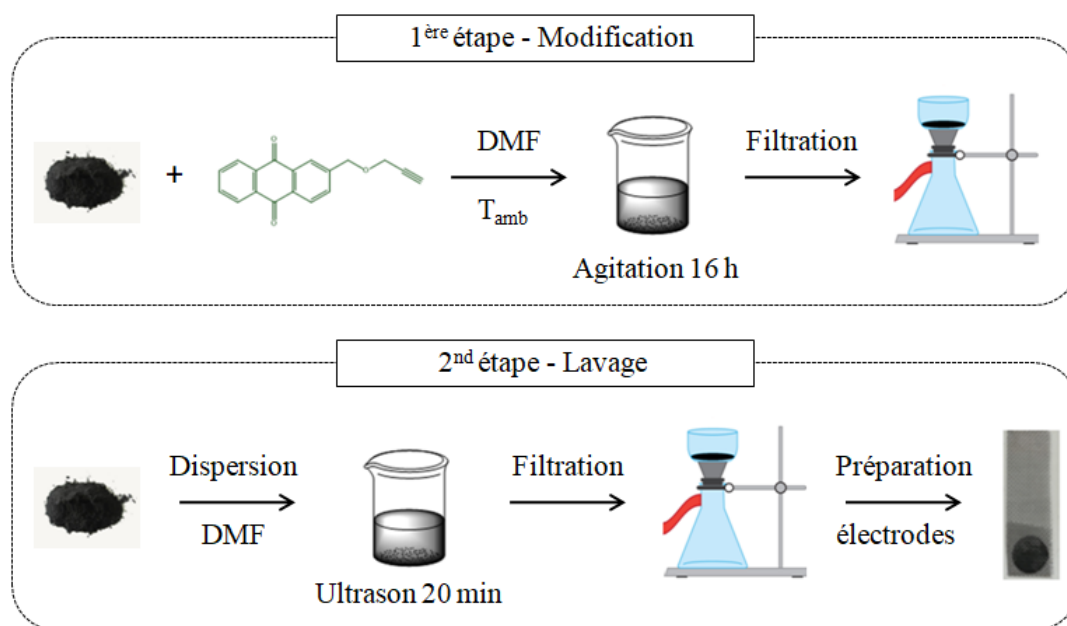


Schéma 1 : De la modification de la poudre à la formulation de l'électrode.

Pour la modification du carbone vitreux, 5 mg de dérivé de l'anthraquinone sont dissous dans 10 mL de DMF. L'électrode de carbone vitreux est immergée dans la solution et celle-ci est agitée pendant 16 h à température ambiante. Le lavage consiste à agiter manuellement l'électrode pendant quelques minutes dans un bécher rempli de DMF puis à placer l'électrode aux ultrasons dans une nouvelle solution de DMF pendant 5 minutes. Par la suite l'électrode est rincée abondamment avec de l'eau ultra pure avant mesures électrochimiques.

### 2.1.3 Préparation des électrodes et mesures électrochimiques

Des électrodes autosupportées ont été préparées à partir d'un mélange composé à 75 % en masse de carbone actif (modifié), 15 % en masse d'additif conducteur (noir d'acétylène) ainsi que 10 % en masse d'un liant polymère PTFE. Ce mélange est dispersé dans de l'éthanol que l'on évapore progressivement, en chauffant à 50 °C, jusqu'à obtention d'une pâte. Cette pâte est travaillée par la suite en vue d'obtenir un film homogène. Les films obtenus sont caractérisés par des charges massiques d'environ 10 mg cm<sup>-2</sup>. Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat VMP-3 de la marque Biologic. Une configuration à 3 électrodes est utilisée. Les électrodes modifiées sont étudiées comme électrode de travail. La référence est une électrode d'Ag/AgCl NaCl 3 M (0,209 V vs. NHE). Une électrode surdimensionnée en carbone activé est utilisée comme contre électrode pour qu'elle développe une surface largement supérieure à celle de l'électrode de travail et ne soit pas limitante pour l'expérience. Pour chaque mesure, les électrodes sont immergées 15

minutes dans l'électrolyte avant caractérisation électrochimique pour assurer la bonne imprégnation de l'électrolyte dans la porosité des électrodes. Chaque électrolyte est préparé avec de l'eau ultra pure ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) et est dégazée avec du diazote pendant 20 minutes avant chaque expérience pour chasser le dioxygène dissout en solution qui est i) fortement électro-actif et ii) un oxydant fort. La présence de dioxygène pourrait perturber les mesures électrochimiques.

#### ***2.1.4 Traitements des données électrochimiques***

La modification de matériaux carbonés avec une molécule électro active comme l'anthraquinone induit la présence de comportements électrochimiques mixte. Une composante faradique et une composante capacitive coexistent respectivement due à l'anthraquinone et au matériau carboné.

Un courant capacitif est un courant électrique associé à la formation de la double couche électrochimique. Le courant capacitif apparaît dès que le potentiel de l'électrode est modifié. Le courant capacitif n'entraîne pas de changement dans la composition chimique, mais seulement dans la répartition des charges électriques. L'augmentation de la charge d'une électrode capacitive est proportionnelle à la différence de potentiel appliqué.

Un courant faradique est un courant associé au transfert de charge à l'interface électrode solution. Ce transfert accompagne les réactions d'oxydation ou de réduction qui conduisent à une modification de la composition chimique. Cette dernière obéit à la loi de Faraday. Un courant faradique est observé lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est suffisamment grand dans le cas d'une réaction d'oxydation ou faible pour une réaction de réduction pour que la réaction électrochimique puisse avoir lieu.

Dans le cas d'une expérience de voltamétrie cyclique, la composante capacitive sera attribuée à la forme rectangulaire du voltammogramme transcrivant l'augmentation linéaire de la formation de la double couche électrochimique avec l'application d'un potentiel là où la composante faradique sera attribuée à la formation de pics d'oxydoréduction à des potentiels donnés.

Habituellement, les matériaux de supercondensateurs sont décrits par leurs capacitances (correspondant à la capacité mesurée par unité de potentiel appliqué). Dans le cas présent où une composante faradique importante est observée, il semble inapproprié de parler de capacitance [7] et leurs capacités spécifiques en  $\text{C g}^{-1}$  seront préférées. Néanmoins, pour



pouvoir situer le travail par rapport à la littérature, des capacitances en  $F\ g^{-1}$  seront parfois exprimées en plus des capacités [1, 6].

Pour les électrodes de Black Pearls, les capacités spécifiques sont normalisées par la masse de matière active dans l'électrode. Cependant pour les électrodes de noir d'acétylène, celui-ci étant utilisé comme matériau actif (modifié) et additif conducteur (vierge) la capacité spécifique est normalisée par la masse totale de carbone utilisée dans l'électrode.

## 2.2 Etude des électrodes modifiées

La réaction de Diels-Alder fait intervenir une cycloaddition entre un diène et un diénophile. Le carbone sera utilisé comme un diène en considérant sa surface comme un système condensé de cycle benzénique [5]. La molécule à greffer est, quant à elle, utilisée comme diénophile. Pour étudier la modification et valider le protocole, une molécule dérivée de l'anthraquinone, une molécule électro-active, a été choisie ajoutant ainsi la possibilité d'une étude électrochimique en plus d'une étude physico-chimique. La modification de substrat carboné avec des molécules d'anthraquinone a beaucoup été étudiée [1, 6, 8-10]. Cette molécule a donc été choisie pour permettre une étude électrochimique de la modification et une comparaison de nos résultats avec la littérature. La première étape du travail a été la synthèse de la molécule d'anthraquinone propargyle contenant un groupement diénophile (*cf.* section précédente). Cette molécule a été utilisée pour modifier des substrats carbonés (figure 5).

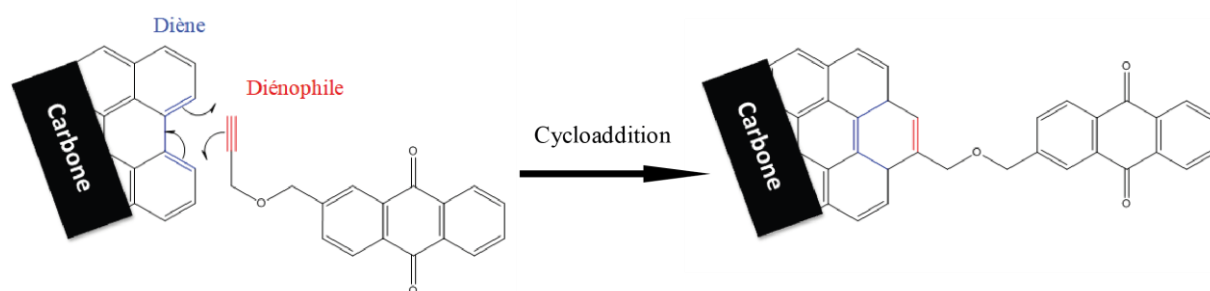


Figure 5 : Schéma de la modification du substrat carboné par la réaction de Diels-Alder.

### 2.2.1 Développement du procédé de modification

Bien qu'une optimisation complète de la réaction ne soit pas l'objectif principal de cette étude, l'impact du ratio massique anthraquinone/carbone, l'impact du solvant de modification et également celui du temps de modification ont été étudiés.

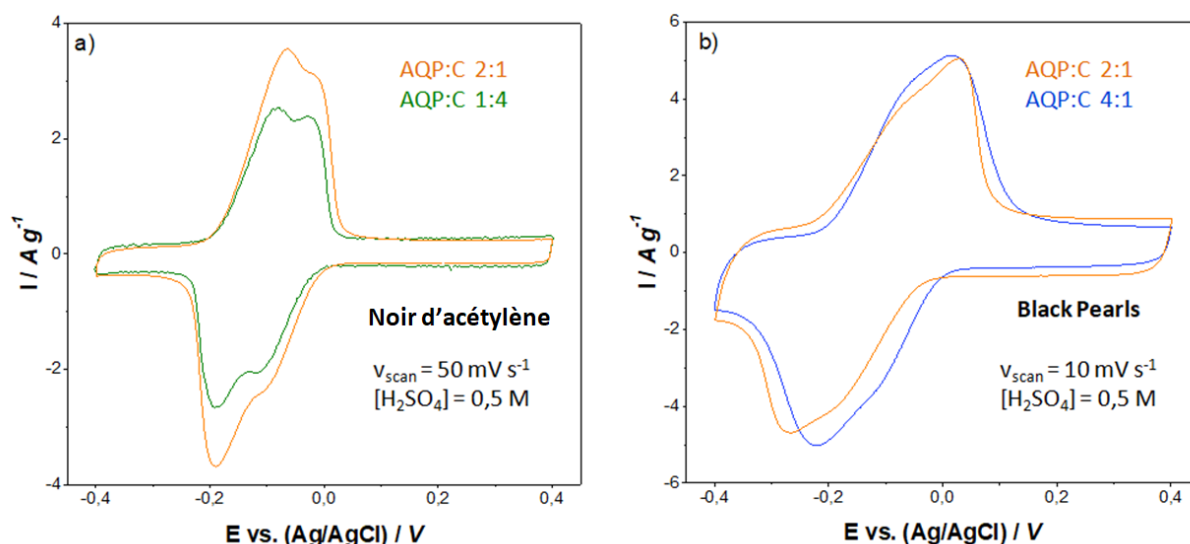


Figure 6 : Voltamogramme d'une électrode modifiée avec différents ratio massique entre l'antraquinone propargyle et le carbone pour a) la modification du noir d'acétylène b) la modification du Black Pearls. L'électrolyte utilisé est  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ .

La figure 6 représente l'étude par voltamétrie cyclique de l'impact du ratio AQP:C dans le mélange réactionnel sur la charge faradique (autrement dit la quantité d'antraquinone présente sur l'électrode) en milieu acide sulfurique à 0,5 M, d'électrodes de noir d'acétylène (figure 6 a) et de Black Pearls (figure 6 b). Une plus grande contribution faradique est observable pour le ratio 2:1 en comparaison au ratio 1:4 pour le noir d'acétylène. Ce résultat peut sembler logique, en apparence, puisque si la quantité de dérivés d'antraquinone est augmentée, le dépôt d'une plus grande quantité de molécules en surface de l'électrode est attendue (probablement jusqu'à obtenir un ratio optimal). La démarche ici s'explique facilement. Dans un premier temps, un faible ratio est utilisé pour ne pas consommer trop de molécules. Une fois le protocole maîtrisé, le ratio est augmenté (fois 8, toujours sur noir d'acétylène, puis encore fois 2, ici présenté sur Black Pearls). En effet, pour les électrodes de Black Pearls, (figure 6 b) possédant une plus grande surface spécifique, un ratio de 4:1 est testé et comparé au ratio 2:1. Il apparaît une très légère augmentation de la contribution faradique pour le ratio 4:1 couplée à une perte de la contribution capacitive observable sur la partie rectangulaire du voltamogramme entre 0,15 et 0,4 V vs. Ag/AgCl. Il a donc été convenu que le ratio 2:1 AQP:C serait choisi pour l'étude.

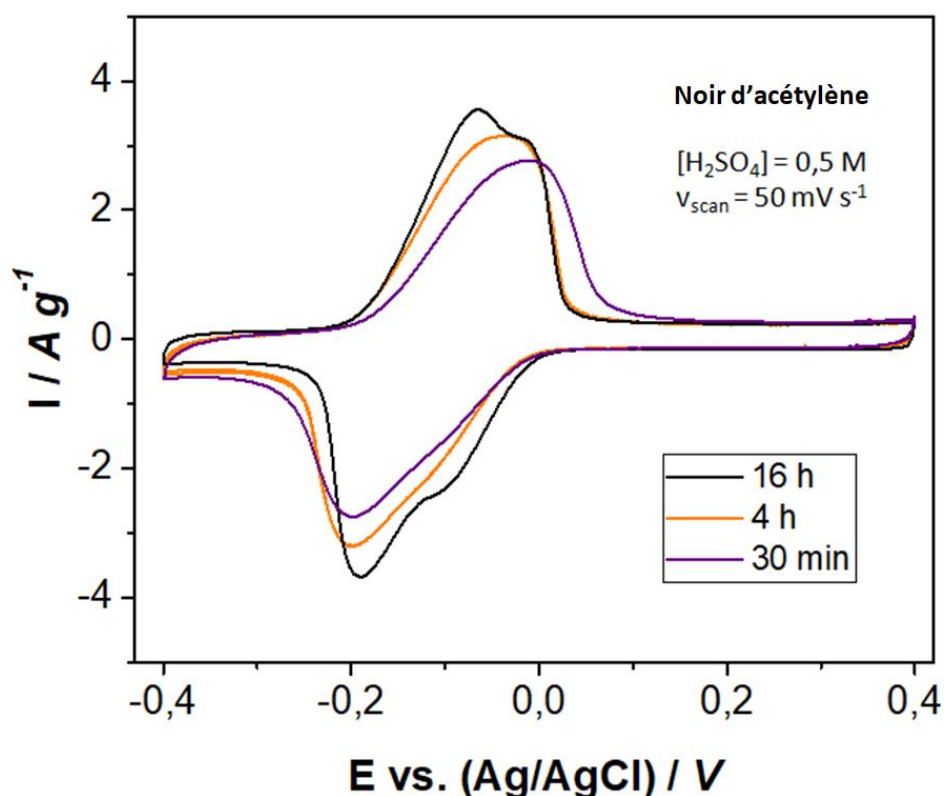


Figure 7 : Voltamogramme des électrodes modifiées de noir d'acétylène pour différents temps de modification. L'électrolyte utilisé est  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ . Une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  est utilisée.

Le temps de modification (autrement dit, le temps de la réaction de Diels-Alder) a aussi été étudié (figure 7). Des réactions de 30 min, 4 h et 16 h ont été réalisées et les analyses électrochimiques par voltamétrie cyclique montrent une contribution faradique maximale pour une modification de 16h. La charge faradique, due à la présence de l'antraquinone est de  $7,5 \text{ C g}^{-1}$  pour un temps de modification de 30 min contre  $8,4 \text{ C g}^{-1}$  pour 4 h et  $9,8 \text{ C g}^{-1}$  pour 16 h de réaction. Un pic plus large est observé pour une réaction de 30 minutes malgré une quantité plus faible d'antraquinone en surface du matériau. Dans le cas d'une réaction de 16 h, l'apparition d'un deuxième pic est observable.

Le temps de réaction semble impacter la quantité d'antraquinone en surface du matériau. Son augmentation permet une charge faradique plus importante. L'apparition d'un deuxième pic pourrait s'expliquer par l'augmentation de la charge faradique. Ce point est analysé avec plus de détails dans la suite du manuscrit. Pour maximiser la charge faradique, un temps de modification de 16 h a donc été choisi pour la suite des expériences.

Le DMF a été choisi comme solvant de modification puisqu'il permettait de solubiliser en quantité suffisante toutes les molécules et dans toutes les concentrations étudiées. Le DMF est

un solvant toxique dont il faut limiter l'utilisation. Pour montrer la possibilité d'utiliser la méthode développée avec un solvant plus compatible avec les réalités industrielles, le protocole de modification a été réalisé en utilisant l'acétone. Le protocole détaillé sur la figure 5 a été utilisé. Dans la première étape, le DMF est simplement remplacé par de l'acétone et la membrane en nylon est remplacée par une membrane en PVDF pour assurer la compatibilité chimique. Cependant le DMF a été conservé comme solvant de lavage dans la deuxième étape pour n'observer que l'impact du solvant de modification. Les électrodes modifiées dans le DMF et l'acétone sont comparées par voltamétrie cyclique (figure 8).

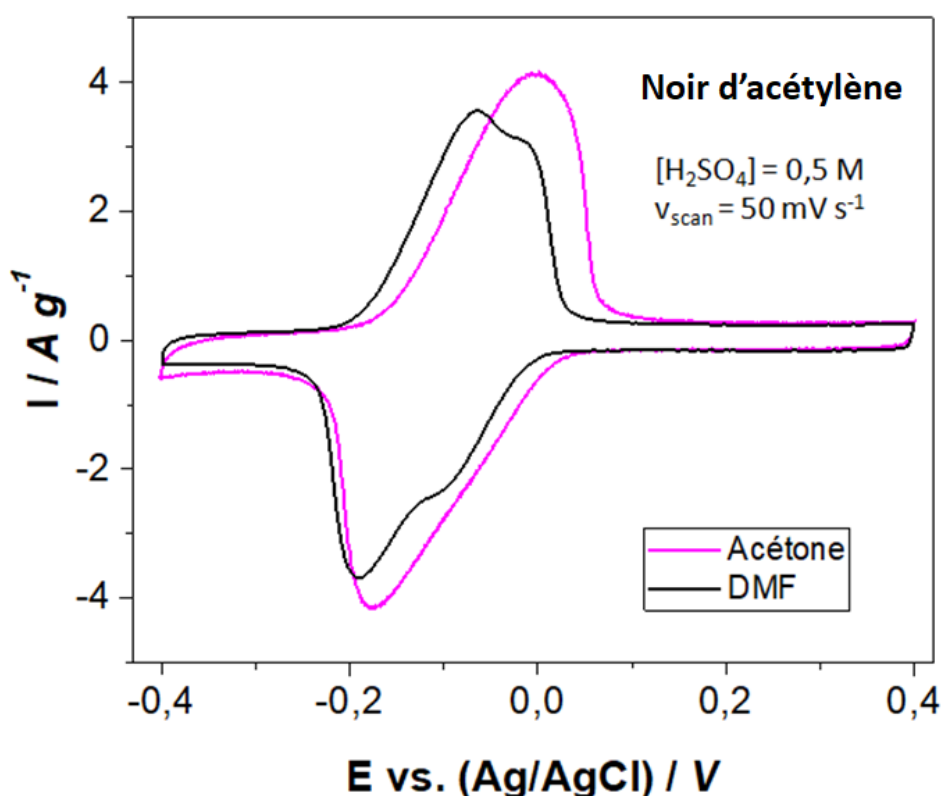


Figure 8 : Voltamogramme des électrodes modifiées avec l'AQP dans l'acétone en trait plein magenta et dans le DMF en trait plein noir. L'électrolyte utilisé est  $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$ . La vitesse de balayage appliquée est  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tout comme l'électrode modifiée dans le DMF avec le protocole de base, l'électrode modifiée dans l'acétone possède une composante faradique observable par voltamétrie cyclique. La capacitance du noir d'acétylène vierge est d'environ  $4 \text{ F g}^{-1}$ , soit une charge d'environ  $5 \text{ C g}^{-1}$  sur la fenêtre de potentiel étudié. La charge correspondant à la composante faradique est plus grande dans le cas de l'acétone que dans celui du DMF avec une charge faradique de  $10,8 \text{ C g}^{-1}$  dans le cas de l'acétone contre  $9,8 \text{ C g}^{-1}$  dans le cas du DMF. L'acétone est donc un solvant utilisable avec le procédé de modification développé.

## 2.2.2 Impact de l'ajout du groupement diénophile sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées

### 2.2.2.1 Etude des électrodes modifiées de noir d'acétylène

Les dérivés de l'anthraquinone s'adsorbent naturellement sur les matériaux carbonés par des phénomènes d'empilement  $\pi$  et par la formation de liaisons H notamment. [11-13]. Pour montrer l'impact de l'ajout de la fonction diénophile de l'anthraquinone propargyle sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées, le protocole de modification a été réalisé avec trois dérivées de l'anthraquinone. L'AQP possédant le groupement diénophile, l'AQOH utilisé comme réactif pour la synthèse de l'AQP et l'AQ non fonctionnalisée.

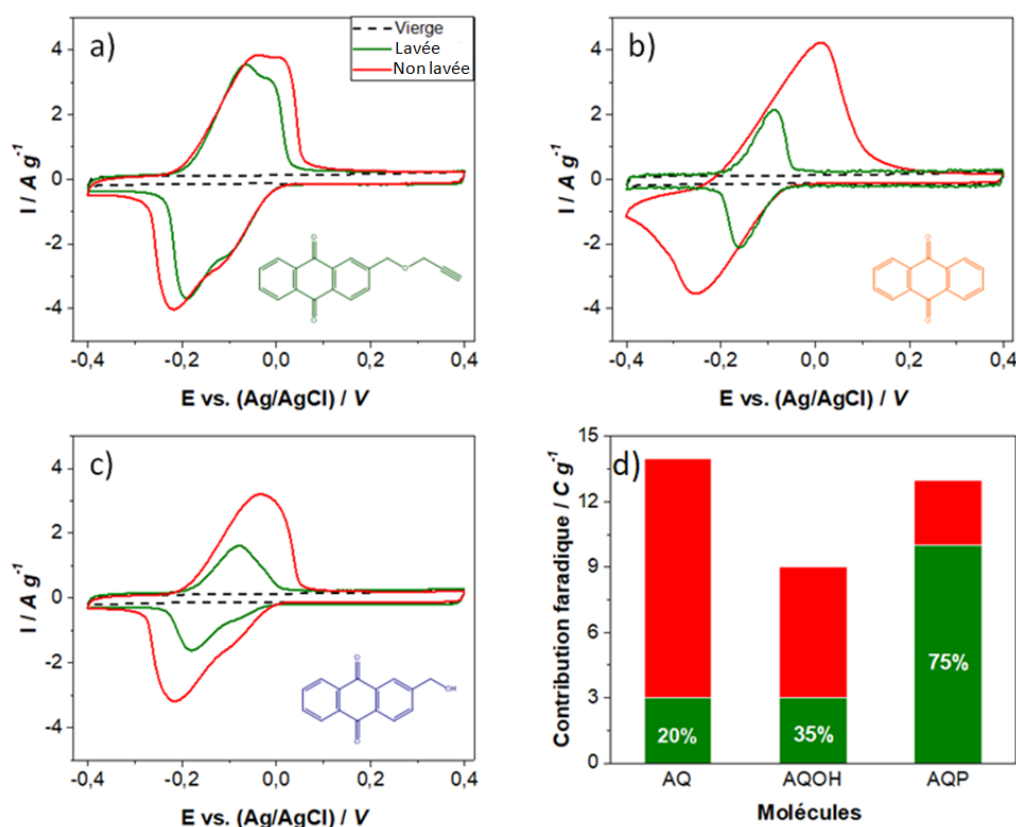


Figure 9 : Comparaison des voltamétries cycliques des électrodes modifiées sans lavage (en trait plein rouge), avec lavage (en trait plein vert) et du carbone vierge (en trait pointillé noir) a) électrodes modifiées avec l'AQP. b) avec l'AQ c) avec l'AQOH. L'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique à 0,5 M pour une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  d) Contribution faradique des dérivés de l'anthraquinone sur les électrodes modifiées. La partie verte correspond à la contribution restante après lavage alors que la partie rouge correspond à celle perdue.

Sur les voltamogrammes le carbone vierge est représenté en trait pointillé noir. La voltamétrie cyclique des électrodes modifiées préparées avec la poudre n'ayant pas subi le protocole de

lavage est représentée en trait plein rouge. Les électrodes préparées à partir de la poudre lavée sont représentées en trait plein vert. Pour toutes les électrodes modifiées, une contribution faradique est observable pour les 3 dérivés avec des pics d'oxydation et de réduction des molécules d'anthraquinone à des potentiels compris entre -0,3 et 0,1 V vs. Ag/AgCl. Dans le cas des électrodes non lavées, une importante contribution faradique de 13, 14 et 9 C g<sup>-1</sup> est observée pour les électrodes modifiées respectivement avec l'AQP, l'AQ et l'AQOH figure 9 a), b) et c). Cette contribution importante dans chaque cas peut s'expliquer par la forte adsorption des dérivées de l'anthraquinone sur les substrats carbonés. En revanche, après lavage, seule l'électrode modifiée avec l'AQP montre un signal faradique important avec 75 % de rétention contre 35 % pour l'AQOH et 20 % pour l'AQ (figure 9 d). Pour confirmer que la contribution faradique observée vient effectivement de l'immobilisation de molécules d'anthraquinones en surface du noir d'acétylène, et non d'un système redox en solution, il est d'usage de réaliser des voltamétries cycliques à plusieurs vitesses de balayage et d'analyser les variations des courants de pic lors de ces différentes expériences. Il est important de noter ici, que le terme « immobilisé » ne révèle en aucun cas le caractère chimique de la liaison (interaction) et aucune distinction ne saurait être faite entre des molécules physisorbées ou chimisorbées lors de cette seule analyse électrochimique des courants de pic. Les électrodes lavées et modifiées avec les trois dérivés de l'anthraquinone ont donc été étudiées par voltamétrie cyclique à des vitesses de balayage comprises entre 5 et 200 mV s<sup>-1</sup>.

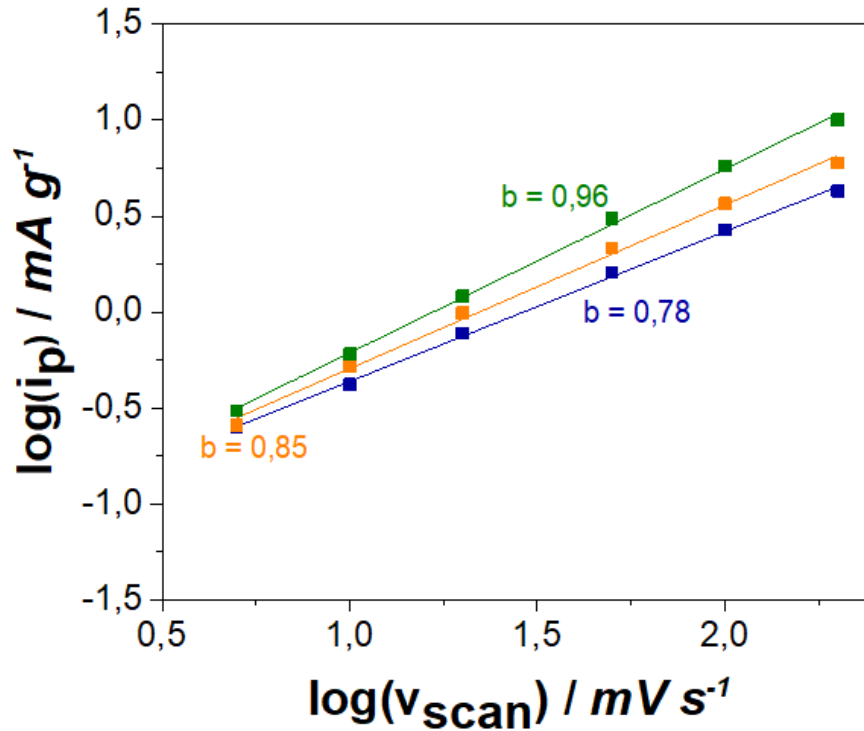


Figure 10 : Courbe en échelle log-log représentant l'évolution du courant de pic en oxydation de l'électrode modifiée en fonction de la vitesse de balayage appliquée. L'électrolyte est  $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$ . L'électrode modifiée avec l'AQP est représentée en vert avec l'AQ en orange et avec l'AQOH en bleu.

Pour chaque vitesse de balayage appliquée, le courant de pic est mesuré en oxydation pour les 3 électrodes et la courbe  $\log(i_{\text{pox}})$  en fonction de  $\log(v_{\text{scan}})$  est représentée sur la figure 10. Le courant de pic est déterminé en retirant la contribution capacitive de l'électrode. Pour chaque électrode, une droite est obtenue dont le coefficient directeur  $b$  est compris entre 0,78 et 0,96. Les courbes de voltamétrie cyclique présentant des courants de pic peuvent être divisées en deux catégories. Premièrement, dans le cas où les espèces électro-actives sont présentes dans l'électrolyte et que celles-ci diffusent jusqu'à la surface de l'électrode où elles viendront s'oxyder ou se réduire, on parle de processus à diffusion semi linéaire infinie. Dans ce cas, le courant de pic dépend de nombreux facteurs qui traduisent la réversibilité (cinétique rapide) ou l'irréversibilité (cinétique lente) de la réaction électrochimique. Indépendamment de ces facteurs, un processus à diffusion semi linéaire infinie induit une évolution en  $v^{1/2}$  du courant de pic avec la vitesse de balayage. Dans le second cas, le plus souvent vérifié pour des espèces électro actives adsorbées, immobilisées en surface, ou formant une couche fine en surface de l'électrode, le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage. Ces deux types de comportement sont souvent nommés « processus limité par la diffusion linéaire semi-

infinie » ou « processus surfacique » [14]. Le graphe étant en échelle logarithmique, la correspondance en  $v^{1/2}$  pour des processus limités par la diffusion se traduit par un coefficient de 0,5 là où des comportements surfaciques, montrant une proportionnalité entre courant de pic et vitesse de balayage, sont caractérisés par un coefficient de 1.

Les électrodes étudiées dont les surfaces ont été modifiées donnent des coefficients proches de 1 et démontrent donc l'immobilisation en surface de l'électrode des molécules électroactives d'anthraquinone. Il est toutefois notable que les valeurs obtenues pour l'AQ et l'AQOH sont différentes de 1, valeur attendue pour un système idéal. Deux explications peuvent être avancées ici pour comprendre cette différence entre la théorie et les résultats obtenus. La première vient de l'irrégularité et de la complexité de la surface de l'électrode de carbone et de la présence de couches épaisses d'anthraquinone adsorbées. Les pics faradiques observés sont en effet loin d'une forme gaussienne idéale et la précision dans la détermination de la contribution faradaïque (en décorrélation de la contribution capacitive) est imparfaite. Une autre explication possible est d'origine cinétique. Une perte de réversibilité à fortes vitesses de balayage aurait pour effet de diminuer le coefficient  $b$  obtenu et ce pour des processus surfaciques et/ou diffusionnels. Une question subsiste concernant la forme des voltamogrammes avec l'apparition d'un deuxième pic dans le cas de l'anthraquinone propargyle. L'anthraquinone bien que connue pour échanger deux électrons et formant deux pics d'oxydation et de réduction en milieu organique a un comportement bien différent en milieu aqueux. L'oxydation et la réduction de l'anthraquinone en milieu aqueux sont des procédés électrochimiques à deux électrons sans distinction de potentiel entre eux [15]. Il en résulte qu'un seul pic devrait être observé en milieu aqueux pour les dérivés de l'anthraquinone. Ici l'origine de la présence de ce deuxième pic est différente. Elle n'est pas spécifique à l'anthraquinone propargyle puisqu'en observant les voltamogrammes pour les 3 dérivés de l'anthraquinone à plus faible vitesse de balayage (figure 11), cette superposition de deux pics est observable pour chaque cas.



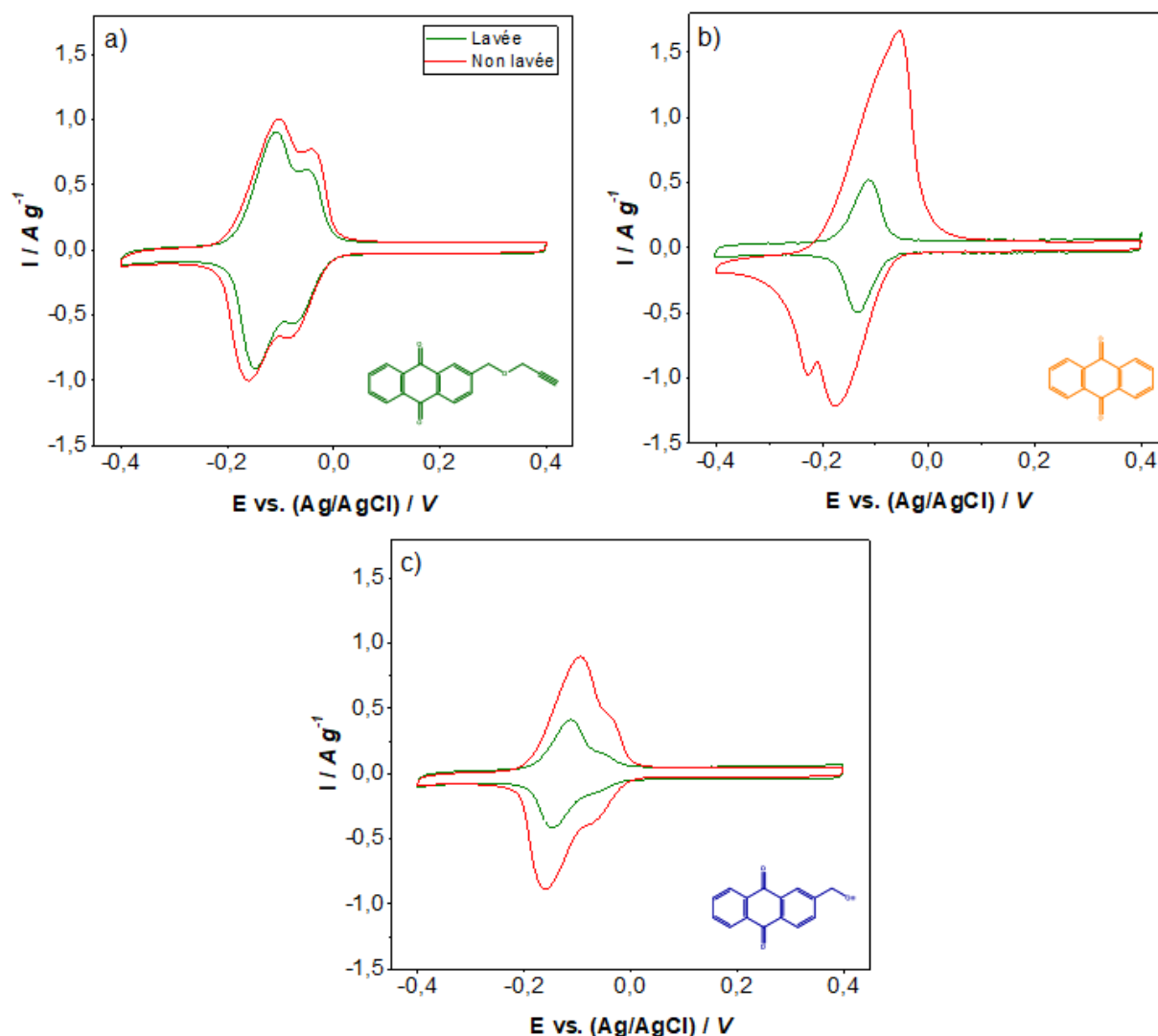


Figure 11 : Comparaison de la voltamétrie cyclique des électrodes modifiées pour a) l'AQP b) l'AQ et c) l'AQOH. En trait plein rouge pour les électrodes non lavées et en trait plein vert pour les électrodes lavées. La vitesse de balayage est de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  et l'électrolyte utilisé est  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ .

