



HAL
open science

Relation entre la structure et les performances d'électrodes positives composées de matériaux carbonés 1D pour les batteries lithium-air non-aqueuses

Thomas Petenzi

► **To cite this version:**

Thomas Petenzi. Relation entre la structure et les performances d'électrodes positives composées de matériaux carbonés 1D pour les batteries lithium-air non-aqueuses. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASF019 . tel-03616844

HAL Id: tel-03616844

<https://theses.hal.science/tel-03616844>

Submitted on 23 Mar 2022

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.

Relation entre la structure et les performances d'électrodes positives composées de matériaux carbonés 1D pour les batteries lithium-air non-aqueuses
Relationship between structure and performances of positive electrode based on 1D carbon materials for non-aqueous lithium-air batteries

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 Sciences chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 08 avril 2021, par**

Thomas PETENZI

Composition du Jury

Elena SAVINOVA Professeure, Université de Strasbourg	Présidente
Thierry BROUSSE Professeur, Université de Nantes	Rapporteur & Examineur
Pierre-Louis TABERNA Directeur de recherche (CNRS), Université Toulouse 3	Rapporteur & Examineur
Magali GAUTHIER Chercheur CEA, Université Paris-Saclay	Examinatrice

Direction de la thèse

Bruno JOUSSELME Ingénieur-chercheur CEA (HDR), CEA-Saclay, NIMBE/LICSEN	Directeur de thèse
Renaud CORNUT Ingénieur-chercheur CEA (HDR), CEA-Saclay, NIMBE/LICSEN	Co-Encadrant

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à présenter mes sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse, qui ont accepté de juger ce travail, je cite : Prof. Elena Savinova et Dr Magali Gauthier en qualité d'examinatrices ainsi que Prof. Thierry Brousse et Dr. Pierre-Louis Taberna qui ont également consenti à relire ce manuscrit. Cela a été un réel plaisir d'avoir cette discussion scientifique avec vous autour de mon sujet de thèse pendant la soutenance.

Ensuite, mes remerciements vont à la direction du NIMBE et du LICSEN, Serge Palacin et Vincent Derycke, qui m'ont accueilli chaleureusement au sein de leur unité de recherche pendant ces presque 3 années et demie, et toujours avec le sourire. Remerciements qui vont également à notre chère secrétaire Céline Delobel ainsi qu'à notre Ingé-sécurité Bruno Lectard.

Puis, je voudrais remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Bruno Jusselme, de m'avoir dans un premier temps recruté pour mener ce projet de thèse, car pour moi, entrer au CEA était une utopie il y a encore 4 ans. Merci d'avoir été aussi patient et de m'avoir fait confiance pendant tout ce temps malgré les nombreuses difficultés que j'ai pu rencontrer. Merci également de m'avoir laissé cette autonomie totale pour je puisse exprimer ma créativité, notamment sur les différentes manip' que l'on a pu mettre en place. En revanche, dommage que je n'ai pas eu la chance de goûter tes fameux sucres. D'autre part, je voudrais grandement remercier mon encadrant, Renaud Cornut, correspondant informatique de génie, marathonien et sprinter de la science qui va sauver le monde, avec qui les échanges autour de l'électrochimie et le monde de la recherche en générale m'ont énormément apporté, et ceux malgré le fait que je sois un peu long à la détente. Merci pour ces conseils avisés qui me serviront à coup sûr pour la suite de ma carrière.

Par la suite, je voudrais véritablement remercier les partenaires du projet ECCENTRIC, Alexis Grimaud, Christel Laberty-Robert qui fut également mon comité extérieur de thèse, et surtout Manel Ben Osman avec qui j'ai pu travailler aux laboratoires du Collège de France et de Jussieu. Nos nombreux échanges m'ont énormément apporté au cours de cette thèse, que ce soit d'un point de vue professionnel comme personnel.

En tant que membres du laboratoire, je voudrais rendre grâce à Jocelyne Leroy et Stéphane Campidelli qui ont participé aux expériences réalisées dans ce manuscrit, à savoir les analyses par XPS et par spectroscopie RAMAN, mais également à deux autres personnes, Thierry Bernard et Philippe Surugue, sans qui ce travail notamment pour l'électrochimie en boîte à gants n'aurait pu être effectué dans des conditions aussi optimales. Je voudrais aussi spécialement remercier Pascal Viel, avec qui les discussions autour de la pêche et la voile vont assurément me manquer, Guy(toune) Deniau et sa brillante narration d'histoires toujours plus rocambolesques, Fanny Hauquier, dont les

(très) nombreux fou-rires m'ont éclaté un tympan mais qui nous ont apporté beaucoup de joie au quotidien, Maud Fayos pour nos nombreuses discussions et Frédéric Oswald, l'escroc de la machine à café. Un grand merci également à tous les autres membres permanents du LICSEN, mais aussi du NIMBE que j'ai pu côtoyer de près ou de loin.

J'en viens maintenant aux remerciements envers mes collègues thésards et autres non-permanents. On dit souvent que le doctorat est une épreuve de vie qui forge, mais on oublie souvent de préciser l'importance de l'entourage professionnel dans le bon déroulement de notre évolution. Ces années au LICSEN m'ont permis de tisser des liens forts avec des personnes exceptionnels, en commençant par Sarah Bernardi, ma brillante co-thésarde footballeuse italo-bretonne, avec qui on s'est serré les coudes dans cette aventure et sur qui j'ai pu compter quotidiennement, dans les bons comme les mauvais moments (et chacun son tour hein). Ensuite, Joffrey Pijeat, mon copain nounours grimpeur-trinqueur qui est aujourd'hui devenu un ami proche et qui a toujours répondu présent, même pour un petit café, malgré la distance 466 – 125, qui heureusement nous a sauvé... ça y est on l'a fait Doc ! Sans oublié bien évidemment mon coloc', Cédric Zobrist et ces magnifiques moments passés ensemble, notamment ces marathons de barbecues, mes voisins de bureau, Florian Lebon, Nicolas Blanchard, Robin Dürr, Ndrina Limani, Fatima Elorf, et les pichons de l'aquarium, mais aussi les squatteurs de café, à commencer par l'enfant de la maison, Aurélien Doublet le normand-parisien, mais aussi Alice Boudet, Julie Machado, Olivier Henrotte, Kevin Jaouen (mais lui n'aime pas le café), comme Gaëlle Charrier d'ailleurs. Merci à vous d'avoir été là.

En dernier lieu, je voudrais remercier mon entourage, à commencer par mes parents Marie-Ange et Ange ainsi que mon frère Alexandre, que j'aime de tout mon cœur, et qui me soutiennent dans tout ce que j'entreprends malgré la petite distance et mon passage de l'autre côté du périmètre, mais aussi ma compagne, Lénaïc, qui a vécu cette aventure avec moi de loin puis de très près, ton support a été essentiel dans cette belle réussite. Un grand merci également à mes amis de toujours, Seb, Toma et Mimi, et aussi à mes anciens et futurs collègues, les Zouzounets de Paris 7 et Paris 6, qui sont toujours là pour moi depuis mon Master 1 (Giorgio, Laure, Jalal, Vincent, Hyacinthe, ...).

Et comme on dit dans mon pays d'adoption breton : Kenavo Ar Wech All LICSEN !

Abréviations

AB : Acétylène Black
ACN : Acétonitrile
BAG : Boîte à gants
BET : Brunauer, Emmett and Teller
BHP : Butyl hautes propriétés
BTA : Benzotriazole
CA : Chronoampérométrie
CC : Courant constant
CE : Contre-électrode
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
C(N)F : (Nano)fibres de carbone
CP : Chronopotentiométrie
CV : Potentiel constant
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
DME : 1,2-Diméthoxyéthane
DMF : Diméthylformamide
DMSO : Diméthylsulfoxyde
DN : Nombre donneur
e⁻ : Electron
E° : Potentiel standard
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
ESH : Electrode standard à hydrogène
EtOH : Ethanol
Fc : Ferrocène
FTO : Oxyde d'étain fluoré
GC : Carbone vitreux
GDE : Electrode à diffusion de gaz
GDL : Couche à diffusion de gaz
HR : Haute résolution
IEA : Agence International de l'énergie
INSEE : Institut national de la statistique et des études économiques
KB : Ketjenblack
LCMCP : Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris

LICSEN : Laboratoire d'innovation en chimie de surface et nanosciences
LISICON : Conducteur super ionique de lithium
LiTFSI : bis(trifluorométhanesulfonyl)imides de lithium
LSV : Voltamétrie à balayage linéaire de potentiel
MEB : microscopie électronique à balayage
MWCNT : Nanotubes de carbone multi parois
Ni-Cd : Nickel-cadmium
Ni-MH : Nickel – hydrure métallique
NPG : Or nanoporeux
OER : Evolution de la réaction de l'oxygène
ORR : Réaction de réduction de l'oxygène
PAN : Polyacrylonitrile
PC : Carbonate de propylène
PEO : Polyoxyde d'éthylène
PLiON : Lithium-ion polymère
PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PVdF : Poly(fluorure de vinylidène)
Réf : Electrode de référence
rGO : Oxyde de graphène réduit
RH : Humidité relative
SEI : Interface solide/électrolyte
SGH : Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques
TAPy : 1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridine
TBPF_e : Tris-bipyridine Fer (II) diazonium hexafluorophosphate.
TEMPO : Tétramethylpiperidinyloxy
TEGDME : Tetraéthylène glycol diméthyl éther
TOE : Tonne d'équivalent pétrole
TTF : Tétrathiafulvalène
VC : Voltamétrie cyclique
WE : Electrode de travail
XPS : Spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X

A mon grand-père, Nino ...

Sommaire général

Chapitre 1 - Etat de l'art	15
Introduction générale	17
I - Dispositif de stockage de l'énergie : les batteries rechargeables.....	19
I.1 – Principe général d'une batterie.....	20
I.2 – Historique des batteries sur le marché.....	21
I.3 – La technologie actuel : le lithium-ion.....	22
I.4 – Les systèmes de batteries innovants : Métal-soufre et Métal-air.....	23
II – Les batteries Li-air ou Li-O ₂	25
II.1 – Les différents types de batteries Li-air.....	25
II.1.1 – Fonctionnement général d'une batterie lithium-air.....	25
II.1.2 – Les batteries Li-air non-aqueuses	27
II.1.3 – Les batteries Li-air aqueuses	27
II.1.4 – Les batteries Li-air hybrides	28
II.1.5 – Les batteries Li-air tout-solide.....	28
II.2 – Les batteries Li-air non aqueuses : fonctionnement, limites et défis	29
II.2.1 – Fonctionnement en milieu non-aqueux.....	29
II.2.2 – L'électrode négative en lithium métal.....	30
II.2.3 – L'électrolyte non-aqueux.....	31
II.2.3.a – Stabilité des électrolytes.....	31
II.2.3.b – Mécanisme de l'ORR en milieu organique.....	33
II.2.3.c – Propriétés du sel de fond	34
II.2.4 – L'électrode positive poreuse.....	34
II.2.4.a – Les collecteurs de courant.....	35
II.2.4.b – Les matrices poreuses conductrices.....	36
II.2.4.c – Les matériaux électrocatalytiques pour l'ORR et l'OER.....	36
II.2.5 – Additifs et médiateurs redox.....	41
III – Conclusions et objectifs de la thèse.	42
Références bibliographiques.	44
Chapitre 2 – Mise en place des méthodes d'analyses électrochimiques pour les matériaux d'électrodes positives	53
Introduction.....	55
I – Dispositif expérimental d'analyse électrochimique	55
I.1 – Contexte de l'étude.....	55
I.2 – Inspiration de la littérature : la demi-pile	56

I.3 – Dispositif en demi-pile développé : l'électrode-air	57
I.3.1 – L'électrode-air comme électrode de travail	57
<i>I.3.1.a – Fabrication de l'électrode</i>	57
<i>I.3.1.b – Membrane protectrice</i>	58
<i>I.3.1.c – Matériaux d'électrode positive</i>	59
I.3.2 – Choix de l'électrolyte	60
<i>I.3.2.a – Le solvant</i>	60
<i>I.3.2.b – Le sel de fond</i>	62
I.3.3 – Contre-électrode, référence et compartimentage	63
I.3.4 – Environnement expérimental	65
II – Analyse électrochimique en demi-pile	65
II.1 – Expériences de référence	65
II.1.1 – Fenêtre électrochimique d'analyse de l'électrolyte	66
II.1.2 – Réduction de l'oxygène sur électrode de carbone vitreux	66
II.1.3 – Signal électrochimique de la grille et de la membrane en PTFE	67
II.1.4 – Comparaison du signal de la grille avec un des matériaux carbonés : les N-CNTs.....	68
II.2 – Mise en place des méthodes d'analyses électrochimiques	71
II.2.1 – Lien courant - potentiel : le « Galvanostatic Steps »	71
<i>II.2.1.a – Description de la méthode « Galvanostatic Steps »</i>	71
<i>II.2.1.b – Tracé des résultats de « galvanostep »</i>	72
II.2.2 – La décharge : détermination de la capacité	73
II.2.3 – Le cyclage : rendement coulombique et nombre de cycles	75
Conclusion.....	78
Références bibliographiques	80
Chapitre 3 : Etude des matériaux d'électrodes positives pour les systèmes Li-air : influence de la structure d'électrodes carbonées de type 1D	83
Introduction – Etat de l'art	85
I – Des électrodes de matériaux carbonés 1D comme électrode positive pour les batteries Lithium- air non-aqueuses	87
I.1 – Présentation des matériaux carbonés 1D	87
I.2 – Synthèse et mise en forme des matériaux carbonés	89
I.2.1 – Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par un précurseur azoté	89
I.2.2 – Dépôt des matériaux sur membrane	93
I.2.3 – Fabrication des fibres de carbone électrospinnées	94
I.3 – Caractérisations physiques des propriétés des GDEs de matériaux	99
I.3.1 – Résistance électrique	99

I.3.2 – Surface spécifiques des matériaux des GDEs	101
I.3.3 – Porosité des GDEs de matériaux	102
I.4 – Récapitulatif des propriétés physiques	104
II – Analyses électrochimiques en demi-pile des électrodes poreuses de matériaux carbonés	105
II.1 – Réduction de l’oxygène par les GDEs de matériaux 1D	105
II.1.1 – Influence de la concentration en sel de lithium sur l’ORR des GDEs de matériaux	106
II.1.2 – Représentation de Tafel des courbes de « Galvanostatic steps »	109
II.2 – Etude comparative de la décharge des GDEs de matériaux 1D	110
II.2.1 – Capacité de décharge des GDEs de matériaux 1D à différentes concentrations en Li ⁺	110
II.2.2 – Capacité de décharge calculée pour un dépôt en film fins	112
II.2.3 – Répartition des dépôts à l’intérieur des GDEs	115
II.2.3.a – La GDL-CdF	115
II.2.3.b – Les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers	116
II.2.3.c – La GDE de MWCNTs	117
II.2.4 – Structure des produits de décharge dans les GDEs	118
II.2.4.a – Sur la GDL-CdF	118
II.2.4.b – Sur la GDE de NanoFibers	120
II.2.4.c – Sur la GDE de GMWCNTs	121
II.2.4.d – Sur la GDE de MWCNTs	124
II.2.5 – Cas de la GDE de MWCNTs : couplage électrochimie-MEB pour la mise en évidence des phénomènes limitants en décharge	127
II.2.5.a – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li ⁺ de 0,1 M	127
II.2.5.b – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li ⁺ de 0,5 M	130
II.3 – Etude du cyclage et de la durée de vie des GDEs de différents matériaux	134
II.3.1 – Cyclage des GDEs de matériaux par la méthode CC-CC/CV	135
II.3.1.a – Cyclage des GDEs de fibres de carbone	135
II.3.1.b – Cyclage des GDEs de nanotubes de carbone	136
II.3.1.c – Rendements coulombiques de charge-décharge	137
II.3.2 – Limite du cyclage des MWCNTs	139
II.3.2.a – Images des interfaces des GDEs de MWCNTs pendant l’avancement du cyclage	140
II.3.2.b – Nature des produits de cyclage	142
II.3.2.c – Cyclage des MWCNTs avec une capacité de 500 mA.h.g _c ⁻¹	147
Conclusion	148
Références bibliographiques	150
Chapitre 4 : Amélioration des performances des GDEs de MWCNTs	155
Introduction – Etat de l’art	157

I – Immobilisation sur surface conductrice de molécules contenant un centre électroactif pouvant aider lors de la recharge	160
I.1 – Greffage électrochimique d'un dérivé de sel d'aryl diazonium électroactif.....	161
I.2 – Greffage électrochimique de vinyliques	164
II – Amélioration des performances en cyclage à l'aide d'un oxyde métallique de type -p	169
II.1 – Dépôt du NiO par la voie sol-gel.....	169
II.1.1 – Dépôt témoin sur FTO	170
II.1.2 – Dépôt sur une GDE de N-CNTs.....	172
II.2 – Dépôt par voie électrochimique et cyclage des électrodes.....	175
II.2.1 – Mise en place de la méthode de dépôt	175
II.2.2 – Fonctionnalisation de la GDE par les deux interfaces de la GDE.....	177
II.2.2.a – <i>Electrodépôt et caractérisation du matériau fonctionnalisée</i>	177
II.2.2.b – <i>Effet du NiO sur les potentiels</i>	179
II.2.2.c – <i>Cyclages des électrodes fonctionnalisées par les deux interfaces</i>	180
II.2.3 – Fonctionnalisation de la GDE par une interface de la GDE	186
II.2.3.a – <i>Méthode pour la fonctionnalisation d'une interface et caractérisation par MEB.</i> ..	186
II.2.3.b – <i>Placement de l'interface fonctionnalisée dans l'électrode-air</i>	188
II.2.3.c – <i>Quantité de NiO sur l'interface gaz</i>	190
II.2.3.d – <i>Fonctionnalisation de l'interface gaz / électrolyte</i>	192
Conclusion.....	195
Références bibliographiques	197
Chapitre 5 - Conclusion générale.....	201
Références Bibliographiques	208
Chapitre 6 : Annexes expérimentales	209
Annexe A : Le dispositif demi-pile et les matériaux d'électrode.....	211
A.1 – Fabrication et montage de l'électrode-air.....	211
A.2 – Membrane protectrice et support.....	211
A.3 – Cellule électrochimique et électrode de référence	212
A.4 – Conditions expérimentales et électrolyte	213
A.5 - Matériaux d'électrode	213
A.5.1 – La GDL-CdF.....	213
A.5.2 – Matériaux mis en forme par filtration sous vide	213
A.5.3 – Matériaux mis en forme par électrospinning.	214
Annexe B : Fonctionnalisation des matériaux carbonés	215
B.1 – Fonctionnalisation des nanotubes par un précurseur azoté.....	215
B.2 – Fonctionnalisation des GDEs de matériaux	215

B.2.1 – Système pour la fonctionnalisation	215
B.2.2 – Fonctionnalisation par une molécule organique	216
B.2.3 – Fonctionnalisation par un matériau inorganique	216
<i>B.2.3.a - Voie sol-gel</i>	216
<i>B.2.3.b – Voie électrochimique</i>	217
Annexe C : Méthodes expérimentales	217
C.1 – Caractérisations électrochimiques.....	217
C.1.1 – Système d’analyse	217
C.1.2 – Méthodes électrochimiques	217
C.1.3 – Mesure des résistances électrolytiques	218
C.1.3 – Cyclage par combinaison LSV-CA.....	218
C.2 – Caractérisations chimiques des matériaux.....	219
C.2.1 – La spectrométrie de photoélectrons X (XPS).	219
C.2.2 – La spectroscopie RAMAN.	219
C.3 – Caractérisations physiques des matériaux.	219
C.3.1 – Imagerie MEB.....	219
C.3.2 – Angle de contact.	219
C.3.3 – Mesure de viscosité des électrolytes.....	219
C.3.4 – Mesure 4 pointes de résistivité.....	220
C.3.5 – Isotherme d’adsorption / désorption et surface BET.	220
Annexe D : Méthodes de calcul.	221
D.1 – Calcul de la surface spécifique des électrodes.....	221
D.2 – Calcul du volume poreux des électrodes.	221
D.3 – Détermination des capacités de décharge en films fins des différentes GDEs de matériaux 1D.	222
Annexe E : Mesure d’angle de contact sur les GDEs de MWCNTs à l’aide de électrolytes LiClO ₄ / DMSO à différentes concentrations.	225
Annexe F : Données des analyses XPS et spectroscopie RAMAN des GDEs de matériaux brutes. ...	227
Références bibliographiques	228

Chapitre 1 - Etat de l'art

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	17
I - DISPOSITIF DE STOCKAGE DE L'ENERGIE : LES BATTERIES RECHARGEABLES	19
I.1 – PRINCIPE GENERAL D'UNE BATTERIE	20
I.2 – HISTORIQUE DES BATTERIES SUR LE MARCHE	21
I.3 – LA TECHNOLOGIE ACTUEL : LE LITHIUM-ION	22
I.4 – LES SYSTEMES DE BATTERIES INNOVANTS : METAL-SOUFRE ET METAL-AIR	23
II – LES BATTERIES LI-AIR OU LI-O₂	25
II.1 – LES DIFFERENTS TYPES DE BATTERIES LI-AIR	25
<i>II.1.1 – Fonctionnement général d'une batterie lithium-air</i>	25
<i>II.1.2 – Les batteries Li-air non-aqueuses</i>	27
<i>II.1.3 – Les batteries Li-air aqueuses</i>	27
<i>II.1.4 – Les batteries Li-air hybrides</i>	28
<i>II.1.5 – Les batteries Li-air tout-solide</i>	28
II.2 – LES BATTERIES LI-AIR NON AQUEUSES : FONCTIONNEMENT, LIMITES ET DEFIS	29
<i>II.2.1 – Fonctionnement en milieu non-aqueux</i>	29
<i>II.2.2 – L'électrode négative en lithium métal</i>	30
<i>II.2.3 – L'électrolyte non-aqueux</i>	31
II.2.3.a – Stabilité des électrolytes.....	31
II.2.3.b – Mécanisme de l'ORR en milieu organique	33
II.2.3.c – Propriétés du sel de fond	34
<i>II.2.4 – L'électrode positive poreuse</i>	34
II.2.4.a – Les collecteurs de courant.	35
II.2.4.b – Les matrices poreuses conductrices	36
II.2.4.c – Les matériaux électrocatalytiques pour l'ORR et l'OER.....	36
<i>II.2.5 – Additifs et médiateurs redox</i>	41
III – CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE LA THESE	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

Introduction générale

La société actuelle est le résultat de plusieurs siècles d’avancées technologiques et industrielles qui s’accélérent au milieu du XVIII^{ème} siècle avec l’invention de la machine à vapeur et l’exploitation du charbon. Cette période est suivie d’une seconde révolution industrielle, avec l’avènement de l’électricité et de la chimie à la fin du XIX^{ème} – début du XX^{ème} siècle, qui engendra plus tard le début de la société de consommation de masse. Les contours de cette dernière sont redéfinis à partir des années 1970, par une troisième révolution industrielle dite de l’électronique et des nouveaux matériaux. Cette période qui s’étend jusqu’à nos jours, a profondément modifié le système de recherche et développement, multipliant les projets autour des moyens de communication, des transports ou encore des technologies du quotidien.

Au début de cette troisième révolution, la population mondiale était estimée à 3,7 milliards d’êtres humains sur la planète, contre près de 7,7 milliards en 2019, d’après les chiffres de l’INSEE (Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques). Cet accroissement de la population, dans une ère où les développements technologiques sont de plus en plus nombreux, engendre des besoins énergétiques colossaux, aujourd’hui et davantage demain, comme le montre la figure 1, issue d’une publication dans Nature Chemistry datant de 2015.¹

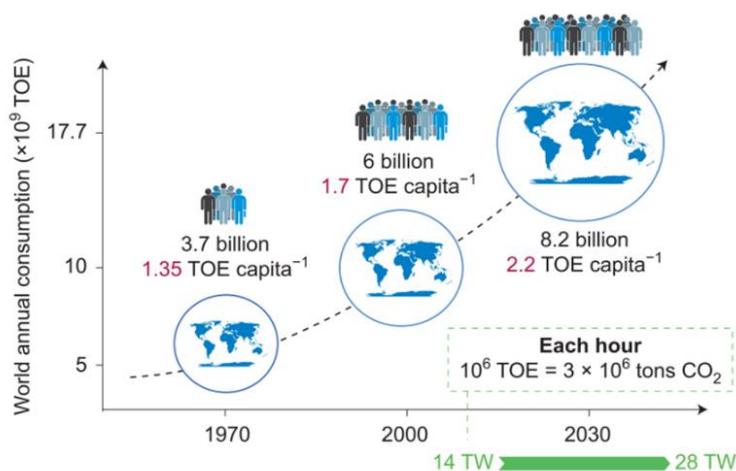


Figure 1 : Evolution et prévision de la consommation énergétique annuelle, estimée en TOE (pour "Ton of oil equivalent"), et de l'augmentation des besoins par habitants.¹

Les chiffres de la figure 1 montrent également l’augmentation des besoins énergétiques par habitant, ce qui peut être liée à l’utilisation de tous ces accessoires électroniques. De ce fait, une augmentation significative de la production d’énergie est nécessaire afin de subvenir à la demande mondiale.

Aujourd’hui, la production d’énergie à l’échelle du globe est principalement assurée par les énergies fossiles, dont les matières premières telles que le pétrole, les gaz naturels ou encore le charbon font office de combustible. Ces composés très énergétiques présentent l’avantage de pouvoir être stockés

afin d’être transportés puis consommés, lorsque le besoin en énergie se fait sentir. Par exemple, lors d’une période de grand froid, l’utilisation de ce type d’énergie permet une régulation de la production d’énergie par une augmentation de sa consommation. Ce processus a cependant un inconvénient majeur, c’est qu’il libère dans l’atmosphère du CO₂, gaz connu et reconnu pour être en grande partie à l’origine de l’effet de serre qui frappe notre planète. D’après la 69^{ème} édition de la « Statistical Review of World energy » parue en 2020 et écrite par la société BP,² un lien très clair a été fait entre les émissions mondiales de CO₂ liées à la consommation d’énergie et la consommation mondiale d’énergie primaire, comme le montre la figure 2.

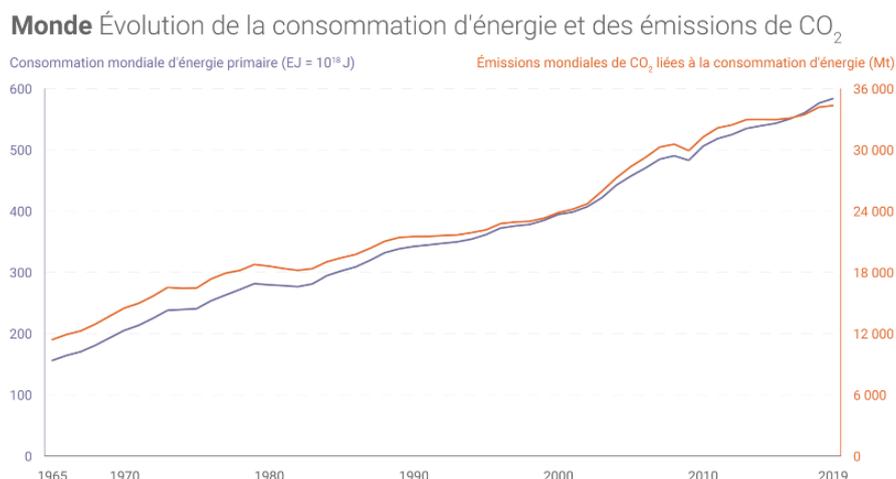


Figure 2 : Evolution au cours du temps de la consommation mondiale d’énergie primaire ainsi que des émissions de CO₂ liées à cette consommation.

Dans le but d’accroître la production d’énergie tout en diminuant les émissions de gaz à effet de serre, d’autres méthodes de production sont nécessaires. En France, une alternative telle que l’énergie nucléaire a semblé un temps prometteur, puisqu’elle permet également une régulation de la production d’énergie électrique lors d’une augmentation de la demande, sans avoir ce problème de libération de CO₂ dans l’atmosphère. Cependant, celle-ci a montré ses limites, notamment par sa dangerosité, comme l’atteste les catastrophes provoquées à Fukushima en 2011 ou encore à Tchernobyl en 1986, mais également par le traitement de ses déchets dont la radioactivité est très élevée.

D’autres moyens de produire de l’énergie ont vu le jour en parallèle à l’image de l’hydroélectrique, le photovoltaïque ou encore de l’éolien. Ces énergies dites « renouvelables » et « vertes » présentent l’avantage d’être disponibles en quantité illimitée et inépuisable, contrairement aux énergies fossiles, mais surtout leur coût de production ne dépend « que » des systèmes permettant leur exploitation (barrages, cellules photovoltaïques, pales d’éolienne, ...). En revanche, ces types d’énergies sont intermittentes, ce qui nécessite de les stocker afin de pouvoir les exploiter en continu.³ Ainsi, l’utilisation et la production de ces énergies alternatives se heurtent à la problématique de leur stockage à

grande échelle, notamment par des systèmes de batteries haute performance, ce qui est aujourd’hui un frein à leur développement.

D’autre part, l’explosion des technologies portables accroît également ce besoin en matière de stockage de l’énergie. Les technologies telles que les smartphones, tablettes et autres ordinateurs consomment des quantités d’énergies croissantes liées à l’accroissement de leurs performances, ce qui de surcroît nécessite des systèmes de stockage de plus en plus énergivores à la charge.

Enfin, le développement de système de stockage d’énergie haute performance est également un enjeu majeur pour la transition énergétique, notamment dans le domaine du transport. D’après l’Agence International de l’énergie (IEA), les émissions liées à ce secteur représentent près de 8,3 Gt de CO₂ libérées dans l’atmosphère, soit près de 25 % des émissions mondiales (figure 3).⁴

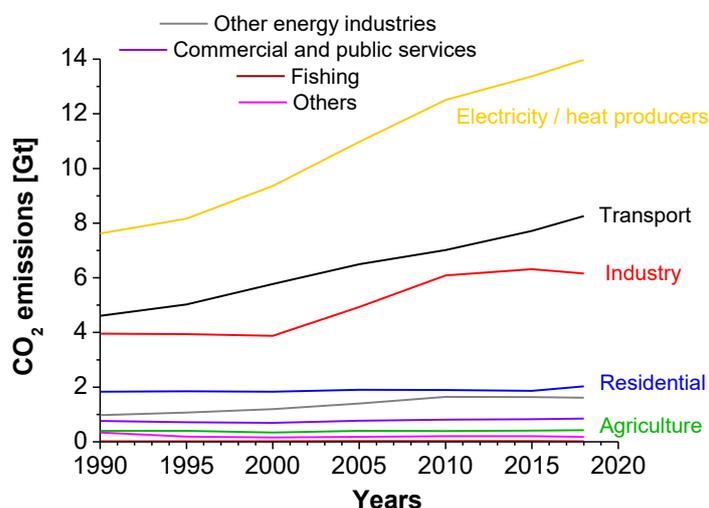


Figure 3 : Evolution dans le temps des émissions de CO₂ par secteur d’activité.⁴

Le transport automobile équivaut à environ 75 % de ces émissions, sans parler de la libération d’autres composés toxiques liée à l’utilisation des moteurs thermiques (particules fines, NOx, CO, ...). C’est pourquoi le remplacement des moteurs thermiques par des moteurs électriques alimentés par des systèmes de batteries a été amorcé par les différents constructeurs automobiles.

I - Dispositif de stockage de l’énergie : les batteries rechargeables

Les dispositifs de stockage de l’énergie ont d’abord été développés afin de faire fonctionner les objets électroniques portatifs du quotidien. L’énergie nécessaire à leur fonctionnement est conditionnée dans des batteries dites primaires, plus communément appelées « piles ». Cependant, ces systèmes ne permettent pas de stocker de grande quantité d’énergie mais surtout, elles sont à usage unique (une seule décharge). Avec le développement croissant de technologies nomades de plus en plus avancées et énergivores, l’amélioration des performances des systèmes de stockage est devenue une nécessité.⁵ C’est ainsi que sont apparues les batteries secondaires dites « rechargeables » ou « accumulateurs ».^{3,5}

Ces dernières présentent l’avantage d’être réutilisables, expliquant leur exploitation sur le long terme. Cependant, le développement des batteries rechargeables est temporellement beaucoup plus lent, que ne l’est le progrès technologique pour les dispositifs électroniques.⁶ C’est pourquoi la problématique du stockage de l’énergie est primordiale pour la communauté scientifique, et qu’une recherche intense dans ce domaine est nécessaire afin que celle-ci puisse avancer en fonction des besoins.⁷

I.1 – Principe général d’une batterie

Les batteries rechargeables sont des systèmes électrochimiques permettant la conversion réversible d’une énergie électrique en énergie chimique. Celles-ci sont composées de deux électrodes conductrices, l’électrode positive et l’électrode négative, reliées par un circuit électrique externe où transite le courant. Ces électrodes sont mises en contact par un séparateur imprégné d’électrolyte, qui doit également avoir des propriétés de conduction ionique, afin d’assurer le transport d’espèces d’une électrode à l’autre.

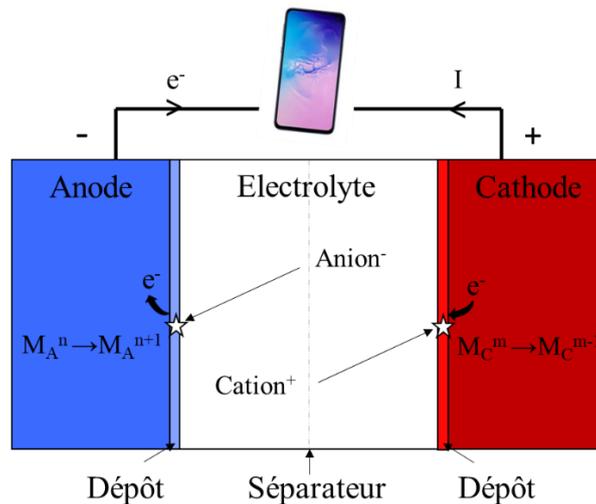


Figure 4 : Représentation schématique du fonctionnement d’une batterie en mode décharge, avec M_A^n et M_C^m les matériaux d’anode et de cathode, respectivement au degré d’oxydation n et m .

Chaque électrode est le siège de réactions électrochimiques consommant ou libérant des électrons, qui passeront par le circuit externe afin d’alimenter les appareils électroniques (figure 4). En décharge, l’électrode positive, alors cathode, est le siège d’une réaction de réduction, tandis qu’une réaction d’oxydation est effectuée à l’électrode négative, alors anode. Ces réactions changent le degré d’oxydation du matériau d’électrode, couplées à l’arrivée de contre ions issus de l’électrolyte, modifient la composition chimique de la surface des électrodes (dépôt). Lors de la charge, les réactions sont inversées, permettant la restitution du système initial, et la polarité des électrodes reste inchangée.

I.2 – Historique des batteries sur le marché

L’évolution des batteries rechargeables au cours du temps suit une logique de miniaturisation des dispositifs, c’est-à-dire obtenir des systèmes dont les densités d’énergie massiques et volumiques tendent à augmenter (figure 5).⁶ La première batterie rechargeable commerciale a vu le jour au milieu du XIX^{ème} siècle. Nommée batterie Acide-plomb, elle est composée d’une électrode en plomb métallique Pb, d’une seconde électrode en PbO₂, séparées par de l’acide sulfurique (H₂SO₄). Aujourd’hui encore, cette technologie ayant un faible coût de production équipe nos véhicules afin de délivrer la puissance nécessaire au démarrage du moteur thermique.

Au début du XX^{ème} siècle, de nouvelles batteries plus performantes ont été développées, comme les dispositifs Nickel-Cadmium (Ni-Cd). Les électrodes de cette technologie sont composées, comme son nom l’indique, de nickel pour la première, et de cadmium pour la seconde, trempées dans une solution alcaline. Néanmoins, ces batteries montrent une tendance à l’autodécharge, et leur composition chimique pose un problème de toxicité lié à la présence du cadmium.

Elles sont remplacées par les dispositifs Nickel – Métal-hydrure (Ni-MH) à partir de 1988, dont les performances sont accrues par rapport au Ni-Cd. Le principe de cette technologie lors de la décharge repose sur la réduction d’hydrures métalliques en métal à la cathode, et la formation d’hydroxydes de nickel par l’oxydation en milieu alcalin de la seconde électrode en nickel. Cette technologie est aujourd’hui suffisamment performante pour équiper des véhicules hybrides, comme l’a fait Toyota avec son modèle Prius, mais encore bien loin des standards pour les véhicules tout-électriques.

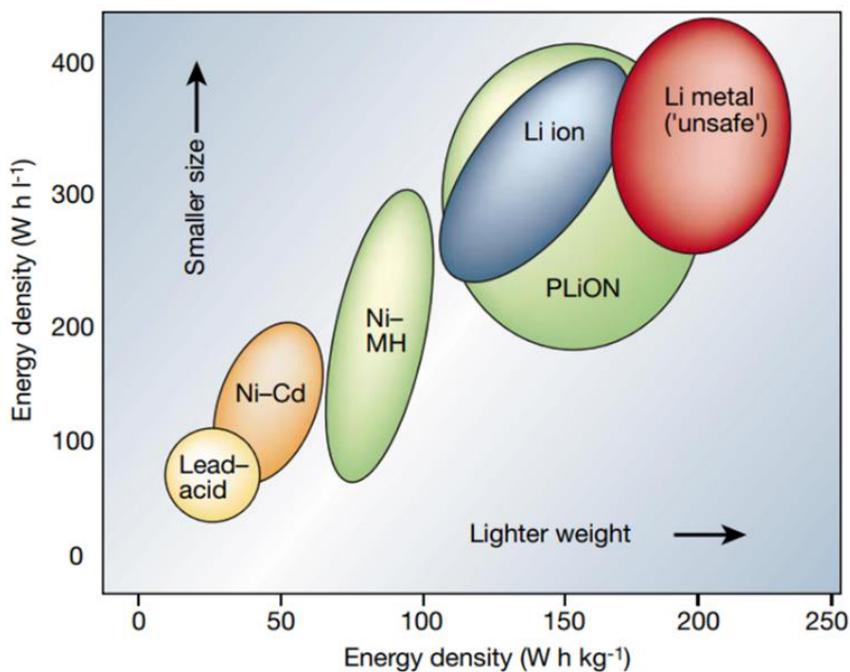


Figure 5 : Evolution des densités d’énergie massiques et volumiques en fonction des technologies de batteries.⁶

A l’heure actuelle, les batteries équipant la grande majorité des dispositifs électroniques portables disponibles sur le marché (ordinateurs, enceintes, objets connectés, ...) ainsi que les véhicules électriques utilisent des technologies à base de lithium, comme le lithium-métal ou encore le lithium-ion.^{6,8,9} Mise sur le marché à partir de 1991 par Sony®, cette technologie de batterie repose sur un autre concept électrochimique : l’intercalation d’ions Li^+ .¹⁰ Elle est utilisée dans trois types de batteries au lithium, les batteries Li-ion « classiques », Li-ion polymère (PLiON) et les batteries Lithium-métal-polymère. Toutes trois possèdent des propriétés de stockage d’énergie supérieures aux autres batteries citées précédemment, comme le montre la figure 5.⁶

I.3 – La technologie actuel : le lithium-ion

L’utilisation du lithium en tant qu’électrode négative dans les batteries se justifie par son potentiel standard $E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ très négatif sous sa forme métallique (- 3,04 V vs ESH), permettant d’avoir une tension de fonctionnement élevée.⁸ Sa grande capacité gravimétrique est également un atout (3860 mA.h.g^{-1}), puisqu’elle joue également un rôle important dans les densités d’énergie des dispositifs.⁸ Cependant, le lithium métallique présente le désavantage de réagir violemment au contact d’un électrolyte aqueux, et de se reformer sous forme de dendrites en milieu non-aqueux, ce qui peut conduire à des courts-circuits entre les deux électrodes en cours de cyclage.^{11,12} C’est pourquoi la technologie Li-ion repose sur la présence de composé d’intercalation comme le graphite, en tant qu’électrode négative, se substituant au lithium métal.

Le potentiel de cette électrode en graphite lithié (Li-C_6) est en revanche plus élevé que pour le lithium métal ($0,07 - 0,2 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$) et sa capacité gravimétrique est presque 10 fois plus faible ($\sim 400 \text{ mA.h.g}^{-1}$ vs 3860 mA.h.g^{-1}).^{8,10,13} L’électrode positive de ces systèmes est quant à elle généralement composée en oxydes de métaux de transition lithiés, tels que LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{Li-Ni}_x\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ (NMC), ou encore en LiFePO_4 (LFP), ayant une différence de potentiel par rapport à l’électrode en graphite lithié supérieure à 3,0 V, dans laquelle les ions Li^+ vont pouvoir s’insérer (figure 6).^{9,13-16}

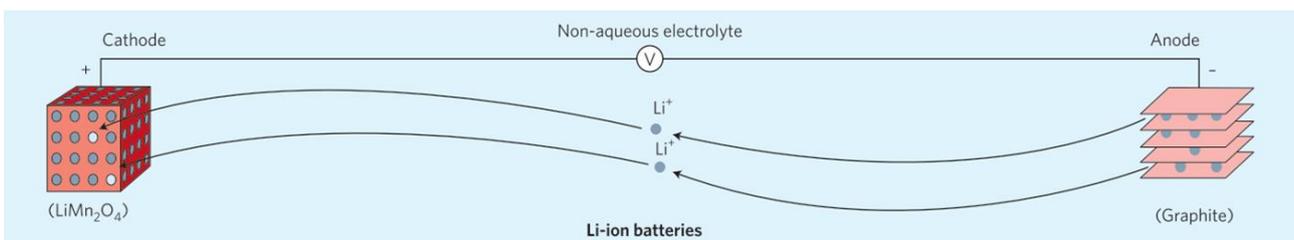


Figure 6 : Représentation schématique du processus d’intercalation des ions Li^+ dans les batteries Li-ion en mode décharge.⁸

Contrairement à ses prédécesseurs (Ni-MH, Ni-Cd, Acide-Pb), le séparateur des batteries Li-ion contient un électrolyte non-aqueux. Les batteries lithium-ion « classiques » sont composées d’un électrolyte liquide tel que des carbonates,¹⁷ alors que dans le cas des batteries PLiON, celui-ci est un

électrolyte gélifié par l'utilisation d'un polymère,¹⁸ la rendant ainsi flexible. Ce type d'électrolyte a également montré qu'il pouvait stabiliser l'interface du lithium métallique, ce qui a permis le développement des systèmes Lithium-métal-polymère.¹⁹

Ainsi, au fil des années, le développement de ces systèmes de stockage d'énergie hors-pair ont permis d'alimenter de nombreux appareils électroniques, jusqu'aux voitures électriques de première et seconde générations (Nissan Altra, Renault Zoé, Bolloré Bluecar, Audi e-Tron, Tesla model S, ...).²⁰ Cependant, les performances de ces batteries tendent aujourd'hui à plafonner aux alentours de 200 W.h.kg⁻¹, ce qui oblige, par exemple, les constructeurs automobiles à multiplier le nombre de cellules dans leur véhicule afin d'obtenir des performances kilométriques acceptables (> 200 km d'autonomie) par rapport aux voitures équipées d'un moteur thermique.^{13,20-23} Pour une Renault Zoé, l'autonomie de la batterie s'élève à moins de 400 km, avec une puissance pouvant atteindre jusqu'à 80 kW (moteur 115 ch), pour une masse de 326 kg (245 W.kg⁻¹) et un prix de revient de 8100 € !²⁴ Ainsi, avec la faible autonomie de ces batteries et leur coût de production élevé, ils ne peuvent compter sur ce type de batterie pour équiper les véhicules de demain, afin de concurrencer les voitures thermiques. Par conséquent, le développement de batteries encore plus performantes et moins chères devient une priorité, d'autant plus avec la transition énergétique en ligne de mire, et le stockage des énergies « vertes ».^{6,20}

I.4 – Les systèmes de batteries innovants : Métal-soufre et Métal-air

Afin de répondre à ces besoins grandissants en matière de stockage de l'énergie, de nouveaux systèmes ont vu le jour et sont au cœur de nombreuses activités de recherche autour du globe.^{22,25-28} Sur ces nouveaux systèmes, certains reposent sur le même principe d'intercalation d'ions, comme les batteries sodium-ion (Na-ion) ou potassium-ion (K-ion) pour ne citer qu'elles.^{27,29} Cependant, et ce malgré des coûts de production plus faibles liés à une abondance sur terre supérieure du sodium et du potassium par rapport au lithium,⁸ leurs performances ne sont pas suffisantes dans le but d'obtenir des batteries surpassant le Li-ion.

Par ailleurs, il existe deux autres types de systèmes de stockage, dont les densités d'énergie spécifiques sont bien plus importantes : les batteries Métal/Soufre (Li-S, Na-S, K-S, ...),^{22,28,30-33} et les batteries Métal-air (Zn-air, Na-air, Li-air, ...).^{22,28,33-36}

En comparaison aux systèmes déjà existants (acide-Pb, NiMH, Li-ion), la figure 7 montre que les systèmes métal/soufre et métal/air présents ici ont des densités d'énergie théoriques supérieures d'au moins un ordre de grandeur. De plus, sur ces systèmes, ce sont ceux qui fonctionnent avec une électrode en lithium qui sont les plus intéressantes (Li-S et Li-O₂).

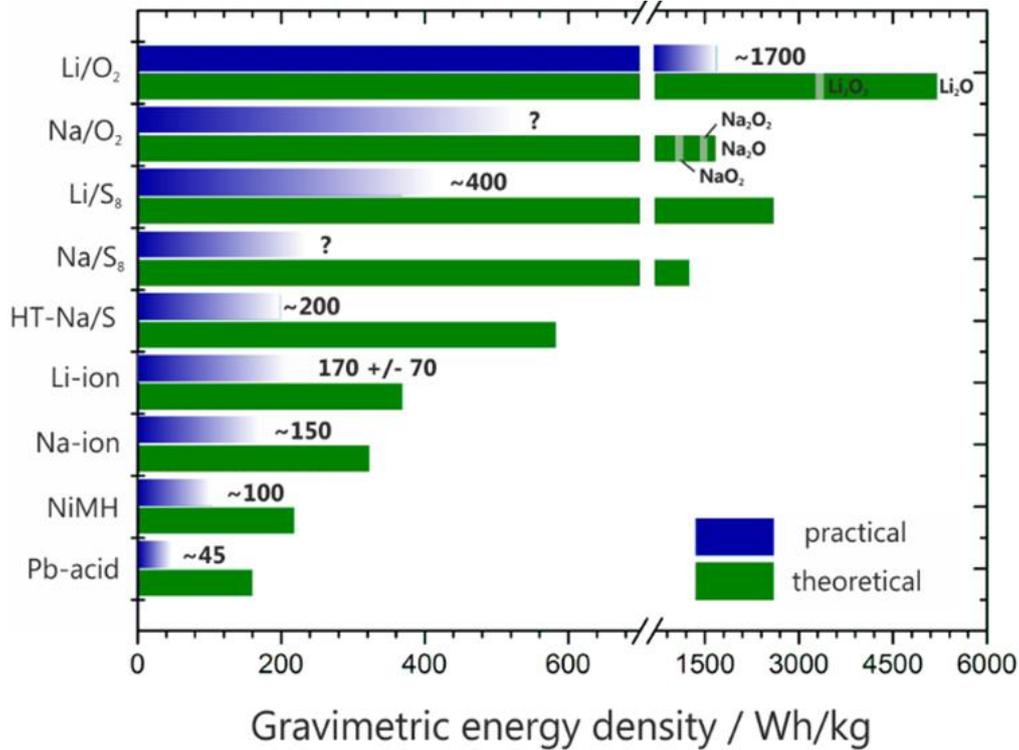


Figure 7 : Comparaison des densités d’énergie gravimétriques, théoriques et pratiques, selon le dispositif de stockage.³³

Les batteries Li-S et Li-O₂ reposent sur d’autres réactions électrochimiques que l’intercalation d’ions Li⁺, réactions qui font augmenter considérablement leurs densités d’énergie gravimétriques. Pour ces deux systèmes, leurs électrodes négatives sont en lithium métallique, comme pour les batteries Lithium-métal-polymère, ce qui permet d’utiliser le bas potentiel du couple Li/Li⁺ ($E^\circ = -3,04 \text{ V vs ESH}$) et son importante capacité (3860 mA.h.g^{-1}) pour les propriétés de stockage des batteries. En revanche, la composition des électrodes positives diffère ainsi que les réactions associées. Dans le cas des batteries Li-S, l’électrode est en composite soufré et celle-ci est réduite lors de la décharge, comme le montre la figure 8, tandis que dans les batteries Li-air (ou Li-O₂), le matériau d’électrode conducteur fait office de support pour la réaction de réduction du dioxygène.³⁷ Lors de la charge, les réactions inverses se produisent, ce qui permet la restitution des systèmes initiaux. Les tensions de fonctionnement ainsi que les capacités de ces deux batteries dépendent donc de ces réactions électrochimiques, puisque la même réaction est effectuée à l’électrode négative ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$).

Ainsi, les batteries Li-air peuvent être considérées comme les plus prometteuses puisqu’elles ont la plus haute densité d’énergie théorique ($11430 \text{ W.h.kg}^{-1}$), densité comparable à celle des énergies fossiles ($12888 \text{ W.h.kg}^{-1}$ pour l’essence), ce qui en fait d’excellents candidats afin de stocker de très grande quantité d’énergie.^{38,39}

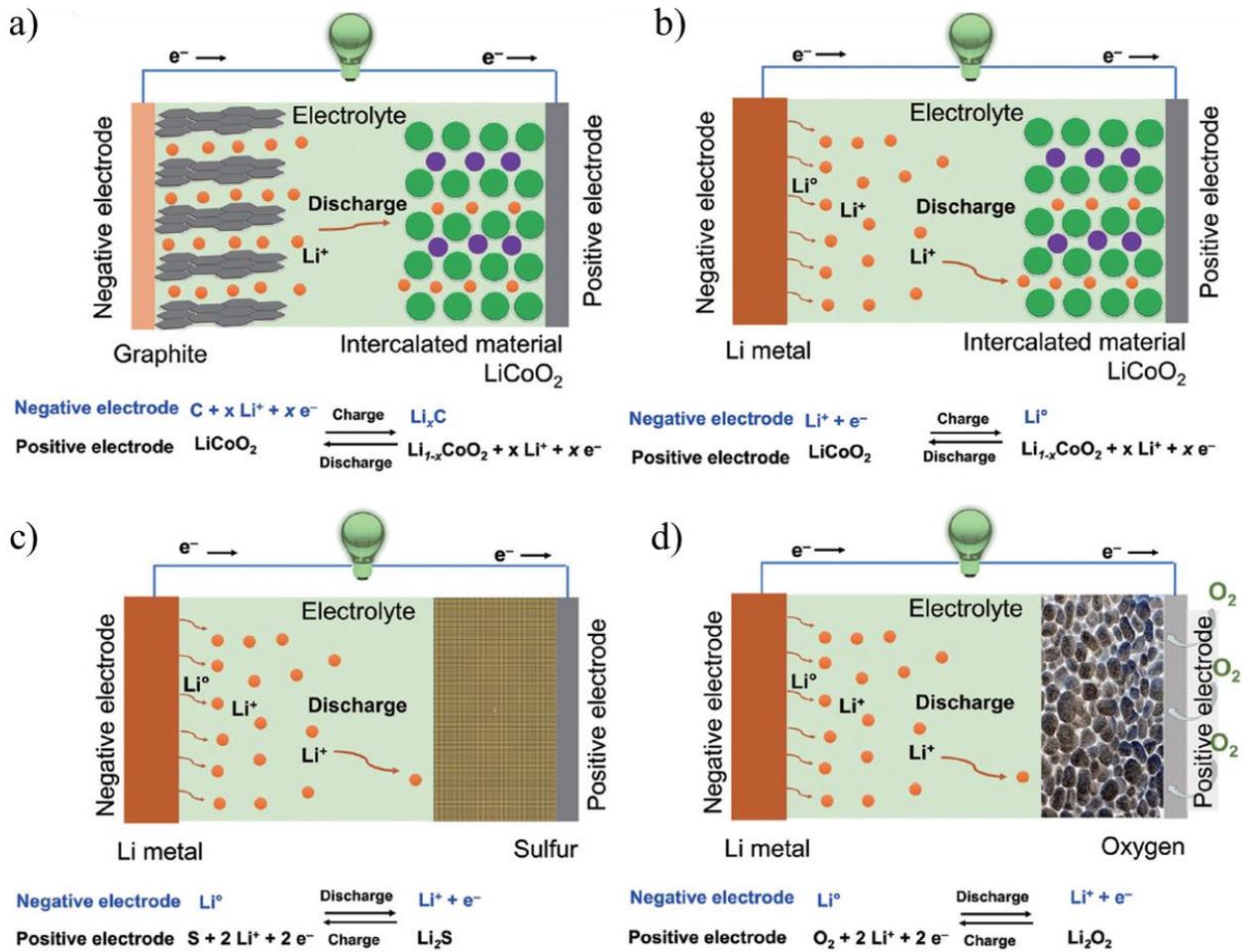


Figure 8 : Comparaison des processus électrochimiques des systèmes de batteries : a) Lithium-ion ; b) Li-métal-polymère ; c) Lithium-sulfure ; d) Lithium-air. ³⁷

II – Les batteries Li-air ou Li-O₂

Le premier dispositif lithium-air a été reporté dans la littérature en 1996 par Abraham et al.⁴⁰ Il est composé d’un électrolyte organique polymère séparant une électrode en lithium métallique et une électrode composite en carbone. Sur cette dernière, le dioxygène est utilisé comme espèce électroactive à la cathode et est y réduit à deux électrons en peroxyde de lithium (Li_2O_2). Cette première batterie Li-air propose une densité d’énergie comprise entre 250 et 350 W.h.kg^{-1} , valeur qui est déjà bien supérieure aux batteries de l’époque. Ainsi, les recherches sur ce système de stockage ont connu un essor considérable, et il a été dérivé en plusieurs types, présentant des caractéristiques différentes.

II.1 – Les différents types de batteries Li-air

II.1.1 – Fonctionnement général d’une batterie lithium-air

Les batteries Li-air fonctionnent grâce à deux réactions électrochimiques qui se déroulent lors du processus de charge-décharge.⁴¹ A l’électrode positive, les réactions sont effectuées à l’aide d’un couple redox contenant le dioxygène, par l’intermédiaire de la réaction de réduction de l’oxygène (ORR) en décharge, et donc la réaction d’évolution de l’oxygène (OER) lors de la charge.^{42,43} Ainsi,

le dioxygène est inséré dans une électrode poreuse, se dissout dans l’électrolyte présent à l’intérieur de la porosité, et réagit à la surface de l’électrode. Le produit de décharge formé dépend alors de l’électrolyte dans lequel la réaction a été effectuée, aqueux ou non-aqueux, ce qui a permis le développement de deux types de systèmes fonctionnant dans ces deux milieux liquides.³⁸ L’électrode négative est quant à elle généralement composée de lithium métallique, et ainsi le couple redox mis en jeu lors du processus de charge-décharge est Li/Li^+ . L’oxydation du lithium métallique pendant la décharge permet de libérer des Li^+ qui vont pouvoir transiter par le séparateur électrolytique et ainsi être utilisés pour former les produits de décharge de l’ORR. Les propriétés de l’électrolyte sont donc importantes pour le transport d’espèces, mais aussi pour la solubilité du dioxygène.⁴⁴ De ce fait, plusieurs types de systèmes lithium-air ont pu être développés, systèmes dont l’électrolyte est la différence majeure entre eux,^{45,46} entraînant des axes de recherche multiples.^{47,48}

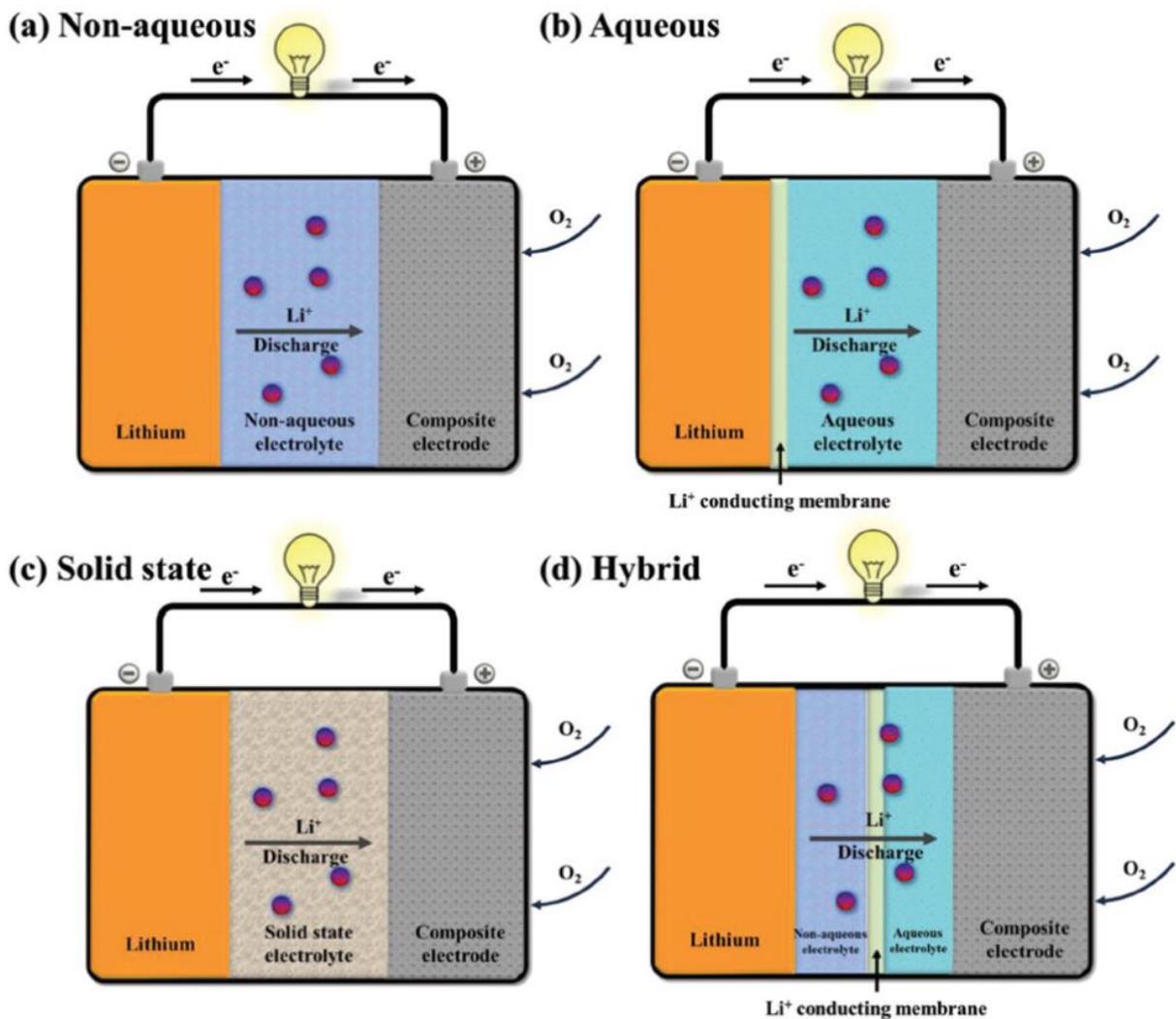
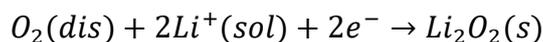


Figure 9 : Schémas des différents types de batteries Li-air.⁴⁹

II.1.2 – Les batteries Li-air non-aqueuses

Le premier de ces dispositifs évolue en milieu non-aqueux. Le large choix de solvant pour l’électrolyte ainsi que sa simplicité géométrique en fait le système le plus étudié aujourd’hui. Lors de la décharge d’une batterie Li-air non-aqueuse, l’ORR effectuée à l’électrode positive génère majoritairement du peroxyde de lithium (Li_2O_2), produit insoluble et isolant qui se dépose sur la surface du matériau d’électrode, comme le montre l’équation ci-dessous. Le potentiel standard du couple redox $\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2$ est de 2,96 V vs $\text{E}^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$.^{43,50,51}



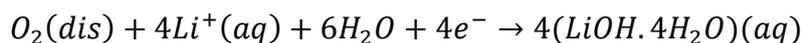
Puisque le produit de décharge est déposé à la surface de l’électrode positive, celle-ci doit avoir une surface spécifique importante afin d’obtenir une capacité de décharge élevée. Ainsi, une des problématiques de ce système est en lien avec l’utilisation de matériau d’électrode de grande surface spécifique. De plus, afin de réoxyder efficacement le produit de décharge, la présence d’un catalyseur pour l’OER est généralement nécessaire afin d’abaisser les potentiels de charge qui sont souvent élevés.⁵²

Ensuite, le choix de l’électrolyte dans ces systèmes est un paramètre primordial dont dépendent les propriétés de stockage d’énergie. En effet, la structure des dépôts de peroxyde de lithium dans l’électrode positive peut être présente sous deux formes différentes, les toroïdes et les films fins, témoins de deux mécanismes de réduction de l’oxygène, qui sont eux dépendant des propriétés intrinsèques du solvant.^{53,54}

Autre avantage, l’utilisation du lithium métallique en milieu non-aqueux provoque la formation d’une couche de passivation sur l’électrode négative, appelée SEI (pour « Solid electrolyte interface »), qui permet la stabilisation de son interface.^{23,37}

II.1.3 – Les batteries Li-air aqueuses

Le deuxième type de dispositif lithium-air fonctionne en milieu aqueux, principalement en milieu alcalin, et présente des performances légèrement inférieures aux batteries Li-air non-aqueuses en termes de densité d’énergie.²² L’ORR effectuée à l’électrode positive lors de la décharge produit donc des hydroxydes de lithium, comme le montre la demi-équation redox ci-dessous.^{45,46,51}



Le potentiel de standard du couple O_2/LiOH est de 3,45 V vs $\text{E}^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$, potentiel bien supérieur à celui de l’ORR en milieu non-aqueux, ce qui implique une stabilité plus importante des LiOH par rapport au Li_2O_2 , et donc une réoxydation à plus haut potentiel. De plus, et contrairement au Li_2O_2 , le produit de décharge en milieu alcalin a une solubilité importante, ce qui entraîne sa libération dans l’électrolyte sous forme dissoute, jusqu’à atteindre la saturation qui intervient aux alentours de 5,3 M.^{45,46}

Ensuite seulement, il précipite, phénomène voulant être évité afin de ne pas boucher l’électrode positive.

D’un point de vue sécurité, l’utilisation d’un électrolyte aqueux présente un avantage considérable sur les solvants organiques, puisqu’il n’est pas inflammable. Cependant, au contact du lithium métallique, celui-ci réagit violemment, ce qui nécessite de protéger l’électrode négative.⁵⁵ Une protection à l’aide d’une membrane céramique de type LISICON a été utilisée sur la surface de l’électrode en lithium, mais celle-ci y réagit également, malgré son imperméabilité à l’eau.⁵⁶ Alors pour contourner cet inconvénient, l’ajout d’un séparateur supplémentaire entre la membrane LISICON et l’électrode en lithium a été effectué, ce qui donna les batteries Li-air hybrides.⁵⁷

II.1.4 – Les batteries Li-air hybrides

Les batteries Li-air hybrides présentent la particularité de fonctionner avec deux électrolytes séparés par une membrane échangeuse d’ions.⁵⁸ L’électrode négative trempe dans un électrolyte non-aqueux ou polymère afin d’éviter les réactions entre l’eau et le lithium métallique, tandis que l’électrode positive sur laquelle s’effectue l’ORR, fonctionne en milieu aqueux. Ainsi, en plus des problématiques liées à la présence d’un électrolyte aqueux et d’un non-aqueux, s’ajoute la difficulté de les séparer efficacement, tout en laissant traverser les ions Li^+ .^{57,59,60}

II.1.5 – Les batteries Li-air tout-solide

Les batteries Li-air tout-solide sont composées d’une électrode négative en lithium métallique ou alliage de lithium (Al-Li, Cu-Li) qui est oxydée lors de la décharge, d’une membrane laminée permettant le transport des Li^+ jusqu’à l’électrode positive, électrode dans laquelle l’ORR est effectuée. Cette dernière doit alors avoir la capacité de transporter les ions Li^+ ainsi que les électrons afin d’effectuer la réduction du dioxygène, et avoir un volume poreux important afin de déposer une quantité importante de produits de décharge.

La différence principale entre les batteries tout-solide et les batteries possédant un électrolyte liquide (aqueux ou non-aqueux) réside dans l’utilisation d’un électrolyte solide. Celui-ci peut être composé de polymères, de céramiques ou d’un matériau hybride céramique-polymère contenant un sel lithié.^{12,46,61} Ainsi, elles permettent de réduire voire d’empêcher les réactions de l’électrolyte avec le lithium métallique, mais aussi d’éviter les problèmes de fuites liés à l’utilisation d’un électrolyte liquide, pouvant provoquer des problèmes de sécurité.

Les électrolytes céramiques que l’on trouve dans la littérature sont principalement de type LISICON, tels que $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (LATP-Si) ou $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), mais également de structure perovskite avec les « lithium lanthanum titanate » (LLTO).⁶⁰⁻

⁶² Généralement, leurs conductivités ioniques sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-4} S.cm⁻², mais peuvent

atteindre jusqu'à 10^{-2} S.cm⁻² et être compétitives vis-à-vis des électrolytes liquides traditionnels.⁶² Cependant, la dureté mécanique de ce type de matériau entraîne des ruptures de contact entre les électrodes et l'électrolyte solide, ce qui limite les performances de ces batteries.⁶⁰⁻⁶² Pour les électrolytes polymères tels que le poly(éthylène glycol) (PEO), poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou encore le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), les problèmes de contact ne sont justement plus un souci puisqu'ils présentent l'avantage d'être flexibles et de former une interface homogène avec les électrodes.⁶³ En revanche, ces électrolytes souffrent de faibles conductivités ioniques en plus des problèmes de stabilité chimique.^{60,62,64}

Ainsi, les problématiques principales pour les batteries Li-air tout-solide résident dans l'obtention d'un électrolyte solide ayant des propriétés de conduction ioniques comparables voir supérieures aux électrolytes liquides, tout en améliorant la dynamique des interfaces solide / solide (électrode / électrolyte).

Avec des performances supérieures aux autres dispositifs, notamment en termes de densité d'énergie,²² ainsi que par sa simplicité de mise en œuvre, la batterie Li-air à électrolyte non-aqueux sera l'objet d'étude de cette thèse. Son fonctionnement, ses limites et ainsi que les défis que constituent son développement futur seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

II.2 – Les batteries Li-air non aqueuses : fonctionnement, limites et défis

II.2.1 – Fonctionnement en milieu non-aqueux

L'architecture des systèmes Li-air non-aqueux se présente de la façon suivante : deux électrodes, une négative composée de lithium métallique, et une positive composée d'un matériau conducteur poreux, sont mises en contact par un séparateur contenant un électrolyte organique aprotique liquide, ainsi que par un circuit électrique externe délivrant le courant entre les électrodes. L'électrolyte est également présent dans la porosité de l'électrode positive afin d'assurer le transport d'espèces en solution.

Lors de la décharge, l'électrode négative en lithium métallique est oxydée en ions Li⁺. Ces ions vont traverser le séparateur électrolytique et s'insérer dans l'électrode positive afin d'y réagir. De son côté, du dioxygène gazeux est inséré dans l'électrode positive, qui se dissout dans l'électrolyte qui y est contenu. La réaction de réduction du dioxygène se produit alors à l'électrode positive et génère un produit lithié insoluble et isolant (solubilité $\sim 10^{-17} - 10^{-20}$ M),⁶⁵ qui précipite directement sur la surface de l'électrode. Ce produit de l'ORR à deux électrons, le peroxyde de lithium (Li₂O₂), est donc inséré directement à l'intérieur de la porosité de l'électrode, et s'y accumule à mesure que la décharge avance, jusqu'à boucher la porosité, ou recouvrir totalement la surface active de l'électrode en fin de décharge.^{50,66}

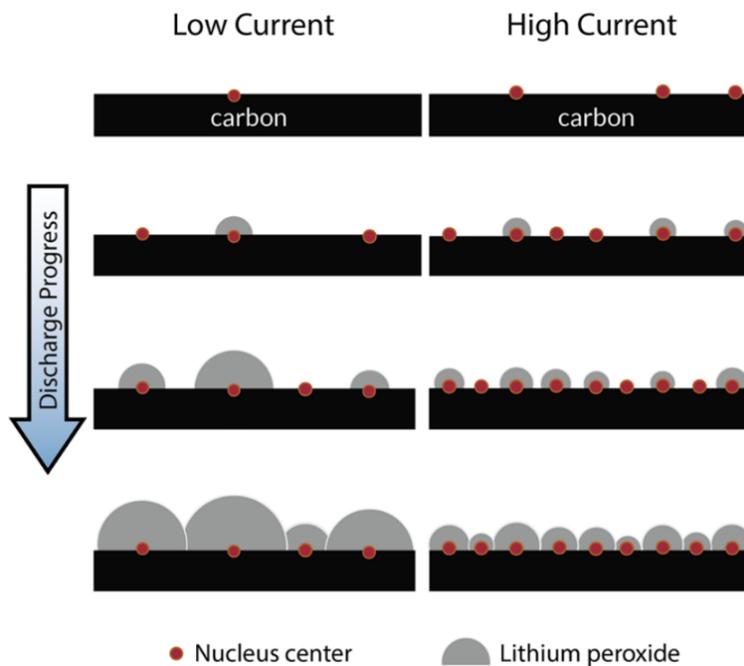


Figure 10 : Schéma du mécanisme de nucléation et croissance du peroxyde de lithium lors d'une décharge à bas et haut courant.⁶⁶

Idéalement, lors de la charge, les réactions inverses se produisent avec l'oxydation du peroxyde de lithium à l'électrode positive en dioxygène dissout, libérant ainsi les ions Li^+ dans l'électrolyte. Ces ions vont alors faire le chemin inverse à travers le séparateur électrolytique, jusqu'à l'électrode négative en lithium métallique. *In fine*, les ions Li^+ vont être réduits en Li^0 à la surface de l'électrode négative afin de la reformer.

II.2.2 – L'électrode négative en lithium métal

La problématique du lithium métallique dans les batteries n'est pas spécifique aux systèmes lithium-air, mais également aux batteries Li-ion, Lithium-métal-polymère ou encore Lithium-soufre.²³ Comme cité précédemment, l'utilisation d'une électrode négative en lithium se justifie par son potentiel standard très négatif ($E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+} = -3,04 \text{ V vs ESH}$) et par sa capacité gravimétrique importante (3860 mA.h.g^{-1}), permettant d'obtenir des dispositifs de stockage à haute densité d'énergie.^{8,22} Au contact d'un milieu organique, cette électrode en lithium métal réagit spontanément avec l'électrolyte formant ainsi une couche de passivation stable appelée SEI (pour « Solid Electrolyte Interface »).^{23,37} La formation de cette SEI permet donc théoriquement d'empêcher la détérioration de cette électrode au cours des cycles de charge-décharge.^{23,67}

Lors de la décharge, le lithium métal est oxydé en ions Li^+ qui se solubilisent dans l'électrolyte. Ce processus fissure par endroit la SEI afin de libérer les Li^+ , provoquant une dissolution non-uniforme de l'électrode, et la formation d'excroissances à sa surface. La réaction inverse se produit en charge où ces ions Li^+ sont réduits à l'électrode négative pour se redéposer à sa surface. Or, ce dépôt s'effectue de façon irrégulière, ne régénérant pas la surface initiale de l'électrode.⁶⁸ En effet, les dépôts

de lithium se font alors selon une croissance dendritique, pouvant aller jusqu'à percer le séparateur et provoquer des courts-circuits avec l'électrode positive.^{11,68-70}

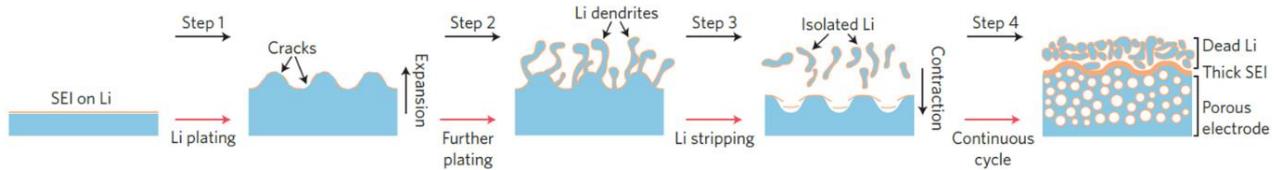


Figure 11 : Schéma du comportement de l'électrode négative en lithium métal lors des cycles de charge-décharge.²³

Lors de l'avancée du cyclage, ces processus s'accroissent, augmentant ainsi le volume occupé par l'électrode en lithium et donc sa surface exposée à l'électrolyte. La reformation de la SEI sur cette importante surface provoque une augmentation des réactions parasites et donc une diminution des rendements de cyclage.³⁴ De plus, un phénomène irréversible d'effeuillage engendre un isolement électrique d'une partie du lithium, faisant diminuer également les capacités des dispositifs. Ce phénomène de plaquage / effeuillage (« plating/stripping » en anglais) détériore alors grandement l'électrode de lithium, augmentant les résistances interfaciales, imposant un vieillissement prématuré de la batterie, mais également des problèmes de sécurité.

La résolution des problèmes liés à l'utilisation du lithium métallique comme électrode négative dans les systèmes lithium-air passe donc par l'obtention d'une SEI stable pendant le cyclage. Plusieurs stratégies ont alors été envisagées afin que celle-ci puisse être électriquement isolante, posséder de bonnes propriétés de conduction ionique, tout en stabilisant efficacement l'électrode en lithium. La première approche réside dans l'optimisation de l'électrolyte opérant dans ces systèmes, soit en changeant sa composition (électrolyte solide, mix de plusieurs solvants),^{23,26} en augmentant la concentration en sel,⁷¹ ou en y ajoutant des additifs permettant la stabilisation de la SEI (LiNO_3 , ...).^{11,37} La seconde stratégie consiste à fabriquer une SEI artificielle, comme avec l'utilisation de membrane céramique de type LISICON, de type Li_3PO_4 , ou encore plus récemment par l'utilisation d'une interface liquide/liquide stabilisant la SEI.⁷²⁻⁷⁴ Enfin, le remplacement de l'électrode en lithium par une autre électrode en composite lithié, comme pour les batteries Li-ion avec le graphite, est la dernière stratégie pouvant améliorer la SEI de l'électrode négative.^{34,69}

II.2.3 – L'électrolyte non-aqueux

II.2.3.a – Stabilité des électrolytes

Pour être utilisés dans les systèmes Li-air non-aqueux, et outre la compatibilité avec le lithium métallique (cf II.2.2), les solvants doivent avoir une grande stabilité électrochimique sous dioxygène (réactions parasites), idéalement une température d'ébullition importante ainsi qu'une faible pression de vapeur (sécurité et évaporation), sans oublier que le dioxygène doit y avoir de bonnes propriétés de solubilité et de transport (performances).

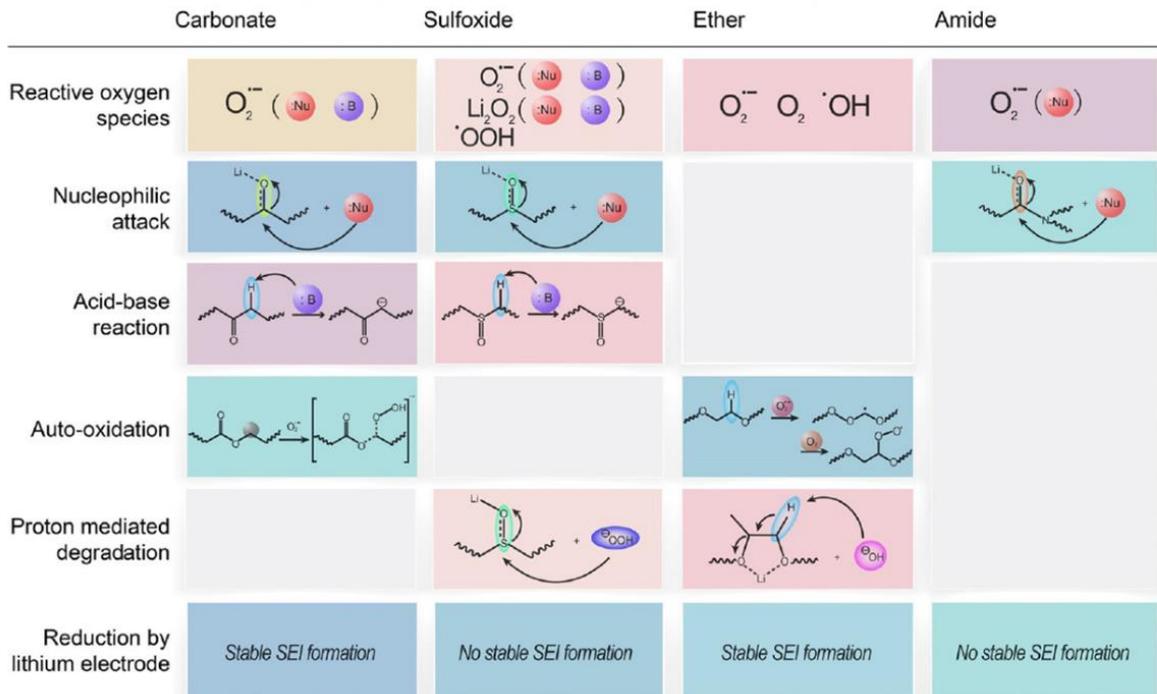


Figure 12 : Mécanisme de dégradation des solvants organiques dans les systèmes lithium-air.⁶⁰

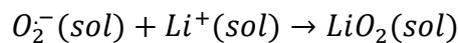
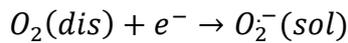
Une multitude de solvants organiques a ainsi été employée dans les études sur les électrolytes des batteries Li-air, tels que des carbonates (carbonate de propylène [PC], carbonate de diméthyle [DMC]), des éthers (1,2-diméthoxyéthane [DME], tétraéthylène glycol diméthyl éther [TEGDME]), des amides (N,N-diméthylformamide [DMF], N,N-diméthylacétamide [DMA]), le diméthylsulfoxyde [DMSO] ou l’acétonitrile [ACN].^{46,49,60}

Cependant, comme le présente la figure 12, nombre de ces solvants ont montré une réactivité vis-à-vis des espèces réactives de l’oxygène, soit par des attaques nucléophiles, des réactions acide/base, ou ont également une tendance à l’auto-oxydation. Ces réactions de dégradation consomment donc du solvant, ce qui cause l’arrêt du cyclage de la batterie. De plus, les produits de ces réactions peuvent également se déposer sur les électrodes, et puisque du dioxygène réduit est consommé par ces réactions, cela provoque une diminution des rendements de cyclage qui influence progressivement sa stabilité.

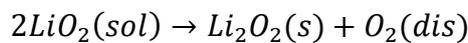
La recherche d’alternatives à ces solvants « classiques » est alors devenue vitale pour le développement des batteries lithium-air non-aqueuses. Plusieurs stratégies ont été mises en place, avec l’ajout d’additifs fonctionnels pouvant stabiliser ces solvants, l’utilisation d’un mélange de solvants permettant de moduler ses propriétés, ou encore le remplacement par d’autres types de séparateurs électrolytiques. Ainsi, des électrolytes comme les liquides ioniques,⁷⁵ les « water-in-salt »,⁷⁶ les électrolytes solides avec les céramiques et les polymères, ont été utilisés dans les dispositifs Li-air, avec des performances plus ou moins bonnes, ce qui a amené les chercheurs à essayer de modéliser des nouveaux électrolytes par des calculs.^{26,70,77}

II.2.3.b – Mécanisme de l’ORR en milieu organique

Le choix du solvant de l’électrolyte joue un rôle central dans les propriétés de décharge des électrodes positives.⁷⁸ En effet, le mécanisme de formation des produits de réduction de l’oxygène dépend entre autre des propriétés intrinsèques de l’électrolyte dans lequel la réaction se déroule. Ainsi, un solvant comme le DMSO va favoriser un mécanisme dit en solution, tandis qu’un solvant comme le DME va engendrer un mécanisme de surface.^{79,80} Cette différence de mécanisme est dépendante de la solubilisation du premier intermédiaire réactionnel de l’ORR : LiO_2 .⁴¹ Suivant si le transfert électronique est effectué par sphère interne ou par sphère externe, la formation de LiO_2 peut se faire respectivement en une ou deux étapes.



La solubilisation de LiO_2 dans l’électrolyte dépend alors d’un équilibre qui est influencé par les propriétés de basicité de Lewis du solvant.⁸¹ Ainsi, le LiO_2 peut se trouver adsorbé à la surface de l’électrode, ou dissout dans l’électrolyte sous forme libre, sous forme de pair d’ions ou plus couramment sous forme de clusters.^{82,83} S’il reste solubilisé dans l’électrolyte, l’ORR se dirige vers un mécanisme en solution, et le peroxyde de lithium (Li_2O_2) est formé par la dismutation du LiO_2 .



Maintenant, si le LiO_2 vient s’adsorber à la surface de l’électrode, celui-ci peut être réduit par un deuxième électron afin de former le produit de décharge.

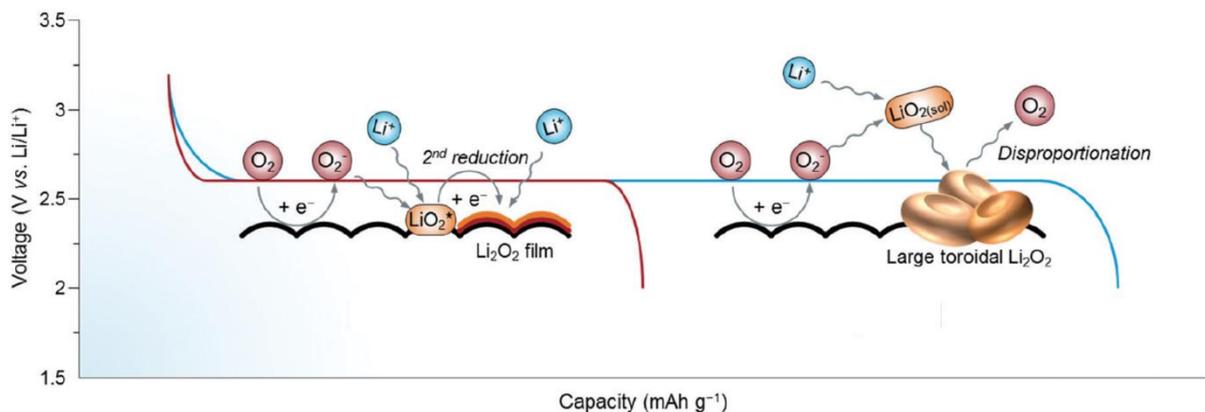
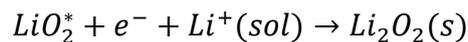


Figure 13 : Schéma des courbes de décharge et des structures des dépôts de l’ORR pour les mécanismes en surface et en solution.⁸⁴

Ces deux mécanismes vont alors donner lieu à différentes structures de produits de décharge, ce qui engendre une différence de capacité de décharge des électrodes. Pour le mécanisme en solution, l’ORR forme principalement des toroïdes comme produits de décharge, donnant lieu à de grandes

capacités, tandis que le mécanisme en surface produit un dépôt conforme en films fins qui passive plus rapidement la surface du matériau d'électrode, donnant alors de plus faibles capacités de décharge.⁸⁴

Ainsi, la basicité de Lewis du solvant de l'électrolyte permet d'obtenir des produits de l'ORR différents dont la structure entraîne l'obtention de capacités de décharge à l'électrode positive plus ou moins importantes.

II.2.3.c – Propriétés du sel de fond

Le dernier paramètre de l'électrolyte pouvant limiter les performances des systèmes lithium-air non-aqueux est le sel de fond.⁸⁵⁻⁸⁸ Son rôle est d'assurer le transport d'espèces en solution entre les deux électrodes mais également à l'intérieur de la porosité de l'électrode positive. Celui-ci doit avoir une grande solubilité dans le solvant de l'électrolyte afin d'assurer efficacement le transport ionique et il doit être chimiquement et électrochimiquement inerte vis-à-vis des composants de la cellule mais aussi de l'environnement très oxydant dans lequel il travaille.^{44,45}

De nombreux sels de lithium sont utilisés dans les batteries Li-air, tels que les bis(trifluorométhane-sulfonyl)imides de lithium (LiTFSI), les perchlorates de lithium (LiClO₄) ou encore les hexafluorophosphates de lithium (LiPF₆) pour ne citer qu'eux, possédant des stabilités chimiques différentes lors des processus de charge-décharge.^{86,89} Ces différences de stabilité peuvent engendrer des variations de performances, qui peuvent également être améliorées par la modulation de leur concentration respective dans l'électrolyte.^{87,90-92}

La nature du sel de fond, et plus particulièrement son anion peut également influencer d'autres paramètres, comme la solubilité du dioxygène,⁹³ mais aussi le niveau de solvation des Li⁺ dans le milieu par l'interaction Li⁺-anion.^{85,94} Cette dernière engendre des interactions différentes entre les Li⁺ et l'intermédiaire de l'ORR O₂⁻/LiO₂, ce qui peut modifier la cinétique ainsi que la thermodynamique de l'ORR, et donc la morphologie des dépôts de Li₂O₂.^{88,95-97}

II.2.4 – L'électrode positive poreuse

Dans les batteries Li-air, l'électrode positive est le siège de l'ORR et de l'OER, respectivement en décharge et en charge, dans laquelle le peroxyde de lithium est formé puis décomposé à chaque cycle. Afin de décharger des capacités élevées, c'est-à-dire déposer de grandes quantités de Li₂O₂ dans l'électrode, celle-ci doit avoir une surface spécifique accessible conséquente, mais également un volume poreux important qui sera nécessaire à la croissance des dépôts et au transport d'espèces telles que le dioxygène et les ions Li⁺. Les deux autres prérequis, et pas des moindres, sont la haute conductivité des matériaux d'électrode, afin de pouvoir transporter efficacement les électrons, mais aussi

une activité catalytique vis-à-vis de l’ORR et/ou de l’OER, afin d’avoir les tensions de fonctionnement les plus élevées possibles en décharge, et les plus basses en charge.

De ces quelques caractéristiques découlent l’utilisation d’électrodes plus ou moins complexes, pouvant posséder plusieurs types de matériaux, qui serviront de collecteur de courant, de liant pour former les électrodes, de support conducteur et de catalyseur. Ainsi, une grande diversité de matériaux peut être utilisée afin de construire des électrodes positives efficaces pour les batteries Li-air. Malgré l’obtention de capacités de décharge conséquentes, le problème de la recharge persiste sur ce type d’électrode. En effet, la majorité de ces systèmes ne permettent pas une réversibilité totale du processus de décharge, laissant du peroxyde de lithium dans la structure des électrodes positives, qui finit par s’accumuler au fur et à mesure des cycles. Ce processus a pour conséquence le bouchage progressif de la porosité, diminuant d’abord les performances des électrodes avant de signer l’arrêt de son cyclage.

II.2.4.a – Les collecteurs de courant.

Les collecteurs de courant permettent de faire le lien électrique entre le matériau d’électrode et le circuit externe de la batterie. Ils sont généralement placés près de l’entrée de gaz et doivent rendre possible son passage à l’intérieur de l’électrode. Ainsi, les collecteurs de courant les plus utilisés dans la littérature sont des grilles tressées ou des mousses, composées d’acier inox, d’aluminium ou de nickel, sans oublier les papiers ou tissus de carbone qui présentent l’avantage d’être peu onéreux (fibres de carbone autosupportées) (figure 14).⁹⁸⁻¹⁰¹ Elles sont ainsi considérées comme des GDL (pour « Gaz Diffusion Layer ») et peuvent aussi jouer le rôle de support pour le matériau de cathode poreux, ou de matrice poreuse conductrice pour l’immobilisation de catalyseurs pour l’ORR et/ou l’OER.

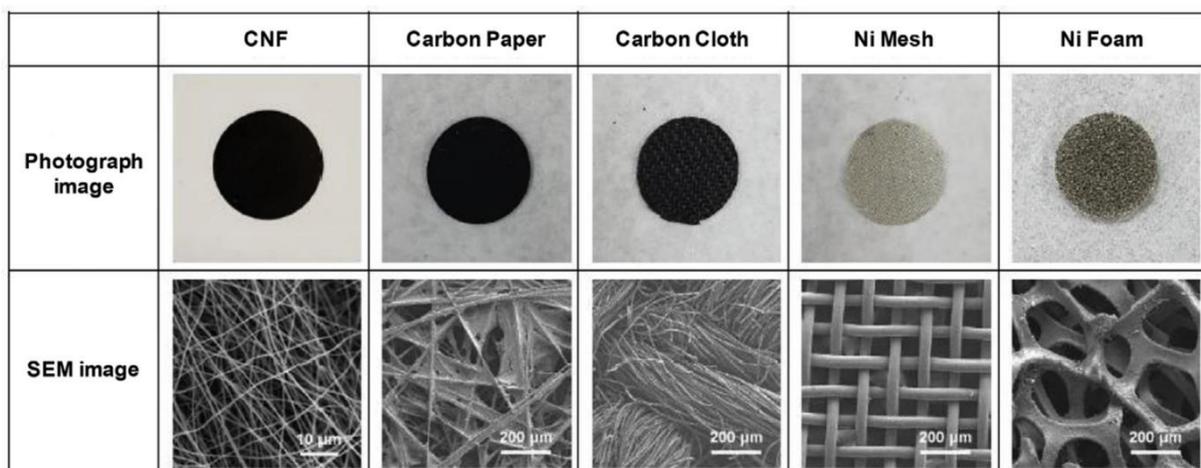


Figure 14 : Photographies et images MEB de différents collecteurs de courant carbonés (CNF pour "Carbon Nano Fibers") ou en nickel.⁹⁹

Cependant, l’utilisation de ces collecteurs est sujet à leur corrosion sous atmosphère oxydante. En effet, l’aluminium peut s’oxyder en Al₂O₃ (alumine ou oxyde d’aluminium), le nickel en NiO (oxyde

de nickel) et le carbone sous forme de carbonate de lithium (Li_2CO_3 principalement), pouvant ainsi gêner à l’oxydation du peroxyde de lithium.⁹⁹

II.2.4.b – Les matrices poreuses conductrices

De très nombreux types de matériaux ont été utilisés dans la littérature afin de fabriquer ces électrodes positives, généralement composées d’un agent conducteur et d’un catalyseur, voire d’un liant polymère (Polyfluorure de vinyldiène [PVDF], Polytétrafluoroéthylène [PTFE], ...).^{102,103} Comme il a été sous-entendu précédemment (cf II.2.4.a), les mousses de nickel ainsi que les supports carbonés (Ketjenblack, Super P, Vulcan XC-72, fibres de carbone, nanotubes, carbone activé, graphène, ...) ^{104,105} ont été grandement étudiés pour leurs propriétés de conduction électronique et de grande porosité mais surtout en qualité de support pour les catalyseurs.^{99,104,106–108} Cependant, et malgré des propriétés intéressantes pour l’ORR, ils ne permettent pas une oxydation efficace du peroxyde de lithium, et peuvent engendrer, à l’image du carbone et des liants, des réactions indésirables.^{109,110} Mais ce ne sont pas les seuls matrices poreuses à avoir été utilisées pour les batteries Li-air, puisque d’autres l’ont été sans carbone et sans nickel, avec des performances plus favorables notamment vis-à-vis de la charge. L’or (avec le NPG pour « Nano Porous Gold »),¹¹¹ les carbures de titane,¹¹² l’ITO (pour « Indium Tin Oxide), le STO (pour « Stibium [antimoine] doped Tin oxide ») ou le titane en présence de particules ruthénium,^{113–115} l’oxyde de ruthénium (nanosphères),¹¹⁶ le nitrure de titane (TiN) mésoporeux,¹¹⁷ ou encore les nanotubes composites d’argent/palladium (AgPd-Pd),¹¹⁸ ont ainsi été étudiés comme matériaux d’électrode positive.

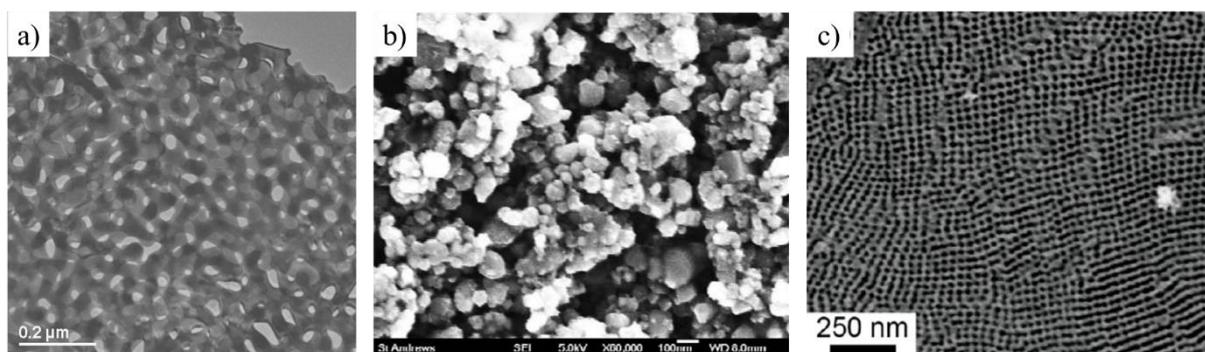


Figure 15 : a) Image MEB du NPG ¹¹¹ ; b) Image MEB du TiC ¹¹² ; c) Image MEB du TiN mésoporeux. ¹¹⁷

II.2.4.c – Les matériaux électrocatalytiques pour l’ORR et l’OER

Les matériaux catalytiques pour l’ORR et/ou l’OER sont employés dans les électrodes positives des batteries Li-air afin d’abaisser les barrières d’activation de ces deux réactions : la surtension de décharge η_{dis} et la surtension de charge η_{cha} , mesurées par rapport au potentiel standard $E^\circ(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2)$ (2,96 V vs $E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$). Cette surtension est d’ailleurs plus grande lors de la charge, due à la complexité des mécanismes mis en jeu pour la réoxydation des produits de décharge. Alors que le potentiel de

l’ORR varie peu lors de la décharge, celui de l’OER affiche une évolution qui suggère, d’après différentes études, que celle-ci se fait en plusieurs étapes, et qu’elle est dépendante de la structure des produits de décharge.^{43,53,119–122}

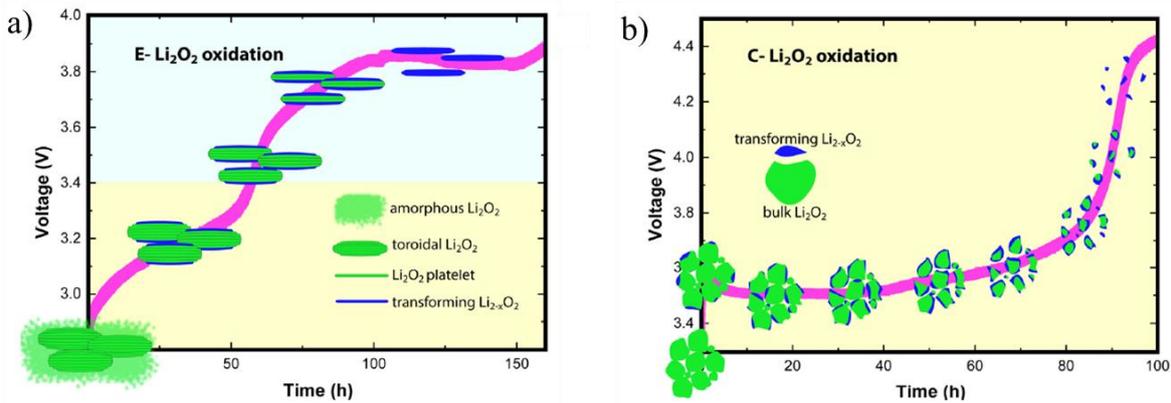


Figure 16 : Représentations schématiques des mécanismes d’oxydation du peroxyde de lithium lors de la charge en fonction du potentiel : a) pour un Li_2O_2 généré par électrochimie ; b) pour des cristaux de Li_2O_2 commerciaux.¹¹⁹

Ainsi, l’utilisation de ces electrocatalyseurs peut permettre un gain énergétique pour les deux processus, notamment si celui-ci est bifonctionnel, comme le sont certains matériaux à l’instar des nanoparticules de platine/Or (Pt/Au), dont les profils des courbes de décharge et charge sont illustrés sur la figure 17.¹²³

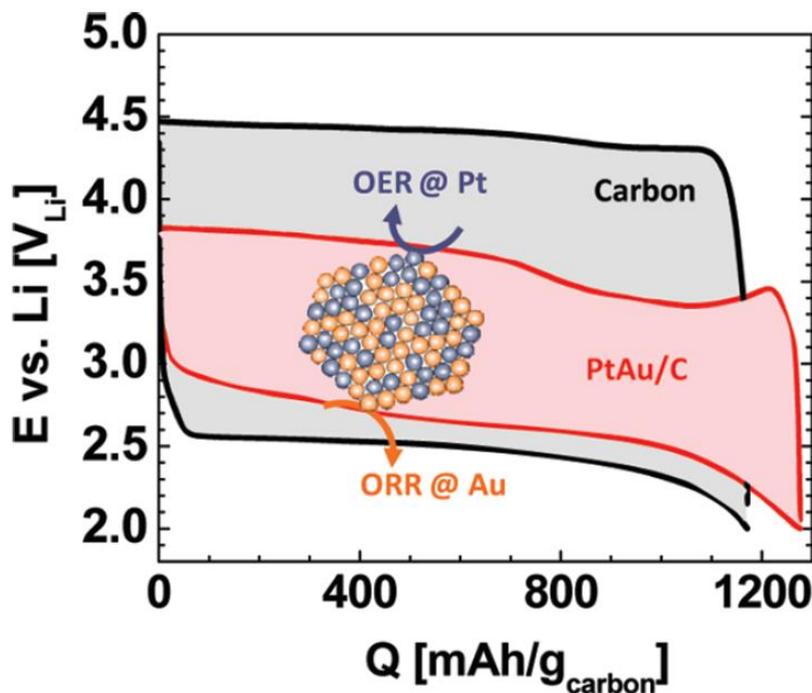


Figure 17 : Profil des courbes de décharge et de charge d’un système Li-air contenant comme électrode positive du carbone (Vulcan XC-72) ou les nanoparticules PtAu/C, effectuées dans LiClO_4 1,0 M / PC:DME (1:2 v/v) sous dioxygène, à une densité de courant respectivement de 85 mA.g^{-1} et 100 mA.g^{-1} .¹²³

Différents types de matériaux ont été étudiés dans la littérature en tant que catalyseur pour l’ORR et l’OER et ils se classent en plusieurs catégories : les métaux nobles et leurs alliages, les oxydes de

métaux de transition, les carbures (TiC, Mo₂C) et nitrures (TiN, MoN, CoN) (MXènes),¹⁰⁶ les matériaux carbonés, ainsi que les matériaux composites.^{34,52,99,101,106,124}

Métaux nobles

Pour les matériaux à base de métaux nobles, la partie précédente a permis de tous les mentionner (Pt, Au, Ru, Ag, Pd, Ir) (cf II.2.4.b). Leurs particularités résident dans le fait que ce sont généralement de bons catalyseurs pour des réactions comme l’ORR, l’OER ou le « water splitting », et que peu de réactions parasites ont été relevées avec ce type de matériaux. En revanche, ils sont peu nombreux à avoir été utilisés comme catalyseurs pour les matériaux d’électrode positive, conséquence de leur coût élevé.

Oxydes de métaux de transitions

Les oxydes de métaux de transitions sont des matériaux présentant une très large variété de combinaisons chimiques possibles, qu’ils soient oxydes métalliques simples (Mn₃O₄, NiO, CuO, Fe₃O₄, Co₃O₄ ...) ou mixtes (NiCo₂O₄, CoFe₂O₄, MnCo₂O₄, FeCo₂O₄, ...), mais également une grande diversité de structures 3D (nanopétales, nanobatonnets, nanoparticules, ...) ou cristallines (structures α -, β -, δ - pour MnO₂, pérovskites, ...).

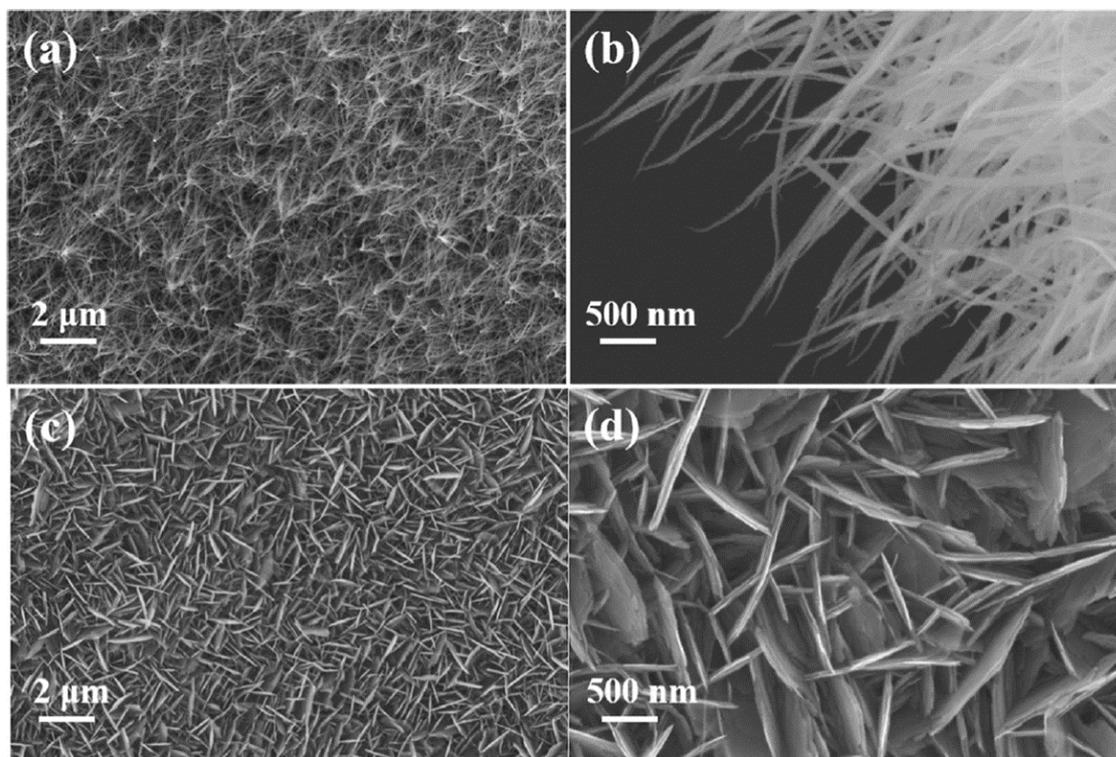


Figure 18 : Images MEB : a - b) des nanobatonnets ; c - d) des nanofeuillets de NiCo₂O₄ synthétisés par voie hydrothermale.¹²⁵

Par exemple, parmi les oxydes simples, le α -MnO₂ a été utilisé comme catalyseur de charge sous sa forme « d’oursin » et de nanofils, avec donc deux structures 3D différentes mais une structure crys-

talline identique. Il en est de même avec le δ -MnO₂ qui cette fois-ci a une structure cristalline différente.^{126–128} Ainsi, il a été montré qu’en fonction de la structure des matériaux, les performances en batterie ne sont pas équivalentes en termes de potentiel, de capacité de décharge, et même de durée de vie de cyclage pour ces trois matériaux (Figure 19).

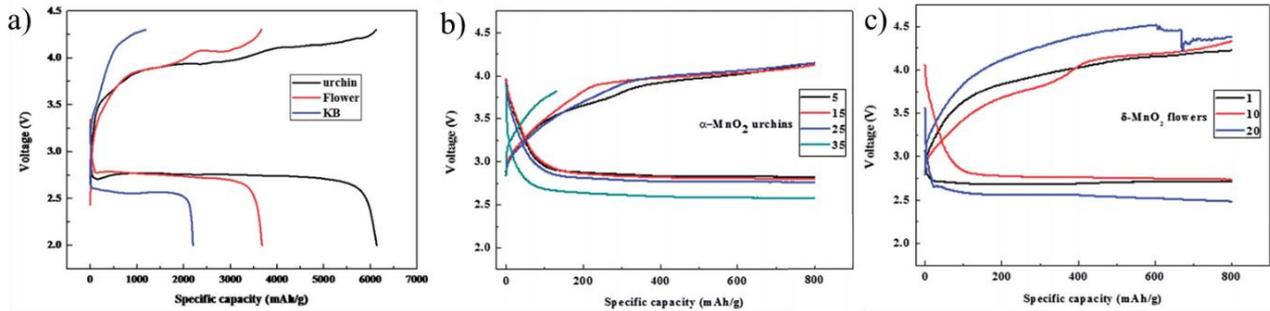


Figure 19 : a) Courbes de décharge et de charge du α - et δ -MnO₂/Kentjenblack (1:2 w/w) en tant que matériaux d’électrode positive et courbes de cyclage du : b) α -MnO₂ ; c) δ -MnO₂, effectuées à 0,1 mA.cm⁻² dans LiTFSI 1,0 M /TEGDME, sous pression de dioxygène (1 atm).¹²⁸

En décharge, la majorité de ces oxydes présentent des potentiels pour l’ORR aux alentours de 2,6 – 2,8 V vs E°_{Li/Li+} (NiO,^{129,130} CuO,¹³¹ MnCo₂O₄,¹³² Ti₄O₇,¹³³ La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃,¹³⁴ ...). Il existe quelques exceptions comme les nanofeuillets de Co₃O₄,¹³⁵ ou encore les nanofeuillets de NiCo₂O₄,^{125,136,137} avec des potentiels supérieurs ou égaux à 2,9 V vs E°_{Li/Li+}. Outre ce potentiel élevé, ces derniers présentent des capacités de décharge maximales intéressantes de respectivement 6200 et 11 860 mA.h.g⁻¹ pour une densité de courant de |200| mA.g⁻¹. Par ailleurs, c’est vis-à-vis de l’OER que ces électrocatalyseurs se démarquent puisque les potentiels de plateau de charge varient sur une plage de près de 1 V. Ils passent de 4,2 V vs E°_{Li/Li+} pour des cubes submicroniques de δ -MnO₂ poreux,¹³⁸ à 3,1 – 3,2 V pour le Ti₄O₇, en passant par 3,7 V pour les nanofeuillets de Co₃O₄ en encore 3,75 V pour des nanocubes de LaNiO₃.¹³⁹ En revanche, le cyclage de ces matériaux seuls dépasse rarement les 100 cycles de charge-décharge.¹⁴⁰

Les matériaux carbonés

Différents types de matériaux carbonés ont été utilisés en tant qu’électrode positive pour les batteries Li-air, matériaux pouvant avoir des structures chimiques (graphène, fibres de carbone, matériaux dopés, carbone amorphe, ...) et physiques (particules, nanotubes, feuillets, carbone mésoporeux, ...) bien différentes.^{99,101,141–143} L’intérêt pour ces matériaux vient de leur bas coût ainsi que de leurs propriétés de conduction électronique élevée. De plus, leur faible masse volumique ainsi que leur diversité sont des atouts pour les dispositifs Li-air, puisque qu’ils permettent l’obtention de capacités gravimétriques importantes. Par ailleurs, leur mise en forme est relativement aisée afin d’en obtenir des électrodes en 3D, dont la structure finale dépend majoritairement des caractéristiques géométriques des briques de base utilisées. Ainsi, lorsque ces électrodes sont composées de matériaux 1D

comme les nanotubes ou les fibres, la structure des électrodes ne peut que présenter une porosité ouverte, et leur surface spécifique ne peut que dépendre du diamètre des matériaux. Une bibliographie plus détaillée de ces matériaux sera effectuée en préambule du chapitre 3.

Malgré le dopage de ces matériaux par des hétéroatomes (B, S, N, O), leur conférant des propriétés catalytiques vis-à-vis de l’ORR, ils sont de mauvais catalyseurs pour l’OER.⁵² C’est pourquoi ils sont généralement utilisés en tant que support conducteur pour le dépôt d’un électrocatalyseur de l’OER, ou seulement afin d’améliorer les propriétés de conduction de l’électrode positive.¹⁴⁴ De plus, ils souffrent de problèmes de stabilité en milieu oxydant, qui dégradent le carbone en composés carbonatés.^{145,146}

Les matériaux composites ou hybrides

Les matériaux hybrides ont pour but d’améliorer encore les propriétés des électrodes positives vis-à-vis de l’ORR et de l’OER, en combinant les propriétés d’un ou plusieurs matériaux.^{99,142–144,147} Pour la construction de ces matériaux hybrides, un support ayant une bonne conductivité électronique est nécessaire, c’est pourquoi les matériaux carbonés sont en grande partie utilisés (graphène, oxyde de graphène, nanotubes et fibres de carbone, matériaux dopés à l’azote, ...).¹⁴² Ainsi, la combinaison de ces matériaux carbonés avec un ou plusieurs matériaux pour l’OER, provoque un effet synergique entre eux, qui peut par exemple améliorer leurs potentiels en comparaison aux matériaux pris indépendamment, comme présenté sur la figure 20.

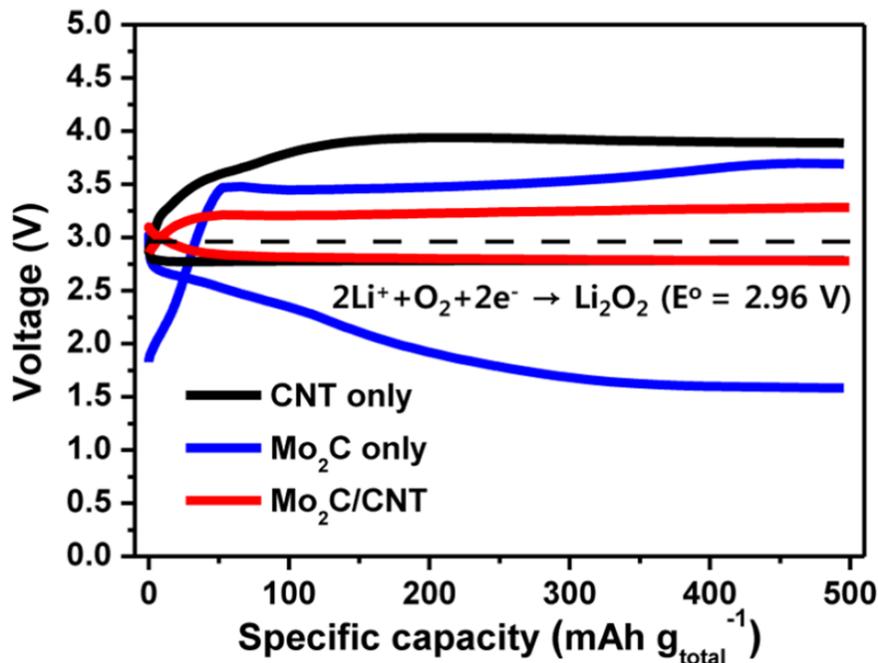


Figure 20 : Courbes du premier cycle de charge-décharge d’une batterie Li-Air ayant pour électrode positive des nanotubes de carbone, du Mo₂C ou un matériau composite Mo₂C / nanotubes de carbone, effectuées à une densité de courant de |100| mA.g_{tot}⁻¹ dans LiCF₃SO₃ 1,0 M / TEGDME sous dioxygène.

Les exemples de la littérature sont diverses et nombreux, pouvant aller du MnCo_2O_4 sur graphène ou des nanofeuillets de Co_3O_4 sur oxyde de graphène réduit (rGO),^{148,149} à l'utilisation de composite tels que le Pd/FeO_x sur carbone poreux ou les nanocomposites de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@\text{MnO}_2$,^{150,151} en passant par un réseau de tubes de carbone recouverts de particules d'or,¹⁵² un réseau de nanofils de NiCo_2O_4 sur textile de carbone,¹⁵³ ou simplement un composite entre le Mo_2C et des nanotubes de carbone.¹⁵⁴

II.2.5 – Additifs et médiateurs redox

Malgré les nombreux efforts effectués sur la recherche des matériaux d'électrode positive et négative, ainsi que sur les électrolytes, les systèmes Li-air souffrent de réactions parasites qui accélèrent le vieillissement des batteries, au même titre que l'accumulation des produits de décharge qui ne sont pas entièrement récupérés. Plusieurs stratégies ont alors été mises en place afin de limiter ces réactions indésirables, augmenter les capacités de décharge, mais également afin d'identifier les produits formés et ainsi améliorer le cyclage.³⁷

Augmentation de capacité

Afin d'augmenter les capacités de décharge des électrodes positives, il est possible d'ajouter dans l'électrolyte des additifs tels que l'eau ou un alcool (méthanol, phénol, ...).^{35,155} L'addition d'eau dans le solvant organique jouent un rôle important lors de la décharge puisqu'il permet une augmentation de la solvation des intermédiaires réactionnels ($\text{O}_2^- / \text{LiO}_2$), promouvant un mécanisme en solution. De plus, et au même titre que les alcools, ils présentent un proton labile qui favorise les réactions de transfert de protons lors de la réduction du dioxygène, générant un nouvel intermédiaire réactionnel soluble (LiOOH ou HO_2^-). Celui-ci favorise également la croissance du Li_2O_2 en solution plutôt qu'à la surface de l'électrode, réhaussant les capacités de décharge. En revanche, la présence d'eau dans le système peut modifier la morphologie des produits de décharge à l'électrode positive, favoriser les réactions parasites en solution, et engendrer aussi la formation d'autres produits de décharge tels que les LiOH . Ces derniers peuvent transiter jusqu'à l'électrode négative en lithium et la corroder. Cela a pour conséquence l'augmentation du potentiel lors de la charge, le relargage incomplet du dioxygène consommé lors de la décharge et donc l'arrêt prématuré du cyclage.

Limitation des réactions parasites

La majorité des réactions parasites présentes dans les systèmes lithium-air sont dues à des réactions de dégradation des composants de la batterie. Il a été identifié un composé généré lors de la charge comme étant responsable d'une grande partie de ces réactions : l'oxygène singulet.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ Afin de limiter l'impact de cette espèce métastable de l'oxygène lors du cyclage de la batterie, l'ajout d'un additif paraît une solution. Ainsi, ces additifs peuvent soit le désactiver (utilisation de « quencher » physique), soit le faire réagir chimiquement sur un composé sacrificiel.^{35,70,159,160}

Amélioration du cyclage

Une des stratégies les plus répandue afin d’améliorer les propriétés de cyclage des électrodes positives est l’utilisation de médiateurs redox en solution.^{161–163} Ces espèces présentes dans l’électrolyte vont jouer le rôle de navette entre la surface de l’électrode et le peroxyde de lithium isolant déposé lors de la décharge. Ainsi, ils permettent de récupérer un maximum des produits de décharge, même ceux n’étant pas au contact de l’électrode. Par ailleurs, ils peuvent également être utilisés lors de la recharge, limitant ainsi les réactions indésirables avec le matériau d’électrode.¹⁶⁴ Cependant, ils n’empêchent pas les réactions parasites de s’effectuer et de s’accumuler, comme avec la formation de carbonate de lithium sur les électrodes carbonées, et comme pour les réactions de dégradation du solvant.¹⁶⁵

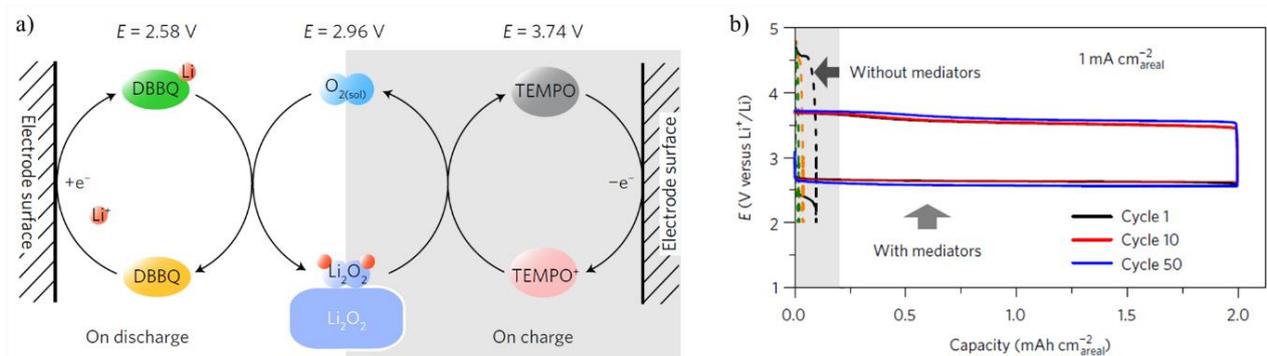


Figure 21 : a) Schéma des réactions en décharge et en charge avec deux médiateurs redox (DBBQ et TEMPO) actifs sur l'électrode positive des batteries Li-air ; b) Courbes de cyclage avec et sans les deux médiateurs redox.¹⁶⁴

III – Conclusions et objectifs de la thèse.

Les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries Li-air et leur énergie spécifique presque dix fois supérieures aux batteries Li-ion actuelles pourraient servir d'alternative crédible afin de répondre aux besoins énergétiques de demain. Cependant, de nombreux obstacles sont encore à surmonter avant de pouvoir commercialiser ce type de batterie. De l'électrode négative en lithium métallique, à l'électrode positive où se déroulent les réactions de réduction de l'oxygène et d'évolution de l'oxygène, en passant par le séparateur électrolytique, ces différents axes nécessitent une recherche longue et intensive de la part de la communauté scientifique, dont la complexité n'a toujours pas été domptée en plus de 20 ans.

Concernant l'électrode positive, la réaction de réduction du dioxygène s'y déroulant lors de la décharge dépose un produit solide et isolant, le peroxyde de lithium, qui sera réoxydé lors de la charge. Ce processus est facilement obtenu lorsque le Li_2O_2 est en contact avec la surface de l'électrode, mais l'est beaucoup moins lorsque celui-ci n'est pas directement connecté au matériau conducteur. La réponse qu'apporte la littérature à ce problème consiste généralement à utiliser un médiateur redox qui agira comme un transporteur de charges entre le peroxyde de lithium et la surface de l'électrode

poreuse, et dont le potentiel contrôlera la réaction. Néanmoins, cette approche nécessite des investigations plus approfondies au regard des phénomènes croisés se déroulant aux deux électrodes lors des processus de charge/décharge répétés. Ainsi, une compréhension complète des réactions chimiques et électrochimiques se produisant à la surface et dans le volume du matériau d'électrode positive pendant l'accumulation des cycles de charge-décharge est d'une importance cruciale afin de concevoir de façon rationnelle de nouvelles structures d'électrodes plus performantes.

Le premier objectif de cette thèse est donc de mettre en place un dispositif d'étude électrochimique des matériaux d'électrode positive dans les batteries Li-air, et de l'utiliser afin de comprendre l'influence de la structure d'électrodes carbonées de matériaux 1D sur les phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'intérieur de ces électrodes à diffusion de gaz (GDEs) lors de la décharge et lors du cyclage du système. Ainsi, il sera possible d'élaborer une stratégie afin d'améliorer les propriétés de stockage et/ou de cyclage de ces électrodes en greffant à leur surface un transporteur de trous organique et/ou inorganique.

Le deuxième chapitre se focalise donc sur la mise en place d'un nouveau système électrochimique en demi-pile dans le but de simplifier la caractérisation des propriétés de stockage des électrodes positives des batteries Li-air. L'utilisation de la demi-pile permet de s'affranchir de l'utilisation du lithium métallique et de ses problèmes de cyclabilité, ce qui, par conséquent, rend possible le découplage des problèmes liés à l'électrode positive et à l'électrolyte. La fabrication de l'électrode-air y est présentée ainsi que les conditions expérimentales choisies afin de mener à bien les études. Elle a été testée dans la configuration demi-pile, avant de définir les différents protocoles électrochimiques qui sont utilisés afin de caractériser les matériaux d'électrodes.

Le troisième chapitre est consacré aux matériaux d'électrode carbonés, à leur fabrication, leur mise en forme et à leurs caractérisations, qu'elles soient physiques, chimiques ou électrochimiques. Les caractérisations physiques de ces électrodes mettent en avant les différences de morphologie des matériaux, de structure, de surface spécifique, de volume poreux et de conductivité des GDEs (pour « Gaz Diffusion Electrode ») composées de matériaux 1D, tels que des fibres et des nanotubes de diamètres variables. Les propriétés de stockage d'énergie de ces électrodes ont donc été évaluées par électrochimie. Couplé à l'imagerie MEB et à l'XPS, la distribution, la structure et la nature des produits de décharge/cyclage ont pu être étudiées et mis au regard de la structure des électrodes poreuses.

Le chapitre 4 est quant à lui centré sur l'amélioration des propriétés de cyclage de l'électrode présentant les meilleures performances brutes. Ainsi, cette GDE a été modifiée par l'ajout d'un second matériau, qui soit organique ou inorganique, afin de combiner leurs atouts. Les dépôts ont ensuite été caractérisés par électrochimie et les performances des électrodes fonctionnalisées ont ainsi pu être évaluées en cyclage dans la demi-pile.

Références bibliographiques.

1. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* vol. 7 19–29 (2015).
2. Looney, B. Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition. *Bp* **69**, 66 (2020).
3. Yang, Z. *et al.* Electrochemical energy storage for green grid. *Chem. Rev.* **111**, 3577–3613 (2011).
4. IEA. CO2 Emissions From Fuel Combustion 2020 Edition. *Int. Energy Agency* (2020).
5. Linden, D. & Reddy, T. B. *Handbook Of Batteries*. McGraw-Hill HANDBOOKS (2001). doi:10.1002/9780470933886.ch1.
6. Tarascon, J-M & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
7. J.-M.Tarascon, M. A. Building better batteries. *Nature* **451**, 652–657 (2008).
8. Grey, C. P. & Tarascon, J. M. Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nat. Mater.* **16**, 45–56 (2016).
9. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. & Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3243–3262 (2011).
10. Guerard, D. & Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon N. Y.* **13**, 337–345 (1975).
11. Xu, W. *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 513–537 (2014).
12. Wang, S., Xiong, P., Zhang, J. & Wang, G. Recent progress on flexible lithium metal batteries: Composite lithium metal anodes and solid-state electrolytes. *Energy Storage Mater.* **29**, 310–331 (2020).
13. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
14. Reimers, J. N. & Dahn, J. R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li x CoO2. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2091–2097 (1992).
15. Shaju, K. M. & Bruce, P. G. A stoichiometric nano-LiMn2O4 spinel electrode exhibiting high power and stable cycling. *Chem. Mater.* **20**, 5557–5562 (2008).
16. Yamada, A., Chung, S. C. & Hinokuma, K. Optimized LiFePO4 for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A224 (2001).
17. Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and P. N. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **10**, 725–763 (1998).
18. Tarascon, J. M., Gozdz, A. S., Schmutz, C., Shokoohi, F. & Warren, P. C. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **86–88**, 49–54 (1996).
19. Xue, Z., He, D. & Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19218–19253 (2015).
20. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1–24 (2018).
21. Scrosati, B., Hassoun, J. & Sun, Y. K. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3287–3295 (2011).
22. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J. M. Li-O2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **11**, 19–29 (2012).
23. Lin, D., Liu, Y. & Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 194–206 (2017).

24. François, V. S. & Anthony, O. État De L'Art Et Perspectives Des Batteries De Voitures Électriques. 1–25 (2020).
25. Kulova, T. L., Fateev, V. N., Seregina, E. A. & Grigoriev, A. S. A brief review of post-lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **15**, 7242–7259 (2020).
26. Quartarone, E. & Mustarelli, P. Review—Emerging Trends in the Design of Electrolytes for Lithium and Post-Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 050508 (2020).
27. El Kharbachi, A. *et al.* Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies. *J. Alloys Compd.* **817**, 153261 (2020).
28. Placke, T., Kloepsch, R., Dühnen, S. & Winter, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *J. Solid State Electrochem.* **21**, 1939–1964 (2017).
29. Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S. & Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”. *Chem. Rec.* **18**, 459–479 (2018).
30. Zhu, J., Zou, J., Cheng, H., Gu, Y. & Lu, Z. High energy batteries based on sulfur cathode. *Green Energy Environ.* **4**, 345–359 (2019).
31. Hong, X. *et al.* Nonlithium Metal–Sulfur Batteries: Steps Toward a Leap. *Adv. Mater.* **31**, 1–30 (2019).
32. Yang, H. *et al.* Alkali-Metal Sulfide as Cathodes toward Safe and High-Capacity Metal (M = Li, Na, K) Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–24 (2020).
33. Adelhelm, P. *et al.* From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1016–1055 (2015).
34. Kwak, W. J. *et al.* Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **120**, 6626–6683 (2020).
35. Liu, T. *et al.* Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *Chem. Rev.* **120**, 6558–6625 (2020).
36. Lee, J. S. *et al.* Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.* **1**, 34–50 (2011).
37. Zhang, H. *et al.* Electrolyte Additives for Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries: Progress and Perspectives. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 15002–15027 (2018).
38. Imanishi, N., Luntz, A. C. & Bruce, P. *The Lithium Air Battery : Fundamentals.*
39. Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S. & Wilcke, W. Lithium-air battery: Promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2193–2203 (2010).
40. Abraham, K. M. & Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1–5 (1996).
41. Wang, Y. & Lu, Y. C. Nonaqueous Lithium–Oxygen batteries: Reaction mechanism and critical open questions. *Energy Storage Mater.* **28**, 235–246 (2020).
42. Liu, C., Sato, K., Han, X.-B. & Ye, S. Reaction mechanisms of the oxygen reduction and evolution reactions in aprotic solvents for Li–O₂ batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* **14**, 151–156 (2019).
43. Mahne, N., Fontaine, O., Thotiyl, M. O., Wilkening, M. & Freunberger, S. A. Mechanism and performance of lithium-oxygen batteries—a perspective. *Chem. Sci.* **8**, 6716–6729 (2017).
44. Gittleston, F. S., Jones, R. E., Ward, D. K. & Foster, M. E. Oxygen solubility and transport in Li-air battery electrolytes:

- Establishing criteria and strategies for electrolyte design. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1167–1179 (2017).
45. Lu, J. *et al.* Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries. *Chem. Rev.* **114**, 5611–5640 (2014).
 46. Lai, J. *et al.* A comprehensive insight into the electrolytes for rechargeable lithium–air batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
 47. Kraysberg, A. & Ein-Eli, Y. Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources* **196**, 886–893 (2011).
 48. Li, F., Zhang, T. & Zhou, H. Challenges of non-aqueous Li-O₂ batteries: Electrolytes, catalysts, and anodes. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1125–1141 (2013).
 49. Guo, H. *et al.* Review of Electrolytes in Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 1700183 (2018).
 50. Lyu, Z. *et al.* Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li₂O₂ formation in aprotic Li-O₂ batteries. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 6046–6072 (2017).
 51. Shao, Y. *et al.* Making Li-air batteries rechargeable: Material challenges. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 987–1004 (2013).
 52. Zahoor, A. *et al.* Electrocatalysts for Lithium-Air Batteries: Current Status and Challenges. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 14288–14320 (2019).
 53. Gallant, B. M. *et al.* Influence of Li₂O₂ morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li-O₂ batteries. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2518–2528 (2013).
 54. McCloskey, B. D., Burke, C. M., Nichols, J. E. & Renfrew, S. E. Mechanistic insights for the development of Li-O₂ battery materials: Addressing Li₂O₂ conductivity limitations and electrolyte and cathode instabilities. *Chem. Commun.* **51**, 12701–12715 (2015).
 55. Bi, X., Amine, K. & Lu, J. The importance of anode protection towards lithium oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **8**, 3563–3573 (2020).
 56. Lai, J. *et al.* Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
 57. Black, R., Adams, B. & Nazar, L. F. Non-aqueous and hybrid Li-O₂ batteries. *Adv. Energy Mater.* **2**, 801–815 (2012).
 58. Farooqui, U. R., Ahmad, A. L. & Hamid, N. A. Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77**, 1114–1129 (2017).
 59. Wang, Y., He, P. & Zhou, H. A lithium-air capacitor-battery based on a hybrid electrolyte. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4994–4999 (2011).
 60. Lai, J. for R. L. B. *et al.* Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
 61. Han, Y. *et al.* Recent advances in solid state lithium–oxygen batteries: Electrolytes and multi-functions. *Nano Futur.* **4**, 1–13 (2020).
 62. Lou, S. *et al.* Interface Issues and Challenges in All-Solid-State Batteries: Lithium, Sodium, and Beyond. *Adv. Mater.* **2000721**, 1–29 (2020).
 63. Zhao, Y., Zheng, K. & Sun, X. Addressing Interfacial Issues in Liquid-Based and Solid-State Batteries by Atomic and Molecular Layer Deposition. *Joule* **2**, 2583–2604 (2018).
 64. Liu, Y., He, P. & Zhou, H. Rechargeable Solid-State Li–Air and Li–S Batteries: Materials, Construction, and Challenges. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–22 (2018).