Ce type de comportements électrochimiques a déjà été observé plusieurs fois dans la littérature sans explication très claire des phénomènes observés. Une hypothèse proposée est la différence d'énergie d'adsorption entre les espèces proches de l'électrode et les couches les plus éloignées [16, 17]. D'autres études évoquent le fait que l'hétérogénéité de la surface de l'électrode pourrait entraîner des environnements électrochimiques différents. Enfin, une autre hypothèse est la possibilité pour l'anthraquinone de faire des liaisons hydrogène intermoléculaires au niveau des atomes d'oxygène présents dans la molécule ce qui entraînerait un environnement électrochimique différent (et donc des potentiels redox différents) [1]. De manière globale, dans toutes les études constatant ce phénomène, la complexité de la surface et de la couche greffée est mise en avant par rapport au cas idéal

d'une mono couche greffée sur une surface plane expliquant donc la divergence entre les courbes idéales et celles obtenues dans le cas de matériaux complexes.

Les études électrochimiques effectuées ont permis de montrer le succès de la modification grâce à l'observation par voltamétrie cyclique de l'activité électrochimique de dérivés de l'anthraquinone immobilisés en surface du matériau carboné. La grande rétention du signal faradique après lavage des électrodes dans le cas de l'anthraquinone propargyle peut avoir deux origines. La première est une plus forte interaction entre le carbone et la molécule contenant le groupement diénophile par rapport aux autres dérivées de l'anthraquinone. La deuxième serait une efficacité variable du protocole de lavage entre les dérivées due à une affinité molécule/solvant différentes.

Pour déterminer l'affinité molécule/solvant et valider ou invalider une corrélation avec la rétention du signal faradique mesuré par voltamétrie cyclique, des mesures de solubilités des trois dérivés de l'anthraquinone ont été réalisées dans le DMF à l'aide de la spectroscopie UV visible (figures 12 et 13).

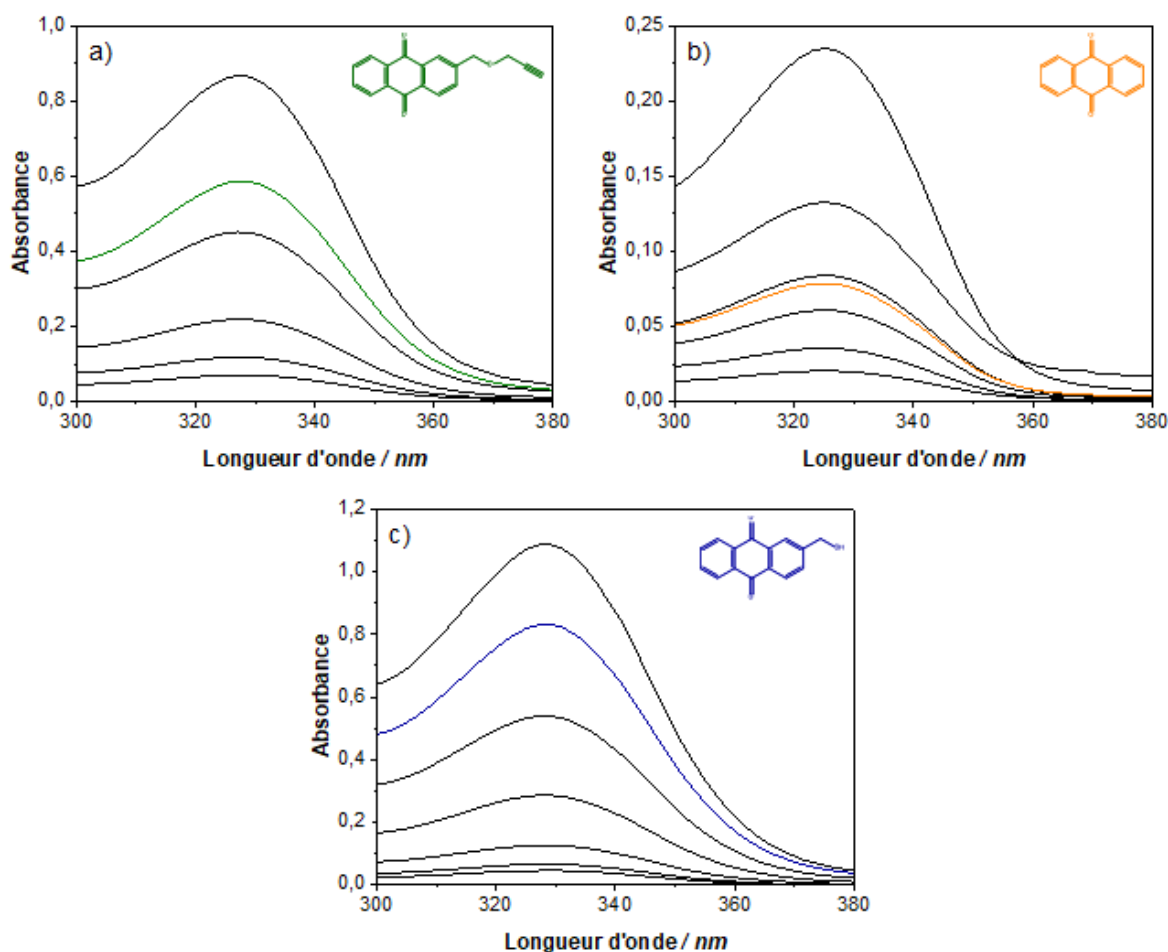


Figure 12 : Spectroscopie UV visible dans le DMF pour différentes concentrations a) AQP b) AQ c) AQOH.

Une courbe d'étalonnage (figure 13) est tout d'abord tracée en préparant des solutions à différentes concentrations et en mesurant les absorbances associées. Par la suite, des solutions saturées sont préparées puis filtrées avant d'être diluées d'un facteur connu (indiqué sur la figure 13) pour obtenir des absorbances qui correspondent au domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert (eq. 1).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Eq. 1})$$

(1)  $A$  représente l'absorbance mesurée,  $\varepsilon$  le coefficient d'atténuation molaire en  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $l$  l'épaisseur de la cuve en cm et  $c$  la concentration en espèces en  $\text{mol cm}^{-3}$ .

Les solubilités calculées pour les 3 dérivés de l'anthraquinone sont de 575, 40 et 645 mM respectivement pour l'AQP, l'AQ et l'AQOH. La plus grande solubilité est obtenue pour l'AQOH mais cette faible différence de solubilité avec l'AQP ne suffit pas à expliquer la forte différence de rétention du signal faradique observée après lavage par voltamétrie cyclique.

Les différentes caractérisations présentées à ce stade de l'étude permettent de conclure qu'il existe bien une interaction particulière entre l'AQP (la fonction propargyle) et le carbone.

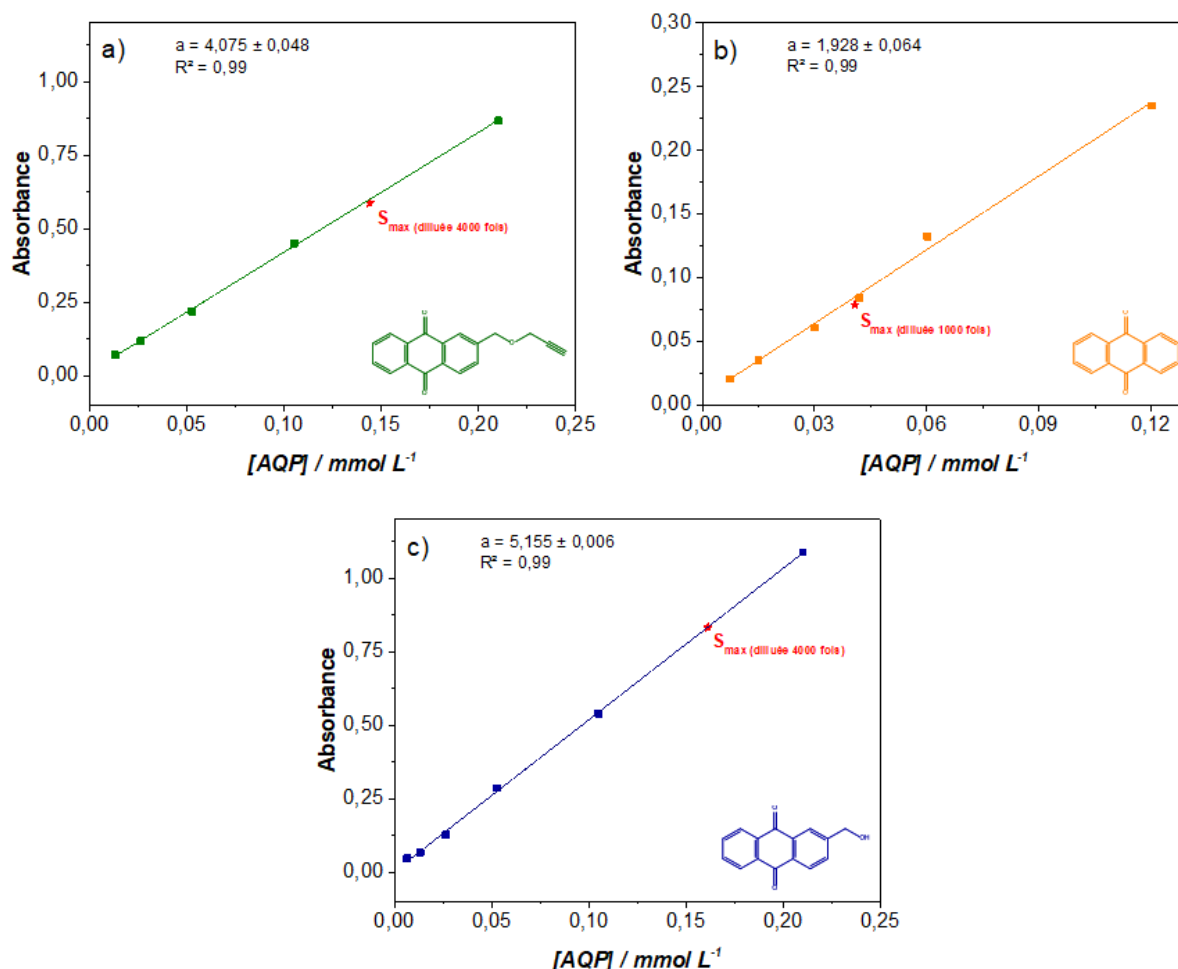


Figure 13 : Courbe d'étalonnage  $f(\text{absorbance}) \propto \text{concentration}$  obtenue par spectroscopie UV visible pour a) l'AQP b) l'AQ c) l'AQOH.

#### 2.2.2.2 Etude des électrodes modifiées de carbone vitreux

Pour aller plus loin dans l'étude de l'interaction particulière entre l'AQP et le substrat carboné, une électrode plane de carbone vitreux a été modifiée. L'objectif ici est d'amener une preuve indirecte supplémentaire de la différence d'interaction carbone molécule entre l'AQ non fonctionnalisée et l'AQP contenant un groupement diénophile. Pour réaliser l'expérience, une électrode de carbone vitreux a été modifiée avec l'AQP puis étudiée par voltamétrie cyclique. Cette même électrode a été nettoyée pour retrouver son état initial puis modifiée à nouveau par l'AQ avant d'être étudiée par voltamétrie cyclique. Les résultats sont présentés figure 14.

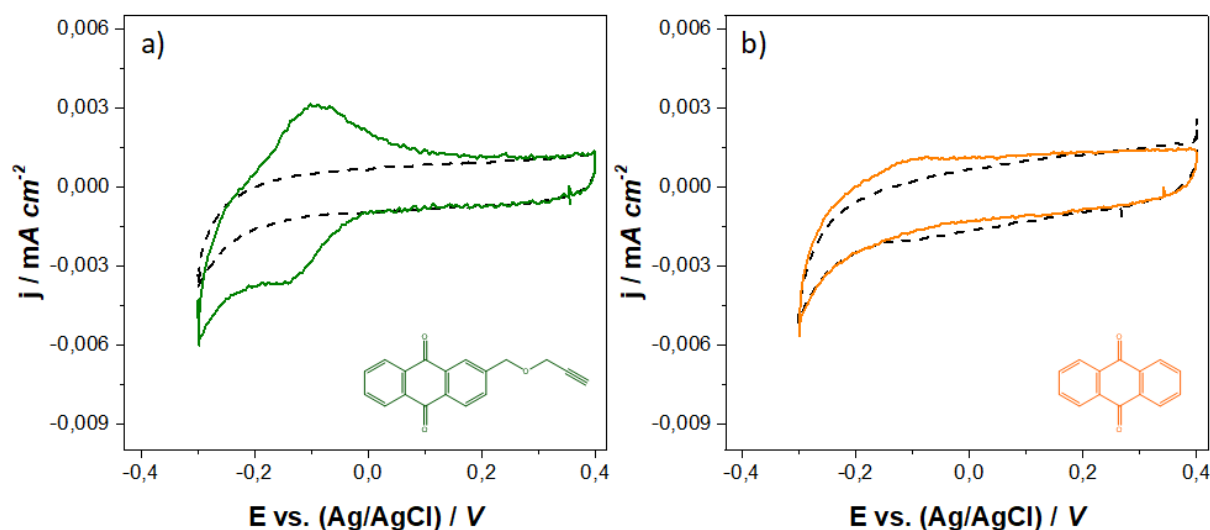


Figure 14 : Voltamétrie cyclique des électrodes de carbone vitreux vierge en pointillé noir et a) modifiées par l'AQP en trait plein vert b) modifiées par l'AQ en trait plein orange. Les voltamétries cycliques sont réalisées dans  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$  à une vitesse de balayage de  $100\text{ mV s}^{-1}$

L'apparition de pics faradiques correspondant à l'oxydoréduction des molécules d'anthraquinone propargyle est observable sur la figure 14 a). En revanche sur la figure 14 b), l'électrode modifiée possède un comportement quasi similaire à l'électrode vierge. Aucun pic faradique n'est observé, ce qui indique que l'anthraquinone n'a pas été retenue à la surface du carbone vitreux après lavage de celle-ci.

La figure 15 montre le voltamogramme d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec l'AQP et cyclée 250 fois. Le signal observé après cyclage est proche de celui obtenu au premier cycle et montre une bonne stabilité de la modification.

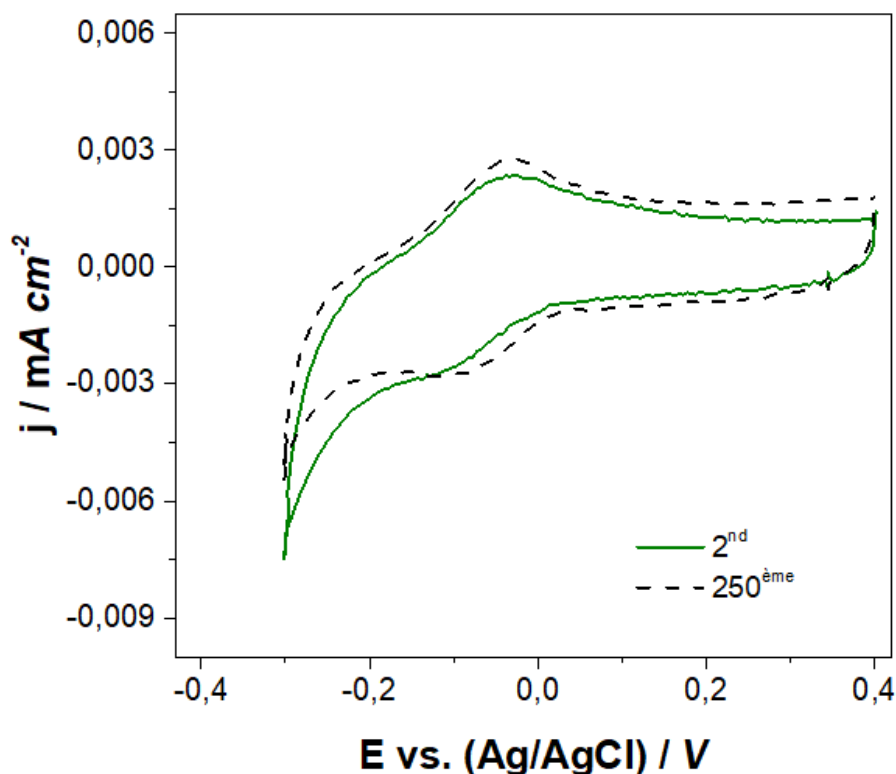


Figure 15 : Cyclage par voltamétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux modifiée avec l'AQP au 2<sup>ème</sup> cycle en trait plein vert et au 250<sup>ème</sup> cycle en trait pointillé noir.  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ .  $v_{scan} = 100\text{ mV s}^{-1}$ .

Démontrer un greffage covalent de l'antraquinone propargyle sur un substrat carboné est très délicat. C'est d'ailleurs un des problèmes majeurs de beaucoup d'études sur les modifications de surface : comment prouver de manière irréfutable la nature d'une interaction entre deux composés (un substrat et une molécule). Dans cette étude, l'objectif a été d'accumuler un certain nombre de preuves indirectes d'une interaction particulière entre l'antraquinone propargyle et le substrat carboné.

Le groupe du professeur Schüth a travaillé sur la réaction de Diels-Alder pour la modification de substrats carbonés [5]. Différents groupements diénophile ont été utilisés dont le groupement propargyle. Malgré l'absence de preuves directes de la formation d'une liaison covalente, l'étude démontre la présence après modification des molécules utilisées. Les molécules choisies ne sont pas connues pour présenter de force d'adsorption particulière avec les substrats carbonés et les analyses démontrant la présence des molécules en surface des matériaux carbonés post modification amènent une preuve de la formation d'une interaction forte due au protocole de modification et à la présence du groupement diénophile représenté dans l'étude notamment par le groupement propargyle.

Dans notre cas, il est encore plus délicat de prouver la formation d'une liaison covalente aux vues des forces d'adsorption de l'anthraquinone sur les substrats carbonés. Cependant, l'étude démontre une plus grande interaction entre le carbone et l'anthraquinone dans le cas de l'anthraquinone propargyle.

Aux vues des résultats obtenus et de l'étude du professeur Schüth, Il est probable qu'une partie des molécules d'anthraquinones propargyle présente en surface du carbone soit greffée par la réaction de Diels-Alder alors qu'une seconde partie des molécules est adsorbée à la surface du carbone par différents phénomènes d'adsorption.

### ***2.2.3 Etude de l'influence du pH et de la présence d'un tampon sur le comportement électrochimique des électrodes modifiées de noir d'acétylène.***

Le pH dans les électrolytes aqueux est un facteur important pouvant influencer sur de nombreux paramètres comme l'utilisation de différents matériaux au niveau des collecteurs de courants, les processus rédox pour les couples électrochimiques faisant intervenir des protons ou des hydroxydes dans l'équation d'oxydoréduction mais également la stabilité chimique et électrochimique des matériaux étudiés. La stabilité des électrodes modifiées par la réaction de Diels-Alder a été étudiée en milieu acide neutre et basique.

Dans cette étude, toutes les électrodes utilisées sont modifiées avec l'AQP et correspondent aux électrodes lavées présentées précédemment. Ces électrodes ont été cyclées dans 4 électrolytes comme montré à la figure 16.

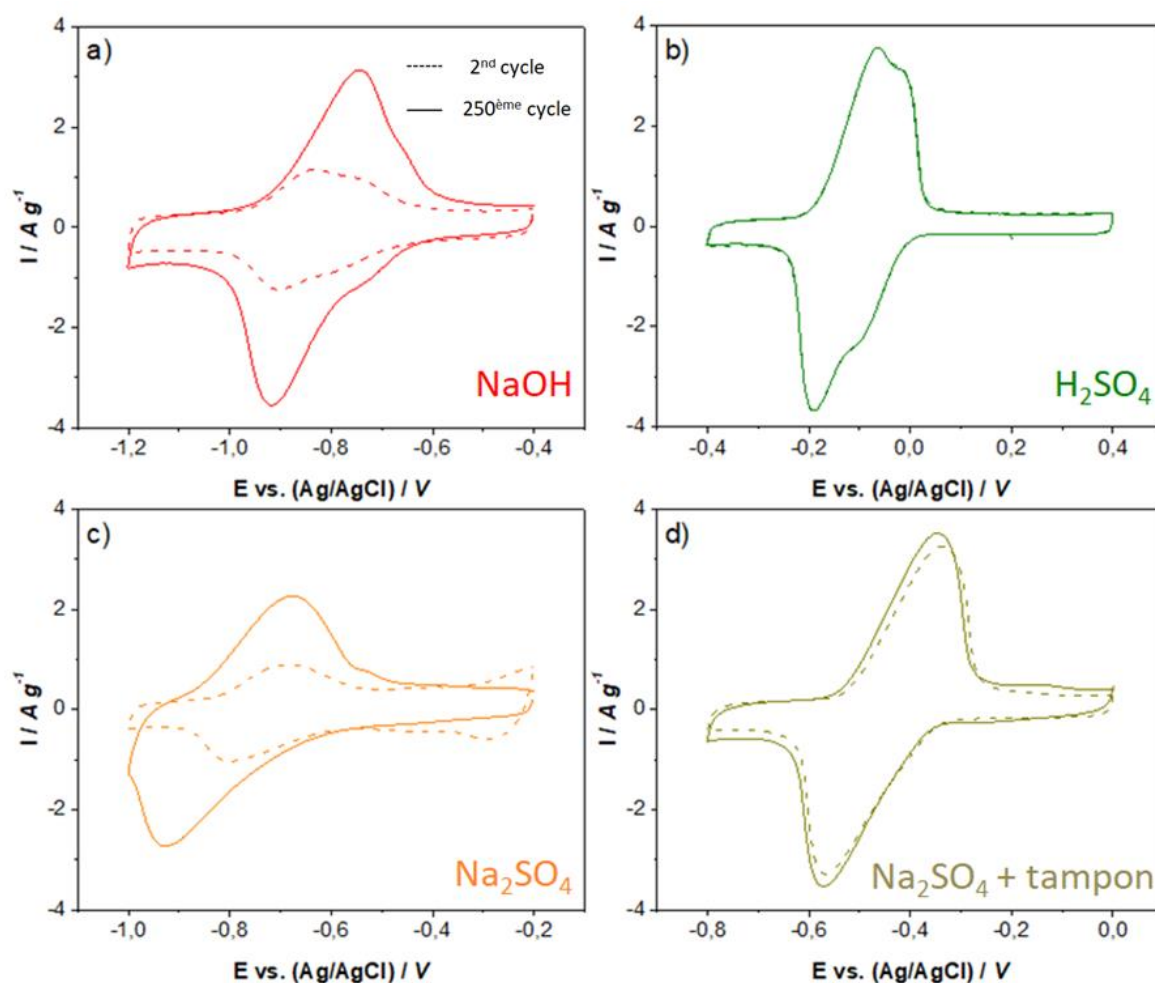


Figure 16 : Etude par voltamétrie cyclique de la stabilité des électrodes modifiées de noir d'acétylène AQP en milieu a) alcalin  $[NaOH] = 1\text{ M}$  b) acide  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$  c) neutre  $[Na_2SO_4] = 1\text{ M}$  d) neutre tamponné  $[Na_2SO_4] = 1\text{ M} + \text{Tampon pH} = 7$  ( $[Na_2HPO_4] + [NaH_2PO_4] = 0,2\text{ M}$ ).

Les électrodes modifiées sont cyclées 250 fois dans les 4 milieux présentés. En milieu alcalin, une instabilité du signal est observable avec une perte d'environ 50 % de la capacité de l'électrode après 250 cycles provenant principalement d'une diminution du signal faradique au cours du cyclage. En milieu acide, la stabilité du signal est grande puisque 98 % de la capacité de l'électrode est maintenue après 250 cycles. En milieu neutre, une rétention de capacité de 55 % est observée après 250 cycles, montrant une stabilité relativement similaire à celle observée en milieu alcalin. L'ajout d'un tampon en milieu neutre semble toutefois limiter cette perte de capacité permettant une rétention de 91 % après 250 cycles proche cette fois-ci de la stabilité observée en milieu acide. Le potentiel rédox varie en fonction du milieu étudié. Ce changement de potentiel rédox avec le pH provient de l'implication de protons dans l'équation d'oxydoréduction de l'anthraquinone en milieu aqueux. En fonction du pH on observera différents mécanismes rédox comme décrit sur la figure 17.



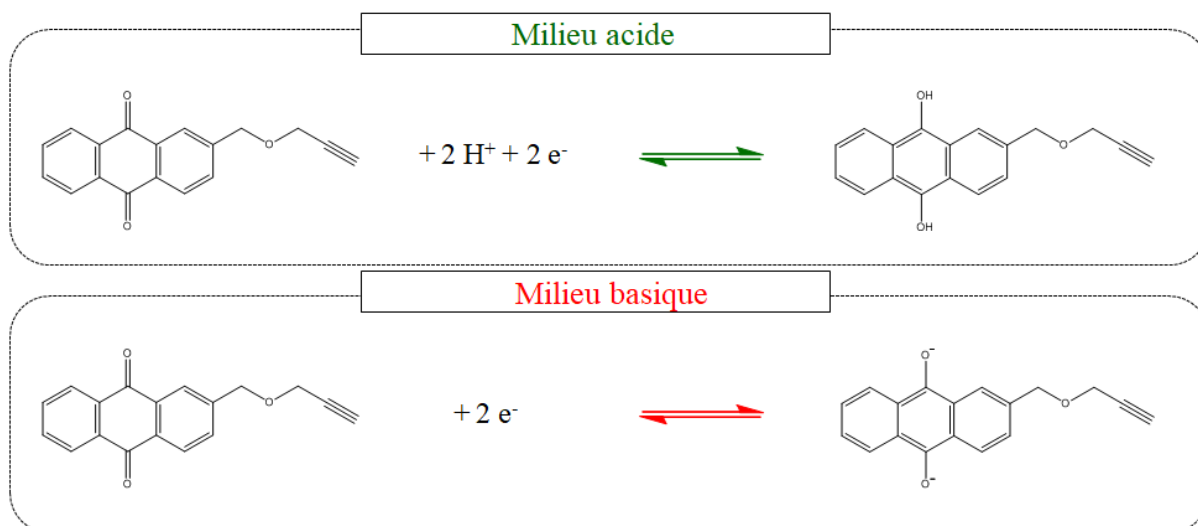


Figure 17 : Mécanisme électrochimique de l'oxydoréduction de l'antraquinone propargyle en milieux acide et basique.

Le mécanisme rédox observé en milieu acide fait intervenir 2 électrons et 2 protons là où en milieu suffisamment alcalin, un mécanisme rédox à 2 électrons est mis en jeu.

Les électrodes modifiées à base d'antraquinone montrent une instabilité en milieu alcalin [13, 18]. L'explication donnée par la littérature vient de la formation d'un dianion qui entraînerait par répulsions électrostatiques une désorption des molécules d'antraquinone et donc une perte du signal faradique. En milieu acide les réactions font intervenir des espèces électriquement neutres ce qui induit une meilleure stabilité des électrodes.

En s'intéressant de plus près à l'évolution de la capacité des électrodes modifiées au cours du cyclage (figure 18), il apparaît que la perte de signal en milieu neutre et alcalin est très marquée au cours des 50 premiers cycles puis ralentit par la suite. Cette perte de capacité rapide pour les deux milieux semble avoir une origine similaire. Dans le cas du milieu alcalin, le comportement observé est corrélé avec l'hypothèse de répulsion anionique. En effet dans les premiers cycles où la présence d'antraquinone en surface du matériau est la plus grande, la perte de capacité observée est maximale et tend à diminuer à mesure que la quantité d'antraquinone présente en surface, et donc la force des répulsions anioniques diminue.

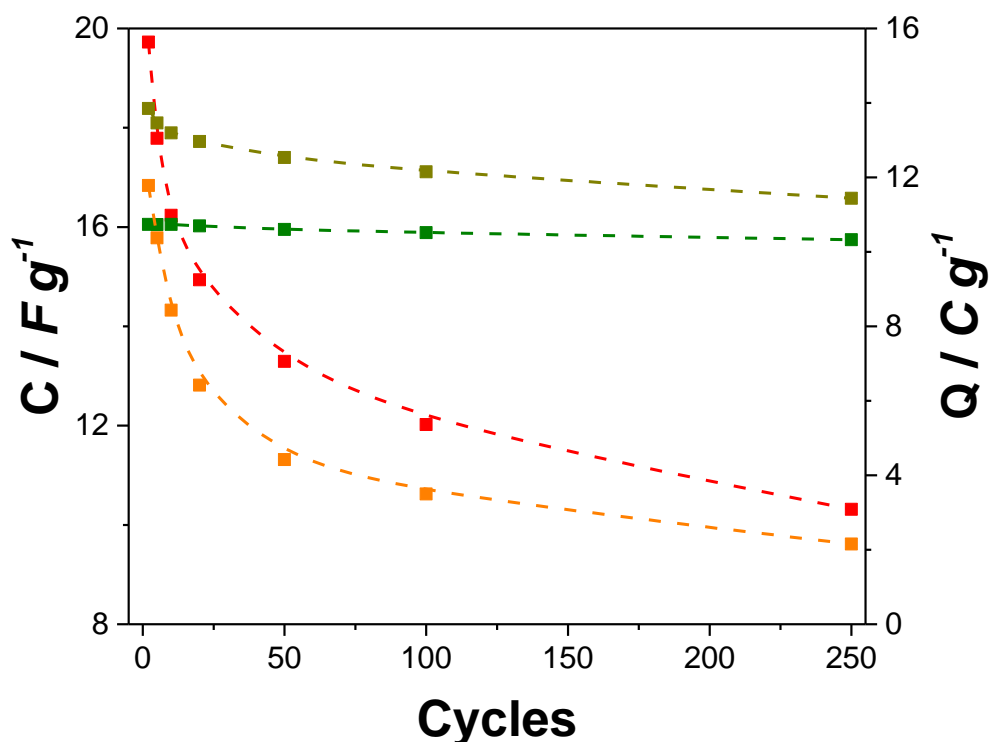


Figure 18 : Evolution de la capacité des électrodes modifiées au cours du cyclage dans différents électrolytes.  $[H_2SO_4] = 0,5M$  en vert,  $[Na_2SO_4] = 1 M$   $[Na_2HPO_4] + [NaH_2PO_4] = 0,2 M$  en jaune foncé,  $[NaOH] = 1 M$  en rouge et  $[Na_2SO_4] = 1 M$  en orange.

En s'intéressant au potentiel redox, une variation avec le pH est observable. Les potentiels redox apparents sont différents en fonction du milieu. Un potentiel redox d'environ -0,1 V vs. Ag/AgCl est observé en milieu acide. Il est d'environ -0,8 V pour les milieux alcalin et neutre et de -0,45 V en milieu neutre tamponné. Selon l'équation de Nernst pour un mécanisme électrochimique à deux électrons et deux protons les potentiels théoriques qui devraient être observés en milieu neutre et alcalin en comparaison au milieu acide sont respectivement de -0,51 V à pH = 7 et -0,92 V à pH = 14.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y} \quad (Eq. 2)$$

$$E_{pH(y)} = E_{pH(x)} + 0,059 \cdot (pH_{(x)} - pH_{(y)}) \quad (Eq. 3)$$

- (2) Equation de Nernst pour un couple rédox en solution.  $E$  représente le potentiel apparent du couple rédox en  $V$ ,  $E^0$  le potentiel standard du couple rédox en  $V$ ,  $n$  le nombre d'électron échangé,  $[Ox]$  et  $[Red]$  correspondent aux concentrations de l'oxydant et du réducteur du couple dans la solution et s'expriment en  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $x$  et  $y$  correspondent aux coefficients stœchiométrique des espèces oxydantes et réductrices dans l'équation d'oxydoréduction du couple
- (3) Relation entre potentiel apparent et pH déterminé à partir de l'équation de Nernst pour un procédé électrochimique à deux électrons et deux protons.  $E_{pH(x)}$  et  $E_{pH(y)}$  en  $V$  correspondent aux potentiels apparents à  $pH_{(x)}$  et  $pH_{(y)}$ .

Le potentiel apparent en milieu alcalin de -0,8 V est en accord avec la valeur théorique tout comme celui observé en milieu neutre tamponné de -0,45 V. En revanche le potentiel apparent en milieu neutre non tamponné se rapproche de la valeur observée en milieu alcalin, qui est bien différent du potentiel théorique calculé avec la relation de Nernst pour un  $pH = 7$ .

Le comportement observé en milieu neutre n'est pas aussi facile à expliquer (du moins de prime abord) que ceux en milieu fortement acide ou basique. Le  $pK_a$  de la forme réduite des dérivées de l'anthraquinone se trouve aux alentours de 10 [15]. De ce fait, en milieu neutre la formation d'un dianion ne devrait pas être observée laissant l'instabilité observée ainsi que le potentiel redox apparent sans explication. Cependant une étude a expliqué ces phénomènes, pour les électrodes modifiées par des dérivées de l'anthraquinone, en montrant une augmentation locale de pH en surface de l'électrode lors de la réduction des dérivés AQ. [19] L'explication vient de la consommation de protons à la surface de l'électrode. Au début de la réduction, le pH étant de 7, le mécanisme électrochimique fait intervenir des protons et la réduction de l'anthraquinone entraîne donc la consommation de protons à proximité de l'électrode. Cette consommation a pour effet d'augmenter localement le pH en surface de l'électrode de manière significative (jusqu'à 6 unités). Par conséquent le pH devient suffisamment basique pour observer la formation de dianions ce qui explique le potentiel rédox observé de -0,8 V en milieu neutre non tamponné mais également l'instabilité due à la formation de dianions. L'utilisation d'un tampon semble résoudre ce problème et permet une bonne stabilité des électrodes modifiées en milieu neutre.

Des tests de stabilité des électrodes modifiées avec l'AQP, l'AQ et l'AQOH ont été réalisés par voltamétrie cyclique dans les différents milieux pendant 250 cycles et aucune différence notable de stabilité n'a été observée entre les différentes électrodes pour un électrolyte donné. La voltamétrie cyclique des électrodes modifiées en milieu acide est présentée à la figure 19.

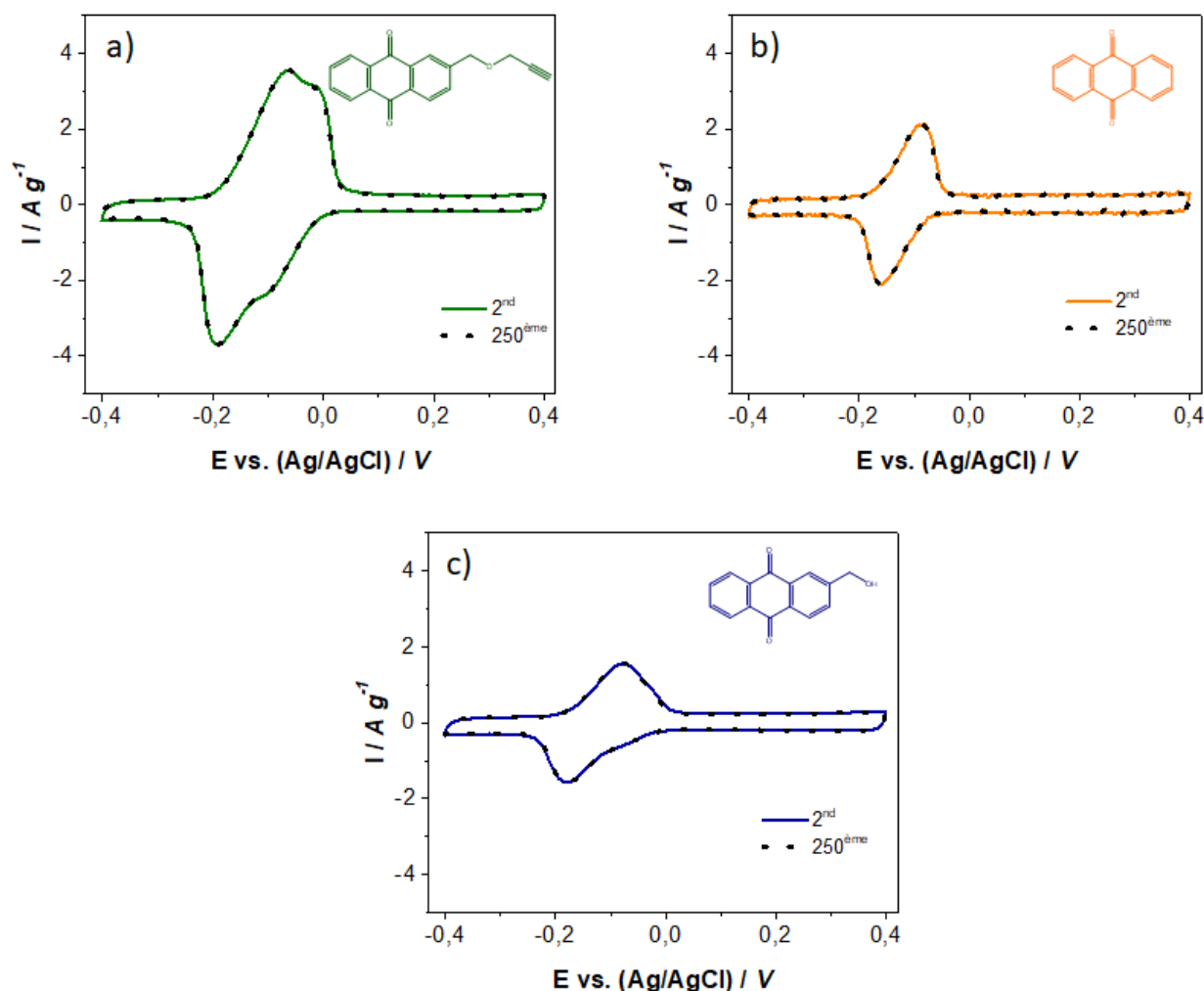


Figure 19 : Cyclage par voltamétrie cyclique en milieu  $[H_2SO_4] = 0,5 M$  des électrodes modifiées par a) l'AQP b) l'AQ c) l'AQOH.  $v_{scan} = 50 mV s^{-1}$ .