65. Cheng, L. *et al.* Computational Studies of Solubilities of LiO₂ and Li₂O₂ in Aprotic Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **164**, E3696–E3701 (2017).
66. Lau, S. & Archer, L. A. Nucleation and Growth of Lithium Peroxide in the Li-O₂ Battery. *Nano Lett.* **15**, 5995–6002 (2015).
67. Peled, E., Golodnitsky, D. & Ardel, G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L208–L210 (1997).
68. Hong, Y. *et al.* Safe Lithium-Metal Anodes for Li–O₂ Batteries: From Fundamental Chemistry to Advanced Characterization and Effective Protection. *Batter. Supercaps* **2**, 638–658 (2019).
69. Ni, S., Tan, S., An, Q. & Mai, L. Three dimensional porous frameworks for lithium dendrite suppression. *J. Energy Chem.* **44**, 73–89 (2020).
70. Zhang, P. *et al.* Challenges and Strategy on Parasitic Reaction for High-Performance Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1–42 (2020).
71. Qian, J. *et al.* High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
72. Zhang, X., Xie, Z. & Zhou, Z. Recent Progress in Protecting Lithium Anodes for Li-O₂ Batteries. *ChemElectroChem* vol. 6 1969–1977 (2019).
73. Li, N. W., Yin, Y. X., Yang, C. P. & Guo, Y. G. An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.* **28**, 1853–1858 (2016).
74. He, X. *et al.* A Liquid/Liquid Electrolyte Interface that Inhibits Corrosion and Dendrite Growth of Lithium in Lithium-Metal Batteries. *Angew. Chemie* **132**, 6459–6467 (2020).
75. Allen, C. J. *et al.* Oxygen reduction reactions in ionic liquids and the formulation of a general ORR mechanism for Li-air batteries. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20755–20764 (2012).
76. Dong, Q. *et al.* Cathodically Stable Li-O₂ Battery Operations Using Water-in-Salt Electrolyte. *Chem* **4**, 1345–1358 (2018).
77. Feng, S. *et al.* Mapping a stable solvent structure landscape for aprotic Li-air battery organic electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **5**, 23987–23998 (2017).
78. Sharon, D., Hirshberg, D., Afri, M., Frimer, A. A. & Aurbach, D. The importance of solvent selection in Li-O₂ cells. *Chem. Commun.* **53**, 3269–3272 (2017).
79. Johnson, L. *et al.* The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O₂ batteries. *Nat. Chem.* **6**, 1091–1099 (2014).
80. Abraham, K. M. Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A3021–A3031 (2015).
81. Lyu, Z. *et al.* Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li₂O₂ formation in aprotic Li–O₂ batteries. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 6046–6072 (2017).
82. Scheers, J., Lidberg, D., Sodeyama, K., Futera, Z. & Tateyama, Y. Life of superoxide in aprotic Li-O₂ battery electrolytes: Simulated solvent and counter-ion effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9961–9968 (2016).
83. Das, U., Lau, K. C., Redfern, P. C. & Curtiss, L. A. Structure and stability of lithium superoxide clusters and relevance to Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 813–819 (2014).
84. Lim, H. D. *et al.* Reaction chemistry in rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2873–2888 (2017).
85. Fiates, J., Zhang, Y., Franco, L. F. M., Maginn, E. J. & Doubek, G. Impact of anion shape on Li+solvation and on transport

- properties for lithium-air batteries: a molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 15842–15852 (2020).
86. Nasybulin, E. *et al.* Effects of electrolyte salts on the performance of Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 2635–2645 (2013).
 87. Liu, B. *et al.* Enhanced Cycling Stability of Rechargeable Li-O₂ Batteries Using High-Concentration Electrolytes. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 605–613 (2016).
 88. Gunasekara, I., Mukerjee, S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A. & Abraham, K. M. A Study of the Influence of Lithium Salt Anions on Oxygen Reduction Reactions in Li-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1055–A1066 (2015).
 89. Veith, G. M., Nanda, J., Delmau, L. H. & Dudney, N. J. Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li-air cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1242–1247 (2012).
 90. Markus, I. M., Jones, G. & García, J. M. Investigation of Electrolyte Concentration Effects on the Performance of Lithium-Oxygen Batteries. *J. Phys. Chem. C* **120**, 5949–5957 (2016).
 91. Mohazabrad, F., Wang, F. & Li, X. Experimental Studies of Salt Concentration in Electrolyte on the Performance of Li-O₂ Batteries at Various Current Densities. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2623–A2627 (2016).
 92. Horwitz, G., Rodríguez, C., Factorovich, M. & Corti, H. R. Maximum Electrical Conductivity of Associated Lithium Salts in Solvents for Lithium-Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **123**, 12081–12087 (2019).
 93. Lindberg, J. *et al.* Li Salt Anion Effect on O₂ Solubility in an Li-O₂ Battery. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1913–1920 (2018).
 94. Burke, C. M., Pande, V., Khetan, A., Viswanathan, V. & McCloskey, B. D. Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li-O₂ battery capacity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, 9293–9298 (2015).
 95. Leverick, G. *et al.* Solvent- And Anion-Dependent Li⁺-O₂- Coupling Strength and Implications on the Thermodynamics and Kinetics of Li-O₂ Batteries. *J. Phys. Chem. C* **124**, 4953–4967 (2020).
 96. Sharon, D. *et al.* Mechanistic Role of Li⁺ Dissociation Level in Aprotic Li-O₂ Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 5300–5307 (2016).
 97. Elia, G. A., Park, J. B., Sun, Y. K., Scrosati, B. & Hassoun, J. Role of the lithium salt in the performance of lithium- oxygen batteries: A comparative study. *ChemElectroChem* **1**, 47–50 (2014).
 98. Geaney, H., O'Connell, J., Holmes, J. D. & O'Dwyer, C. On the Use of Gas Diffusion Layers as Current Collectors in Li-O₂ Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1964–A1968 (2014).
 99. Jung, J. W., Cho, S. H., Nam, J. S. & Kim, I. D. Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O₂) battery technology – A focused review. *Energy Storage Mater.* **24**, 512–528 (2020).
 100. Rojaee, R. & Shahbazian-Yassar, R. Two-Dimensional Materials to Address the Lithium Battery Challenges. *ACS Nano* **14**, 2628–2658 (2020).
 101. Gao, J. *et al.* Recent progress in hierarchically structured O₂-cathodes for Li-O₂ batteries. *Chem. Eng. J.* **352**, 972–995 (2018).
 102. Amanchukwu, C. V., Harding, J. R., Shao-Horn, Y. & Hammond, P. T. Understanding the chemical stability of polymers for lithium-air batteries. *Chem. Mater.* **27**, 550–561 (2015).
 103. Wang, F. & Li, X. Effects of the Electrode Wettability on the Deep Discharge Capacity of Li-O₂ Batteries. *ACS Omega* **3**, 6006–6012 (2018).
 104. Wang, R. *et al.* State-of-the-Art Research and Applications of Carbon Foam Composite Materials as Electrodes for High-

Capacity Lithium Batteries. *Energy and Fuels* **34**, 7935–7954 (2020).

105. Ma, Z. *et al.* A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2144–2198 (2015).
106. Wang, K. X., Zhu, Q. C. & Chen, J. S. Strategies toward High-Performance Cathode Materials for Lithium–Oxygen Batteries. *Small* **14**, (2018).
107. Ma, L. *et al.* Fundamental Understanding and Material Challenges in Rechargeable Nonaqueous Li-O₂Batteries: Recent Progress and Perspective. *Adv. Energy Mater.* **1800348**, 1–13 (2018).
108. Jung, K. N. *et al.* Rechargeable lithium-air batteries: A perspective on the development of oxygen electrodes. *J. Mater. Chem. A* **4**, 14050–14068 (2016).
109. Papp, J. K. *et al.* Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Binder Degradation in Li-O₂ Batteries: A Consideration for the Characterization of Lithium Superoxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1169–1174 (2017).
110. Ottakam Thotiyl, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z. & Bruce, P. G. The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
111. Peng, Z., Freunberger, S. A., Chen, Y. & Bruce, P. G. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science (80-.)*. **337**, 563–566 (2012).
112. Ottakam Thotiyl, M. M. *et al.* A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. *Nat. Mater.* **12**, 1050–1056 (2013).
113. Li, F. *et al.* Ru/ITO: A carbon-free cathode for nonaqueous Li-O₂ battery. *Nano Lett.* **13**, 4702–4707 (2013).
114. Luo, C. *et al.* Facile and scalable carbon- and binder-free electrode materials for ultra-stable and highly improved Li-O₂ batteries. *Chem. Commun.* **54**, 2858–2861 (2018).
115. Li, F. *et al.* Li-O₂ battery based on highly efficient Sb-doped tin oxide supported Ru nanoparticles. *Adv. Mater.* **26**, 4659–4664 (2014).
116. Li, F. *et al.* Superior Performance of a Li-O₂ Battery with Metallic RuO₂ Hollow Spheres as the Carbon-Free Cathode. *Adv. Energy Mater.* **5**, 2–7 (2015).
117. Kim, B. G. *et al.* Ordered Mesoporous Titanium Nitride as a Promising Carbon-Free Cathode for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Nano* **11**, 1736–1746 (2017).
118. Luo, W. Bin, Gao, X. W., Chou, S. L., Wang, J. Z. & Liu, H. K. Porous AgPd-Pd Composite Nanotubes as Highly Efficient Electrocatalysts for Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Mater.* **27**, 6862–6869 (2015).
119. Ganapathy, S. *et al.* Nature of Li₂O₂ Oxidation in a Li–O₂ Battery Revealed by Operando X-ray Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16335–16344 (2014).
120. Kang, S., Mo, Y., Ong, S. P. & Ceder, G. A facile mechanism for recharging Li₂O₂ in Li-O₂ batteries. *Chem. Mater.* **25**, 3328–3336 (2013).
121. Lu, Y. C. & Shao-Horn, Y. Probing the reaction kinetics of the charge reactions of nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 93–99 (2013).
122. Shu, C., Wang, J., Long, J., Liu, H. K. & Dou, S. X. Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium–Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions. *Advanced Materials* vol. 31 1–43 (2019).
123. Lu, Y. C. *et al.* Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12170–12171 (2010).

124. Xu, Y., Li, Q. & Pang, H. Recent advances in metal organic frameworks and their composites for batteries. *Nano Futur.* **4**, 032007 (2020).
125. Yuan, J. *et al.* Hierarchical carbon-free NiCo₂O₄ cathode for Li–O₂ batteries. *Ionics (Kiel)*. **25**, 1669–1677 (2019).
126. Song, K. *et al.* α -MnO₂ nanowire catalysts with ultra-high capacity and extremely low overpotential in lithium-air batteries through tailored surface arrangement. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 20075–20079 (2013).
127. Débart, A., Paterson, A. J., Bao, J. & Bruce, P. G. α -MnO₂ nanowires: A catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 4521–4524 (2008).
128. Zahoor, A. *et al.* A comparative study of nanostructured α and δ MnO₂ for lithium oxygen battery application. *RSC Adv.* **4**, 8973–8977 (2014).
129. Hong, M., Choi, H. C. & Byon, H. R. Nanoporous NiO plates with a unique role for promoted oxidation of carbonate and carboxylate species in the Li-O₂ battery. *Chem. Mater.* **27**, 2234–2241 (2015).
130. Tong, S. *et al.* Mesoporous NiO with a single-crystalline structure utilized as a noble metal-free catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16177–16182 (2015).
131. Debart, A., Bao, J., Armstrong, G. & Bruce, P. G. Effect of Catalyst on the Performance of Rechargeable Lithium/Air Batteries. *ECS Trans.* **3**, 225–232 (2007).
132. Zou, L. *et al.* Spinel MnCo₂O₄ nanospheres as an effective cathode electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries. *RSC Adv.* **6**, 31248–31255 (2016).
133. Kundu, D., Black, R., Berg, E. J. & Nazar, L. F. A highly active nanostructured metallic oxide cathode for aprotic Li-O₂ batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1292–1298 (2015).
134. Fu, Z., Lin, X., Huang, T. & Yu, A. Nano-sized La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ as oxygen reduction catalyst in nonaqueous Li/O₂ batteries. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 1447–1452 (2012).
135. Wu, F. *et al.* Hierarchical mesoporous/macroporous Co₃O₄ ultrathin nanosheets as free-standing catalysts for rechargeable lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 17620–17626 (2015).
136. Sun, B. *et al.* Hierarchical macroporous/mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets as cathode catalysts for rechargeable Li-O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12053–12059 (2014).
137. Liu, L. *et al.* Self-Assembled 3D Foam-Like NiCo₂O₄ as Efficient Catalyst for Lithium Oxygen Batteries. *Small* **12**, 602–611 (2016).
138. Zhang, J. *et al.* Synthesis of hierarchical porous δ -MnO₂ nanoboxes as an efficient catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries. *Nanoscale* **7**, 14881–14888 (2015).
139. Zhang, J., Zhao, Y., Zhao, X., Liu, Z. & Chen, W. Porous perovskite LaNiO₃ nanocubes as cathode catalysts for Li-O₂ batteries with low charge potential. *Sci. Rep.* **4**, 2–7 (2014).
140. Wei, Z. H., Zhao, T. S., Zhu, X. B. & Tan, P. MnO_{2-x} nanosheets on stainless steel felt as a carbon- and binder-free cathode for non-aqueous lithium-oxygen batteries. *J. Power Sources* **306**, 724–732 (2016).
141. Li, Q., Cao, R., Cho, J. & Wu, G. Nanostructured carbon-based cathode catalysts for nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13568–13582 (2014).
142. Tu, Y., Deng, D. & Bao, X. Nanocarbons and their hybrids as catalysts for non-aqueous lithium–oxygen batteries. *J. Energy Chem.* **25**, 957–966 (2016).

143. Chen, W., Gong, Y. F. & Liu, J. H. Recent advances in electrocatalysts for non-aqueous Li–O₂batteries. *Chinese Chem. Lett.* **28**, 709–718 (2017).
144. Geng, H., Peng, Y., Qu, L., Zhang, H. & Wu, M. Structure Design and Composition Engineering of Carbon-Based Nanomaterials for Lithium Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–34 (2020).
145. Zhao, Z., Huang, J. & Peng, Z. Achilles' Heel of Lithium–Air Batteries: Lithium Carbonate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3874–3886 (2018).
146. Ottakam Thotiyil, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z. & Bruce, P. G. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
147. Wang, H. Hybrid material design for energy applications: Impact of graphene and carbon nanotubes. *Pure Appl. Chem.* **86**, 39–52 (2014).
148. Wang, H. *et al.* Rechargeable Li-O₂ batteries with a covalently coupled MnCo₂O₄-graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7931–7935 (2012).
149. Gnana Kumar, G., Christy, M., Jang, H. & Nahm, K. S. Cobaltite oxide nanosheets anchored graphene nanocomposite as an efficient oxygen reduction reaction (ORR) catalyst for the application of lithium-air batteries. *J. Power Sources* **288**, 451–460 (2015).
150. Xie, J. *et al.* Three Dimensionally Ordered Mesoporous Carbon as a Stable, High-Performance Li-O₂ Battery Cathode. *Angew. Chemie* **127**, 4373–4377 (2015).
151. Hu, X., Cheng, F., Zhang, N., Han, X. & Chen, J. Nanocomposite of Fe₂O₃@C/MnO₂ as an Efficient Cathode Catalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries. *Small* **11**, 5545–5550 (2015).
152. Tu, F. *et al.* Au-Decorated Cracked Carbon Tube Arrays as Binder-Free Catalytic Cathode Enabling Guided Li₂O₂ Inner Growth for High-Performance Li-O₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 7725–7732 (2016).
153. Xue, H. *et al.* Hierarchical Porous Nickel Cobaltate Nanoneedle Arrays as Flexible Carbon-Protected Cathodes for High-Performance Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8427–8435 (2016).
154. Kwak, W. J. *et al.* A Mo₂C/Carbon Nanotube Composite Cathode for Lithium-Oxygen Batteries with High Energy Efficiency and Long Cycle Life. *ACS Nano* **9**, 4129–4137 (2015).
155. Aetukuri, N. B. *et al.* Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li-O₂ batteries. *Nat. Chem.* **7**, 50–56 (2015).
156. Mahne, N. *et al.* Singlet oxygen generation as a major cause for parasitic reactions during cycling of aprotic lithium-oxygen batteries. *Nat. Energy* **2**, 1–9 (2017).
157. Mourad, E. *et al.* Singlet oxygen from cation driven superoxide disproportionation and consequences for aprotic metal-O₂ batteries. *Energy Environ. Sci.* **12**, 2559–2568 (2019).
158. Mahne, N., Renfrew, S. E., McCloskey, B. D. & Freunberger, S. A. Electrochemical Oxidation of Lithium Carbonate Generates Singlet Oxygen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 5529–5533 (2018).
159. Kwak, W. J. *et al.* Mutual Conservation of Redox Mediator and Singlet Oxygen Quencher in Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Catal.* **9**, 9914–9922 (2019).
160. Liang, Z., Zou, Q., Xie, J. & Lu, Y.-C. Suppressing singlet oxygen generation in lithium–oxygen batteries with redox mediators. *Energy Environ. Sci.* **13**, 2870–2877 (2020).
161. Shen, X., Zhang, S., Wu, Y. & Chen, Y. Promoting Li–O₂ Batteries With Redox Mediators. *ChemSusChem* **12**, 104–114

(2019).

162. Landa Medrano, I., Lozano, I., Ortiz Vitoriano, N., Ruiz de Larramendi, I. & Rojo, T. Redox mediators: a shuttle to efficacy in metal-O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* 8746–8764 (2019) doi:10.1039/c8ta12487f.
163. Zhao, W., Mu, X., He, P. & Zhou, H. Advances and Challenges for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries using Redox Mediators. *Batter. Supercaps* 2, 803–819 (2019).
164. Gao, X., Chen, Y., Johnson, L. R., Jovanov, Z. P. & Bruce, P. G. A rechargeable lithium–oxygen battery with dual mediators stabilizing the carbon cathode. *Nat. Energy* 2, 17118 (2017).
165. Kim, H., Kwak, W. J., Jung, H. G. & Sun, Y. K. Limited effects of a redox mediator in lithium-oxygen batteries: Indecomposable by-products. *J. Mater. Chem. A* 8, 5622–5628 (2020).

Chapitre 2 – Mise en place des méthodes d’analyses électrochimiques pour les matériaux d’électrodes positives

Table des matières

INTRODUCTION	55
I – DISPOSITIF EXPERIMENTAL D’ANALYSE ELECTROCHIMIQUE	55
I.1 – CONTEXTE DE L’ETUDE	55
I.2 – INSPIRATION DE LA LITTERATURE : LA DEMI-PILE	56
I.3 – DISPOSITIF EN DEMI-PILE DEVELOPPE : L’ELECTRODE-AIR	57
<i>I.3.1 – L’électrode-air comme électrode de travail</i>	57
I.3.1.a – Fabrication de l’électrode	57
I.3.1.b – Membrane protectrice	58
I.3.1.c – Matériaux d’électrode positive	59
<i>I.3.2 – Choix de l’électrolyte</i>	60
I.3.2.a – Le solvant.....	60
I.3.2.b – Le sel de fond.....	62
<i>I.3.3 – Contre-électrode, référence et compartimentage</i>	63
<i>I.3.4 – Environnement expérimental</i>	65
II – ANALYSE ELECTROCHIMIQUE EN DEMI-PILE	65
II.1 – EXPERIENCES DE REFERENCE	65
<i>II.1.1 – Fenêtre électrochimique d’analyse de l’électrolyte</i>	66
<i>II.1.2 – Réduction de l’oxygène sur électrode de carbone vitreux</i>	66
<i>II.1.3 – Signal électrochimique de la grille et de la membrane en PTFE</i>	67
<i>II.1.4 – Comparaison du signal de la grille avec un des matériaux carbonés : les N-CNTs</i>	68
II.2 – MISE EN PLACE DES METHODES D’ANALYSES ELECTROCHIMIQUES	71
<i>II.2.1 – Lien courant - potentiel : le « Galvanostatic Steps »</i>	71
II.2.1.a – Description de la méthode « Galvanostatic Steps ».....	71
II.2.1.b – Tracé des résultats de « galvanostep »	72
<i>II.2.2 – La décharge : détermination de la capacité</i>	73
<i>II.2.3 – Le cyclage : rendement coulombique et nombre de cycles</i>	75
CONCLUSION	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80

Introduction

Comme vu au chapitre précédent, les recherches sur les batteries lithium-air fonctionnant en milieu non-aqueux sont en pleine expansion et conduisent à la publication de nombreuses études.¹⁻⁵ Pour une grande majorité d'entre elles, ces études ont été effectuées en dispositif complet, composé d'une structure lithium/séparateur électrolytique/électrode poreuse et sous pression d'oxygène. A la vue des limitations intrinsèques à chaque compartiment (cf chapitre 1) ainsi que de la complexité des problèmes rencontrés, il paraît difficile de les découpler en cellule complète. Par ailleurs, bien que ces études aient été effectuées en pile complète, la diversité des géométries rencontrées dans ces systèmes (cellule conventionnelle, pile bouton, cellule Swagelok, cellule à flux électrolytique, ...) ⁶⁻¹¹ rend difficile une comparaison rigoureuse des résultats expérimentaux publiés.^{12,13} Dans ce chapitre, il est proposé une méthode d'analyse électrochimique basée sur l'utilisation d'une demi-pile permettant de ne s'intéresser qu'aux électrodes positives des systèmes Li-air. Ainsi, après les expériences électrochimiques en décharge et en cyclage, l'analyse *post-mortem* des électrodes peut être effectuée sans qu'elles aient subi de détérioration majeure.

I – Dispositif expérimental d'analyse électrochimique

I.1 – Contexte de l'étude

Ces travaux de thèse ont pour but d'étudier les phénomènes électrochimiques et chimiques se déroulant lors des processus de décharge et de charge dans les matériaux d'électrodes positives des batteries Lithium-air non aqueuses. Ces phénomènes peuvent être de différentes natures, comme la réduction du dioxygène en Li_2O_2 , l'oxydation de ce produit lors de la charge, ou encore la dégradation des matériaux d'électrode, de l'électrolyte, et autres réactions parasites.¹⁴⁻¹⁹ Ils peuvent se dérouler à l'intérieur de l'électrode, dans une zone ou une autre de son épaisseur, comme sur ses interfaces, et pourraient alors être déterminés par différentes techniques analytiques, tels que la microscopie électronique à balayage (MEB) pour leur localisation dans l'électrode, ou l'XPS (pour « X-ray photoelectron spectrometry ») pour leur composition chimique.²⁰⁻²² Aux vues du nombre important de ces phénomènes se déroulant au niveau de l'électrode positive, il est proposé ici une alternative quant au dispositif électrochimique utilisé. En effet, la pile complète permet d'étudier le système dans son ensemble alors que cette étude est centrée sur un seul compartiment de la batterie. Comme il sera détaillé dans la suite, la première étape de ce travail a été d'adapter la configuration demi-pile de celles existantes dans la littérature afin qu'elle soit plus pertinente pour notre étude sur les matériaux d'électrodes positives.

I.2 – Inspiration de la littérature : la demi-pile

L'analyse en demi-cellule est une méthode très répandue en électrochimie. En effet, de nombreuses études, notamment en catalyse, s'effectuent sous la forme d'un montage à trois électrodes. Ce terme de demi-cellule est bien entendu lié au fait que les phénomènes influençant la mesure se produisent uniquement à l'électrode de travail (WE) et non à la contre-électrode (CE).

Une des techniques la plus couramment utilisée est l'analyse à l'aide d'une électrode à disque tournant (RDE pour « Rotating Disc Electrode ») ou à disque et anneau tournants (RRDE pour « Rotating Ring-Disk Electrode »).²³⁻²⁶ Cette technique permet l'analyse d'une petite quantité de matériau, déposée sur une électrode plane, en se plaçant dans un régime hydrodynamique stationnaire, dû à la convection forcée par la rotation contrôlée de l'électrode de travail. Cette convection permet alors d'augmenter l'apport en réactif et ainsi d'obtenir des informations sur le nombre d'électrons échangés par molécule consommée, mais aussi sur les propriétés de catalyse du matériau vis-à-vis d'une réaction électrochimique. Dans le cas de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR pour « Oxygen Reduction Reaction »), le gaz est dissout dans l'électrolyte jusqu'à saturation. Afin d'utiliser cette technique, le matériau doit être mélangé avec un liant, électriquement inerte, et permettant la mise en forme du matériau sur l'électrode. En milieu aqueux, le liant qui est généralement utilisé est un fluoropolymère-copolymère sulfonaté, plus connu sous le nom de Nafion®, car c'est un polymère ayant des propriétés de conduction protonique importantes, assurant ainsi le transport des espèces entre le matériau et l'électrolyte.^{23,24,26} En milieu organique, ce liant est souvent du PTFE (Poly(TetraFluoroEthylène)) ou du PVdF (pour « PolyVinyliDene Fluoride »), matériaux isolants qui n'ont pas de propriétés de conduction ionique.^{25,27} L'utilisation de ces liants dans les systèmes lithium-air est sujet à débat, puisqu'ils ne seraient pas inertes en présence d'ions superoxyde O_2^- et pourraient donc réagir avec eux, entraînant une utilisation non souhaitée des charges de réduction.²¹

Il existe une variante de la demi-cellule dans laquelle l'électrode de travail est alimentée directement par un flux gazeux.^{28,29} Cette configuration ressemble déjà plus au système en pile complète (figure 1), et on la nomme généralement « demi-pile ». Ainsi, le gaz arrive directement dans l'électrolyte au niveau d'une membrane à diffusion de gaz comportant le matériau étudié (GDL pour « Gas Diffusion Layer » et GDE pour « Gas Diffusion Electrode ») et, contrairement à la RDE, il n'est pas directement dissout dans l'électrolyte. Par conséquent, le dioxygène est efficacement apporté à l'intérieur de la GDE par l'intermédiaire de sa face arrière et il n'est donc plus nécessaire d'utiliser une convection forcée afin d'en augmenter l'apport.

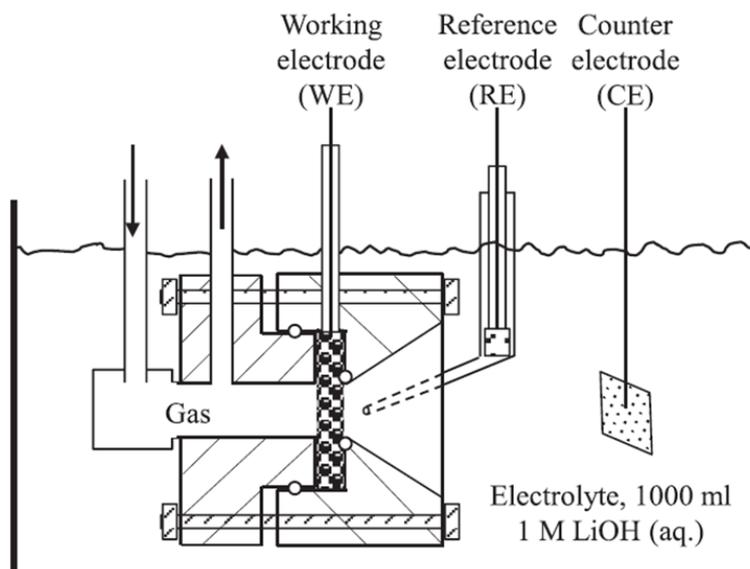


Figure 1 : Schéma d'un montage demi-pile utilisé dans la littérature pour les systèmes Li-Air en milieu aqueux.²⁸

Dans la majorité des cas, une GDL commerciale est utilisée comme support pour le dépôt du matériau d'étude. Le revêtement fluoré présent sur ces GDLs les rend imperméables à l'eau, et empêche donc de noyer l'électrode. Ces GDLs font donc office de membranes séparatrices entre le flux gazeux et l'électrolyte liquide, qui y est alors contenu. Cette technique est utilisée en milieu aqueux notamment dans le domaine des piles à combustibles ainsi que les batteries Li-air aqueuses.²⁸⁻³¹

Pour nos études envisagées sur les matériaux d'électrodes positives des systèmes Li-air en milieu non-aqueux, la demi-pile a besoin d'être adaptée.

I.3 – Dispositif en demi-pile développé : l'électrode-air

Afin de monter notre propre système analytique, un dispositif inspiré de l'électrode à flux gazeux a été développé. Par la suite, celui-ci sera nommé « électrode-air ». A notre connaissance, la littérature est dépourvue d'exemples effectués en demi-pile avec ce type d'électrode, pour l'étude de matériaux d'électrodes positives des batteries Li-air non-aqueuses. En effet, les principaux freins à son utilisation dans ces systèmes sont que les matériaux d'électrodes doivent être noyés par l'électrolyte afin d'en utiliser toute la surface disponible, mais aussi qu'il est également nécessaire de séparer l'arrivée du flux de gaz de l'électrolyte. Une stratégie a alors été mise en place, avec l'ajout d'une seconde membrane, dite séparatrice, en plus de l'électrode de matériau qui sera étudiée, permettant ainsi de contenir l'électrolyte.

I.3.1 – L'électrode-air comme électrode de travail

I.3.1.a – Fabrication de l'électrode

L'électrode-air a été conçue au laboratoire en Kel-F® avec une géométrie dans laquelle le gaz et l'électrolyte sont mis en contact direct avec le matériau d'électrode étudié (*Annexe A.1*). Le gaz est inséré par le dessus et l'électrolyte est présent dessous (Figure 2). Il est important de noter que, d'après

la littérature, la pression partielle en dioxygène pendant les expériences peut avoir une importance capitale sur les performances du système.^{32,33} Afin de contrôler précisément ce paramètre et de pouvoir insérer un gaz à pression constante pendant toute la durée de l'expérience, la géométrie du système est figée et le flux d'oxygène est renouvelé en permanence et contrôlé via l'utilisation d'un bulleur en sortie de gaz. Un schéma et une photo de l'électrode-air fabriquée sont présentés sur la figure 2. Le matériau d'électrode est déposé dans un bouchon taraudé, que l'on visse à la base de l'électrode-air. La pression exercée par le bouchon sur la base de l'électrode-air permet d'assurer l'étanchéité du système. La surface géométrique de cette électrode est alors de 0,5 cm².

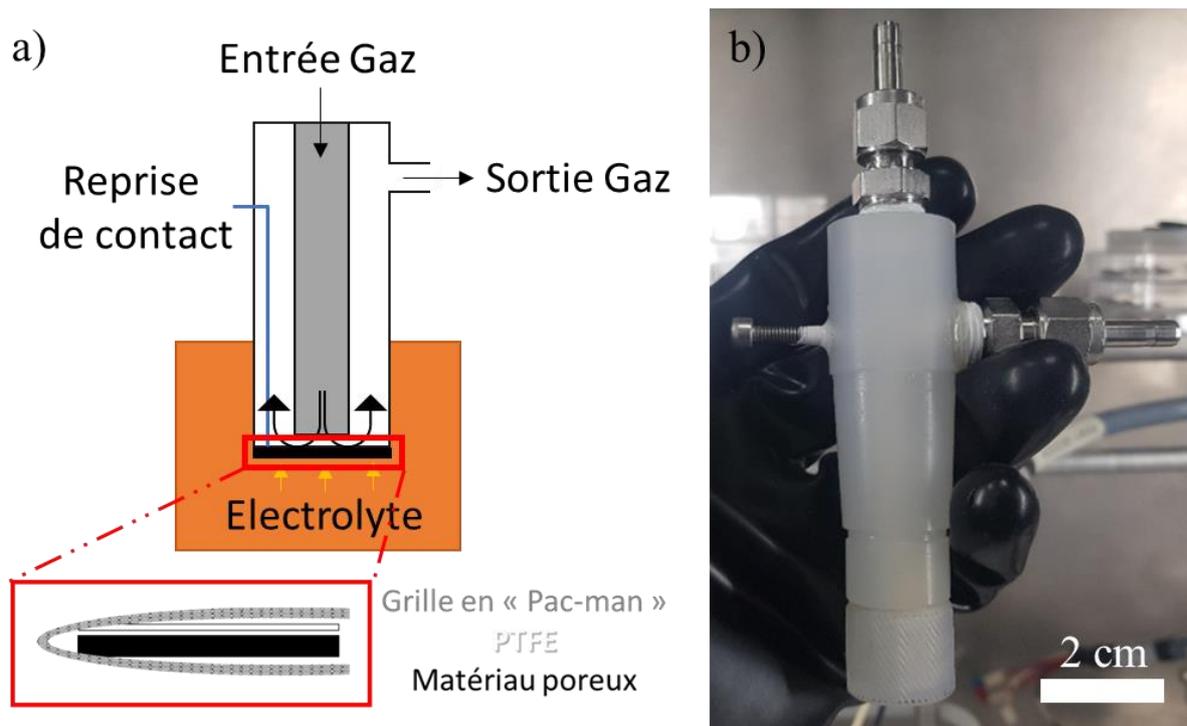


Figure 2 : a) Schéma de l'électrode-air et de la configuration Grille/PTFE/matériaux ; b) Photo de l'électrode-air.

Les avantages de cette électrode-air résident dans le fait qu'elle permet de réaliser des expériences en série, sur des GDEs de matériaux en 3D, à partir du moment où ils sont déjà placés dans la boîte à gants (BAG). De plus, cette électrode est assez facile d'utilisation dans un environnement contraignant comme la BAG, et permet donc de manipuler aisément les matériaux étudiés pour une analyse *post-mortem*.

1.3.1.b – Membrane protectrice

Dans les études envisagées, les électrodes de matériaux utilisées sont poreuses. L'électrolyte étant mouillant et noyant celles-ci, il est fortement probable que l'électrolyte remonte dans l'arrivée de gaz de l'électrode-air, bloquant l'apport d'oxygène sous forme gaz. Pour éviter que cela ne se produise, il a été choisi d'ajouter une membrane poreuse protectrice pour empêcher l'électrolyte de traverser au-delà de l'épaisseur de la GDE (*Annexe A.2*). Cette membrane devra bien sûr être perméable aux gaz utilisés dans cette étude, c'est-à-dire le dioxygène et l'argon. Pour choisir la plus appropriée, la

perméabilité de membranes poreuses, de différentes natures, a été étudiée vis-à-vis de deux solvants communément utilisés dans les systèmes Li-Air : le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthoxyéthane (DME).^{6,15,34} Une goutte est alors déposée sur la membrane étudiée et, il est observé pendant 30 secondes l’angle de contact de la goutte sur le substrat ainsi que son étalement et/ou sa pénétration, sur et à l’intérieur de la membrane. Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 1.

Membrane	Polycarbonate	Alumine	PTFE	Nitrate de cellulose	Acétate de cellulose
DMSO	Perméable	Perméable	Imperméable	Dissolution	Dissolution
DME	Dissolution	Perméable	Perméable	Dissolution	Dissolution

Tableau 1 : Résultats des tests de mouillabilité des membranes aux deux solvants organiques, le DMSO et le DME.

D’après les résultats obtenus, seule une combinaison entre un solvant et un matériau de membrane est satisfaisante. Il s’agit de la membrane en PTFE qui est imperméable au DMSO (*Annexe A.2*). En ce qui concerne le DME, toutes les membranes étudiées y sont perméables, voir même dissoutes par ce solvant. En effet, il sera difficile de contenir les solvants de type éthers par l’utilisation de cette simple membrane protectrice.

Un des avantages de ces fines membranes en PTFE est qu’elles sont flexibles et que leurs propriétés mécaniques permettront d’obtenir un joint d’étanchéité de qualité lors de la fermeture du bouchon de l’électrode, De plus, son utilisation n’est pas nouvelle puisque le PTFE est couramment utilisé dans la littérature, comme liant afin de formuler des matériaux d’électrodes positives.^{27,35,36}

Cette membrane en PTFE, perméable aux gaz, est alors utilisée et placée au niveau de la face arrière du matériau étudié (coté gaz). Etant isolante, la reprise de contact s’effectue à l’aide d’une grille en acier inoxydable sous la configuration « Pac-man » (Figure 2.a). Cette grille permet également de maintenir le matériau dans l’électrode.

1.3.1.c – Matériaux d’électrode positive

Le laboratoire LICSEN travaille depuis de nombreuses années sur des matériaux à base de nanotubes de carbone, qui ont été fonctionnalisés pour des applications de type pile à combustible, notamment pour la PEMFC (pour « Proton Exchange Membrane Fuel-Cell »).³⁷⁻⁴⁰ Ces nanotubes étant principalement fonctionnalisés à partir de précurseurs azotés, tels que le benzotriazole (BTA) ou le 1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridine (TAPy), ils ont montré une bonne efficacité pour l’ORR en milieu aqueux.³⁷ En partant de ce postulat, il a été pensé que ce type de matériaux pourrait bien être utilisé dans les batteries Li-air. En effet, les matériaux d’électrodes positives dans ces systèmes doivent présenter une activité catalytique vis-à-vis de l’ORR mais également une grande surface spécifique, ce à quoi ces nanotubes de carbone peuvent potentiellement répondre. C’est pourquoi des électrodes fabriquées à partir des matériaux carbonés de type 1D seront étudiées en tant qu’électrode positive de cellule Li-

Air. Ces électrodes seront mises en forme afin d’obtenir des électrodes à diffusion de gaz (GDEs) qui pourront être analysées avec la demi-pile et seront présentées dans le chapitre suivant.

I.3.2 – Choix de l’électrolyte

D’après la littérature,^{41–45} le choix de l’électrolyte est un des paramètres clés afin de pouvoir faire fonctionner correctement les cellules Li-air en milieu non-aqueux. Il existe certains critères afin de savoir si le choix de l’électrolyte est bon ou non.^{3,43,46} D’abord, les électrolytes non-aqueux doivent être aprotiques afin de ne pas pouvoir échanger de protons labiles avec le produit de décharge, le Li_2O_2 , et par conséquent doivent être le plus anhydre possible, car l’eau réagit avec ce même Li_2O_2 formant ainsi des hydroxydes de lithium (LiOH).^{16,17,47,48} Ainsi, la stabilité chimique et électrochimique de celui-ci est particulièrement importante afin de ne pas réagir avec les produits de décharge, de charge, mais également avec les intermédiaires réactionnels tels que les ions superoxydes O_2^- qui sont très réactifs. Le dioxygène doit impérativement avoir une bonne solubilité dans cet électrolyte, généralement comprise entre 10^{-2} de 10^{-3} M, sous une pression partielle de 1 bar.⁴¹ Il doit un être un bon solvant du conducteur ionique qui assure le transport de charge en phase liquide.⁴³ De plus, pour transporter le dioxygène et les ions lithium dans l’électrode, l’électrolyte doit être mouillant vis-à-vis du matériau.

I.3.2.a – Le solvant

L’électrolyte séparant les deux électrodes est composé d’un solvant organique et d’un sel de fond. Les solvants organiques les plus couramment utilisés dans la littérature pour les batteries Li-air sont répertoriés dans le tableau 2.

Solvant	DN	Solvant	DN
Acétonitrile (ACN)	14,1	1,2-diméthoxyéthane (DME)	20
Carbonate de propylène (PC)	15,1	1,3-dioxane	20
Carbonate d’éthylène (EC)	16,4	N,N-diméthylformamide (DMF)	26,6
Tetraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME)	16,6	N,N-méthylpyrrolidone (NMP)	27,3
Carbonate de diméthyle (DEC)	17,2	N,N-diméthylacétamide (DMA)	27,8
1,3-dioxolane (DOL)	18	Diméthylsulfoxyde (DMSO)	29,8
2-méthyltetrahydrofurane (2-Me-THF)	18	Hexaméthylphosphoramide (HMPA)	38,8

Tableau 2 : Solvants utilisés couramment dans les études sur les batteries Li-air et leur nombre donneur associé (DN).⁴⁹

Pour donner suite aux résultats précédents et à la compatibilité avec la membrane en PTFE (tableau 1), le choix du solvant pour cette étude s’oriente vers le DMSO. Il faut alors vérifier qu’il a des

propriétés physicochimiques compatibles avec un fonctionnement optimal d’une batterie lithium-air. Le DMSO permet de dissoudre des quantités importantes de sel de fond, formant des solutions dont les concentrations peuvent au moins contenir jusqu’à 2 mol.L⁻¹.⁵⁰ Ces électrolytes possèdent de bonnes propriétés de conduction ionique, avec une permittivité ϵ élevée, et le dioxygène y est soluble avec une concentration de l’ordre de 2,1.10⁻³ M.⁵¹ En plus de cela, c’est un des seuls solvants de la liste du tableau 2 à ne pas présenter de risque pour la santé ou à être classifié dangereux par le système général harmonisé de classification et d’étiquetage des produits chimiques (SGH). En revanche, il présente quelques désavantages identifiés, qui devront être pris en compte. En effet, ce solvant est connu pour former des réactions secondaires de décomposition du solvant (Li₂SO₄, LiSO₃, (CH₃)₂SO₂), de décomposition des toroïdes de Li₂O₂ (LiOH) et en présence de matériaux carbonés (Li₂CO₃ et HCO₂Li).^{16,46,52} Il a également une fenêtre électrochimique en oxydation qui est assez restreinte et qu’il faudra respecter afin de limiter ces réactions de dégradations. La problématique de la formation de la SEI sur l’électrode négative est quant à elle contournée, puisque ce travail est réalisé en demi-cellule, sans la présence de lithium métallique (cf I.3.3).

Par ailleurs, le DMSO présente l’avantage de posséder des propriétés de basicité de Lewis élevées, c’est-à-dire une bonne capacité à solvater et chélater des espèces en solution. Ces propriétés sont exprimées qualitativement par une grandeur qui est appelée le nombre donneur de Gutman (DN pour « donor number »),⁴⁹ et sont différentes en fonction de la nature du solvant, comme le montre le tableau 2. Ainsi, il a été montré que la stabilité du premier intermédiaire de l’ORR, le LiO₂, dépend de ce DN, et qu’il est régi par un équilibre (ΔG°).⁵³



Ainsi, un solvant ayant un DN élevé entraîne majoritairement le passage en solution du LiO₂, où il va réagir par dismutation pour former le Li₂O₂. Le produit de décharge par un mécanisme en solution permet d’obtenir des toroïdes de Li₂O₂ et donc de grande capacité de décharge. Ainsi, ces capacités de décharge sont influencées par le solvant,⁵⁴ et augmentent avec le DN comme d’après le tableau 2, pour l’acétonitrile (ACN), les carbonates puis les éthers, les amides et enfin le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Pourtant dans la littérature, ce sont plutôt les éthers, tels que le DME ou le TEGDME, qui ont été le plus souvent utilisés dans les piles lithium-air non-aqueuses. En effet, ce type de solvant est relativement stable lors de la décharge, contrairement aux amides,⁵⁵ et leurs fenêtres d’électroactivité en oxydation peuvent atteindre, voir même dépasser les 4,5 V vs E°_{Li/Li+}, contre environ 4,0 V pour le DMSO. Néanmoins, lors du cyclage, ils finissent par dismuter, et cet effet est d’autant plus important que la chaîne carbonée est grande (TEGDME > DME).⁵⁶ Par ailleurs, ils permettent la formation

d’une interface relativement stable ou SEI (pour « Solid Electrolyte Interface ») sur l’électrode négative en lithium, ce qui n’est généralement pas le cas pour les amides et les sulfoxydes,⁵⁷ mais ce problème est ici contourné par l’utilisation de la demi-pile. Ainsi, le DMSO ne pourra pas être utilisé en dispositif complet, mais l’approche fondamentale de cette étude engendre la possibilité d’obtenir des informations sur les processus de décharge et de charge en utilisant les avantages de la demi-pile.

1.3.2.b – Le sel de fond

Une grande variété de sels de fond est utilisée dans le domaine des batteries Li-Air.^{3,43,58} Comme le présente le tableau 3, ils peuvent avoir des compositions chimiques parfois exotiques (LiTFSI, LiTf, LiBOB), et être composés de différents éléments (LiPF₆, LiBF₄, LiBr, LiClO₄, LiNO₃...). Cette variété de sel confère aux électrolytes des propriétés différentes qui peuvent avoir une influence sur le cyclage des batteries Li-Air.

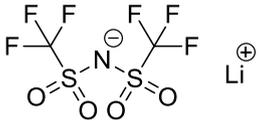
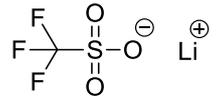
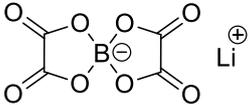
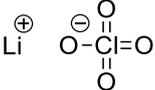
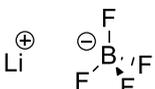
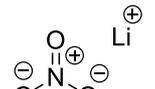
Sel de fond	Sigle	Formule
Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium	LiTFSI	
Trifluorométhanesulfonate de lithium	LiTf	
Bis(oxalato)borate de lithium	LiBOB	
Bromure de lithium	LiBr	
Perchlorate de lithium	LiClO ₄	
Hexafluorophosphate de lithium	LiPF ₆	
Tétrafluoroborate de lithium	LiBF ₄	
Nitrate de lithium	LiNO ₃	

Tableau 3 : Sels de fond couramment utilisés dans les batteries Lithium-air.

Au même titre que les solvants, certains d’entre eux sont relativement stables, comme les perchlorates, quand d’autres peuvent se dégrader et former des produits secondaires (PF₆⁻, TFSI, ...).^{46,59,60} Il existe également une troisième catégorie de sels, à base de nitrates, qui permettent la stabilisation de l’interface électrode / électrolyte, limitant les réactions de dégradation aux électrodes. De plus, il

a été montré qu’ils peuvent jouer un rôle pendant la charge en aidant à la réoxydation des produits de décharge.^{61,62}

Pour cette étude, il est nécessaire que le sel de fond soit inerte, qu’il ait une bonne stabilité chimique et électrochimique. Le solvant d’étude, le DMSO, peut générer des produits secondaires avec le sel de fond pouvant se déposer sur le matériau, et qui peuvent être détectées à l’aide d’une analyse *post-mortem*. Une simple étude élémentaire de l’échantillon peut alors mettre en évidence la présence de l’élément soufre issu du DMSO. Par conséquent, si le sel de fond réagit lors des tests en demi-pile, il sera possible de détecter les éléments le composant. C’est pourquoi, pour ne pas être confondu avec les autres éléments présents dans le milieu, sa composition chimique ne doit pas comporter du soufre.

Le choix du sel de fond s’est donc porté sur le perchlorate de lithium (LiClO₄). Il possède une très bonne stabilité chimique et électrochimique, il est inerte notamment lors de la décharge générant des ions superoxydes O₂⁻ très réactifs, et sa composition élémentaire est la seule du système possédant des atomes de chlore. Il pourra donc être identifié s’il réagit ou se dégrade. De plus, les électrolytes contenant des perchlorates présentent une bonne conductivité ionique.⁵⁸ Néanmoins, en comparaison avec LiTFSI ou LiTf et pour un même solvant, les capacités de décharge de cellule Li-air contenant LiClO₄ comme sel de fond semblent moins bonnes et les potentiels de charge sont légèrement plus élevés.⁵⁹ Par ailleurs, dans un solvant comme le DMSO, il est possible de concevoir des électrolytes dont les concentrations peuvent atteindre 2,0 M avec LiClO₄, alors qu’ils ne peuvent même pas atteindre 0,5 M dans le DME. En revanche, la viscosité de l’électrolyte augmente beaucoup, surtout entre 1,0 M et 2,0 M, comme le montrent les données présentées dans le tableau 4. Cette variation importante de viscosité entraîne des problèmes de mouillabilité dans les GDEs étudiées (*Annexe E*).

[Li ⁺] (mol.L ⁻¹)	0	0,1	0,5	1,0	2,0
Viscosité η (cP)	2,2	2,3	3,2	4,8	15,9

Tableau 4 : Mesure de viscosité par cisaillement des électrolytes DMSO / LiClO₄ à différentes concentrations.

Enfin, le perchlorate de lithium est commercial, et peut être acquis sous la forme anhydre « Battery Grade » dont la pureté est supérieure à 99,99 %, ce qui n’est pas le cas par exemple pour le LiTFSI.

I.3.3 – Contre-électrode, référence et compartimentage

Le dispositif demi-pile est un montage électrochimique à trois électrodes, comme illustré sur la figure 3, qui est placé dans une cellule en borosilicate à deux compartiments. Le premier contient l’électrode de travail (ou WE pour « Working Electrode»), qui n’est autre que l’électrode-air fabriquée, ainsi que l’électrode de référence (Réf). Le second contient la contre-électrode (CE), et ils sont séparés par un fritté de porosité 3 (16 – 40 μm) afin de limiter la diffusion des espèces indésirables pouvant être générées à la CE.

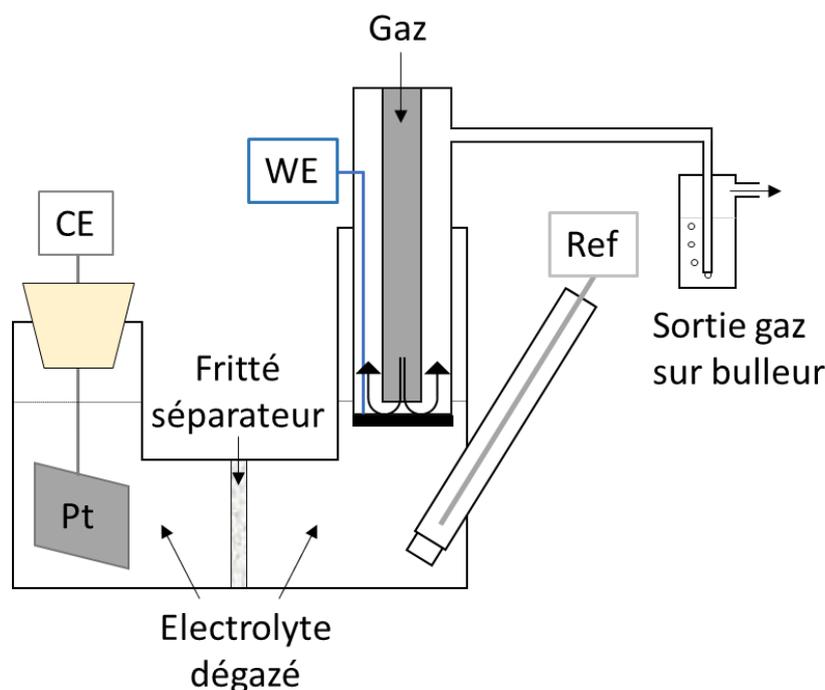
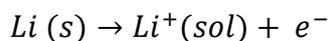


Figure 3 : Schéma du montage électrochimique de la demi-pile.

Dans les systèmes lithium-air à deux électrodes, l'électrode négative du système est généralement en lithium métallique (Li). Elle sert d'électrode de référence mais aussi de réservoir d'ions Li^+ , puisque l'électrode métallique est oxydée lors de la décharge du système selon l'équation :



Cependant, le choix du DMSO en tant que solvant de l'électrolyte empêche l'utilisation du lithium métallique pour la contre-électrode. En effet, celui-ci est réduit spontanément au contact du lithium métal, conséquence du potentiel très négatif du couple Li/Li^+ (- 3,04 V vs ESH) par rapport à celui du DMSO ($\Delta E > 0,8$ V). L'électrode en lithium se dissout alors progressivement dans l'électrolyte, empêchant la formation d'une SEI stable qui permettrait sa protection.^{63,64} Le matériau de la contre-électrode est donc remplacé par une électrode de platine (Pt), inattaquable. Cependant sans la génération d'ions Li^+ lors de la décharge équilibrant les concentrations en lithium dans l'électrolyte, le dispositif doit comporter une réserve non-limitante de ces ions en solutions. Pour cela, un volume beaucoup plus important d'électrolyte que dans une cellule complète est utilisé. Il est d'environ 50 mL au total, dont 30 à 35 mL dans le compartiment de la WE, contre environ 300 μL pour une cellule complète de type Swagelok.⁶⁵ Cela présente aussi l'avantage de diluer les produits solubles de potentielles réactions parasites et éviter qu'ils ne réagissent et se déposent sur l'électrode de travail. Cet avantage est à double tranchants, puisque la saturation en produit de réduction est alors plus difficile à atteindre.

L'électrode de référence permet de contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Cette électrode, fabriquée au sein du laboratoire dans un tube en borosilicate bouché par un fritté, est composée du couple redox Ag/Ag^+ par l'intermédiaire d'un fil d'argent plongé dans l'électrolyte contenant du nitrate d'argent (AgNO_3) à une concentration de 10 mM. Les électrodes sont calibrées par rapport au potentiel d'une sonde redox : le ferrocène.

I.3.4 – Environnement expérimental

Etudier les systèmes Lithium-Air en milieu organique demande des conditions expérimentales bien particulières. Tout d'abord, la quantité d'eau présente dans le système doit être minimale et contrôlée, puisqu'elle peut jouer un rôle sur les capacités de décharge (cf chapitre 1) et la formation d'hydroxydes de lithium (LiOH). Les mesures électrochimiques sont donc effectuées en boîte à gants (BAG), sous atmosphère d'argon. La quantité d'eau présente est contrôlée par un détecteur et maintenu à une valeur inférieure à 15 ppm afin d'éviter que de l'eau se dissolve dans l'électrolyte qui est hygroscopique (DMSO). De même, les réactifs doivent être absolument anhydres. Les quantités d'eau présentes dans les électrolytes sont donc contrôlées par un dosage au Karl Fischer. D'après les mesures effectuées, elles sont comprises entre 100 – 150 ppm, en fonction de la concentration en sel présente dans l'électrolyte.

De plus, la verrerie utilisée sous BAG ne doit pas être polluée par des traces d'eau ou quelconques résidus organiques, et les produits chimiques doivent être d'une grande pureté (> 99,9 %). En effet, la première espèce réduite formée lors des réactions électrochimiques avec le dioxygène est l'anion superoxyde (O_2^-). Cette espèce est connue pour être très réactive, pouvant réagir avec de nombreuses espèces organiques. Ces réactions étant considérées comme parasites, elles utiliseront donc les électrons qui ont permis la réduction du dioxygène et seront ensuite comprises dans le décompte final des charges insérées lors de la décharge. Autrement dit, la quantité de charge introduite pour former le produit majoritaire de la réduction, le peroxyde de lithium Li_2O_2 , ne sera pas celle mesurée.

II – Analyse électrochimique en demi-pile

La partie précédente a permis de présenter le dispositif électrochimique demi-pile mis en place. Il faut maintenant effectuer les expériences de référence afin de vérifier son bon fonctionnement et, par la suite, de pouvoir exploiter les courbes obtenues.

II.1 – Expériences de référence

Dans un premier temps, la fenêtre électrochimique de travail de l'électrolyte choisi (DMSO + LiClO_4) est étudiée en voltamétrie cyclique (VC) dans une demi-cellule. Pour cela, une électrode de carbone vitreux est utilisée comme électrode modèle. Dans un second temps, le signal électrochimique de

l’électrode-air sans matériau carboné est mesuré en présence d’un gaz traversant la grille et la membrane en PTFE. Enfin, le résultat obtenu pour le signal de la grille est comparé avec celui obtenu en présence d’un matériau carboné placé dans l’électrode-air. Celui-ci est une électrode à diffusion de gaz (GDE) composée de nanotubes de carbones fonctionnalisés à l’azote (N-CNTs), par le précurseur benzotriazole (BTA).

II.1.1 – Fenêtre électrochimique d’analyse de l’électrolyte

Afin d’étudier le domaine d’électroactivité de l’électrolyte choisi, une étude de voltamétrie cyclique (VC) entre 0,75 et 4,75 V vs E°_{Li/Li^+} a été réalisée sur une électrode en carbone vitreux plane. L’utilisation de ce carbone vitreux en tant que modèle se justifie par la composition des électrodes qui seront analysées dans la demi-pile. L’expérience est effectuée sur une large gamme de potentiel dans le but d’obtenir les signaux d’oxydation et de réduction de l’électrolyte.

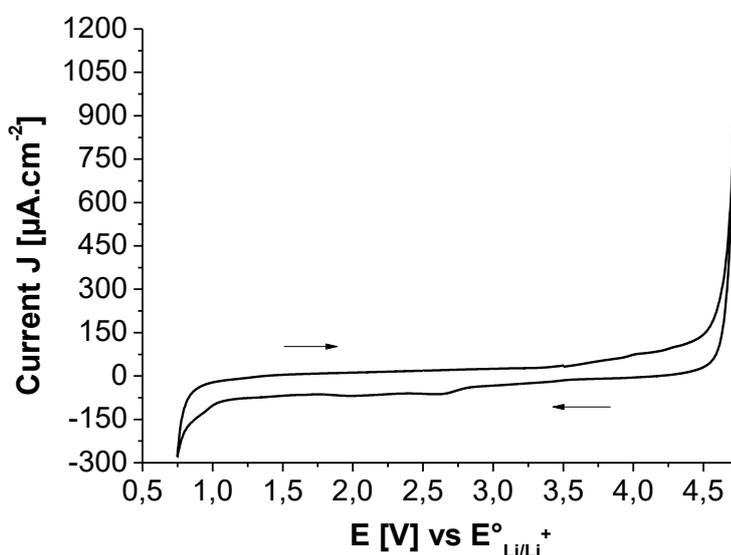


Figure 4 : Voltamogramme cyclique d’une électrode de carbone vitreux, effectué à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans LiClO_4 0,1 M / DMSO dégazé sous argon.

Le voltamogramme de la figure 4, montre un signal très intense en oxydation et le début d’un autre en réduction. Ces signaux électrochimiques commencent respectivement aux alentours de 4,5 V et 1,1 V vs E°_{Li/Li^+} et représentent les murs du solvant, c’est-à-dire l’oxydation et la réduction de l’électrolyte, délimitant ainsi la fenêtre d’électroactivité.

II.1.2 – Réduction de l’oxygène sur électrode de carbone vitreux

Afin de pouvoir observer les signaux de l’ORR/OER sur une électrode carbonée, cette expérience doit être également réalisée en présence de dioxygène. La fenêtre électrochimique a été réduite afin de ne plus observer les murs du solvant.

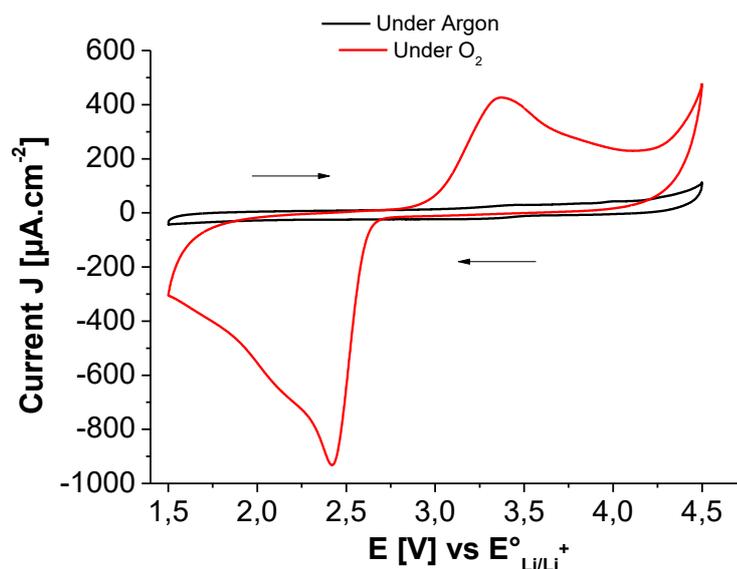


Figure 5 : Voltamogrammes cycliques d’une électrode de carbone vitreux, effectués à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans LiClO_4 $0,1 \text{ M}$ / DMSO dégazé à l’argon (courbe noire) et après avoir saturé l’électrolyte en dioxygène (courbe rouge).

Le voltamogramme de la figure 5 effectué après dégazage à l’argon (courbe noire), ne présente donc plus les murs de solvant, mais seulement un léger signal en oxydation à partir de $4,25 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ qui peut correspondre à un début d’activité électrochimique du solvant. Le second voltamogramme effectué en présence de dioxygène (courbe rouge) permet de mettre en évidence les signaux correspondant à l’ORR et à l’OER sur carbone vitreux en milieu organique.^{14,53} Le début de la réduction de l’oxygène intervient vers $2,75 \text{ V}$ et l’oxydation des produits formés commence vers $3,0 \text{ V}$, avec un pic à $3,4 \text{ V}$, et est présente au moins jusqu’à $4,0 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Un accroissement rapide du courant est alors observé à plus haut potentiel, correspondant au signal obtenu sous argon.

Afin de minimiser les chances de voir apparaître des phénomènes électrochimiques indésirables, comme le début de la réduction et de l’oxydation du solvant, la fenêtre électrochimique choisie a été grandement réduite en réduction avant l’apparition du signal à $2,25 \text{ V}$ et en oxydation avant $4,0 \text{ V}$. Ainsi, la borne choisie est de $3,94 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, tandis qu’en réduction, elle est de $2,44 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$.

II.1.3 – Signal électrochimique de la grille et de la membrane en PTFE

Les deux premières expériences avec l’électrode-air, contenant la grille « Pac-man » et la membrane en PTFE, ont été réalisées en VC. Dans un premier temps, celle-ci a été faite sous flux argon puis sous flux de dioxygène, afin d’en déterminer les signaux. La fenêtre électrochimique a été maintenue aux mêmes valeurs que sur la figure 5.