Le 2<sup>nd</sup> et le 250<sup>ème</sup> cycle sont représentés. Les différentes électrodes modifiées montrent toutes une bonne stabilité dans ce milieu.

## 2.3 - Modification d'un carbone à haute surface spécifique par la réaction de Diels-Alder

La modification d'un carbone activé à haute surface spécifique, le Black Pearls 2000 a été étudiée. Ce carbone a été choisi à des fins de comparaison avec les études menées par le

groupe du professeur Bélanger [1]. Dans leurs études, ce carbone a été modifié par réduction chimique de sel de diazonium en vue d'ajouter des groupements électroactifs en surface du carbone pour améliorer la capacité de l'électrode négative de supercondensateur. La comparaison des résultats obtenus avec ces études permettra de conclure quant à la possibilité d'utiliser la réaction de Diels-Alder pour modifier des électrodes pour des applications dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie.

### 2.3.1 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées

Pour mieux comprendre le comportement électrochimique des électrodes et caractériser la poudre de carbone modifiée, une série de caractérisations physico-chimiques a été réalisée. La figure 20 montre l'isotherme d'adsorption de diazote sur des poudres de Black Pearls vierges et modifiées.

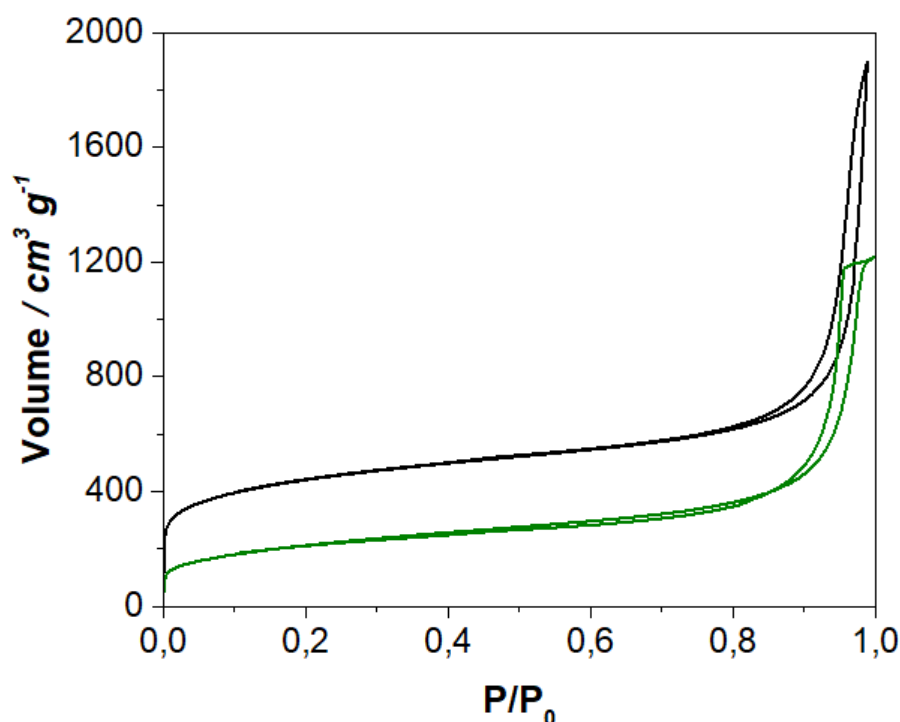


Figure 20 : Isotherme d'adsorption de diazote du Black Pearls vierge en noir et modifié en vert.

Le Black Pearls développe une porosité complexe mixant micro et mesoporosité. Un isotherme d'adsorption de type I à faible pression relative ( $P/P_0$ ) et de type II à plus haute pression relative est observé. La surface BET totale du Black Pearls vierge est de  $1580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  contre  $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour l'électrode modifiée. Le Black Pearls vierge développe une surface micro poreuse de  $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et une surface mésoporeuse de  $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Après modification la perte importante de surface spécifique semble venir principalement d'une perte de micro

porosité bien apparente sur l'isotherme d'adsorption aux faibles valeurs de  $P/P_0$ . La surface microporeuse diminue drastiquement de 90 % après modification alors que la surface mesoporeuse est moins affectée avec une diminution de l'ordre de 25 %. Cette modification de la porosité post modification est plus amplement discutée dans l'étude du groupe du professeur Bélanger publiée en 2011 sur la modification du Black Pearls 2000 avec un dérivé d'anthraquinone par une méthode utilisant la chimie des sels de diazonium [6]. La perte de porosité observée ici est proche de celle de l'étude.

Des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées pour déterminer la quantité d'anthraquinone greffée (figure 21).

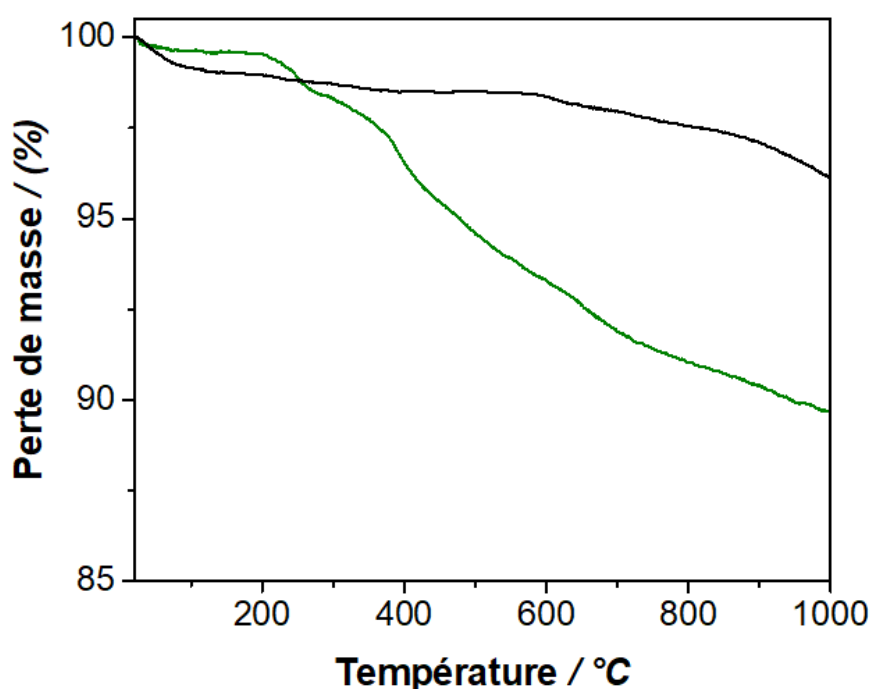


Figure 21 : ATG des poudres de Black Pearls vierges en noir et modifiées en vert.

La mesure d'ATG permet de déterminer un pourcentage massique d'anthraquinone en comparant le pourcentage massique restant à haute température entre le carbone vierge et modifié. Une différence entre les deux courbes d'environ 7,5 % massique est obtenue et correspond à l'anthraquinone en surface du matériau carboné.

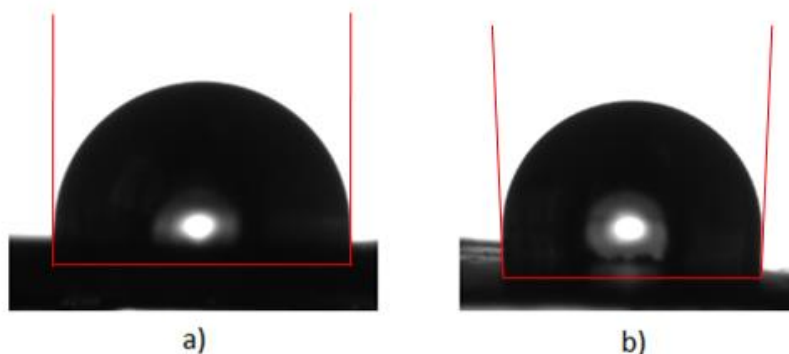


Figure 22 : Mesure d'angle de contact a) d'une électrode de Black Pearls vierge b) d'une électrode de Black Pearls modifiée avec de l'eau ultrapure.

Les électrodes ont également été caractérisées par mesure d'angle de contact en utilisant l'eau ultra pure comme solvant (figure 22). Un angle de contact de  $103^\circ$  est mesuré pour l'électrode modifiée en b) et de  $90^\circ$  pour l'électrode vierge en a) montrant une légère augmentation de l'hydrophobicité de l'électrode après modification du fait de l'hydrophobicité de la molécule d'anthraquinone.

### 2.3.2 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées

Les électrodes modifiées ont été étudiées par voltamétrie cyclique (figure 23).

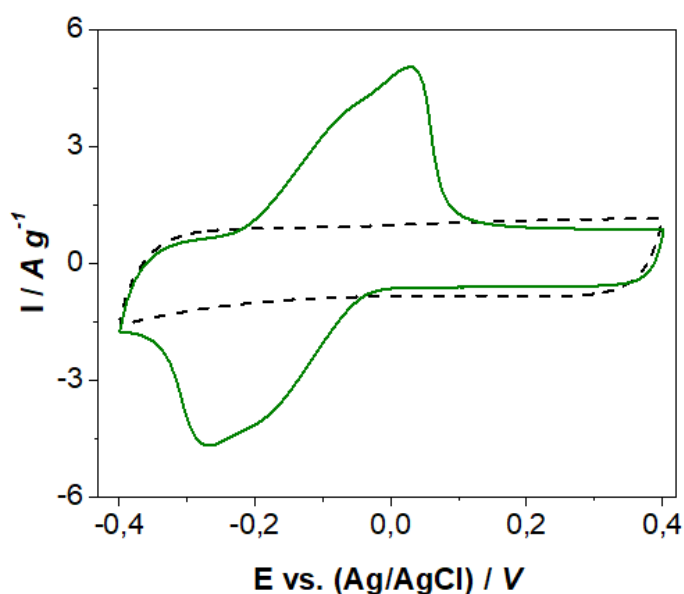


Figure 23 : Voltamétrie cyclique des électrodes de Black Pearls modifiées avec l'AQP en trait plein vert et du Black Pearls vierge en trait pointillé noir.  $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ ,  $v_{scan} = 10\text{ mV s}^{-1}$ .

Une composante faradique, caractéristique de l'AQP, apparaît dans le cas de l'électrode modifiée à des potentiels d'oxydoréduction compris entre -0,3 et 0,1 V vs. Ag/AgCl. Une légère diminution de la contribution capacitive est observable vers les plus hauts potentiels appliqués où la partie rectangulaire du carbone vierge est plus importante que celle du carbone modifié. La contribution capacitive est reliée à la surface active du matériau carboné. La diminution de celle-ci s'explique donc par la perte de surface spécifique du carbone après modification comme montré à l'aide des isothermes d'adsorption de l'azote. La capacité de l'électrode modifiée est de  $136 \text{ C g}^{-1}$ , ce qui correspond à une augmentation d'environ 70 % en comparaison de l'électrode vierge. Par voltamétrie cyclique, la charge faradique calculée pour l'électrode modifiée est de  $56 \text{ C g}^{-1}$ . La quantité d'anthraquinone peut être calculée à partir de la loi de Faraday et permet la détermination du pourcentage massique d'anthraquinone présent dans le matériau.

$$Q = n \cdot F \cdot e \quad (\text{Eq. 4})$$

(4) *Loi de Faraday. Avec  $Q$  la charge électrique en C,  $n$  le nombre de mole d'espèces électroactives mis en jeu,  $F$  la constante de Faraday en  $\text{C mol}^{-1}$  et  $e$  le nombre d'électron échangé dans la réaction d'oxydoréduction*

Un pourcentage massique de 8 % est calculé, ce qui est très comparable au résultat obtenu par ATG. Bien qu'il semble aujourd'hui admis que l'approche consistant à greffer des molécules redox en surface de carbone pour augmenter les capacités d'électrode soit non réaliste pour des applications de supercondensateur [20], une étude comparative a été menée entre la méthode de modification développée et le greffage de sel de diazonium. C'est pourquoi, sans procéder à une étude exhaustive des performances électrochimiques des matériaux, la capacité des électrodes modifiées, leurs stabilités en cyclage, et la rétention de cette capacité avec l'augmentation de la vitesse de balayage autrement dit la tenue en puissance des électrodes ont été étudiées.

L'influence du greffage sur la tenue en puissance des électrodes a été étudiée (figure 24). Des voltamétries cycliques ont été réalisées à différentes vitesses de balayage allant de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  à  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Il est intéressant de noter un impact assez faible du greffage sur la tenue en puissance des électrodes avant  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Deux raisons auraient pu expliquer une perte de la tenue en puissance des électrodes. La première est la formation d'une couche organique hydrophobe en surface du carbone qui aurait pu augmenter la résistivité des électrodes, particulièrement en électrolyte aqueux, limitant ainsi la tenue en puissance de celle-ci.



La seconde est le fait que l'oxydoréduction de l'antraquinone pourrait être cinétiquement limitante par rapport aux phénomènes d'adsorption responsable du stockage capacitif.

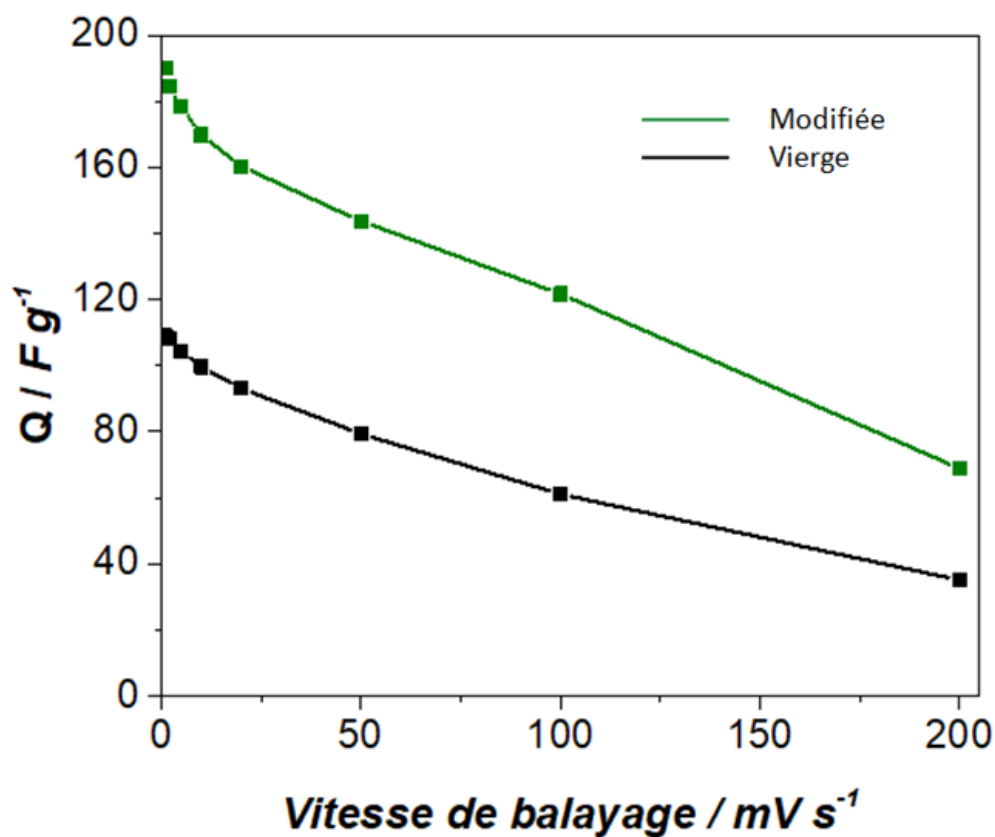


Figure 24 : Capacité déterminé par voltamétrie cyclique des électrodes en fonction de la vitesse de balayage appliquée.

La stabilité des électrodes modifiées a été étudiée par cyclage galvanostatique à la fois en milieu acide et en milieu neutre tamponné (les milieux dans lesquels il a été montré que les électrodes étaient supposément stables). Les résultats sont donnés figure 25.

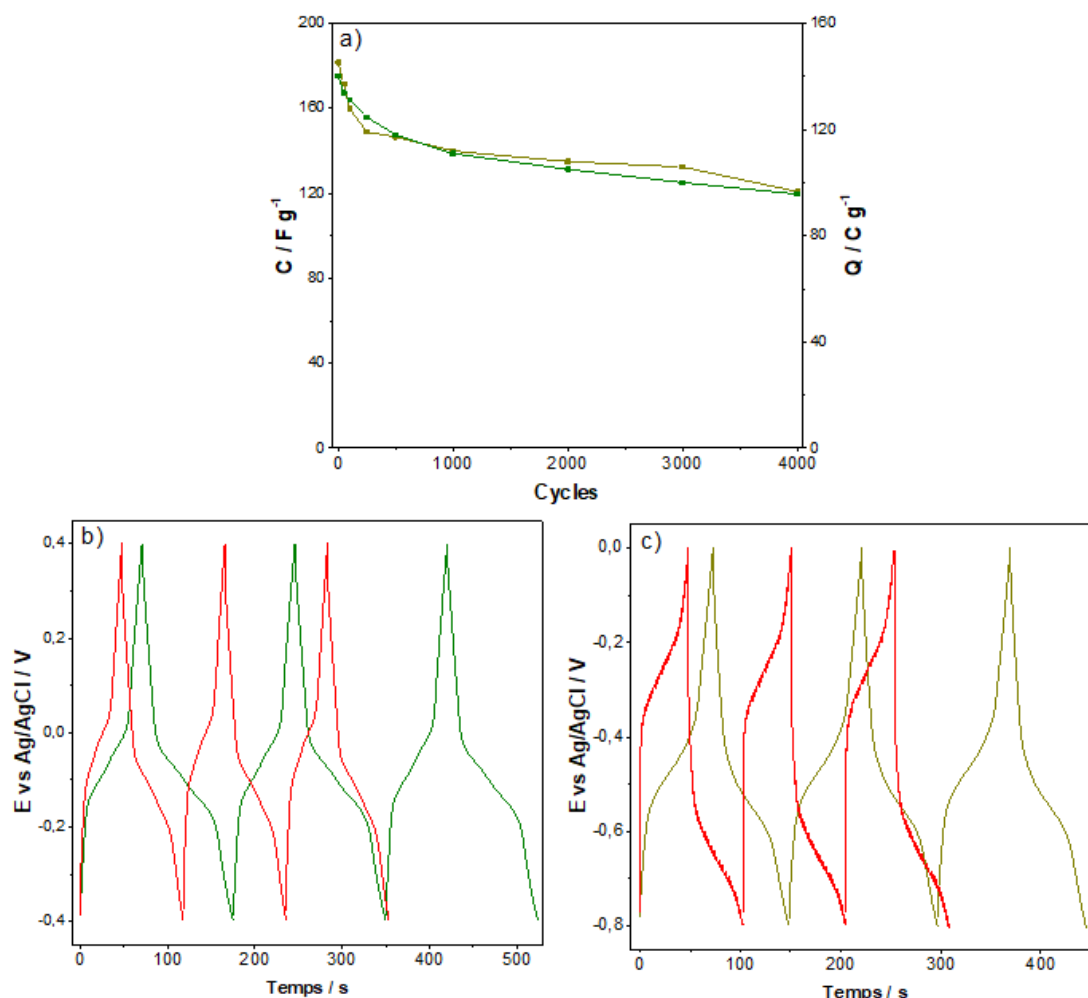


Figure 25 : Stabilité des électrodes de Black Pearls modifiées en cyclage galvanostatique. a) Capacité et capacitance des électrodes modifiées au cours du cyclage en milieu [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,5 M en vert, en milieu [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 M tamponné à pH = 7,2 avec [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] + [NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] = 0,4 M en jaune foncé. b) et c) Courbes galvanostatiques des électrodes modifiées avec les trois premiers cycles et les trois derniers cycles montrés en temps relatifs pour permettre leurs comparaisons. En vert et jaune foncé sont montrées les trois premiers cycles et en rouge les trois derniers b) en milieu [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,5 M c) en milieu [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 M tamponné à pH = 7,2 avec [Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] + [NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] = 0,4 M. La densité de courant appliqué est de 2 A g<sup>-1</sup>.

En début de cyclage, une capacité des électrodes relativement similaire aux alentours des 140 C g<sup>-1</sup> est observée dans les deux milieux étudiés. De plus, les valeurs sont assez similaires à celles obtenues dans l'étude utilisant la chimie des sels de diazonium. En effet, en milieu acide, une capacitance de 170 F g<sup>-1</sup> est déterminée contre 190 F g<sup>-1</sup> dans l'étude du professeur Bélanger [1].

La capacité des électrodes modifiées chute fortement au cours des 200 premiers cycles puis se stabilise. La capacité des électrodes diminue jusqu'à une valeur d'environ 100 C g<sup>-1</sup> correspondant à une perte de capacité de 28% sur 4000 cycles. La capacité du Black Pearls

non modifié étant de  $80\text{ C g}^{-1}$  une partie des molécules d'anthraquinone propargyle reste électroactive après cyclage. Bien que la stabilité semble assez similaire en milieu acide et neutre tamponé, une augmentation de la chute ohmique est observable sur les courbes galvanostatiques après cyclage pour les électrodes cyclées en milieu neutre tamponé. Bien que ce résultat ne soit pas plus amplement étudié dans le cadre de cette thèse, cette augmentation de résistance pourrait s'expliquer par une dégradation des électrodes ou de l'électrolyte en cours de cyclage.

## 2.4 Conclusion

Cette étude avait pour objectif de démontrer la possibilité de l'utilisation de la réaction de Diels-Alder pour la modification de substrat carboné en vue d'application pour le stockage électrochimique de l'énergie. Pour prouver la viabilité de la méthode, les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature sur la modification de matériaux carbonés avec des dérivées de l'anthraquinone. Il faut toutefois rappeler que l'approche développée ne vise pas « in fine » la modification de carbones activés pour augmenter les capacités d'électrodes de supercondensateurs.

La synthèse d'un dérivé de l'anthraquinone contenant un groupement diénophile, l'anthraquinone propargyle, a été réalisée. Un protocole de synthèse simple et versatile a été mis au point. Cette synthèse adaptable permettra par la suite d'ajouter des groupements diénophile à d'autres molécules qui pourraient avoir un intérêt pour apporter de nouvelles propriétés. Pour des applications dans les batteries à flux circulants semi-solide il pourrait être intéressant d'améliorer les propriétés rhéologiques et électrochimiques des suspensions de carbone. Le greffage de groupements chargés pourrait permettre une meilleure dispersion des particules par répulsion de charge entre elles (impact du potentiel zêta sur la dispersion). Le greffage de molécules hydrophiles pourrait également limiter l'agrégation des particules de carbones grâce à des tensions de surface plus faibles entre les particules et l'électrolyte. De plus une meilleure hydrophilicité des particules de carbone permettrait une diminution de la résistance d'interface et donc une meilleure percolation des suspensions. Le greffage de groupement ammonium permettrait par exemple à la fois une meilleure hydrophilicité ainsi que l'augmentation du potentiel zêta des particules. Le procédé de modification est très simple puisqu'il repose sur une agitation à température ambiante de la poudre carbonée dans une solution contenant le diénophile. Lors de cette étude, de nombreuses preuves d'une interaction particulièrement forte dans le cas de l'anthraquinone propargyle ont été

accumulées laissant supposer qu'une partie des molécules d'AQP sont greffées à la surface du carbone. Les électrodes modifiées ont montré de bonnes stabilités dans les milieux acides et neutres tamponnés. Les caractérisations électrochimiques et physico-chimiques des électrodes modifiées de Black Pearls sont comparables aux résultats obtenus par l'étude utilisant la chimie des sels de diazonium. Ce point est important puisqu'il démontre la viabilité de la méthode en vue d'application de stockage électrochimique. Cette étude permettra donc d'étendre les méthodes de modification disponibles pour ce type d'application.

## 2.5 Références

1. Pognon, G., et al., *Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 4117-4122.
2. Delgado, J.L., et al., *Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition*. Chemical Communications, 2004(15): p. 1734-1735.
3. Chang, C.-M. and Y.-L. Liu, *Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with furan and maleimide compounds through Diels–Alder cycloaddition*. Carbon, 2009. **47**(13): p. 3041-3049.
4. Sarkar, S., et al., *Diels–Alder Chemistry of Graphite and Graphene: Graphene as Diene and Dienophile*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(10): p. 3324-3327.
5. Kaper, H., et al., *Surface Diels–Alder Reactions as an Effective Method to Synthesize Functional Carbon Materials*. Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(13): p. 4099-4106.
6. Pognon, G., T. Brousse, and D. Bélanger, *Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors*. Carbon, 2011. **49**(4): p. 1340-1348.
7. Mathis, T.S., et al., *Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(39): p. 1902007.
8. Algharaibeh, Z. and P.G. Pickup, *An asymmetric supercapacitor with anthraquinone and dihydroxybenzene modified carbon fabric electrodes*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(2): p. 147-149.
9. Kalinathan, K., et al., *Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities*. Journal of Power Sources, 2008. **181**(1): p. 182-185.
10. Algharaibeh, Z., X. Liu, and P.G. Pickup, *An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2009. **187**(2): p. 640-643.

11. Yoon, H., et al., *Pseudocapacitive slurry electrodes using redox-active quinone for high-performance flow capacitors: an atomic-level understanding of pore texture and capacitance enhancement*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(46): p. 23323-23332.
12. Shi, K. and K.-K. Shiu, *Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **574**(1): p. 63-70.
13. Le Comte, A., T. Brousse, and D. Bélanger, *Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media*. Electrochimica Acta, 2014. **137**: p. 447-453.
14. Augustyn, V., et al., *High-rate electrochemical energy storage through Li<sup>+</sup> intercalation pseudocapacitance*. Nat Mater, 2013. **12**(6): p. 518-522.
15. Batchelor-McAuley, C., et al., *Voltammetric Characterization of DNA Intercalators across the Full pH Range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and Anthraquinone-2-sulfonate*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(11): p. 4094-4100.
16. Chen, X., et al., *Anthraquinone on Porous Carbon Nanotubes with Improved Supercapacitor Performance*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(16): p. 8262-8270.
17. Kumar, A.S. and P. Swetha, *Simple adsorption of anthraquinone on carbon nanotube modified electrode and its efficient electrochemical behaviors*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **384**(1): p. 597-604.
18. Weissmann, M., et al., *Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor*. Electrochimica Acta, 2012. **82**: p. 250-256.
19. Batchelor-McAuley, C., et al., *Voltammetric Responses of Surface-Bound and Solution-Phase Anthraquinone Moieties in the Presence of Unbuffered Aqueous Media*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(3): p. 714-718.
20. Brousse, T., C. Cougnon, and D. Bélanger, *Grafting of Quinones on Carbons as Active Electrode Materials in Electrochemical Capacitors*. Vol. 29. 2018.



## Chapitre 3 : Modification de surface d'électrodes de carbone pour inhiber la réduction électrochimique de l'eau



# Table des matières

3.1 Partie expérimentale.....	93
3.1.1 Electroréduction de cations diazonium par voltamétrie cyclique .....	93
3.1.1.1 Synthèse de la ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide .....	93
3.1.1.2 Protocole de lavage des électrodes de carbone vitreux.....	94
3.1.1.3 Modification des électrodes de carbone vitreux par électroréduction.....	94
3.1.2 Modification des électrodes de carbone activé.....	95
3.1.2.1 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire.....	95
3.1.2.2 Modification des électrodes témoins par réduction chimique d'un cation diazonium.....	96
3.1.3 Préparation des électrolytes.....	96
3.1.4 Mesures électrochimiques.....	97
3.1.4.1 Electrodes de carbone vitreux.....	97
3.1.4.2 Electrodes de carbone activé .....	97
3.2 Résultats .....	98
3.2.1 Electro-réduction d'un cation diazonium par voltamétrie cyclique.....	98
3.2.1.1 Modification d'électrodes de carbone vitreux par électroréduction .....	98
3.2.1.2 Etude de l'impact de la modification sur la réaction de réduction électrochimique de l'eau.....	103
3.2.2 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire.....	105
3.2.2.1 Modification d'électrodes de carbone activé .....	107
3.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées.....	107
3.2.2.3 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées.....	111
3.3 Conclusion .....	123
3.4 Références.....	125

Une limitation majeure de l'utilisation d'électrolytes aqueux pour des applications dans le stockage électrochimique de l'énergie est la fenêtre de stabilité de l'eau pure limitée à 1,23 V. Même si les surtensions vis-à-vis des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau, conduisent en pratique à des fenêtres de potentiels légèrement plus importantes [1, 2], ce paramètre inhibe le développement de dispositifs aqueux à grandes densités d'énergie. Dans ce chapitre, la modification de surface d'électrodes de carbone est envisagée comme moyen de limiter la réaction de réduction électrochimique de l'eau. La modification de surface d'électrodes de carbone est souvent utilisée pour catalyser les réactions électrochimiques des couples rédox et améliorer les performances des systèmes [3-5]. Cependant cette méthode est peu utilisée pour inhiber la réduction ou l'oxydation électrochimique des molécules d'eau de l'électrolyte.

Dans le domaine des batteries Li-ion, la formation d'une couche protectrice (SEI pour Solid Electrolyte Interphase) est observée. Cette couche dont la composition est complexe et qui a le désavantage d'être dynamique au cours du cyclage, se forme au niveau de l'électrode négative à cause de la dégradation électrochimique du solvant. En effet lors de la charge de la batterie, le potentiel de l'électrode négative est inférieur au potentiel de réduction des carbonates utilisés comme solvant support de l'électrolyte. Cette couche solide, en surface de l'électrode, inhibe le passage du solvant jusqu'à la surface de l'électrode mais permet le passage des cations  $\text{Li}^+$  [6].

L'étude développée dans ce chapitre se base sur ce concept de couche protectrice avec l'objectif de former artificiellement une couche bloquant l'accès des molécules d'eau à la surface d'une électrode de carbone tout en permettant le passage des cations ( $\text{Li}^+$ ) de l'électrolyte. La formation d'une couche protectrice à la surface des électrodes pourrait être un moyen de développer des systèmes de batteries à flux circulants aqueuses à plus grandes densités d'énergie, en permettant notamment l'utilisation de couples rédox développant de plus grandes différences de potentiel entre l'électrolyte positif et négatif.

Pour procéder à ce type de modification, dans le but de former une « SEI » artificielle, des électrodes de carbone activé ont été modifiées par réduction de cations diazoniums. Dans une première étude, le greffage de cations diazoniums portant des groupements hydrophobes ( $\text{CF}_3$ ) est réalisé. Dans une seconde étude, plus originale pour une application dans le domaine de l'énergie, la modification fait intervenir un monomère vinylique et le protocole développé se base sur la technique Graftfast® [7, 8] inventée au CEA Saclay. Brièvement, ce procédé utilise la chimie du diazonium en présence d'un monomère vinylique ce qui permet la formation d'une couche polymère dense/épaisse à la surface du substrat modifié. Dans notre étude, une amine, la 4-(trifluorométhyle)aniline est utilisée comme précurseur pour la formation du cation diazonium. La réduction chimique du cation diazonium va induire la formation de radicaux. Ces radicaux pourront amorcer la polymérisation radicalaire du monomère vinylique (le N-((trifluorométhyle)sulfonyl)-4-vinylbenzenesulfonimide). L'amine et le monomère utilisés possèdent des groupements  $\text{CF}_3$  hydrophobes. Ces groupements doivent bloquer le passage des molécules d'eau vers la surface de l'électrode. De plus, le monomère vinylique est négativement chargé ce qui devrait permettre la conduction des cations  $\text{Li}^+$  au sein de la couche. La maîtrise des procédés de greffage et la vérification de nos deux hypothèses (l'eau est bloquée mais les cations passent) constitue un défi très ambitieux.

## 3.1 Partie expérimentale

### 3.1.1 Electroréduction de cations diazonium par voltamétrie cyclique

#### 3.1.1.1 Synthèse de la ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide

Le sulfanilate de sodium dihydraté, le chlorure de thionyle en qualité de réactif, le trifluoromethanesulfonamide pur à 95%, le carbonate de sodium anhydre et le méthanol ( $\text{MeOH}$ ) anhydre et pur à 99,8% sont achetés chez Sigma Aldrich. L'acétonitrile anhydre ( $\text{ACN}$ ) est acheté chez Acros Organics.

Le sulfanilate de sodium est dissout dans du méthanol, le mélange est placé sur un bain de glace. Le chlorure de thionyle est ajouté avec précaution. La solution est laissée sous agitation pendant 24 heures. Cette solution est filtrée puis lavée avec du méthanol. Le filtrat obtenu est séché à l'évaporateur rotatif. Dans une seconde étape, le ((trifluorométhyle)sulfonyl)amide est dissout dans l'acétonitrile anhydre. Du carbonate de sodium est ajouté à la solution. Le produit obtenu dans l'étape précédente est ajouté au mélange et la solution est chauffée à 90 °C pendant 24 h à l'aide d'un montage à reflux. Le procédé est explicité à la figure 1.

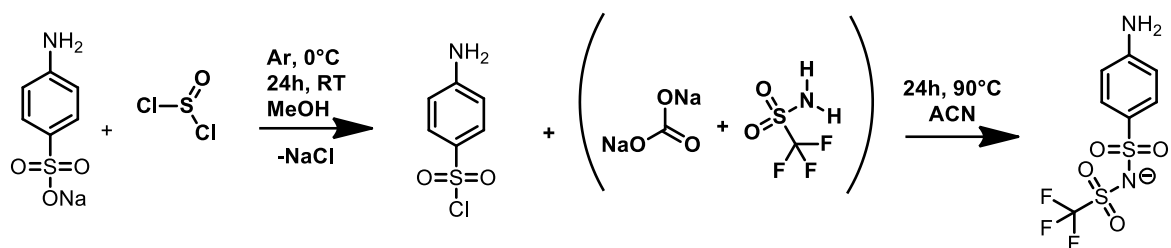


Figure 1 : Procédé de synthèse de la ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide.

### 3.1.1.2 Protocole de lavage des électrodes de carbone vitreux

L'acétonitrile anhydre utilisé a été acheté chez Acros Organics. Pour toutes manipulations, de l'eau ultra pure est utilisée ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Le polissage des électrodes est réalisé avec de la poudre d'alumine dont le diamètre moyen des particules est de  $0,05 \mu\text{m}$  sur un tissu de polissage (Presi). La solution d'acide sulfurique est préparée à partir d'une solution concentrée à 97 % massique de la marque Honeywell.

Avant modification, les électrodes suivent un protocole de lavage pour toujours retrouver l'électrode dans son état de surface initial et s'assurer de travailler de manière la plus reproductible possible. Pour cela, l'électrode de carbone vitreux est plongée dans une solution d'acétonitrile puis est placée aux ultrasons pendant 10 minutes. L'électrode est rincée abondamment à l'eau ultra pure. L'électrode est polie manuellement sur un tissu de polissage avec de la poudre d'alumine. L'électrode est ensuite placée dans de l'eau ultra pure aux ultrasons pendant 10 minutes. En parallèle, une solution d'acide sulfurique à 0,5 M est dégazée sous azote en vue du lavage électrochimique de l'électrode. Après 15 min de dégazage de la solution, l'électrode est immergée puis cyclée par voltamétrie cyclique pendant 50 cycles à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  entre -1 et 1,45 V vs. Ag/AgCl. L'électrode est ensuite abondamment rincée à l'eau ultrapure et peut ensuite être modifiée.

### 3.1.1.3 Modification des électrodes de carbone vitreux par électroréduction

La 4-(trifluorométhyle)aniline pure à 99% et le tert-butyl nitrite pur à 90 % sont achetés chez Sigma Aldrich. Le tétrafluoroborate de tétraéthyl d'ammonium est acheté chez Acros Organics pur à 99 %.

Les électrodes de carbone vitreux sont modifiées par voie électrochimique. La modification a lieu en milieu acétonitrile avec une concentration de 0,1 M en tétrafluoroborate de tétraéthyle d'ammonium. Un volume de 15 mL d'acétonitrile est versé et une électrode d'argent est

placée dans un pilulier comme électrode de référence. Une feuille de platine est utilisée comme contre électrode. Dans un premier temps, 2 mM de l'amine utilisée 4-(trifluorométhyle)aniline ou ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide sont solubilisés sous agitation. 6 mM de tert-butyl nitrite sont ajoutés au mélange. La solution est laissée sous agitation pendant 1 minute. L'agitation est arrêtée et l'électrode de carbone vitreux est immergée. La voltamétrie cyclique (10 cycles avec  $v_{\text{scan}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) est effectuée puis l'électrode est immédiatement retirée de la solution dès l'expérience de voltamétrie cyclique terminée. L'électrode modifiée est ensuite plongée dans un nouveau pilulier d'acétonitrile et est placée aux ultrasons pendant 5 minutes pour retirer des espèces qui seraient faiblement liées. Finalement, l'électrode est immergée dans de l'eau ultra pure aux ultrasons pendant 5 minutes supplémentaires. Un schéma du mécanisme de greffage est présenté dans le chapitre 1 (page 31).

### ***3.1.2 Modification des électrodes de carbone activé***

#### ***3.1.2.1 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire***

Pour la modification par polymérisation radicalaire en surface, des électrodes de Black Pearls 2000 sont modifiées. Ces électrodes ont été formulées et mises en forme de la même manière qu'expliquée dans le chapitre 2 (page 57). En résumé, les électrodes sont constituées de 75 % en masse de Black Pearls 2000, 15 % en masse d'acétylène black et 10 % en masse de liant PTFE. Dans une expérience classique, 8 électrodes en forme de disque de 6 mm de diamètre sont découpées à l'emporte pièce et pesées. La masse totale est d'environ 15 mg soit environ 1,8 mg par électrode. Ces électrodes sont immergées dans un volume de 27,8 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,01 M. La solution est agitée 10 minutes pour imprégner les électrodes. Une masse  $m = 20,2 \text{ mg}$  de 4-(trifluorométhyle)aniline est ajoutée. Après dissolution, une masse  $m = 0,5888 \text{ g}$  de N-((trifluorométhyle)sulfonyl)-4-vinylbenzenesulfonimide est introduite. Le nitrite de sodium est incorporé avec une masse  $m = 25,9 \text{ mg}$  puis, une masse  $m = 2,2 \text{ mg}$  de l'agent réducteur (acide ascorbique) est ajoutée. Le protocole de modification est résumé figure 2.

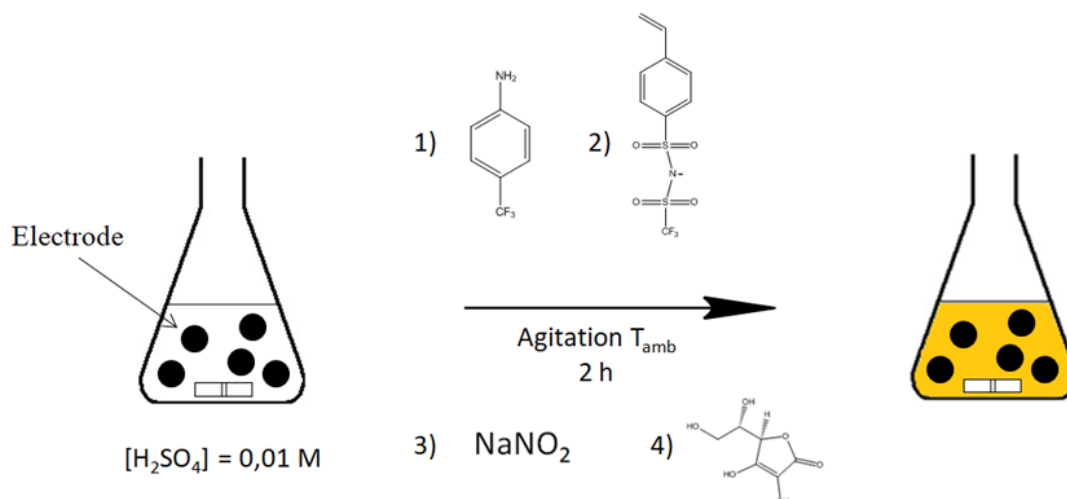


Figure 2 : Schéma du protocole de modification des électrodes par polymérisation en surface.

Le mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures. La solution devient jaune et épaissit. Les électrodes sont lavées avec un dispositif de filtration. Les lavages sont réalisés avec de l'eau et du méthanol. 3 lavages sont réalisés avec chaque solvant et les solvants utilisés sont alternés. Un volume de 100 mL est utilisé pour chaque lavage. Une membrane en PVDF avec un diamètre de pore de 0,22  $\mu$ m est utilisée. Les électrodes sont séchées une nuit à l'étuve à 80 °C. Elles sont ensuite placées sous vide à 60 °C pour une nuit supplémentaire à l'aide d'une rampe à vide avant caractérisations électrochimiques.

### 3.1.2.2 Modification des électrodes témoins par réduction chimique d'un cation diazonium

Le procédé de modification pour les électrodes témoins est similaire à celui des électrodes modifiées par polymérisation radicalaire en surface. La différence vient de l'absence du monomère vinylique. Cette modification correspond donc à une modification par réduction chimique d'un cation diazonium. Dans ce cas, après modification la solution reste incolore. Le procédé de lavage des électrodes est le même que décrit plus haut.

### 3.1.3 Préparation des électrolytes

Le sel de bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (que l'on nommera LiTFSI) utilisé est acheté chez Alfa Aesar.

Cette étude a été réalisée avec des électrolytes de type « eau dans le sel » plus connu sous le nom anglais de « water-in-salt » (WIS). Ces électrolytes aqueux sont caractérisés par de très

grandes concentrations en sel où les solutions préparées contiennent à la fois une masse et un volume de sel supérieur à celui de l'eau [9]. Pour ce type d'électrolyte, la concentration est exprimée par une molalité de la solution notée  $m$ . Une molalité est une concentration par kg de solvant. Pour exemple, une concentration de 20  $m$  correspond à 20 moles de sel dissout dans 1 kg de solvant. Dans le cas de l'eau, la densité étant de 1, la molalité correspondra donc à 20 moles de sel pour 1 litre d'eau. Cette différence par rapport à la molarité utilisée classiquement permet de simplifier la préparation de ces électrolytes où les concentrations en sels sont proches de la saturation.

Le sel de LiTFSI utilisé dans l'étude est conservé dans une étuve à 90°C. Lors de la préparation de l'électrolyte, une masse d'eau est pesée, puis le sel est pesé et ajouté et la dissolution se fait par simple agitation.

### ***3.1.4 Mesures électrochimiques***

Les caractérisations électrochimiques et les modifications des électrodes de carbone vitreux effectuées par réduction électrochimique ont été effectuées avec un potentiostat VMP-3 de la marque Biologic.

#### ***3.1.4.1 Electrodes de carbone vitreux***

Les électrodes de carbone vitreux sont étudiées dans une configuration à trois électrodes. L'électrode de carbone vitreux est utilisée comme électrode de travail, une référence Ag/AgCl, 3 M NaCl est utilisée ainsi qu'une contre électrode en platine. L'électrode de carbone vitreux est inclinée pour éviter la saturation en dihydrogène en surface de l'électrode lors de la réduction de l'eau. Avant mesures électrochimiques, l'électrolyte est dégazé avec du diazote pendant au moins 15 minutes. Les électrodes sont ensuite étudiées par voltamétrie à balayage linéaire en réduction pour observer l'impact des modifications sur la réduction électrochimique de l'eau. Une vitesse de balayage de 1 mV s<sup>-1</sup> est appliquée.

#### ***3.1.4.2 Electrodes de carbone activé***

Les électrodes de carbone activé (Black Pearls) sont étudiées dans une configuration à 3 électrodes en cellule Swagelok. Des pistons en acier inoxydable sont utilisés comme collecteur de courant. Le collecteur de courant du côté de l'électrode de travail est recouvert d'une feuille d'aluminium. L'aluminium est donc le collecteur de courant utilisé du côté de l'électrode de travail, le piston en acier inoxydable servant simplement de support. Les

électrodes de travail sont faites à partir de Black Pearls vierge ou modifié. La contre électrode, en Black Pearls également, est surdimensionnée par rapport à l'électrode de travail pour développer une capacité supérieure à celle-ci et s'assurer qu'elle ne soit pas limitante pour l'expérience. Une électrode Ag/AgCl est utilisée comme référence. Pour séparer les électrodes, deux séparateurs poreux Whatmann sont utilisés.

Avant toutes mesures électrochimiques les électrodes et séparateurs sont tirés sous vide à 60 °C à l'aide d'une rampe à vide pendant une nuit. Les électrodes et séparateurs sont ensuite imbibés de l'électrolyte pendant 15 minutes pour assurer une bonne imprégnation. L'électrolyte utilisé a préalablement été dégazé sous diazote pendant 15 minutes. Après 15 minutes, la cellule Swagelok est montée et une quantité d'électrolyte est ajoutée pour que l'électrode de référence trempe dans la solution.

Le montage est ensuite étudié électrochimiquement, par spectroscopie d'impédance, par voltamétrie cyclique, par mesures galvanostatiques et par voltamétrie à balayage linéaire. Les mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées au potentiel de circuit ouvert pour des fréquences comprises entre 100 mHz et 200 kHz avec une amplitude de potentiel de 10 mV. Les mesures de voltamétrie cyclique sont réalisées à une vitesse de balayage de 5 mV s<sup>-1</sup> sur une plage de potentiel où l'électrode et l'électrolyte sont stables entre -0,6 et 0,3 V vs. Ag/AgCl. Les mesures galvanostatiques sont faites en appliquant une densité de courant de 0,1 A g<sup>-1</sup> de matière active. La voltamétrie à balayage linéaire est effectuée à une vitesse de balayage de 1 mV s<sup>-1</sup>.

## **3.2 Résultats**

### ***3.2.1 Electro-réduction d'un cation diazonium par voltamétrie cyclique***

#### ***3.2.1.1 Modification d'électrodes de carbone vitreux par électroréduction***



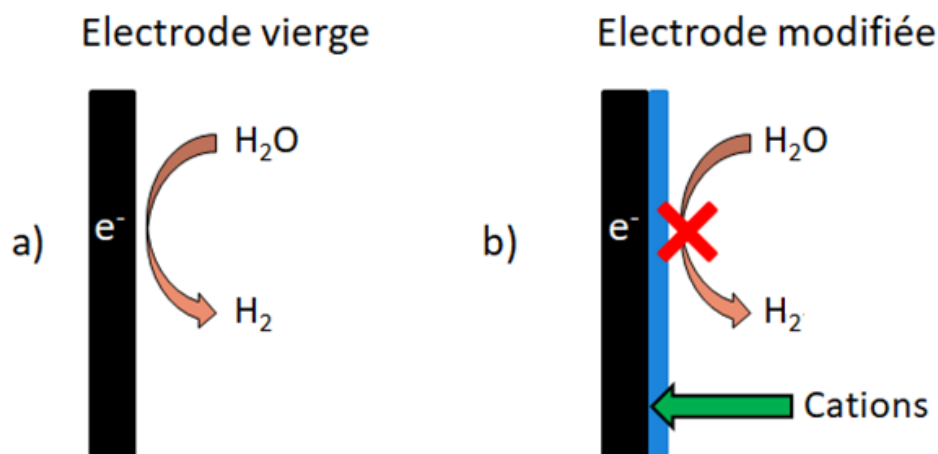


Figure 3 : Objectif schématisé de la modification. a) réduction électrochimique d'une molécule d'eau sur une électrode vierge. b) Impact de la couche greffée en surface empêchant le passage des molécules d'eau et donc leur réduction électrochimique tout en permettant le passage des cations de l'électrolyte.

En s'inspirant des phénomènes observés dans les batteries Li-ion, et notamment de la couche protectrice (SEI pour Solide Electrolyte Interphase) qui se forme en surface des électrodes et qui permet le fonctionnement de celles-ci, l'objectif de l'étude est de modifier la surface de matériaux carbonés pour des utilisations dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Cette modification de surface est réalisée avec des molécules hydrophobes pour limiter au maximum (idéalement, totalement) la réduction électrochimique de l'eau. Cette couche hydrophobe doit par ailleurs présenter des propriétés de conductivité cationique pour permettre le passage des cations de l'électrolyte (figure 3). Dans le cas contraire le système serait totalement isolant et les carbones modifiés ne pourraient plus être utilisés comme électrode.

L'anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide plus communément appelé TFSI<sup>-</sup> a beaucoup été étudié dans le domaine des électrolytes « water-in-salt » et des liquides ioniques [10-12]. L'anion TFSI<sup>-</sup> contient des groupements CF<sub>3</sub> hydrophobes ainsi qu'une charge négative qui pourrait permettre la conduction des cations de l'électrolyte au sein de la couche greffée. Les électrolytes WIS permettent d'étendre la fenêtre de potentiel des électrolytes aqueux. Des études ont tenté de comprendre les phénomènes responsables de cette augmentation de la fenêtre de potentiel [9, 10, 13]. Une des explications est une dégradation de l'anion TFSI<sup>-</sup> formant un dépôt hydrophobe au niveau de l'électrode négative [11]. Les propriétés de l'anion TFSI<sup>-</sup> couplées aux études réalisées dans le domaine des WIS avec LiTFSI ont motivé l'utilisation, dans cette étude de dérivés contenant des groupements fonctionnels proches.

Une électrode de carbone vitreux a été modifiée avec une molécule synthétisée au laboratoire. La ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide (figure 4). Cette molécule contient une fonction amine qui permettra son greffage ainsi qu'un groupement chimique proche de l'anion TFSI<sup>-</sup>. Pour modifier l'électrode de carbone vitreux, l'amine est dissoute en milieu acétonitrile et une réaction de nitrosylation a lieu entre la fonction amine et le tert-butyl nitrite entraînant la formation du cation diazonium. Ce cation est réduit électrochimiquement. Un dégagement de diazote a lieu conjointement à la formation d'un radical. Ce radical formé à proximité de la surface de l'électrode viendra ensuite réagir avec la surface de l'électrode permettant le greffage de la molécule. Les mécanismes réactionnels ont déjà été étudiés et de plus amples informations peuvent être trouvées dans la littérature [14, 15].

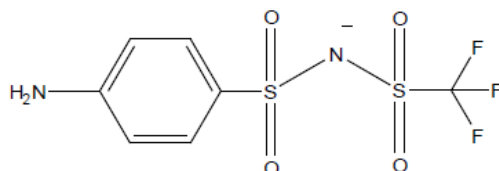


Figure 4 : Molécule de ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide.

Pour greffer la molécule, une réduction électrochimique du cation diazonium est réalisée par voltamétrie cyclique (figure 5).

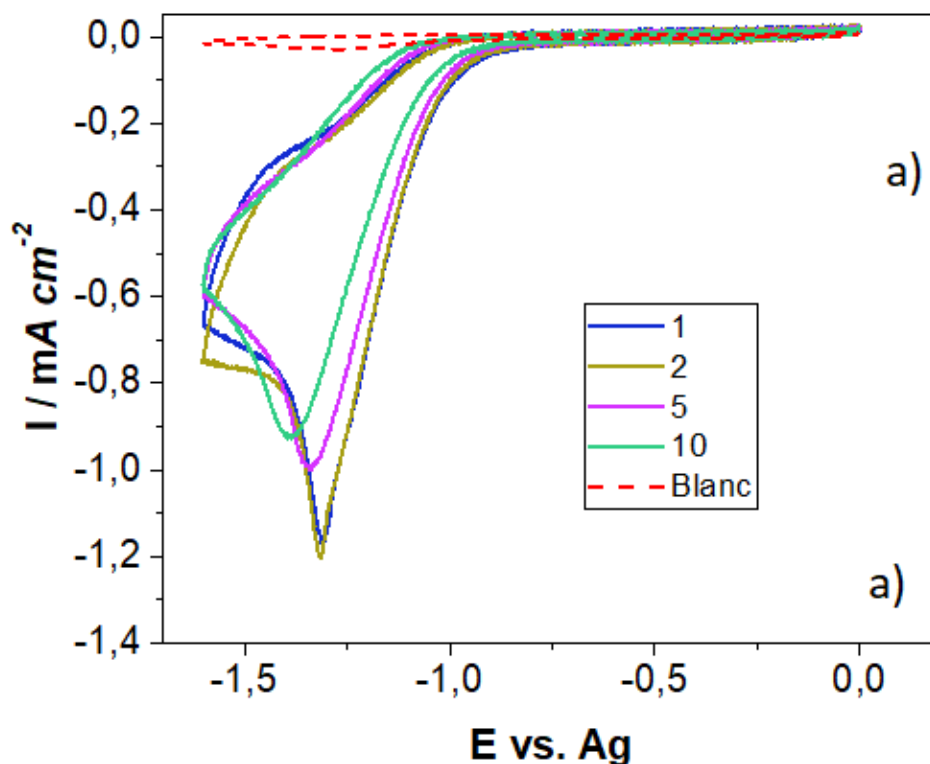


Figure 5 : Electro-réduction du cation diazonium obtenu à partir de la ((4-aniline)sulfonyl)((trifluorométhyle)sulfonyl)imide par voltamétrie cyclique.  $v_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$  pendant 10 cycles.

La voltamétrie cyclique de la réduction électrochimique du cation diazonium est montrée figure 5. La réduction débute au potentiel de circuit ouvert, c'est à dire le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et celle de référence lorsque qu'aucun courant électrique ne circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le potentiel de l'électrode de travail diminue jusqu'à -1,6 V vs. Ag. Il augmente par la suite jusqu'au potentiel de départ et diminue à nouveau pendant 10 cycles. Un pic de réduction caractéristique de la réduction électrochimique du cation diazonium est observé entre -1,1 et -1,6 V vs. Ag [16-18]. Ce pic est observé du premier cycle (représenté en noir) jusqu'au dixième cycle (représenté en rouge). La densité de courant associé à ce pic est relativement constante avec une légère augmentation au cours du cyclage.

Lors de la modification de surface d'électrode par électroréduction de cation diazonium, il est habituel d'observer une diminution de la densité de courant du pic de réduction au cours des cycles du fait de la passivation de l'électrode induite par le greffage [19, 20]. Ici, la réduction électrochimique du cation diazonium est bien observée, mais le courant de réduction ne diminue pas au cours du cyclage. L'électrode ne se passive donc pas ce qui emmène à la

conclusion que le greffage ne semble pas opérer. L'absence de greffage pourrait s'expliquer par le fait que l'amine utilisée est chargée négativement. La diminution du potentiel de l'électrode de travail induit l'accumulation d'électrons à l'interface électrode électrolyte. La charge positive du cation diazonium permet à priori l'approche de la molécule vers l'électrode et en effet la réduction électrochimique du cation diazonium est observée. Cependant après réduction, les répulsions de charges entre la surface de l'électrode chargée négativement et la molécule elle aussi négativement chargée, semblent empêcher le greffage expliquant ainsi que l'électrode ne se passive pas au cours des cycles.

La modification par électroréduction d'une autre molécule hydrophobe, la 4-(trifluorométhyle)aniline a été réalisée (figure 6 et 7).

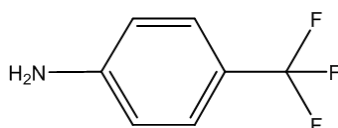


Figure 6 : Molécule de 4-(trifluorométhyle)aniline.

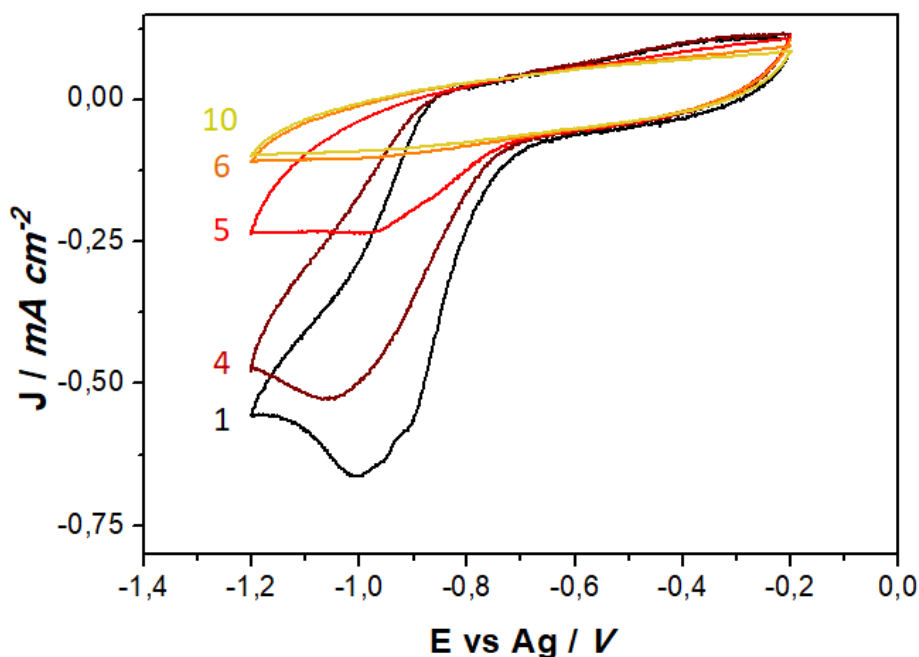


Figure 7 : Electro-réduction du cation diazonium formé à partir de la 4-(trifluorométhyle)aniline par électroréduction en voltamétrie cyclique. Le greffage est effectué sur 10 cycles avec  $v_{scan} = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Les voltamogrammes correspondant au greffage par électroréduction du cation diazonium formé à partir de la 4-(trifluorométhyle)aniline sont présentés à la figure 7. Un pic de réduction du cation diazonium apparaît entre -0,7 et -1,2 V vs. Ag. Ce pic diminue au cours du cyclage jusqu'à disparaître après 6 cycles. Cette diminution de l'intensité du pic de réduction peut être attribuée à la passivation de l'électrode.

Il est à noter que le potentiel de réduction des cations diazoniums étudiés semble très bas par rapport à ce qui est communément observé dans la littérature [19]. Pour cette raison, il est difficile d'affirmer que la réduction électrochimique observée correspond nécessairement à la réduction électrochimique de cation diazonium. Malgré tout, la figure 5 montre bien l'absence de ce pic pour le carbone vitreux non modifiée et avant ajout des réactifs permettant la formation du cation diazonium.

#### ***3.2.1.2 Etude de l'impact de la modification sur la réaction de réduction électrochimique de l'eau***

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans un électrolyte « water-in-salt » à une concentration de 20 m en LiTFSI. Les électrodes modifiées sont comparées à une électrode de carbone vitreux vierge. L'étude de la réduction électrochimique de l'eau en surface de ces électrodes est faite dans une configuration à trois électrodes par voltamétrie à balayage linéaire avec une vitesse de balayage de 1 mV s<sup>-1</sup>. Utiliser une vitesse de balayage limitée permet de rapprocher les conditions de mesure de celle d'un régime stationnaire (ce qui n'est pas strictement le cas ici) et d'obtenir des mesures de potentiels non impactés par la cinétique et donc des mesures plus proches, de ce qu'on appelle par abus de langage, les conditions thermodynamiques. En fait, travailler à très faible vitesse de balayage revient à imposer au système des perturbations très faibles et à le laisser relaxer facilement, d'où l'analogie avec la notion de systèmes stationnaires. Par exemple, dans la littérature, l'étude de la corrosion de matériaux est souvent réalisée à des vitesses très faibles qui peuvent atteindre 0,1 mV s<sup>-1</sup> [21, 22]. Le choix d'une vitesse de 1 mV s<sup>-1</sup> est arbitraire et résulte d'un compromis entre la durée des mesures et la fiabilité de l'expérience.

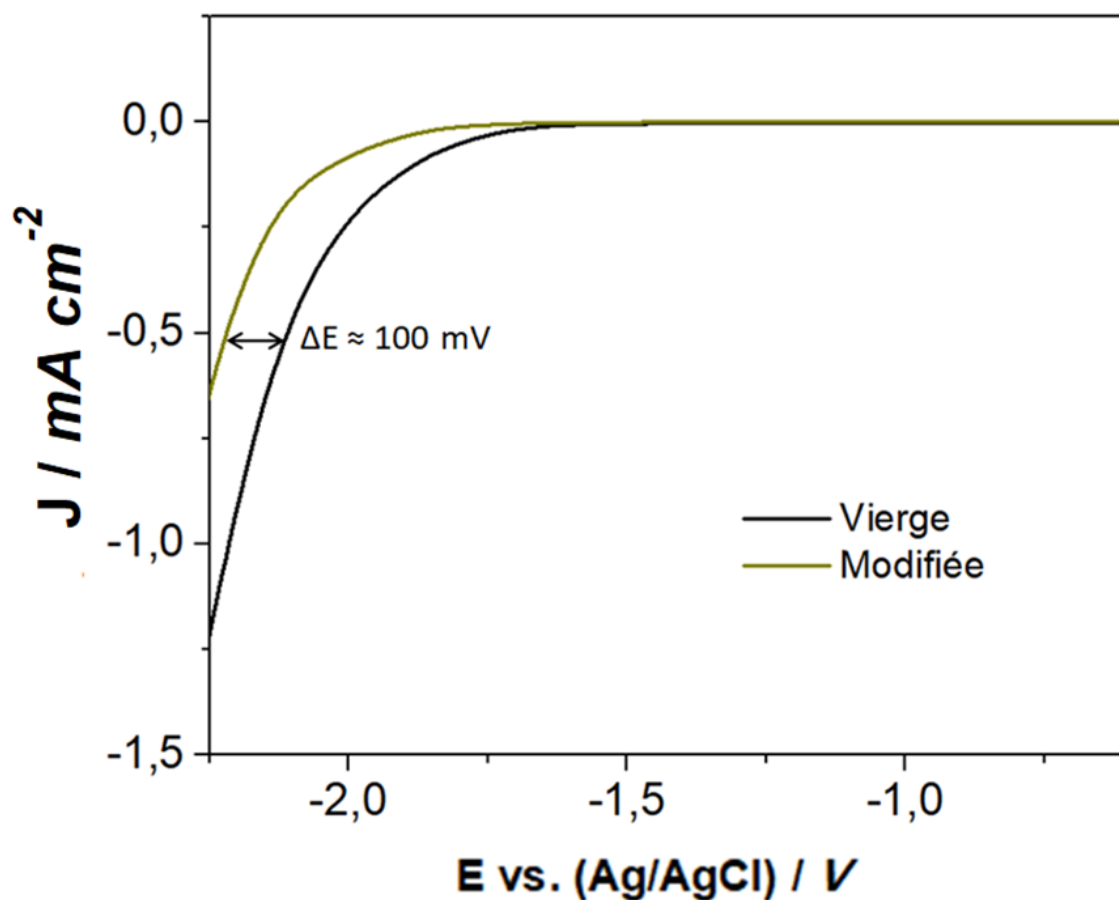


Figure 8 : Réduction électrochimique de l'eau par voltamétrie à balayage linéaire des électrodes modifiées avec la 4-(trifluorométhyle)aniline en kaki et de l'électrode vierge en trait noir.  $V_{scan} = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{LiTFSI} = 20 \text{ m}$ .

L'impact de la modification sur la réduction de l'eau a été étudiée dans un électrolyte  $\text{LiTFSI} = 20 \text{ m}$  (figure 8). L'expérience débute au potentiel de circuit ouvert du dispositif. Le potentiel de l'électrode de travail diminue et une réponse en courant est observée. La densité de courant constante observée jusqu'à un potentiel d'environ  $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  est caractéristique de la composante capacitive des électrodes de carbone vitreux. La densité de courant augmente ensuite jusqu'à la fin de l'expérience à  $-2,3 \text{ V}$ . Cette augmentation de la densité de courant est due à la dégradation de l'électrolyte. Lorsque la pente de la densité de courant par unité de potentiel est la plus forte, il est habituel de parler de mur de solvant. Ce mur de solvant est caractéristique de la dégradation électrochimique des molécules de solvant. Dans notre cas il s'agit de l'électroréduction des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte. Si on analyse la dégradation du solvant, une différence de potentiel entre l'électrode vierge et modifiée peut être notée. Elle est de plus de  $100 \text{ mV}$  et démontre l'impact de l'ajout des

fonctions hydrophobes en surface de l'électrode sur le potentiel de réduction électrochimique de l'eau dans le système étudié.

### 3.2.2 Modification des électrodes par réduction chimique d'un cation diazonium et polymérisation radicalaire.

Une réaction de polymérisation en surface de l'électrode peut induire la formation d'une couche plus épaisse et permettre potentiellement une meilleure protection de l'électrode. Pour réaliser une telle réaction, le protocole développé s'inspire d'une méthode étudiée au CEA Saclay et brevetée sous le nom de « Graftfast® ». Le principe général de la modification est montré à la figure 9.

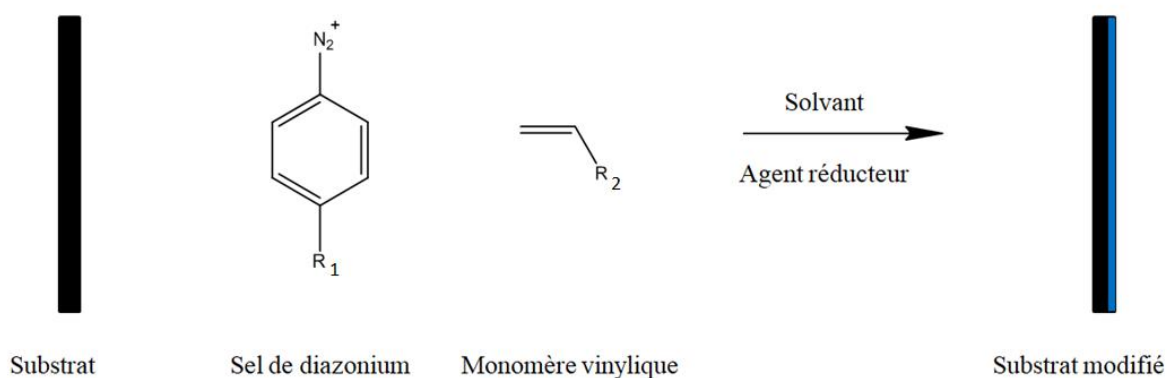


Figure 9 : Principe de la réaction de polymérisation en surface de type « Graftfast® ».

Pour réaliser la modification, le choix de la 4-(trifluorométhyle)aniline a été fait comme amine précurseur de la réaction de nitrosylation pour la formation du cation diazonium. Le monomère utilisé est le N-((trifluorométhyle)sulfonyl)-4-vinylbenzenesulfonimide. L'amine utilisée possède des fonctions  $\text{CF}_3$  hydrophobe dont l'impact sur la réduction électrochimique de l'eau a été démontré précédemment. Le monomère vinylique contient un groupement chimique chargé négativement dont la structure est proche de l'anion  $\text{TFSI}^-$ . L'objectif est de former une couche hydrophobe anionique qui permettrait la conduction des cations de l'électrolyte. Une représentation schématique de la modification est donnée à la figure 10.

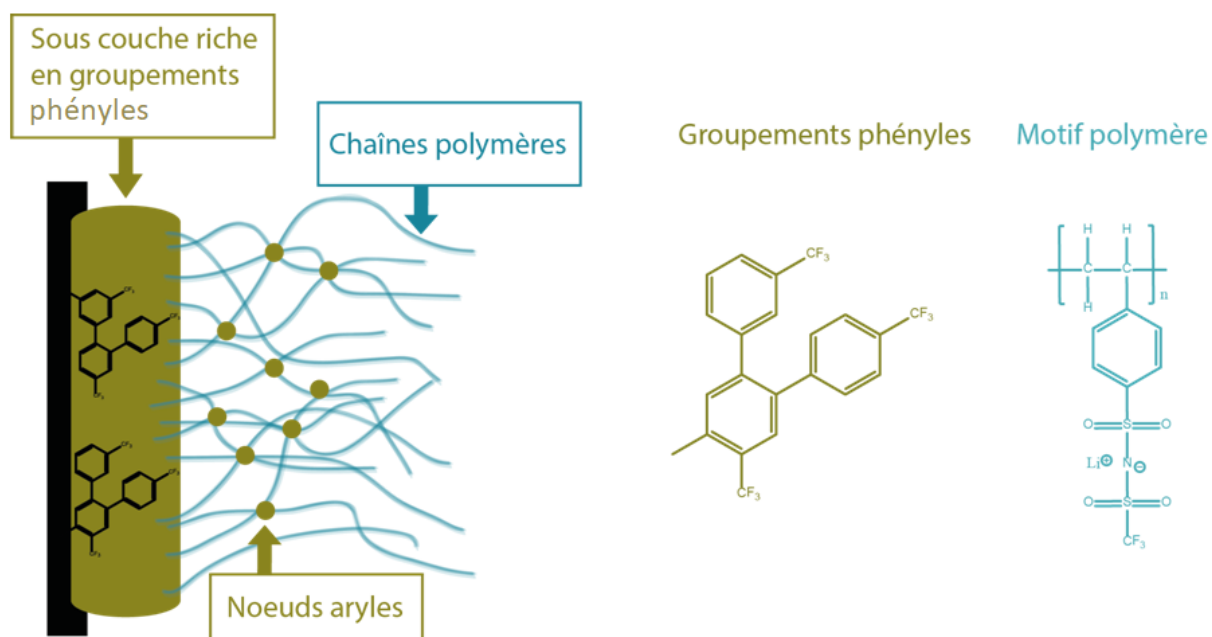


Figure 10 : Représentation schématique de la couche formée.

La première étape de la modification est la formation du cation diazonium à partir de l'amine. Une réaction de nitrosylation entre l'amine et le nitrite de sodium permet la formation du cation diazonium en milieu  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ M}$ . Par la suite l'agent réducteur (acide ascorbique) va réduire le cation diazonium entraînant la formation d'un radical. Ce radical peut réagir avec la fonction vinylique du monomère entraînant ainsi l'amorçage de la polymérisation radicalaire. Le principe de la polymérisation radicalaire est expliqué à la figure 11.

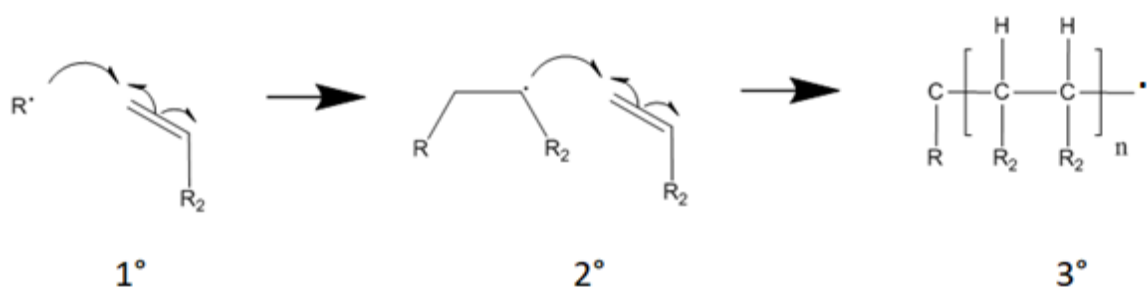


Figure 11 : Principe d'une polymérisation radicalaire à partir d'un monomère vinylique.

Dans une première étape, les radicaux formés par réduction des cations diazonium peuvent réagir avec la liaison vinylique du monomère. Cette réaction entraîne la formation d'une liaison entre le radical et le monomère vinylique et la propagation d'un radical sur le second



carbone constituant la liaison vinylique. Il s'agit de l'étape d'amorçage. Le nouveau radical formé peut à son tour réagir avec une autre molécule de monomère et engendrer la formation d'une liaison entre les deux monomères ainsi que la propagation du radical. Cette seconde étape est appelée propagation. À la suite de cette propagation, un polymère est formé avec un degré de polymérisation correspondant au nombre de motifs monomères ayant réagi. L'étape de terminaison n'est pas explicitée ici puisqu'un certain nombre de scénarios peuvent mener à la terminaison. Globalement, la terminaison de la polymérisation radicalaire aura lieu lorsque deux radicaux se rencontrent et réagissent entre eux formant ainsi une liaison et mettant fin à la propagation de radicaux. La terminaison peut avoir lieu par la réaction de deux chaînes polymères entre elles, la réaction d'une chaîne polymère avec un radical formé par réduction du cation diazonium ou encore par réaction avec la surface du substrat. La réaction de ces radicaux avec la surface du substrat va donc entraîner la modification de celui-ci.