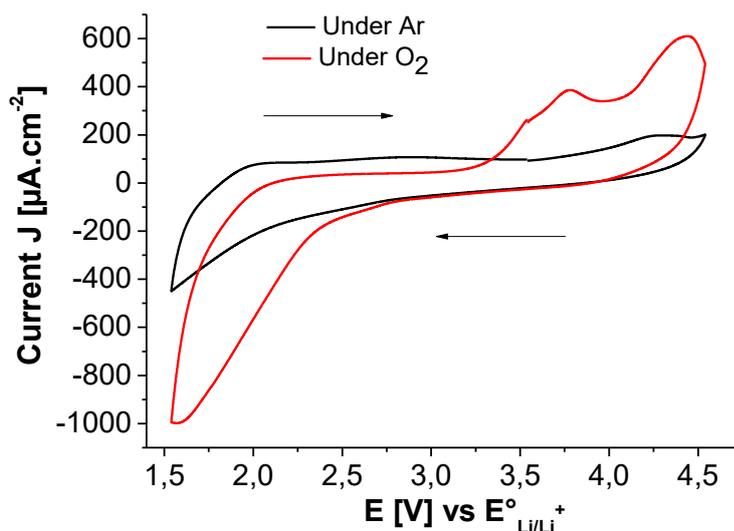


Figure 6 : Voltammogrammes cycliques de l'électrode-air (PTFE + grille inox) sans matériau carboné, à 50 mV.s^{-1} , dans LiClO_4 $0,1 \text{ M}$ / DMSO , sous flux d'argon (courbe noire) et sous flux de dioxygène (courbe rouge), après dégazage de l'électrolyte.

La figure 6 montre que la grille en inox est capable de réduire le dioxygène à des potentiels avoisinant les $2,5 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. De plus, l'observation des signaux d'oxydation montre que les produits de l'ORR peuvent être réoxydés à la grille. S'agissant de voltammogrammes cycliques, la rétention des charges sur ces cycles, que l'on appellera par la suite rendement coulombique, peut être calculée, permettant de vérifier la réversibilité des phénomènes mis en jeu. Sous argon, cette valeur devrait être proche de 100 % puisqu'elle ne considère que les contributions capacitives et les changements d'états de surface redox. Le calcul donne une valeur de l'ordre de 95 %. Sous dioxygène, elle est de 76 %, avec une quantité de charge deux fois supérieure à celle sous argon ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mA.h}$ vs $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA.h}$). La réversibilité de l'ORR n'est donc pas totale sur un cycle de VC avec la grille sous dioxygène, ce qui explique également l'écart de 5 % (par rapport au 100 % attendus) obtenu sous flux d'argon puisque qu'un léger signal de l'ORR est observé sur la courbe noire. Afin de quantifier objectivement sa contribution, il doit être mis en comparaison avec les signaux obtenus après l'addition d'un matériau dans l'électrode-air.

II.1.4 – Comparaison du signal de la grille avec un des matériaux carbonés : les N-CNTs

Pour terminer les expériences de référence, le signal d'un matériau d'intérêt est comparé à celui obtenu avec la grille dans l'électrode-air (cf I.1.2). Pour cette expérience, le matériau d'électrode choisi est composé de nanotubes de carbone fonctionnalisés par un précurseur azoté (N-CNTs). Les mêmes expériences que précédemment sont alors effectuées, à savoir une voltamétrie cyclique sous flux d'argon et une autre sous flux d'oxygène.

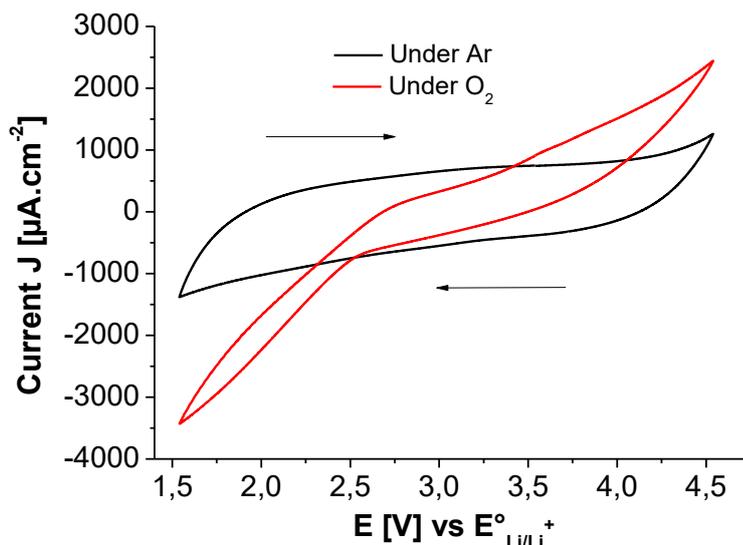


Figure 7 : Voltamogrammes cycliques des N-CNTs à 1 mg.cm^{-2} dans l'électrode-air, effectués à 50 mV.s^{-1} dans $\text{LiClO}_4 \text{ 0,1 M / DMSO}$ sous flux d'argon et sous flux de dioxygène.

Le voltamogramme cyclique de la figure 7, obtenu pour les N-CNTs sous flux d'argon présente, comme attendu, un comportement à caractère capacitif important. Cependant, il montre également un caractère résistif non négligeable à la vitesse de balayage utilisée. Le second voltamogramme de la figure 7, obtenu cette fois sous flux de dioxygène, présente un caractère résistif identique au comportement sous flux d'argon. En revanche, il est observé deux signaux faradiques de grandes intensités correspondant à l'ORR en réduction et à l'OER en oxydation. Le signal observé en réduction débute vers $2,75 \text{ V}$, tandis que celui en oxydation commence vers $3,15 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Le calcul des quantités de charges associées à ce cycle présente un rapport de 2 entre les expériences effectuées sous argon et sous dioxygène ($1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mA.h}$ vs $1,95 \cdot 10^{-2} \text{ mA.h}$), correspondant à l'addition des charges utilisées pour réduire le dioxygène. Les signaux de la grille seule et en présence de la GDE de N-CNTs sont ensuite comparés qualitativement et de façon indépendante, sous argon et sous dioxygène, respectivement sur les figures 8.a et 8.b.

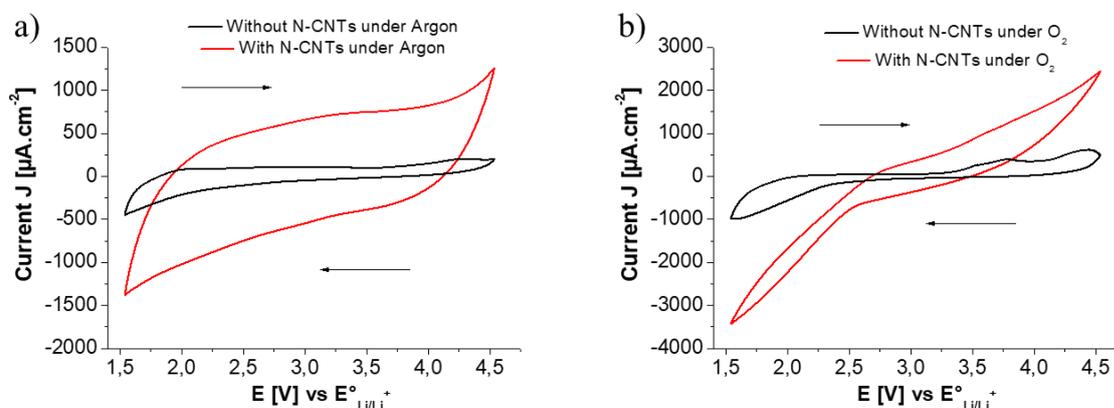


Figure 8 : Superpositions des voltamogrammes cycliques de l'électrode-air avec et sans N-CNTs (1 mg.cm^{-2}), effectués à 50 mV.s^{-1} dans $\text{LiClO}_4 \text{ 0,1 M / DMSO}$: a) sous flux d'argon ; b) sous flux de dioxygène.

La superposition des voltamogrammes cycliques effectués sous argon de la figure 8.a, montre une importante augmentation du courant capacitif lorsque les N-CNTs sont présents dans l’électrode-air, traduisant une surface spécifique bien plus importante. Le signal de la grille paraît alors négligeable par rapport au signal du matériau. En termes de quantité de charge, le signal capacitif de la grille sans N-CNTs, représente seulement 17 % du signal obtenu après l’insertion de la GDE en N-CNTs (charges totales red + ox : $1,86 \cdot 10^{-3}$ mA.h vs $1,06 \cdot 10^{-2}$ mA.h). Par ailleurs, une augmentation du courant d’oxydation est relevée à partir de 4,0 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, comme lorsque l’expérience a été effectuée avec l’électrode de carbone vitreux (cf I.1.2).

Les mêmes expériences réalisées en VC sous flux de dioxygène, sont présentées sur la figure 8.b. Le signal observé en réduction avec les N-CNTs débute à un potentiel plus haut que pour la grille seule et avec une densité de courant bien plus importante. En effet, ces nanotubes de carbone fonctionnalisés à l’azote présentent une activité catalytique vis-à-vis de l’ORR,³⁷ mais également une surface spécifique bien plus grande. Il est donc logique d’avoir une variation du potentiel de réduction entre la grille seule et après l’ajout de la GDE, d’une valeur de $\Delta E = 250$ mV en faveur des N-CNTs. De la même manière, le potentiel de l’OER est également favorisé avec la GDE de N-CNTs, puisqu’une variation du potentiel est observée ($\Delta E = 100$ mV), se rapprochant un peu plus du potentiel standard du couple $\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2$ ($E^\circ = 2,96$ V vs Li/Li^+). En revanche, le signal en oxydation est bien mieux défini lorsque la grille est étudiée seule et avec une densité de courant plus faible, ce qui est causé par la quantité de charge plus importante déposée en réduction sur les N-CNTs ($3,7 \cdot 10^{-3}$ mA.h vs $2 \cdot 10^{-2}$ mA.h) et qui n’ont pas le temps d’être complètement réoxydées à cette vitesse de balayage. Le rendement coulombique sur un cycle n’est alors que de 71 % contre 76 % avec la grille seule, ce qui tend à montrer que l’OER avec ce type de matériau va être difficile à effectuer. Il sera étudié plus en détail lors du cyclage.

Les conditions d’utilisation du dispositif demi-pile mis en place pour ce travail ont été étudiées par électrochimie. La fenêtre d’électroactivité de notre électrolyte DMSO / LiClO_4 a été fixée entre 2,44 V en réduction et 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ en oxydation, afin de limiter les réactions électrochimiques liées au solvant. Ensuite, l’activité électrochimique de la grille « Pac-man », qui est utilisée comme collecteur de courant mais également comme support des GDEs de matériaux carbonés, a été mise en évidence. Elle présente un signal capacitif assez faible par rapport à un matériau comme les N-CNTs, avec un courant capacitif plus de 10 fois inférieur. La réduction du dioxygène par la grille démarre aux alentours de 2,5 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, un potentiel plus bas que pour les N-CNTs par exemple, et peut donc être négligée si le potentiel de réduction ne descend pas ou peu en dessous de cette valeur, ce qui permettra de n’étudier que le matériau d’électrode. Le dispositif paraît fiable et pourra donc être utilisé pour la suite de l’étude.

II.2 – Mise en place des méthodes d’analyses électrochimiques

Les méthodes électrochimiques mises en place dans cette partie vont permettre de mesurer les différents paramètres qui définissent les propriétés de stockage d’énergie des électrodes positives étudiées. Ainsi, une méthode de mesure du potentiel de fonctionnement, ou potentiel de décharge, pour chaque matériau d’électrode sera d’abord définie, permettant de faire le lien avec la densité de courant appliquée. Ensuite, la seconde méthode apportera des informations sur les capacités de décharge des électrodes, paramètre déterminant la quantité de charge pouvant y être stockée. Enfin la dernière méthode permettra la mesure des paramètres de cyclage, à savoir le nombre de cycle ainsi que le taux de réversibilité de la réaction de décharge lors de la charge.

II.2.1 – Lien courant - potentiel : le « Galvanostatic Steps »

II.2.1.a – Description de la méthode « Galvanostatic Steps »

Afin d’étudier la thermodynamique de la réaction et les potentiels de fonctionnement, une expérience en chronopotentiométrie par séquence a été mise en place afin de mesurer le potentiel de travail pour différentes densités de courant appliquées. Cette méthode est nommée « galvanostatic steps » ou « galvanostep » et est représentée sur la figure 9.

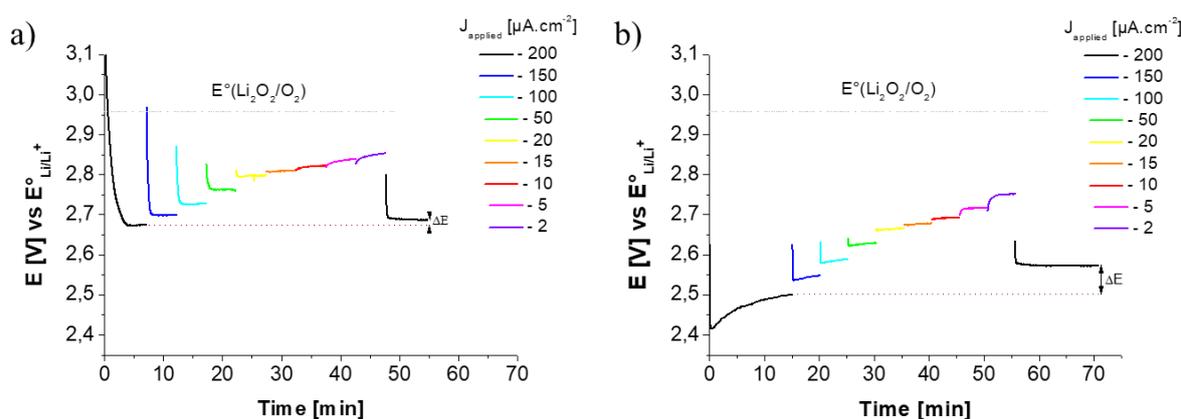


Figure 9 : Voltammogrammes courant / temps du « Galvanostatic Steps », effectués dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous flux de dioxygène : a) sur une GDE en N-CNTs à 2 mg.cm^{-2} ; b) sur une GDL commerciale de fibres de carbone de 10 mg.cm^{-2} (GDL-CdF).

En premier lieu, une première densité de courant de décharge est appliquée jusqu’à stabilisation du potentiel associé et l’obtention d’un plateau de potentiel. Comme le montre les figure 9.a et 9.b, celui-ci est atteint au bout de 7 min 30 pour la GDE de N-CNTs, alors que pour la GDL-CdF, elle ne l’est pas, même après 15 min. Ensuite, par séquence, d’autres valeurs de densité de courant sont appliquées successivement afin qu’un potentiel stable puisse être mesuré. Le choix des courants à appliquer est dépendant de la stabilité du potentiel obtenu. Si le potentiel ne se stabilise pas pendant la mesure, cela signifie que le régime n’est pas stationnaire, que l’état de décharge du système a significativement évolué et donc que la valeur de courant appliquée ou la durée de mesure n’est pas adaptée. Ensuite, afin de vérifier que cette expérience est bien répétable, la première séquence du « galvanostatic

steps » est renouvelée, permettant de valider ou non les résultats obtenus. En effet, la faible variation du potentiel mesurée entre ces deux mêmes séquences, comme présentée avec la GDE de N-CNTs sur la figure 9.a, prouve que l’état de décharge du matériau d’électrode n’a pas été modifié significativement au cours de l’expérience et que les conditions expérimentales sont suffisamment stables pour obtenir des mesures fiables, contrairement à la figure 9.b indiquant un ΔE de plus de 70 mV. Il est à noter que d’après la figure 9, les potentiels mesurés sont tous inférieurs au potentiel standard $E^\circ(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2)$ (2,96 V vs $E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$), ce qui sous-entend que cette réaction peut être l’ORR, auquel il faut appliquer une surtension d’activation liée au matériau d’électrode afin d’être effectuée. Cependant, la valeur de potentiel s’approche anormalement du standard $E^\circ(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2)$ à bas courant et a même des difficultés à se stabiliser. Il est possible que le signal obtenu ne corresponde pas uniquement à la réaction d’intérêt, mais également à d’autres réactions parasites se déroulant à ces valeurs de potentiel.

II.2.1.b – Tracé des résultats de « galvanostep »

Les densités de courants appliquées sont alors tracées en fonction des potentiels mesurés. Deux manières de présenter les résultats sont utilisées : la densité de courant est tracée en échelle linéaire et en échelle logarithmique, afin de détecter un éventuel comportement de type Tafel. Pour un matériau donné, on peut tracer des courbes pour différentes valeurs d’un paramètre, comme le chargement en matériau représenté sur la figure 10. La densité de courant est ici normalisée par la surface exposée de l’électrode ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

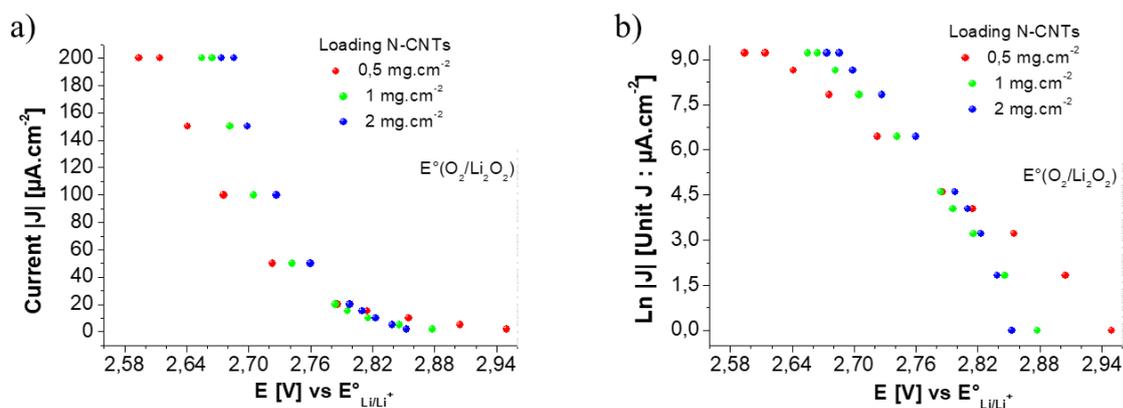


Figure 10 : Résultats obtenus pour la séquence de « galvanostatic steps » en fonction du chargement et tracés des courbes des potentiels de plateau mesurés en mode décharge en fonction des densités de courants surfaciques appliquées pour une GDE de N-CNTs, dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous flux de dioxygène : a) en linéaire ; b) en logarithmique.

Les courbes tracées sur les figures 10.a et 10.b, peuvent être divisées en 2 zones, celle à haut courant, à partir de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, et celle à bas courant, montrant une évolution importante du potentiel avec l’augmentation de la densité de courant. Ce changement de régime est marqué par une inflexion des courbes sur la figure 10.a et par leur croisement observé sur la figure 10.b.

Dans la zone à haut courant, plus le chargement est faible, plus le potentiel de réduction est bas. A courant total donné, la densité de courant par unité de surface électrochimique est plus importante à bas chargement, ce qui entraîne une augmentation du potentiel plus rapide en fonction du courant. Cependant à faible densité de courant, l'observation est inversée avec des potentiels de réduction qui augmentent lorsque le chargement diminue, et se retrouve même jusqu'à seulement 10 mV du potentiel standard $E^\circ(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2)$ de l'ORR à un chargement de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. La mesure du potentiel montre que la réaction qui s'effectue à bas courant ne correspond pas à l'ORR, mais qu'une autre réaction y est prédominante. Cette réaction ne peut pas être assimilée à la réduction de la grille en inox ou à celle du matériau, puisqu'elle a déjà été effectuée lors de la première séquence du « galvanostep ». D'après la littérature, une augmentation du potentiel de fonctionnement en décharge dans un milieu LiClO_4 0,1 M / DMSO sous dioxygène, pourrait être liée à la présence résiduelle de CO_2 dans le système, générant *in fine* comme produit de réaction des carbonates de lithium à la surface de l'électrode.¹⁵ Il est à noter que l'écart entre la première et la dernière étape du « galvanostatic steps » est un peu plus grand à bas chargement. Il montre alors une légère évolution du système qui, en proportion, correspond à une fraction de décharge plus importante à bas chargement, pour une même quantité de charge générée.

Dans cette partie, il a été introduit une méthode permettant de mesurer les potentiels de plateau de décharge dans un régime de diffusion quasi-stationnaire, en fonction des densités de courant appliquées : le « galvanostep ». Cette technique sera utilisée au cours du chapitre suivant dans le but de comparer les différents matériaux.

II.2.2 – La décharge : détermination de la capacité

Dans cette seconde partie, l'objet d'étude est la mesure de la capacité de la batterie, qui est la quantité de charge qui a circulée pendant la décharge, jusqu'à une chute brutale de potentiel. Ce phénomène indique qu'un événement brutal s'est produit dans la batterie, comme la saturation de sites de nucléation par les produits de réduction, ou le blocage de l'apport d'espèces (O_2 ou Li^+ consommé à l'électrode).^{66,67}

Ici, normalisée par rapport à la masse de matériau constituant l'électrode positive, la capacité est relevée lorsque le potentiel mesuré atteint le potentiel de consigne, qui a été fixé précédemment par la fenêtre d'électroactivité de l'électrolyte à 2,44 V vs $E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$ (cf II.1.2). Ce paramètre peut alors être étudié, par exemple, en fonction de la concentration en Li^+ , comme il est présenté sur la figure 11.

L'observation des courbes de décharge des GDEs de MWCNTs présentées sur la figure 11, montre qu'elles ont une forme semblable, présentant un plateau de potentiel légèrement décroissant ainsi qu'une chute drastique de potentiel marquant la fin de la décharge. Cependant à 0,1 M, la décroissance du plateau de potentiel est bien plus rapide car la densité de courant appliquée est trop importante. Le

plateau de potentiel de décharge suit la tendance qui a été relevée par le « galvanostatic steps », avec une diminution du potentiel de décharge de 40 mV entre 1,0 M et 0,5 M et d’un peu moins de 100 mV entre 0,5 M et 0,1 M, pour une densité de courant de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La chute de potentiel présente sur les courbes de décharge permet de mesurer les capacités maximales de décharge des GDEs étudiées, et elles sont reportées sur le tableau 5.

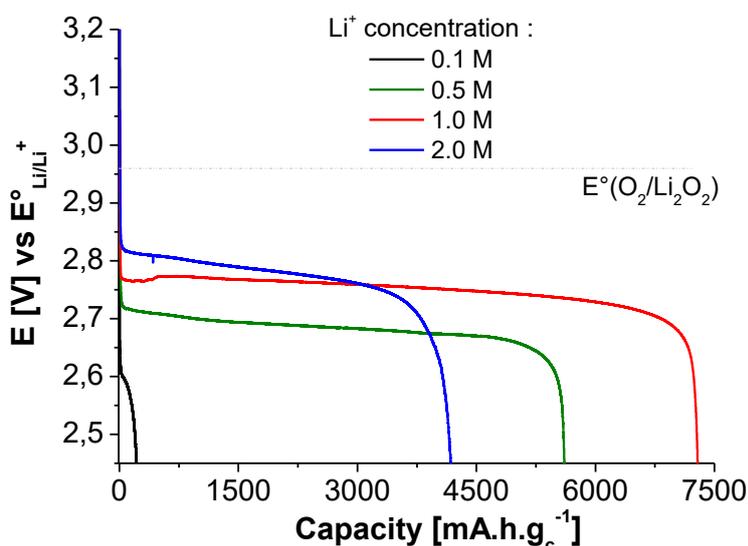


Figure 11 : Voltammogramme potentiel/ capacité des courbes de décharge effectuées à $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, avec une GDE de MWCNTs à $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans $\text{LiClO}_4 / \text{DMSO}$ à différentes concentrations en sel de lithium, sous flux de dioxygène.

$[\text{Li}^+]$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,1	0,5	1,0	2,0
Capacité [$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$]	216	5607	7288	4176

Tableau 5 : Capacités de décharge maximum des GDEs de MWCNTs à $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, en fonction de la concentration en Li^+ , issues de la figure 11.

Les capacités relevées et répertoriées dans le tableau 5 montrent une variation importante de la capacité de décharge entre 0,1 et 0,5 M en $[\text{Li}^+]$, passant de $216 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, à environ $5600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Ensuite, des capacités du même ordre de grandeurs que pour $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$ sont obtenues à 1,0 M et 2,0 M. Cependant, après une nouvelle augmentation de capacité à 1,0 M, il est observé une diminution de celle-ci à 2,0 M, qui devient même plus faible qu’à 0,5 M. Une des explications possibles à ce résultat concerne la viscosité de l’électrolyte utilisé (cf I.3.2.b – Tableau 4). En effet, la viscosité du milieu augmente énormément entre 1,0 et 2,0 M, passant de 4,8 à 15,9 cP, ce qui entraîne des problèmes de mouillabilité des GDEs de matériaux. Cette observation est confirmée par une mesure d’angle de contact en fonction du temps d’une goutte de DMSO à différentes concentrations en Li^+ sur la GDE de MWCNTs, montrant une grande difficulté de l’électrolyte à 2,0 M à y pénétrer (*Annexe E*). La surface électroactive devenant alors plus faible que lorsque l’électrolyte s’insère correctement dans la GDE, la capacité de décharge diminue, même si le potentiel est plus élevé.

II.2.3 – Le cyclage : rendement coulombique et nombre de cycles

Le dernier paramètre qui permet d'étudier les performances d'un système batterie est le cyclage. Le processus de décharge doit être aussi réversible que possible afin d'avoir une durée d'utilisation du système qui soit maximale. C'est d'ailleurs un des points sur lequel les batteries Li-air pèchent encore. En effet, si ce premier processus n'est pas réversible à 100 % à chaque cycle, il va y avoir accumulation d'un déséquilibre entre les réactions se déroulant lors de la décharge et de la charge, qui va rapidement bloquer la possibilité de récupérer de l'énergie. Ainsi, ce déséquilibre aura une incidence sur le cyclage. Afin de mesurer cette réversibilité lors d'un cycle, il est introduit une grandeur : le rendement coulombique.

Dans la littérature, le cyclage des systèmes Li-air est plus couramment effectué à densité de courant constante (CC pour « constant current » ou CP pour « chronopotentiometry), équivalente pour la décharge ainsi que pour la charge.^{1,2,68} Cela permet d'effectuer la décharge et la charge aux mêmes vitesses et de choisir la quantité de charge injectée en décharge, en modifiant seulement le paramètre temps en fonction de la densité de courant appliquée, afin que celle-ci ne soit pas complète. En effet, des phénomènes irréversibles se produisent lorsque la décharge est totale, comme le bouchage de la porosité par l'accumulation de produits de décharge isolants.^{69,70} A la fin d'un cycle et donc de la charge, une remontée en potentiel est régulièrement observée sur la courbe. Elle traduit un changement de réaction électrochimique majoritaire, en d'autres termes, une autre réaction devient prépondérante par rapport à l'oxydation du peroxyde de lithium. Il est toutefois possible qu'il reste des produits de décharge, tel que du Li_2O_2 qui n'a pas complètement été retiré du matériau d'électrode. Afin de pouvoir quantifier ces paramètres de cyclage, une méthode d'analyse électrochimique a été envisagée : le cyclage par CC-CC/CV (CC pour « Constant Current » et CV pour « Constant Voltage »).

Le protocole de cyclage qui sera utilisé ici, est inspiré de la littérature des batterie Li-ion et permettrait d'aller récupérer la quantité maximale de peroxyde de lithium disponible. En effet, à la fin de la charge à densité de courant constante, la valeur de potentiel de seuil qui a été fixée est atteinte. En appliquant ce potentiel, un courant d'oxydation décroissant doit être observé si une réaction continue de se dérouler. Donc en appliquant un CC/CV à la charge, il y a de plus grandes chances de récupérer le maximum des produits de décharge disponibles à ce potentiel.

La figure 12 présente le premier cycle du voltamogramme potentiel/capacité du protocole de cyclage CC-CC/CV. Il y est observé, sur la figure 12.a, les courbes de décharge et de charge à densité de courant constante, sur la figure 12.b, la seconde partie de la courbe de charge effectuée au potentiel de seuil fixé à 3,94 V vs $\text{E}^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+}$.

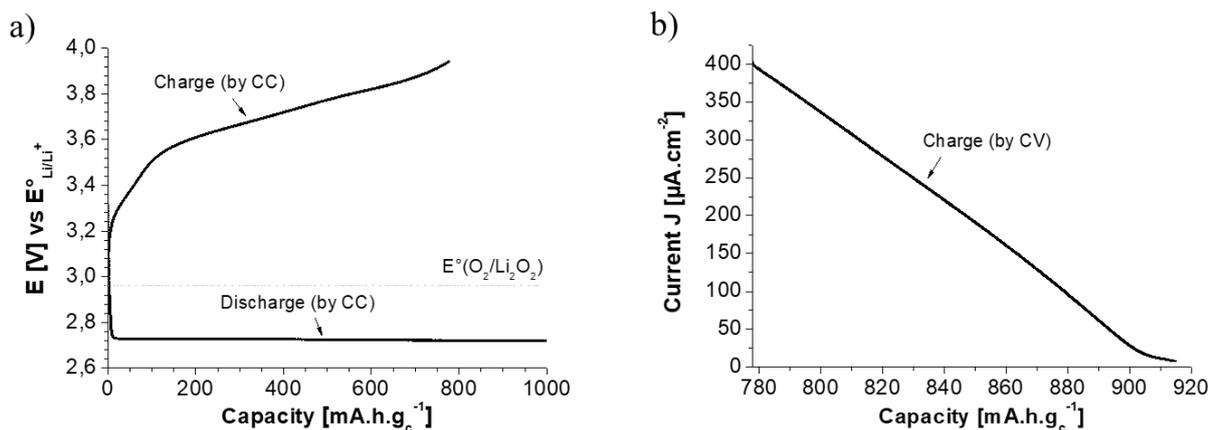


Figure 12 : Voltammogrammes : a) du potentiel ; b) de la densité de courant, en fonction de la quantité de charge injectée ou capacité massique de l'électrode de carbone, du premier cycle du cyclage d'une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , avec le protocole CC-CC/CV, dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène. Pour CC : $J = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$; Pour CV : $E = 3,94 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$.

Sur la courbe de décharge de la figure 12.a, le potentiel commence par décroître de l'OCP (pour « Open Circuit Potential ») jusqu'à un potentiel de plateau ($\sim 2,75 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$). Une capacité de 1000 mA.h.g^{-1} a été déchargée, valeur choisie par l'expérimentateur. La courbe de charge montre un comportement différent, avec une variation du potentiel au cours de la charge. Ainsi, la charge s'effectue en deux temps, dans deux zones différentes de potentiels, comprises entre 3,2 et 3,6 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ pour la première et 3,6 à 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ pour la seconde. La capacité en fin de charge avoisinant les 77,8 % de la capacité de décharge, le produit de décharge n'a pas été récupéré entièrement. Il est à noter que le premier signal en charge équivaut à environ 10 % de la capacité rechargée à densité de courant constante (80 mA.h.g^{-1}).

Lorsque la charge atteint le potentiel de seuil, la charge à potentiel constant prend le relais (figure 12.b). Il y est observé une décroissance du courant en fonction de la capacité, jusqu'à atteindre une densité de courant de seuil choisie à 4 mA.g^{-1} . La quantité de charge associée à cette étape de charge est alors ajoutée à celle obtenue à densité de courant constante, permettant ainsi de calculer le rendement coulombique de charge-décharge du cycle, qui s'élève ici à près de 91,5 %. L'observation de l'évolution du rendement coulombique avant et après la charge à potentiel constant montre bien l'utilité de cette deuxième étape, puisqu'elle accroît ce rendement de plus de 13 %, permettant de récupérer une quantité de charge de presque 140 mA.h.g^{-1} supplémentaire.

La superposition des courbes du premier cycle de la figure 12 avec celles des suivants est représentée sur la figure 13. L'observation des courbes de décharge et de charge montrent une légère augmentation de leur potentiel au cours des cycles.

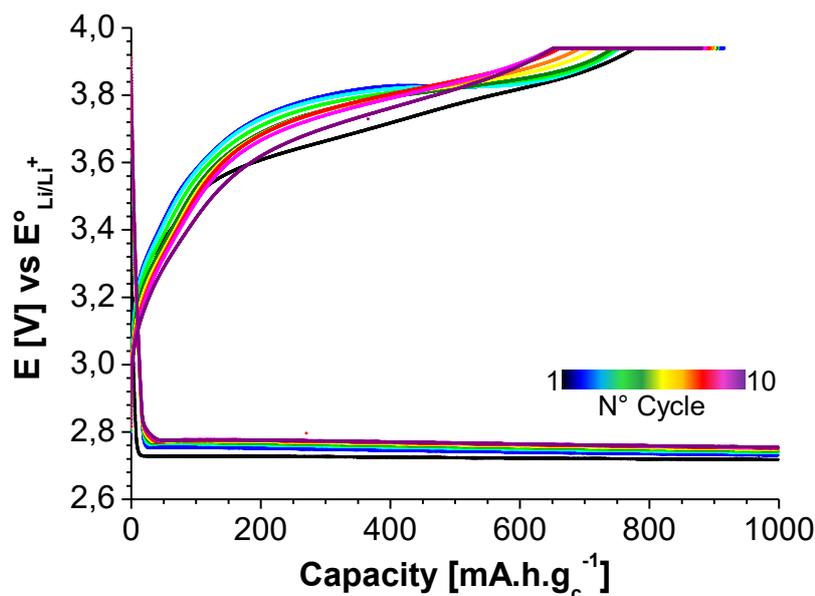


Figure 13 : Voltammogramme du potentiel en fonction de la capacité, du cyclage d’une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , avec le protocole CC-CC/CV, dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO sous flux de dioxygène. Pour CC : $J = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$; Pour CV : $E = 3,94 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$; 10 cycles.

D’après la figure 13, le premier cycle montre quelques différences avec les suivants. En décharge, son potentiel est le plus bas des 10 cycles effectués, qui croissent avec le nombre de cycle. En ce qui concerne la courbe de charge, une évolution notable est relevée sur son potentiel ainsi qu’une diminution de la rétention de capacité lorsque le potentiel de seuil est atteint. Ces observations montrent que lors du cyclage, il est de plus en plus difficile de récupérer les charges injectées lors de la décharge.

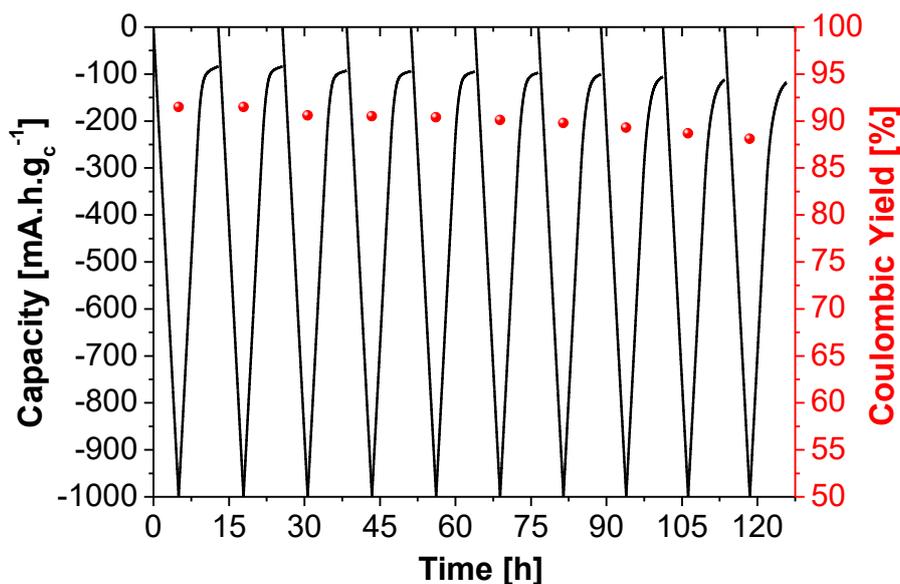


Figure 14 : Capacités et rendements coulombiques obtenus à partir du cyclage d’une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , avec le protocole CC-CC/CV, dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO sous flux de dioxygène. Pour CC : $J = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$; Pour CV : $E = 3,94 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$; 10 cycles.

Des rendements coulombiques de charge-décharge sont alors calculés à partir des courbes de la figure 13 et ils sont présentés sur la figure 14 ci-dessus, avec les capacités mesurées en fonction du temps. Cette figure montre qu’en ajoutant la contribution de la charge à potentiel constant, il est obtenu un rendement coulombique compris entre 91,5 % et 88,1 %, avec une légère décroissance au cours du cyclage, qui montre une certaine stabilité du système malgré les 10 % de charge perdue par cycle. Cela présage tout de même que le cyclage ne pourra pas durer indéfiniment puisque toutes les charges injectées ne sont pas récupérées.

Conclusion

Ce chapitre a permis d’introduire un dispositif d’analyse électrochimique pour l’analyse des matériaux d’électrodes positives pour les batteries Li-air en milieu organique. Ce dispositif en demi-pile est composé d’une électrode à flux gazeux, appelée électrode-air, qui a été fabriquée au sein du laboratoire. Cette nouvelle électrode va servir d’électrode de travail dans ce montage électrochimique à trois électrodes. Elle présente la particularité d’utiliser une membrane poreuse placée à l’arrière du matériau, empêchant la remontée du solvant au-delà du matériau d’électrode, tout en laissant traverser le gaz. De ce fait, la reprise de contact ne peut plus être directement effectuée par l’arrière de l’électrode, due au caractère isolant de la membrane. Une grille en inox en configuration « Pac-man » a alors été introduite, ce qui permet d’assurer le contact électrique par la face avant, tout en effectuant la reprise de contact par l’arrière. Sa praticité d’utilisation en fait un système d’analyse électrochimique de choix, puisqu’elle permet une analyse en série des matériaux à étudier, facilitant ainsi leur analyse *post-mortem*.

A partir du dispositif construit, les conditions expérimentales de l’étude ont pu ensuite être fixées. Le choix du solvant s’est porté sur le DMSO anhydre, dont la haute valeur de nombre donneur (DN = 29,8) favorise un mécanisme dit en solution pour l’ORR. Les expériences seront effectuées sous atmosphère inerte composée d’argon, en boîte à gants, ce qui permettra d’éviter les contaminations à l’eau. Les premiers essais de ce système en cette demi-pile ont permis de fixer la fenêtre électrochimique d’analyse dans l’électrolyte de l’étude. Ils ont également permis de valider le dispositif construit et ainsi montrer que l’analyse électrochimique d’une GDE de matériau à l’aide de ce système est peu dépendante du collecteur de courant, que ce soit sous argon ou sous dioxygène.

Dans un second temps, les différentes grandeurs caractéristiques des GDEs des matériaux qui seront étudiées par électrochimie ont été définies, ainsi que les protocoles expérimentaux le permettant. Le potentiel de plateau de décharge sera étudié en fonction de la densité de courant appliquée par une technique appelée le « galvanostatic steps ». Ensuite, les capacités maximales, c’est-à-dire la quantité de charge pouvant être injectée lors d’une décharge complète, seront étudiées à densité de courant

constante pour les différents matériaux. Enfin, le paramètre de cyclage sera étudié à l’aide d’un protocole électrochimique, qui aidera à la compréhension des phénomènes électrochimique liés au cyclage, tout en quantifiant le cyclage des GDEs de matériaux en s’appuyant sur le rendement coulombique de charge-décharge. Dans le chapitre suivant, ces protocoles seront mis en application afin d’étudier les propriétés de différents matériaux 1D utilisés pour les électrodes positives des batteries Li-air.

Références bibliographiques

- Zahoor, A. *et al.* Electrocatalysts for Lithium-Air Batteries: Current Status and Challenges. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 14288–14320 (2019).
- Jung, J. W., Cho, S. H., Nam, J. S. & Kim, I. D. Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O₂) battery technology – A focused review. *Energy Storage Mater.* **24**, 512–528 (2020).
- Lai, J. *et al.* A comprehensive insight into the electrolytes for rechargeable lithium–air batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
- Wang, F., Li, X., Hao, X. & Tan, J. Review and Recent Advances in Mass Transfer in Positive Electrodes of Aprotic Li-O₂ Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 2258–2270 (2020).
- Zhao, W., Mu, X., He, P. & Zhou, H. Advances and Challenges for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries using Redox Mediators. *Batter. Supercaps* **2**, 803–819 (2019).
- Lepoivre, F., Grimaud, A., Larcher, D. & Tarascon, J.-M. Long-Time and Reliable Gas Monitoring in Li-O₂ Batteries via a Swagelok Derived Electrochemical Cell. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A923–A929 (2016).
- Gallagher, K. G. *et al.* Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1555–1563 (2014).
- Huang, J. & Faghri, A. Capacity Enhancement of a Lithium Oxygen Flow Battery. *Electrochim. Acta* **174**, 908–918 (2015).
- Lee, H. C. *et al.* High-Energy-Density Li-O₂ Battery at Cell Scale with Folded Cell Structure. *Joule* **3**, 542–556 (2019).
- Athika, M. & Elumalai, P. Porous Carbon Networks Decorated with Cobalt on CoFe₂O₄ as an Air-Breathing Electrode for High-Capacity Rechargeable Lithium-Air Batteries: Role of Metallic Cobalt Nanoparticles. *ChemElectroChem* 1–14 (2020) doi:10.1002/celec.202000908.
- Wei, C. N., Karuppiah, C., Yang, C. C., Shih, J. Y. & Lue, S. J. Bifunctional perovskite electrocatalyst and PVDF/PET/PVDF separator integrated split test cell for high performance Li-O₂ battery. *J. Phys. Chem. Solids* **133**, 67–78 (2019).
- Karkera, G. & Prakash, A. S. Decoupling the Cumulative Contributions of Capacity Fade in Ethereal-Based Li-O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 27870–27881 (2019).
- Kwak, W. J. *et al.* Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **120**, 6626–6683 (2020).
- Liu, C., Sato, K., Han, X.-B. & Ye, S. Reaction mechanisms of the oxygen reduction and evolution reactions in aprotic solvents for Li-O₂ batteries. *Curr. Opin. Electrochem.* **14**, 151–156 (2019).
- Yin, W., Grimaud, A., Lepoivre, F., Yang, C. & Tarascon, J. M. Chemical vs Electrochemical Formation of Li₂CO₃ as a Discharge Product in Li-O₂/CO₂ Batteries by Controlling the Superoxide Intermediate. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 214–222 (2017).
- Kwabi, D. G. *et al.* Chemical instability of dimethyl sulfoxide in lithium-air batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2850–2856 (2014).
- Torres, A. E. & Balbuena, P. B. Exploring the LiOH Formation Reaction Mechanism in Lithium-Air Batteries. *Chem. Mater.* **30**, 708–717 (2018).
- Zhao, Z., Huang, J. & Peng, Z. Achilles' Heel of Lithium–Air Batteries: Lithium Carbonate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3874–3886 (2018).
- Yao, X., Dong, Q., Cheng, Q. & Wang, D. Why Do Lithium–Oxygen Batteries Fail: Parasitic Chemical Reactions and Their Synergistic Effect. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 11344–11353 (2016).
- McCloskey, B. D. *et al.* Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 997–1001 (2012).
- Bardenhagen, I., Fenske, M., Fenske, D. & Wittstock, A. Distribution of discharge products inside of the lithium / oxygen battery cathode. *Energy Environ. Sci.* **299**, 162–169 (2015).
- Augustin, M., Vullum, P. E., Vullum-bruer, F. & Svensson, A. M. Inside the electrode : Looking at cycling products in Li / O₂ batteries. *J. Power Sources* **414**, 130–140 (2019).
- Lee, D. U., Kim, B. J. & Chen, Z. One-pot synthesis of a mesoporous NiCo₂O₄ nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4754–4762 (2013).

24. Cho, S. A. *et al.* Hierarchical Porous Carbonized Co₃O₄ Inverse Opals via Combined Block Copolymer and Colloid Templating as Bifunctional Electrocatalysts in Li – O₂ Battery. **1700391**, 1–10 (2017).
25. Trahan, M. J., Mukerjee, S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A. & Abraham, K. M. Studies of Li-Air Cells Utilizing Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A259–A267 (2013).
26. Park, H. W. *et al.* Perovskite – Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Composite as Bifunctional Catalysts for Rechargeable Lithium – Air Batteries. 1058–1065 (2015) doi:10.1002/cssc.201402986.
27. Wang, F. & Li, X. Effects of the Electrode Wettability on the Deep Discharge Capacity of Li-O₂ Batteries. *ACS Omega* **3**, 6006–6012 (2018).
28. Wittmaier, D., Aisenbrey, S., Wagner, N. & Friedrich, K. A. Electrochimica Acta Bifunctional , Carbon-Free Nickel / Cobalt-Oxide Cathodes for Lithium-Air Batteries with an Aqueous Alkaline Electrolyte. *Electrochim. Acta* **149**, 355–363 (2014).
29. Wittmaier, D., Wagner, N., Friedrich, K. A., Amin, H. M. A. & Baltruschat, H. Modified carbon-free silver electrodes for the use as cathodes in lithium-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte. *J. Power Sources* **265**, 299–308 (2014).
30. Wagner, N., Schulze, M. & Gülzow, E. Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells. in *Journal of Power Sources* vol. 127 264–272 (2004).
31. Danner, T., Horstmann, B., Wittmaier, D., Wagner, N. & Bessler, W. G. Reaction and transport in Ag/Ag₂O gas diffusion electrodes of aqueous Li-O₂ batteries: Experiments and modeling. *J. Power Sources* **264**, 320–332 (2014).
32. Kwon, H. J. *et al.* Effects of oxygen partial pressure on Li-air battery performance. *J. Power Sources* **364**, 280–287 (2017).
33. Lindberg, J., Wickman, B., Behm, M., Cornell, A. & Lindbergh, G. The effect of O₂concentration on the reaction mechanism in Li-O₂batteries. *J. Electroanal. Chem.* **797**, 1–7 (2017).
34. Mahne, N., Fontaine, O., Thotiyl, M. O., Wilkening, M. & Freunberger, S. A. Mechanism and performance of lithium-oxygen batteries-a perspective. *Chem. Sci.* **8**, 6716–6729 (2017).
35. Nasybulin, E. *et al.* Stability of polymer binders in Li-O₂ batteries. *J. Power Sources* **243**, 899–907 (2013).
36. Amanchukwu, C. V., Harding, J. R., Shao-Horn, Y. & Hammond, P. T. Understanding the chemical stability of polymers for lithium-air batteries. *Chem. Mater.* **27**, 550–561 (2015).
37. Morozan, A. *et al.* Metal-free nitrogen-containing carbon nanotubes prepared from triazole and tetrazole derivatives show high electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in alkaline media. *ChemSusChem* **5**, 647–651 (2012).
38. Morozan, A., Jusselme, B. & Palacin, S. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1238–1254 (2011).
39. Goff, A. Le *et al.* From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂production and uptake. *Science (80-.)*. **326**, 1384–1387 (2009).
40. Morozan, A., Jégou, P., Campidelli, S., Palacin, S. & Jusselme, B. Relationship between polypyrrole morphology and electrochemical activity towards oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* **48**, 4627–4629 (2012).
41. Laoire, C. O., Mukerjee, S., Abraham, K. M., Plichta, E. J. & Hendrickson, M. A. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9178–9186 (2010).
42. Takechi, K., Higashi, S., Mizuno, F. & Nishikoori, H. Stability of Solvents against Superoxide Radical Species for the Electrolyte of Lithium-Air Battery. **1**, 2012–2014 (2012).
43. Gittleston, F. S., Jones, R. E., Ward, D. K. & Foster, M. E. Oxygen solubility and transport in Li-air battery electrolytes: Establishing criteria and strategies for electrolyte design. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1167–1179 (2017).
44. Amin, H. M. A., Molls, C., Bawol, P. P. & Baltruschat, H. The impact of solvent properties on the performance of oxygen reduction and evolution in mixed tetraglyme-dimethyl sulfoxide electrolytes for Li-O₂batteries: Mechanism and stability. *Electrochim. Acta* **245**, 967–980 (2017).
45. Li, Y., Wang, X., Dong, S., Chen, X. & Cui, G. Recent Advances in Non-Aqueous Electrolyte for Rechargeable Li–O₂Batteries. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1–26 (2016).
46. Guo, H. *et al.* Review of Electrolytes in Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 1700183 (2018).
47. Dai, A., Li, Q., Liu, T., Amine, K. & Lu, J. Fundamental Understanding of Water-Induced Mechanisms in Li – O₂ Batteries : Recent Developments and Perspectives. **1805602**, 1–8 (2019).
48. Salanne, M. & Grimaud, A. The Fate of Water at the Electrochemical Interfaces: Electrochemical Behavior of Free Water

Versus Coordinating Water. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6683–6688 (2018).

49. Cataldo, F. A revision of the Gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including TEPA. *Eur. Chem. Bull.* **4**, 92–97 (2015).
50. Tatara, R. *et al.* Oxygen Reduction Reaction in Highly Concentrated Electrolyte Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/Dimethyl Sulfoxide. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9162–9172 (2017).
51. Laoire, C. O., Mukerjee, S., Abraham, K. M., Plichta, E. J. & Hendrickson, M. A. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9178–9186 (2010).
52. Sharon, D. *et al.* Oxidation of dimethyl sulfoxide solutions by electrochemical reduction of oxygen. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3115–3119 (2013).
53. Johnson, L. *et al.* The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O₂ batteries. *Nat. Chem.* **6**, 1091–1099 (2014).
54. Abraham, K. M. Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A3021–A3031 (2015).
55. Chen, Y., Freunberger, S. A., Peng, Z., Bardé, F. & Bruce, P. G. Li-O₂ battery with a dimethylformamide electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7952–7957 (2012).
56. Freunberger, S. A. *et al.* The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 8609–8613 (2011).
57. Peng, Z. *et al.* Oxygen reactions in a non-aqueous Li⁺ electrolyte. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 6351–6355 (2011).
58. Lindberg, J. *et al.* Li Salt Anion Effect on O₂ Solubility in an Li-O₂ Battery. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1913–1920 (2018).
59. Nasybulin, E. *et al.* Effects of electrolyte salts on the performance of Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 2635–2645 (2013).
60. Lai, J. *et al.* Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
61. Sun, B., Huang, X., Chen, S., Zhang, J. & Wang, G. An optimized LiNO₃/DMSO electrolyte for high-performance rechargeable Li-O₂ batteries. *RSC Adv.* **4**, 11115–11120 (2014).
62. Rosy, Akabayov, S., Leskes, M. & Noked, M. Bifunctional Role of LiNO₃ in Li-O₂ Batteries: Deconvoluting Surface and Catalytic Effects. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 29622–29629 (2018).
63. Liu, B. *et al.* Stabilization of Li Metal Anode in DMSO-Based Electrolytes via Optimization of Salt–Solvent Coordination for Li–O₂ Batteries. *Adv. Energy Mater.* **7**, (2017).
64. Roberts, M. *et al.* Increased cycling efficiency of lithium anodes in dimethyl sulfoxide electrolytes for use in Li-O₂ batteries. *ECS Electrochem. Lett.* **3**, (2014).
65. Ben Osman, M. *et al.* Electrospun carbon fibers as air cathodes for aprotic Li–O₂ battery: Towards cathode design for enhanced capacity. *Electrochim. Acta* **354**, (2020).
66. Xia, C. *et al.* Evolution of Li₂O₂ growth and its effect on kinetics of Li-O₂ batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12083–12092 (2014).
67. Lau, S. & Archer, L. A. Nucleation and Growth of Lithium Peroxide in the Li-O₂ Battery. *Nano Lett.* **15**, 5995–6002 (2015).
68. Balaish, M., Jung, J. W., Kim, I. D. & Ein-Eli, Y. A Critical Review on Functionalization of Air-Cathodes for Nonaqueous Li–O₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1–34 (2020).
69. Morimoto, K. *et al.* Dynamic Changes in Charge Transfer Resistances during Cycling of Aprotic Li-O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 42803–42810 (2020).
70. Zakharchenko, T. K. *et al.* Homogeneous nucleation of Li₂O₂ under Li-O₂ battery discharge. *Nanoscale* **12**, 4591–4601 (2020).

Chapitre 3 : Etude des matériaux d'électrodes positives pour les systèmes Li-air : influence de la structure d'électrodes carbonées de type 1D

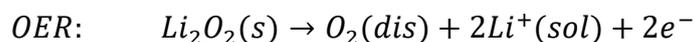
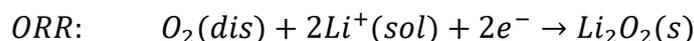
Table des matières

INTRODUCTION – ETAT DE L'ART	85
I – DES ELECTRODES DE MATERIAUX CARBONES 1D COMME ELECTRODE POSITIVE POUR LES BATTERIES LITHIUM-AIR NON-AQUEUSES	87
I.1 – PRESENTATION DES MATERIAUX CARBONES 1D	87
I.2 – SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DES MATERIAUX CARBONES	89
I.2.1 – Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par un précurseur azoté	89
I.2.2 – Dépôt des matériaux sur membrane.....	93
I.2.3 – Fabrication des fibres de carbone électrospinnées	94
I.3 – CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES PROPRIETES DES GDES DE MATERIAUX	99
I.3.1 – Résistance électrique	99
I.3.2 – Surface spécifiques des matériaux des GDEs.....	101
I.3.3 – Porosité des GDEs de matériaux.....	102
I.4 – RECAPITULATIF DES PROPRIETES PHYSIQUES	104
II – ANALYSES ELECTROCHIMIQUES EN DEMI-PILE DES ELECTRODES POREUSES DE MATERIAUX CARBONES	105
II.1 – REDUCTION DE L'OXYGENE PAR LES GDES DE MATERIAUX 1D	105
II.1.1 – Influence de la concentration en sel de lithium sur l'ORR des GDEs de matériaux	106
II.1.2 – Représentation de Tafel des courbes de « Galvanostatic steps »	109
II.2 – ETUDE COMPARATIVE DE LA DECHARGE DES GDES DE MATERIAUX 1D	110
II.2.1 – Capacité de décharge des GDEs de matériaux 1D à différentes concentrations en Li ⁺	110
II.2.2 – Capacité de décharge calculée pour un dépôt en film fins	112
II.2.3 – Répartition des dépôts à l'intérieur des GDEs.....	115
II.2.3.a – La GDL-CdF.....	115
II.2.3.b – Les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers	116
II.2.3.c – La GDE de MWCNTs.....	117
II.2.4 – Structure des produits de décharge dans les GDEs	118
II.2.4.a – Sur la GDL-CdF.....	118
II.2.4.b – Sur la GDE de NanoFibers	120
II.2.4.c – Sur la GDE de GMWCNTs	121
II.2.4.d – Sur la GDE de MWCNTs	124
II.2.5 – Cas de la GDE de MWCNTs : couplage électrochimie-MEB pour la mise en évidence des phénomènes limitants en décharge.....	127
II.2.5.a – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li ⁺ de 0,1 M.....	127
II.2.5.b – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li ⁺ de 0,5 M.....	130
II.3 – ETUDE DU CYCLAGE ET DE LA DUREE DE VIE DES GDES DE DIFFERENTS MATERIAUX	134

<i>II.3.1 – Cyclage des GDEs de matériaux par la méthode CC-CC/CV.....</i>	<i>135</i>
II.3.1.a – Cyclage des GDEs de fibres de carbone	135
II.3.1.b – Cyclage des GDEs de nanotubes de carbone.....	136
II.3.1.c – Rendements coulombiques de charge-décharge.....	137
<i>II.3.2 – Limite du cyclage des MWCNTs.....</i>	<i>139</i>
II.3.2.a – Images des interfaces des GDEs de MWCNTs pendant l’avancement du cyclage	140
II.3.2.b – Nature des produits de cyclage.....	142
II.3.2.c – Cyclage des MWCNTS avec une capacité de 500 mA.h.g ⁻¹	147
CONCLUSION	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	150

Introduction – Etat de l'art

Comme les chapitres précédents l'ont indiqué, ce manuscrit se concentre sur l'étude des matériaux d'électrode positive pour les systèmes Li-air non-aqueuses, c'est-à-dire l'électrode qui est le siège de l'ORR et de l'OER, lorsque la batterie est respectivement en mode décharge et en mode charge.¹



Afin d'avoir d'assurer de bonnes performances, ces électrodes doivent présenter une haute conductivité (transport électronique), une surface spécifique et une porosité importante (croissance/dépôts des produits de décharge, transport d'espèces en solution), ainsi qu'un caractère électrocatalytique vis-à-vis de l'ORR et l'OER s'y déroulant (gain énergétique).²⁻⁷ Un des matériaux pouvant répondre à la plupart de ces caractéristiques sont les matériaux à base de carbone.

L'utilisation des matériaux carbonés pour l'énergie a connu un essor considérable dans les années 2000, à cause de leur bonne propriété de conduction électronique, leur bas coût de production, leur abondance sur terre, mais surtout ils sont faciles à mettre en forme.^{3,8-10} De plus, ils présentent l'avantage pour les systèmes lithium-air d'offrir de grandes capacités gravimétriques dues à leur faible masse volumique, mais également de grandes surfaces développées. D'après la littérature, ces matériaux peuvent servir de support conducteur pour d'autres matériaux catalytiques, formant ainsi une électrode de matériaux hybrides, mais également faire office de matériaux pour l'ORR.^{2,4,8-14}

Les matériaux carbonés existent sous différentes formes allotropiques, dont les dimensions sont présentées figure 1, allant du matériau 0D, comme les fullerènes ou les nanoparticules de carbone (Super P®, Ketjenblack®, Vulcan XC72, ...), à un matériau 3D (sphère creuses de carbone, nanocubes, ...), en passant par les matériaux 1D (nanotubes et fibres de carbone) et les matériaux 2D (graphène, ...).

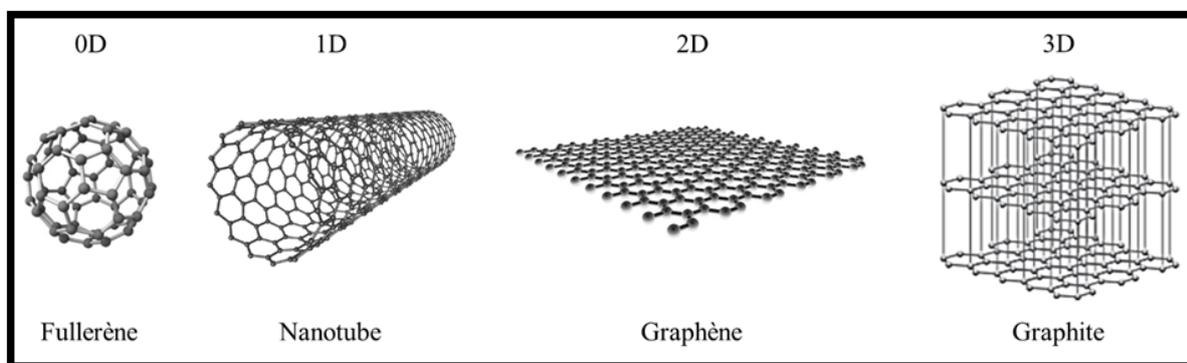


Figure 1 : Les différentes formes allotropiques du carbone.

Ainsi, à l'aide d'une méthode dite « bottom-up », des électrodes peuvent être formées par un arrangement en trois dimensions de ces briques de base, à l'image du graphite et de ses plans de graphènes superposés.¹⁵ Pour la formulation des électrodes, des liants tels que le PVdF ou le PTFE peuvent être ajoutés. Grâce à ce type de méthode, la surface spécifique des électrodes peut être contrôlée par celle de la ou des briques de base utilisées.¹⁶ En revanche, il est plus difficile de prédire la structure et le volume de la porosité de celles-ci.¹⁷ Une autre méthode est également employée afin de produire des électrodes carbonées en 3D : la méthode « top-down ». Elle permet de former des électrodes poreuses, telles que des carbones mésoporeux ou des nanotoiles de carbone. Ce type de technique est plus adaptée à l'obtention d'une porosité contrôlée, au détriment de la surface spécifique.^{2,18}

Matériaux	Electrolyte	Capacité max (mA.h.g ⁻¹)	E (V) décharge/charge	Nombre de cycles	Rendement coulombique
Super P ¹⁹	1 M LiTFSI / TEGDME	2 923 (200 mA.g ⁻¹)	2,6 / 4,5	6 (1000 mA.h.g ⁻¹)	100 %
Ketjenblack ²⁰	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	5 000 (50 μA.cm ⁻²)	2,7 / 3,8	19 (500 μA.h.cm ⁻²)	100 %
Vulcan XC ²¹	1 M LiClO ₄ / PC	1 645 (50 mA.g ⁻¹)	2,6 / 4,3	5 (2000 mA.h.g ⁻¹)	100 %
CNTs ²²	0,1 M LiClO ₄ / NMP	8300 (0,1 mA.cm ⁻²)	2,75 / 3,7	10 (3000 mA.h.g ⁻¹)	98 %
MWCNTs ²³	1 M LiTFSI / Tri-glyme	34 600 (500 mA.g ⁻¹)	2,6 / 4,3	50 (1000 mA.h.g ⁻¹)	100 %
Graphène ²¹	1 M LiClO ₄ / PC	2 332 (50 mA.g ⁻¹)	2,8 / 4,0	5 (2500 mA.h.g ⁻¹)	100 %
Oxyde de graphène ²⁰	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	4 500 (50 μA.cm ⁻²)	2,7 / 4,0	9 (500 μA.h.cm ⁻²)	90 %
Graphène aéro-gel (GA) ¹⁹	1 M LiTFSI / TEGDME	7 230 (200 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,4	32 (1000 mA.h.g ⁻¹)	100 %

Tableau 1 : Performances de quelques matériaux carbonés utilisés comme électrode positive pour les systèmes Li-Air.

Ainsi, l'utilisation de ces électrodes dont la surface spécifique, la porosité et la structure sont différentes a permis de montrer l'influence de ces paramètres sur les performances des dispositifs, comme le montre le tableau 1.^{6,10,24,25} Cependant, tous ces résultats sont difficilement comparables, puisqu'ils ont été effectués dans des conditions expérimentales différentes, comme le montre les performances des deux électrodes de nanotubes de carbone.

Par ailleurs, ces performances ne dépendent pas que de la structure des électrodes, mais également de la nature chimique des matériaux. Ainsi, afin d'améliorer les propriétés catalytiques des matériaux carbonés vis-à-vis de l'ORR, des défauts peuvent être introduits dans leur structure par l'ajout d'hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou encore le phosphore (dopage, fonctionnalisation, ...).²⁶⁻³¹

Enfin les électrodes de matériaux carbonés sont relativement stables en dessous de 3,5 V, ce qui permet de réoxyder une partie du peroxyde de lithium lors de la charge. Cependant, au-delà de 3,5 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, ils se dégradent en réagissant avec le Li_2O_2 déposé lors de la décharge, formant un autre produit de réaction : les carbonates de lithium.³² La réoxydation de cet autre produit s'effectue quant à elle au-dessus de 4,0 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, et est généralement incomplète. Ainsi, les carbonates s'accumulent à la surface de l'électrode, provoquant une passivation de celle-ci de par son caractère isolant, ce qui mène à une limitation des capacités de décharge et donc à des problèmes de cyclage.³³⁻³⁵

Ce chapitre sera centré sur l'influence de la structure de matériaux d'électrode carbonés 1D sur les propriétés électrochimiques des électrodes positives en décharge et en cyclage dans les batteries lithium-air non-aqueuses. Ces matériaux 1D sont présentés comme une des briques de base les plus prometteuses pour la construction de la structure 3D des électrodes, permettant d'effectuer efficacement les réactions électrochimiques qui vont s'y dérouler, ainsi que le transport d'espèces.^{17,36} De plus, le large choix dans la gamme de taille des matériaux 1D en font des candidats idéaux pour étudier l'impact de leur diamètre sur les propriétés structurales des électrodes. Cette étude débutera par la présentation des différents matériaux 1D et leur synthèse, ainsi que leur mise en forme pour obtenir des GDEs. Une caractérisation approfondie de leur structure sera également effectuée avant de comparer leurs propriétés électrochimiques vis-à-vis de l'ORR, de la décharge et enfin du cyclage.