### ***3.2.2.1 Modification d'électrodes de carbone activé***

Le procédé Graftfast® a été adapté pour modifier des carbones activés à grandes surfaces spécifiques. Un ratio adapté entre l'amine utilisée pour former le cation diazonium et la quantité de carbone activé a été déterminé à partir d'études menées par le groupe du professeur Bélanger [23]. Les autres concentrations (celles de l'acide ascorbique, du nitrite de sodium, de l'acide sulfurique et du monomère vinylique) ont été déterminées à partir d'études réalisées par le CEA sur l'utilisation du procédé Graftfast® [7].

### ***3.2.2.2 Caractérisations physico-chimiques des électrodes modifiées***

Les électrodes vierges et modifiées ont été caractérisées par différentes techniques. Pour simplifier les légendes, dans la suite du document, les électrodes témoins sont nommées « CF<sub>3</sub> » et les électrodes modifiées par polymérisation en surface « TFSI ». Les pourcentages atomiques de différents éléments présents dans la couche greffée ont été mesurés par EDX et par XPS, les résultats sont résumés dans les diagrammes présentés à la figure 12.

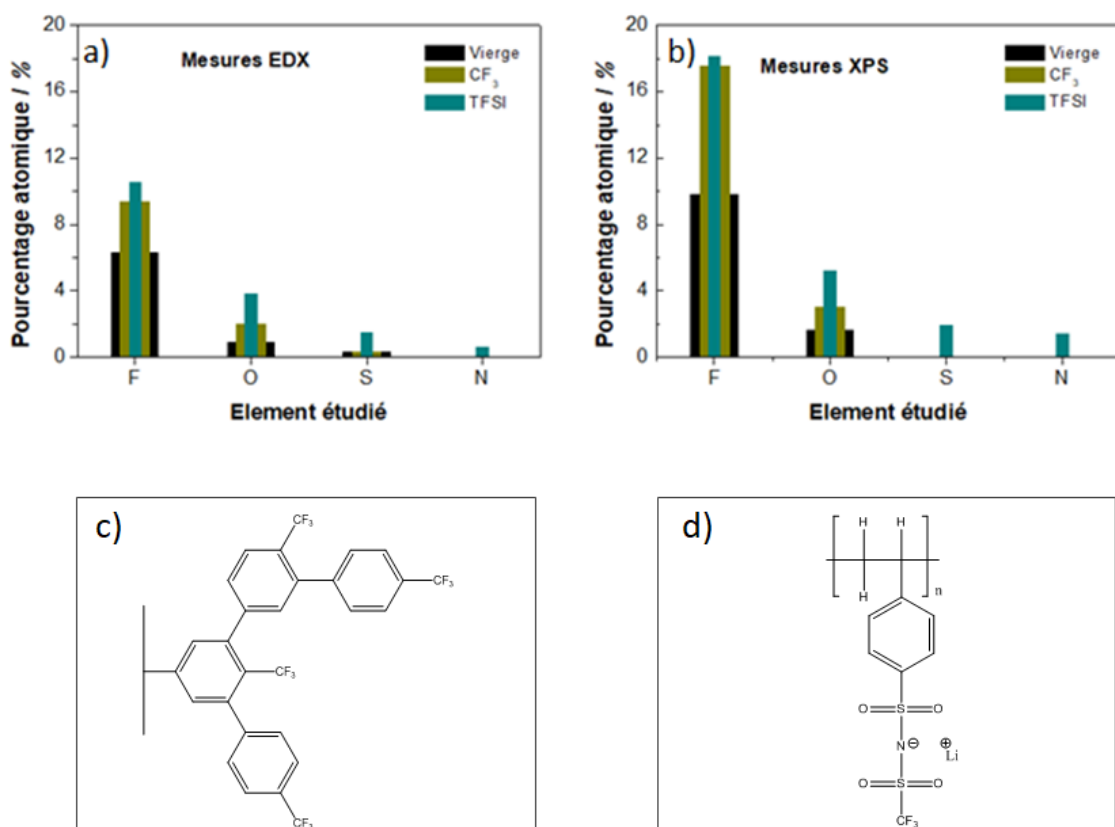


Figure 12 : Comparaison des pourcentages atomiques observés dans les électrodes vierges et modifiées par mesures a) EDX b) XPS. c) Molécules présentes pour les électrodes CF<sub>3</sub> et TFSI en surface de l'électrode. d) Groupement polymère présent pour l'électrode TFSI.

Différents éléments sont présents. Le carbone, le fluor, l'oxygène et le soufre sont observés pour le carbone vierge. Il faut préciser que les électrodes étudiées sont autosupportées et contiennent un liant polymère qui est le PTFE. Cela explique la présence de 6,3 %at de fluor dans l'électrode vierge. Avec les électrodes CF<sub>3</sub> (donc modifiées simplement par réduction chimique de cation diazonium), des augmentations de la quantité de fluor de 6,3 à 9,5 %at et de la quantité d'oxygène de 0,9 à 2 %at sont observables. Pour les électrodes TFSI, une plus grande augmentation des pourcentages atomiques de fluor et d'oxygène sont à noter par rapport aux électrodes CF<sub>3</sub>. Le pourcentage en fluor atteint 10,4 %at et celui de l'oxygène 3,6 %at. De plus le pourcentage atomique de soufre passe de 0,3 %at pour les électrodes vierges et CF<sub>3</sub> à 1,4 %at pour l'électrode TFSI. L'élément azote est observé pour cette même électrode avec 0,5 %at alors qu'il était absent pour les deux autres électrodes. Trois mesures ont été effectuées à différentes positions sur l'électrode pour s'assurer que la surface de l'électrode est homogène. Des mesures de cartographie EDX ont également été réalisées et la mesure pour l'électrode TFSI est donnée figure 13.

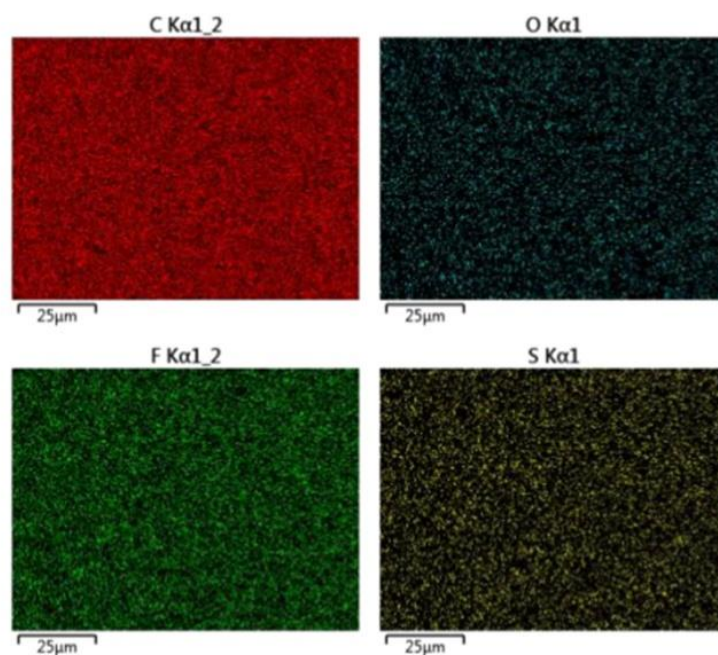


Figure 13 : Cartographie EDX d'une électrode TFSI avec la répartition en atome de carbone, oxygène fluor et soufre.

Ces mesures confirment également la bonne homogénéité de la modification au niveau de la répartition du fluor, du soufre et de l'oxygène. Par mesures XPS (figure 12 b), des pourcentages atomiques plus importants que ceux obtenus par EDX sont observés pour le fluor, l'oxygène le soufre et l'azote pour les différentes électrodes. Cela peut s'expliquer par la différence de profondeur sondée par les deux techniques. L'XPS est une technique d'analyse de surface pouvant sonder la surface d'un matériau jusqu'à une profondeur d'environ 10 nm. L'EDX permet de sonder des profondeurs beaucoup plus importantes, éventuellement à l'échelle du micromètre. Les éléments analysables après modification des électrodes étant présents en surface, il est normal que leurs pourcentages atomiques respectifs soient plus importants dans le cas de l'XPS. Par mesure XPS, une augmentation du fluor de 9,8 %at pour l'électrode vierge à 17,4 %at pour l'électrode  $\text{CF}_3$  est observée. Ce pourcentage atteint 18,1 %at pour l'électrode modifiée par polymérisation en surface. Le pourcentage atomique de l'oxygène est de 1,6 %at pour l'électrode vierge, 2,9 %at pour l'électrode témoin et 5,2 %at pour l'électrode modifiée par polymérisation en surface. Le soufre et l'azote ne sont observés que pour l'électrode TFSI avec respectivement 1,9 et 1,4 %at.

La modification des électrodes témoins entraîne une augmentation du pourcentage atomique du fluor ce qui est cohérent avec la fonction trifluorométhyle présente dans la molécule utilisée (figure 12 c). Le pourcentage atomique en oxygène augmente entre l'électrode vierge

et l'électrode CF<sub>3</sub>. Pour comprendre ce phénomène, une analyse EDX d'une électrode vierge a été comparée à celle d'une électrode ayant suivie le « protocole de modification » mais en l'absence de l'amine et du monomère. L'objectif est ici de déterminer la provenance de cette augmentation de l'oxygène et déterminer si celle-ci est due au procédé de modification ou à une oxydation de la surface dans le milieu réactionnel. L'électrode a donc été placée en milieu [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,01 M en présence de nitrite de sodium et d'acide ascorbique. Sans pouvoir déterminer une origine précise de cette augmentation en oxygène, il semble qu'elle soit due à une oxydation de la surface dans ce milieu puisqu'un pourcentage atomique de 1,7 %at a été déterminé pour l'électrode plongée dans la solution contre 0,9 %at pour l'électrode vierge.

Dans le cas des électrodes TFSI, la présence de soufre et d'azote sont observables. Une augmentation de la quantité de fluor est observable ainsi que de celle d'oxygène. Ces atomes sont présents dans le monomère vinylique utilisé (figure 12 d) et leur présence est cohérente avec la modification du matériau carboné.

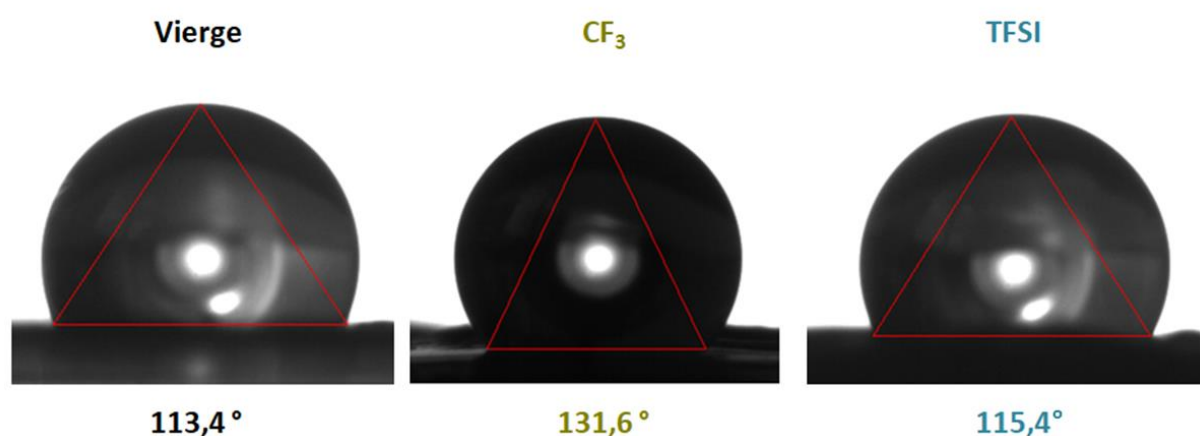


Figure 14 : Mesures d'angles de contact des électrodes vierges et modifiées. Le solvant utilisé est l'eau ultra pure

Les électrodes ont également été caractérisées par mesure d'angle de contact en utilisant de l'eau ultra pure comme solvant (figure 14). Nous pouvons noter une augmentation de l'hydrophobicité pour l'électrode CF<sub>3</sub> avec un angle de contact de 113,4° pour l'électrode vierge et 131,6° pour l'électrode CF<sub>3</sub>. En revanche une hydrophobicité similaire est obtenue pour l'électrode vierge et l'électrode TFSI.

L'augmentation de l'hydrophobicité pour l'électrode CF<sub>3</sub> est attendue du fait de l'ajout de fonction trifluorométhyl, hydrophobe, en surface du matériau carboné. Dans le cas de l'électrode TFSI, cette augmentation est faible. Pourtant, le procédé de modification induit

une forte augmentation de la quantité de fluor en surface du matériau comme l'ont montrée les mesures EDX et XPS. Cette quantité de fluor est même plus grande pour les électrodes TFSI en comparaison des électrodes CF<sub>3</sub>. Les atomes de fluor viennent des fonctions trifluorométhyl de l'amine et du monomère vinylique. Toutefois, le fluor n'est bien sûr pas seul responsable de l'hydrophobie d'une molécule complexe. Le monomère vinylique contient des fonctions sulfone ainsi qu'une charge négative qui sont probablement responsables de cette plus faible hydrophobie par rapport à l'électrode CF<sub>3</sub>.

### ***3.2.2.3 Caractérisations électrochimiques des électrodes modifiées***

Les électrodes modifiées ont été étudiées dans un dispositif à 3 électrodes en cellule Swagelok. L'utilisation d'une cellule Swagelok permet de contrôler les distances entre les électrodes et de limiter la quantité d'électrolyte utilisée. Pour étudier l'impact des modifications sur la réduction électrochimique de l'eau, la contribution du collecteur de courant à celle-ci doit être déterminée. En effet, l'utilisation d'électrodes poreuses implique que les collecteurs de courant puissent être en contact avec l'électrolyte. En milieu aqueux « classique », ils sont bien sûr choisis de façon à être inertes chimiquement vis-à-vis de l'eau mais aussi de façon à être de mauvais catalyseurs pour les réactions étudiées afin de ne pas impacter la mesure. En revanche, lorsque des études visent à augmenter les plages de potentiels et que des électrolytes plus exotiques (comme par exemple les liquides ioniques ou les électrolytes concentrés de types « water-in-salt ») sont utilisés, les problématiques liées au collecteur de courant deviennent importantes [24, 25]. Dans le but d'étudier l'influence du collecteur de courant, de la voltamétrie à balayage linéaire a été réalisée en utilisant comme électrode de travail un collecteur de courant en acier inoxydable ou ce même collecteur recouvert d'une feuille d'aluminium. Les surfaces du collecteur en acier inoxydable et du collecteur recouvert d'aluminium sont identiques. La figure 15 montre les résultats obtenus.

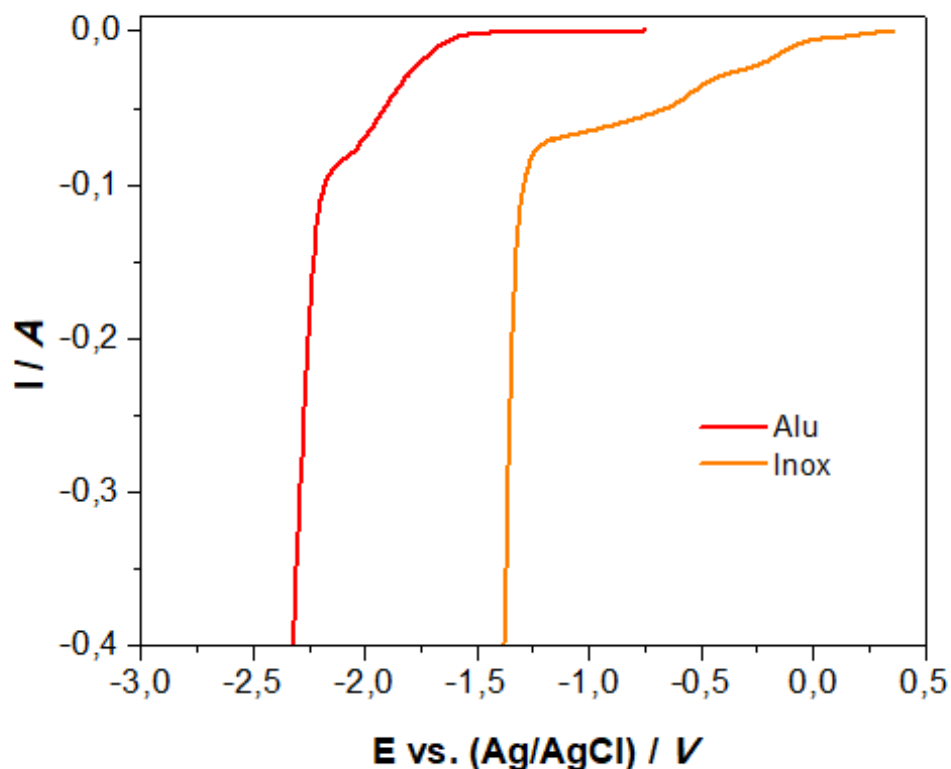


Figure 15 : Voltamétrie à balayage linéaire en cellule swagelok à trois électrodes en utilisant comme électrode de travail le collecteur de courant en acier inoxydable en orange et ce même collecteur recouvert d'aluminium en trait rouge.  $v_{scan} = 1 \text{ mV s}^{-1}$  LiTFSI = 20 m.

Dans le cas du collecteur en acier inoxydable, le potentiel de circuit ouvert est de 0,36 V. Le courant de réduction est relativement constant jusqu'à 0 V puis augmente à mesure que le potentiel diminue jusqu'à -1,25 V. Cette augmentation du courant a déjà été observé dans la littérature avec ce type d'électrolytes [9, 10, 26]. Bouchal *et al.* ont déterminé que cette augmentation du courant de réduction venait de la réduction des molécules d'eau libres (non utilisées pour la solvation du sel) [10]. Ces molécules étant en quantité finies, un pic de réduction peut être observé. A très grande concentration (comme dans notre cas) ce pic devient difficilement discernable et la réduction de l'eau libre se traduit par une augmentation du courant de réduction plus progressive. Une forte augmentation de la densité de courant par unité de potentiel est ensuite observée à partir de -1,25 V correspondant cette fois à la réduction électrochimique des molécules d'eau liées. Cette forte augmentation de la pente correspond au « mur de solvant » évoqué précédemment lors des mesures faites avec les électrodes de carbone vitreux.

Pour le collecteur en aluminium, le potentiel de circuit ouvert est de  $-0,74$  V vs. Ag/AgCl. Le courant reste constant entre  $-0,74$  et  $-1,5$  V. Dans cette partie, la contribution capacitive seule est observée. Une seconde pente du courant de réduction avec la diminution du potentiel est observable entre  $-1,6$  et  $-2$  V vs. Ag/AgCl. Cette pente est attribuée à la réduction des molécules d'eau libre. Une troisième pente beaucoup plus importante est observée à partir de  $-2,1$  V vs. Ag/AgCl et est attribuée à la réduction des molécules d'eau liées. Le mur du solvant apparaît à un potentiel de  $-2,1$  V vs. Ag/AgCl avec le collecteur en aluminium contre  $-1,25$  V vs. Ag/AgCl pour le collecteur en acier inoxydable. Pour limiter l'impact du collecteur de courant sur les mesures électrochimiques, le collecteur en aluminium, permettant une surtension plus importante vis-à-vis de la réduction électrochimique de l'eau dans un électrolyte LiTFSI = 20 m a donc été choisie.

Les électrodes modifiées (TFSI et  $\text{CF}_3$ ) ont été étudiées par différentes techniques électrochimiques. Malheureusement, les résultats obtenus avec les électrodes  $\text{CF}_3$  étaient non reproductibles. Leur comportement électrochimique était très variable d'une électrode à l'autre comme l'illustre la figure 16 qui témoigne du caractère aléatoire des comportements obtenus sur une quinzaine d'électrodes. Pour plus de clarté seules deux électrodes sont représentées dans l'exemple.

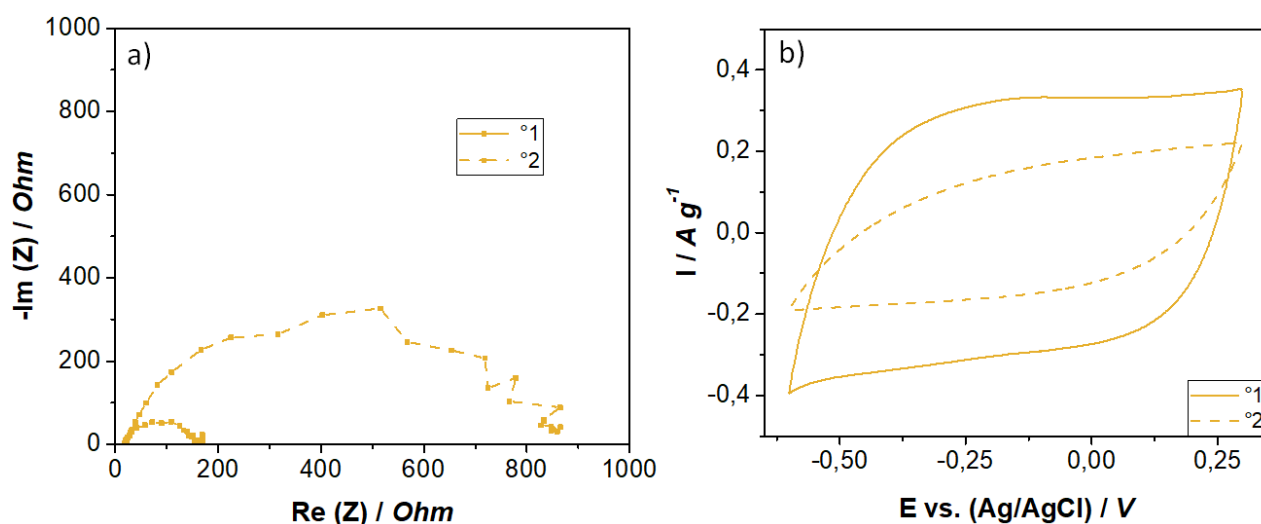


Figure 16 : Mesures électrochimiques des électrodes  $\text{CF}_3$ . a) Diagramme de Nyquist pour deux électrodes  $\text{CF}_3$  ayant suivies le même protocole de modification mesuré au potentiel de circuit ouvert b) Voltamétrie cyclique sur une plage de potentiel où l'électrolyte est stable pour deux électrodes  $\text{CF}_3$  ayant suivies le même protocole de modification.  $v_{\text{scan}} = 5 \text{ mV s}^{-1}$  LiTFSI = 20 m.

Les diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance des électrodes modifiées sont donnés (figure 16 a). Un demi-cercle est observé à haute fréquence dont la taille diffère grandement entre les deux électrodes présentées. Les électrodes de Black Pearls modifiées présentent un comportement capacitif comme le témoigne notamment le voltamogramme (figure 16 b). En l'absence de transfert de charge, l'observation de ce demi-cercle n'est pas attendue. Avec les matériaux capacitifs, ce type de comportement est généralement observé dans des cas où la résistance d'interface entre électrode et collecteur de courant est significative [27]. Le fait d'observer une grande différence entre les demi-cercles pour les deux électrodes modifiées suggère une différence conséquente de cette résistance d'interface entre l'électrode et le collecteur de courant. La résistance d'interface entre l'électrode et le collecteur de courant vient principalement du contact entre le collecteur de courant et la couche polymère en surface de l'électrode de carbone. La variation de la résistance d'interface entre les électrodes °1 et °2 peut s'expliquer par une différence d'épaisseur et/ou de densité de la couche organique formée en surface de l'électrode. Par voltamétrie cyclique (figure 16 b), des différences de comportements électrochimiques sont également observables. Les électrodes capacitives développent dans le cas idéal, une réponse de forme rectangulaire due à une augmentation linéaire de la charge avec le potentiel. Sur la figure 16 b), une déformation de la forme rectangulaire vers une forme ovoïde est observable en particulier pour l'électrode °2. Cette déformation est caractéristique d'une plus grande résistance du dispositif et confirme les différences entre les diagrammes de Nyquist (figure 16 a). La deuxième information extraite des voltamétries cycliques concerne la capacitance des électrodes. Celle-ci est de  $51 \text{ F g}^{-1}$  et  $26 \text{ F g}^{-1}$  pour les électrodes °1 et °2 respectivement. La capacitance étant reliée à la surface active de l'électrode, cette grande différence de capacitance montre que les deux électrodes CF<sub>3</sub> présentent des « surfaces électrochimiques » très différentes. Les différences de comportements électrochimiques observées par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance démontrent une structure de la couche greffée variable pour un même protocole de modification. De fait, les résultats obtenus avec les électrodes CF<sub>3</sub> ne permettent pas de tirer de conclusions utilisables dans cette étude.

La modification des électrodes TFSI a montré une meilleure reproductibilité. Celles-ci sont comparées à une électrode vierge. Les diagrammes de Nyquist des électrodes sont donnés à la figure 17.



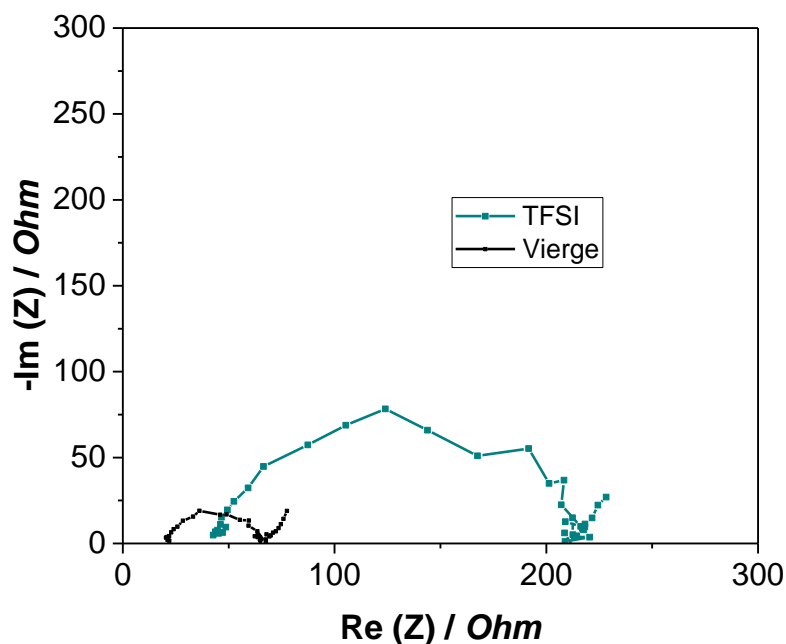


Figure 17 : Diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique. En trait noir pour l'électrode vierge et en cyan pour l'électrode TFSI.

Sur le diagramme de Nyquist, des demi-cercles sont observables pour les électrodes vierge et TFSI. Le demi-cercle observé pour l'électrode TFSI est plus grand que pour l'électrode vierge et démontre une résistance d'interface avec le collecteur de courant en aluminium plus importante. Le greffage de couche organique, notamment par réduction de cation diazonium a souvent un impact sur la résistivité des électrodes modifiées [19]. Une oxydation de la surface du carbone lors de la modification pourrait également entraîner des résistances d'interfaces importantes entre l'électrode et le collecteur de courant. Pour comprendre la provenance de cette résistance, une modification a été effectuée en retirant du mélange réactionnel la 4-aniline( $\text{CF}_3$ ) et le vinyl TFSI pour observer uniquement l'impact du nitrite de sodium, de l'acide sulfurique et de l'acide ascorbique. La présence d'une plus grande quantité d'oxygène observée par EDX sur ces électrodes semble indiquer une oxydation de la surface de l'électrode modifiée. La surface de l'électrode de carbone est donc oxydée dans le mélange réactionnel sans réaliser de greffage. Ces électrodes ont été étudiées par spectroscopie d'impédance et par voltamétrie cyclique (figure 18). Les électrodes obtenues montrent également des résistances d'interfaces électrode-collecteur de courant plus importantes ainsi qu'un diagramme de Nyquist proche de celui des électrodes TFSI. En revanche, la capacitance des deux électrodes est proche  $61 \text{ F g}^{-1}$  dans le cas de l'électrode vierge contre  $55 \text{ F g}^{-1}$  pour l'électrode obtenue après simple agitation dans la solution ne contenant ni l'amine

ni le monomère vinylique, ce qui semble logique puisqu'une oxydation de surface n'entraîne pas nécessairement de diminution de la surface active du carbone. Si la couche greffée a un impact indéniable sur l'augmentation de la résistivité, l'oxydation de surface due aux agents chimiques présents dans le mélange réactionnel semble également contribuer à l'impédance observée.

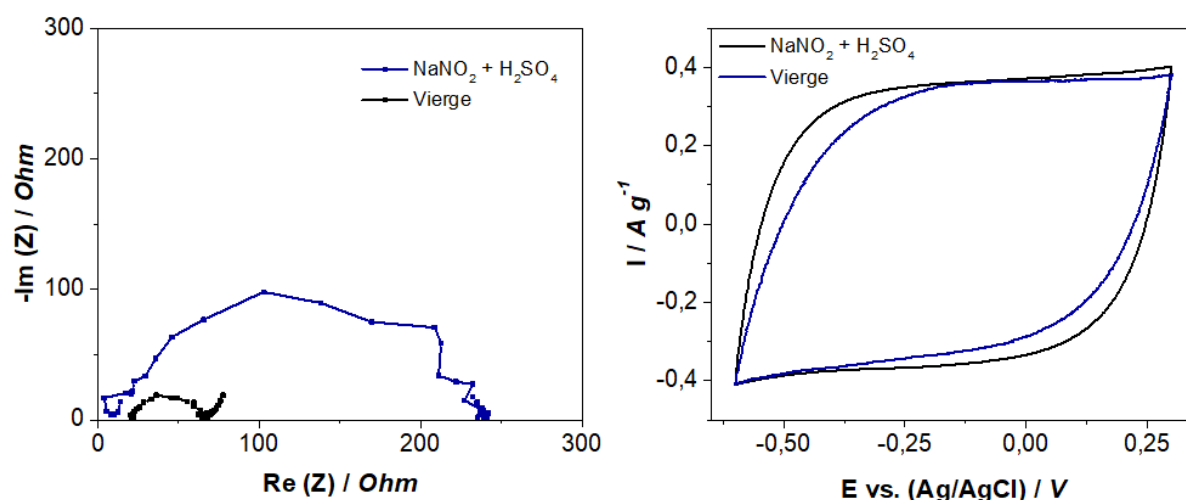


Figure 18 : Mesures électrochimiques sur les électrodes vierges en noir et de celles obtenues après agitation dans la solution en bleu. a) diagramme de Nyquist b) voltamétrie cyclique des électrodes.  $v_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$  LiTFSI = 20m

Les électrodes TFSI ont été comparées par voltamétrie cyclique aux électrodes vierges. Les électrodes sont cyclées sur une plage de potentiel où l'électrolyte est stable pour déterminer la capacitance des électrodes. Les résultats sont donnés figure 19. Les deux électrodes sont cyclées sur une plage de potentiel de 0,9 V entre -0,6 et 0,3 V vs. Ag/AgCl. Dans le cas de l'électrode vierge, une capacitance de  $61 \text{ F g}^{-1}$  contre  $21 \text{ F g}^{-1}$  pour l'électrode TFSI. Cette importante diminution de la capacitance peut s'expliquer par une diminution de la surface spécifique du Black Pearls après modification des électrodes. La modification entraîne la formation de couches organiques denses pouvant bloquer la porosité de l'électrode et l'accès aux ions de l'électrolyte pour la formation de la double couche électrochimique [28]. L'électrode TFSI montre également un voltamogramme dont l'enveloppe capacitive s'éloigne de la forme rectangulaire quasi-idéale obtenue avec l'électrode vierge. Cette observation est cohérente avec l'augmentation de la résistivité de l'électrode qui a pu être observée préalablement par spectroscopie d'impédance.

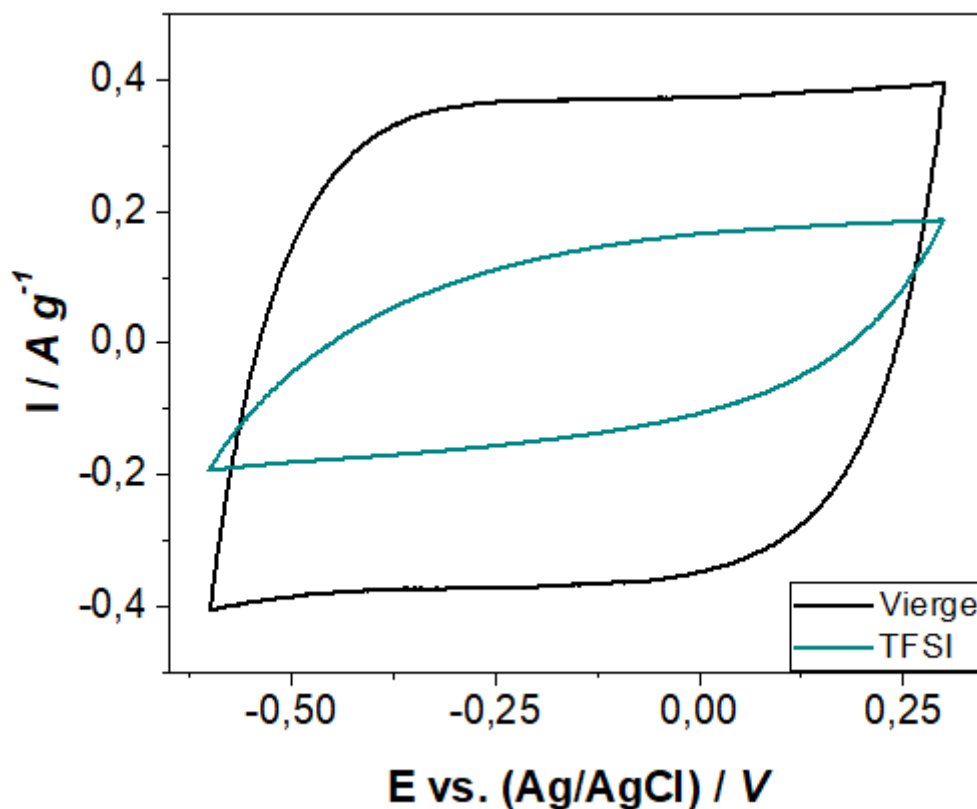


Figure 19 : Voltamétrie cyclique des électrodes vierges en noir et TFSI en cyan.  $v_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$   
 $\text{LiTFSI} = 20 \text{ m}$ .

Les électrodes ont ensuite été étudiées par voltamétrie à balayage linéaire à une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Comme discuté précédemment, le choix d'une vitesse de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  est arbitraire et résulte d'un compromis entre la durée des mesures et la fiabilité des résultats. La réduction de l'électrolyte a été étudiée jusqu'à un potentiel de  $-3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  et les voltamogrammes sont présentés figure 20.

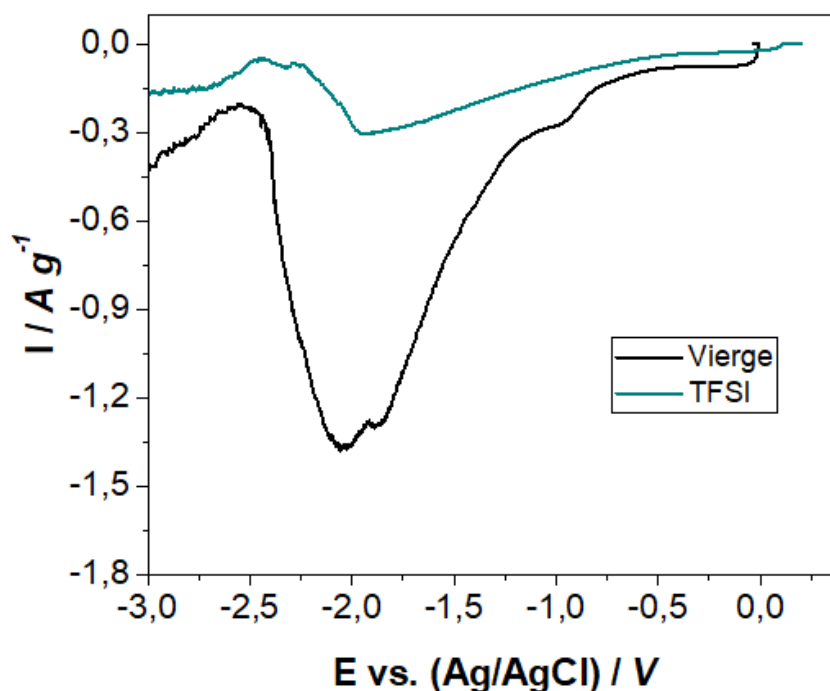


Figure 20 : Voltamétrie à balayage linéaire des électrodes vierges en noir et TFSI en cyan.  $v_{scan} = 1 \text{ mV s}^{-1}$   $\text{LiTFSI} = 20 \text{ m}$ .