I – Des électrodes de matériaux carbonés 1D comme électrode positive pour les batteries Lithium-air non-aqueuses

I.1 – Présentation des matériaux carbonés 1D

Les matériaux carbonés de type 1D sont divisés en deux catégories : les fibres et les nanotubes de carbone. Leurs différences sont engendrées par leur méthode de fabrication. Les fibres de carbone sont produites par carbonisation d'un précurseur polymère préalablement filé, permettant d'obtenir un matériau purement carboné et plein.³⁷⁻³⁹ Tandis que les nanotubes sont obtenus par vaporisation d'un précurseur carboné (ablation laser, évaporation cathodique par arc), ou plus généralement par CVD (pour « Chemical Vapor Deposition »), permettant d'obtenir un matériau s'apparentant à un enroulement de feuillets de graphène.⁴⁰⁻⁴² Tous deux sont représentés comme des cylindres et sont connus pour leur légèreté (densité comprise entre 1,7 et 2 g.cm⁻³) et leur bonne résistance mécanique. Ils présentent également deux des critères importants pour être utilisés dans les batteries Li-air, à savoir des propriétés de conduction électronique élevées ainsi qu'une activité catalytique vis-à-vis de l'ORR.⁴³

Après avoir été mis en forme, la structure des électrodes 3D résultantes a la particularité d'avoir une porosité complètement ouverte et celle-ci occupe un volume important de l'électrode. Ces propriétés

de porosité sont importantes pour les électrodes positives des systèmes lithium-air, puisque c'est dans cette porosité que les espèces comme le dioxygène et les ions Li^+ vont se déplacer.⁴³ De plus, les réactions électrochimiques et chimiques vont s'y dérouler, à l'interface avec le matériau. L'électrode 3D quant à elle, est représentée géométriquement comme un enchevêtrement de cylindres. Sa surface spécifique théorique développée est par conséquent inversement proportionnelle au rayon des cylindres la composant (cf I.3.2) et peut alors devenir importante lorsque le diamètre des cylindres descend à l'échelle nanométrique (Figure 2).^{16,44}

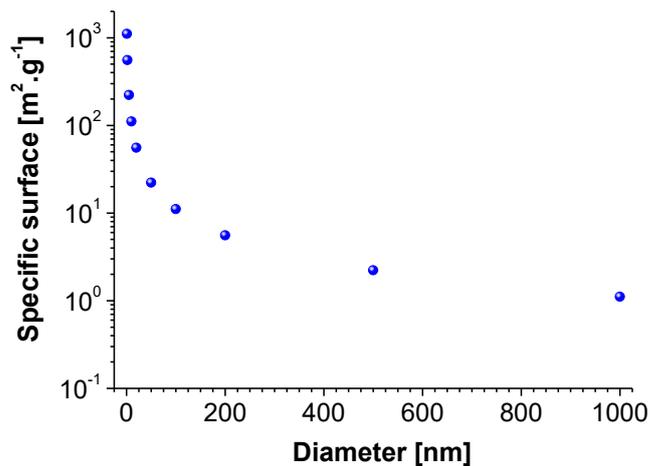


Figure 2 : Graphique de la surface théorique développée par une GDE de matériau 1D en fonction du diamètre de celui-ci, pour une densité massique de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

Dans le but d'étudier la décharge ainsi que la cyclabilité des matériaux et d'identifier les problèmes au niveau de l'électrode, différentes électrodes à base des fibres de carbone ou des nanotubes de carbone multi-parois ont été étudiées. La gamme de diamètre des matériaux 1D qui a été utilisée varie de $d = 10 \mu\text{m}$ pour le matériau de référence donné par le collège de France (GDL-CdF), à $d = 10 \text{ nm}$ via l'utilisation de nanotubes de carbone multi-parois. Deux tailles de nanotubes multi-parois seront étudiées, dont le diamètre moyen mesuré par MEB équivaut à 10 nm pour les petits nanotubes (MWCNTs pour « Multiwall Carbon NanoTubes ») et à 165 nm pour les plus gros nanotubes (GMWCNTs pour « Gros MWCNTs »). Ces derniers pourront être comparés avec des fibres de carbone (NanoFibers) d'un diamètre proche, et qui a été mesuré à 160 nm . Les images MEB correspondantes pour ces matériaux sont présentées à la suite.

Les matériaux carbonés dopés ou fonctionnalisés par de l'azote ont montré leur efficacité vis-à-vis de l'ORR. Aussi, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, les matériaux commerciaux seront fonctionnalisés par un précurseur azoté, d'après la méthode mise en place au laboratoire (cf I.2.1). En ce qui concerne les fibres, les partenaires du projet Pr Laberty-Robert Christel et Dr Ben Osman Manel, ont préparé des fibres de carbone dopées à l'azote (N-CarbonFibers) dans une gamme de taille devant correspondre aux commerciales (NanoFibers), par électrospinning (cf I.2.2).

I.2 – Synthèse et mise en forme des matériaux carbonés

I.2.1 – Fonctionnalisation des nanotubes de carbone par un précurseur azoté

La fonctionnalisation à l'azote des nanotubes de carbone s'inspire d'une méthode développée par le laboratoire et publiée en 2012.⁴⁵ C'est une méthode simple et rapide se déroulant en 2 étapes : une première étape de mélange du précurseur azoté avec les nanotubes de carbone, suivie d'une étape de pyrolyse à 700°C. Le précurseur utilisé ici pour la fonctionnalisation à l'azote des différents nanotubes est le benzotriazole (BTA).

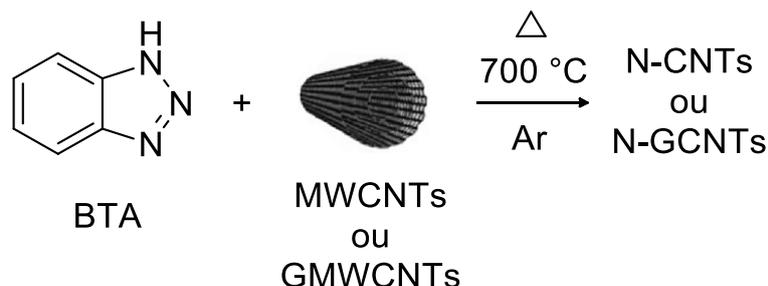


Figure 3 : Structure chimique du benzotriazole (BTA) et schéma de la réaction de fonctionnalisation des nanotubes par le précurseur azoté.

Les produits obtenus à partir des MWCNTs et des GMWCNTs sont d'abord observés par microscopie électronique à balayage (MEB), et comparés aux nanotubes commerciaux, à commencer par les MWCNTs et les N-CNTs dont les images sont présentées sur la figure 4.

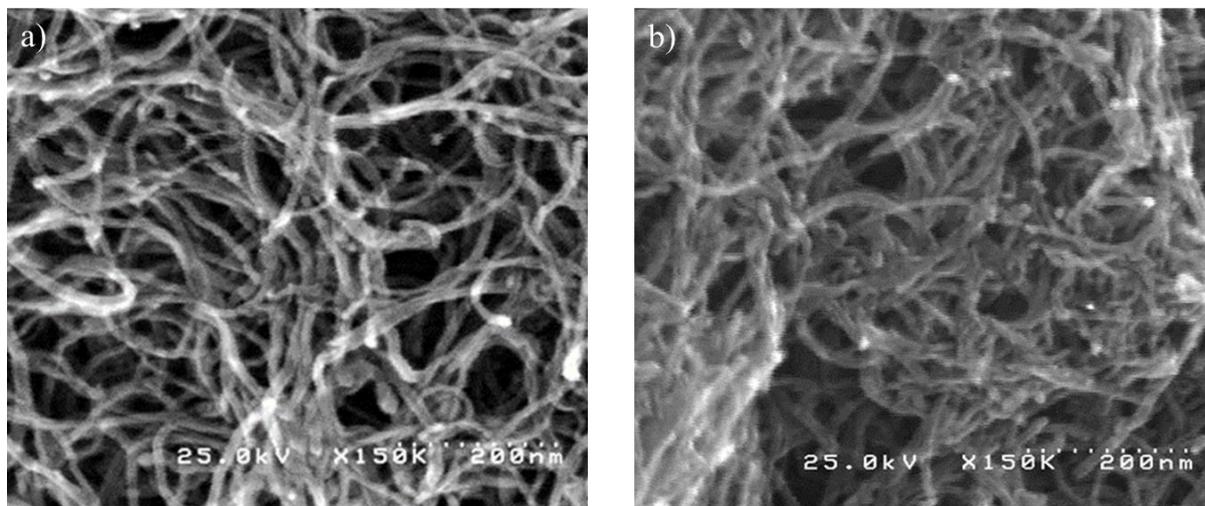


Figure 4 : Images MEB : a) des MWCNTs ; b) des N-CNTs.

Les images MEB des nanotubes de carbone présentent sur les figures 4.a et 4.b, ne montrent pas une grande différence entre les MWCNTs et les N-CNTs. Les deux types de nanotubes mesurent un diamètre uniforme de 10 nm de diamètre, ils sont disposés de façon aléatoire les uns par rapport aux autres, comme pour un plat de spaghettis.

Leurs compositions chimiques sont ensuite déterminées par XPS dont les spectres sont présentés sur la figure 5. Le spectre haute résolution (HR) de la bande N_{1s} est également présent sur la figure 5.b pour les N-CNTs.

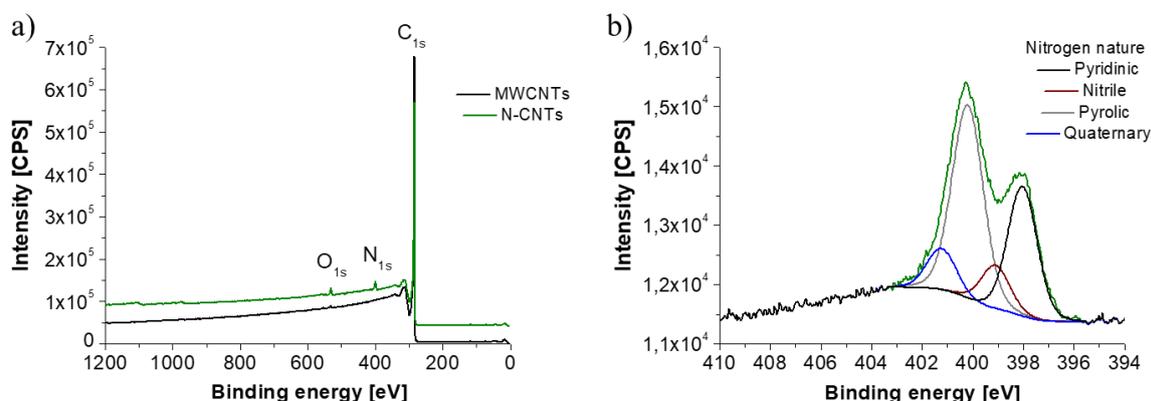


Figure 5 : a) Spectres XPS généraux des MWCNTs avant et après fonctionnalisation par le précurseur azoté ; b) Spectre XPS haute résolution de la bande N_{1s} de l'azote des N-CNTs.

La figure 5.a présente la superposition des spectres XPS généraux des MWCNTs et des N-CNTs. D'après ces analyses, les MWCNTs commerciaux ont une composition en carbone d'une grande pureté, puisqu'aucun autre élément n'a été révélé. Il est à noter également l'absence d'atomes métalliques qui proviennent de la synthèse de ce type de matériau. Pour le N-CNTs, le spectre de la figure 4.a permet de mettre en évidence l'apparition de la bande N_{1s} de l'élément azote à hauteur de 3 % après fonctionnalisation. De plus, il est observé une légère augmentation de la bande O_{1s} de l'oxygène, atteignant 1,5 %. Sur la figure 5.b, le spectre HR de la bande N_{1s} permet de montrer qu'après découplage du signal obtenu, il existe 4 types de groupements azotés différents dans ce matériau, dans des proportions non-équivalentes. De plus basse à plus haute énergie, il y a les azotes pyridiniques, nitriles, pyrroliques et quaternaires. Et cette figure 5.b montre que la majorité des groupements azotés sont plutôt de types pyridiniques et pyrroliques. En effet, avec l'étape de traitement thermique, du diazote est généré par la molécule de précurseur, créant un bi-radical hautement réactif ne contenant plus qu'un azote, qui va venir réagir sur les nanotubes.⁴⁵

Ensuite, les images MEB des GMWCNTs et des N-GCNTS sont présentées sur la figure 6. Comme pour les autres nanotubes, leurs diamètres moyens ne varient pas (~ 165 nm) après fonctionnalisation et leur disposition est aléatoire. Cependant, ces gros tubes semblent plus rigides que les nanotubes de 10 nm puisque peu d'entre eux présentent une courbure. Par ailleurs, ces deux images révèlent aussi la présence de défauts morphologique sur les nanotubes.

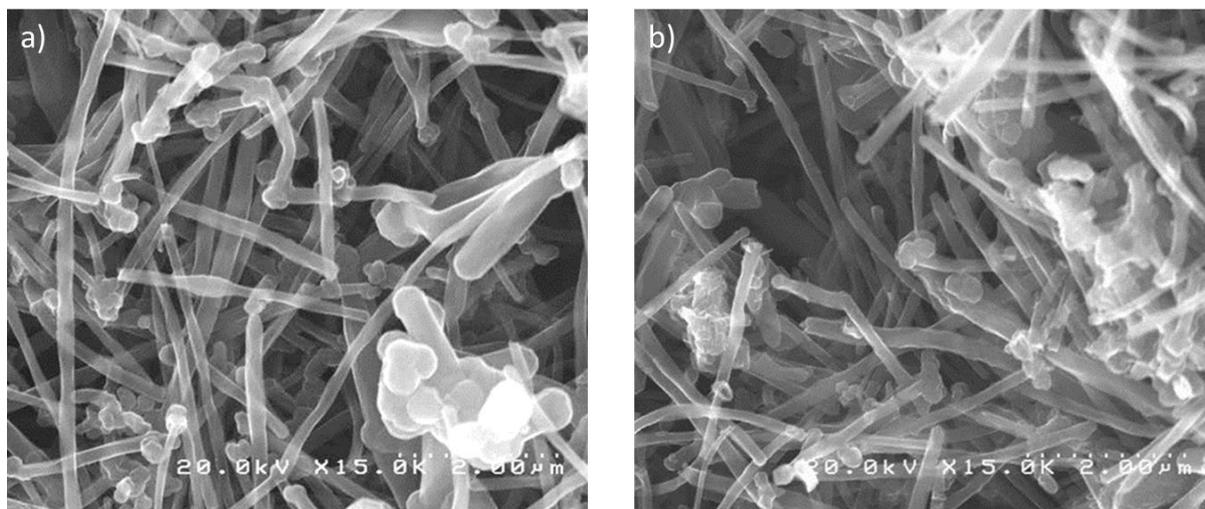


Figure 6 : Images MEB a) des GMWCNTs ; b) des N-GCNTs.

Les compositions chimiques des GMWCNTs et des N-GCNTs sont ensuite étudiées par XPS et comparées sur la figure 7, accompagnées du spectre HR de la bande N_{1s} pour les N-GCNTs.

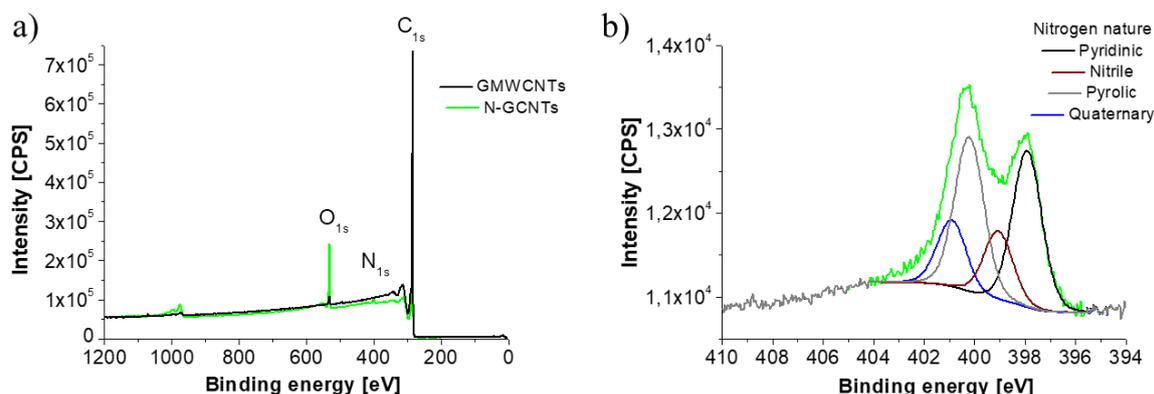


Figure 7 : a) Spectres XPS généraux des GMWCNTs avant et après fonctionnalisation par le précurseur azoté ; b) Spectre XPS haute résolution de la bande N_{1s} de l'azote des N-GCNTs.

L'analyse des spectres XPS présents sur la figure 7.a permet de montrer que les GMWCNTs ont un niveau de pureté inférieur aux MWCNTs. En effet, il est détecté une quantité d'oxygène d'environ 1,3 % et même quelques traces de sodium à haute énergie (< 0.2 %). La superposition des spectres des GMWCNTs et des N-GCNTs montrent l'influence de la fonctionnalisation, avec la présence de la bande N_{1s} de l'azote, ici à hauteur de 2,5 %. De plus, il est observé une augmentation du signal de la bande O_{1s} de l'oxygène jusqu'à 9,5 % mais aussi la disparition du signal lié au sodium. Le spectre haute résolution de la bande N_{1s} de l'azote présente sur la figure 7.b montre que la majorité des groupements azotés sont également de nature pyridiniques et pyrroliques.

Une analyse RAMAN a été effectuée sur ces différents matériaux afin de déterminer l'influence de la fonctionnalisation au BTA sur la graphitisation et les défauts de ces matériaux carbonés. Elles sont présentées sur la figure 8.

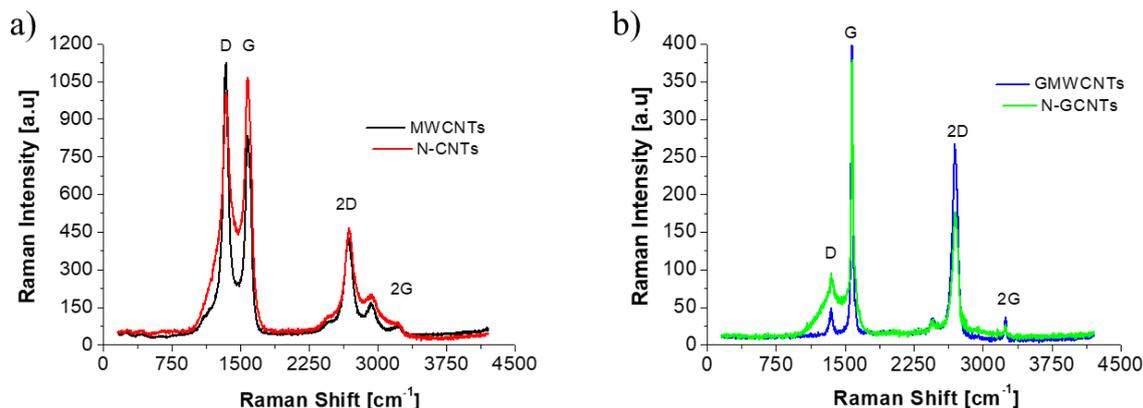


Figure 8 : Spectres RAMAN avant et après fonctionnalisation à l'azote des nanotubes : a) MWCNTs et N-CNTs ; b) GMWCNTs et N-GCNTs.

Sur les figures 8.a et 8.b, les spectres RAMAN permettent de montrer cette évolution lorsque l'on analyse la bande D, aux alentours de 1300 cm^{-1} , et la bande G, vers 1600 cm^{-1} , issues des différents matériaux. Pour les MWCNTs, les bandes D et G présentent des intensités du même ordre de grandeur. La bande D associée au désordre et aux défauts est remarquablement intense avant fonctionnalisation, montrant que les MWCNTs présentent de nombreux défauts. Celle-ci diminue et s'étale légèrement après fonctionnalisation tandis que la bande G associée à la graphitisation, et donc à l'ordre (en opposition au désordre), augmente en intensité. Ce qui donne un rapport I_D/I_G qui diminue avec la fonctionnalisation, passant de 1,341 à 0,942, et donc un accroissement de la graphitisation par rapport aux défauts, c'est-à-dire une augmentation du caractère sp^2 du matériau. Quant à l'élargissement de la bande D, il se peut que ce soit un signe de la fonctionnalisation du nanotube. En effet, d'après la littérature, il peut être causé par l'apparition de bandes satellites à droite (D_r) et à gauche (D_l) de la bande de défaut.⁴⁶

Pour les GMWCNTs, les bandes D et G ont des intensités bien différentes avec une faible bande D et une intense bande G. Ces nanotubes multi-parois ayant un diamètre au moins dix fois supérieur au MWCNTs, la variation observée pré-fonctionnalisation entre les deux types de nanotubes peut s'expliquer par un taux de graphitisation important à l'intérieur du nanotube, et donc un rapport I_D/I_G plus faible dans le cas des GMWCNTs (1,341 vs 0,125). Après fonctionnalisation, la bande D des GMWCNTs augmente et s'étale tandis que la bande G diminue. Le rapport I_D/I_G augmente cette fois-ci, passant de 0,125 à 0,252. On aurait donc une diminution de la graphitisation au profit des défauts dans le cas des GMWCNTs, ce qui n'est pas illogique avec les résultats XPS et la forte augmentation en oxygène dans le matériau.

La présence de la bande N_{1s} sur les différents spectres XPS des nanotubes de carbone fonctionnalisés montre bien que la fonctionnalisation des deux types de nanotubes est donc un succès par cette méthode. Cependant, les spectres RAMAN montrent que cette fonctionnalisation a des conséquences différentes sur les propriétés de structure chimique des deux types de nanotubes. Dans le cas des MWCNTs, il est observé une augmentation de la graphitisation alors que pour les GMWCNTs, une augmentation des défauts.

I.2.2 – Dépôt des matériaux sur membrane

Afin de former des électrodes à diffusion de gaz (GDE) pouvant être utilisées dans la demi-pile, une étape de mise en forme des matériaux est nécessaire. L'objectif est de se passer de liant à l'intérieur de l'électrode, puisqu'ils peuvent réagir en présence des superoxydes O_2^- formés lors de la décharge (PTFE, PVdF).³⁴ De plus, cela permet à l'électrode résultante d'avoir un volume poreux conséquent, qui n'est pas occupé par un liant. Sachant que l'électrode-air contient une membrane protectrice en PTFE empêchant l'électrolyte de traverser complètement la GDE, celle-ci peut également être utilisée afin de servir de support pour les matériaux. Ainsi, une méthode de dépôt simple et rapide a été utilisée : la filtration sous vide sur membrane.

Les 4 types de nanotubes (MWCNTs, N-CNTs, GMWCNTs et N-GCNTs) sont mis en forme par filtration. Afin de les déposer sur membrane, la préparation d'une suspension diluée de ces matériaux est nécessaire avant de passer à la filtration. En effet, le fait de diluer ces matériaux permettra de bien les disperser, ce qui entrainera lors de la filtration l'obtention d'un dépôt homogène, créant ainsi une porosité régulière répartie dans tout le matériau d'électrode. Cette suspension est effectuée dans l'éthanol absolu par plusieurs étapes successives de dispersions puis sonications, jusqu'à atteindre une concentration en matériau de 80 mg.L^{-1} .

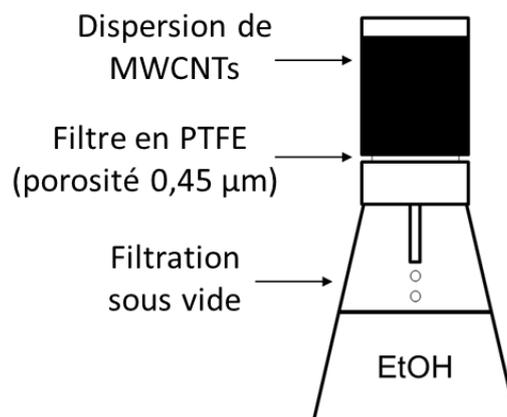


Figure 9 : Schéma du montage de filtration sous vide sur membrane poreuse, permettant la fabrication de GDE à partir des fibrilles de matériaux carbonés.

Lorsque la dispersion de matériau est prête, un volume connu est versé dans le système de filtration assisté par une pompe à vide, comme présenté sur la figure 9 ci-dessus. Ce volume pouvant varier, il

est possible de déposer une quantité contrôlée de matériaux et ainsi obtenir le chargement souhaité (de 0,5 à 8 mg.cm⁻²).

Sur tous les types de matériaux déposés, deux d'entre eux ont la capacité d'être décollée de la membrane en PTFE. En effet, il est possible d'obtenir des GDEs souples et autosupportées avec des MWCNTs et/ou des NanoFibers à partir d'un chargement de 2 mg.cm⁻². Cependant, seule la GDE de MWCNTs est assez robuste pour ne pas être altérée par cette opération. Elle présente alors l'avantage de pouvoir être manipulée, ce qui permettra d'imager par MEB la tranche de ces GDEs sans les couper et les écraser.

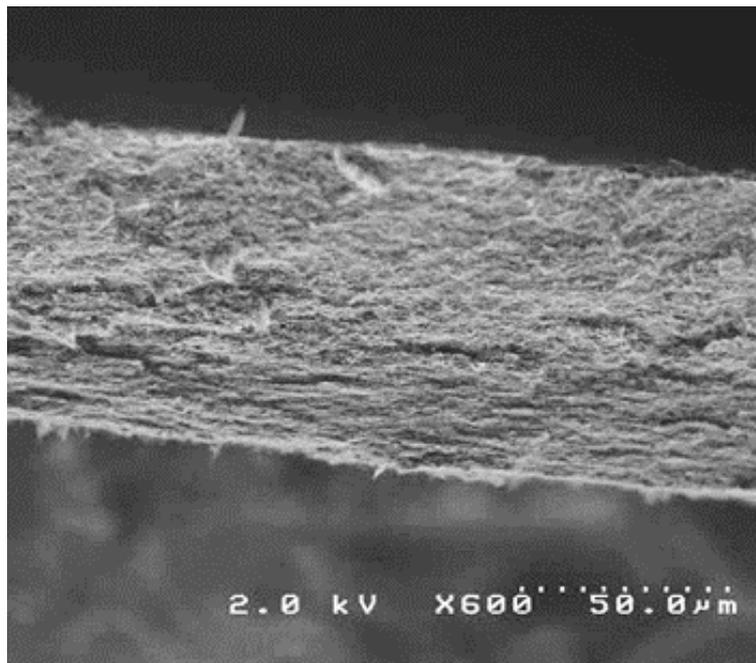


Figure 10 : Image MEB de la tranche d'une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm⁻².

La figure 10 montre une image MEB de la tranche d'une GDE autosupportée de MWCNTs. Celle-ci est homogène et il n'y a pas l'air d'avoir d'agglomérats, ce qui confirme la bonne dispersion des nano-objets lors de l'étape de filtration. A l'aide d'une image de ce type, il est possible de mesurer l'épaisseur, y compris après l'étude électrochimique. Celle-ci mesure 80 μm d'épaisseur pour un chargement de 2 mg.cm⁻². Cette valeur a été également obtenue par une mesure manuelle au « Palmer », et elle rend possible l'estimation du volume poreux de la GDE (cf I.3.3).

1.2.3 – Fabrication des fibres de carbone électrospinnées

L'électrospinning (ou électrofilage en français) est une méthode de fabrication de fibres de matériaux pour électrode poreuse pour les dispositifs de stockage de l'énergie.⁴⁷ Cette méthode consiste à produire des fibres de matériaux polymères sur un substrat conducteur, à partir d'une suspension concentrée de polymère, sous l'application d'une haute tension entre deux électrodes (aiguille de seringue

et substrat). Les propriétés structurales des fibres obtenues dépendent directement des conditions expérimentales du dépôt, c'est-à-dire la vitesse d'injection de la suspension, ses propriétés mécaniques (viscosité) ou encore la tension appliquée entre les deux électrodes. Il en résulte un dépôt par couche successive de fibres polymériques pouvant être autosupporté et dont la structure présente une porosité. Par la suite, un traitement thermique est appliqué sur les fibres de polymère, ce qui permet l'obtention de GDEs conductrices ayant aussi des propriétés catalytiques vis-à-vis de réactions d'intérêts, telle que l'ORR.

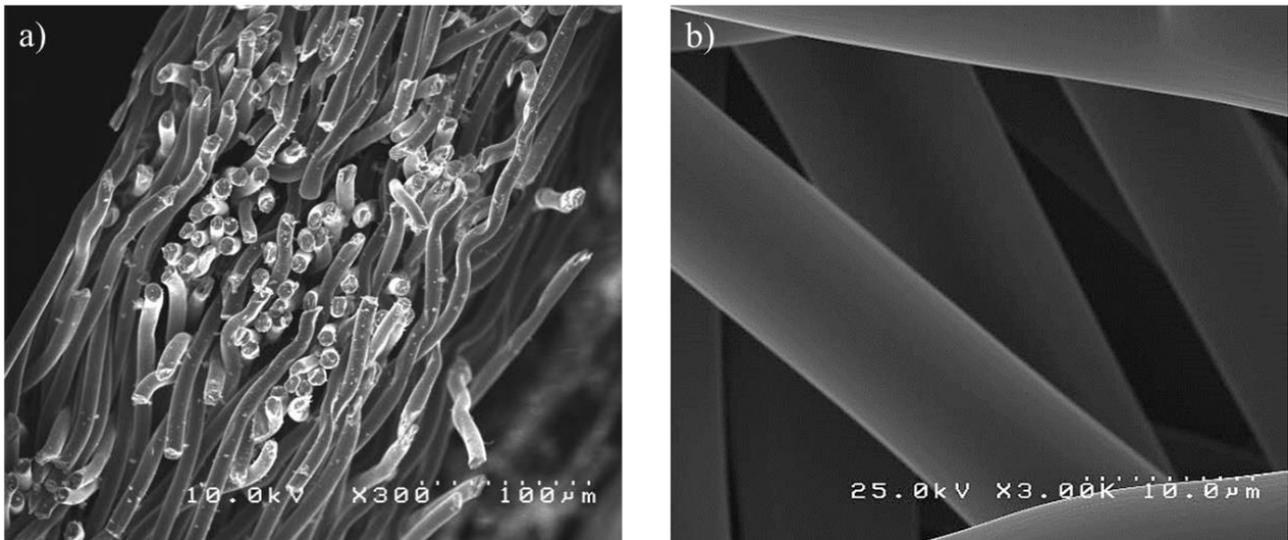


Figure 11 : Images MEB de la GDL de fibres de carbone commerciales (GDL-CdF) : a) en tranche ; b) à fort grossissement.

Cette technique a été utilisée pour synthétiser la GDL-CdF commerciale, dont les fibres mesurent 10 μm de diamètre (figure 11.b). Comme pour la GDE de MWCNTs, son épaisseur a été mesurée par MEB (figure 11.a), et pour un chargement de 10 mg.cm⁻², elle est de 200 μm.

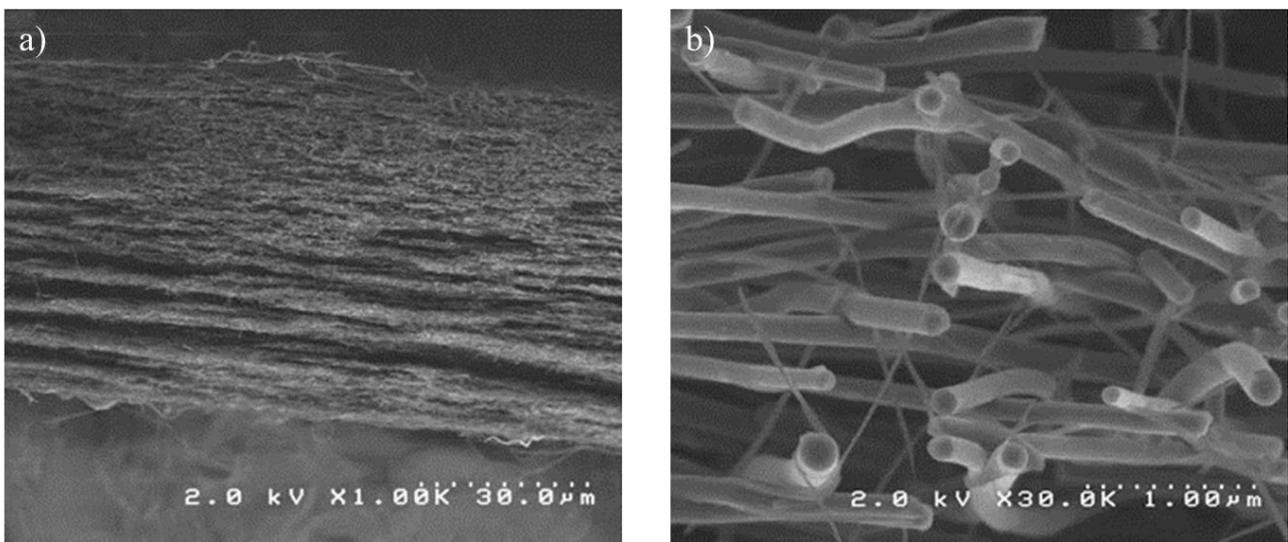


Figure 12 : Images MEB des fibres de carbone électrospinnées (N-CarbonFibers) a) en tranche ; b) à fort grossissement.

Les partenaires du projet (LCMCP – Jussieu / Collège de France), Dr. Ben Osman Manel et Pr. Laberty-Robert Christel ont préparé des fibres de carbone dopées à l'azote (N-CarbonFibers) d'un diamètre variant de 100 à 250 nm, à partir de d'un gel à 10 % wt en polyacrylonitrile (PAN) dans du diméthylformamide (DMF). Une fois déposée sur le substrat métallique, un traitement thermique en 3 étapes au four tubulaire a été appliqué aux échantillons. Sous air, une première étape de séchage a été effectuée à 70 °C, suivie d'une montée et d'un maintien en température à 280 °C permettant la stabilisation du matériau. Enfin une dernière étape dite de carbonisation, ou pyrolyse, est effectuée sous argon à 950 °C sur l'échantillon.⁴⁸ Ces matériaux ont été un des objets d'étude d'une publication dans *Electrochimica acta* sur les capacités des décharges des électrodes positives, effectuée en pile complète (cellule Swagelok).

Les images MEB des N-CarbonFibers électrospinnées (figure 12) montrent également cet empilement en couche par couche caractéristique de la technique de dépôt. De plus, l'image MEB de la figure 12.b effectuée à fort grossissement, permet de mettre en évidence le fait que les fibres sont pleines, que chacune d'elle a un diamètre constant, et que la porosité dans la GDE de ce matériau est importante. Par ailleurs, elle permet de mesurer le diamètre des fibres dont la dispersité varie de 100 à 230 nm.

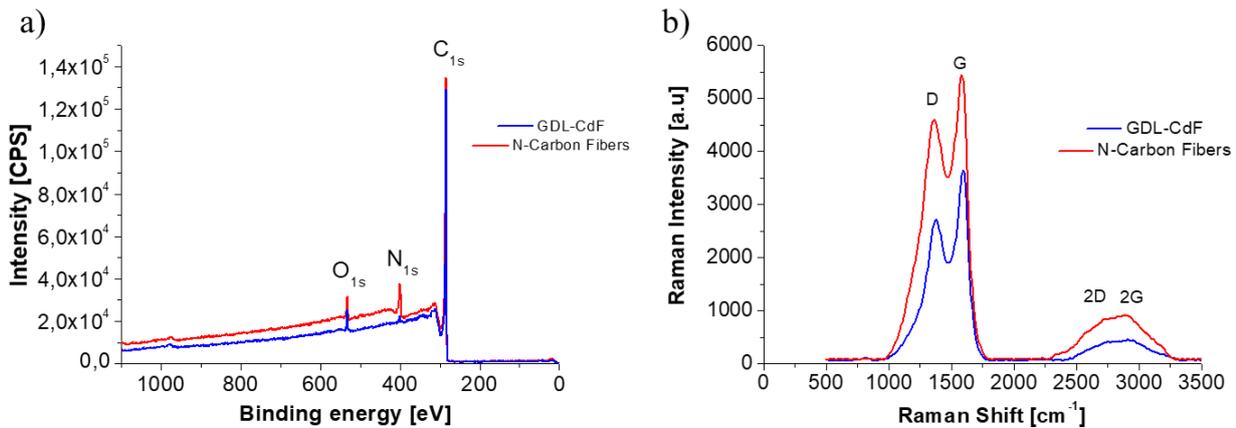


Figure 13 : a) Spectre XPS généraux; b) Spectres RAMAN de la GDL-CdF et des N-CarbonFibers.

Les caractérisations par XPS et par spectroscopie RAMAN de ces fibres de carbone électrospinnées sont respectivement présentées sur les figures 13.a et 13.b. Les spectres XPS généraux de la figure 13.a montrent des similitudes dans la composition des fibres, puisqu'ils présentent tous les deux les bandes N_{1s} de l'azote et O_{1s} de l'oxygène. Les proportions d'oxygène sont équivalentes à hauteur de 3 %, tandis que pour l'azote, elles sont de 1 % pour la GDL-CdF et 9 % pour les N-CarbonFibers. Les spectres RAMAN des fibres de carbone électrospinnées de la figure 13.b sont également comparables, où il est observé des pics assez mal définis en comparaison aux nanotubes, notamment en ce qui concerne les bandes 2D et 2G. De plus, les ratios I_D/I_G sont différents avec des valeurs de 0,846 pour les N-CarbonFibers et 0,744 pour la GDL-CdF. La corrélation des données XPS sur les quantités

d'azote ainsi que des ratios I_D / I_G montrent alors que le recuit des fibres de la GDL-CdF a été fait à plus haute température que pour les N-CarbonFibers, expliquant ainsi la présence d'une quantité d'azote plus faible ainsi que la proportion de graphitisation plus importante.

Ces deux types de fibres électrospinnées ne sont pas les seules fibres de carbone qui seront utilisées lors de cette étude. Des fibres de carbone commerciales, appelées NanoFibers, et dont les dimensions correspondent au N-CarbonFibers et au GMWCNTs, ont été mises en forme par filtration sous vide. Les images MEB correspondantes sont présentées sur la figure 14.

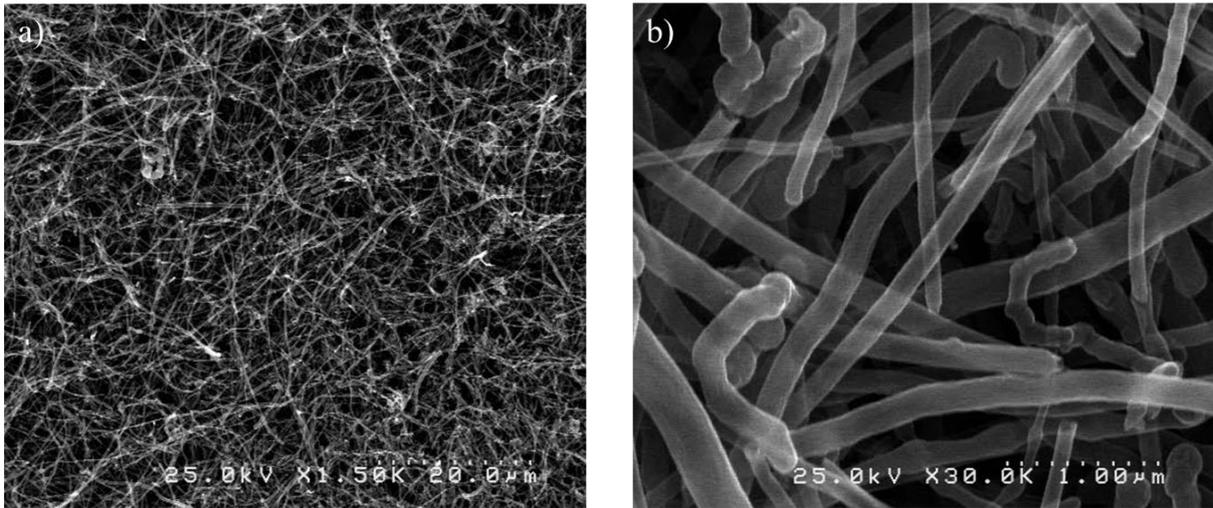


Figure 14 : Images MEB des NanoFibers déposées par filtration : a) à faible grossissement ; b) à fort grossissement.

Il est observé sur la figure 14, comme pour les nanotubes, un arrangement aléatoire des fibres, ainsi que la présence d'espace vide entre eux, indiquant le caractère poreux de la GDE formée. La figure 14.b permet la mesure du diamètre de ces fibres, dont la dispersité en taille est importante. Elle est principalement comprise entre 110 et 210 nm de diamètre.

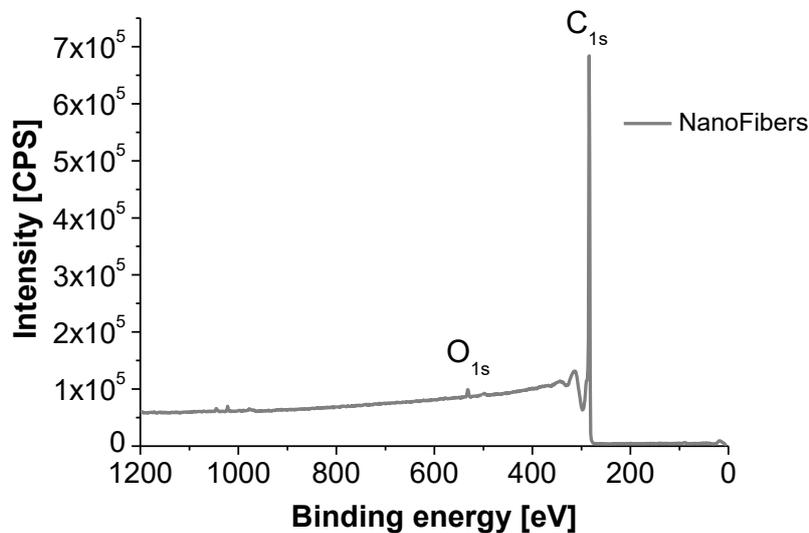


Figure 15 : Spectre XPS général de la GDE de NanoFibers.

Ces derniers matériaux ont été analysés par XPS afin d'en déterminer la composition chimique. Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure 15.

Sur le spectre XPS cette figure 15 est observé la présence de la bande C_{1s} du carbone avec une forte intensité, ainsi que la bande O_{1s} de l'oxygène de faible intensité. Les quantités d'atomes de carbone et d'oxygène mesurées sont respectivement de l'ordre de 99,2 % et de 0,75 %, montrant une bonne pureté de ce matériau carboné, comparable à celle des MWCNTs.

Dans cette partie, la synthèse et la caractérisation de 5 types de matériaux, tous constitués de matériaux carbonés 1D, ainsi que leur pendant fonctionnalisé par un précurseur azoté pour les nanotubes, ont été présentées. La mise en forme de ces matériaux par filtration sous vide afin de former des électrodes à diffusion de gaz (GDEs) a également été introduite. Les caractéristiques géométriques de chacun des éléments constitutifs des GDEs sont présentées dans le tableau 2, et la figure 16 présente ces matériaux sur une échelle de diamètre.

Matériaux	GDL-CdF	NanoFibers	N-Carbon Fibers	GMWCNTs (et N-GCNTs)	MWCNTs (et N-CNTs)
Diamètre moyen	10 000 nm	160 nm	185 nm	165 nm	10 nm
Ecartype	1000	45	50	35	1
Longueur	/	20 - 200 μm	/	5 - 9 μm	1,5 μm

Tableau 2 : Diamètres moyens et écartypes des fibrilles de matériaux, étudiés par MEB, et leur longueur donnée par les fournisseurs

Dans un premier temps, les nanotubes fonctionnalisés ont montré que la structure physique n'a pas été altérée par l'étape de fonctionnalisation. Ils ont donc une forme comparable aux matériaux commerciaux. En revanche, l'ajout d'un composé azoté, le BTA, a changé leur composition chimique, comme le montre les analyses XPS, avec des groupements azotés majoritairement de type pyridiniques et pyrroliques. Les analyses par spectroscopie RAMAN ont également mis en évidence un changement du ratio I_D / I_G (défauts / graphitisation) montrant un changement de la structure externe des nanotubes induite par la fonctionnalisation.

Dans un second temps, les fibres de carbone électrospinnées par le partenaire du projet ont été comparées à des fibres commerciales. Leurs analyses XPS ont révélé des différences de composition chimique notamment en termes de pourcentage d'atome d'azote, ce qui montre que ces matériaux ont été pyrolysés à des températures différentes. La structure physique de ces matériaux est d'ailleurs comparable, avec des formes de cylindres presque parfaits, contrairement à ce qui a été observée pour les GMWCNTs.

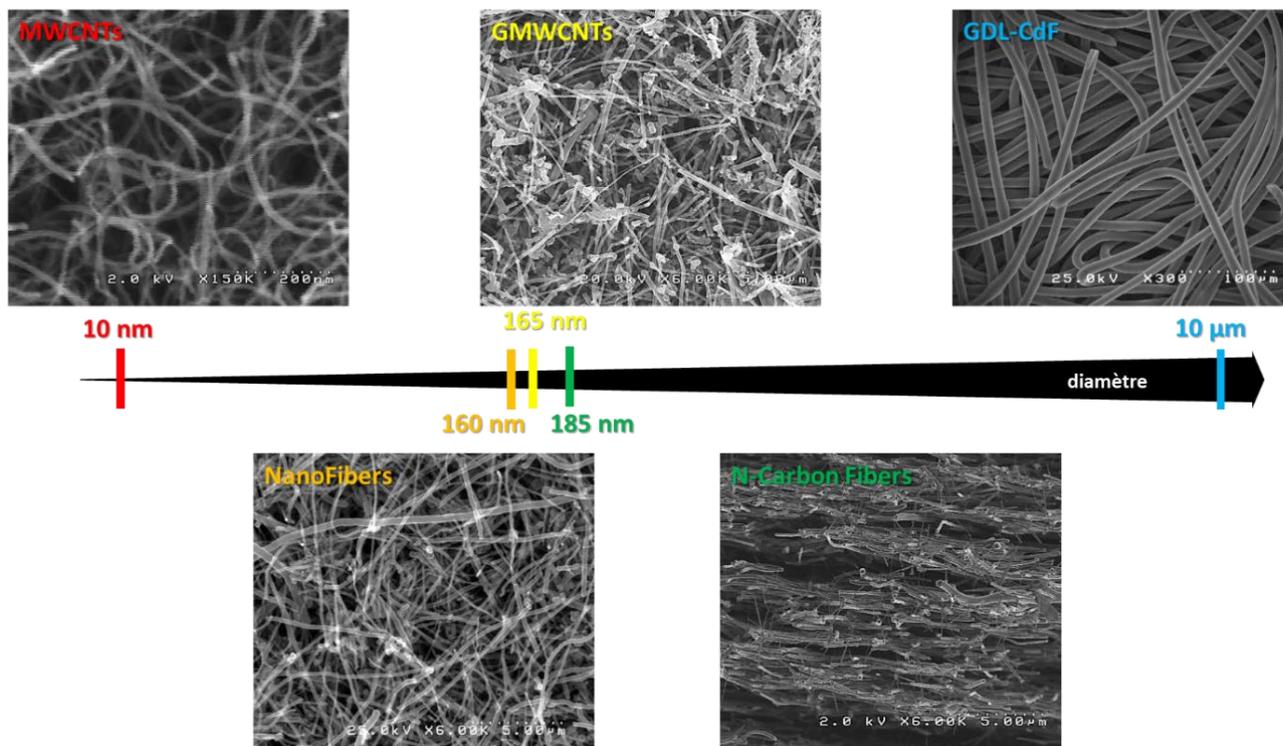


Figure 16 : Echelles du diamètre des différentes fibrilles de matériaux avec les images MEB correspondantes.

I.3 – Caractérisations physiques des propriétés des GDEs de matériaux

Les propriétés physiques résultantes de ces GDEs peuvent avoir une importance cruciale sur les performances de ces électrodes. Certaines d'entre elles sont des grandeurs mesurables, comme la conductivité des GDEs, ou la surface spécifique d'un matériau poreux, et d'autres sont bien plus complexes à quantifier, telles que la tortuosité de la porosité et la géométrie des électrodes. En effet, les matériaux 1D sont arrangés de façon aléatoire dans les GDEs et ne sont pas exactement tous de la même taille ni de la même longueur, ce qui ne permet pas de les modéliser précisément, comme pourrait l'être une simple électrode plane.

I.3.1 – Résistance électrique

Chacun des matériaux qui sera étudié par électrochimie, a été soumis à des tests électriques afin d'obtenir des informations sur leur conductivité, un fois l'électrode 3D formée. Pour cela, une mesure de résistance par sonde 4 pointes a été effectuée sur la surface de chaque GDE. Cette technique permet d'obtenir une grandeur électrique d'intérêt : la résistance carrée R_{\square} (*Annexe C.3.4*). Grâce à cette grandeur et par l'intermédiaire de l'épaisseur de l'électrode, il est possible de déterminer leur résistivité, mais également de prévoir la chute de potentiel associée à cette résistance. Les résultats obtenus pour la mesure de ce paramètre pour les différents matériaux sont répertoriés dans le tableau 3.

Matériaux	GDL-CdF	NanoFibers	N-CarbonFibers (électrospinning)	GMWCNTs (N-Azotés)	MWCNTs (N-Azotés)
Résistance carrée R_{\square} (Ω)	2 - 5	9 - 11	500 - 1500	50 - 150 (N-1500 - 4000)	5 - 10 (N-500 - 1000)
Epaisseur de la GDE Φ (μm)	200	120	150	80 (N-60)	80 (N-60)
Résistivité ρ_m ($\Omega\cdot\text{cm}$)	0,04 - 0,1	0,1 - 0,13	7,5 - 22,5	0,4 - 1,2 (N-9 - 24)	0,04 - 0,08 (N-3 - 6)

Tableau 3 : Mesure de la résistance carrée R_{\square} et calcul de la résistivité pour les différentes GDE de matériaux.

Ce tableau révèle tout d'abord que les résistivités les plus faibles sont comprises entre 0,04 et 0,13 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour les GDEs de MWCNTs, de NanoFibers et pour la GDL-CdF. La GDE de GMWCNTs conduit moins bien le courant, puisque sa résistivité y est supérieure de presque un ordre de grandeur, ce qui paraît étonnant à la vue de son taux de graphitisation élevé ($I_D/I_G = 0,125$). Un autre élément pourrait permettre d'expliquer cette observation : la résistance de contact entre brique élémentaire 1D. En effet, le nombre de contact entre ces éléments 1D augmente avec la diminution du diamètre des matériaux, ce qui peut expliquer pourquoi la GDL-CdF a la résistance électrique la plus faible. Cependant, la GDE de MWCNTs ayant le diamètre de matériaux 1D le plus faible présente une résistivité inférieure à celle la GDE de GMWCNTs. Les MWCNTs étant plus flexibles que les GMWCNTs, cela peut induire des contacts plus nombreux entre eux et de meilleures qualités, qui pourraient compenser l'augmentation de la résistance de contact par leur nombre.

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus avec et sans azote pour les deux GDEs de nanotubes, montre une augmentation des valeurs de résistance carrée et de résistivité de deux ordres de grandeurs après cette étape de fonctionnalisation. Les propriétés de conduction des GDEs de nanotubes ont donc été altérées par l'étape de fonctionnalisation. Cette remarque est en accord avec l'analyse du spectre RAMAN de la figure 8.b pour les GMWCNTs, avec une augmentation des défauts par rapport à la graphitisation, mais plutôt en contradiction avec le spectre RAMAN de la figure 8.a des MWCNTs. La présence d'azote autour des nanotubes pourrait changer les interactions inter-nanotubes, ce qui modifierait la qualité des contacts entre les éléments 1D et donc leur résistance de contact et ainsi augmenter leur résistance électrique.

Concernant les fibres de carbone électrospinnées (N-CarbonFibers), la gamme de valeurs obtenue est du même ordre de grandeur que pour les GDEs de nanotubes azotés. Plus que l'étape de fonctionnalisation, c'est donc la présence d'azote en quantité non-négligeable ($> 2\%$) dans les matériaux qui a l'air d'être responsable de la baisse des propriétés de conduction des GDEs de matériaux par rapport

à celles purement carbonées. Le transport des électrons à travers les électrodes sera donc plus favorable en utilisant des GDEs de MWCNTs, de NanoFibers et la GDL-CdF.

En revanche, à la vue des valeurs de résistivité et de résistance carrée des différentes GDEs de matériaux, une faible chute de potentiel de moins de 1 mV sera associée à ces électrodes pour une densité de courant de $|800| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

I.3.2 – Surface spécifiques des matériaux des GDEs

La surface spécifique de matériaux $S_{spé}$ est une grandeur physique caractérisant la surface exposée d'un matériau poreux. Elle peut être assimilée à la surface BET S_{BET} (pour « Brunauer, Emmett and Teller) qui est mesurée expérimentalement à l'aide d'un isotherme d'adsorption/désorption d'un condensat gazeux sur le matériau à étudier. Cependant, cette technique ne peut être utilisée que dans des conditions de température et de pression très basses et avec une quantité de matériau dont la surface à mesurer est comprise entre 5 et 20 m², d'après les spécificités de l'équipement utilisé (*Annexe C.3.5*).

Par conséquent, la surface BET d'un matériau comme la GDL-CdF n'a aucune chance de pouvoir être mesurée par un isotherme d'adsorption-désorption. De ce fait, il a été nécessaire de construire un modèle permettant de déterminer ces surfaces spécifiques, partant du postulat que les matériaux 1D composant les GDEs ont une géométrie cylindrique parfaite, et que les bords de ces cylindres sont fermés. Grâce à cette hypothèse (cf *Annexe D.1*), il est possible d'obtenir une équation reliant la surface spécifique $S_{spé}$ à différentes grandeurs connues des matériaux étudiés que sont la densité relative ρ_{carbon} du matériau et le rayon moyen r des matériaux 1D, obtenu à partir des images MEB. Les gammes de valeurs de ρ_{carbon} sont issues des données du fournisseur des différents matériaux. À la vue de ces gammes, elle a été extrapolée pour les N-CarbonFibers, puisqu'elle n'a pas été mesurée.

$$S_{spé} = \frac{2}{r\rho_{carbon}}$$

A partir de ce modèle, une surface spécifique de $0,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ est obtenue pour la GDL-CdF, confirmant qu'il ne sera pas possible de la mesurer par un isotherme d'adsorption-désorption. En revanche, elle est d'environ $13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour les NanoFibers, les N-Carbon Fibers et les GMWCNTs et de presque $250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour les MWCNTs.

Par valider ce modèle, une comparaison des calculs de surface spécifique obtenus, avec celui d'un isotherme d'adsorption-désorption est nécessaire. Les NanoFibers, les GMWCNTs et les MWCNTs, matériaux dont la surface est suffisante pour l'analyse ont été choisis. Leurs isothermes d'adsorption-désorption sont présentés sur la figure 17.

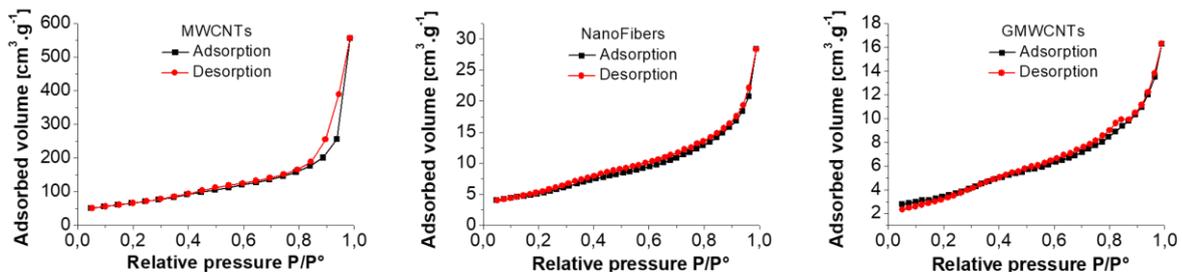


Figure 17 : Isotherme d'adsorption-désorption sous N₂ des MWCNTs, des NanoFibers et des GMWCNTs

Les résultats obtenus à partir des isothermes de la figure 17 sont présentés dans le tableau 4, dans lequel sont également présentes les valeurs qui ont été obtenues par le calcul.

Ce tableau montre qu'il existe une forte corrélation entre les valeurs qui ont été obtenues par le calcul et les valeurs qui ont été mesurées à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption pour les NanoFibers et les différents nanotubes (MWCNTs et GMWCNTs). Ce sont bien les matériaux 1D les plus petits qui ont les surfaces BET les plus importantes, et la comparaison entre les NanoFibers et les GMWCNTs est possible puisqu'ils ont des surfaces spécifiques du même ordre de grandeur.

Matériaux	r (nm)	ρ_{carbon} (g.cm ⁻³)	S _{spé} calculée (m ² .g ⁻¹)	Fournisseur (m ² .g ⁻¹)	S _{BET} mesurée (m ² .g ⁻¹)
GDL-CdF	5000	1,8 - 2,0	0,2 0,22		
NanoFibers	80	1,9	13,2		20,2 – 21,3
N-CarbonFibers	92,5	1,7 - 1,9	11,4 12,7		
GMWCNT	82,5	1,7 - 2,1	11,6 14,3		12,4 - 13,7
MWCNT	5	1,7 - 2	210,5 247,7	250 - 300	243 – 249

Tableau 4 : Surface BET calculée et mesurée par l'isotherme d'adsorption-désorption en fonction des paramètres de taille et de densité des différents matériaux carbonés.

D'après les données de surface spécifique, les capacités de décharge des électrodes devraient être assez proches entre les NanoFibers, les N-Carbon Fibers et les GMWCNTs. A titre de comparaison, la S_{spé} des MWCNTs est 20 fois plus grande, et devrait théoriquement être la GDE qui aura la capacité de décharge la plus importante, avec la GDE de N-CNTs.

1.3.3 – Porosité des GDEs de matériaux

Les images MEB des différentes GDEs de matériaux ont permis de mettre en évidence la présence d'une porosité ouverte importante à l'intérieur des électrodes. Cette porosité est nécessaire afin de permettre le transport des espèces réactives, comme le dioxygène et les ions Li⁺, et rend possible la précipitation du produit de décharge principal : le peroxyde de lithium. Le volume de cette porosité peut être déduit en pourcentage du volume total en fonction du volume de la GDE elle-même et du volume occupé par le matériau.

Il est possible d'évaluer par le calcul le pourcentage en volume de la porosité dans les GDEs de matériau (P_{sity}), dont le détail est présenté en **Annexe D.2**. Pour cela, Il est nécessaire de mesurer l'épaisseur de la membrane Φ après dépôt ainsi que le chargement Lo correspondant. Cette mesure a été effectuée par observation de la tranche des GDEs par MEB, lorsque cela est possible, et également par un outil mécanique nommé « Palmer ». Les résultats obtenus par l'exploitation de l'équation ci-dessous et la mesure de l'épaisseur Φ sont présentés dans le tableau 5.

$$P_{sity} = 1 - \frac{Lo}{\rho_{carbon} \cdot \Phi}$$

D'après le tableau 5, la barre d'erreur sur les valeurs de densité des matériaux carbonés entraine une variation de 1 à 3 % sur le calcul du volume poreux, inférieure à la différence observée entre les différentes GDEs, ce qui permet de pouvoir les comparer. Le volume poreux le plus faible est obtenu pour la GDL-CdF avec 72 - 75 %, matériau commercial dont les fibres sont électrospinnées, puis pressées. Pour tous les autres matériaux, qu'ils soient mis en forme par électrospinning comme les N-CarbonFibers, ou par filtration sous vide, le volume poreux de ces GDEs est à minima de 80 %, et ne dépend pas uniquement de la technique de dépôt puisqu'il passe de 91,2 % pour la GDE de NanoFibers à 85,3 % pour la GDE de MWCNTs. En revanche, ce tableau montre que les GDEs de fibres de carbone ont des volumes poreux supérieurs aux GDEs de nanotubes de carbone, ce qui peut être dû à des interactions moins nombreuses entre les fibres, contrairement aux nanotubes, dont la structure graphénique favorise le π -stacking.

Matériaux	Chargement Lo ($mg.cm^{-2}$)	ρ_{carbon} ($g.cm^{-3}$) (min - max)	Epaisseur membrane Φ (μm)	Volume poreux P_{sity} (%) (min - max)
GDL-CdF	10	1,8 2	200	72,2 75,0
NanoFibers	2	1,9	120	91,2
N-CarbonFibers	2	1,7 1,9	150	92,2 93,0
GMWCNTs	2	1,7 2,1	80 (N-60)	85,3 (N-80,4) 88,1 (N-84,1)
MWCNTs	2	1,7 2	80 (N-60)	85,3 (N-80,4) 87,5 (N-83,3)

Tableau 5 : Volume poreux calculée à partir des épaisseurs déterminées pour les différentes GDEs de matériaux.

Pour les GDEs de nanotubes de carbone, l'épaisseur et le volume poreux sont identiques lorsque les matériaux n'ont subi aucun traitement. Cela peut paraître étonnant puisque les GMWCNTs sont plus rigides que les MWCNTs, ils devraient donc prendre plus de place. Or, les GMWCNTs sont plus gros que les MWCNTs, ce qui signifie que la quantité de carbone par tube est beaucoup plus importante, due à l'augmentation du rayon de courbure, et donc qu'il nécessite moins de tube pour un même chargement. Lorsqu'ils sont fonctionnalisés par le précurseur azoté, l'épaisseur des GDEs formées

de N-CNTs et N-GCNTs diminuent, passant de 80 à 60 μm , entraînant alors une diminution du volume poreux de 85 – 88 % à 80 – 83 % dans les GDEs, qui est possiblement due à une augmentation des interactions inter-matériaux.

Les GDEs formées sont donc très poreuses, ce qui est un avantage considérable pour le transport des espèces à l'intérieur de celle-ci, mais aussi la croissance des produits de décharge, puisqu'ils auront de la place pour se développer.

I.4 – Récapitulatif des propriétés physiques

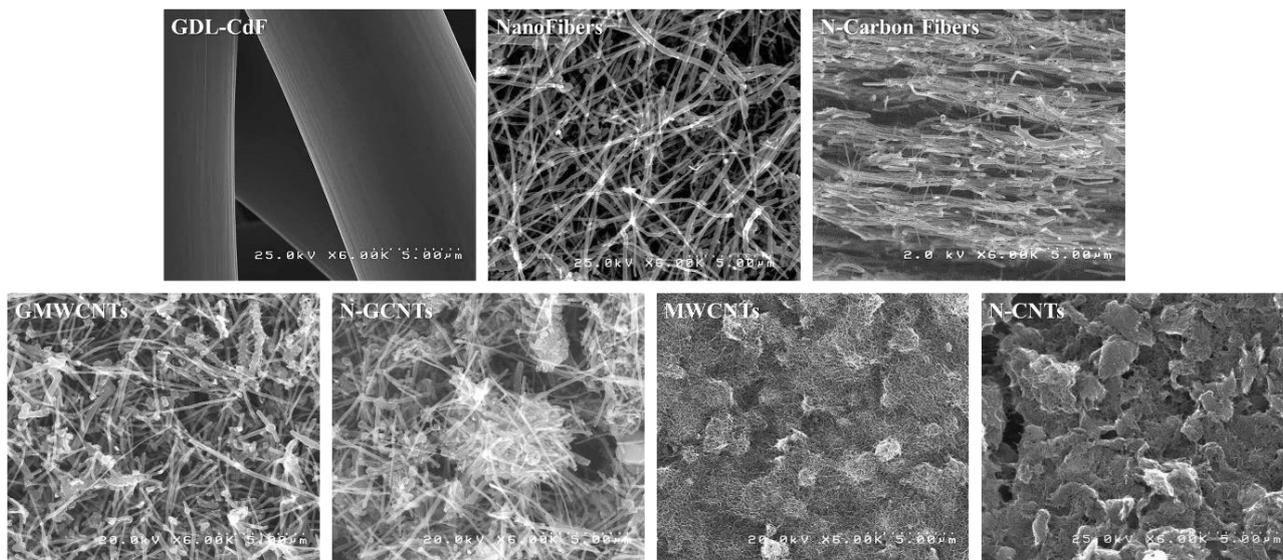


Figure 18 : Images MEB à l'échelle X 6000 des 7 différents matériaux mis en forme sous forme de GDE.