En comparant les deux électrodes, le début de la dégradation de l'électrolyte semble commencer à un potentiel similaire d'environ -0,6 pour l'électrode TFSI et -0,7 V pour l'électrode vierge. Aux alentours de -2 V, un pic de réduction est présent pour les deux électrodes. Ce pic de réduction dans les électrolytes « water-in-salt » a été attribué à la réduction des molécules d'eau libres [10, 11]. Dans un tel électrolyte, la majeure partie de l'eau est présente dans la sphère de solvation des cations  $\text{Li}^+$  et des anions TFSI $^-$ . De ce fait, les molécules d'eau libres, donc hors de la sphère de solvation, sont en nombre fini et la réduction électrochimique de l'eau se trouve donc limitée par leur diffusion. Ceci explique l'apparition d'un pic de réduction contrairement à l'observation habituelle dans les électrolytes classiques où la réduction de l'eau induit l'apparition d'un mur de solvant. Le courant de réduction est plus faible pour l'électrode TFSI que pour l'électrode vierge avec une densité de courant au niveau du pic de réduction des molécules d'eau libre de  $-0,3 \text{ A g}^{-1}$  contre  $-1,38 \text{ A g}^{-1}$  pour l'électrode TFSI et vierge respectivement. Par la suite, le courant de réduction diminue puis augmente à nouveau. Cette dernière augmentation du courant de réduction peut être attribuée à la réduction des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations  $\text{Li}^+$ . Les courants de réduction observés sont très faibles. Deux explications ont été avancées dans la littérature pour expliquer ce comportement. La première est la dégradation

des anions TFSI<sup>-</sup> en surface de l'électrode. Lors de la réduction de l'eau à bas potentiel, des hydroxydes sont formés et entraîne la dégradation des anions TFSI<sup>-</sup> induisant la formation d'une couche passivante et hydrophobe en surface de l'électrode [11]. La deuxième est la précipitation du sel de LiTFSI en surface de l'électrode entraînant également la formation d'une couche hydrophobe passivante et limitant ainsi les réactions de réduction de l'eau [10].

Bien que la densité de courant de réduction soit plus faible dans le cas de l'électrode TFSI, l'impact de la couche greffée sur le potentiel de réduction de l'eau n'est pas démontré dans cette expérience. En effet, le fait que la surface électrochimiquement active de l'électrode TFSI soit plus faible que celle de l'électrode vierge permet en partie d'expliquer ces différences de densité du courant. Cependant, le rapport des capacitances obtenues par voltamétrie cyclique entre les deux électrodes qui pourrait traduire le rapport entre les surfaces électrochimiquement actives des deux électrodes est plus faible que celui obtenu entre les deux densités de courant correspondant au pic de réduction de l'eau libre. La figure 21 représente les courbes obtenues par voltamétrie à balayage linéaire pour les électrodes vierges et modifiées normalisés par la capacitance des électrodes déterminé par voltamétrie cyclique précédemment. L'objectif de cette figure est donc de montrer qu'en attribuant une surface active équivalente pour les deux électrodes, la densité de courant due à la réduction électrochimique de l'eau libre reste inférieure dans le cas de l'électrode modifiée. Le résultat montre que la couche formée en surface de l'électrode TFSI pourrait donc permettre de limiter la réduction électrochimique des molécules d'eau.

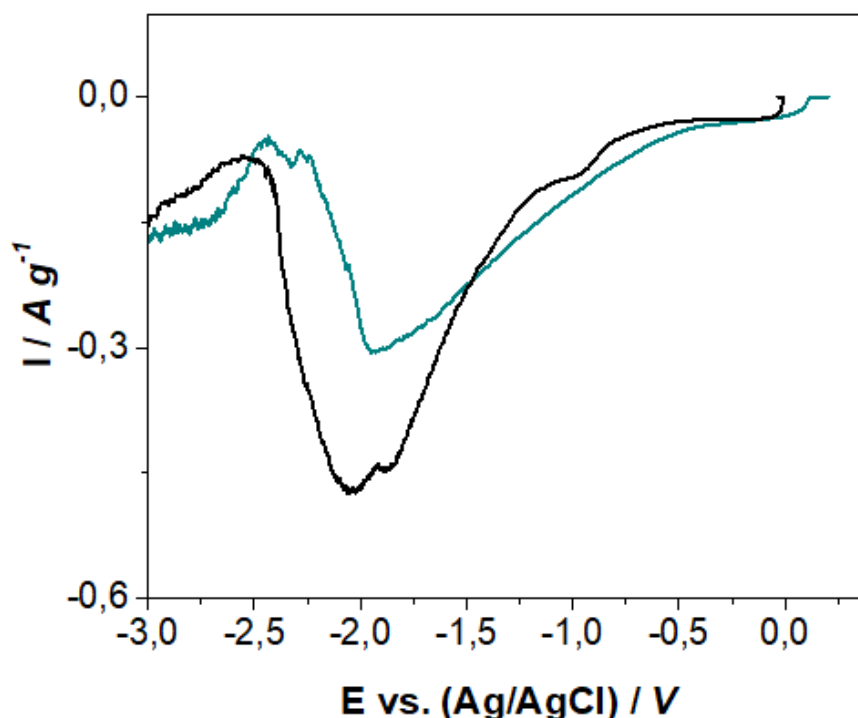


Figure 21 : Voltamétrie à balayage linéaire des électrodes vierges en noir et TFSI en cyan.  $v_{scan} = 1 \text{ mV s}^{-1}$  LiTFSI = 20 m. Le courant de l'électrode vierge est divisé par un ratio déterminé à partir des capacitance des électrodes vierges et modifiées. L'objectif est alors de comparer la réduction de l'eau en supposant une surface active équivalente.

Les électrodes ont également été étudiées par mesures galvanostatiques. Une mesure a été réalisée sur une plage de potentiel où l'électrolyte est stable. Les résultats sont donnés figure 22. La plage de potentiel est la même que pour les mesures de voltamétrie cyclique. Une densité de courant de  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  a été utilisée. Lorsqu'un courant négatif est imposé, le potentiel de l'électrode de travail diminue. Le potentiel limite à courant négatif est de  $-0,6 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl. Une fois ce potentiel atteint, un courant positif est imposé et le potentiel de l'électrode de travail augmente. La limite du potentiel en courant positif est fixée à  $0,3 \text{ V}$ . Les électrodes sont ainsi cyclées 3 fois. La pente observée lors de l'application d'un courant positif ou négatif pour atteindre le potentiel limite est directement relié à la capacitance des électrodes. De ce fait, il est observé que la capacitance de l'électrode TFSI est plus faible que celle de l'électrode vierge, ce qui a été préalablement démontré par voltamétrie cyclique. Une capacitance de  $25 \text{ F g}^{-1}$  est observée pour l'électrode TFSI contre  $64 \text{ F g}^{-1}$  pour l'électrode vierge pour l'application d'un courant positif.

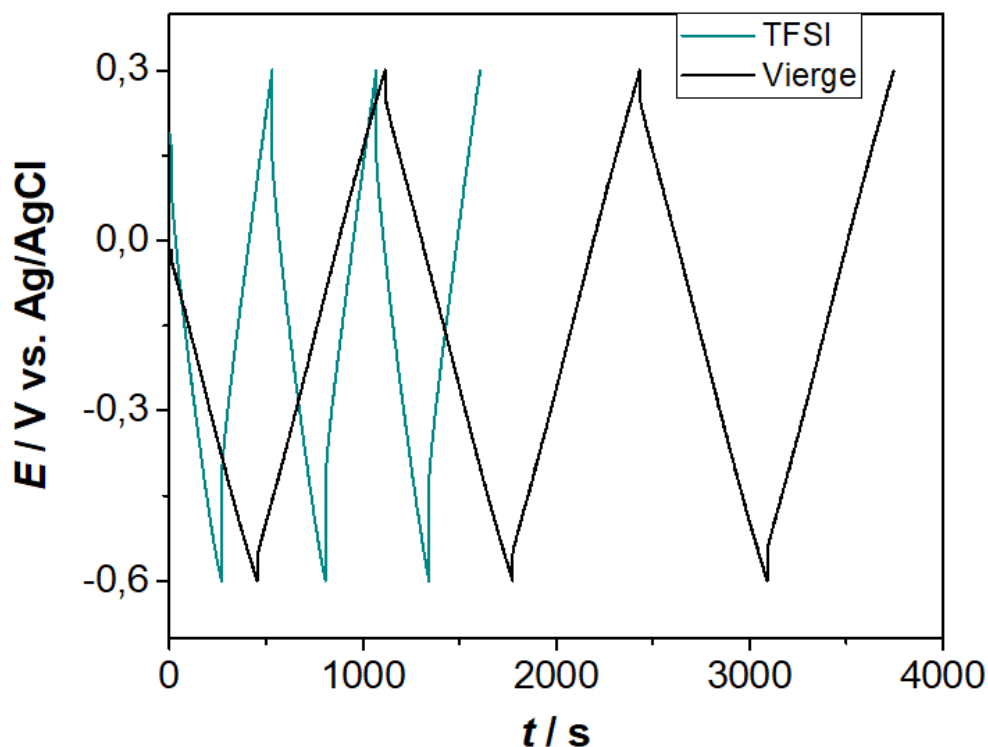


Figure 22 : Cyclage galvanostatique des électrodes vierges en noir et TFSI en cyan. Cycles effectués sur une gamme stable de potentiel à une densité de courant de  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

Une deuxième information, déterminée à partir de cette mesure concerne la résistivité des électrodes. La chute de potentiel (souvent appelée chute ohmique) au moment du changement de sens du courant imposé est caractéristique de la résistivité du dispositif. Elle est d'environ 50 mV pour l'électrode vierge contre 180 mV pour l'électrode TFSI montrant une nouvelle fois une plus grande résistivité des électrodes modifiées.

Pour étudier le potentiel de réduction de l'eau sans imposer de variation de potentiel comme dans le cas de la voltamétrie à balayage linéaire, une mesure galvanostatique a été réalisée avec une densité de courant de  $-0,1 \text{ A g}^{-1}$ . La mesure est réalisée sans limite en potentiel pour observer un plateau de potentiel caractéristique d'une réaction faradique, dans notre cas la réduction électrochimique de l'eau. Les résultats de l'expérience sont donnés figure 23.

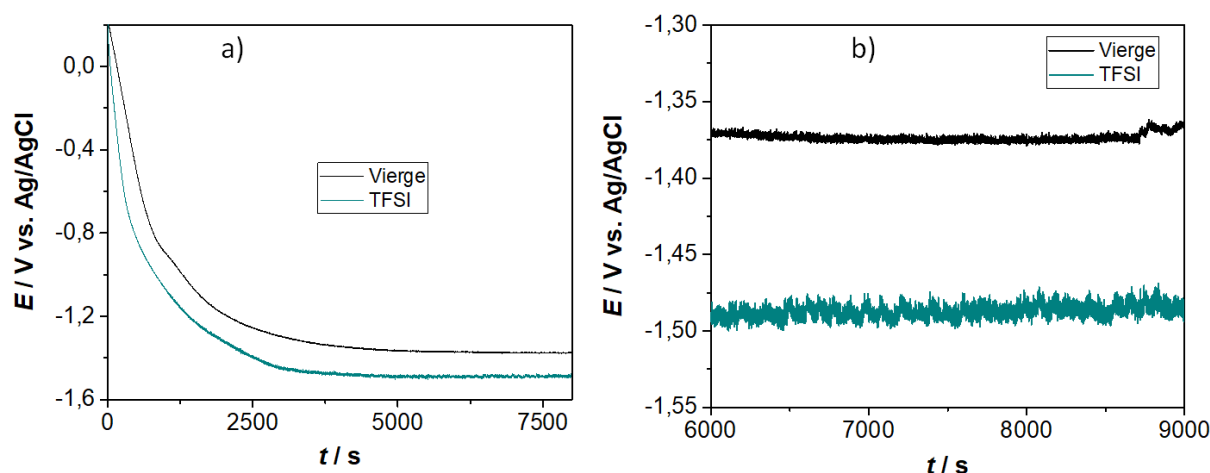


Figure 23 : Mesures galvanostatiques de la dégradation de l'électrolyte pour les électrodes vierges en noir et TFSI en cyan. Une faible densité de courant de  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  est appliquée avec  $LiTFSI = 20 \text{ m}$ . a) vue d'ensemble de la mesure et b) vue rapprochée au niveau du plateau de dégradation.

Le potentiel des électrodes diminue au cours de l'expérience. Une première pente est notable jusqu'à un potentiel d'environ  $-0,8 \text{ V}$  vs.  $Ag/AgCl$  (figure 23 a). Cette première pente est caractéristique de la composante capacitive des électrodes. Il est notable que comme dans l'expérience précédente, l'électrode vierge atteint un potentiel de  $-0,8 \text{ V}$  après l'électrode TFSI. La charge étant relié au temps de l'expérience, le fait qu'un temps plus important soit nécessaire à l'électrode vierge pour atteindre  $-0,8 \text{ V}$  par rapport à l'électrode TFSI traduit une charge plus importante par unité de potentiel appliqué et donc une capacitance plus importante de l'électrode vierge. Dans le cas de l'électrode vierge, une deuxième pente est observable entre  $-0,8 \text{ V}$  et  $-1,1 \text{ V}$ . Cette pente se trouve à un potentiel similaire à celui du premier pic de réduction observée par voltamétrie à balayage linéaire (figure 20). Après cette seconde pente, le potentiel continue de diminuer jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de  $-1,37 \text{ V}$ . Dans le cas de l'électrode TFSI, le comportement est globalement similaire et le plateau de potentiel est atteint pour un potentiel d'environ  $-1,5 \text{ V}$ .

Contrairement aux mesures de voltamétrie à balayage linéaire où une distinction de potentiel entre les deux pics de réduction observée était délicate, la différence de potentiel entre les deux électrodes est ici plus simple à déterminer. Le potentiel de plateau observé est d'environ  $-1,38 \text{ V}$  pour l'électrode vierge contre  $-1,5 \text{ V}$  pour l'électrode TFSI. Une différence d'environ  $100 \text{ mV}$  est donc observée entre les deux électrodes pour la réduction électrochimique des molécules d'eau libres présentes dans l'électrolyte (figure 2 b). La modification de l'électrode a donc permis un décalage en potentiel de la réduction électrochimique des molécules d'eau dans un électrolyte de type « sel dans l'eau ».



### 3.3 Conclusion

L'étude réalisée visait à utiliser les modifications de surfaces pour limiter la réaction de réduction électrochimique de l'eau sur une électrode de carbone. Pour cela, cette électrode a été modifiée par une polymérisation en surface. Pour réaliser cette polymérisation, une réaction de nitrosylation a permis, à partir d'une amine d'obtenir un cation diazonium. Ce cation a ensuite été réduit chimiquement permettant la formation de radicaux. Ces radicaux ont initié la polymérisation radicalaire de monomère vinylique et permettent la formation de liaisons avec la surface de l'électrode. La modification développée utilise la 4-(trifluorométhyle)aniline comme précurseur pour la réaction de nitrosylation ainsi qu'un monomère vinylique, le N-((trifluorométhyle)sulfonyl)-4-vinylbenzenesulfonimide. La 4-(trifluorométhyle)aniline a préalablement été greffée sur une électrode de carbone vitreux par électroréduction du cation diazonium dérivé. La modification de l'électrode de carbone vitreux avec cette molécule a permis de repousser le potentiel de réduction de l'eau d'environ 100 mV. Cette amine a donc été choisie comme précurseur pour la modification par polymérisation en surface. Le N-((trifluorométhyle)sulfonyl)-4-vinylbenzenesulfonimide a été choisie comme monomère vinylique en raison des groupements  $\text{CF}_3$  hydrophobe empêchant potentiellement le passage des molécules d'eau et de la présence d'une charge négative sur l'atome d'azote qui pourrait permettre une conduction des cations  $\text{Li}^+$  au sein de la couche greffée.

Les électrodes modifiées ont été caractérisées par mesures XPS et EDX montrant la présence en surface de l'électrode des éléments constituant les molécules comme le fluor, l'azote ou le soufre. Le comportement électrochimique des électrodes modifiées a ensuite été étudié par différentes techniques. Pour étudier la réduction électrochimique de l'eau en surface des électrodes, le choix du collecteur de courant était primordial pour ne pas interférer avec les mesures. L'acier inoxydable et l'aluminium ont été testés par voltamétrie à balayage linéaire et l'aluminium a été choisi en raison d'une plus grande surtension par rapport à l'acier inoxydable vis-à-vis de la réduction électrochimique de l'eau dans l'électrolyte  $\text{LiTFSI} = 20$  m. Des mesures par spectroscopie d'impédance ont montré l'impact de la modification sur la résistance d'interface entre l'électrode et le collecteur de courant témoignant d'une moins bonne conductivité électrique des électrodes modifiées. Ce comportement résistif a pu être observé en voltamétrie cyclique par la forme ovoïde des voltamogrammes et au niveau de la chute ohmique observée au moment du changement de sens du courant imposé lors d'un cyclage galvanostatique. La capacitance des électrodes a pu être déterminée par voltamétrie

cyclique et cyclage galvanostatique et démontre une capacité des électrodes modifiées de l'ordre de  $20 \text{ F g}^{-1}$  contre environ  $60 \text{ F g}^{-1}$  pour les électrodes vierges. Cette importante perte de capacité peut être liée à une grande diminution de la surface active des électrodes modifiées. La réduction électrochimique de l'eau a été étudiée par voltamétrie à balayage linéaire et mesures galvanostatiques. La délimitation d'un potentiel de réduction de l'eau est complexe par voltamétrie à balayage linéaire et semble assez similaire entre électrode modifiée et électrode vierge. Cependant, la densité de courant associée à la réduction électrochimique de l'eau est moindre pour l'électrode modifiée. Par mesures galvanostatiques, un plateau de réduction est observé pour les deux électrodes avec une différence d'environ  $100 \text{ mV}$  qui témoigne de l'impact de la modification sur la réduction électrochimique des molécules d'eau.

La différence de potentiel observé de  $100 \text{ mV}$  est relativement faible surtout considérant que la surface active des électrodes modifiées a été fortement diminuée. La modification développée ne constitue pas en l'état une méthode viable pour améliorer les performances des dispositifs électrochimiques. Cependant, l'étude montre la possibilité de limiter la réaction de réduction électrochimique des molécules d'eau par la modification de la surface d'une électrode de carbone. Une optimisation de la couche greffée ou l'utilisation d'autres groupements fonctionnels pourrait permettre d'obtenir de meilleurs résultats. Le défi majeur de l'étude sera de réussir à maîtriser complètement les processus de modification afin de conférer à la couche protectrice les caractéristiques voulu (épaisseur, densité, organisation, composition...).

### 3.4 Références

1. Lannelongue, P., et al., *“Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A657-A663.
2. Zhong, C., et al., *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(21): p. 7484-7539.
3. Shi, L., et al., *Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery*. Electrochimica Acta, 2014. **138**: p. 93-100.
4. Lee, H. and H. Kim, *Development of nitrogen-doped carbons using the hydrothermal method as electrode materials for vanadium redox flow batteries*. Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**(5): p. 553-557.
5. Wang, W.H. and X.D. Wang, *Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): p. 6755-6762.
6. Verma, P., P. Maire, and P. Novák, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(22): p. 6332-6341.
7. Mesnage, A., et al., *Localized grafting through chemical lift-off*. Applied Surface Science, 2011. **257**(17): p. 7805-7812.
8. Mevellec, V., et al., *Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(25): p. 6323-6330.
9. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
10. Bouchal, R., et al., *Competitive Salt Precipitation/Dissolution During Free-Water Reduction in Water-in-Salt Electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition. **n/a**(n/a).
11. Dubouis, N., et al., *The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(12): p. 3491-3499.

12. Kerner, M., et al., *Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions?* Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(29): p. 19569-19581.
13. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte.* Electrochemistry Communications, 2017. **77**: p. 89-92.
14. Assresahegn, B.D., T. Brousse, and D. Bélanger, *Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems.* Carbon, 2015. **92**: p. 362-381.
15. Bélanger, D. and J. Pinson, *Electrografting: A powerful method for surface modification.* Chemical Society Reviews, 2011. **40**(7): p. 3995-4048.
16. Agullo, J., M. Morin, and D. Belanger, *Modification of Glassy Carbon Electrode by Electrografting of In Situ Generated 3-diazopyridinium Cations.* Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(9): p. H758-H764.
17. Agullo, J., et al., *Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon.* Langmuir, 2012. **28**(10): p. 4889-4895.
18. Weissmann, M., et al., *Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor.* Electrochimica Acta, 2012. **82**: p. 250-256.
19. Agullo, J., M. Morin, and D. Belanger, *Modification of Glassy Carbon Electrode with Pyridine, in Nanostructured and Functionalized Electroactive Polymer Films and Related Materials 2*, P.J. Kulesza, C. Kranz, and D.C. Hansen, Editors. 2011. p. 19-26.
20. Agullo, J., et al., *Formation and Reactivity of 3-Diazopyridinium Cations and Influence on Their Reductive Electrografting on Glassy Carbon.* Langmuir, 2012. **28**(10): p. 4889-4895.
21. Bajat, J.B., S. Stanković, and B.M. Jokić, *Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn–Co alloys.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(5): p. 755-762.
22. Liu, H.-T., et al., *Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution.* Journal of Power Sources, 2001. **93**(1): p. 230-233.
23. Pognon, G., et al., *Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(8): p. 4117-4122.

24. Peng, C., et al., *Electrochemical behavior of copper current collector in imidazolium-based ionic liquid electrolytes*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(3): p. 653-662.
25. Oh, Y., G. Lee, and Y. Tak, *Stability of Metallic Current Collectors in Acidic Ionic Liquid for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries*. ChemElectroChem, 2018. **5**(22): p. 3348-3352.
26. Coustan, L., K. Zaghib, and D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*. Journal of Power Sources, 2018. **399**: p. 299-303.
27. Mathis, T.S., et al., *Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(39): p. 1902007.
28. Pognon, G., T. Brousse, and D. Bélanger, *Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors*. Carbon, 2011. **49**(4): p. 1340-1348.





## Chapitre 4 : Etude préliminaire en batterie à flux circulant des systèmes à deux pH monomembrane



# Table des matières

4.1 Résultats .....	134
4.1.1 Présentation des différents couples rédox envisagés .....	134
4.1.2 Etude préliminaire du système zinc/iode .....	136
4.1.3 Etude du système DHBQ/ferro .....	139
4.1.3.1 Problème de l'oxygène dans les mesures électrochimiques .....	139
4.1.3.2 Utilisation d'un tampon pour limiter la cinétique d'équilibrage du pH.....	142
4.1.4 Etude en batterie à flux circulant des différents systèmes électrochimiques envisagés .....	145
4.1.5 Limitations techniques du dispositif étudié .....	146
4.2 Conclusion .....	148
4.3 Partie expérimentale.....	149
4.3.1 Traitement des membranes Nafion .....	149
4.3.2 Préparation des électrolytes.....	150
4.3.3 Montage de la cellule à flux.....	150
4.3.4 Caractérisations électrochimiques.....	152
4.3.5 Mesure du pH.....	153
4.4 Références .....	154

Dans le chapitre 1, différents paramètres permettant l'augmentation de la densité d'énergie des batteries à flux circulants ont été discutés.

$$E = Q_{\text{batterie}} \Delta V \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Q^{+/-} = C \cdot F \cdot e \quad (\text{Eq. 2})$$

- (1) Calcul de l'énergie de la batterie avec  $E$  la densité d'énergie volumique en  $\text{Wh L}^{-1}$ ,  $Q_{\text{batterie}}$  la capacité volumique de la batterie en  $\text{Ah L}^{-1}$  et  $\Delta E$  la différence de potentiel entre les couples rédox de l'électrolyte positif et négatif en  $V$ .
- (2) Calcul de la capacité volumique d'un électrolyte (positif ou négatif) avec  $C$  la concentration en espèce rédox en  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $F$  la constante de Faraday est égale à  $26,8 \text{ Ah mol}^{-1}$  et  $e$  le nombre d'électrons échangés dans la demi équation rédox du couple.

La densité d'énergie est proportionnelle à la différence de potentiel entre les couples rédox dissouts dans l'électrolyte positif et négatif et à la capacité volumique de la batterie ( $Q_{\text{batterie}}$ ) qui est elle-même reliée à la capacité volumique des électrolytes (eq. 1). Cette capacité volumique dépend de la concentration en espèces rédox ( $C$ ) dans la solution et du nombre d'électrons échangés ( $e$ ) dans les demi-réactions rédox des deux couples (eq. 2). Un des facteurs limitant pour augmenter la capacité volumique des électrolytes est la solubilité des espèces rédox utilisées en milieu aqueux.

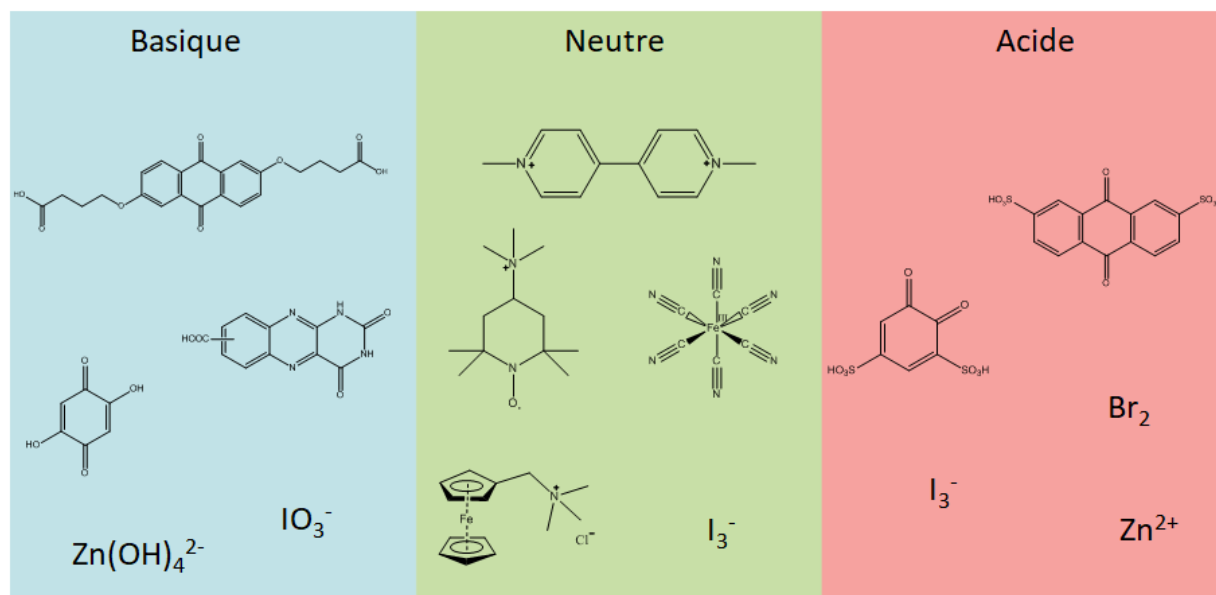


Figure 1 : Exemples de quelques espèces rédox utilisées dans la littérature des batteries à flux circulants. Ces espèces sont réparties entre les milieux basiques neutres et acides. L'attribution à un milieu est faite pour que la solubilité des espèces soit maximale et que le potentiel rédox des couples soit adapté au développement de dispositifs à forte densité d'énergie.

Le pH est un paramètre important pour le développement de batterie en milieu aqueux. Comme il a été discuté dans le chapitre 1, le pH peut avoir un impact sur l'électrolyte : (i) la solubilité des espèces électroactives qui influera sur la capacité volumique des électrolytes ;(ii) le potentiel rédox des couples pour des demi-réactions faisant intervenir des protons/hydroxydes [1] ;(iii) les couples mis en jeu, avec l'exemple du zinc où le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$  est prédominant en milieu acide et le couple  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(s)}$  en milieu alcalin [2] ;(iv) la stabilité électrochimique puisque le potentiel des couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est dépendant du pH [3, 4] ;(v) la stabilité électrochimique et chimique des espèces rédox [5, 6]. Pour toutes ces raisons, la compatibilité d'un point de vue des performances électrochimiques dans un même dispositif de batterie (donc à un même pH) des différents couples rédox communément utilisés pour les batteries à flux circulants peut être compromise (figure 1).

L'utilisation d'un système pour lequel l'électrolyte positif et négatif sont à deux pH différents introduit la possibilité d'utiliser des combinaisons de couples rédox qui seraient inappropriées (d'un point de vue des performances électrochimiques) pour la conception d'une batterie complète utilisant des électrolytes de même pH (ou le même électrolyte). Le principe d'un système à deux pH monomembrane repose sur l'utilisation de la sélectivité ionique de la membrane pour empêcher l'équilibrage du pH de la même manière que la membrane empêche le passage des espèces électroactives. Deux exemples de couples rédox, dont la combinaison dans un dispositif à même pH serait non adaptée, sont donnés à la figure 2.

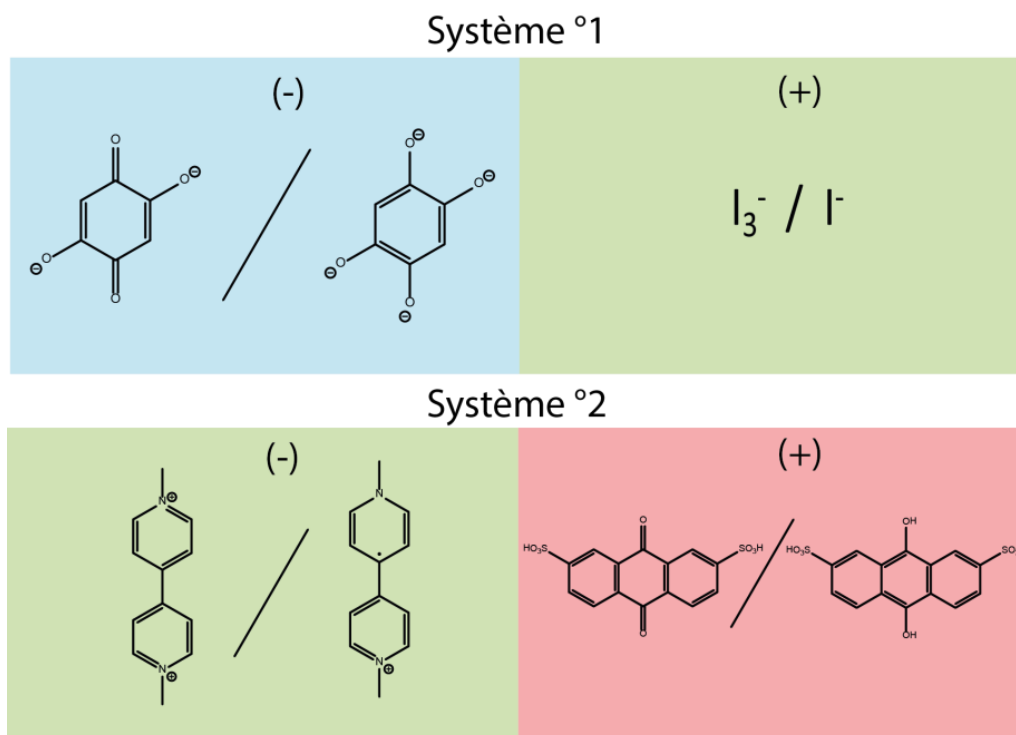


Figure 2 : Exemples de deux systèmes où la combinaison d'un électrolyte négatif et positif à un même pH serait inadaptée d'un point de vue des performances électrochimiques.

Dans le cas du système °1, la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone utilisée dans l'électrolyte négatif est insoluble en milieu neutre. Sa solubilité est maximale à pH = 14. Le couple  $I_3^-/I^-$  prédomine à pH neutre alors que le couple  $IO_3^-/I^-$  est majoritaire à pH alcalin. La solubilité de  $I_3^-$  étant largement supérieure à celle de  $IO_3^-$  l'utilisation d'un pH neutre dans l'électrolyte positif permet donc une plus grande capacité volumique. Dans une configuration à deux pH, il faudrait donc que l'électrolyte négatif contenant la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone soit à un pH = 14 et que l'électrolyte positif contenant le couple  $I_3^-/I^-$  soit à pH = 7.

Dans le cas du système °2, le couple  $MV^{++}/MV^{+·}$ , correspondant à la forme ox et réd du dichlorure de methyl-viologène a un potentiel de -0,44 V vs.. NHE. Le potentiel thermodynamique de réduction électrochimique de l'eau à pH = 7 est de -0,42 V vs. NHE. Bien que la réduction électrochimique de l'eau soit thermodynamiquement favorisée à pH = 7, les surtensions vis-à-vis de la réduction de l'eau permettent l'utilisation de ce couple rédox à pH neutre et ce composé est souvent utilisé dans des batteries à flux circulants [7, 8]. A pH acide (par exemple pH = 0) le couple  $MV^{++}/MV^{+·}$  a toujours le même potentiel rédox. Cependant le potentiel de réduction électrochimique de l'eau à ce pH est de 0 V vs. NHE. Dans cette configuration, il est probable que la réduction électrochimique de l'eau ait lieu avant la réduction du  $MV^{++}$ . L'acide 9,10-Anthraquinone-2,6-disulfonique utilisé dans

l'électrolyte positif est pratiquement insoluble à pH = 7. Son utilisation à pH acide permet une grande augmentation de sa solubilité et également de son potentiel rédox. Dans une configuration à deux pH, il faudrait que l'électrolyte négatif contenant le couple  $MV^{++}/MV^{+}$  soit à pH = 7 et que l'électrolyte positif contenant l'acide 9,10-anthraquinone-2,6-disulfonique soit à pH = 0.

Les deux systèmes présentés sont envisageables dans une configuration à deux pH. Comme discuté, l'utilisation de ces deux combinaisons de couples rédox dans des électrolytes de même pH serait inappropriée pour le développement d'une batterie.

Une étude du professeur Bentien [1, 9] dont le contenu est plus amplement discuté dans le chapitre 1 montre la possibilité d'utiliser ce type de configuration à deux pH avec l'utilisation d'une seule membrane en Nafion. Dans l'étude, l'électrolyte négatif est utilisé à pH = 8 et l'électrolyte positif à pH = 2. Le pH dans le système est plutôt stable pendant près de 14 jours grâce à des effets de tampon dans les deux électrolytes.

L'utilisation d'une membrane Nafion perméable aux cations et imperméable aux anions doit, en théorie empêcher le passage des anions  $OH^-$  tout en étant perméable au passage des  $H^+$  [10]. De fait, une configuration dans laquelle l'électrolyte négatif est alcalin et l'électrolyte positif est neutre semble plus adaptée pour limiter les cinétiques d'équilibrage du pH. En supposant que la membrane est uniquement perméable aux protons, l'équilibrage du pH viendra donc du passage des protons de l'électrolyte le plus acide (donc l'électrolyte neutre) vers l'électrolyte le plus basique. Dans la configuration envisagée, l'électrolyte négatif est utilisé à un pH alcalin où la concentration en protons est faible voire quasi nulle. L'électrolyte positif, pris à pH neutre possède une concentration en proton de l'ordre de  $10^{-7}$  M. Nous avons donc opté dans notre étude pour une configuration alcalin / neutre pour les compartiments négatifs et positifs, respectivement.

## 4.1 Résultats

### 4.1.1 Présentation des différents couples rédox envisagés

Pour étudier la configuration à deux pH envisagée avec l'utilisation d'un électrolyte alcalin pour un couple rédox de bas potentiel et un électrolyte neutre pour un couple de haut potentiel, plusieurs espèces sont étudiées. Les voltamétries cycliques de ces différents couples sont présentées à la figure 3 a). Les demi-réactions rédox ainsi que les potentiels apparents (déterminés en faisant la moyenne des potentiels des pics d'oxydation et de réduction) sont donnés figure 3 b).