Les images MEB des matériaux fibreux de différents diamètres et mis à la même échelle sont présentées sur la figure 18. Certaines propriétés physiques des différentes électrodes 3D formées à partir de ces matériaux fibreux, ont été caractérisées dans la partie précédente (I.3). Les résultats obtenus pour les propriétés de conduction électronique, de surface spécifique, et de porosité sont regroupés dans le tableau 6.

La figure 18 montrent bien que ces différents matériaux sont à des échelles de tailles bien différentes, allant donc de 10 μm à 10 nm de diamètre de fibres, dont 4 sont du même ordre de grandeur (NanoFibers, N-CarbonFibers, GMWCNTs et N-GCNTs). Le tableau 6 montre ensuite qu'il existe une corrélation entre le diamètre de matériaux 1D et les propriétés de conduction électronique des GDEs, puisque le nombre de contact entre élément 1D augmente avec la diminution de leur diamètre, laissant apparaître une influence de la résistance de contact entre les éléments constituant l'électrode. Cependant, la composition chimique ainsi que l'ordre qui est présent dans leur structure joue également un rôle important sur les interactions inter-matériaux, comme la présence importante de groupements azotés dans le réseau carboné, la présence de défauts de structure ou le taux de graphitisation.

Matériaux	Diamètre d (nm)	Chargement Lo (mg.cm ⁻²)	Épaisseur membrane Φ (μm)	Densité relative ρ_{carbone} (g.cm ⁻³)	Résistance carrée R _□ (Ω)	Ratio I _D /I _G (RAMAN)	Volume poreux calculé (%)	Surface spécifique calculée (m ² .g ⁻¹)
GDL-CdF	10 000	10	200	1,8 - 2	2 - 5	0,744	72,2 - 75	0,2 - 0,22
NanoFibers	120 - 200	2	120	1,9	9 - 11	/	91,2	13,2
N-Carbon Fibers (electrospinning)	135 - 235	0,6 - 2	50 - 150	1,7 - 1,9	500 - 1500	0,846	92,2 - 93	11,4 - 12,7
GMWCNTs (Azotés ou non)	130 - 200	2	80 (N-60)	1,7 - 2,1	50 - 150 (N-1500 - 4000)	0,125 (N-0,252)	85,3 - 88,1 (N-80,4 - 84,1)	11,6 - 14,3
MWCNTs (Azotés ou non)	9 - 11	2	80 (N-60)	1,7 - 2	5 - 10 (N-500 - 1000)	1,341 (N-0,942)	85,3 - 87,5 (N-80,4 - 83,3)	210,5 - 247,7

Tableau 6 : Récapitulatif des propriétés des différentes GDEs de matériaux.

De même, l'épaisseur des GDEs ainsi que le volume poreux en résultant, sont influencés par les différentes interactions entre ces matériaux 1D. Plus les interactions inter-matériaux 1D sont importantes, plus la porosité sera faible et donc la GDE fine pour un même chargement en matériau, à l'exception de la GDL-CdF qui a été pressée. Ainsi, la présence d'azote peut jouer également un rôle négatif dans l'obtention d'un volume poreux important dans les GDEs. Pour finir, les surfaces spécifiques développées par ces électrodes 3D sont grandement influencées par le diamètre du matériau fibreux. Cette surface est d'autant plus grande que le rayon sera petit, et peut atteindre jusqu'à 250 m².g⁻¹ dans le cas des petits nanotubes de carbone.

II – Analyses électrochimiques en demi-pile des électrodes poreuses de matériaux carbonés

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques des électrodes 3D analysées précédemment sont étudiées dans notre dispositif de demi-pile à différentes concentrations en sel de lithium. L'activité catalytique des matériaux vis-à-vis de l'ORR est étudiée par « galvanostatic steps ». Puis, des décharges complètes des électrodes de matériaux sont effectuées à densité de courant constante et les GDEs sont étudiées par MEB afin de localiser les produits de décharge à l'intérieur de la structure des électrodes. Enfin, le cyclage de ces électrodes est étudié par le protocole mis en place dans le chapitre précédent.

II.1 – Réduction de l'oxygène par les GDEs de matériaux 1D

La séquence de « galvanostatic steps » permet de mesurer les potentiels de fonctionnement en fonction de la densité de courant appliquée, pour chaque matériau d'électrode et pour différentes concentrations en sel de lithium.

II.1.1 – Influence de la concentration en sel de lithium sur l'ORR des GDEs de matériaux

Le « galvanostatic steps » est effectué sur les 7 GDEs de matériaux 1D avec une concentration en sel de lithium de 0,1 M, puis une concentration de 0,5 M. Sauf pour la GDL-CdF, qui est commerciale avec 10 mg.cm^{-2} , le chargement en matériau est identique pour les différentes GDEs à 2 mg.cm^{-2} , ce qui permettra de pouvoir comparer les différentes électrodes entre elle. Les résultats obtenus sont compilés et tracés sur les figures 19.a et 19.b.

D'après les figures 19.a et 19.b, les potentiels de réduction mesurés par « galvanostatic steps », ici à des concentrations en ions Li^+ de 0,1 M et 0,5 M, sont inférieurs au potentiel standard $E^\circ(\text{Li}_2\text{O}_2/\text{O}_2) = 2,96 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. La réaction peut donc correspondre à l'ORR et la différence observée entre le potentiel mesuré à courant faible et le potentiel standard du couple Li_2O_2 est la surtension d'activation du catalyseur. Comme le montre la figure 19.a, l'évolution du potentiel en fonction de la densité de courant à $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$ montre 2 régimes : un premier entre 0 et $|50| \mu\text{A.cm}^{-2}$ avec une augmentation exponentielle de la densité de courant en fonction du potentiel, et un second régime linéaire entre $|50|$ et $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$.

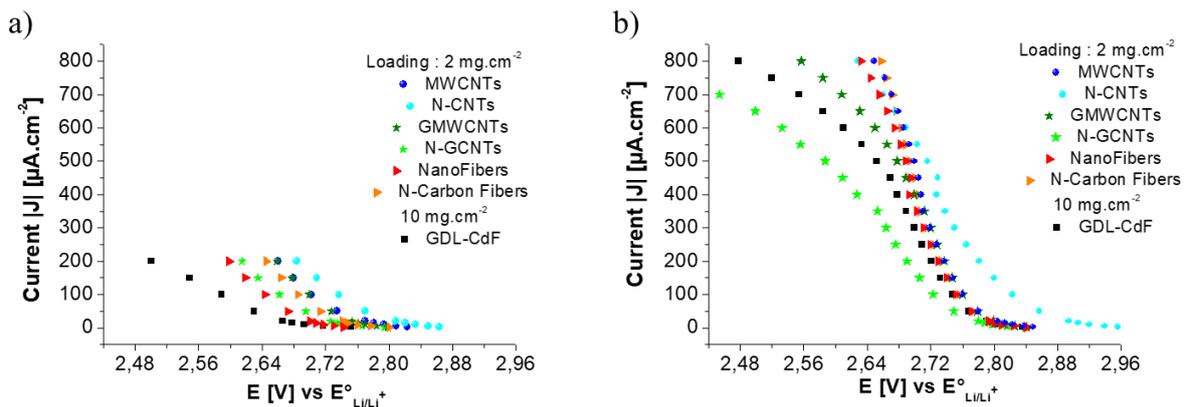


Figure 19 : Résultats obtenus pour la séquence de « galvanostatic steps » en fonction du matériau 1D de la GDE, et dont le chargement est de 2 mg.cm^{-2} , sauf pour la GDL-CdF (10 mg.cm^{-2}), et tracés des courbes des potentiels de plateau mesurés en mode décharge en fonction des densités de courants appliquées dans $\text{LiClO}_4 / \text{DMSO}$ sous flux de dioxygène : a) $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$; b) $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$.

Le premier régime correspond à l'activation des sites catalytiques du matériau d'électrode pour l'ORR, et le second est la signature d'une limitation par le transport d'espèces par migration. Ici, la gamme de densité de courant s'arrête à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$, puisqu'au-delà de cette valeur les mesures de « galvanostatic steps » ne permettent pas d'obtenir un potentiel suffisamment stable pour être mesuré. La gamme de potentiels de réduction de l'oxygène par les différentes GDEs de matériaux s'étend sur environ 120 mV à faible densité de courant, et sur environ 180 mV à haute densité de courant, entre la GDE qui a le potentiel le plus haut à 2,68 V (N-CNTs) et celle qui a le plus bas à 2,5 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ (GDL-CdF). D'après la figure 19.a, l'évolution du potentiel de l'ORR en fonction des différentes GDEs de matériaux montre une tendance qui se dessine entre le diamètre des matériaux 1D carbonés

composant les électrodes poreuses et l'activité catalytique des matériaux vis-à-vis de la réaction étudiée. Globalement, plus leur diamètre est petit, plus le potentiel de l'ORR se rapproche du potentiel thermodynamique $E^\circ(\text{Li}_2\text{O}_2/\text{O}_2)$. Par ailleurs, la présence de groupement azotés sur les nanotubes montre également une influence sur le potentiel de l'ORR par les GDEs, positive dans le cas des N-CNTs par rapport aux MWCNTs, et négative pour les N-GCNTs par rapport aux GMWCNTs.

Lorsque cette même expérience est réalisée dans $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$ (figure 19.b), on observe qu'en plus des deux premiers régimes de l'ORR présentés précédemment, un troisième régime apparaît. Sur les courbes où ce troisième régime est le plus visible, c'est-à-dire sur la GDL-CdF, et sur les GDEs de N-GCNTs et de GMWCNTs, il montre un plafonnement de la densité de courant lorsque le potentiel diminue. Ce comportement est généralement observé en électrochimie sur des courbes J / E lorsque la diffusion devient limitante. Etant donné qu'il n'est pas observé à des valeurs de densités de courant équivalentes pour les différentes GDEs, celui-ci n'est certainement pas lié au transport de masse du réservoir d'électrolyte vers l'électrode, mais plutôt à son transport à l'intérieur de la GDE de matériau elle-même. Cette limitation par le transport de masse dans l'électrode peut alors être de deux natures : une limitation intrinsèque aux matériaux, liée à la tortuosité de la porosité dans l'électrode, aux diamètres des pores et à l'application de fortes densités de courant, et/ou une limitation du transport des espèces en solution liée au fait que l'électrode se bouche progressivement. Afin de trancher entre ces deux possibilités on peut étudier la stabilité du courant dans les différents systèmes. Ainsi, une seconde mesure de contrôle du potentiel a été effectuée à $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, après l'accroissement de la densité de courant jusqu'à $|800| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces nouvelles mesures sont présentées sur la figure 20, sous leur forme brute pour quatre des matériaux d'électrode étudiés.

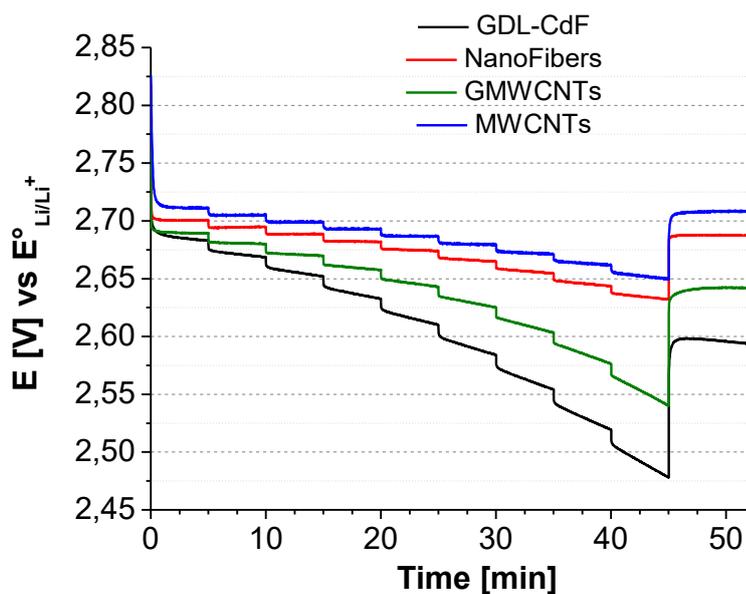
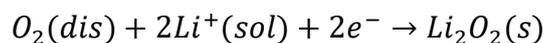


Figure 20 : Courbes brutes du « galvanostatic steps », effectuées à des densités de courant comprises entre $|400|$ et $|800| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, avec les différentes GDEs de matériaux dans $\text{LiClO}_4 0,5 \text{ M} / \text{DMSO}$ sous flux de dioxygène.

Tout d'abord, la figure 20 permet de visualiser la stabilité des mesures de potentiel en fonction des densités de courant appliquées aux différentes GDEs de matériaux. Il apparaît ainsi que les mesures de fin de séquence à $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ présentent une diminution supérieure à 50 mV par rapport à la mesure initiale, pour la GDL-CdF et la GDE de GMWCNTs, alors qu'elle est inférieure à 10 mV pour les GDEs de MWCNTs et de NanoFibers. Les instabilités du potentiel à haut courant de la figure 20 confirment que cette variation est issue de l'évolution de ces systèmes au cours de l'expérience, induite par exemple par l'apparition de dépôts produits par l'ORR dans ces électrodes. Il semble que le plafonnement de la densité de courant soit donc majoritairement dû à un remplissage de la porosité par les produits de décharge plutôt qu'à une limitation du transport par diffusion qui serait présent initialement.

Ensuite, la comparaison des figures 19.a et 19.b montre que pour une densité de courant donnée et pour tous les matériaux étudiés, les potentiels de réduction du dioxygène à 0,5 M sont tous supérieurs aux mêmes mesures effectuées dans $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$.



Le potentiel d'équilibre E_{eq} de cette réaction peut être estimé à l'aide de la loi de Nernst et des produits des activités des espèces oxydantes et réductrices et cette loi est dépendante du potentiel standard E° du couple redox considéré. α et β sont respectivement les coefficients stoechiométriques des espèces oxydantes et réductrices.

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^\beta}{\prod a_{red}^\alpha} \right)$$

Pour cette réaction, l'activité des espèces oxydantes peut être exprimée à partir de la pression partielle en dioxygène (P_{O_2}) et l'activité de Li^+ assimilée à sa concentration. Concernant l'activité de Li_2O_2 , on considère que cette espèce est un corps pur solide et a donc une activité égale à 1. L'équation de Nernst s'écrit donc :

$$E_{eq} = E^\circ(\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2) + \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} * [\text{Li}^+]^2}{1} \right)$$

D'après l'équation de Nernst pour l'ORR en milieu organique présente ci-dessous, le potentiel d'équilibre E_{eq} du couple redox $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ présente une évolution croissante en fonction de la concentration en sel de lithium. L'évolution des potentiels mesurés est donc en accord avec l'équation de Nernst. Par ailleurs, la comparaison des figures 19.a et 19.b montre que la concentration en ions Li^+ influence également la pente des courbes au niveau du second régime. Ces pentes sont plus grandes à 0,5 M qu'à 0,1 M, ce qui peut s'expliquer par une meilleure conductivité ionique due à un plus grand nombre de porteur de charge. Pour confirmer cette interprétation, des mesures de la résistance électrolytique

dans la solution seule ont été effectuées par impédance électrochimique (ZIR), pour différentes concentrations en ions Li^+ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.

$[\text{Li}^+]$ (mol.L ⁻¹)	0,1	0,5	1,0
Résistance (Ω)	420	126	102

Tableau 7 : Résistances électrolytiques mesurées par impédance électrochimique, dans $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$ et à différentes concentrations en sel de lithium.

D'après le tableau 7, une variation importante de la résistance électrolytique est observée entre $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$, passant de 420 à 126 Ω , alors qu'en comparaison à la différence entre $0,5 \text{ M}$ et $1,0 \text{ M}$, elle ne varie que très peu ($\Delta\Omega = 294$ vs 24). Ainsi, ce tableau montre que la résistance électrolytique n'est pas proportionnelle à la concentration en Li^+ , mais qu'elle l'influence. Cette grandeur intervient cependant sur les courbes intensité / potentiel par l'intermédiaire de la loi d'ohm ($U = RI$), modifiant ainsi la pente de ces courbes. Cette différence de résistance électrolytique entre ces concentrations en ions Li^+ confirme que le phénomène contribuant à une diminution plus rapide du potentiel en fonction de la densité de courant dans les « galvanostatic steps » peut être attribué à de la chute ohmique d'origine ionique.

II.1.2 – Représentation de Tafel des courbes de « Galvanostatic steps »

Les courbes de « galvanostatic steps » peuvent être tracées en échelle semi-logarithmique afin de détecter d'éventuel comportement cinétique particulier, comme il est fait dans la méthode de Tafel. Ces nouveaux graphiques sont présentés sur la figure 21 aux deux concentrations étudiées.

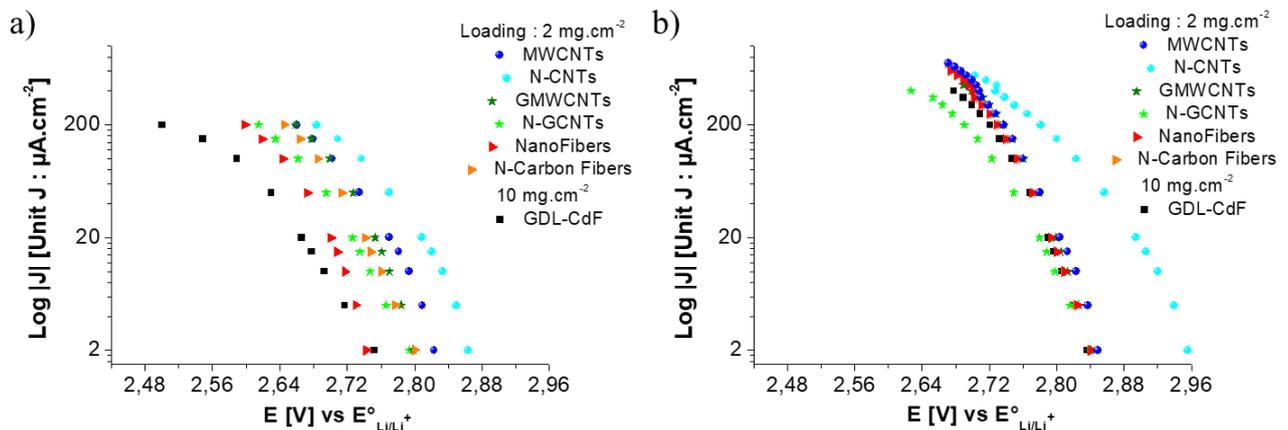


Figure 21 : Résultats obtenus pour la séquence de « galvanostatic steps » en fonction du matériau de la GDE et tracés en représentation de Tafel, logarithmique des courbes des potentiels de plateau mesurés en mode décharge en fonction des densités de courants appliquées, dans $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$, sous flux de dioxygène : a) $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$.

Sur toute la gamme de densité de courant étudiée et aux deux concentrations en ions Li^+ , aucun comportement linéaire n'est véritablement détectable sur la figure 21. La forme des courbes est arrondie et l'évolution du potentiel en fonction du $\text{log } |J|$ est plus lente à $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$. Le transport d'espèces

est donc vraisemblablement limitant même à bas courant. Il n'est pas possible d'obtenir indépendamment des informations sur la cinétique de transfert de charge de la réduction du dioxygène, même en utilisant une représentation dérivée de celle de Tafel.

L'utilisation du « galvanostatic steps » a permis d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) par les GDEs des différents matériaux 1D. Lorsqu'une concentration de 0,1 M en sel de lithium est utilisée, une chute ohmique importante a été observée, ne permettant pas d'appliquer des densités de courant importantes afin que l'ORR puisse s'effectuer avec de faibles surtensions. L'augmentation de la concentration en sel de lithium jusqu'à 0,5 M permet alors d'augmenter les potentiels de fonctionnement, ce qui donne la possibilité d'étudier les propriétés catalytiques des matériaux vis-à-vis de l'ORR. Cependant, l'accroissement de la densité de courant fait apparaître une limitation par la diffusion des espèces à l'intérieur de certaines électrodes, majoritairement issue de l'obstruction de la porosité par les produits de décharge. Ajouté au fait que même à bas courant il semble y avoir un contrôle mixte d'après les courbes tracées en représentation de Tafel, ces observations indiquent que le transfert de masse à l'intérieur de l'électrode poreuse joue vraisemblablement un rôle central dans le processus de décharge. Cet aspect va maintenant être étudié plus en détail à l'aide de courbe de décharge.

II.2 – Etude comparative de la décharge des GDEs de matériaux 1D

Cette partie sera donc centrée sur l'étude de la décharge des différents matériaux et sur les capacités obtenues. Différentes concentrations en sel de lithium sont considérées. Elle s'appuiera sur des mesures de potentiels durant des décharges à différents courants, et sur l'analyse post-décharge par imagerie MEB des GDEs de matériaux.

II.2.1 – Capacité de décharge des GDEs de matériaux 1D à différentes concentrations en Li^+

Afin d'étudier de façon fiable la décharge des GDEs de matériaux, il a été choisi de se placer à une densité de courant située dans le second régime de l'ORR, défini précédemment lors du « galvanostatic steps ». L'étude des décharges étant effectuée à différentes concentrations en ions Li^+ , la densité de courant appliquée est de $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur commune la plus haute obtenue à 0,1 M et 0,5 M en ions Li^+ , ce qui permet de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différentes GDEs de matériaux. Les courbes de décharge obtenues pour chaque concentration en ions Li^+ sont tracées sur les figures 22.a et 22.b, et les capacités de décharge sont répertoriées dans le tableau 8.

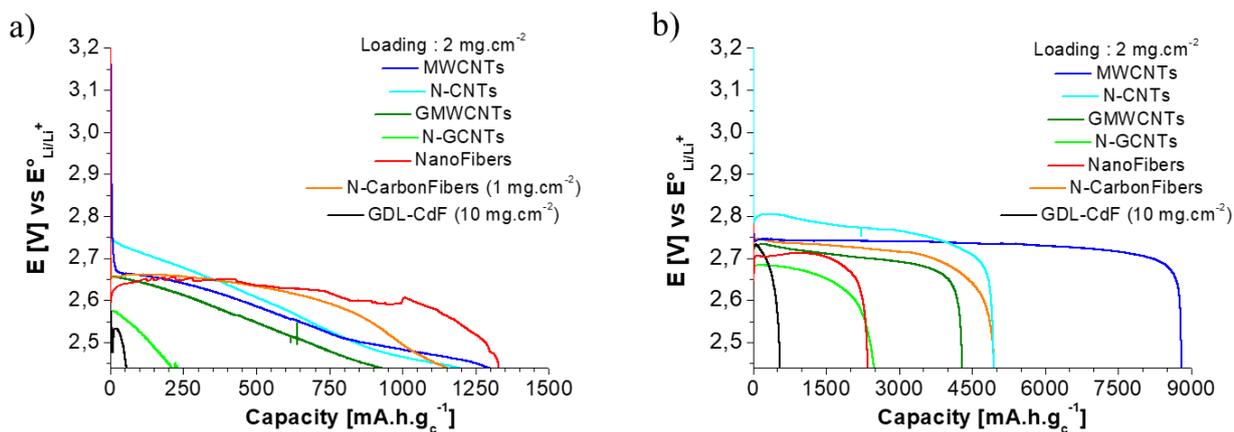


Figure 22 : Voltammogrammes du potentiel en fonction de la capacité des courbes de décharge, effectuées à une densité de courant de $[200] \mu\text{A.cm}^{-2}$, pour les GDEs des différents matériaux étudiés, dans $\text{LiClO}_4 / \text{DMSO}$ à différentes concentrations, sous flux de dioxygène : a) $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$; b) $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$.

$[\text{Li}^+]$	GDL-CdF	Nano-Fibers	N-Carbon Fibers	GMWCNTs	N-GCNTs	MWCNTs	N-CNTs
0,1 M	55	1329	1136	907	226	1279	1167
0,5 M	549	2352	4951	4308	2483	8802	4940

Tableau 8 : Capacité de décharge maximale en mA.h.g^{-1} , obtenues pour une densité de courant de $[200] \mu\text{A.cm}^{-2}$, dans LiClO_4 0,1 M et 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, pour les GDEs des différents matériaux étudiés, donc le chargement est de 2 mg.cm^{-2} (sauf pour la GDL-CdF de 10 mg.cm^{-2}).

Lorsque les décharges sont effectuées à 0,1 M, la figure 22.a et le tableau 8 montrent que les capacités de décharge obtenues avec les différentes GDEs sont toutes du même ordre de grandeur, avec des valeurs comprises entre 900 et 1300 mA.h.g^{-1} (sauf pour la GDE de N-GCNTs et la GDL-CdF). La capacité la plus haute est obtenue pour la GDE de NanoFibers alors que les GDEs de MWCNTs et N-CNTs ont des surfaces spécifiques vingt fois plus grandes ($250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ vs $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). En revanche, elle présente le volume poreux le plus conséquent avec la GDE de N-CarbonFibers (91 et 93 %), et le tableau 8 montre une diminution de la capacité à surface spécifique équivalente. Les capacités de décharge mesurées sont donc ici peu dépendantes de la surface spécifique des électrodes, mais en grande partie du volume poreux. Ainsi, la GDL-CdF, qui a à la fois le plus petit volume poreux et la plus faible surface spécifique présente une capacité minimale (55 mA.h.g^{-1}).

La figure 22 montre également que la forme des courbes de décharge à $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$ sont différentes. La figure 22.a, où les décharges ont été effectuées à une concentration en ions Li^+ de 0,1 M, montre une décroissance linéaire du potentiel en fonction de la capacité de décharge jusqu'à ce que le potentiel de consigne soit atteint ($2,44 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$). De plus, pour deux matériaux ayant un diamètre équivalent comme les MWCNTs et les N-CNTs ($d = 10 \text{ nm}$) ou encore les GMWCNTs et les N-GCNTs ($d = 165 \text{ nm}$), cette décroissance est d'autant plus rapide que le volume poreux de l'électrode est petit. Cette décroissance progressive des potentiels présente sur toutes les courbes de décharge à $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$, est probablement la signature d'une augmentation en cours de décharge de

la résistance liée au transport ionique à l'intérieur des électrodes,⁴⁹ ou dans le cas où le dépôt serait conforme en films fins, une augmentation de la résistance de transfert de charge liée au dépôt de Li_2O_2 sur le matériau d'électrode.⁵⁰ Avec l'avancement de la décharge, les sites catalytiques qui minimisent la chute ohmique tendent à être recouvert de produit de décharge, ce qui conduit à un déplacement de l'endroit où a lieu l'ORR. Ainsi, ce phénomène tend à faire augmenter la chute ohmique au fur et à mesure de la décharge. Cette observation est alors en accord avec le fait qu'à cette concentration, l'étude des « galvanostatic steps » a montré une limitation par le transport des Li^+ dans le matériau d'électrode.

D'après la figure 22.b, lorsque la concentration en sel de lithium dans l'électrolyte passe de 0,1 M à 0,5 M, les courbes de décharge montrent une allure différente de celles obtenues à $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$. On observe une lente évolution du potentiel en fonction de la capacité déchargée, avant que celui-ci ne chute brutalement. Comme le « galvanostatic step » l'a révélé, la faible évolution du potentiel au cours de la décharge montre que la chute ohmique est moins importante à une concentration en sel de lithium de 0,5 M. Ces conditions permettent donc d'effectuer la réaction de réduction du dioxygène sans altération majeure du transport de masse dans les électrodes, malgré le dépôt des produits de décharge. De plus, la figure 22.b et le tableau 8 montrent que les capacités de décharge mesurées à une densité de courant de $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ augmentent avec la concentration en Li^+ pour toutes les GDEs étudiées. Ainsi, se placer à une concentration en ions Li^+ de 0,5 M permet de s'affranchir d'une partie importante de la chute ohmique et ainsi de faire des décharges plus longues, sans être limité par l'atteinte du potentiel de consigne. La GDE de MWCNTs montre la capacité de décharge la plus importante avec $8802 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$, devant la GDE de N-CNTs à $4940 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$, qui a pourtant une surface spécifique équivalente. Les GDEs de N-CarbonFibers et GMWCNTs présentent des capacités proches de la GDE de N-CNTs, avec respectivement 4951 et $4308 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$, alors que leurs surfaces spécifiques sont vingt fois inférieures. Tandis que les GDEs de Nanofibers et N-GCNTs, dont les surfaces spécifiques correspondent au N-CarbonFibers et aux GMWCNTs, ont des capacités deux fois plus faibles à celles-ci, avec 2352 et $2483 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$. Sans surprise, la GDL-CdF, électrode dont la surface spécifique est la plus faible, a la capacité de décharge la plus petite avec $549 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_c^{-1}$.

A l'exception de la GDL-CDF qui a à la fois la plus petite surface spécifique et le plus grand chargement, il semble que la capacité de décharge ne soit pas que reliée de façon linéaire à la surface spécifique des électrodes. Afin d'expliquer cette non-linéarité, les dépôts des produits de décharge vont être imagés dans les différentes électrodes.

II.2.2 – Capacité de décharge calculée pour un dépôt en film fins

Les produits de l'ORR en milieu organique peuvent être déposés sur la surface des matériaux d'électrode sous deux formes : un dépôt dit non conforme en toroïdes, objets ressemblant physiquement à

des donuts, issus d'un mécanisme complexe de solubilisation-précipitation des produits de réaction, et un dépôt dit conforme en films fins.⁵¹ En tenant compte du nombre donneur (DN) du solvant utilisé dans cette l'étude (DN = 29,8), le produit de décharge devrait se déposer préférentiellement sous la forme de toroïdes sur les matériaux d'électrode.⁵² Ces derniers croissent selon un mécanisme de nucléation puis de croissance, dont il n'est pas possible de prédire précisément la structure finale par rapport aux matériaux d'électrode. En revanche, dans le cas d'un dépôt conforme en films fins en surface des matériaux 1D, il est possible d'avoir une bonne idée de la capacité attendue. Celui-ci s'apparente à l'ajout d'une couronne inorganique homogène autour d'un objet cylindrique. A l'aide d'un calcul, dont le détail est présenté en **Annexe D.3**, la capacité de décharge en films fins C_{films} peut être déterminée en fonction du rayon des matériaux 1D. Celle-ci sera alors comparée aux mesures de capacités obtenues en décharge afin de déterminer préférentiellement quel type de dépôt est effectué lors de ces décharges.

Afin de calculer ces capacités en films fins, il faut pouvoir déterminer le volume occupé par le peroxyde de lithium autour des matériaux. Les surfaces spécifiques des matériaux doivent donc être connues ainsi que l'épaisseur du dépôt. Sachant que le produit de décharge est déposé en films fins par un mécanisme en surface, le dépôt ne pourra pas s'effectuer sur plus de 6 nm d'épaisseur, ce qui est dû aux propriétés isolante du Li_2O_2 .^{53,54} Si cette épaisseur est négligeable devant le rayon de ces cylindres, il est alors possible de considérer en première approximation la surface des matériaux comme plane. Cependant, pour les MWCNTs, leur rayon est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du dépôt. Ainsi, l'introduction d'un facteur de forme G est nécessaire afin de prendre en considération leur courbure (Tableau 9).

$$G = \frac{V_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{V_{\text{plane}}} = \frac{V_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{S_f \cdot e} = \frac{2\pi L e (r + \frac{e}{2})}{2\pi L r e} = \frac{(r + \frac{e}{2})}{r}$$

Matériaux	r (nm)	G
GDL-CdF	5000	1,0006
NanoFibers	80	1,0375
N-CarbonFibers	87,5	1,0343
GMWCNTs / N-GCNTs	82,5	1,0364
MWCNTs / N-CNTs	5	1,6000

Tableau 9 : Facteur de forme G calculé pour un dépôt homogène de 6 nm, pour les différents matériaux d'électrode.

L'équation finale dépendra donc du volume massique de la couronne de Li_2O_2 , qui sera calculé à partir de ce facteur de forme G et de la surface spécifique $S_{\text{spé}}$, précédemment calculée (cf I.3.2). Elle

dépendra aussi de la densité du peroxyde de lithium ($\rho_{Li_2O_2} = 2,31 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$) et de sa masse molaire ($M_{Li_2O_2} = 45,9 \text{ g.mol}^{-1}$). Les résultats de ce calcul sont présentés dans le tableau 10.

$$Q^g (\text{mA.h.g}^{-1}) = \frac{-nF}{3,6} \cdot \frac{V_{Li_2O_2}^g \cdot \rho_{Li_2O_2}}{M_{Li_2O_2}} = \frac{-nFS_{BET} \rho_{Li_2O_2} e \left(r + \frac{e}{2} \right)}{3,6 \cdot M_{Li_2O_2} r} = C_{films}$$

De plus, afin de comparer les capacités de décharge mesurées C_{mes} avec ces capacités en films fins C_{films} , le ratio de ces deux grandeurs a été effectué. Ils sont également présentés dans le tableau 10, lorsque les décharges ont été effectuées à $[Li^+] = 0,1 \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$.

Matériaux	r (nm)	S _{spé} calculée (m ² .g ⁻¹)		C _{films} (mA.h.g ⁻¹)		C _{mes} (mA.h.g ⁻¹)		C _{mes} / C _{films} (min)	
						0,1 M	0,5 M	0,1 M	0,5 M
GDL-CdF	5000	0,2	0,22	3,2	3,6	55	549	15,3	152,5
NanoFibers	80	13,2		227		1329	2352	5,9	10,4
N-CarbonFibers	92,5	11,4	12,7	188	211	1136	4951	5,4	23,5
GMWCNTs	82,5	11,6	14,3	195	244	907	4308	3,7	17,7
N-GCNTs	82,5	11,6	14,3	195	244	226	2483	0,9	10,2
MWCNTs	5	210,5	247,7	5561	6544	1279	8802	0,2	1,3
N-CNTs	5	210,5	247,7	5561	6544	1167	4940	0,2	0,8

Tableau 10 : Capacités de décharge en films fins calculées pour une épaisseur homogène du dépôt de 6 nm, en fonction du rayon des fibres de carbone et comparaison avec les capacités de décharge obtenues dans LiClO₄ 0,1 M et 0,5 M / DMSO à une densité de courant de |200| μA.cm⁻², résultats issus de la figure 23.

D'après le tableau 10, un écart plus ou moins important est observé entre les capacités mesurées et les capacités en films fins calculées, et celui-ci dépend de la GDE étudiée ainsi que de la concentration en ions Li⁺ lors de la décharge. Ainsi, le tableau 10 montre que le ratio C_{mes} / C_{films} diminue avec le rayon des fibres et donc avec l'accroissement de la surface spécifique, et que celui-ci est plus important lorsque la concentration en sel de lithium est de 0,5 M. Malgré l'influence de la concentration en sel, les ratio C_{mes} / C_{films} sont supérieurs à 1, sauf pour les GDEs de MWCNTs et de N-CNTs. Ces résultats suggèrent que les dépôts sous forme de toroïdes sont préférentiels dans ces électrodes, en accord avec l'utilisation du DMSO. Par ailleurs, les ratios les plus importants sont calculés pour la GDL-CdF, avec 152,5 à $[Li^+] = 0,5 \text{ M}$, ce qui laisse penser que la taille des toroïdes et/ou la densité surfacique des dépôts sont plus importantes sur cette électrode que sur les autres. En revanche, les cas des MWCNTs et des N-CNTs sont intéressants car ces ratios sont très inférieurs à 1 pour une concentration en ions Li⁺ de 0,1 M, et proches de 1 lorsque celle-ci est de $[Li^+] = 0,5 \text{ M}$. Dans le premier cas, ces ratios de 0,2 sous-entendent que toute de la surface spécifique de ces électrodes n'a pas été adressée dans ces conditions de décharge, ce qui serait cohérent avec le fait que

la décharge ait été arrêtée avant la chute brutale de potentiel. Ainsi, cela peut également expliquer les différences observées en termes de capacité entre les deux concentrations et pour les différentes électrodes. Dans le second cas, les ratios de 1,3 et 0,8 présents dans le tableau 10 pour les MWCNTs et les N-CNTs montrent une corrélation entre les capacités en films fins calculées et les capacités déchargées. Ces résultats suggèrent que les dépôts des produits de décharge pourraient être principalement effectués en films fins autour des nanotubes, et que les dépôts sont présents dans toute la structure de l'électrode.

II.2.3 – Répartition des dépôts à l'intérieur des GDEs

Afin de vérifier ces hypothèses précédemment émises (cf II.2.2), les produits de décharge doivent être présents dans toute l'épaisseur de l'électrode. Ainsi, après les décharges complètes des GDEs de matériaux, les tranches de celles-ci ont été imagées par MEB. Elles sont présentées sur la figure 23 pour la GDL-Cdf, sur la figure 24 pour les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers, et sur la figure 25 pour la GDE de MWCNTs.

II.2.3.a – La GDL-CdF

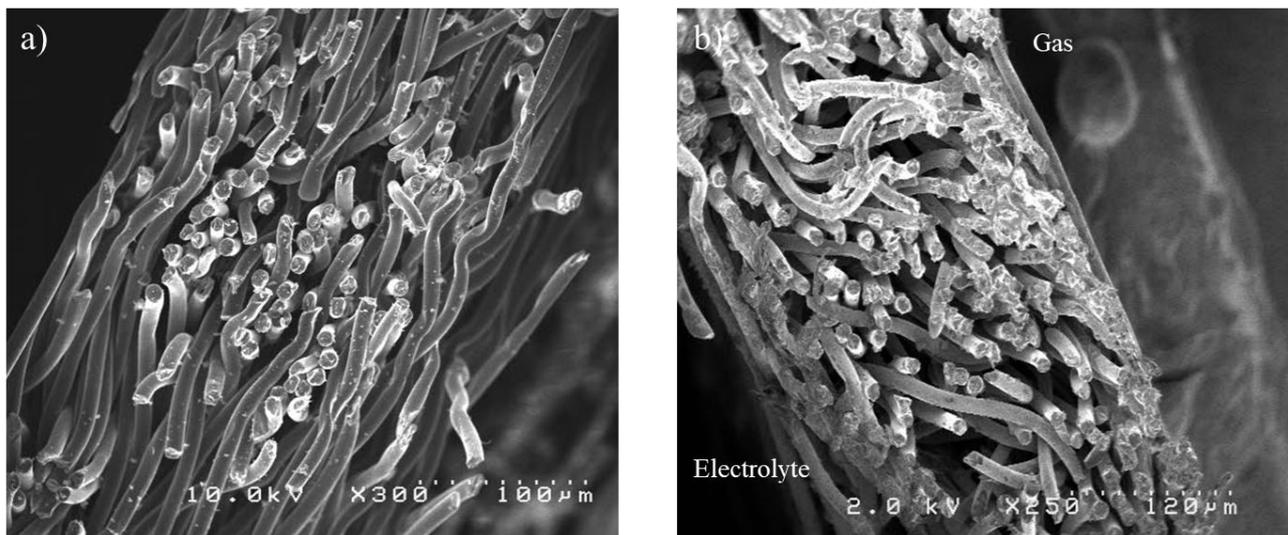


Figure 23 : Images MEB de la tranche de la GDL-CdF à 10 mg.cm^{-2} : a) avant décharge ; b) après décharge à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène.

D'après les figures 23.a et 23.b, l'épaisseur de la GDL-CdF a augmenté de 200 à 275 μm après avoir subi la décharge. Les produits de décharge sont présents principalement autour des fibres de carbone, ce qui se traduit à l'image par leur blanchissement, qui est dû au caractère isolant du Li_2O_2 et donc à son incapacité à transporter une partie des électrons émises par la source. Ces dépôts sont par ailleurs présents de façon homogène dans toute l'épaisseur de la GDL-CdF. Cependant, une quantité plus importante de produits de décharge est localisée sur l'interface gaz / électrode.

II.2.3.b – Les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers

Les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers avant décharge ne sont pas autosupportées. Les mesures de leur épaisseur initiale ont donc été effectuées au « Palmer », en présence du support en PTFE. Après soustraction de l'épaisseur de celui-ci, il a été obtenu des épaisseurs de respectivement 80 μm et 120 μm pour les GDEs de GMWCNTs et de NanoFibers.

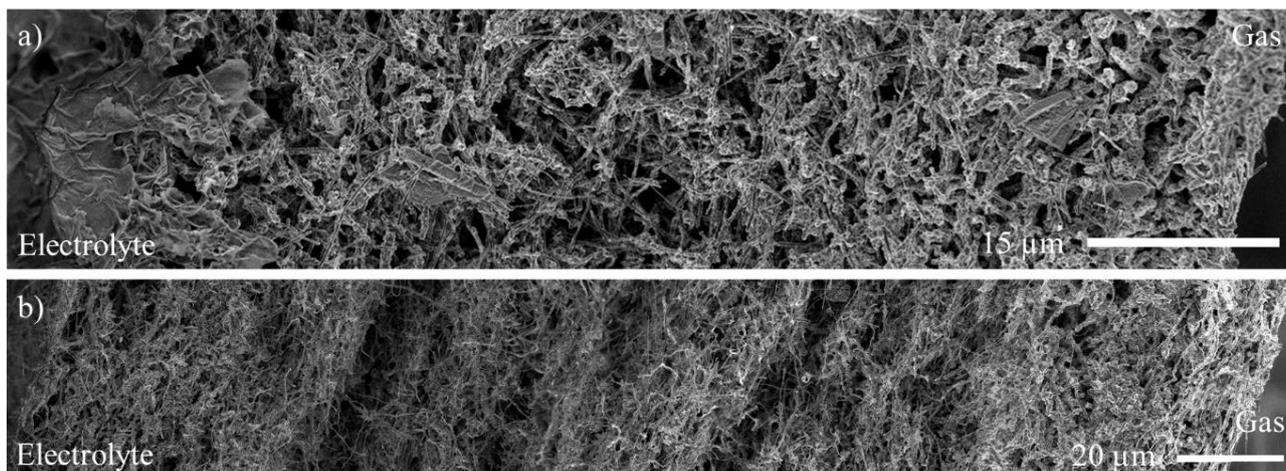


Figure 24 : Reconstitution de l'image MEB des tranches des GDEs de 2 mg.cm^{-2} , déchargées à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : a) GMWCNTs ; b) NanoFibers.

D'après les figures 24.a et 24.b, l'insertion des produits de décharge fait augmenter leurs épaisseurs jusqu'à 110 μm pour la GDE de GMWCNTs et 215 μm pour la GDE de NanoFibers. De plus, leur répartition à l'intérieur semble s'être effectuée dans toute l'épaisseur des électrodes. Ces indications montrent alors que pour insérer ces quantités de Li_2O_2 dans l'électrode, celles-ci ont dû gonfler, signifiant que le volume poreux des électrodes n'est pas suffisant. En revanche, une plus grande quantité de produit a été identifiée du côté des interfaces gaz / électrode, comme le montre le blanchissement des images des tranches à cet endroit. Ainsi, la distribution des produits de décharge est inhomogène à l'intérieur des électrodes, et selon un gradient qui va de l'interface gaz / électrode, où la quantité est plus importante, vers l'interface électrolyte / électrode. Par ailleurs sur cette dernière, il est observé sur la figure 24.a de gros objets compacts, mesurant aux alentours de 5 μm . Il est à noter que des objets de forme similaire se trouvent également à l'intérieur de la GDE de GMWCNTs. Leur présence n'a cependant pas été identifiée sur la GDE de NanoFibers, ce qui pourrait expliquer les différences de capacité de décharge entre ces deux GDEs, et ce malgré des surfaces spécifiques équivalentes.

II.2.3.c – La GDE de MWCNTs

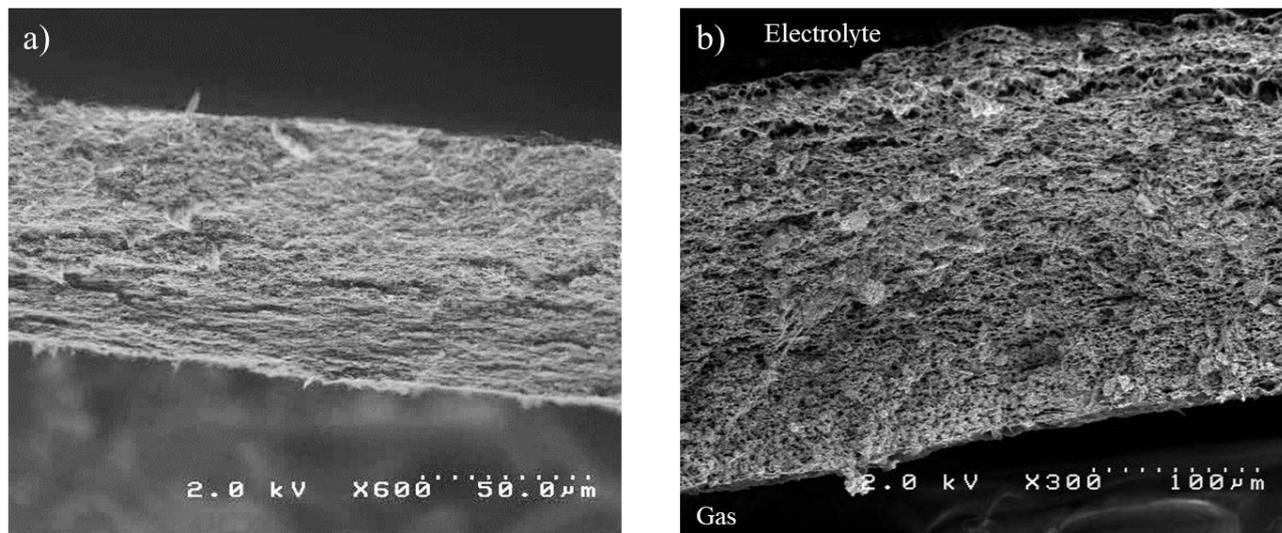


Figure 25 : Images MEB de la tranche d'une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} : a) avant décharge ; b) après décharge à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO sous flux de dioxygène.

D'après les figures 25.a et 25.b, ces images montrent un épaissement de la GDE de MWCNTs après décharge, passant de $80 \mu\text{m}$ d'épaisseur à près de $230 \mu\text{m}$. Cette indication permet d'affirmer que les produits de décharge sont bien à l'intérieur de la GDE, puisque celle-ci voit son volume triplé (de 4.10^{-3} cm^3 à $11,5.10^{-3} \text{ cm}^3$). En termes de volume et pour $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2} = 2,31 \text{ g.cm}^{-3}$, le peroxyde de lithium occupe $3,3.10^{-3} \text{ cm}^3$ dans la GDE, valeur équivalente au volume poreux présent avant la décharge ($3,5.10^{-3} \text{ cm}^3$), ce qui explique que la GDE a dû gonfler pendant la décharge au risque de ne plus pouvoir transporter les espèces à l'intérieur. Ainsi, en fin de décharge, le volume poreux dans l'électrode est deux fois plus grand qu'au départ malgré l'insertion du Li_2O_2 , mais ne représente plus que 67 % de son volume total ($7,7.10^{-3} \text{ cm}^3$). De plus, d'après l'image MEB de la figure 25.b et en comparaison avec les autres GDEs de matériaux déchargés et présentées précédemment, cette image ne montre pas de différence de contraste ni dans l'épaisseur de l'électrode, ni au niveau des interfaces électrolyte / électrode et gaz / électrode. Ces observations tendent à montrer que les produits de décharge sont distribués de façon homogène dans l'épaisseur de la GDE de MWCNTs.

L'observation par imagerie MEB des tranches des GDEs en post-décharge a permis de localiser les produits de décharge à l'intérieur des électrodes. Dans des conditions de décharge à CC de $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO , ces produits sont donc répartis dans toute l'épaisseur des GDEs. En revanche, cette répartition semble homogène à l'intérieur des électrodes, à la différence des interfaces gaz / électrode et électrolyte / électrode, comme pour la GDE de NanoFibers ou la GDL-CdF. Ces observations permettront tout de même de déterminer l'influence de la structure des produits de décharge sur les capacités obtenues, au regard de la surface spécifique de ces électrodes.

II.2.4 – Structure des produits de décharge dans les GDEs

II.2.4.a – Sur la GDL-CdF

La structure des produits de décharge a d'abord été imagée pour la GDL-CdF, dont le diamètre des fibres est de 10 μm . La capacité de décharge mesurée est de 549 mA.h.g^{-1} à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, et le ratio $C_{\text{mes}} / C_{\text{films}}$ obtenu est de 152,5. Les images MEB de la GDL-CdF avant et après décharge, sont présentées sur la figure 26 et les images des interfaces en post-décharge sur la figure 27.

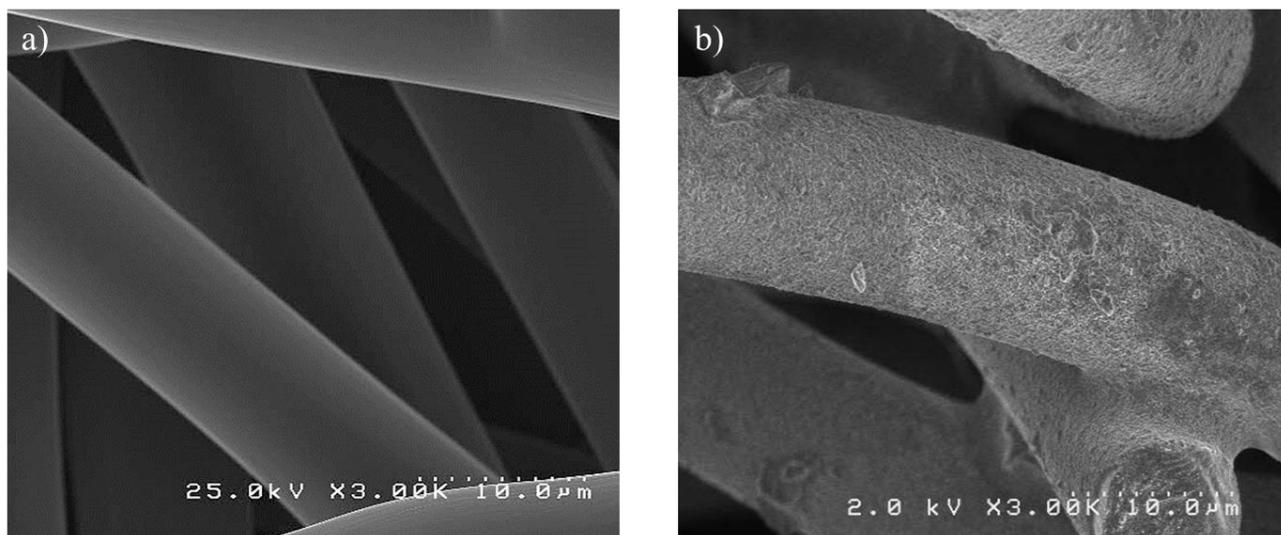


Figure 26 : Images MEB des fibres d'une GDL-CdF de 10 mg.cm^{-2} : a) Avant décharge ; b) Après décharge à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène.

Les figures 26.a et 26.b permettent de montrer que le dépôt des produits de décharge autour des fibres est couvrant et relativement homogène, sauf à la jonction entre deux fibres, où celui-ci est plus épais. Après mesure de leur diamètre, les fibres post-décharge font aux alentours de 12 - 15 μm contre 10 μm avant la décharge. Ce dépôt est donc bien plus épais par rapport aux quelques nanomètres attendus pour un dépôt conforme, ce qui laisse entrevoir un dépôt non conforme. D'après ces observations, le dépôt du Li_2O_2 autour des fibres est très épais (de 1 à 3 μm), ce qui montre que le dépôt des produits de réduction a été effectué par un mécanisme en solution, en accord avec l'utilisation du DMSO. Il est donc logique que la capacité de décharge soit bien plus élevée que la capacité de décharge en films fins qui a été calculée précédemment (cf II.2.2), dont le mécanisme est en surface.

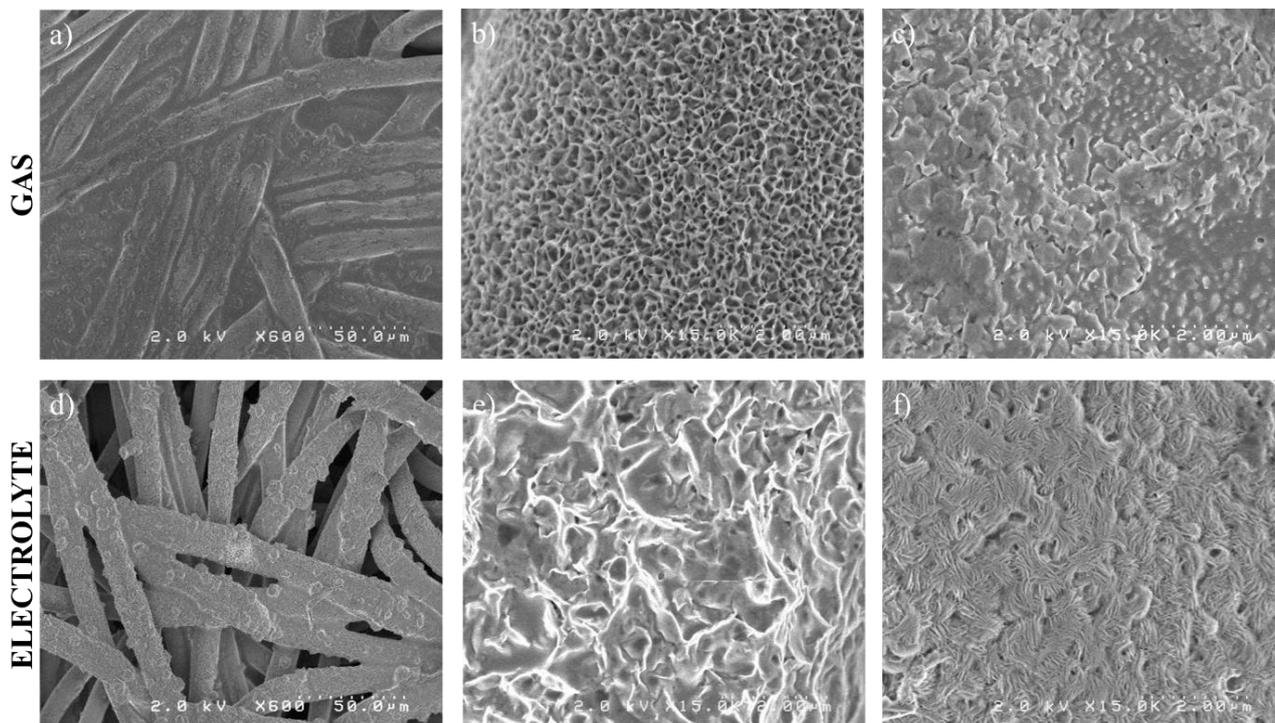


Figure 27 : Images MEB de la GDL-CdF après décharge à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : a – c) Interface gaz / électrode ; d – f) Interface électrolyte / électrode. Echelles : a) et d) $50 \mu\text{m}$; b – c) et e – f) $2 \mu\text{m}$.

Les images de la figure 27 permettent de mettre en évidence les différences qu'il existe entre les deux interfaces de la GDL-CdF après décharge. D'après les figures 27.a et 27.d, l'interface gaz / électrode présente une quantité de produit de décharge bien plus importante que l'interface électrolyte / électrode. En plus du dépôt sur la surface des fibres (figure 27.b), des produits de décharge sont également présents entre les fibres (figure 27.c). Ce dépôt est même bloquant puisque la porosité de l'interface gaz / électrode est complètement bouchée, ce qui tend à montrer que la chute brutale de potentiel responsable de l'arrêt de la décharge survient car le transport du dioxygène ne peut plus être effectué. Sur l'interface électrolyte / électrode, les dépôts sur les fibres ne sont pas homogènes puisque des excroissances sont également observées (figure 27.e).

Les dépôts présents sur l'image de la figure 27.b correspondent aux produits de décharge déposés de manière homogène sur les fibres de carbone. Ils ressemblent à une succession de feuillets laissant apparaître une porosité. Leur structure indique que ces dépôts peuvent être des LiOH , produits de réaction des peroxydes de lithium avec le DMSO ou avec l'eau. Ensuite, la figure 27.c montre l'image des produits qui sont présents entre les fibres de carbone et qui bouchent la porosité de la GDL. La structure de ces dépôts ressemble à ceux présents sur la figure 27.e et qui correspondent aux excroissances de dépôt présents sur les fibres sur l'interface électrolyte / électrode. Ces derniers coexistent sur cette interface ainsi qu'à l'intérieur de l'électrode, avec les structures présentes sur la figure 27.f et qui montrent que les dépôts sur les fibres sont composés d'un enchevêtrement de feuillets ressemblant à des toroïdes, structure caractéristique du peroxyde de lithium formé dans le DMSO, et donc

le diamètre mesuré est de l'ordre du micron. En revanche, la structure des dépôts des figures 27.c et 27.e ne ressemble ni au Li_2O_2 , ni au LiOH . Leurs compositions chimiques sont donc probablement différentes.

À la vue de ces observations, l'arrêt de la décharge s'explique par l'incapacité qu'a le dioxygène à traverser l'électrode, due à l'obturation de la porosité à l'interface gaz / électrode par des produits de décharge, mais également par ceux présents sur les fibres de carbone. Ces dépôts, étant d'une épaisseur de l'ordre du micromètre, très dense et recouvrant la totalité de la surface de l'électrode, explique la valeur de capacité élevée obtenue lors de la décharge de ce matériau.

II.2.4.b – Sur la GDE de NanoFibers

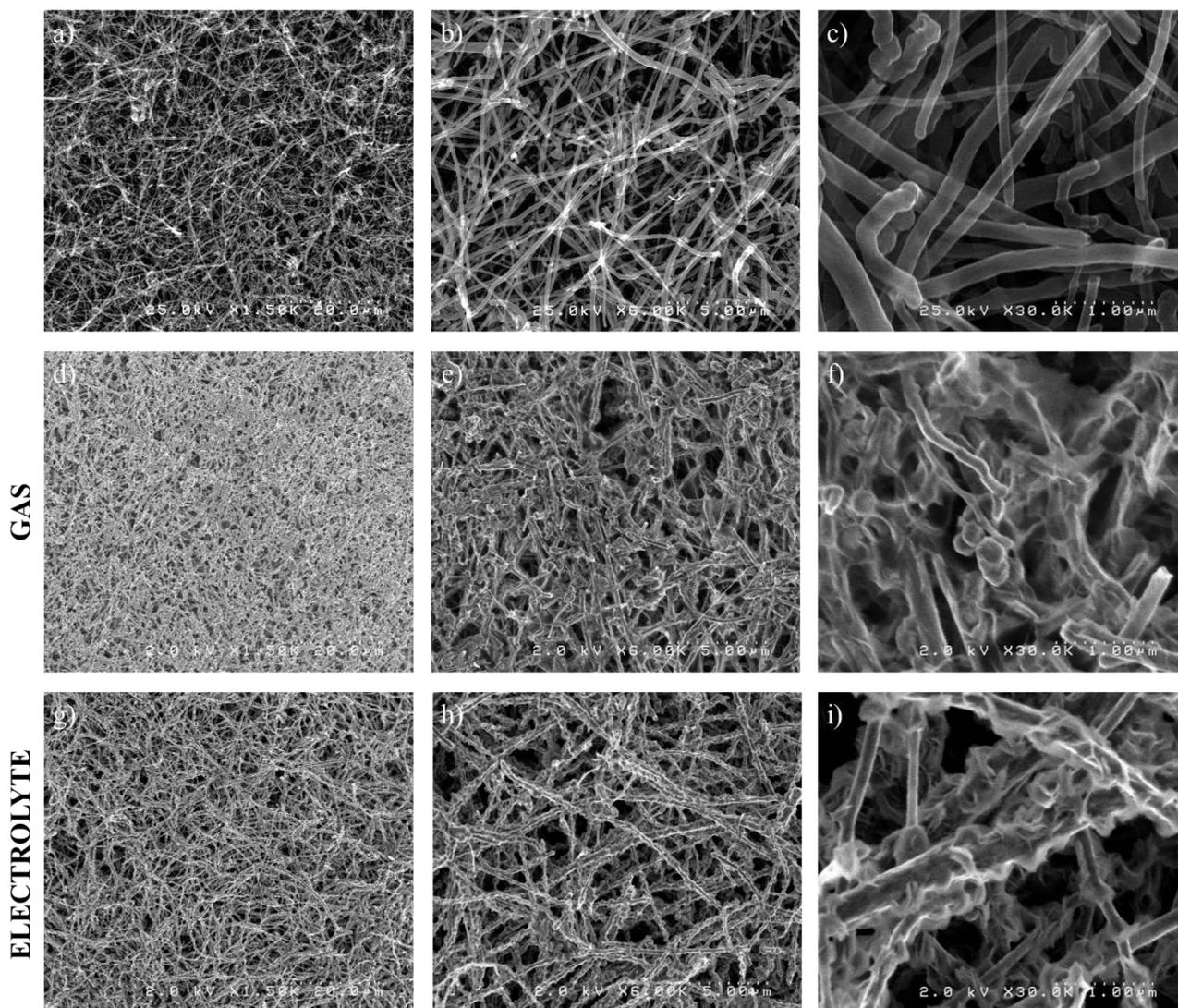


Figure 28 : Images MEB de la GDE de NanoFibers à plusieurs grossissements : a - c) avant décharge ; et après décharge à $[200] \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : d - f) Interface gaz / électrode ; g - i) Interface électrolyte / électrode.

La seconde GDE de matériau qui a été étudiée par imagerie MEB en post-décharge est celle qui est composée par des NanoFibers dont le diamètre moyen est de 160 nm. La capacité de décharge mesurée est de 2352 mA.h.g^{-1} à $[200] \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, et le ratio $C_{\text{mes}}/C_{\text{films}}$ obtenu

est de 10,4. La structure des dépôts a été étudiée sur les 2 interfaces de la GDE de NanoFibers et les images MEB correspondantes sont présentées sur la figure 28 ci-dessus, en comparaison avec l'électrode non-déchargée.

La comparaison des images MEB des figures 28.a, 28.d et 28.g permet de confirmer que la quantité de produits de décharge est plus importante du côté de l'interface gaz / électrode, puisque la porosité de l'électrode y est partiellement obstruée. Les images prises à plus fort grossissement (28.e – f et 28.h - i) mettent en évidence les différences structurales de ces produits de décharge aux deux interfaces. Sur les figures 28.e - f, correspondant à l'interface gaz / électrode, les produits de décharge observés masquent en grande partie les NanoFibers. Malgré la présence de quelques toroïdes, les fibres semblent prises dans des produits de décharge qui bouchent une partie importante de la porosité. Contrairement à ce qui a été observé sur l'interface gaz / électrode, les figures 28.h – i montrent que les fibres présentes à l'interface électrolyte / électrode sont bien séparées et que la porosité n'est pas obstruée. Il y est observé un dépôt sous forme de toroïdes, présents le long des fibres de carbone, ne recouvrant pas toute leur surface et dont le diamètre oscille entre 300 et 400 nm. De plus, il est probable qu'un dépôt très fin soit également présent autour de ces fibres, puisqu'à l'image la comparaison entre la surface des NanoFibers vierges (figure 28.c) et déchargées (figure 28.i) montre des différences de contraste. Son épaisseur ne peut cependant pas être déterminée précisément car la dispersité en taille des NanoFibers est bien trop importante et que ces dépôts sont très fins en comparaison du diamètre des fibres.

A l'instar de la GDL-CdF, les produits de décharge présents en grande quantité sur l'interface gaz / électrode bouchent partiellement la porosité de l'électrode. Celle-ci empêche un transport optimal du dioxygène à l'intérieur de l'électrode, entraînant la chute de potentiel qui signe l'arrêt de la décharge. Par ailleurs, la présence de toroïdes indique que le mécanisme de l'ORR est le même avec la GDE de NanoFibers qu'avec la GDL-CdF, en accord avec l'utilisation du DMSO en tant que solvant. Le diamètre des toroïdes ainsi que la densité de produits de décharge présents sur les fibres sont cependant beaucoup moins importants que pour la GDL-CdF, ce qui explique la diminution du ratio C_{mes} / C_{films} lorsqu'une GDE de NanoFibers est utilisée comme électrode positive dans la demi-pile.

II.2.4.c – Sur la GDE de GMWCNTs

Le troisième type de matériau qui a été imagé en post-décharge présente un diamètre comparable au NanoFibers, avec $d = 165$ nm. En revanche pour la GDE de GMWCNTs, la capacité de décharge mesurée dans $LiClO_4$ 0,5 M / DMSO est presque deux fois plus importante, avec une valeur de 4308 mA.h.g⁻¹ à une densité de courant de $|200| \mu A.cm^{-2}$, comme l'est le ratio C_{mes} / C_{films} obtenu, qui est ici de 17,6. Les études MEB des dépôts et des structures présentes sur les interfaces sont présentées sur la figure 29.

Par rapport à la GDE de GMWCNTs avant décharge (figures 29.a), les images MEB à faibles grossissements issues des figures 29.d et 29.g, montrent que les deux interfaces de ces GDEs présentent des dépôts dont les structures sont bien différentes et que la porosité y est bien moins importante qu'avant décharge. D'après les images MEB des interfaces présentes sur les figures 29.e – f et 29.h – i et effectuées à fort grossissement, les GMWCNTs ne sont plus visibles, montrant que ceux-ci ont été recouverts de produits de décharge.

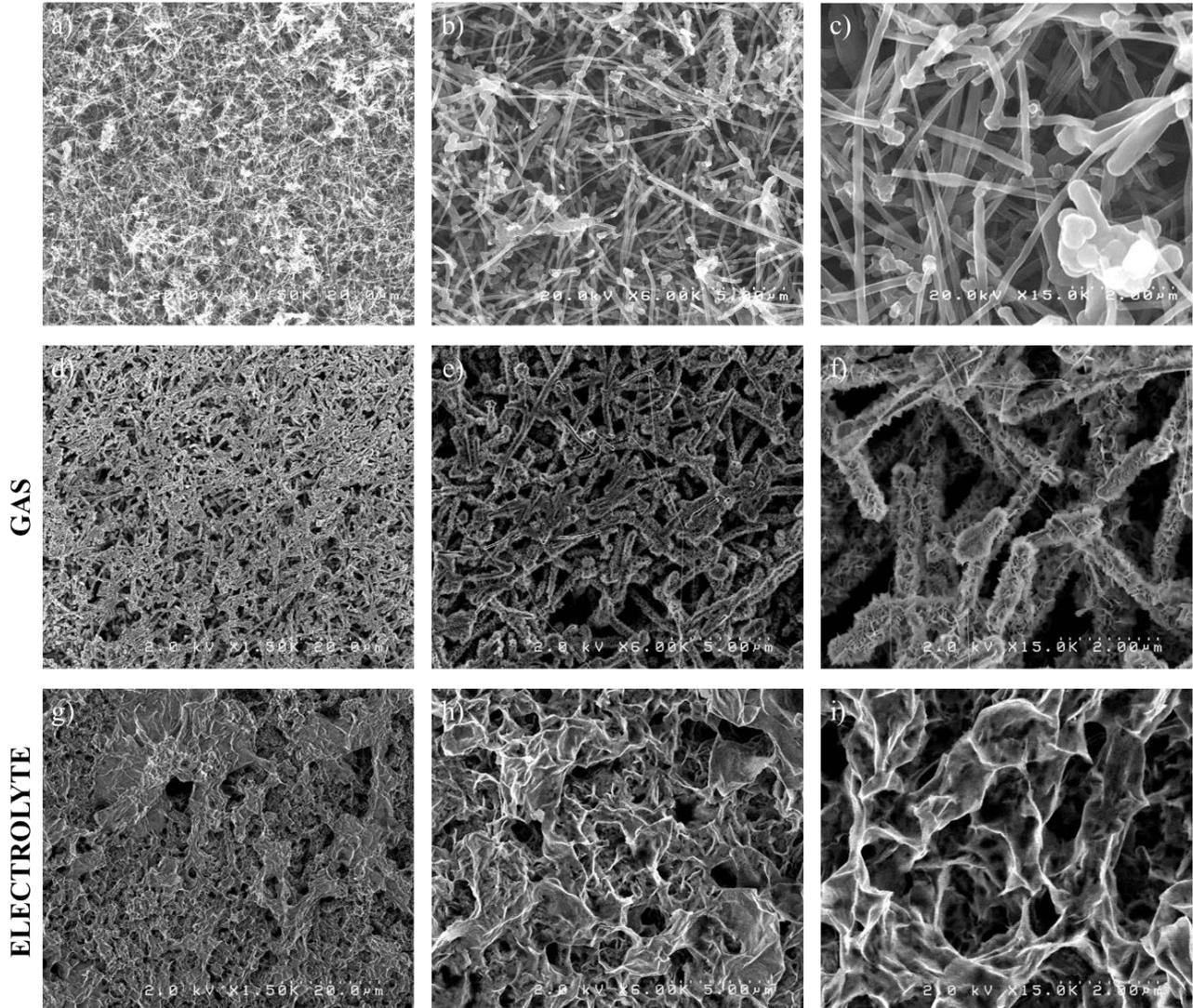


Figure 29 : Images MEB de la GDE de GMWCNTs à plusieurs grossissements : a - c) avant décharge ; et après décharge à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : d - f) Interface gaz / électrode ; g - i) Interface électrolyte / électrode.

Sur les figures 29.e – f, l'interface gaz / électrode présente toujours une porosité ouverte, mais un dépôt se trouve autour des nanotubes, faisant augmenter leur diamètre jusqu'à 500 – 550 nm. Ainsi, la structure de cette interface ressemble à celle de l'électrode avant la décharge, mais avec des matériaux dont le diamètre a augmenté. D'après la figure 29.f, la structure de ces dépôts ressemble à des feuilletts entrelacés, structure de dépôt déjà observée sur les fibres de la GDL-CdF (figure 27.b). En revanche, sur l'interface électrolyte / électrode (figure 29.h – i), il est observé une structure obstruant la porosité pouvant être associée à un voile ou à une pâte. Ce type de structure, mise en évidence sur

la figure 29 pour la GDE de GMWCNTs, n'est pas sans rappeler celles présentes sur l'interface gaz / électrode de la GDE de NanoFibers (figure 28.f) ainsi que sur les interfaces de la GDL-CdF (figures 27.c et 27.e), et dont la responsabilité est engagée comme cause de l'arrêt de la décharge. Cependant, la présence de toroïdes dans cette GDE n'est pas avérée au niveau des interfaces. Ils pourraient avoir réagi au contact du DMSO, c'est pourquoi les dépôts de produit de décharge sur les GMWCNTs ont également été imagés à l'intérieur de la GDE de GMWCNTs. Cette image MEB, effectuée à fort grossissement, est présentée sur la figure 30.

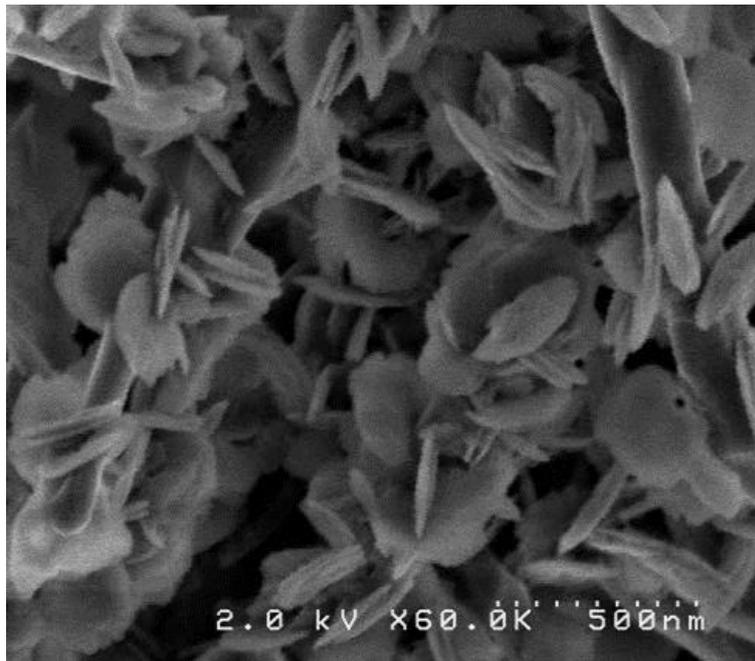


Figure 30 : Image MEB à fort grossissement des produits de décharge d'une GDE de GMWCNTs, après décharge à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène.

L'image MEB de la figure 30 montre que les dépôts à l'intérieur de la GDE masquent une partie importante de la surface des GMWCNTs. Il est donc difficile de visualiser à l'aide de cette image, si des films fins se sont formés autour des nanotubes pendant la décharge. En revanche, la figure 30 permet d'observer la structure fine des dépôts, qui est quelques peu différente de celle révélée sur l'interface gaz / électrode. Ici, ces objets ressemblent un peu à des toroïdes par leur forme circulaire, mais aussi par la présence de plusieurs feuillettes parallèles. Ainsi, ces toroïdes montrent que leur croissance transversale a été préférentielle par rapport à la longitudinale. En comparaison avec les toroïdes qui ont été obtenus sur les NanoFibers, leur diamètre est plus petit avec 250 – 300 nm, mais leur densité sur la surface du matériau d'électrode est plus grande.

La présence de toroïdes dans la GDE de GMWCNTs montre donc que, comme pour la GDL-CdF et la GDE de NanoFibers, la formation du peroxyde de lithium lors de la décharge s'effectue principalement selon un mécanisme en solution (dismutation des LiO_2). La densité importante de toroïdes à

la surface des nanotubes explique que la capacité de décharge de la GDE de GMWCNTs est supérieure à celle des NanoFibers, matériau 1D de diamètre équivalent, et donc que le ratio C_{mes} / C_{films} l'est également. Par ailleurs, l'observation des interfaces a montré que l'arrêt de la décharge se fait par manque d'approvisionnement en ions Li^+ , puisque c'est l'interface électrolyte / électrode qui est bouchée en fin de décharge, contrairement à la GDE de Nanofibers composée de matériaux d'un même diamètre. Cela peut s'expliquer par son épaisseur d'électrode plus faible que la GDE de NanoFibers, qui permet au dioxygène d'être transporté jusqu'à l'interface électrolyte / électrode pour y réagir et ainsi en obstruant l'interface par les dépôts de produit de décharge, va limiter le transport des ions Li^+ de la réserve d'électrolyte vers l'intérieur de la porosité.

II.2.4.d – Sur la GDE de MWCNTs

La dernière GDE entièrement déchargée est celle qui présente les propriétés structurales les plus intéressantes. Les MWCNTs ont un diamètre de 10 nm, le plus petit des matériaux étudiés, et donc la surface spécifique la plus grande ($\sim 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Sa capacité de décharge mesurée est de 8802 mA.h.g^{-1} à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$, ce qui donne le ratio C_{mes} / C_{films} le plus faible avec 1,3 à $[Li^+] = 0,5 \text{ M}$. Cette dernière donnée interpelle par sa valeur proche de 1, ce qui laisse penser que la structure des dépôts obtenus pourrait être proche des films fins autour des nanotubes.

Afin d'observer la structure fine des dépôts dans la GDE de MWCNTs, des images MEB ont été effectuées à fort grossissements. Celles-ci sont alors comparées avec les images MEB d'une GDE de MWCNTs vierge, et sont présentées sur la figure 31.

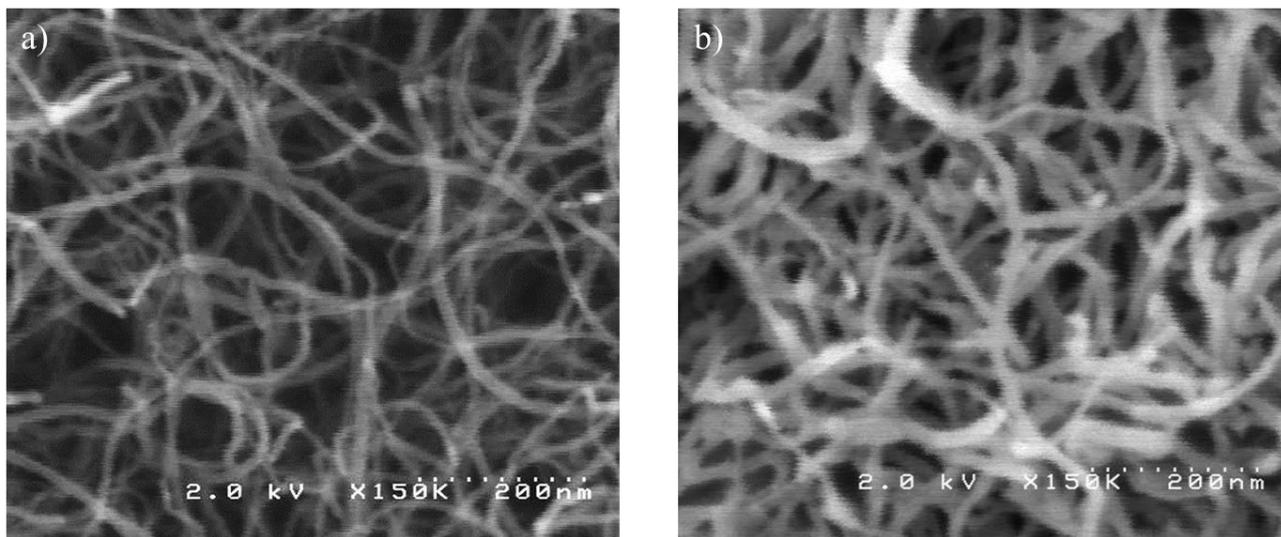


Figure 31 : Images MEB de la tranche de la GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} : a - c) Avant décharge ; b - d) Après décharge à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO sous flux de dioxygène.

D'après la comparaison des figure 31.a et 31.b, images MEB à fort grossissement des MWCNTs avant et après décharge, il est observé une différence notable de l'électrode mais la forme de l'élec-

trode de nanotubes et sa porosité restent inchangées. L'image 31.b permet d'observer un blanchissement des MWCNTs, témoin d'une diminution du caractère conducteur de ces matériaux. De plus, elle montre une augmentation du diamètre des MWCNTs après décharge, passant de 8 – 15 nm à 15 – 30 nm, ce qui prouve qu'un dépôt est apparu autour des MWCNTs. Une telle modification de diamètre ainsi qu'une diminution du caractère conducteur de ces matériaux, et ce malgré la convolution engendrée par la faible tension d'accélération de la source (2 kV), correspond à l'ajout d'une couronne isolante de quelques nm autour des nanotubes de carbone. Comme pressenti à l'aide du ratio C_{mes} / C_{films} (cf II.2.2), les produits de décharge se sont déposés en films fins autour des MWCNTs composant la GDE. La présence de ce type de dépôts montre ainsi un changement dans le mécanisme de réduction du dioxygène par rapport aux autres électrodes étudiées précédemment, passant d'un mécanisme principalement en solution à un mécanisme de surface. Ainsi, l'identification de la structure des produits de décharge en films fins autour des MWCNTs sous-entend que la décharge s'est arrêtée car tous les nanotubes ont été recouverts d'une couche isolante de Li_2O_2 , ne permettant plus de réduire le dioxygène.

Les deux interfaces de la GDE de MWCNTs en post-décharge ont ensuite été analysées par MEB et les images sont présentées sur la figure 32.

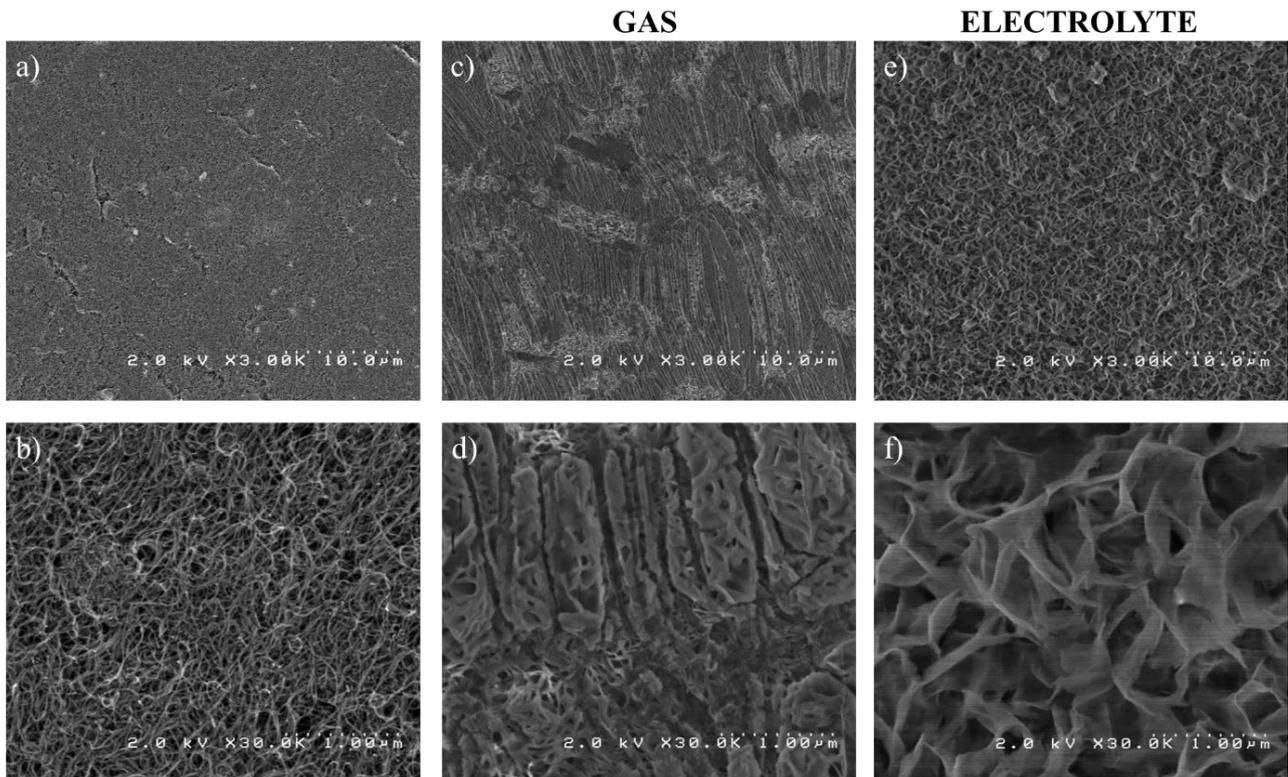


Figure 32 : Images MEB de la GDE de MWCNTs à plusieurs grossissements : a - b) avant décharge ; et après décharge à $200 \mu A.cm^{-2}$ dans $LiClO_4$ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : c - d) Interface gaz / électrode ; e - f) Interface électrolyte / électrode.

Les images des figures 32.a, 32.c et 32.e effectuées à fort grossissement, mettent en évidence la différence de structure qu'il existe entre les deux interfaces de la GDE de MWCNTs avant et après

décharge. D'après l'image de la figure 32.c, il est observé sur l'interface gaz / électrode une structure qui ressemble à celle de la membrane protectrice en PTFE, préalablement retirée.

Effectuée à fort grossissement, l'image de la figure 32.d montrent la présence d'une quantité importante de produits de décharge qui obstruent une grande partie de la porosité présente avant la décharge (figure 32.b), contrairement à ce qui a été observé à l'intérieur de la GDE sur la figure 31. Ces dépôts assez denses laissent cependant apparaître la forme des nanotubes de carbone et ressemblent alors à une structure en film épais autour des nanotubes. Tandis que sur l'interface électrolyte / électrode, les figures 32.e – f montrent la présence d'un dépôt homogène qui paraît bloquant et qui masque entièrement la présence des MWCNTs. Ces dépôts sont en feuillets entrelacés les uns aux autres et ressemblent à ceux qui ont été observés sur les fibres de carbone de la GDL-CdF (cf II.2.3.a - figure 27.b).

Lors de la décharge de la GDE de MWCNTs à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, les produits de décharge se déposent en grande quantité et de façon homogène dans l'épaisseur de l'électrode, qui par conséquent augmente grandement. La structure des dépôts est préférentiellement en film fins autour des nanotubes de carbone, ce qui montre que leur croissance est effectuée par un mécanisme en surface. La décharge devrait alors s'arrêter lorsque tous les nanotubes composant l'électrode sont complètement recouverts par les produits de décharge isolants, ce qui ne semble pas être le cas aux vues des mesures de leur diamètre (à partir de 15 nm). Cependant, l'observation d'une quantité de produits de décharge importante sur les deux interfaces de l'électrode montrent qu'elles peuvent jouer un rôle limitant dans le transport d'espèces, car dans ces deux cas, soit l'électrolyte, soit le dioxygène ne peuvent alors être transportés correctement à l'intérieur de l'électrode afin de réagir. L'interface électrolyte / électrode finit par être remplie par des produits dont la structure ne ressemble pas au peroxyde de lithium et qui peuvent potentiellement être des hydroxydes de lithium. Tandis que l'interface gaz / électrode est encombrée par un excès de produit de décharge autour des nanotubes. Ainsi, leur diamètre augmente dans les deux directions parallèles à leur section mais l'électrode n'ayant qu'un seul degré de liberté selon l'axe perpendiculaire à la GDE, cela entraîne une augmentation de l'épaisseur de la GDE. De ce fait, le dépôt parallèle à la GDE a pour conséquence la diminution de l'espace entre les nanotubes, ce qui finit par obstruer la porosité, notamment d'après les images MEB au niveau de l'interface gaz / électrode.

L'étude de la décharge complète des GDEs de matériaux a mis en évidence l'influence du diamètre des fibres et donc de la surface spécifique des électrodes sur la structure des dépôts de peroxyde de lithium. Lorsque le diamètre des fibres est de 10 μm (GDL-CdF), les dépôts de Li_2O_2 sont effectués sous forme de toroïdes sur le pourtour de celles-ci, montrant que leur croissance est effectuée selon un mécanisme en solution, en accord avec l'utilisation du DMSO en tant que solvant. La capacité

surfactive est alors très importante. En diminuant le diamètre des fibres jusqu'à ~150 nm, deux structures de dépôts ont été révélées : les toroïdes et les films fins. Cette structure hybride a été identifiée sur les GDEs de NanoFibers, comme sur celles de GMWCNTs, montrant ici la coexistence des deux mécanismes de l'ORR en milieu organique : en solution et en surface. Elle fait alors diminuer la capacité surfactive des GDEs de ces matériaux, puisque la densité de produits de décharge y est moins importante. Par ailleurs, une différence a été relevée entre ces deux dernières, qui va du simple au double en termes de capacité, mais aussi sur la structure des toroïdes. Bien que plus fins sur les GMWCNTs, ils sont aussi beaucoup plus nombreux que sur les NanoFibers, expliquant cette variation de capacité, mais montrant également qu'il y a eu plus de point de nucléation sur les nanotubes que sur les fibres. Enfin, le dernier cas rencontré a montré qu'avec une GDE de MWCNTs d'un diamètre de 10 nm, le dépôt des produits de décharge sont effectués principalement en films fins sur le pourtour des nanotubes, expliquant que la capacité de décharge surfactive ait grandement diminuée. La présence de cette structure de dépôt est caractéristique d'une croissance du peroxyde de lithium selon un mécanisme effectué en surface, ce qui est en contradiction avec l'utilisation du DMSO. Pourtant, ce mécanisme présente l'avantage de déposer sur le matériau d'électrode de fines épaisseurs de produits de décharge sans obstruer la porosité ($e \sim 6$ nm). En vue de la recharge, ce type de dépôt permettrait au transfert électronique entre l'électrode et le peroxyde de lithium d'être effectué par effet tunnel afin de le réoxyder efficacement.

II.2.5 – Cas de la GDE de MWCNTs : couplage électrochimie-MEB pour la mise en évidence des phénomènes limitants en décharge

Avec une GDE de MWCNTs, la capacité de décharge mesurée à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ se rapproche de la capacité en films fins calculée lorsque la concentration en sel de lithium est de 0,5 M. En revanche, à $[\text{Li}^+] = 0,1$ M et pour une densité de courant équivalente, la capacité mesurée est beaucoup plus faible. De plus, cette courbe de décharge présente un comportement différent à cette concentration de 0,1 M, avec une diminution constante du potentiel à mesure que la décharge avance, dont la responsabilité de la chute ohmique est engagée en tant que facteur limitant. Afin de comprendre comment se traduisent les phénomènes limitants à l'intérieur des GDEs de MWCNTs, une étude électrochimique de la décharge couplée à l'imagerie MEB des électrodes a été effectuée en faisant varier les densités de courant de décharge, pour ces deux concentrations en sel de lithium. Ainsi, elles permettront d'aider à la détermination des conditions adéquates pour le cyclage de ces électrodes.

II.2.5.a – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li^+ de 0,1 M

Tout d'abord, plusieurs décharges ont été réalisées à différentes densités de courant pour une concentration en sel de lithium de 0,1 M. Le phénomène de chute ohmique étant révélé à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, des

décharges supplémentaires ont été effectuées à une valeur de courant supérieure et à une valeur inférieure à celle-ci. Après ces décharges, les électrodes ont été imagées par MEB afin de visualiser les dépôts des produits de décharge dans les GDEs ainsi que sur les interfaces. En premier lieu, la superposition des trois courbes de décharge est présentée sur la figure 33.

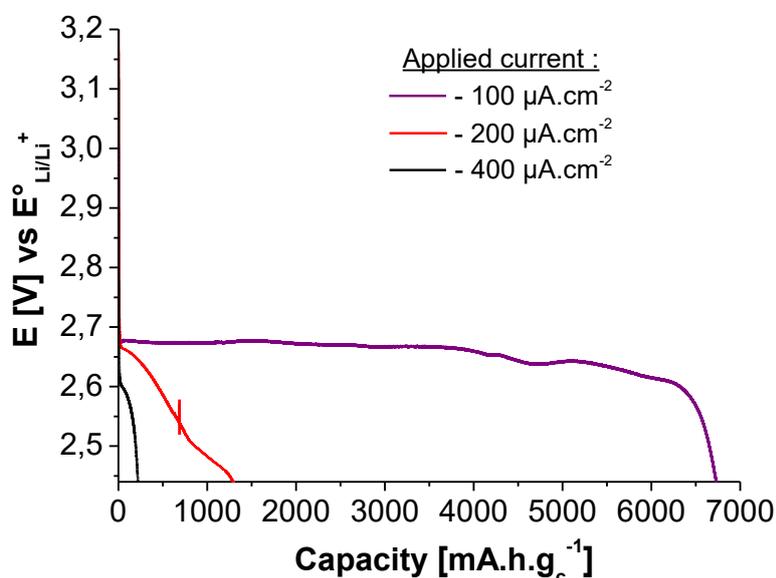


Figure 33 : Voltamogramme potentiel/capacité des courbes de décharge effectuées à différentes densités de courant, avec une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , dans LiClO_4 $0,1 \text{ M}$ / DMSO, sous flux de dioxygène.

Dans un premier temps, la figure 33 montre que plus la densité de courant de décharge est importante, plus la capacité de décharge est faible. Ainsi, lors de l'application d'une densité de courant plus grande, ici $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, le potentiel de décharge chute rapidement et la capacité de décharge diminue drastiquement avec seulement $217 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$, contre $1249 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$ à $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$. A contrario, lorsque la densité de courant est plus petite, ici $|100| \mu\text{A.cm}^{-2}$, la capacité associée à cette décharge atteint alors $6714 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$, capacité comparable à la valeur de capacité en films fins calculée précédemment (cf II.2.2). De plus, la forme de la courbe de décharge change et ressemble à celles qui ont été obtenues à $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$, c'est-à-dire avec un plateau de potentiel suivie d'une chute brutale. Cette observation sous-entend que dans ces conditions de décharge, l'énergie nécessaire pour faire l'ORR est équivalente dans toutes les zones de l'électrode, montrant ainsi que le phénomène de chute ohmique n'est plus limitant. Pour vérifier cette hypothèse, les GDEs déchargées ont ensuite été imagées par MEB, et les structures des interfaces des électrodes sont présentées sur la figure 34.

Les images MEB de la figure 34, montrent que les dépôts ne sont pas identiques sur les deux interfaces des électrodes et qu'ils sont également dépendants de la densité de courant appliquée lors de la décharge. D'abord, pour la décharge la plus rapide, c'est-à-dire à $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, la figure 34.a de l'interface gaz / électrode montre bien la présence des nanotubes, accompagnés d'objets dont la structure

ressemble à des toroïdes déformés. Le diamètre des nanotubes reste ici inchangé, puisqu'il a été mesuré à 10 - 15 nm, signifiant que le dépôt des produits de décharge n'a pas été effectué sous forme de films fins.

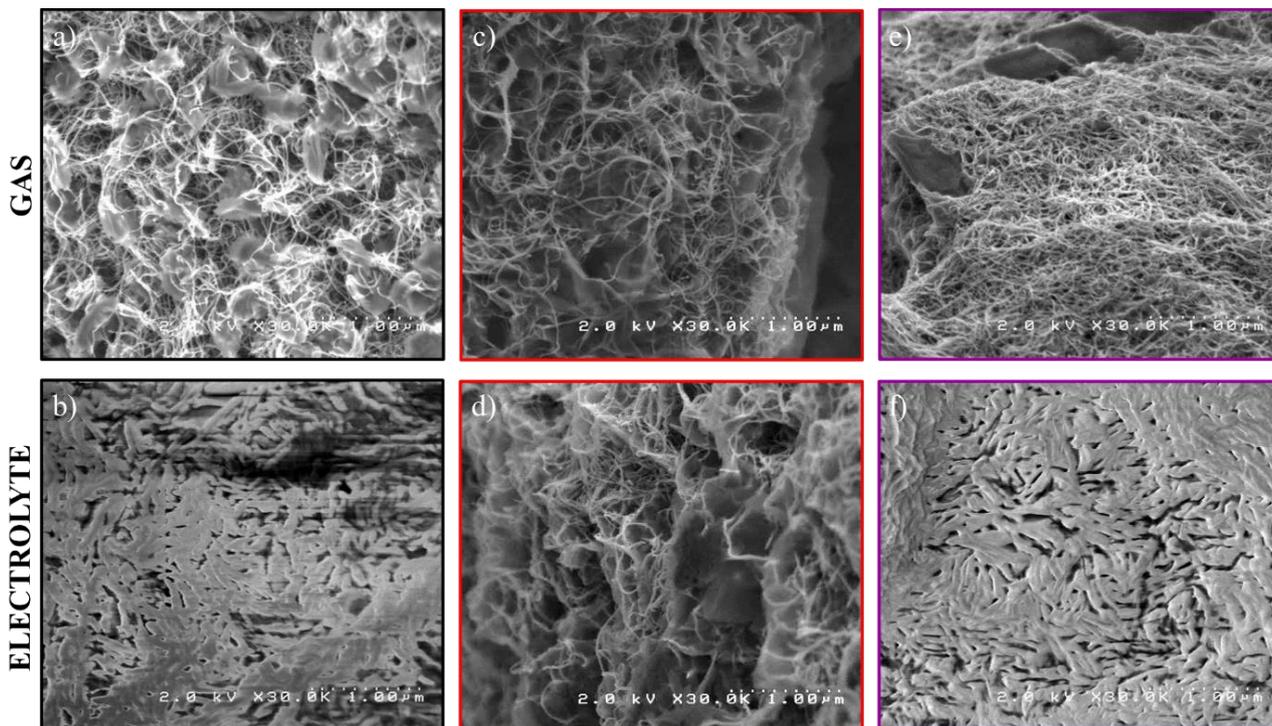


Figure 34 : Images MEB des interfaces électrolyte et gaz de la GDE de MWCNTs après décharge dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous flux de dioxygène : a - b) à $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; c - d) à $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; e - f) à $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ensuite, l'image de l'interface électrolyte / électrode de la figure 34.b montre que celle-ci est fortement obstruée, masquant complètement les nanotubes, et ce pour une capacité de décharge très faible. Etant donnée la chute rapide et brutale de potentiel ainsi que l'obstruction de l'interface électrolyte / électrode, ces observations suggèrent qu'il est énergétiquement plus favorable d'effectuer les réactions sur cette interface plutôt qu'à l'intérieur de l'électrode et d'être tributaire du transport d'espèces. En revanche, la présence de produits sur l'autre interface peut venir du fait que, comme des ions Li^+ sont déjà présents à l'intérieur de l'électrode au début de la décharge, des réactions ont tout de même pu se produire sans qu'ils n'aient eu besoin d'être transportés.

Ensuite, lorsque la décharge a été effectuée à $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figures 34.c – d), la structure des dépôts sur les deux interfaces est comparable et la présence des nanotubes est avérée, tout comme celle d'objets ressemblant à ceux de la figure 34.a. Une structure hybride est alors formée et est présente de façon homogène dans l'épaisseur de l'électrode. Le diamètre des nanotubes a, quant à lui, faiblement évolué puisqu'il est de 12 – 18 nm. Le comportement de la courbe de décharge ainsi que la présence des produits de décharge dans toute l'épaisseur de l'électrode, sans obstruction apparente, est en accord avec un déplacement de la zone où est effectuée l'ORR dans l'électrode, ce qui tend à faire augmenter la chute ohmique au fur et à mesure de la décharge.

Enfin, lorsque la décharge est effectuée à $|100| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, sur l'interface gaz / électrode de la figure 34.e, la structure des nanotubes de carbone est bien définie et leur diamètre a augmenté après la décharge, passant de 10 – 15 nm à 15 – 25 nm de diamètre, ce qui correspond à un dépôt en films fins d'environ 6 nm. Cette structure a été observée dans toute l'épaisseur de la GDE, qui ici est aux alentours de 160 nm, confirmant que les dépôts ont été effectués dans toute l'électrode. En revanche, l'image de l'interface électrolyte / électrode de la figure 34.f montre que celle-ci est complètement bouchée par des produits de décharge, empêchant le transport d'espèces de l'électrolyte vers l'intérieur de l'électrode, et expliquant la chute brutale de potentiel en fin de décharge. Ainsi, le comportement « classique » observé sur la courbe à $|100| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de la figure 33 s'explique par le fait que pendant la décharge, le transport de Li^+ n'est plus limitant.

Les images MEB des interfaces des GDEs ainsi que leurs courbes de décharge à différentes densités de courant pour une concentration en sel de lithium de 0,1 M, ont permis de confirmer le phénomène limitant le processus de décharge. A une vitesse de $|100| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, le dépôt des produits de l'ORR n'est soumis à cette limitation qu'en fin de décharge puisque l'interface électrolyte / électrode finit par s'obstruer, après que les produits de décharge se sont déposés dans toute l'épaisseur de l'électrode. Une augmentation de la densité de courant a ensuite montré une diminution des capacités de décharge en même temps qu'une décroissance de plus en plus rapide du potentiel au cours de la décharge. Cette observation sous-entend alors qu'une augmentation progressive de la chute ohmique s'effectue au fur et à mesure de la décharge, car les sites catalytiques la minimisant ne sont plus accessibles. De plus, l'application d'une haute densité de courant ne permet plus un transport optimal de ces espèces à l'intérieur de l'électrode, c'est pourquoi les réactions se concentrent sur l'interface en contact avec l'électrolyte. Ainsi, dans ces conditions, la densité de courant à appliquer en décharge ne pourra pas excéder $|100| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ afin de structurer entièrement l'électrode.

II.2.5.b – Limitation de la décharge pour une concentration en ions Li^+ de 0,5 M

La forme de la courbe de décharge de la GDE de MWCNTS effectuée à $|200| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO présente un plateau de potentiel stable pendant une longue partie de la décharge, ce qui ne semble pas indiquer la présence de limitation par le transport d'espèces au cours de la décharge, avant l'apparition d'une chute brutale du potentiel. Une capacité de décharge importante a alors été obtenue, dont la valeur est du même ordre de grandeur que la capacité de décharge en films fins, mais qui y est supérieure. Les dépôts ont été effectués sous forme de films fins dans cette GDE et une partie des produits de décharge s'est accumulée sur les interfaces, pouvant être responsable de l'arrêt de la décharge, ce qui peut être une indication d'un phénomène limitant. Le « galvanostatic steps » a

d'ailleurs montré qu'en augmentant de manière considérable la densité de courant, une nouvelle limitation apparaît. Ainsi, en appliquant le même principe, il sera sans doute possible en augmentant la densité de courant de décharge d'accentuer ce phénomène.

A cette concentration de $[Li^+] = 0,5 M$, de nouvelles courbes de décharge ont été effectuées à différentes densités de courant. Les valeurs choisies démarrent à $|200| \mu A.cm^{-2}$ et sont accrues jusqu'à $|1000| \mu A.cm^{-2}$. Les courbes de décharge obtenues sont superposées et présentées sur la figure 35 avec leur capacité, et la tranche ainsi que les interfaces des GDEs ont ensuite été analysées en post-décharge par imagerie MEB (Figure 36 et 38), afin de localiser les produits de réduction du dioxygène.

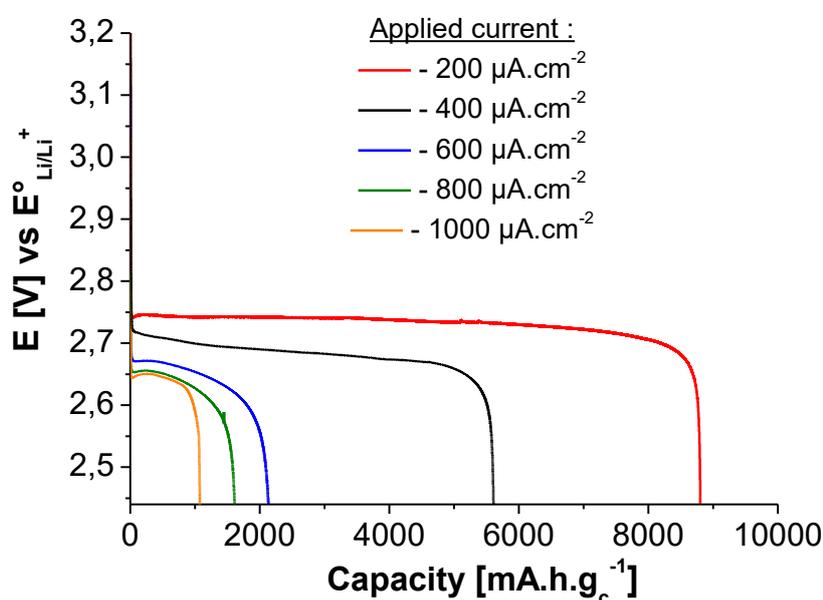


Figure 35 : Voltammogramme potentiel/capacité des courbes de décharge effectuées à différentes densités de courant, avec une GDE de MWCNTs à $2 mg.cm^{-2}$, dans $LiClO_4 0,5 M / DMSO$, sous flux de dioxygène.

D'après la figure 35, lorsque la densité de courant augmente en valeur absolue, la capacité de décharge associée diminue, au même titre que son potentiel, comme a pu le révéler le « galvanostatic steps » (cf II.1.1). Entre les trois valeurs de densité de courant les plus faibles, c'est-à-dire de $|200|$ à $|600| \mu A.cm^{-2}$, la variation de capacité est assez importante, passant respectivement de $8802 mA.h.g_c^{-1}$ à 5608 puis $2128 mA.h.g_c^{-1}$. En revanche, la variation de capacité observée entre $|600|$, $|800|$ et $|1000| \mu A.cm^{-2}$ est bien moins importante qu'entre $|200|$ et $|600| \mu A.cm^{-2}$. Il est obtenu respectivement 1608 et $1074 mA.h.g_c^{-1}$ pour ces deux dernières. Par ailleurs, il est à noter que la forme des courbes de décharge ne change pas avec l'augmentation de la densité de courant, à l'inverse de lorsque la concentration en sel de lithium est de $0,1 M$. Afin de comprendre quel phénomène est responsable de cette diminution de capacité, les GDEs déchargées ont été imagées par MEB, permettant ainsi de localiser les produits de décharge. Une mesure de l'épaisseur des GDEs en post-décharge a également

été effectuée. Les images des tranches des GDEs ainsi que leur épaisseur en fonction de la capacité déchargée sont présentées sur les figures 36 et 37.

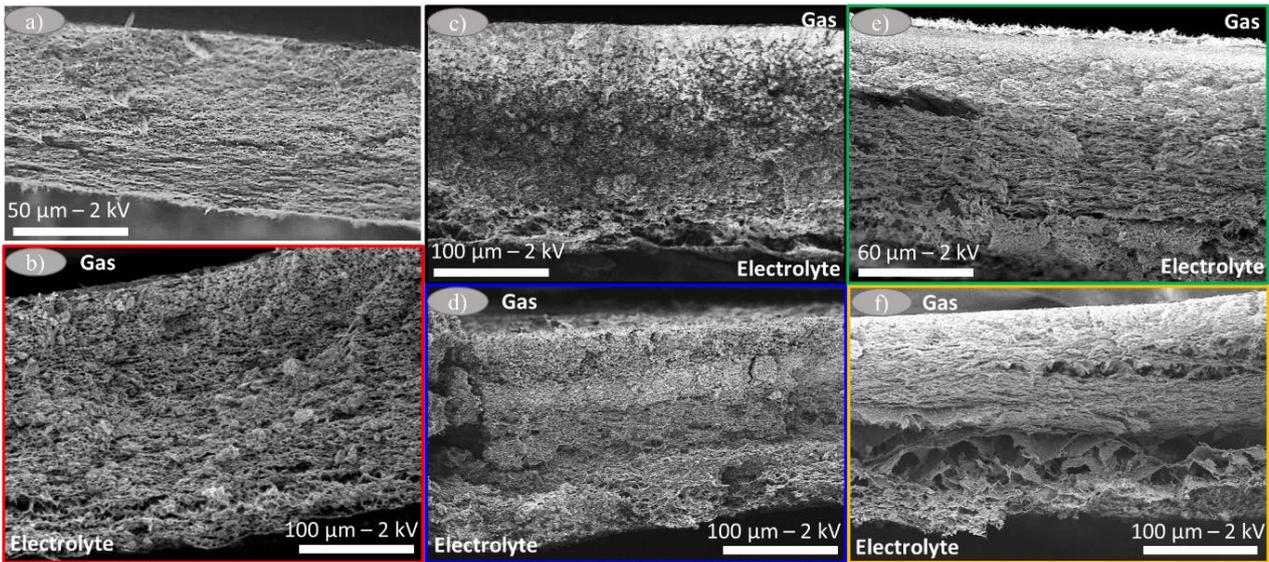


Figure 36 : Images MEB des tranches des GDEs de MWCNTs brutes et déchargées, à différentes densités de courant, dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène : a) Brut ; b) $|200| \mu\text{A.cm}^{-2}$; c) $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$; d) $|600| \mu\text{A.cm}^{-2}$; e) $|800| \mu\text{A.cm}^{-2}$; f) $|1000| \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Les images MEB de la figure 36 ainsi que la figure 37 ci-dessous soulignent les différences existantes entre les GDEs déchargées et l'électrode brute, notamment en termes d'épaisseur. En effet, la figure 37 montre l'épaisseur des GDEs s'accroît avec la quantité de charge insérée lors de la décharge, passant de 80 μm à près de 240 μm pour une capacité de 8802 mA.h.g_c^{-1} . Cette évolution semble relativement linéaire en fonction de la capacité de décharge, ce qui signifie que c'est bien l'insertion des produits de décharge dans l'électrode qui fait augmenter son épaisseur.

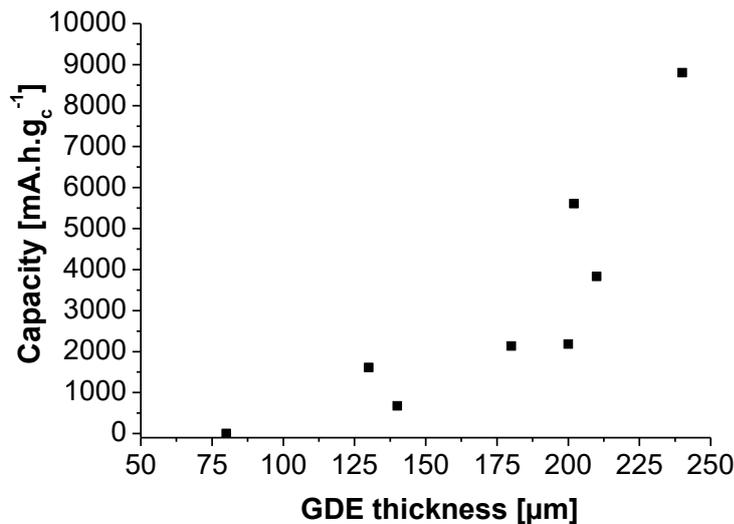


Figure 37 : Epaisseurs des GDEs de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} mesurées par MEB en fonction de la capacité de décharge, décharges effectuées à densité de courant constante dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, sous flux de dioxygène.

Par ailleurs, il est mis en évidence sur les images MEB en tranche de la figure 36, une zone blanche au niveau de l'interface gaz / électrode à partir de $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, et celle-ci est relativement dense à partir de $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les produits de décharge étant isolants, ce blanchissement près de l'interface gaz / électrode est dû à la présence de dépôt en quantité importante. En suivant la diminution de capacité lors de l'augmentation de la densité de courant, une partie importante de la capacité déchargée est donc liée à ces dépôts, qui peuvent être responsables de l'arrêt des décharges. Pour confirmer cette hypothèse, les interfaces de ces électrodes de MWCNTs ont été imagées par MEB à fort grossissement. Les images des GDEs déchargées à 200 , 400 et $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont présentées sur la figure 38.

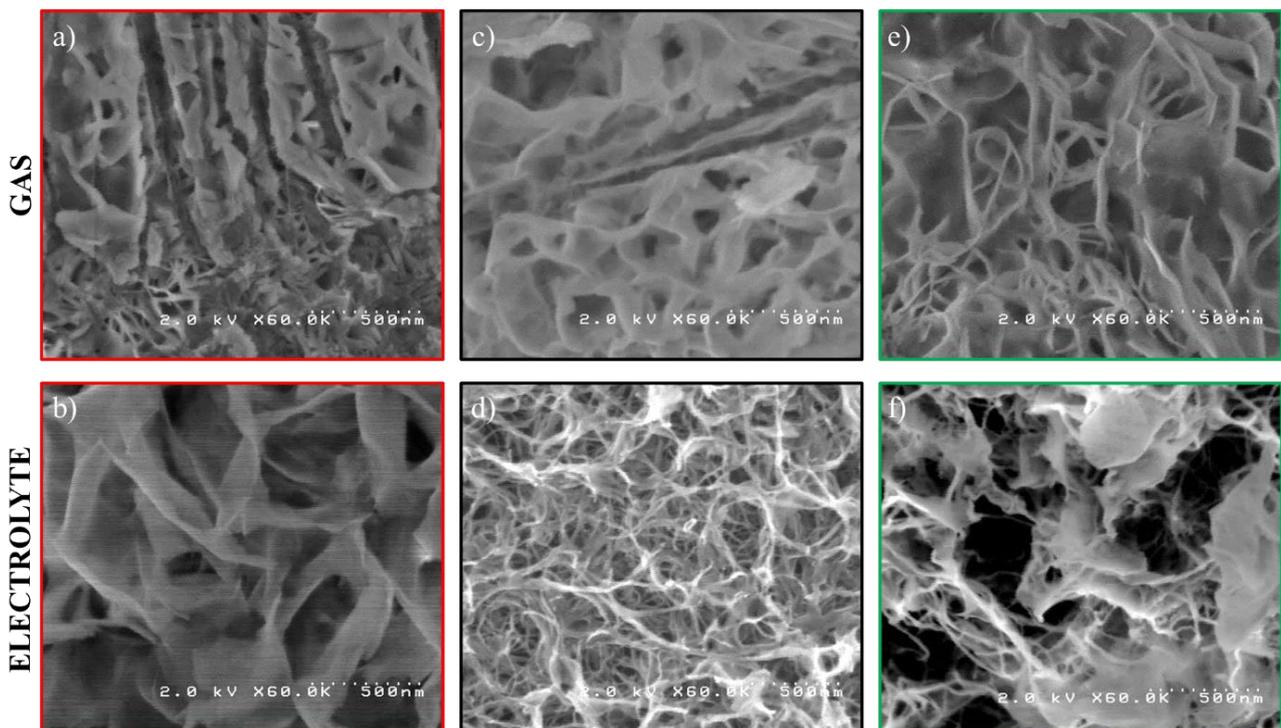


Figure 38 : Images MEB des interfaces électrolyte / électrode et gaz / électrode des GDEs de MWCNTs après décharge dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO sous flux de dioxygène : a - b) à $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; c - d) à $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; e - f) à $800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Comme il a été montré précédemment (cf II.2.3.d), les deux interfaces de la GDE de MWCNTs (figures 38.a – b) montrent une quantité importante de produits de décharge qui obstrue la porosité et masque les nanotubes lorsque la décharge est effectuée à $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces dépôts n'ont cependant pas la même structure du côté de l'électrolyte et du côté de l'entrée de gaz. Ensuite, les images MEB des figures 38.b, 38.d et 38.f montrent que l'interface électrolyte / électrode contient moins de produit de décharge avec l'augmentation de la densité de courant au-delà de $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A l'inverse, le dépôt est plus dense sur l'interface gaz / électrode à partir de $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ne laissant plus entrevoir les nanotubes (figures 38.a, 38.c et 38.e). Ainsi, il est observé des dépôts dont la structure de feuillets entrelacés, comparable à ce qui est relevé sur la figure 38.a, obstruent grandement la porosité, masquant les nanotubes.

La corrélation des résultats des figures 35 à 38, permet de montrer que l'augmentation de la densité de courant de décharge lorsque la concentration en sel de lithium est de 0,5 M, favorise les réactions près de l'interface gaz / électrode. Ainsi, ce n'est pas le transport des Li^+ à l'intérieur des GDEs qui est limitant, comme il a été mis en évidence à $[\text{Li}^+] = 0,1 \text{ M}$, mais plutôt la diffusion du dioxygène dissout. Et pour cause, l'augmentation de la densité de courant induit un accroissement du nombre de réactions de réduction du dioxygène qui se font en simultanées, et celles-ci se font près de l'interface gaz / électrode qui se bouche donc de plus en plus tôt au cours de la décharge. Ainsi, les réactions sont principalement effectuées dans une épaisseur de matériau de plus en plus faible à mesure que la densité de courant augmente. Par conséquent, l'étude en cyclage de ces matériaux pourra être effectuée à une densité de courant de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur minimale à laquelle l'interface électrolyte / électrode n'est pas obstruée par les produits de décharge.

Dans cette partie sur l'étude de la décharge, il a été d'abord mis en évidence l'influence de la concentration en sel de lithium sur le mécanisme de décharge. A 0,1 M, la présence d'une chute ohmique liée au transport des ions Li^+ dans le matériau d'électrode a été détectée, ne permettant pas d'obtenir des capacités de décharge satisfaisantes. En revanche à $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$, ce transport n'est plus limitant, ce qui a permis de montrer l'influence du diamètre des matériaux composant l'électrode et donc de leur surface spécifique. Il a été obtenu les capacités les plus importantes pour la GDE de MWCNTs, dont le diamètre des nanotubes ($d = 10 \text{ nm}$) est le plus faible et donc la surface spécifique est la plus grande. Cependant, les dépôts à l'intérieur de cette électrode sont formés par un mécanisme de l'ORR en surface, dont la structure en films fins fait diminuer la capacité surfacique. Cette observation est alors en contradiction avec la littérature, qui indique que l'utilisation du DMSO comme solvant pour l'ORR, génère préférentiellement des dépôts sous forme de toroïdes, témoins d'un mécanisme en solution, comme cela a été montré pour la GDE de NanoFibers. En revanche, les dépôts sous forme de films fins étant homogènes et d'une épaisseur d'environ 6 nm, ils présentent l'avantage de pouvoir être réoxydés efficacement grâce au transfert électronique par effet tunnel lors de la charge et ainsi ne pas laisser des produits de décharge à l'intérieur de la structure de l'électrode. Pour finir, cette étude a permis de fixer les conditions qui seront utilisées par la suite en cyclage, à savoir une densité de courant de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une concentration en sel de lithium de 0,5 M.

II.3 – Etude du cyclage et de la durée de vie des GDEs de différents matériaux

Après avoir étudié la décharge de GDEs de matériaux ayant des propriétés structurales différentes, la réversibilité de la réaction effectuée en décharge est étudiée par le cyclage de ces électrodes poreuses. Le protocole électrochimique de cyclage par la méthode CC-CC/CV mise en place dans le chapitre précédent, permettra d'évaluer les performances de ces électrodes à travers les rendements coulombiques de charge-décharge, ainsi que leur durée de vie par l'intermédiaire du nombre de cycles de

charge-décharge effectués pour les différents matériaux d'électrode. La GDE présentant les performances en cyclage les plus prometteuses sera alors étudiée plus en détail, notamment par un cyclage plus long qui permettra la mise en évidence de ses limitations. Cette étude s'appuiera également sur une analyse MEB des électrodes en post-cyclage, qui sera complétée par des analyses élémentaires par XPS. Ainsi, elles permettront de comprendre quels sont les phénomènes limitant le cyclage de ces électrodes, dans l'objectif de pouvoir ensuite élaborer une stratégie permettant d'en améliorer les performances.

II.3.1 – Cyclage des GDEs de matériaux par la méthode CC-CC/CV

Le cyclage des différents matériaux est effectué par la méthode CC-CC/CV, dans les conditions expérimentales définies précédemment, c'est-à-dire dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, à une densité de courant de $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (CC), et un potentiel maximum de charge de 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ (CV). Afin d'éviter le bouchage des électrodes lors des décharges qui est souvent irréversible, celles-ci ne seront pas effectuées de façon complète comme précédemment, mais avec un maximum de 20 % de la capacité des électrodes. Les GDEs ayant les plus faibles capacités de décharge, comme la GDL-CdF ou la GDE de N-GCNTs ne seront donc pas étudiées ici. Ainsi, une capacité de décharge de 500 mA.h.g^{-1} est appliquée pour la GDE de NanoFibers et une capacité de 1000 mA.h.g^{-1} pour les GDEs de N-CarbonFibers, de MWCNTs et de N-CNTs. Les courbes de cyclage de ces quatre matériaux sont présentées deux à deux, avec les GDEs de fibres de carbone sur la figure 39 et les GDEs de petits nanotubes (MWCNTs et N-CNTs) sur la figure 40, par l'intermédiaire de voltammogrammes du potentiel en fonction de la capacité.

II.3.1.a – Cyclage des GDEs de fibres de carbone

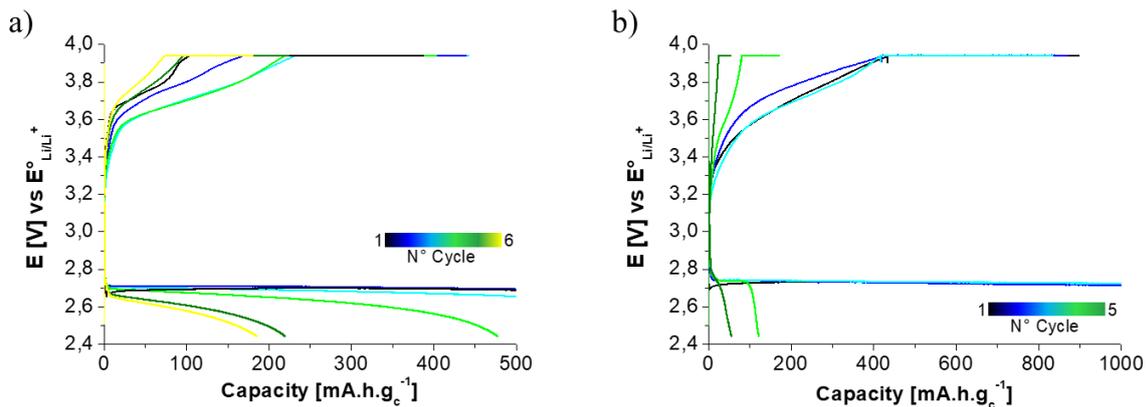


Figure 39 : Voltammogrammes potentiel/capacité des cycles de décharge-charge, effectués par la méthode CC-CC/CV (CC : $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et CV : 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$), avec des GDEs de matériaux de 2 mg.cm^{-2} , dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, sous flux de dioxygène : a) NanoFibers ; b) N-CarbonFibers.

Les voltammogrammes de la figure 39 montrent que lors des premiers cycles de charge-décharge, les potentiels de décharge sont relativement constants et leurs valeurs sont comprises entre 2,7 V et 2,8 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ pour les deux électrodes étudiées, en accord avec celles obtenues précédemment (cf

II.2.1). Ensuite, la figure 39 montre que les courbes de charge présentent un profil différent de la décharge, avec une variation de potentiel importante à mesure de l'avancement de la charge. Ainsi, deux gammes de potentiel de charge sont mises en évidence : une première, avec un potentiel qui varie rapidement, ne permettant de récupérer qu'une très faible quantité de charge avant 3,6 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, et une seconde dont le potentiel évolue plus lentement et qui s'arrête au potentiel de seuil de 3,94 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$. Il est à noter que ces gammes de potentiel sont légèrement plus faibles en termes de potentiel pour la GDE de N-CarbonFibers. En atteignant le potentiel de seuil, la figure 39 montre que la rétention de charge est inférieure à 50 % lorsque la charge est effectuée à densité de courant constante pour les deux GDEs de matériaux. Une autre partie importante de la charge est alors effectuée à potentiel constant, ce qui permet de récupérer une quantité de charge bien plus importante. Cependant, le cyclage de ces deux GDEs de fibres de carbone dure le même nombre de cycles, à savoir trois cycles de charge-décharge complets, et ce malgré une capacité de décharge deux fois plus importante pour la GDE de N-CarbonFibers. A partir du quatrième cycle, le profil des courbes de décharge présente d'ailleurs des différences importantes, suggérant que ce n'est pas le même phénomène qui empêche le cyclage de continuer. Pour la GDE de NanoFibers, le potentiel de décharge diminue progressivement jusqu'à atteindre le potentiel de seuil (2,44 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$) à une capacité proche de la capacité fixée (480 mA.h.g^{-1}) pour le quatrième cycle et celle-ci diminue progressivement pour les suivants. Alors que pour la GDE de N-CarbonFibers, le potentiel est invariant au début de la décharge et chute brutalement pour une capacité très inférieure au 1000 mA.h.g^{-1} déchargés précédemment (150 mA.h.g^{-1}). Cette différence montre que le phénomène limitant est progressif dans le cas des NanoFibers, sans doute par la non-récupération des produits de décharge qui bouchent de plus en plus la porosité de l'électrode, alors que pour les N-CarbonFibers, celui-ci est brutal et donc soit l'apport d'un des réactifs est impossible, soit le matériau d'électrode est complètement recouvert d'une couche isolante, ne permettant plus d'effectuer la réaction de décharge.

II.3.1.b – Cyclage des GDEs de nanotubes de carbone

En comparaison aux courbes de la figure 39, les courbes des GDEs de nanotubes de carbone présentes sur la figure 40, montrent également une faible variation de potentiel au cours de la décharge, dans une gamme correspondant à celle obtenue précédemment (cf II.1.2). Cependant, le potentiel de décharge évolue au cours du cyclage avec une augmentation du potentiel lorsque le nombre de cycles augmente pour la GDE de MWCNTs et une diminution pour la GDE de N-CNTs. Cette observation sous-entend que la décharge est énergétiquement de plus en plus facile à effectuer avec les MWCNTs, à l'inverse des N-CNTs. De plus, les courbes de charge à CC présentent des profils différents par rapport à celles de fibres de carbone.

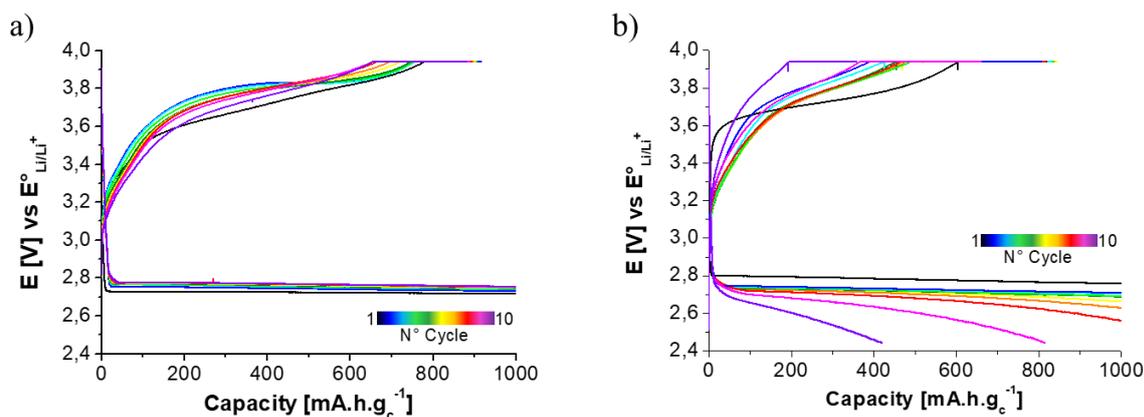


Figure 40 : Voltammogrammes potentiel/capacité des cycles de décharge-charge, effectués par la méthode CC-CC/CV (CC : $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$ et CV : $3,94 \text{ V vs } E^{\circ}_{\text{Li/Li}^+}$), avec des GDEs de matériaux de 2 mg.cm^{-2} , dans $\text{LiClO}_4 0,5 \text{ M} / \text{DMSO}$, sous flux de dioxygène : a) MWCNTs ; b) N-CNTs.

La charge à CC est aussi effectuée dans deux gammes de potentiel, mais celle-ci permet de récupérer une quantité de charge plus importantes, notamment pour la GDE de MWCNTs. La première gamme commence à un potentiel plus bas de $3,1 \text{ V vs } E^{\circ}_{\text{Li/Li}^+}$, contre $3,3 \text{ V}$ pour les fibres de carbone, pour se terminer vers $3,6 - 3,7 \text{ V vs } E^{\circ}_{\text{Li/Li}^+}$ et permet de récupérer entre 10 et 20 % de la capacité déchargée. Il est à noter que sur le premier cycle de la figure 40.b, celle-ci est absente. Les N-CNTs contenant des sites azotés, ce sont les premiers sites catalytiques sollicités pour l'ORR, c'est pourquoi le potentiel de décharge est plus important au premier cycle ($2,8 \text{ V}$ contre $2,75 \text{ V vs } E^{\circ}_{\text{Li/Li}^+}$), comme le montre la courbe de décharge. Ainsi, l'affinité du produit de décharge avec ce site est plus forte, ce qui explique un potentiel de réoxydation plus important. La seconde gamme, quant à elle, accroît la rétention de charge jusqu'à plus de 70 % pour la GDE de MWCNTs et jusqu'à 50 % pour la GDE de N-CNTs, et cette rétention à CC diminue au cours du cyclage. *In fine*, le cyclage de la GDE de MWCNTs est relativement stable et peut être effectué sur une dizaine de cycle alors que la GDE de N-CNTs ne tient que 8 cycles complets. Avec cette dernière, la diminution de plus en plus rapide du potentiel de décharge au cours des cycles pouvait laisser penser à une fin de cyclage proche. D'ailleurs, ce comportement ressemble à celui observé pour la GDE de NanoFibers (figure 39.a), montrant une limitation engendrée par les produits de décharge non-récupérés au cours des cycles précédents.