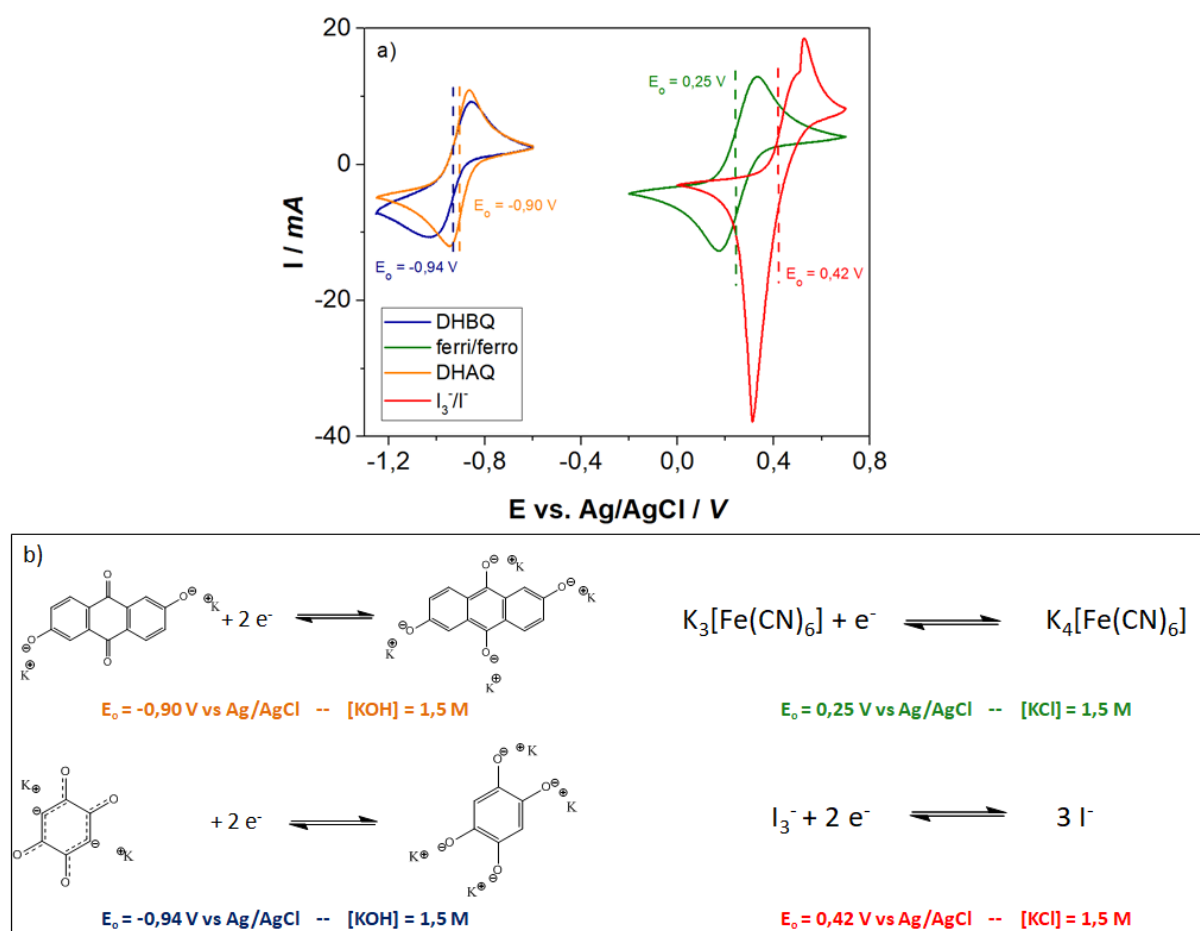


Figure 3 : Présentation des couples rédox envisagés a) Voltamétrie cyclique des différents couples rédox étudiés, les mesures sont réalisées à une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dans un dispositif statique à 3 électrodes. En bleu  $[\text{DHBQ}] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{KOH}] = 1,5 \text{ M}$ . En orange  $[\text{DHAQ}] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{KOH}] = 1,5 \text{ M}$ . En vert  $[\text{ferri}] = [\text{ferro}] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{KCl}] = 1,5 \text{ M}$ . En rouge  $[\text{I}^-] = [\text{I}_3^-] = 25 \text{ mM}$ ,  $[\text{KCl}] = 1,5 \text{ M}$ . b) Equations rédox des différents composés dans les milieux étudiés.

Dans une première étude expérimentale, le couple  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}(\text{s})$  qui n'est pas représenté sur la figure 3, a été utilisé en milieu alcalin dans le compartiment négatif. Ce couple rédox a été choisi ici comme une base à notre étude car il a déjà été étudié dans une configuration à

deux pH [2]. Cet article représente à notre connaissance la seule utilisation d'une configuration à deux pH avec une membrane Nafion où l'électrolyte négatif est en milieu alcalin et l'électrolyte positif en milieu neutre. Il est important de mentionner que l'utilisation du zinc nous a permis de tester la cellule et d'obtenir des informations importantes mais que ce couple rédox ne fait pas à priori, parti de ceux qui avaient été envisagés pour aller plus loin dans l'étude.

Dans un second temps, deux couples rédox, jugés les plus intéressants pour notre étude ont été étudiés comme électrolyte négatif. La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ) et la 2,6-dihydroxyanthraquinone (DHAQ). Leurs potentiels apparents sont respectivement de -0,94 et -0,90 V vs. Ag/AgCl. La solubilité de ces deux espèces en milieu [KOH] = 1 M est 4 M pour la DHBQ et 2 M pour la DHAQ. Les demi-réactions rédox montrent un équilibre à deux électrons pour les deux espèces. La grande solubilité de ces deux espèces rédox en milieu alcalin couplée à l'implication de deux électrons dans la demi-réaction rédox suggère de grandes capacités volumiques théoriques de 214 et 107 Ah l<sup>-1</sup> pour la DHBQ et la DHAQ, respectivement. Ces deux espèces rédox sont parmi les plus intéressantes (électrolyte négatif) pour obtenir une grande densité d'énergie en raison, comme il a été évoqué, de leurs importantes capacités volumiques mais aussi du faible potentiel du couple rédox d'environ -0,9 V vs. Ag/AgCl.

Pour l'électrolyte positif, les deux espèces étudiées ont été le ferrocyanure de potassium et l'iodure de potassium. Le ferrocyanure de potassium est une espèce rédox très étudiée en raison de sa faible toxicité, de son faible coût et de sa bonne stabilité électrochimique. Le couple ferri/ferro, bien que développant des capacités volumiques relativement faibles (entre 15 et 40 Ah L<sup>-1</sup> en fonction de l'électrolyte) reste un électrolyte positif de référence [5, 6, 11-13]. Ce couple rédox bien connu a été étudié dans ce chapitre comme électrolyte positif. Son utilisation a notamment pour objectif de permettre une étude du système à deux pH en batterie à flux en utilisant une espèce rédox dont l'électrochimie est bien documentée [14]. L'iodure de potassium est considéré comme un catholyte prometteur en raison d'une très grande solubilité de KI<sup>-</sup> et de KI<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieux aqueux. Il a déjà été étudié en batterie à flux circulant [15] à des concentrations atteignant jusqu'à 6 M [2]. Cette très grande solubilité place l'iode comme une des espèces ayant la plus grande capacité volumique en dispositif liquide pour un électrolyte positif. Le couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> est prédominant à pH acide et neutre. Cependant, l'anion I<sub>3</sub><sup>-</sup> est amphotère et se dismute à pH suffisamment alcalin pour former l'anion iodate IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'iodate de potassium est beaucoup moins soluble de l'ordre de 0,4 M dans l'eau pure à 25 °C

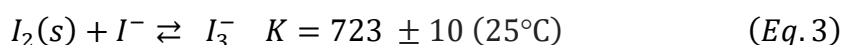
[16]. L'utilisation de l'iode comme espèce rédox à pH alcalin semble donc compromise pour atteindre de grandes densités d'énergie. La configuration à deux pH pourrait permettre le couplage de dérivées de quinone en milieu alcalin dans l'électrolyte négatif avec l'utilisation du couple  $I_3^-/I^-$  en milieu neutre dans l'électrolyte positif.

#### ***4.1.2 Etude préliminaire du système zinc/iode***

Ce système a permis d'effectuer les premiers tests de la cellule électrochimique et également de se familiariser avec les systèmes à deux pH. Le système zinc/iode est à notre connaissance le seul système qui ait été étudié dans la littérature avec une configuration à deux pH alcalin/neutre avec l'utilisation d'une seule membrane échangeuse de cations [2]. Une simplicité apportée par le système est la possibilité d'avoir la forme ox et réd des deux couples rédox dans le dispositif initial. Ce cas de figure nous permet d'étudier la charge et la décharge du système avec la certitude que l'oxydant et le réducteur sont bien présents en solution. Les deux couples étudiés sont les couples  $Zn(OH)_4^{2-}/Zn(s)$  en électrolyte KOH concentré dans le compartiment négatif et le couple  $I_3^-/I^-$  en électrolyte  $KI_3^-$  dans le positif

Bien que ce système ait déjà été étudié, aucune information n'est donnée quant à la variation du pH au cours du cyclage dans l'électrolyte positif. L'objectif de cette première étude sera donc de valider la possibilité de faire cycliser une batterie et d'évaluer la variation du pH de l'électrolyte positif après cyclage.

Pour étudier ce système, deux électrolytes sont préparés. L'électrolyte négatif est composé de  $[ZnAc_2] = 50 \text{ mM}$  et  $[KOH] = 1,5 \text{ M}$ . Dans ce milieu alcalin, les cations  $Zn^{2+}$  vont réagir avec les hydroxydes et former l'anion  $Zn(OH)_4^{2-}$ . L'électrolyte positif est composé de  $[KI] = 1,5 \text{ M}$  et de  $[I_2] = 50 \text{ mM}$ . Le diiode réagit avec les anions  $I^-$  pour former le composé  $I_3^-$  (eq 3) [2]. La constante  $K = 723$  pour la réaction chimique présentée montre que la formation de  $I_3^-$  est fortement favorisée. Rappelons qu'une constante d'équilibre  $K > 10^4$  est synonyme d'une réaction totale.



Une électrode de zinc est utilisée du côté du compartiment négatif. Les réducteurs et oxydants des deux couples sont présents au début de l'expérience. Les couples rédox ainsi que les potentiels standards des couples sont donnés figure 4 a). La batterie est cyclée galvanostatiquement (figure 4 b) avec une densité de courant de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de  $2 \text{ mA}$ ). La profondeur de charge/décharge est faible, d'environ  $1,9 \%$  avec des charges et



des décharges équivalentes à 7,2 C. Le choix de cette profondeur de charge/décharge limitée est lié à la durée de l'expérience. Une faible densité de courant est nécessaire dans le système étudié pour limiter les surtensions entre le potentiel de charge et de décharge. Avec la densité de courant qui est appliquée, une charge complète de la batterie correspondrait à un temps de charge d'environ 4 jours. Pour pouvoir effectuer plusieurs cycles de charges et de décharges, des cycles de charge/décharge de 2 h ont été réalisés.

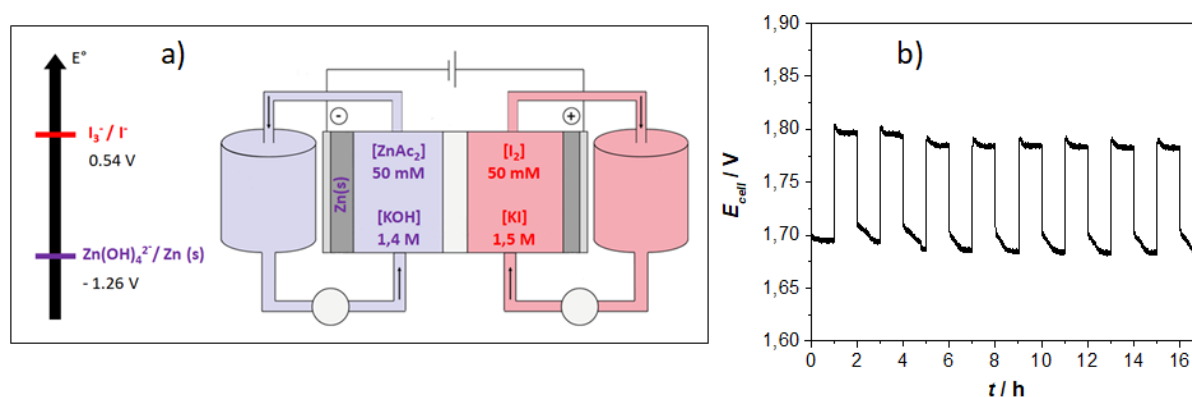
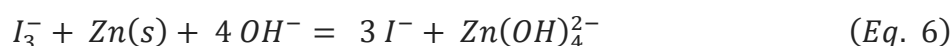
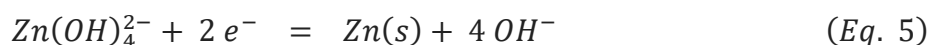


Figure 4 : a) Présentation du système zinc/iode étudié. b) Cyclage galvanostatique avec une densité de courant de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de 2 mA). La charge et le décharge du dispositif sont limitées à une profondeur d'environ 2 % soit une durée d'un cycle de charge/décharge de 2 h.

Comme le montre la figure 4 b), la décharge du système est observée à une tension de cellule de 1,7 V. Après une heure de décharge, le système passe en charge et la charge du dispositif est observée à une tension de cellule d'environ 1,8 V. Les demi-réactions ainsi que l'équation rédox du système sont données eq. 4, 5 et 6. Les potentiels de charge et de décharge sont relativement stables et le système a pu être cyclé ainsi pendant 17 h. Une légère augmentation du potentiel de début de décharge à partir du deuxième cycle est à noter. Cela pourrait s'expliquer par un dépôt non homogène de zinc lors de la première charge entraînant un potentiel de décharge à la deuxième décharge moins constant que lors de la première où l'électrode de zinc est polie.



Après 17 heures de cyclage le pH est mesuré. Le pH initial de la solution était de 7,2. Il est de 10,7 après l'expérience. L'augmentation du pH peut avoir plusieurs origines. Elle pourrait s'expliquer par un équilibrage du pH soit par passage des protons de l'électrolyte positif vers l'électrolyte négatif puis par formation d'hydroxyde par autoprotolyse de l'eau soit par un

passage d'hydroxyde de l'électrolyte négatif vers l'électrolyte positif qui s'expliquerait par le fait que la membrane ne soit pas totalement imperméable aux hydroxydes. Bien que la membrane Nafion ait un effet bloquant vis-à-vis des hydroxydes [10], un article de Jing Hu *et al.* discute dans le cas de l'utilisation de membrane Nafion la possibilité de diffusion d'hydroxydes au travers de la membrane en milieu alcalin [17]. Les auteurs utilisent une cellule à deux compartiments l'un contenant 2 M KOH et l'autre de l'eau pure. La différence de force ionique et de potentiel chimique entre les deux compartiments induit une diffusion des cations  $K^+$  et des anions  $OH^-$ . L'auteur explique que la possibilité pour les hydroxydes de traverser la membrane vient du gonflement de la membrane Nafion en milieu aqueux (engendré par la présence de groupements hydrophobes et hydrophiles simultanément présents dans la membrane). Il est à noter que l'expérience est réalisée avec deux sels, NaOH et KOH. La perméation des hydroxydes avec le sel de KOH est beaucoup plus lente. Les auteurs attribuent cette différence à une moins bonne conductivité ionique de la membrane vis-à-vis du potassium. Dans ce cas particulier, une différence importante de concentration en porteur de charge est observée entre les deux électrolytes induisant une différence de force ionique en plus de la différence de potentiel chimique entre les deux compartiments. Dans notre cas, les électrolytes sont équilibrés en porteurs de charges. Seule la différence de potentiel chimique entre les deux compartiments peut induire une dynamique d'équilibrage des deux électrolytes. Dans les deux cas, les cinétiques d'équilibrage du pH seront liées aux différences de concentrations en hydroxydes et en protons entre les deux électrolytes. L'utilisation d'un tampon et/ou une différence de pH plus faible entre les deux électrolytes pourraient limiter la cinétique d'équilibrage du pH.

L'utilisation d'une électrode solide de zinc a permis une première approche de la configuration à deux pH en se basant sur un système déjà étudié dans la littérature. D'un point de vue pratique, cette étude a permis la mise en place des protocoles expérimentaux qui seront utilisés dans la suite de l'étude.

L'utilisation de systèmes hybrides (électrode de zinc solide) amène la problématique complexe de la formation de dendrites en surface de l'électrode. Aussi, pour s'affranchir des problématiques dues à l'utilisation d'une électrode solide, une configuration liquide sera préférée pour la suite de l'étude. La DHBQ est donc étudiée dans l'électrolyte négatif. Le ferrocyanure a été choisi comme électrolyte positif pour débiter l'étude en configuration liquide.

### ***4.1.3 Etude du système DHBQ/ferro***

#### ***4.1.3.1 Problème de l'oxygène dans les mesures électrochimiques***

Le système DHBQ/ferro est donc étudié en batterie à flux circulant. L'électrolyte négatif est composé de [DHBQ] = 0,1 M et de [KOH] = 1,5 M. Une concentration en [ferro] = 0,2 M est utilisée dans l'électrolyte positif avec [KCl] = 0,7 M. Le système est chargé à une densité de courant de  $11,3 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de 20 mA) pendant 2 h 30. Cette première charge de 180 C correspond à une charge d'environ 47 % de la batterie permettant d'avoir une quantité importante d'espèces chargées et non chargées dans les électrolytes. Par la suite des cycles de charge/décharge sont réalisés avec une densité de courant de  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de 5 mA pour une charge  $Q = 9 \text{ C}$  ou une profondeur de charge/décharge de 2,3 %).

Les résultats des cycles de charges/décharges galvanostatiques sont présentés à la figure 5. Pour l'expérience, deux limites sont imposées : (i) le temps en charge et celui en décharge ne peuvent pas dépasser 30 minutes ;(ii) Une limite en potentiel de 0,5 V en décharge et 2,2 V en charge. Si une des limites (temps ou potentiel) est atteinte, le sens du courant est inversé. La batterie commence par un cycle de décharge. La limite de potentiel imposée en décharge est atteinte en quelques secondes et la batterie commence ensuite un cycle de charge. Une charge de 30 minutes à un potentiel d'environ 1,4 V a lieu. A la fin de cette nouvelle charge, la batterie est à nouveau déchargée. Le potentiel de décharge chute presque instantanément et atteint la limite en potentiel fixée avant de partir à nouveau en charge.

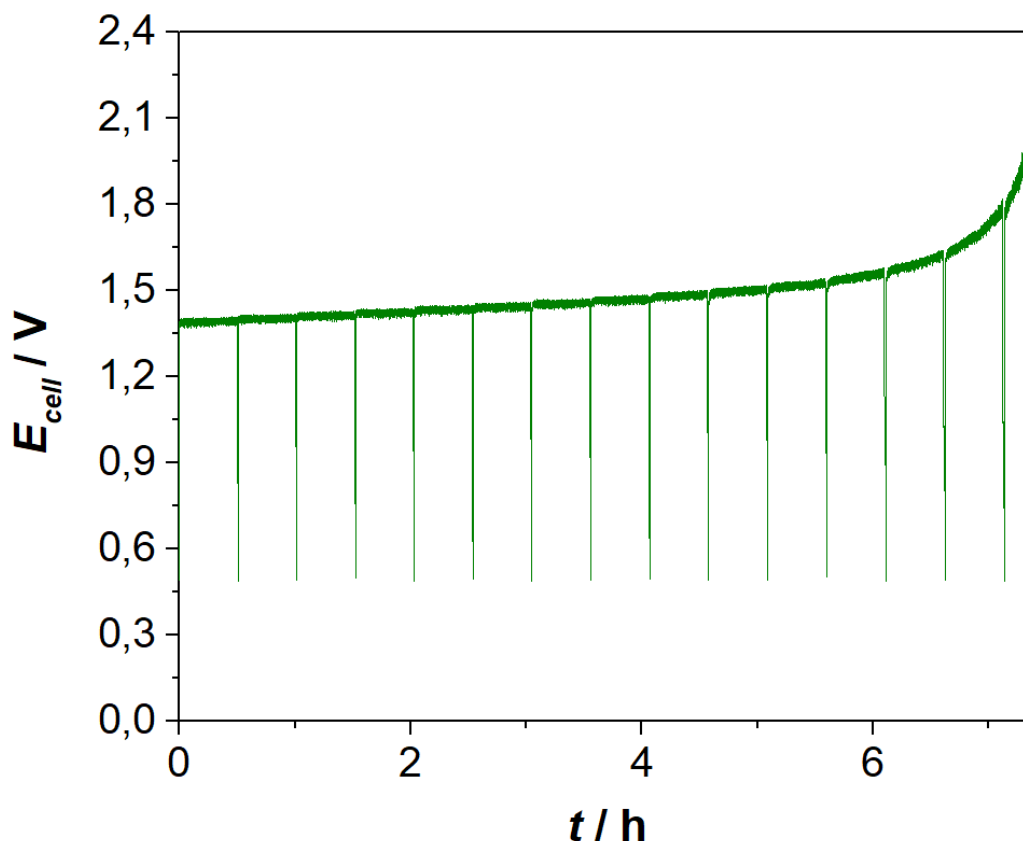


Figure 5 : Cyclage galvanostatique d'une batterie DHBQ/ferro. Electrolyte négatif :  $[KOH] = 1,5 M$ ,  $[DHBQ] = 0,1 M$  Electrolyte positif :  $[KCl] = 0,7 M$   $[ferro] = 0,2 M$ . Densité de courant =  $2,8 mA cm^{-2}$ .

Au bout de 6 h de cyclage, aucune décharge n'est observée et le potentiel de charge de la batterie commence à augmenter. Au total, une charge de 306 C a été réalisée en cumulant la première charge de 2 h 30 avec les charges successives réalisées pendant plus de 7 h ce qui correspond à une charge théorique d'environ 80 % des espèces rédox. L'augmentation de potentiel en fin de cyclage pourrait s'expliquer par le fait qu'une grande partie des espèces rédox est chargée et que la diffusion d'espèces non chargées vers l'électrode commence à être limitante pour l'expérience dans les conditions utilisées [18].

Pour expliquer l'absence de décharge dans l'expérience, une autodécharge du système a été supposée. Une décharge continue de l'électrolyte négatif pourrait venir d'une réaction rédox avec l'oxygène présent dans l'air et expliquer les phénomènes observés. Pour comprendre la provenance de cette impossibilité de décharger le système électrochimiquement et afin de déterminer l'impact des espèces rédox utilisées sur cette autodécharge, les potentiels de circuits ouverts de plusieurs systèmes ont été comparés. Ces différents systèmes sont : le système DHBQ/ferro, le système DHBQ/I<sup>-</sup> et le système Viologène/I<sup>-</sup>. Ces systèmes ont été

pré-chargés à hauteur de 180 C et le potentiel de circuit ouvert de ces dispositifs a été mesuré pour observer l'autodécharge du système. Les résultats sont présentés figure 6.

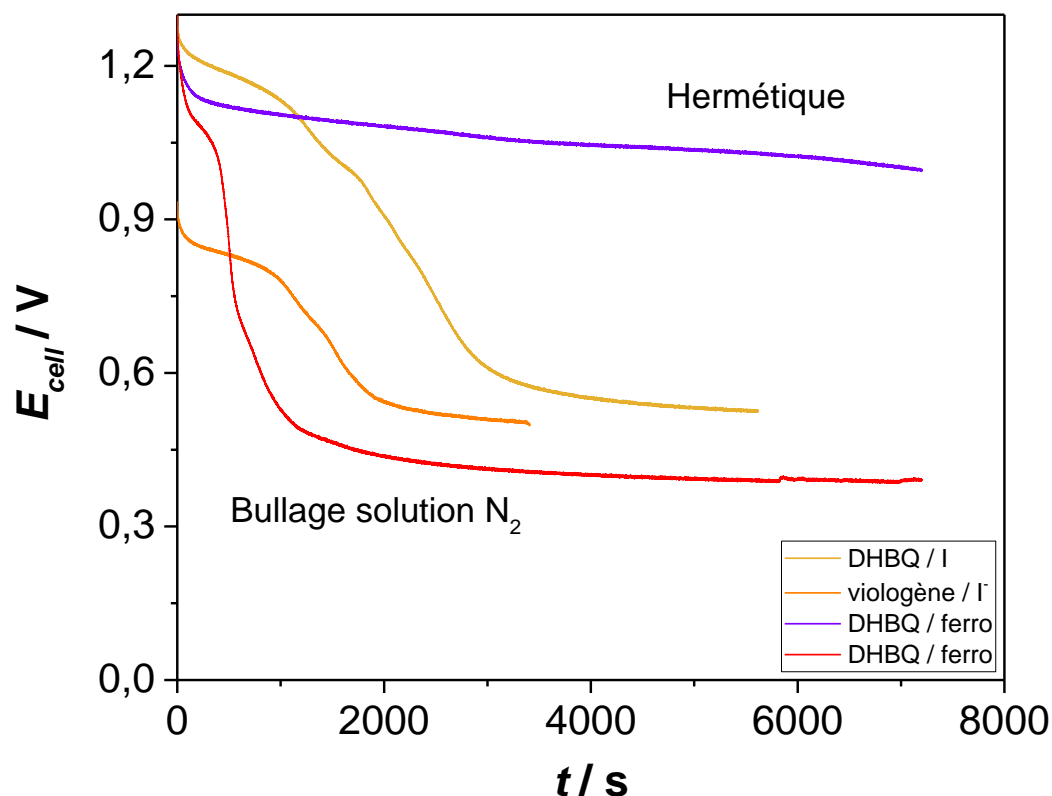


Figure 6 : Mesures du potentiel de circuit ouvert pour différents systèmes ayant été chargés au préalable. En violet, le système ayant été maintenu dans des conditions hermétiques limitant le contact avec l'air. Les autres mesures correspondent à des mesures où les électrolytes sont au contact de l'air libre mais où un bullage constant à l'azote est réalisé. En rouge pour le système DHBQ/ferro, en orange pour le système Viologène/I et en jaune foncé pour le système DHBQ/I

Dans le cas des courbes rouge, orange et jaune foncé, un bullage de diazote continu dans la solution est effectué. Dans le cas de la courbe violette, un dispositif « hermétique » est mis en place. Une diminution importante du potentiel de circuit ouvert est observée pour tous les systèmes « non hermétiques ».

Il était prévisible que l'oxygène puisse réagir avec le réducteur du couple utilisé dans l'électrolyte négatif au vue du fort pouvoir oxydant de l'oxygène. Cependant, la vitesse à laquelle l'autodécharge est observée (au point de ne pas pouvoir effectuer de décharge du système) était plus surprenante. Dans la littérature, le groupe du professeur Aziz utilise des dispositifs comme des boîtes hermétiques dans lesquelles un flux d'azote constant de grande pureté est appliqué [6]. Dans certains cas, les batteries ont même été cyclées en boîte à gants

avec des pressions partielles en dioxygène comprise entre 1 et 2 ppm [11]. La plupart des systèmes sont dégazés avec du diazote puis scellés sous atmosphère inerte [19]. Dans certains cas, un flux constant d'azote est maintenu dans un système hermétique [20]. Pour la suite des expériences, un dispositif hermétique a été développé et un ciel gazeux en azote est utilisé pendant toute la durée des expériences.

#### ***4.1.3.2 Utilisation d'un tampon pour limiter la cinétique d'équilibrage du pH***

Pour étudier l'impact du tampon sur la vitesse d'équilibrage du pH, des mesures ont été effectuées avec le système DHBQ/ferro (Figure 7 a). Trois dispositifs sont comparés. Dans le premier, un électrolyte contenant un tampon ( $\text{pH} = 9,3$   $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,1 \text{ M}$ ), dans les deuxième et troisième les électrolytes sont préparés sans tampon. Les dispositifs 1° et 2° suivent le protocole classique avec une première charge à  $11 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de 20 mA) pendant 2h 30, puis 1 heure de mesure du potentiel de circuit ouvert avant des cycles de charges décharges de 1 heure avec une densité de courant de  $2,75 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de 5 mA) pendant plus de 60 heures. Dans le dispositif °3, les électrolytes circulent également dans la cellule avec un système de pompe, mais aucune mesure électrochimique n'est effectuée. Les trois dispositifs sont sous flux pendant près de 3 jours puis le pH de l'électrolyte positif est mesuré (figure 7 c).

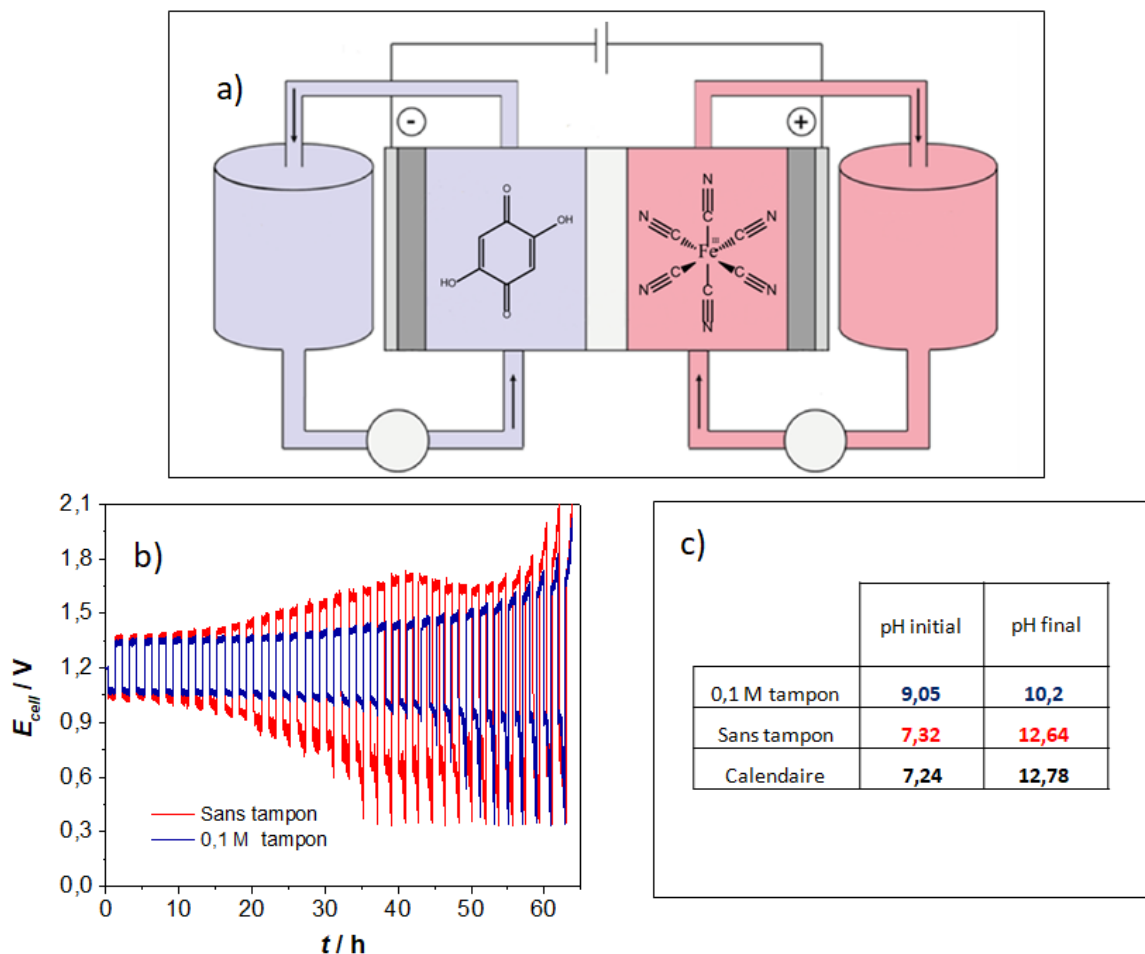


Figure 7 : Impact du tampon et du cyclage électrochimique sur l'évolution du pH. a) Dispositif étudié avec le système DHBQ/ferro. b) Cyclage galvano statique avec des cycles charges décharges de deux heures pour un courant de 5 mA. d) Mesure du pH avant et après tests électrochimiques. Electrolyte négatif :  $[\text{KOH}] = 1,5 \text{ M}$ ,  $[\text{DHBQ}] = 0,1 \text{ M}$ . Electrolyte positif sans tampon :  $[\text{KCl}] = 0,7 \text{ M}$   $[\text{ferro}] = 0,2 \text{ M}$ . Electrolyte positif avec tampon :  $[\text{KCl}] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[\text{ferro}] = 0,2 \text{ M}$ ,  $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,1 \text{ M}$ . Densité de courant =  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Le résultat du cyclage est donné figure 7 b). Les premiers cycles de charges et de décharges sont similaires entre les électrolytes tamponnés et non tamponnés. Après environ 10 heures de cyclage, les surtensions de charge et de décharge qui sont observées dans le cas du dispositif non tamponné augmentent avec le temps. Les potentiels de charge et de décharge au premier cycle pour les deux dispositifs sont d'environ 1,35 et 1,05 V. Après 20 heures de cyclage, les potentiels de charge et de décharge sont de 1,45 et 0,85 V pour le dispositif sans tampon et restent très similaires à ceux de début d'expérience pour le dispositif tamponné. Ces différences de potentiels entre charge et décharge continuent d'augmenter jusqu'à environ 40 heures de cyclage où des potentiels de charges et de décharge de 1,7 et 0,6 V sont observés.

Par la suite, les potentiels de charge diminuent légèrement jusqu'à 50 heures de cyclage puis augmentent à nouveau jusqu'à la fin de l'expérience.

Dans le cas du dispositif tamponné, l'augmentation de la surtension devient notable après 20 heures de cyclage mais suit une évolution plus lente. La surtension devient plus conséquente après 40 heures de cyclage avec des potentiels de charge et de décharge de 1,45 et 0,96 V contre 1,35 et 1,05 V au premier cycle. Après plus de 60 heures (en fin de cyclage), des surtensions similaires sont obtenues pour les deux dispositifs.

Les pH des trois dispositifs sont relevés après cyclage et montrent l'efficacité du tampon utilisé pour limiter la variation du pH de l'électrolyte positif. Les pH initiaux sont d'environ 9 pour l'électrolyte tamponné et d'environ 7,2 pour les deux électrolytes non tamponnés. Après l'expérience, un pH de 10,2 est mesuré pour le dispositif °1 (tamponné). Ce pH est de 12,6 et 12,8 pour les dispositifs °2 et °3 (non tamponnés).

L'augmentation du pH observée dans les électrolytes non tamponnés est très similaire. L'équilibrage du pH semble donc simplement venir de la différence de concentration en  $\text{OH}^-$  ou en  $\text{H}^+$  entre les deux électrolytes. Dans ce cas, le cyclage électrochimique n'impacte pas la cinétique d'équilibrage du pH. L'utilisation d'un tampon a permis de limiter les variations de pH dans l'électrolyte positif. Au vue des courbes galvanostatiques, l'utilisation du tampon et donc le fait de limiter la vitesse de variation du pH dans l'électrolyte positif semble également inhiber l'augmentation de la surtension dans la cellule.

Pour la suite de l'étude, un tampon est donc utilisé dans l'électrolyte positif pour limiter les cinétiques d'équilibrage du pH.



#### 4.1.4 Etude en batterie à flux circulant des différents systèmes électrochimiques envisagés

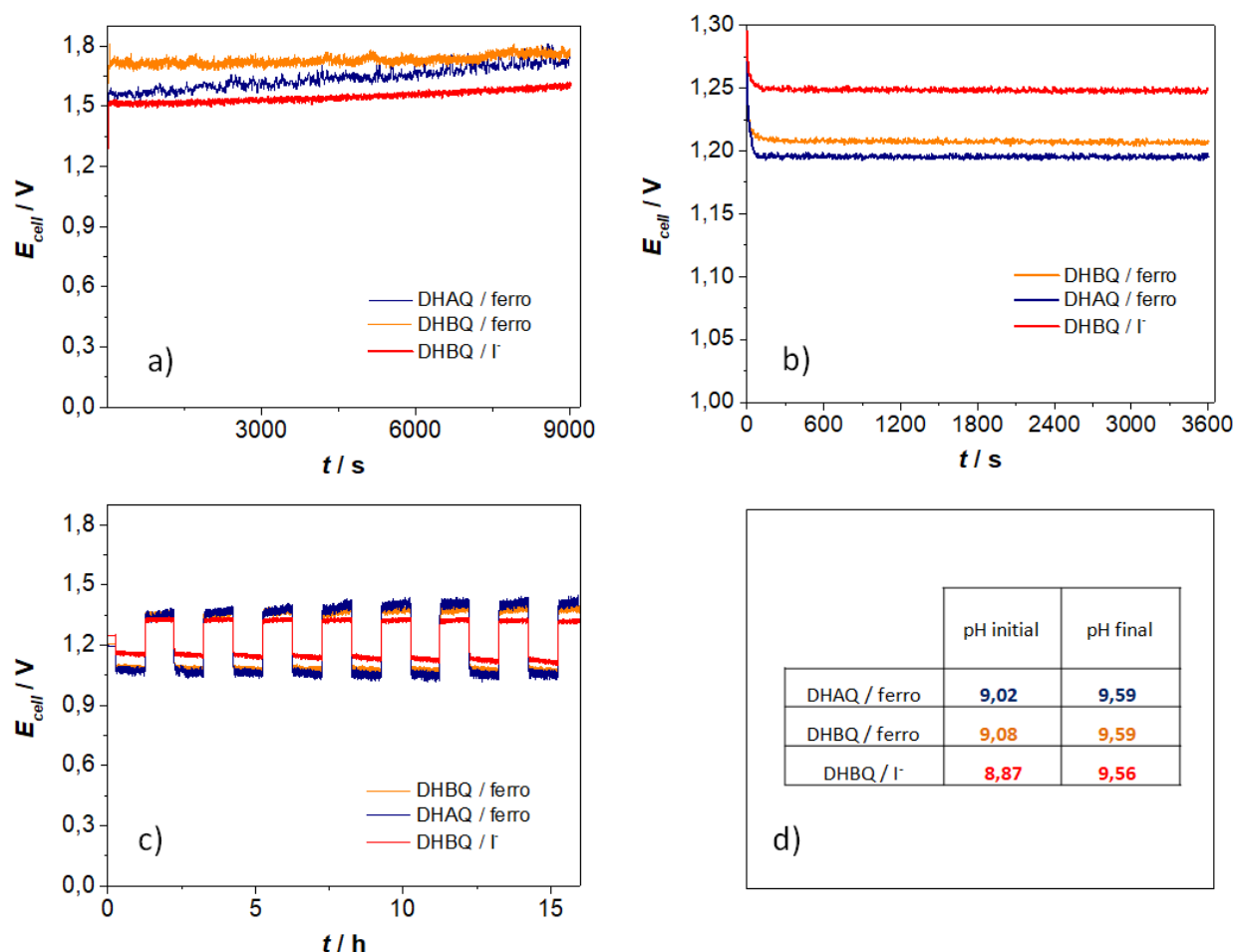


Figure 8 : Tests électrochimiques pour 3 systèmes différents. Le système DHAQ/ferro représenté en bleu, le système DHBQ/ferro en orange et le système DHBQ/I<sup>-</sup> en rouge. a) Charge galvanostatique préliminaire des différents systèmes pendant 2 h 30 avec une densité de courant de 11,3 mA cm<sup>-2</sup> (soit un courant de 20 mA). b) Mesure du potentiel de circuit ouvert après la charge préliminaire pendant 1 heure. c) Cyclage galvanostatique des différents systèmes avec des cycles charges-décharges de deux heures pour une densité de courant de 2,8 mA cm<sup>-2</sup>. d) Mesure du pH avant et après tests électrochimiques.

Trois systèmes ont été étudiés. Le système DHAQ/ferro représenté en bleu, le système DHBQ/ferro en orange et le système DHBQ/I<sup>-</sup> représenté en rouge (figure 8). Les trois systèmes suivent un protocole similaire avec une première charge à 11,3 mA cm<sup>-2</sup> (soit un courant de 20 mA) pendant 2 h 30 soit une charge de 180 C pour une profondeur de charge d'environ 47 % (figure 8 a). Ensuite, le potentiel de circuit ouvert est mesuré pendant 1 heure pour vérifier que le système ne se décharge pas à cause de l'oxygène. Les systèmes sont

finalement cyclés 8 fois galvanostatiquement avec des cycles de charges/décharges de 2 h à  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$  soit une charge de 18 C ou une profondeur de charge de 4,7 %. Le pH des électrolytes positifs des différents systèmes est mesuré avant et après étude électrochimique.

Un potentiel de circuit ouvert stable, caractéristique d'une autodécharge limitée du système est obtenu à 1,25 V pour le système DHBQ/I<sup>-</sup>, à 1,20 V pour le système DHBQ/ferro et à 1,19 V pour le système DHAQ/ferro (figure 8 b). La stabilité des cycles de charge- décharge réalisés pour les différents systèmes démontre la possibilité d'utiliser les différents couples rédox envisagés dans une configuration à deux pH (figure 8 c). Le pH des différents électrolytes est de 8,9 ; 9,1 ; 9 avant cyclage pour les systèmes DHBQ/I<sup>-</sup>, DHBQ/ferro et DHAQ/ferro respectivement. Le pH post-cyclage des différents systèmes est également très similaire, environ 9,6 pour les trois systèmes (figure 8 d). Cette faible variation du pH pour les trois systèmes confirme que l'utilisation du tampon permet d'améliorer la stabilité du pH de l'électrolyte positif. La variation très similaire du pH dans les trois systèmes peut également indiquer que dans les conditions étudiées, la formation de IO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'électrolyte positif est probablement assez faible. (Rappelons que la formation de IO<sub>3</sub><sup>-</sup> par l'oxydation de I<sup>-</sup> induit la formation de 6 H<sup>+</sup>).

#### ***4.1.5 Limitations techniques du dispositif étudié***

La cellule et la configuration utilisées présentent un certain nombre de limitations. La première limitation concerne les faibles densités de courants qui ont pu être utilisées. De plus les problèmes d'instabilité qui ont pu être observés notamment vis-à-vis de l'oxygène sont accentués par la longue durée des mesures électrochimiques effectuées, liée notamment à la faible vitesse de charge de la batterie. La densité de courant applicable est reliée à un grand nombre de paramètres. Comme tout système électrochimique, la distance inter-électrode va grandement impacter la résistance du dispositif. La géométrie de la cellule va également avoir un impact important sur la fluidique et sur la diffusion des espèces rédox vers l'électrode. La surface d'électrode très limitée dans notre cas ( $1,77 \text{ cm}^2$ ) est également un frein à l'application de courants de charge plus importants.

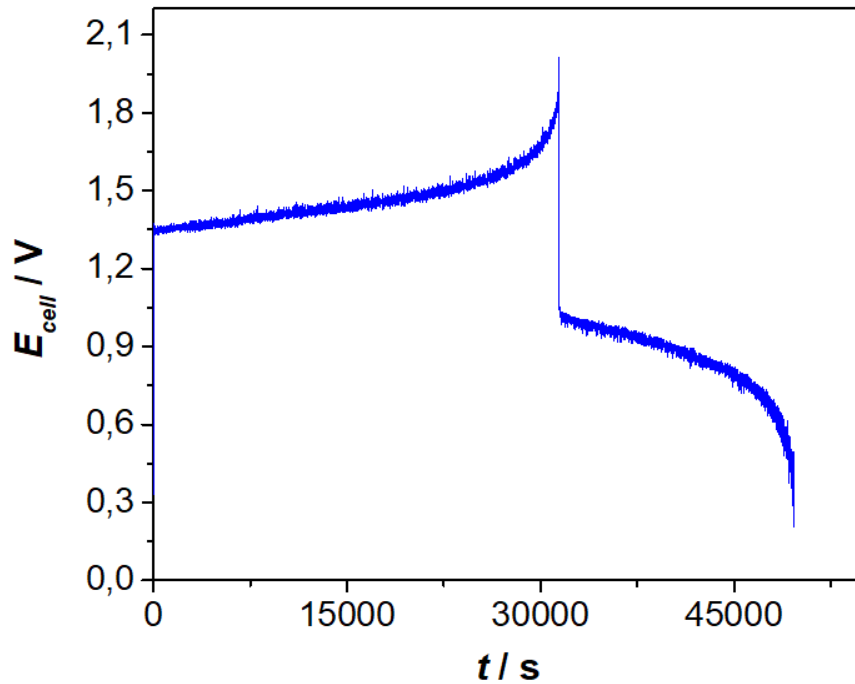


Figure 9 : Mesures galvanostatiques en charge puis en décharge du système DHBQ/ferro. Electrolyte négatif :  $[KOH] = 1,5 \text{ M}$ ,  $[DHBQ] = 0,1 \text{ M}$ . Electrolyte positif :  $[KCl] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[NaHCO_3] + [Na_2CO_3] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[ferro] = 0,2 \text{ M}$ ,  $j = 5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Pour illustrer les limites du système utilisé, une charge puis une décharge ont été réalisées à une densité de courant de  $5,7 \text{ mA cm}^{-2}$  (soit un courant de  $10 \text{ mA}$ ) sans limite de temps (figure 9). L'objectif est ici de déterminer la profondeur maximale de charge et de décharge atteignable avant que la cellule ne soit limitante dans les conditions utilisées.

Une limite de potentiel est fixée à partir de laquelle le sens du courant va être inversé. Elle est de  $2,1 \text{ V}$  en charge et de  $0,25 \text{ V}$  en décharge. La première charge dure  $31500 \text{ s}$ . La charge  $Q$  est déterminée à partir de la loi de Faraday (eq. 7).  $Q_{\text{charge}} = 315 \text{ C}$

$$Q = n \cdot F \cdot e \quad (\text{Eq. 7})$$

(7) Loi de Faraday avec  $Q$  la charge électrique totale en  $C$ ,  $n$  le nombre de mole d'espèces rédox,  $F$  la constante de Faraday en  $C \text{ mol}^{-1}$  et  $e$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction rédox

La charge théorique maximale est de  $386 \text{ C}$ . Une profondeur de charge de  $82 \%$  est donc obtenue. Le temps de la décharge est de  $18250 \text{ s}$  soit  $182,5 \text{ C}$ . La première charge de la batterie étant de  $315 \text{ C}$ , une profondeur de décharge de  $58 \%$  est donc atteinte. Cette expérience montre bien que de nombreux ajustements expérimentaux seront nécessaires à des études plus poussées des différentes batteries envisagées dans le futur.

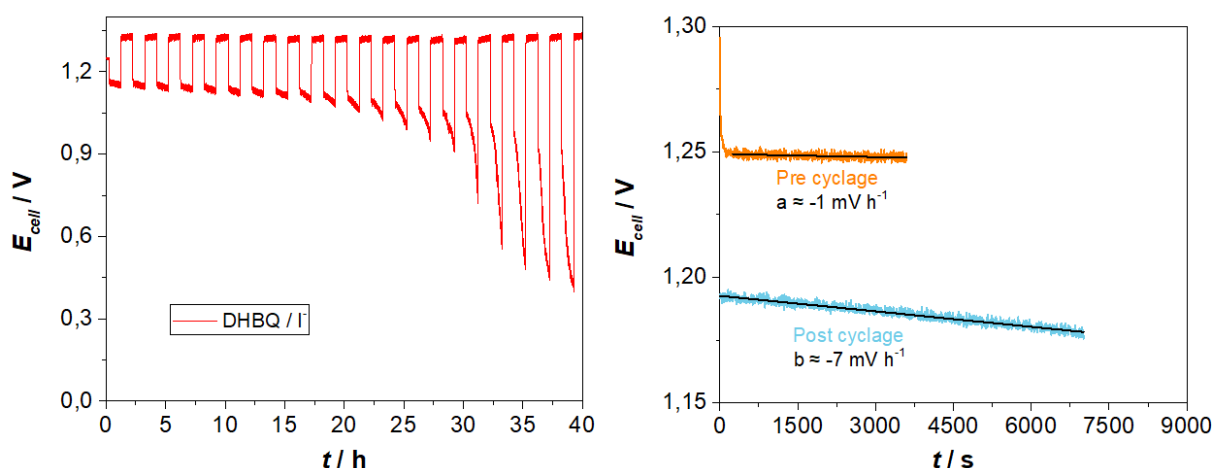


Figure 10 : Etude électrochimique du système DHBQ/I<sup>-</sup>. a) Mesures galvanostatiques en charge puis en décharge du système DHBQ/I<sup>-</sup>. Electrolyte négatif : [KOH] = 1,5 M, [DHBQ] = 0,1 M, Electrolyte positif : [KCl] = 0,5 M, [NaHCO<sub>3</sub>] + [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 0,1 M, [ferro] = 0,2 M,  $j = 5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

La figure 10 a) montre un deuxième exemple de limitations actuelles de notre cellule. Elle représente un cyclage galvanostatique du système DHBQ/I<sup>-</sup>. Le protocole standard est utilisé avec une première charge (plus longue), une mesure du potentiel de circuit ouvert puis des cycles de charges/décharges. Il est notable que si la charge semble stable, le potentiel de décharge commence à diminuer au bout d'environ 20 heures d'expériences et chute de plus en plus au fur et à mesure du cyclage. Pour déterminer la provenance de cette chute de potentiel en décharge, une mesure de potentiel de circuit ouvert a été réalisée après le cyclage. Le résultat est comparé à la mesure de potentiel de circuit ouvert réalisé avant cyclage (figure 10 b). La pente correspondant aux deux courbes est déterminée. La diminution de la tension de cellule (attribuée à l'autodécharge de la batterie) après cyclage est 7 fois plus rapide que celle observée avant cyclage. Il est probable que cette autodécharge soit une nouvelle fois due à la présence d'oxygène. Le développement d'un système hermétique plus performant sera primordial pour pouvoir faire des études approfondies des systèmes envisagés.

## 4.2 Conclusion

L'utilisation de deux pH pour les batteries à flux circulants pourrait avoir de nombreux avantages. Dans ce chapitre, le système à deux pH zinc/iode rapporté dans la littérature a été étudié. Des cycles de charge et de décharge ont été réalisés. Après un cyclage relativement court du dispositif (17 h), une variation du pH (de 7,2 à 10,7) a été observée. Cette variation de pH pourrait s'avérer problématique pour une utilisation à long terme de ce type de dispositif. Pour pallier à ce problème, l'utilisation d'un tampon dans l'électrolyte à pH neutre

a été envisagée. L'impact de l'ajout de ce tampon sur les variations de pH est notable. Sur un cyclage de trois jours des dispositifs, une variation de pH de 7,3 à 12,7 est notée pour les systèmes non tamponés. Dans le cas du dispositif tamponé, cette variation est plus faible avec un pH initial de 8,6 à un pH final de 10,5. Une autre information tirée de cette expérience est que l'équilibrage du pH semble opérer de manière équivalente que la batterie soit cyclée ou non. Le tampon utilisé a été choisi à pH = 9,3 où la concentration en protons (ou la différence de concentration en hydroxyde entre les deux électrolytes) est plus faible qu'à pH 7. Dans ces conditions, les systèmes DHAQ/ferro, DHBQ/ferro et DHBQ/I<sup>-</sup> ont été étudiés et montrent une certaine stabilité pour un cyclage de 24 h. La variation de pH, assez faible (de 9 à 9,5 après cyclage), est similaire pour les trois systèmes.

D'un point de vue pratique, ce chapitre montre bien que le dispositif utilisé est limitant pour une étude approfondie de batteries à flux circulant. L'étude des espèces rédox à des concentrations plus conséquentes pourrait permettre de conclure sur la viabilité de ces couples rédox pour le développement de batterie à flux circulants à haute densité d'énergie.

L'utilisation d'une plus grande concentration de tampon pourrait permettre de limiter davantage les variations de pH dans l'électrolyte positif. Un optimum devra être déterminé pour obtenir des conditions stables dans cette configuration. Un concept imaginé serait l'utilisation d'un système d'injection automatisé pour permettre de contrer l'augmentation du pH dans l'électrolyte positif par addition d'une solution acide pendant le cyclage de la batterie. Ce concept devra être plus amplement étudié en fonction des résultats obtenus avec l'utilisation de plus grande concentration de tampon.

## **4.3 Partie expérimentale**

### ***4.3.1 Traitement des membranes Nafion***

Des membranes Nafion 117 de Ion Power sont utilisées. L'hydroxyde de potassium à 85 % en qualité de réactif est acheté chez Sigma Aldrich.

La membrane est traitée pour échanger les sites de conduction protonique par des sites de conduction des cations potassium. Une membrane de 4 cm<sup>2</sup> est découpée et placée dans une solution de 1 M en KOH. La solution est chauffée à 80°C et agitée pendant 2 h. Une fois le chauffage arrêté, la membrane refroidit progressivement sous agitation pendant 2 h supplémentaires. La membrane est ensuite rincée abondamment avec de l'eau ultra pure

pendant environ 1 minute [2, 17, 21]. La membrane est alors prête pour utilisation dans la cellule électrochimique.

#### ***4.3.2 Préparation des électrolytes***

La 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone pur à 98 %, le bromure d'ethyl viologène à 99%, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le chlorure de potassium pur à 99 % et le ferriocyanure de potassium pur à 99% sont achetés chez Sigma Aldrich. L'acétate de zinc dihydraté, le diiode pur à 99,8 %, l'iodure de potassium pur à 99 % sont achetés en qualité de réactif chez Sigma Aldrich. L'acide anthraflavic est acheté pur à 90 % en grade technique chez Sigma Aldrich et le ferrocyanure de potassium chez Prolabo.

Des volumes d'électrolytes de 20 mL sont préparés et utilisés pour les mesures électrochimiques en batterie à flux circulant. Les concentrations des différentes espèces dans l'électrolyte positif et négatif sont choisies pour équilibrer en porteurs de charge les deux électrolytes dans les études en batterie à flux. Il est à noter que le ferrocyanure de potassium est un sel possédant quatre charges positives et négatives. Le carbonate et bicarbonate de sodium (utilisés comme tampon dans l'électrolyte positif) sont des sels possédant deux charges positives et négatives.

Le tampon utilisé est préparé pour un pH tampon de 9,2. Le couple acide/base  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  de  $\text{pK}_a = 10,33$  est utilisé avec une concentration  $[\text{NaHCO}_3] + [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,1 \text{ M}$ .

#### ***4.3.3 Montage de la cellule à flux***

Les pompes péristaltiques (AUR2550060) et les tubes Verdeflex utilisés avec la pompe péristaltique ainsi que les tubes en Tygon sont achetés chez Radio Spare. Leur débit dans le montage étudié est d'environ  $40 \text{ mL min}^{-1}$ . Les tubes en PFA sont achetés chez Sphere™. La colle epoxy 3520 B/A de chez 3M est utilisée pour joindre et sceller les tubes et les tubes sur la pompe. Les électrodes Sigracet GDL 39 AA sont achetées chez Ion Power

La cellule utilisée est la cellule flux de chez Sphere™. Cette cellule est constituée de deux collecteurs de courants en acier inoxydable formant les extrémités de la cellule. Deux compartiments en Téflon sont creusés en « s » de sorte qu'un liquide puisse passer à l'intérieur de chacun. Une fois la cellule montée, ces deux compartiments sont séparés par une membrane Nafion 117. Des joints en silicone sont disposés entre le compartiment en Téflon et les collecteurs de courants. Une électrode GDL découpée en forme de disque de 1,5 cm de

diamètre (soit une surface de 1,77 cm<sup>2</sup>) est disposée en surface du collecteur de courant puis la cellule est fermée avec l'ajout des parties externes et est scellée grâce à un système de vis. Deux disques métalliques sont utilisés comme collecteurs de courants. Un disque en acier inoxydable est utilisé au niveau de l'électrolyte négatif et un disque en titane au niveau de l'électrolyte positif pour être stable vis-à-vis des environnements fortement oxydants notamment avec l'utilisation de l'iode. Les différents composants de la cellule sont présentés figure 11.

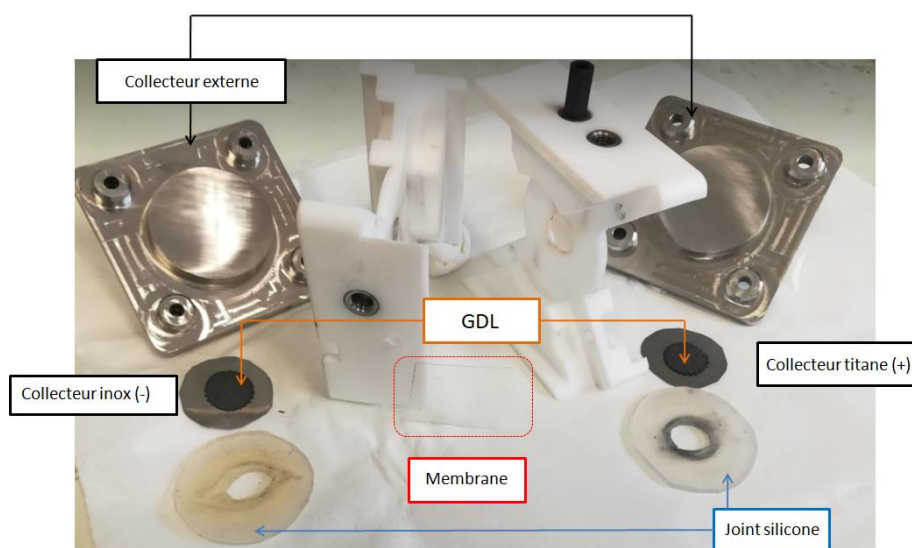
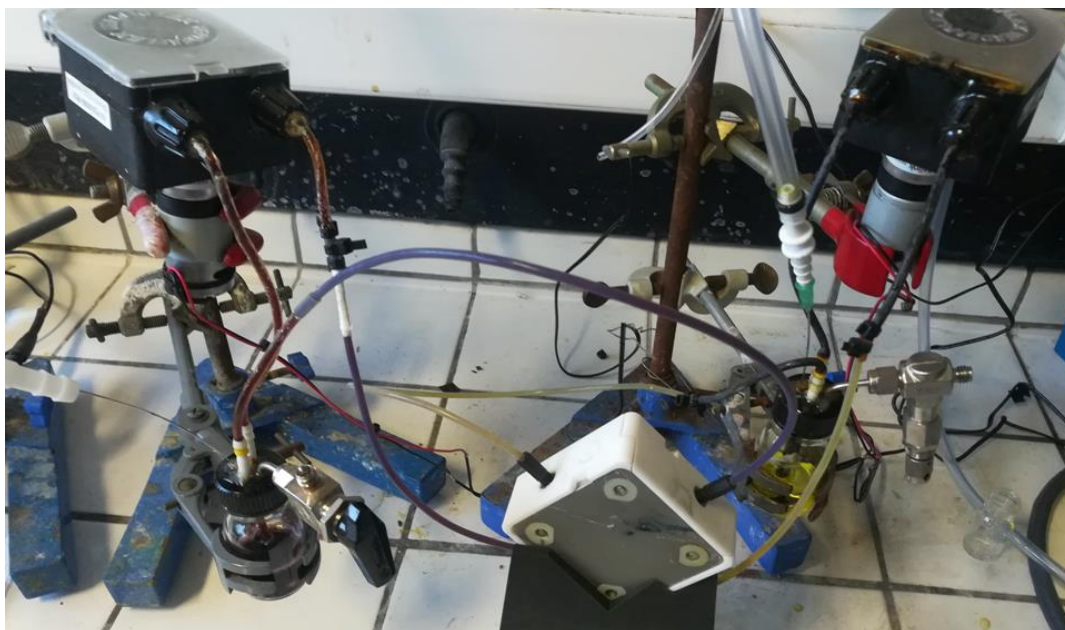


Figure 11 : Photographie des différents composants de la cellule utilisée.

Une fois la cellule montée, elle est reliée au système de pompes avec différents tubes. Des tubes en PFA sont connectés directement sur la cellule. Ces tubes en PFA rigide, sont ensuite reliés à des tubes en Tygon flexible. Ces tubes sont connectés sur les pompes péristaltiques. Les pompes péristaltiques utilisent des tubes en Verdéprène. Les tuyaux sont reliés à des récipients par des connecteurs en Téflon. L'ensemble des connections au niveau du récipient et de la pompe est scellé par l'utilisation de colle epoxy pour permettre l'étanchéité du dispositif. Une photo du dispositif utilisé est présentée figure 12.



*Figure 12 : Photographie du dispositif de batterie à flux.*

#### **4.3.4 Caractérisations électrochimiques**

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat VMP-3 Biologic.

Les mesures électrochimiques en piluliers à trois électrodes utilisent une électrode de travail en carbone vitreux. La contre-électrode est un serpentín de platine et la référence utilisée est une électrode Ag/AgCl NaCl 3 M (0,209 V vs. NHE). Les électrolytes sont dégazés avec du diazote pendant 15 minutes, ensuite la cellule 3 électrodes en verre est couverte avec du parafilm pour limiter les contacts avec l'air extérieur. Un ciel gazeux de diazote est maintenu au-dessus de l'électrolyte pour limiter l'impact de l'oxygène sur les mesures.

Les mesures électrochimiques en batterie à flux circulant sont réalisées dans un dispositif à deux électrodes. Les différences de potentiels mesurées sont donc des tensions de cellule entre l'électrode positive et négative.

Après montage de la cellule et avant mesures électrochimiques, les électrolytes sont pompés dans la cellule électrochimique et l'électrolyte est mis en circulation pendant 15 minutes pour chasser l'air de la cellule. Ensuite, les solutions d'électrolytes sont dégazées au diazote pendant 15 minutes.

Dans le cas des expériences réalisées après la partie 4.2.3.1, un ciel gazeux est maintenu au-dessus de la solution pendant 15 minutes supplémentaires. Un système de robinet présent sur les piluliers contenant l'électrolyte est fermé pour maintenir l'atmosphère azotée. Le flux de



diazote est fortement diminué pour éviter une trop grande surpression dans le système mais est maintenue pendant toute la durée de l'expérience. Du parafilm est appliqué au niveau des jointures des tuyaux et du récipient pour assurer une bonne herméticité du dispositif.

Dans une expérience classique, une première charge est réalisée avec un courant de charge de 20 mA soit une densité de courant de  $11,3 \text{ mA cm}^{-2}$  pendant 2 h 30. Ensuite, le potentiel de circuit ouvert est mesuré pour vérifier que le système ne subit pas d'autodécharge et qu'il est donc bien hermétique. Des cycles de charge-décharge de 2 h sont réalisés avec un courant de 5 mA soit une densité de courant de  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### ***4.3.5 Mesure du pH***

La sonde à pH « PHM210 » de chez Meterlabest est utilisée pour les mesures de pH. Ces mesures sont systématiquement réalisées pour l'électrolyte positif avant et après mesures électrochimiques.

## 4.4 Références

1. Khataee, A., et al., *Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(41): p. 21875-21882.
2. Zhang, J., et al., *An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(8): p. 2010-2015.
3. Gu, S., et al., *A multiple ion-exchange membrane design for redox flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(9): p. 2986-2998.
4. Park, M., et al., *A High Voltage Aqueous Zinc–Organic Hybrid Flow Battery*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(25): p. 1900694.
5. Luo, J., et al., *Unraveling pH dependent cycling stability of ferricyanide/ferrocyanide in redox flow batteries*. Nano Energy, 2017. **42**: p. 215-221.
6. Yang, Z., et al., *Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(8): p. 1702056.
7. Janoschka, T., et al., *Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System*. Angewandte Chemie International Edition, 2016: p. n/a-n/a.
8. Liu, T., et al., *A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte*. Advanced Energy Materials, 2016. **6**(3): p. n/a-n/a.
9. Khataee, A., et al., *Performance Optimization of Differential pH Quinone-Bromide Redox Flow Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(16): p. A3918-A3924.
10. Li, Z.P., et al., *A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(7): p. A868.
11. Kwabi, D.G., et al., *Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12*. Joule, 2018. **2**(9): p. 1894-1906.
12. Ji, Y., et al., *A Phosphonate-Functionalized Quinone Redox Flow Battery at Near-Neutral pH with Record Capacity Retention Rate*. Advanced Energy Materials, 2019. **9**(12): p. 1900039.
13. Lee, W., A. Permatasari, and Y. Kwon, *Neutral pH aqueous redox flow batteries using an anthraquinone-ferrocyanide redox couple*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(17): p. 5727-5731.

14. Bard, A.J., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons: New York, 1980.
15. Li, B., et al., *Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery*. Nature Communications, 2015. **6**: p. 6303.
16. Gerhartz, W., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. . VCH Publishers, 1985. **89**(388): p. 14.
17. Hu, J., et al., *Mechanism and transfer behavior of ions in Nafion membranes under alkaline media*. Journal of Membrane Science, 2018. **566**: p. 8-14.
18. Kwabi, D.G., Y. Ji, and M.J. Aziz, *Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review*. Chemical Reviews, 2020. **120**(14): p. 6467-6489.
19. DeBruler, C., et al., *Designer Two-Electron Storage Viologen Anolyte Materials for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries*. Chem, 2017. **3**(6): p. 961-978.
20. DeBruler, C., et al., *A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(3): p. 663-668.
21. An, L. and T.S. Zhao, *An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(6): p. 2213-2217.





## Conclusion : Une étendue de perspectives pour les batteries à flux circulants

L'objectif de cette thèse a été de proposer des voies d'améliorations des systèmes de batteries à flux à circulants. De nombreuses voies d'améliorations sont possibles pour ces dispositifs. Deux axes principaux sont développés dans cette thèse.

Le premier concerne les modifications de surfaces. Très présentes dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, les modifications de surfaces permettent notamment pour les batteries à flux circulants, de moduler l'interface électrode-électrolyte. Cette interface impacte grandement les performances électrochimiques du système notamment sur des considérations d'efficacité énergétique et de densité de puissance. Au début de cette thèse, la configuration semi-solide où la matière électroactive est sous forme de particules solides dispersées dans l'électrolyte a attiré notre attention. Tout comme l'interface électrode-électrolyte, l'interface entre les particules électroactives et l'électrolyte est capitale au développement de ces systèmes. Nous avons donc travaillé au développement de modification de surface dans le but de pouvoir moduler les propriétés de particules de carbone pour faciliter par exemple leurs dispersions en électrolytes aqueux ou améliorer la capacité de stockage électrochimique de ces particules avec l'ajout par exemple de molécules d'anthraquinone. L'utilisation de suspension carbonée est délicate pour l'application. L'étude de suspensions carbonées réalisées avec les particules de carbone modifié n'a pas été fructueuse en raison des difficultés techniques à caractériser électrochimiquement ces suspensions en conditions dynamiques (RRDE, batterie à flux circulants). Nous avons donc décidé de valoriser le travail effectué en proposant un procédé de modification simple et versatile de substrat carboné basé sur la réaction de Diels-Alder.

En développant ce procédé de modification, nous avons réfléchi à d'autres modifications de surface nous paraissant intéressantes/innovantes pour ces systèmes. La fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau est un frein important au développement de systèmes à grande densité d'énergie. Nous avons donc cherché un moyen de limiter la dégradation électrochimique des molécules d'eau à l'aide des modifications de surface. A l'image de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) formée dans les batteries Li-ion, nous avons voulu former une couche protectrice artificielle en surface d'électrode de carbone pour inhiber la réduction électrochimique des molécules d'eau. Pour réaliser ce type de modification, nous nous sommes basés sur un procédé développé au CEA Saclay et breveté sous le nom de

« graftfast ». Ce procédé nous a permis à partir de la chimie du diazonium de former une couche polymère en surface du substrat modifiée. Notre idée a donc été d'utiliser des précurseurs contenant des fonctions hydrophobes pour empêcher le passage des molécules d'eau. Pour permettre la conduction des cations ( $\text{Li}^+$ ) au sein de la couche organique, le polymère développé possède des charges négatives. Le procédé développé nous a permis de montrer un impact de la modification sur la réduction électrochimique de l'eau. Bien que les couches formées permettent de limiter cette réaction, l'étude montre des résultats très insuffisants pour imaginer un réel intérêt d'un point de vue des performances. De plus, l'utilisation de fonctions hydrophobes en surface de l'électrode est paradoxale vis-à-vis des travaux les plus répandus sur la modification des électrodes de batteries à flux circulants. Dans ce domaine, les chercheurs tentent d'améliorer l'hydrophilicité de l'électrode pour limiter les résistances d'interfaces et permette de meilleures densités de puissance des systèmes. Pour que l'approche envisagée soit pertinente pour l'application, la réduction électrochimique de l'eau devrait être très largement repoussée pour compenser l'augmentation de la résistance du dispositif.

Le deuxième axe étudié concerne le développement de système de batterie à flux à deux pH. En étudiant la littérature des batteries à flux circulants utilisant des molécules organiques, il apparaît assez rapidement que les différentes molécules utilisées sont peu nombreuses. La richesse des publications vient majoritairement du développement de nombreux dérivés de ces mêmes molécules. De plus, la batterie à flux circulant induit un certain nombre de contraintes dans le choix des couples rédox par l'utilisation d'une membrane ou encore du pH comme nous avons pu le discuter précédemment. L'idée d'une configuration à deux pH vient donc du constat qu'un certain nombre de combinaisons de couples rédox sont inadaptés dans une configuration utilisant le même pH alors qu'elles pourraient être intéressantes d'un point de vue des performances. La littérature a montré la possibilité de développer ces systèmes principalement avec l'utilisation de deux membranes. Au vue du coût des membranes, ces systèmes semblent peu réalistes. La question que nous nous sommes posée avant de travailler sur ces systèmes concernait l'équilibrage du pH dans un système utilisant une seule membrane. Les membranes étant spécifiques, nous avons supposé que dans un système où la concentration de protons est extrêmement faible dans les deux compartiments, l'utilisation d'une membrane échangeuse de cation devrait permettre le maintien du pH dans les deux électrolytes. Dans les faits, le pH s'équilibre plus rapidement que nous l'aurions espéré. Nous allons donc par la suite tenter de comprendre cet équilibrage et de le limiter par exemple avec

l'utilisation de tampon ou encore d'un système automatisé qui permette l'ajout de solution acide pour maintenir le pH à une valeur fixe. Le dispositif de flux utilisé nous a permis une étude préliminaire intéressante qui nous a confortés dans la possibilité de faire cycliser cette configuration de batterie. Nous allons par la suite étudier les systèmes dans des conditions plus optimisées avec l'utilisation notamment d'une nouvelle cellule de flux.

S'il paraît difficile d'imaginer un essor fulgurant des batteries à flux circulants utilisant le vanadium, de nombreux axes de recherches semblent prometteurs pour développer des systèmes de batteries à flux plus performants.







## **Résumé :**

Les batteries à flux circulants sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie caractérisés par la possibilité de dissocier leur énergie de leur puissance. Cette propriété donne à ces systèmes une grande adaptabilité facilitant leur mise à l'échelle pour développer des dispositifs de stockage de masse. Ces batteries bien que disposant de propriétés intéressantes sont encore limitées par leurs coûts et les faibles densités d'énergie qu'elles développent.

Dans cette thèse, plusieurs axes ont été envisagés pour permettre l'amélioration de leurs performances. Les matériaux carbonés sont très utilisés dans ces systèmes (électrodes, configuration semi-solide). Les modifications de surfaces permettent d'ajuster les propriétés d'interface entre les matériaux carbonés et l'électrolyte. Dans une première étude, une méthode de modification basée sur la réaction de Diels-Alder est développée. L'objectif est de proposer un protocole de modification simple et adaptable pour différents groupements chimiques. Dans une seconde étude, la modification d'électrode de carbone par la réduction chimique de cations diazonium est réalisée avec des molécules hydrophobes. L'objectif est d'empêcher l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode pour inhiber la réduction électrochimique de l'eau. Dans un troisième volet, une configuration de batterie utilisant deux pH différents dans le compartiment positif et négatif est étudiée. Cette configuration doit permettre une meilleure versatilité dans le choix des couples rédox ainsi que le développement de systèmes avec de plus grandes tensions de cellule.

**Mots-clés :** Batteries à flux circulants, modifications de surface, réaction de Diels-Alder, chimie du diazonium

## **Abstract :**

Redox flow batteries are electrochemical energy storage devices characterized by its ability to dissociate their energy from their power. This property gives these systems a great adaptability facilitating their scalability to develop mass storage devices. These batteries, although having interesting properties, are still limited by their cost and the low energy densities they develop.

In this thesis, several axes have been considered to improve their performance. Carbonaceous materials are widely used in these systems (electrodes, semi-solid configuration). Surface modifications allow to adjust the interface properties between the carbonaceous materials and the electrolyte. In a first study, a modification method based on the Diels-Alder reaction is developed. The objective is to propose a simple and adaptable modification protocol for different chemical moieties. In a second study, carbon electrode modification by chemical reduction of diazonium cations is performed with hydrophobic molecules. The objective is to prevent the access of water molecules to the electrode surface to inhibit the electrochemical reduction of water. In a third part, a battery configuration using two different pH in the positive and negative compartment is studied. This configuration should allow a better versatility in the choice of redox couples as well as the development of systems with higher cell voltages.

**Keywords :** Redox flow batteries, surface modification, Diels-Alder reaction, Diazonium chemistry