II.3.1.c – Rendements coulombiques de charge-décharge

Un des indicateurs de ces produits de décharge toujours présents à l'intérieur des électrodes de matériaux pendant le cyclage est le rendement coulombique de charge-décharge. Ce paramètre est calculé pour chaque cycle et permet de suivre le degré de réversibilité de la réaction de décharge. Ces rendements ont été calculés pour les quatre GDEs de matériaux étudiés et sont présentés sur la figure 41, en compagnie des quantités de charge présentes dans les électrodes.

D'après la figure 41, les rendements coulombiques de charge-décharge n'atteignent pas les 100 % requis pour une réversibilité totale de la réaction de décharge, ce qui explique les arrêts prématurés

des cyclages. Pour la GDE de NanoFibers (figure 41.a), le rendement coulombique de charge-décharge est calculé à hauteur de 77,4 % au premier cycle, total le plus bas des quatre électrodes étudiées. Celui-ci augmente ensuite au deuxième et troisième cycle avec respectivement 87,9 % et 88,5 %, suivant les quantités de charge récupérées à CC.

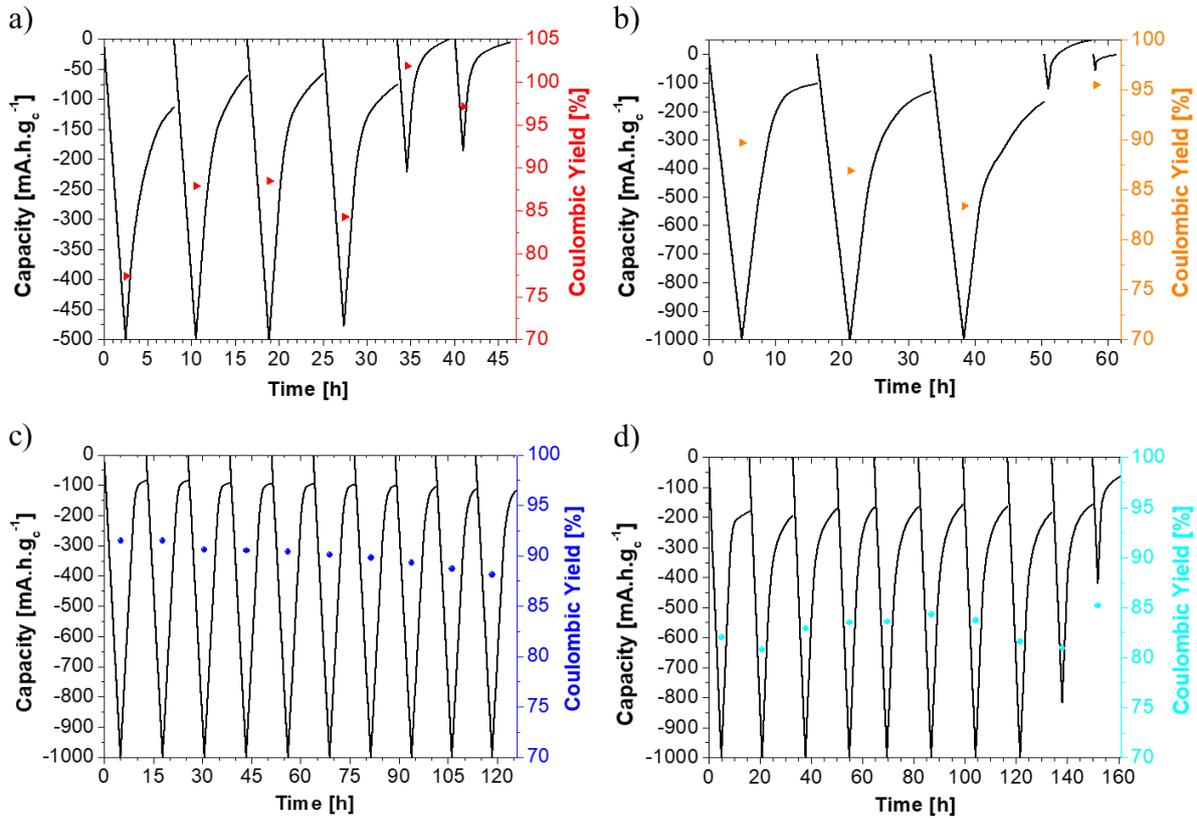


Figure 41 : Courbes des capacités et rendements coulombiques de charge-décharge en fonction du temps, des courbes de cyclage effectuées par la méthode CC-CC/CV (CC : $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$ et CV : $3,94 \text{ V vs } E^{\circ}_{\text{Li/Li}^+}$), avec des GDEs de matériaux de 2 mg.cm^{-2} , dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO , sous flux de dioxygène : a) NanoFibers ; b) N-CarbonFibers ; c) MWCNTS ; d) N-CNTs.

Après la chute importante de capacité de décharge au cinquième cycle, ces rendements augmentent aux alentours des 100 %, montrant ainsi que le cyclage est limité par les produits de décharge insérés durant les trois - quatre premiers cycles et qui n'ont pas été récupérés. Leur contribution ici est à hauteur de 10 - 13 % de la capacité de décharge maximale obtenue précédemment, c'est-à-dire 231 à $306 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$ en trois - quatre cycles. En comparaison avec la GDE de N-CarbonFibers, dont la capacité de décharge a été fixée à deux fois celle de la GDE de NanoFibers, il est observé un rendement coulombique bien plus élevé au premier cycle, qui diminue par la suite, passant de 89,7 % à 83,4 % en seulement 3 cycles, comme le montre la figure 41.b. La quantité de charge restante dans l'électrode à la fin de ces 3 cycles est déjà de $403 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$, soit 8 % de la capacité de décharge maximale obtenue, et ce sont donc ces produits de décharge issus de la réduction du dioxygène qui empêchent l'électrode de continuer à cycliser. Malgré un quatrième cycle à $122,3 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$ et un rendement de 141,5 %, seule une capacité de 50 mA.h.g_c^{-1} issue des 3 premiers cycles est récupérée en

plus de celle du quatrième, ce qui n'est pas suffisant pour débloquer l'électrode et continuer le cyclage. Ainsi, le cyclage des GDEs de fibres de carbone n'a pas pu s'effectuer sur plus de trois cycles, en raison des produits de décharge non-récupérés et qui représentent seulement 10 % de la capacité totale de l'électrode.

Ensuite les figures 41.c et 41.d présentent les cyclages plus longs des GDEs de MWCNTs et de N-CNTs. Sur la dizaine de cycles effectués par la GDE de MWCNTs (figure 41.c), les rendements coulombiques de charge-décharge diminuent lentement et progressivement, passant de 91,5 % à 88,1 %, totaux les plus élevés des quatre GDEs. A titre de comparaison, les rendements coulombiques sont plus faibles avec la GDE de N-CNTs, puisqu'ils oscillent entre 80,8 % et 84,3 % pour les 8 cycles complets effectués. En termes de quantités de charge, chaque cycle avec la GDE de MWCNTs laisse environ 10 % des charges injectées en décharge, et atteignent donc $1000 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$ après 10 cycles, alors que pour la GDE de N-CNTs, cette valeur est dépassée à partir du sixième cycle. Au début du neuvième cycle, premier cycle incomplet, si les produits de décharge ne vont pas en solution, la quantité de charge présente à l'intérieur de l'électrode de N-CNTs compte pour près de 28 % de la capacité de décharge totale mesurée, ce qui est déjà deux fois plus que pour la GDE de N-CarbonFibers qui a une capacité de décharge pourtant équivalente. Cette variation observée peut s'expliquer par la différence de structure des dépôts entre ces deux types d'électrodes. Les toroïdes étant de plus gros objets que les films fins, ils peuvent obstruer la porosité de l'électrode, empêchant certains chemins permettant le transport d'espèces dans l'électrode, mais surtout ils sont plus difficiles à récupérer.

Le cyclage de ces quatre électrodes a permis de montrer qu'il dure plus longtemps lorsque la structure des dépôts des produits de décharge est effectuée en films fins autour des matériaux d'électrode. Ainsi, les courbes de cyclage de la GDE de MWCNTs ont montré les meilleures performances avec un minimum d'une dizaine de cycles effectués et une rétention de charge obtenue à l'aide des rendements coulombiques de charge-décharge, de près de 90 % sur toute la durée du cyclage. De plus, la rétention de charge à CC est également la plus importante avec près de 70 % pour chaque cycle, contre moins de 50 % pour les trois autres électrodes, et que la majorité des produits de décharge sont réoxydés entre 3,6 et 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Cependant, avec de tels rendements coulombiques ($\ll 99,99\%$), la durée de vie de cette électrode, c'est-à-dire le nombre de cycles complets qu'elle va pouvoir effectuer, sera de toute manière relativement faible. C'est pourquoi dans la suite de cette étude, les performances maximales de la GDE de MWCNTs seront explorées aussi que les limitations qui entraînent la fin du cyclage.

II.3.2 – Limite du cyclage des MWCNTs

A l'aide de la combinaison CC-CC/CV, le cyclage de la GDE de MWCNTs a pu être effectué sur une dizaine de cycles, avec une capacité de décharge limitée à $1000 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$, dans LiClO_4 0,5 M /

DMSO. Pendant ce cyclage, des rendements coulombiques de charge-décharge inférieurs à 100 % ont été mesurés, signifiant qu'une partie des charges insérées lors de la décharge n'ont pas été récupérées. *In fine*, si celles-ci sont présentes à l'intérieur de l'électrode ou sur les interfaces de la GDEs, les produits résultants de l'utilisation de ces charges entraineront très certainement une limitation des performances de cyclage de l'électrode. Afin de comprendre quels phénomènes limiteront la durée de vie des électrodes, des GDEs de MWCNTs ont été imagées à différents avancements des cycles de charge-décharge. De plus, la composition des dépôts a été étudiée par XPS. Enfin, les performances maximales en cyclage de la GDE de MWCNTs ont été évaluées, jusqu'à l'observation d'une décharge incomplète.

II.3.2.a – Images des interfaces des GDEs de MWCNTs pendant l'avancement du cyclage

Les images MEB des GDEs de MWCNTs complètement déchargées ont montré une obstruction de l'interface gaz / électrode pour une concentration en sel de lithium de 0,5 M et une densité de courant de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En limitant la capacité de décharge lors du cyclage, les quantités de charge ne sont pas donc pas suffisantes afin de la boucher. Cependant, avec l'avancement du cyclage, les performances des électrodes sont de moins en moins bonnes, notamment en termes de rétention de charge. Afin de comprendre les limitations apparaissant lors de l'avancement du cyclage, des GDEs de MWCNTs ayant subies un ou plusieurs cycles de charge-décharge, entiers ou partiels, ont été imagées par MEB. Elles sont présentées sur les figures 42 et 43.

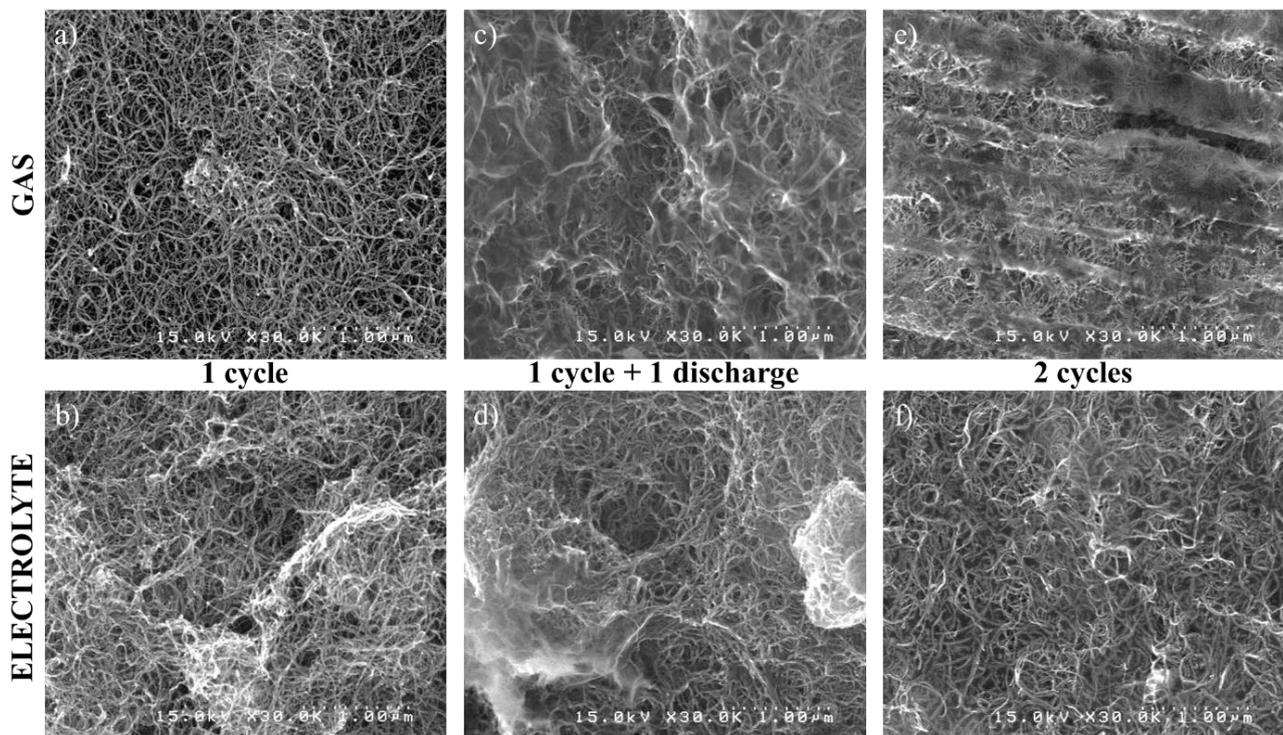


Figure 42 : Images MEB des interfaces gaz / électrode et électrolyte / électrode des GDEs de MWCNTs, cyclées par la combinaison CC-CC/CV, avec une limite de capacité fixée à $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, et une densité de courant de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, sous flux de dioxygène : a – b) 1 cycle ; c – d) 1 cycle + 1 décharge ; e – f) 2 cycles.

Sur les images MEB des deux premiers cycles de décharge-charge présentées sur la figure 42, la structure des interfaces de l'électrode est peu à peu modifiée avec l'avancement du cyclage. Après un cycle, les figures 42.a et 42.b montrent que les deux interfaces de la GDE de MWCNTs n'ont pas subi de modification significative. En revanche, avec une décharge supplémentaire (figures 42.c - d) des dépôts sont mis en évidence sur l'interface gaz / électrode et dans une moindre mesure sur l'interface électrolyte / électrode, couche laissant tout de même apparaître la structure des nanotubes. Après une seconde recharge, et donc à la fin du second cycle, la quantité de dépôts a diminué sur l'interface gaz / électrode (figure 42.e), en comparaison de la situation avant la charge (figure 42.c), et d'après la figure 42.f, très peu de produits de réaction sont de nouveau présents sur l'interface électrolyte / électrode. Cependant, ces dépôts sont déjà bien plus visibles que lors du premier cycle. Ainsi, lors des deux premiers cycles, ces images MEB permettent de montrer qu'un dépôt commence à se former sur l'interface gaz / électrode, dépôt qui n'est pas totalement récupéré lors de la charge, alors que l'interface électrolyte / électrode n'a pas encore été modifiée significativement.

D'après les figures 43.a - b, la GDE de MWCNTS déchargée pour la troisième fois, commence à présenter des modifications de la structure de ses interfaces par les dépôts des produits de décharge. En effet, la figure 43.a montre la présence de dépôts en films fins autour des nanotubes qui commence à les masquer, ainsi que l'apparition de l'empreinte de la membrane protectrice en PTFE. Pour l'interface électrolyte / électrode de la figure 43.b, les dépôts sont également plus nombreux mais leur structure est différente et ressemble plus à des voiles couvrants les nanotubes.

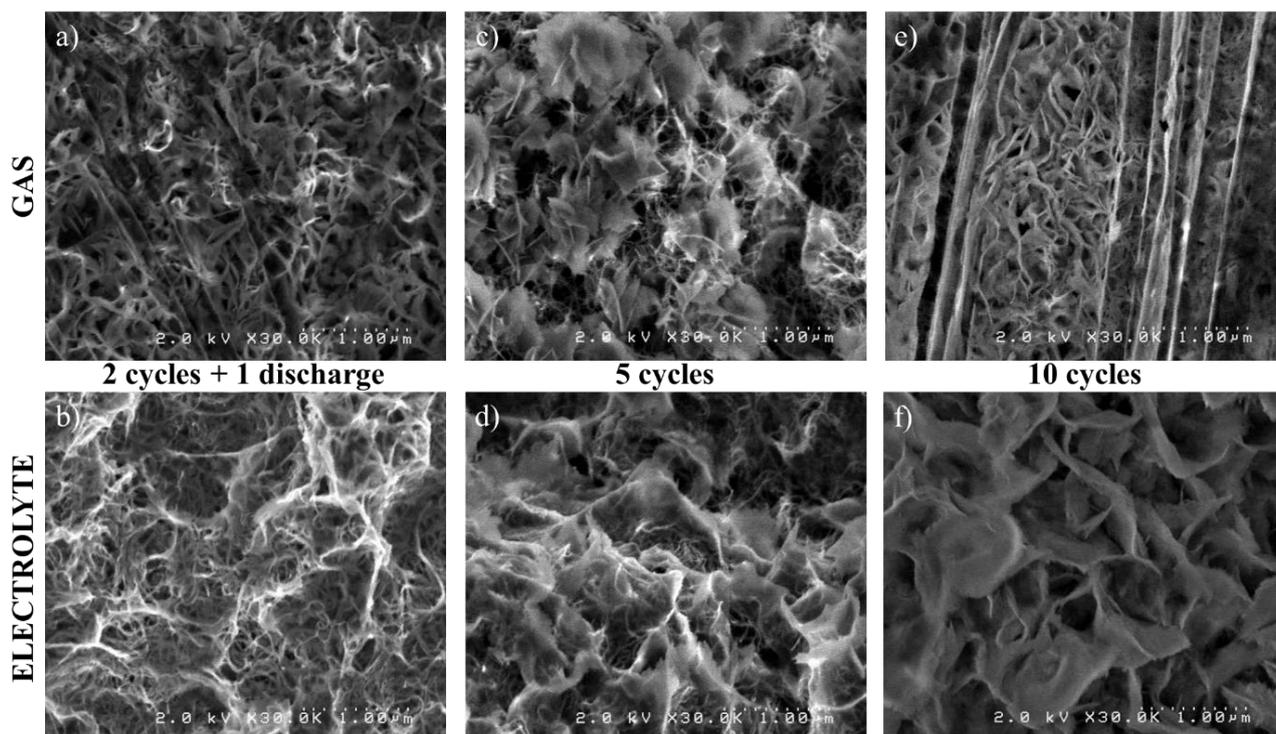


Figure 43 : Images MEB des interfaces gaz / électrode et électrolyte / électrode des GDEs de MWCNTs, cyclées par la combinaison CC-CC/CV, avec une limite de capacité fixée à 1000 mA.h.g^{-1} , et une densité de courant de $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$, dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO, sous flux de dioxygène : a - b) 2 cycles + 1 décharge ; c - d) 5 cycles ; e - f) 10 cycles.

Les images MEB qui suivent ont été effectuées après 5 et 10 cycles de charge-décharge. Sur l'image de l'interface gaz / électrode après 5 cycles (figure 43.c), les nanotubes de carbone sont toujours visibles, mais la présence de dépôts sous forme de pétales obstruant la porosité prédomine. Ils sont d'ailleurs en quantité bien plus importante qu'après 2 cycles. L'interface électrolyte / électrode de la figure 43.d présente de nombreux produits de cyclage, dont la structure est identique à la figure 43.b et mais dont la densité en surface est bien plus grande. A la fin des 10 cycles, les nanotubes ne sont plus visibles sur aucune des deux interfaces, d'après les figures 43.e – f, masqués par des dépôts en quantité importante. La porosité est de plus en plus obstruée par des dépôts de plus en plus épais, mais leur structure reste inchangée sur respectivement chacune des interfaces.

Ainsi, les images MEB des figures 42 et 43 montrent une augmentation de la quantité de dépôts sur les deux interfaces des électrodes, avec l'augmentation du nombre de cycle de charge-décharge effectué. Cette observation est en accord avec l'évolution des courbes de charge, puisque les dépôts de l'ORR sont isolants, et qu'elles montrent qu'il est de plus en plus difficile de récupérer les produits de décharge, à mesure que le cyclage avance. Des dépôts importants sont présents sur l'interface gaz / électrolyte, comme il a été révélé précédemment lors de la décharge de la GDE de MWCNTs. De plus, l'interface électrolyte / électrode est également marquée par la présence de grandes quantités de produits de cyclage, qui obstruent la porosité de l'électrode. Ainsi, et malgré des conditions de cyclage propices à effectuer les réactions près de l'entrée de gaz, le dioxygène a la possibilité de diffuser dans l'électrolyte notamment lors de la charge. Celui-ci a donc pu réagir au cycle suivant, expliquant ainsi l'apparition de produits de cyclage sur l'interface électrolyte / électrode à partir du second cycle. La structure de ces dépôts n'étant ni des toroïdes, ni des films fins, il est possible que celui-ci ne soit pas du peroxyde de lithium mais un autre composé. Etant en contact direct avec le DMSO, le produit de décharge formé peut réagir avec le solvant ou l'eau du solvant pour former les LiOH, dont la structure ressemble à cette structure en feuillets entrelacés et qui, au fur et à mesure de l'avancée du cyclage, vont boucher la porosité de l'électrode, et ainsi mettre fin au cyclage. Ces produits seront ensuite analysés afin d'en déterminer la composition chimique.

II.3.2.b – Nature des produits de cyclage

D'après les courbes de cyclage de la GDE de MWCNTs, les rendements coulombiques de charge-décharge n'atteignent pas 100 %, ce qui signifie que des produits de décharge n'ont pas été récupérés pendant la charge (cf figure 41), en admettant qu'aucun d'entre eux ne s'est solubilisé. Cela entraîne au cours du cyclage des dépôts sur les interfaces de la GDE de MWCNTs, dont les quantités augmentent avec l'avancement du cyclage, comme l'ont montré les images MEB des figures 42 et 43. Dans le but d'en déterminer la composition, des analyses XPS des deux interfaces de ces électrodes ont été effectuées en post-décharge ainsi qu'en post-cyclage. De plus, afin d'éviter toute contamination, les

GDEs ont préalablement été rincées au DMSO anhydre afin d'éliminer les résidus de sel de fond (LiClO_4), puis séchées sous vide, et la membrane protectrice en PTFE a été retirée. Les spectres XPS généraux de deux interfaces, après une décharge de 2000 mA.h.g^{-1} et après un cycle, effectués à une densité de courant de $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$, sont présentés sur la figure 44, accompagnés du tableau 11 montrant les pourcentages atomiques obtenus pour chaque élément relevé.

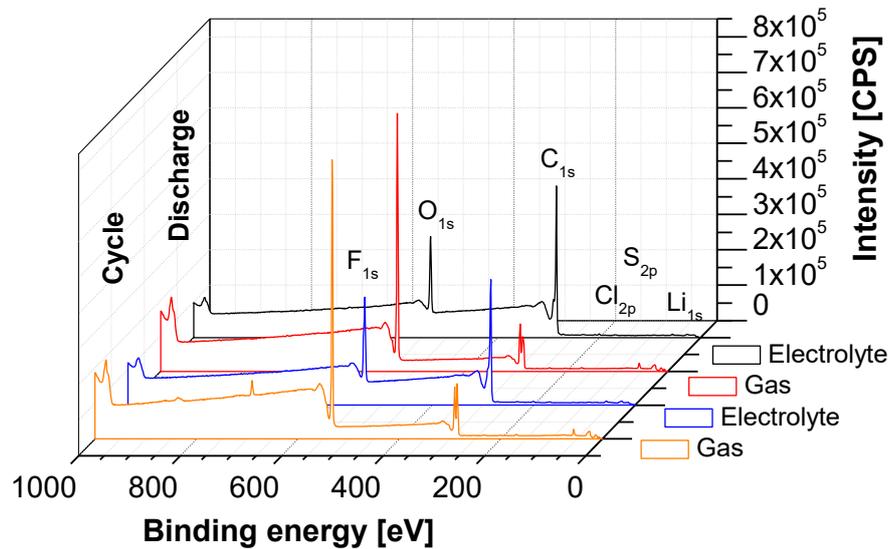


Figure 44 : Spectres XPS généraux des interfaces d'une GDE de MWCNTs après décharge et après un cycle de charge-décharge, effectués à une densité de courant de $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans LiClO_4 0,5 M / DMSO, sous flux de dioxygène, et dont la capacité est limitée à 2000 mA.h.g^{-1} .

Dans un premier temps, les compositions chimiques des interfaces des GDEs après une décharge et après un cycle sont explorés à l'aide des spectres XPS généraux de la figure 44. Ils présentent deux bandes intenses centrées à 284 eV et 532 eV, correspondant respectivement aux bandes C_{1s} du carbone et O_{1s} de l'oxygène. Ces deux éléments chimiques font partie des trois ayant les pourcentages atomiques les plus élevés (tableau 10 ci-dessous), avec le lithium dont la bande Li_{1s} centrée à 56 eV est peu intense sur les spectres de la figure 44, ce qui est due à son faible numéro atomique ($Z = 3$). Ces taux élevés sont en accord avec les faits que la décharge et le cyclage sont effectués sur des matériaux carbonés, en travaillant avec l'ORR et l'OER, et en présence d'un sel de lithium. De plus, la figure 44 montre également que les intensités des bandes C_{1s} du carbone sur l'interface gaz / électrode sont plus faibles que sur l'interface électrolyte / électrode et qu'à l'inverse, les bandes O_{1s} de l'oxygène et Li_{1s} du lithium sont plus intenses sur l'interface gaz / électrode. Ces observations montrent donc bien la présence d'une quantité plus importante de produits lithiés et oxygénés sur cette interface, masquant ainsi l'électrode carbonée, comme le confirme le tableau 11 et ont pu le montrer précédemment les images MEB des interfaces (cf figure 42 et 43).

Par ailleurs, les spectres de la figure 44 montrent également la présence à l'état de trace de trois autres éléments. Ainsi, les bandes S_{2p} du soufre, Cl_{2p} du chlore et F_{1s} du fluor sont mises en évidence à respectivement 167 eV, 200 eV et 698 eV. D'après le tableau 11, les proportions atomiques de ces éléments varient entre 0,06 % et 1,4 %. A l'inverse des produits lithiés et oxygénés, les éléments soufre et chlore sont présents en quantités plus importantes sur l'interface électrolyte / électrode, et celles-ci n'augmentent que légèrement pendant la charge. En revanche, le fluor n'est présent que sur l'interface gaz / électrode et sa proportion atomique augmente fortement après le cyclage, passant de 0,14 % à 1,4 %. Ainsi, la mise en évidence de la présence de ces éléments sur les électrodes de matériaux malgré les précautions prises, montre que des réactions indésirables ont eu lieu avec le DMSO (présence de soufre) et avec le sel de fond (présence de chlore) majoritairement sur l'interface en contact direct avec l'électrolyte et cela principalement pendant la décharge. La présence de fluor, mise en évidence uniquement sur les spectres de l'interface gaz / électrode, peut également être liée à des réactions indésirables, mais peut aussi s'expliquer par des résidus de la membrane protectrice en PTFE encore présent, puisque la trace de celle-ci a été révélée par les images MEB de cette interface.

Bandes	Décharge		Cycle	
	Electrolyte	Gaz	Electrolyte	Gaz
Li _{1s} (56 eV)	9,43 (405,7)	32,47 (1520,3)	18,36 (882,1)	30,87 (1596,7)
C _{1s} (284 eV)	76,21 (57713,2)	32,84 (27071,5)	63,89 (54042,2)	34,12 (31078,2)
O _{1s} (532 eV)	13,71 (30411,1)	34,2 (82609)	17,11 (42416,5)	33,28 (88795)
F _{1s} (698 eV)	/	0,14 (528)	/	1,4 (5634,4)
S _{2p} (167 eV)	0,42 (532,1)	0,28 (384,5)	0,4 (562,5)	0,27 (418,3)
Cl _{2p} (200 eV)	0,23 (405,7)	0,07 (131,8)	0,24 (461,1)	0,06 (132,4)

Tableau 11 : Récapitulatif des pourcentages atomiques (et aires sous les pics) de chaque élément obtenu à partir des spectres XPS généraux de la figure 45, dont les analyses ont été effectuées, après une décharge et après un cycle de décharge-charge, sur les interfaces électrolyte / électrode et gaz / électrode.

D'après le tableau 11, il est également observé une augmentation de la quantité de produits lithiés et oxygénés après la charge et cette augmentation est bien plus importante sur l'interface électrolyte / électrode. Cette observation est donc en contradiction avec le fait que la charge est censée réoxyder les produits de décharge. De plus, ce tableau montre que les proportions d'atomes de lithium par rapport aux atomes d'oxygène ne sont pas de 1/1. Cela sous-entend donc que les produits présents sur les deux interfaces ne peuvent pas être uniquement du peroxyde de lithium ou des hydroxydes de lithium, mais aussi des produits de réaction indésirables, comme l'atteste la présence d'un élément tel que le soufre.

Ensuite, afin de déterminer la nature des produits de décharge lithiés, les spectres XPS haute résolution (HR) des bandes 1s du lithium, de l'oxygène et du carbone, ont été effectués, en complément des pourcentages atomiques du tableau 11, issus des spectres XPS généraux, ainsi que des images MEB précédentes (cf II.3.2.a). Ces spectres sont présentés sur la figure 45 et ont été calibrés par rapport aux pics du carbone conducteur présent à 284 eV.

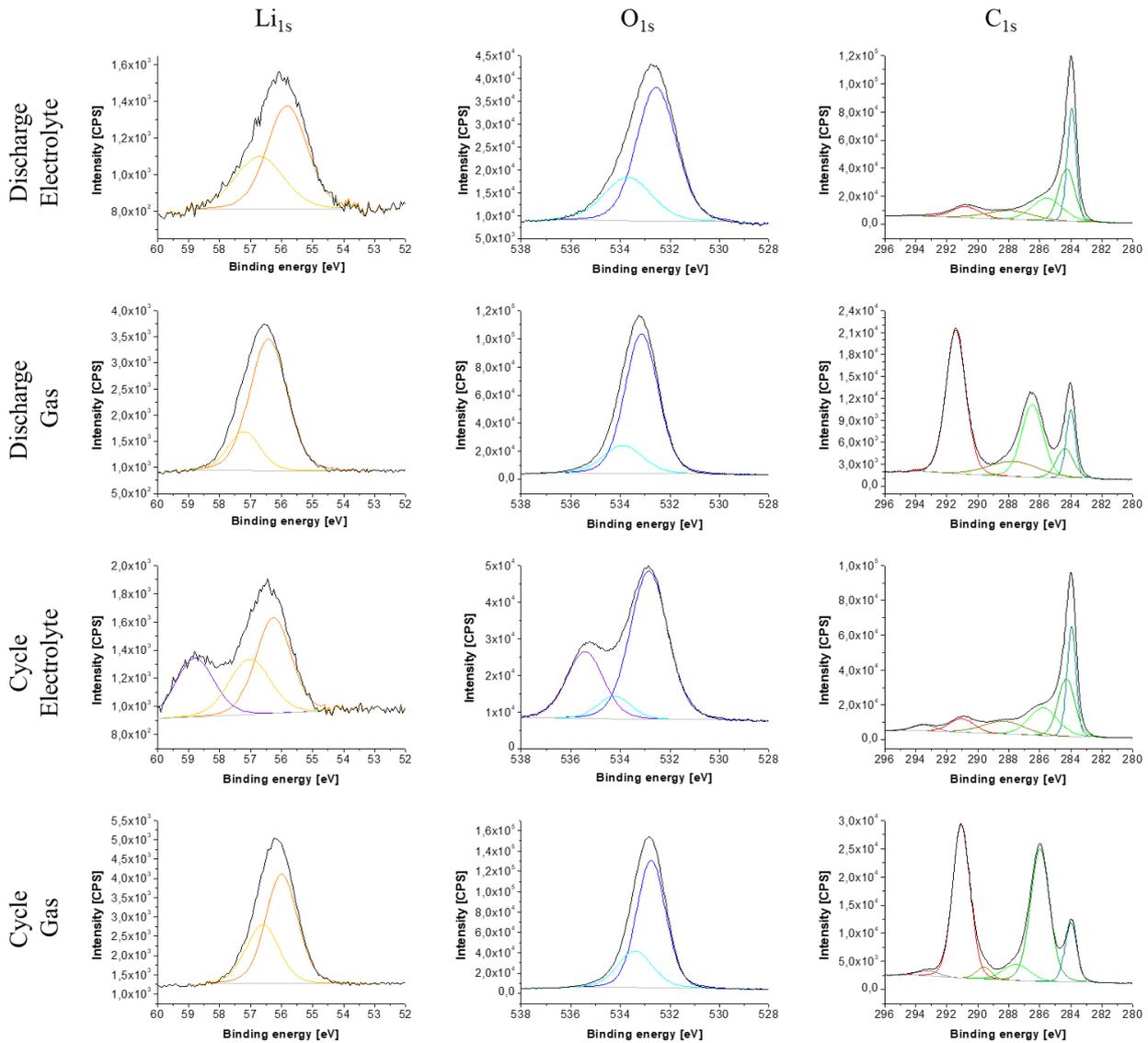


Figure 45 : Spectres XPS haute résolution des bandes Li_{1s} , O_{1s} et C_{1s} , des GDEs de MWCNTs déchargées ou cyclées une fois, avec une capacité limitée à 2000 mA.h.g^{-1} , à une densité de courant de $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, dans $LiClO_4 \text{ 0,5 M / DMSO}$ sous flux de dioxygène.

Tout d'abord, d'après les spectres XPS HR des interfaces gaz / électrode et électrolyte / électrode des GDEs de MWCNTs présentés sur la figure 45, les signaux de la bande Li_{1s} ainsi que de la bande O_{1s} présentent un seul signal dont l'asymétrie indique qu'il existe au moins deux contributions principales qui peuvent être déconvoluées sur ces deux éléments. Cependant, le maximum de ces signaux ne sort pas aux mêmes énergies de liaisons pour les bandes des différents échantillons mais le décalage observé sur les bandes du lithium et de l'oxygène est proportionnel sur les différentes analyses. En effet, les exemples présents dans la littérature montrent des énergies de liaison variantes pour un même

élément, phénomène dû à la couche isolante présente sur le matériau conducteur.⁵⁵⁻⁵⁷ Les signaux pourront donc tout de même être attribués deux à deux entre Li_{1s} et O_{1s} .

Pour le lithium, la déconvolution des signaux montre une bande intense aux alentours de 56 eV et une seconde moins intense à 57 eV. Il en est de même pour l'oxygène avec deux bandes, centrées autour de 533 et 534 eV. D'après la littérature, les bandes les plus intenses centrées à 56 eV pour Li_{1s} et 533 eV pour O_{1s} peuvent correspondre aux signaux convolués de l'hydroxyde de lithium (LiOH) et du peroxyde de lithium (Li_2O_2).^{58,59} En effet, leurs énergies de liaison sont tellement proches qu'il est difficile de les séparer. Ensuite, l'observation des spectres HR de la bande du carbone C_{1s} montrent la présence de plusieurs signaux distincts. Pour l'interface électrolyte / électrode, le plus intense est centré à 284 eV et est associé au carbone conducteur, confirmant que les dépôts sur l'interface électrolyte / électrode sont peu denses. En revanche sur l'interface gaz / électrode, ce signal a énormément diminué au profit d'un autre plus intense et centré à 291 eV.⁶⁰ La position relative en énergie de ce pic par rapport à celui obtenu à 284 eV montre donc que les atomes de carbone sont fortement déblindés en électron et donc qu'ils sont liés à un ou plusieurs atomes dont l'électronégativité est supérieure. D'après la littérature, ces signaux sont associés aux carbonates de lithium (Li_2CO_3), produit de dégradation du carbone lors de l'ORR en milieu organique.^{32,58,59} Cette observation montre donc que les produits sur cette interface sont reliés à cette dégradation, et il est donc logique qu'ils ne soient pas récupérés lors de la charge. Ces signaux des carbonates de lithium sont également présents sur les bandes Li_{1s} et O_{1s} puisqu'ils correspondent respectivement aux pics à 57 eV et 534 eV. Ainsi, la présence de carbonate de lithium permet d'expliquer les ratios atomiques Li / O inférieur à 1/1 obtenus à partir du tableau 10. Cependant, il existe une différence de proportion entre les pics associés aux carbonates de lithium et ceux associés aux $\text{LiOH} / \text{Li}_2\text{O}_2$, sur les spectres XPS HR de Li_{1s} et de O_{1s} . En effet, les pics associés aux carbonates sur la bande O_{1s} des différents matériaux sont assez larges et plus intenses que ceux présents sur Li_{1s} par rapport aux pics $\text{LiOH} / \text{Li}_2\text{O}_2$. Ils peuvent donc comprendre d'autres contributions, telles que d'autres liaisons C-O, comme le montre également le spectre HR du carbone, ou encore elles peuvent être liées à la présence des sulfates, dont la mise en évidence de la présence de soufre sur les spectres généraux appuie cette hypothèse.

A l'aide des analyses XPS effectuées sur les interfaces des GDEs de MWCNTs, il a été montré que les produits majoritaires de la décharge sont les hydroxydes de lithium et/ou les peroxydes de lithium. La déconvolution de ces signaux étant difficile à effectuer, l'appui des structures observées par images MEB est nécessaire afin de discriminer sur l'une ou l'autre des compositions chimiques. Les structures des dépôts présentes sur les images MEB précédemment révélées (cf II.2.4), ont montré la présence de deux types de structures différentes et caractéristiques de ces deux produits : des feuillets entrelacés de LiOH et des toroïdes de peroxyde de lithium, tout comme peuvent l'être les dépôts en

films fins autour des fibres. Les analyses XPS ont également révélé une présence importante de carbonates de lithium, produits par la dégradation des matériaux carbonés au cours de la décharge, mais aussi de produits contenant du soufre, du fluor ou encore du chlore. Ces derniers montrent alors que lors de la décharge, de nombreuses réactions indésirables se déroulent et les dépôts en résultant font partie des produits obstruant la porosité de l'électrode, qui ne sont pas récupérés lors de la charge, et ainsi se déposent de plus en plus sur les interfaces de l'électrode, comme l'ont montré les images MEB précédentes (cf II.3.2.a).

II.3.2.c – Cyclage des MWCNTS avec une capacité de 500 mA.h.g^{-1}

Afin de déterminer les performances maximales de la GDE de MWCNTs en cyclage, des cycles de charge-décharge ont été réalisés par la combinaison CC-CC/CV sur cette électrode. Pour une densité de courant appliquée de $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, la limitation de capacité a ici été fixée à 500 mA.h.g^{-1} , ce qui correspond à entre 3 et 5 fois plus que l'électrode positive d'une batterie Li-ion commerciale ($\sim 150 \text{ mA.h.g}^{-1}$). Avec une capacité de décharge deux fois inférieure à l'expérience réalisée précédemment (cf II.3.2.a), l'objectif est de limiter au maximum les dépôts sur les interfaces et il serait normal d'obtenir au minimum le double du nombre de cycle effectué par rapport à une capacité de 1000 mA.h.g^{-1} , c'est-à-dire au minimum 20. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 46.

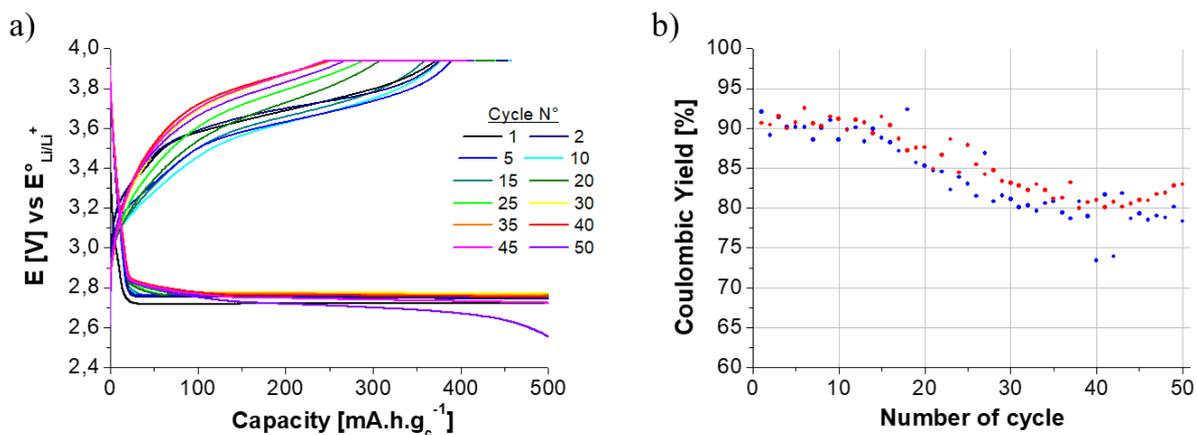


Figure 46 : a) Voltamogramme potentiel/capacité de cyclage, limitée à 500 mA.h.g^{-1} en capacité de décharge ; b) Courbe des rendements coulombiques de charge-décharge en fonction du nombre de cycles, cyclages effectués par la méthode CC-CC/CV avec deux GDEs de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , dans LiClO_4 $0,5 \text{ M}$ / DMSO, sous flux de dioxygène.

D'après le voltamogramme de la figure 46.a ci-dessous, le cyclage de la GDE de MWCNTs dure cinquante cycles, puisque la dernière décharge montre une chute du potentiel en fin de décharge, qui n'atteint pas encore le potentiel de seuil. Le potentiel de décharge augmente petit à petit au cours du cyclage, jusqu'à atteindre un maximum au trentième cycle, avant de décroître. Il est à noter également l'augmentation en termes de quantité de charge du signal apparaissant au pied de courbe de décharge au cours du cyclage.

Les charges, quant à elles, sont divisées en 2 groupes de courbes sur la figure 46.a, un premier groupe entre le premier et le quinzième cycle, et un autre entre le vingtième et le dernier cycle. En effet, il est observé une diminution importante de la rétention de charge à CC après ce quinzième cycle, dont le rendement coulombique moyen sur ce premier groupe de courbes est de 90 %. Sur la figure 46.b, ce changement se traduit par une diminution progressive des rendements coulombiques de charge-décharge jusqu'à 80 %. Cette observation montre alors que le vieillissement de l'électrode s'accélère à partir du trentième cycle, provoquant *in fine*, la chute des capacités de décharge.

Mis en corrélation, le cyclage d'une GDE de MWCNTs, avec une capacité de décharge limitée à 500 mA.h.g⁻¹, peut durer jusqu'à 50 cycles dans LiClO₄ 0,5 M / DMSO, et donc probablement un cyclage plus de deux fois inférieur, donc au maximum 25 cycles, avec une capacité de décharge limitée à 1000 mA.h.g⁻¹. Cette information sera utile pour le chapitre suivant et le cyclage des GDEs de MWCNTs fonctionnalisées afin de pouvoir comparer leurs performances.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en relation la structure géométrique d'électrodes poreuses (ou GDEs) pour les batteries Li-air et les propriétés électrochimiques de ces matériaux d'électrodes vis-à-vis de la réaction de réduction du dioxygène, de la décharge du système et de son cyclage. Les différentes GDEs étudiées sont composées de matériaux carbonés 1D, dont les éléments ont des diamètres allant de 10 μm à 10 nm et donc des surfaces spécifiques différentes passant respectivement de 0,2 m².g⁻¹ à 250 m².g⁻¹. La synthèse et la mise en forme de ces électrodes ont été décrites et celles-ci ont été caractérisées chimiquement et physiquement, notamment du point de vue de leur structure. Elles ont alors des propriétés de conceptions électroniques différentes, dépendant en grande partie de leur nature chimique, mais également des volumes poreux différents, espace dans lequel l'électrolyte, le dioxygène et les produits de décharge vont transiter au cours du cyclage.

A l'aide du protocole de « galvanostatic steps » développé, la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) par ces différents matériaux d'électrode a pu être étudiée en détail, montrant que celle-ci présente un contrôle mixte (transfert électronique et transfert de masse). Ainsi, le transfert de masse joue un rôle prépondérant dans le processus de décharge, ce qui a permis de montrer l'importance de la concentration en sel de lithium sur l'amélioration des potentiels de fonctionnement mais surtout sur le transport des ions Li⁺ à l'intérieur de la porosité des électrodes. L'activité catalytique vis-à-vis de l'ORR des matériaux les composant a pu être étudiée au regard de la nature chimique intrinsèque des matériaux, ainsi que de leur surface spécifique.

Le processus de décharge dans les différentes GDEs a ensuite été étudié par l'intermédiaire de leur décharge complète, couplée à l'imagerie MEB de celles-ci. Ici aussi, la concentration en sel de lithium

peut jouer un rôle limitant pour l'obtention de capacités de décharge conséquentes, *via* la chute ohmique présente à basse concentration. La décharge de ces GDEs a alors montré que les capacités dépendent du volume poreux des électrodes et des surfaces spécifiques, mais pas de façon linéaire. En effet, la structure des dépôts de peroxyde de lithium (Li_2O_2) à l'intérieur de ces électrodes évolue, passant alors de toroïdes micrométriques à des films fins, lorsque le diamètre des matériaux 1D diminue. Ces produits de décharge sont insérés dans l'électrode mais sont également présents en quantité conséquente sur les interfaces de l'électrode, ce qui est responsable de leur bouchage (ou obstruction) et donc de la fin de la décharge. La densité de courant de décharge ainsi que la concentration en sel sont alors les deux paramètres qui permettent de modifier l'endroit où survient l'insertion des produits de décharge dans les électrodes poreuses.

Enfin, les cycles de charge-décharge de ces différents matériaux ont permis d'étudier les propriétés de cyclage de ces électrodes. Ainsi, il a été mis en évidence que la structure des dépôts en films fins lors de la décharge permet une meilleure réversibilité du processus de décharge, c'est pourquoi une électrode comme la GDE de MWCNTs obtient les meilleures performances, avec un rendement coulombique de charge-décharge de près de 90 %, pour un cyclage de 50 cycles et une capacité de 500 mA.h.g⁻¹. En revanche, ces rendements étant inférieurs à 100 %, ils entraînent l'accumulation de produits de décomposition irrécupérables, tels que les carbonates et les sulfates de lithium. A l'image de la décharge, ces produits indésirables se déposent sur les interfaces de l'électrode provoquant son bouchage, et l'arrêt du cyclage.

Aux vues des résultats obtenus, seuls les GDEs de MWCNTs autosupportées seront utilisées dans le chapitre suivant comme électrode poreuse pour les batteries Li-air. Les problèmes d'interfaces et de stabilité étant les principaux responsables de l'arrêt du cyclage, l'objectif sera de les résoudre afin d'augmenter la cyclabilité de ces électrodes, en ajoutant un second matériau dans l'électrode.

Références bibliographiques

1. McCloskey, B. D., Burke, C. M., Nichols, J. E. & Renfrew, S. E. Mechanistic insights for the development of Li-O₂ battery materials: Addressing Li₂O₂ conductivity limitations and electrolyte and cathode instabilities. *Chem. Commun.* **51**, 12701–12715 (2015).
2. Wang, K. X., Zhu, Q. C. & Chen, J. S. Strategies toward High-Performance Cathode Materials for Lithium–Oxygen Batteries. *Small* **14**, (2018).
3. Geng, H., Peng, Y., Qu, L., Zhang, H. & Wu, M. Structure Design and Composition Engineering of Carbon-Based Nanomaterials for Lithium Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **10**, 1–34 (2020).
4. Chen, W., Gong, Y. F. & Liu, J. H. Recent advances in electrocatalysts for non-aqueous Li–O₂batteries. *Chinese Chem. Lett.* **28**, 709–718 (2017).
5. Zahoor, A. *et al.* Electrocatalysts for Lithium-Air Batteries: Current Status and Challenges. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 14288–14320 (2019).
6. Chang, Z., Xu, J. & Zhang, X. Recent progress in electrocatalyst for Li-O₂ batteries. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–21 (2017).
7. Wang, D., Mu, X., He, P. & Zhou, H. Materials for advanced Li-O₂ batteries: Explorations, challenges and prospects. *Materials Today* vol. 26 87–99 (2019).
8. Wang, R. *et al.* State-of-the-Art Research and Applications of Carbon Foam Composite Materials as Electrodes for High-Capacity Lithium Batteries. *Energy and Fuels* **34**, 7935–7954 (2020).
9. Li, Q., Cao, R., Cho, J. & Wu, G. Nanostructured carbon-based cathode catalysts for nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13568–13582 (2014).
10. Tu, Y., Deng, D. & Bao, X. Nanocarbons and their hybrids as catalysts for non-aqueous lithium–oxygen batteries. *J. Energy Chem.* **25**, 957–966 (2016).
11. Jung, J. W., Cho, S. H., Nam, J. S. & Kim, I. D. Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O₂) battery technology – A focused review. *Energy Storage Mater.* **24**, 512–528 (2020).
12. Ma, L. *et al.* Fundamental Understanding and Material Challenges in Rechargeable Nonaqueous Li-O₂Batteries: Recent Progress and Perspective. *Adv. Energy Mater.* **1800348**, 1–13 (2018).
13. Geaney, H., O'Connell, J., Holmes, J. D. & O'Dwyer, C. On the Use of Gas Diffusion Layers as Current Collectors in Li-O₂ Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1964–A1968 (2014).
14. Wang, R. *et al.* Nanocarbon-Based Electrocatalysts for Rechargeable Aqueous Li/Zn-Air Batteries. *ChemElectroChem* **5**, 1745–1763 (2018).
15. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1–24 (2018).
16. Meini, S., Piana, M., Beyer, H., Schwammlein, J. & Gasteiger, H. A. Effect of carbon surface area on first discharge capacity of Li-O₂ cathodes and cycle-life behavior in ether-based electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **159**, (2012).
17. Yang, S., He, P. & Zhou, H. Research progresses on materials and electrode design towards key challenges of Li-air batteries. *Energy Storage Mater.* **13**, 29–48 (2018).
18. Kim, M., Yoo, E., Ahn, W. S. & Shim, S. E. Controlling porosity of porous carbon cathode for lithium oxygen batteries: Influence of micro and meso porosity. *J. Power Sources* **389**, 20–27 (2018).
19. Zhao, C. T. *et al.* 3D Porous N-Doped Graphene Frameworks Made of Interconnected Nanocages for Ultrahigh-Rate and

- Long-Life Li-O₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6913–6920 (2015).
20. Xin, X., Ito, K. & Kubo, Y. Graphene/activated carbon composite material for oxygen electrodes in lithium-oxygen rechargeable batteries. *Carbon N. Y.* **99**, 167–173 (2016).
 21. Sun, B. *et al.* Graphene nanosheets as cathode catalysts for lithium-air batteries with an enhanced electrochemical performance. *Carbon N. Y.* **50**, 727–733 (2012).
 22. Wang, H., Xie, K., Wang, L. & Han, Y. All carbon nanotubes and freestanding air electrodes for rechargeable Li-air batteries. *RSC Adv.* **3**, 8236–8241 (2013).
 23. Chen, Y. *et al.* Multi-walled carbon nanotube papers as binder-free cathodes for large capacity and reversible non-aqueous Li-O₂batteries. *J. Mater. Chem. A* **1**, 13076–13081 (2013).
 24. Gao, J. *et al.* Recent progress in hierarchically structured O₂-cathodes for Li-O₂batteries. *Chem. Eng. J.* **352**, 972–995 (2018).
 25. Eftekhari, A. & Ramanujam, B. In pursuit of catalytic cathodes for lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 7710–7731 (2017).
 26. Huang, S., Fan, W., Guo, X., Meng, F. & Liu, X. Positive role of surface defects on carbon nanotube cathodes in overpotential and capacity retention of rechargeable lithium-oxygen batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 21567–21575 (2014).
 27. Shen, C. *et al.* Macroporous carbon nanotube (CNT) Foams as Li-Air battery cathodes. *ECS Trans.* **77**, 239–248 (2017).
 28. Jiang, H. R., Tan, P., Liu, M., Zeng, Y. K. & Zhao, T. S. Unraveling the Positive Roles of Point Defects on Carbon Surfaces in Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries. *J. Phys. Chem. C* **120**, 18394–18402 (2016).
 29. Qian, Z. *et al.* Insights into the role of oxygen functional groups and defects in the rechargeable nonaqueous Li–O₂ batteries. *Electrochim. Acta* **292**, 838–845 (2018).
 30. Wu, J., Pan, Z., Zhang, Y., Wang, B. & Peng, H. The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 12932–12944 (2018).
 31. Han, J. *et al.* Effect of Chemical Doping on Cathodic Performance of Bicontinuous Nanoporous Graphene for Li-O₂ Batteries. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1–9 (2016).
 32. Zhao, Z., Huang, J. & Peng, Z. Achilles' Heel of Lithium–Air Batteries: Lithium Carbonate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3874–3886 (2018).
 33. Ma, Z. *et al.* A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries. *Energy Environ. Sci.* **8**, 2144–2198 (2015).
 34. Zhang, P. *et al.* Challenges and Strategy on Parasitic Reaction for High-Performance Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1–42 (2020).
 35. Ottakam Thotiyil, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z. & Bruce, P. G. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
 36. Yoon, K. R., Jung, J. W. & Kim, I. D. Recent Progress in 1D Air Electrode Nanomaterials for Enhancing the Performance of Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries. *ChemNanoMat* **2**, 616–634 (2016).
 37. Kaur, J., Millington, K. & Smith, S. Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 1–14 (2016).
 38. Hassan, M. F. *et al.* Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **145**, 104715 (2020).

39. Frank, E., Hermanutz, F. & Buchmeiser, M. R. Carbon fibers: Precursors, manufacturing, and properties. *Macromol. Mater. Eng.* **297**, 493–501 (2012).
40. Ionescu, M. I. Direct synthesis of carbon nanotubes on metallic foams as a cathode material with high mass load for lithium-air batteries. *RSC Adv.* **7**, 30365–30369 (2017).
41. Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R. & Hashim, U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1171–1185 (2014).
42. Rao, N., Singh, R. & Bashambu, L. Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. *Mater. Today Proc.* (2020) doi:10.1016/j.matpr.2020.10.593.
43. Kwak, W. J. *et al.* Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **120**, 6626–6683 (2020).
44. Masahiko HAYASHI, Hironobu MINOWA, Masaya TAKAHASHI, and T. S. Surface Properties and Electrochemical Performance of Carbon Materials for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries. *Cent. Eur. J. Urol.* **65**, 56–56 (2012).
45. Morozan, A. *et al.* Metal-free nitrogen-containing carbon nanotubes prepared from triazole and tetrazole derivatives show high electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in alkaline media. *ChemSusChem* **5**, 647–651 (2012).
46. Rebelo, S. L. H., Guedes, A., Szeftczyk, M. E., Pereira, M. & Freire, C. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic. 12784–12796 (2016) doi:10.1039/c5cp06519d.
47. Liu, Q., Zhu, J., Zhang, L. & Qiu, Y. Recent advances in energy materials by electrospinning. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 1825–1858 (2018).
48. Ben Osman, M. *et al.* Electrospun carbon fibers as air cathodes for aprotic Li–O₂ battery: Towards cathode design for enhanced capacity. *Electrochim. Acta* **354**, (2020).
49. Bardenhagen, I. *et al.* In situ investigation of pore clogging during discharge of a Li/O₂ battery by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **278**, 255–264 (2015).
50. Xue, K.-H., Nguyen, T.-K. & Franco, A. A. Impact of the Cathode Microstructure on the Discharge Performance of Lithium Air Batteries: A Multiscale Model. *J. Electrochem. Soc.* **161**, E3028–E3035 (2014).
51. Li, F. & Chen, J. Mechanistic Evolution of Aprotic Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–12 (2017).
52. Laoire, C. O., Mukerjee, S., Abraham, K. M., Plichta, E. J. & Hendrickson, M. A. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9178–9186 (2010).
53. Viswanathan, V. *et al.* Electrical conductivity in Li₂O₂ and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li-O₂ batteries. *J. Chem. Phys.* **135**, (2011).
54. Luntz, A. C. *et al.* Tunneling and polaron charge transport through Li₂O₂ in Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3494–3499 (2013).
55. Oswald, S. Binding energy referencing for XPS in alkali metal-based battery materials research (I): Basic model investigations. *Appl. Surf. Sci.* **351**, 492–503 (2015).
56. Schroeder, M. A. *et al.* DMSO–Li₂O₂ Interface in the Rechargeable Li–O₂ Battery Cathode: Theoretical and Experimental Perspectives on Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 11402–11411 (2015).
57. Guéguen, A., Novák, P. & Berg, E. J. XPS study of the interface evolution of carbonaceous electrodes for Li-O₂ batteries during the 1st cycle. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2545–A2550 (2016).

58. Guéguen, A., Novák, P. & Berg, E. J. XPS Study of the Interface Evolution of Carbonaceous Electrodes for Li-O₂ Batteries during the 1st Cycle. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A2545–A2550 (2016).
59. Yao, K. P. C. *et al.* Thermal Stability of Li₂O₂ and Li₂O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A824–A831 (2013).
60. Okpalugo, T. I. T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J. & Brown, N. M. D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon N. Y.* **43**, 153–161 (2005).

Chapitre 4 : Amélioration des performances des GDEs de MWCNTs

Table des matières

INTRODUCTION – ETAT DE L’ART	157
I – IMMOBILISATION SUR SURFACE CONDUCTRICE DE MOLECULES CONTENANT UN CENTRE ELECTROACTIF POUVANT AIDER LORS DE LA RECHARGE	160
I.1 – GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE D’UN DERIVE DE SEL D’ARYL DIAZONIUM ELECTROACTIF	161
I.2 – GREFFAGE ELECTROCHIMIQUE DE VINyliQUES	164
II – AMELIORATION DES PERFORMANCES EN CYCLAGE A L’AIDE D’UN OXYDE METALLIQUE DE TYPE –P.....	169
II.1 – DEPOT DU NiO PAR LA VOIE SOL-GEL	169
<i>II.1.1 – Dépôt témoin sur FTO</i>	<i>170</i>
<i>II.1.2 – Dépôt sur une GDE de N-CNTs</i>	<i>172</i>
II.2 – DEPOT PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET CYCLAGE DES ELECTRODES	175
<i>II.2.1 – Mise en place de la méthode de dépôt</i>	<i>175</i>
<i>II.2.2 – Fonctionnalisation de la GDE par les deux interfaces de la GDE</i>	<i>177</i>
II.2.2.a – Electrodépôt et caractérisation du matériau fonctionnalisée	177
II.2.2.b – Effet du NiO sur les potentiels	179
II.2.2.c - Cyclages des électrodes fonctionnalisées par les deux interfaces	180
<i>II.2.3 – Fonctionnalisation de la GDE par une interface de la GDE</i>	<i>186</i>
II.2.3.a – Méthode pour la fonctionnalisation d’une interface et caractérisation par MEB	186
II.2.3.b – Placement de l’interface fonctionnalisée dans l’électrode-air	188
II.2.3.c – Quantité de NiO sur l’interface gaz	190
II.2.3.d – Fonctionnalisation de l’interface gaz / électrolyte	192
CONCLUSION	195
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	197

Introduction – Etat de l’art

Malgré des performances prometteuses en cyclage en comparaison aux autres matériaux d’électrodes étudiés dans le chapitre précédent, les GDEs de MWCNTs présentent des limites en termes de durée de vie afin d’être utilisées comme électrodes positives dans les batteries lithium-air. L’incapacité à récupérer pendant la charge la totalité des produits de réduction formés lors de la décharge, principalement du peroxyde de lithium (Li_2O_2) et des carbonates de lithium (Li_2CO_3), a pour conséquence le bouchage progressif de la porosité de l’électrode, empêchant d’effectuer un cyclage sur une longue durée.¹

Une des réponses qu’apporte la littérature afin d’accroître la récupération des produits de décharge et ainsi améliorer les performances de cyclage, est l’utilisation dans l’électrolyte de molécules électroactives ayant un ou des potentiels redox compris dans la zone d’oxydation du peroxyde de lithium, produit de décharge majoritaire dans le DMSO.^{2,3} Lors de la charge, ces molécules appelées médiateur redox, vont d’abord être oxydées à la surface de l’électrode positive et pouvoir ensuite diffuser dans la porosité de l’électrode avant d’être réduites par le peroxyde de lithium, qui joue ici le rôle de réducteur.⁴

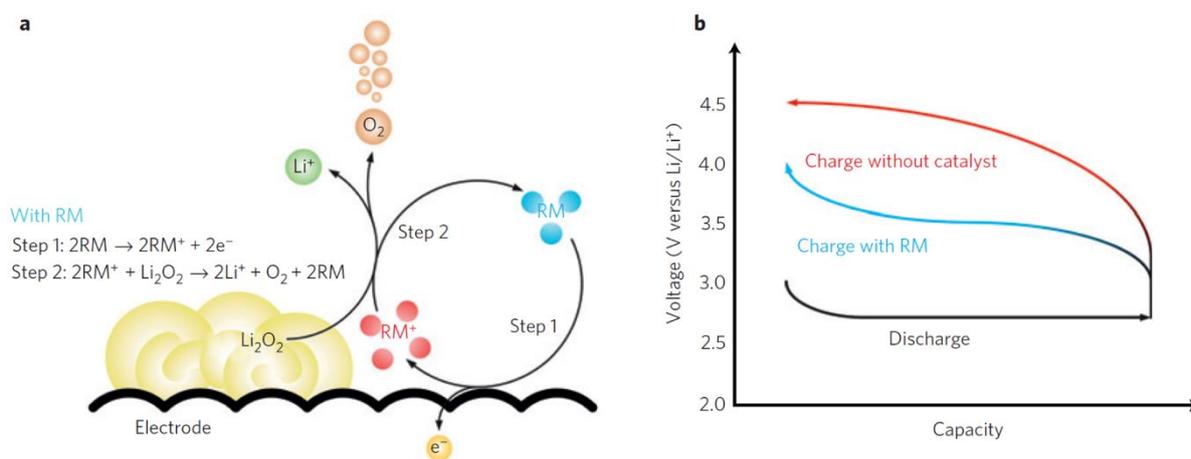


Figure 1 : a) Schéma du mécanisme d'oxydation du peroxyde de lithium à l'aide d'un médiateur redox ; b) Schéma des courbes de décharge et de charge d'une électrode positive pour les batteries lithium-air, avec et sans médiateur redox ; figure issue de la référence [4].

Ainsi, le médiateur redox est régénéré et sert de transporteur de charges positives entre l’électrode et le peroxyde de lithium, notamment celui dont l’oxydation est inaccessible par le matériau d’électrode. Ce processus, aide à l’oxydation du peroxyde de lithium en utilisant le potentiel du médiateur redox ainsi que sa capacité à se mouvoir dans la porosité de l’électrode.

Deux types de médiateur redox en solution sont rencontrés dans la littérature afin d’aider à la recharge : les médiateurs redox organiques, tels que le tétrathiafulvalène (ou TTF) ou le tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO), et les médiateurs redox inorganique tels que le LiBr ou le LiI .⁵ Cependant, il a été

montré que l'utilisation d'un médiateur redox en solution ne permet pas d'empêcher la formation de carbonates, mais seulement de la limiter et en aucun cas d'aider à l'oxydation de ce type de produits secondaires.^{6,7} Le second paramètre à prendre en compte afin d'améliorer le cyclage, est donc la présence des carbonates de lithium, ou dérivés carbonatés, dans les électrodes analysées en post-décharge et post-cyclage.

Ces produits secondaires formés lors de la décharge du système sont engendrés principalement par la dégradation de l'électrode carbonée ainsi que de l'électrolyte, et sont une problématique récurrente dans les système lithium-air.⁸⁻¹⁰ Ces composés isolants sont présents dans la matrice de l'électrode et peuvent être partiellement réoxydés à partir d'un potentiel en charge de 3,8 V, et entièrement à des potentiels supérieurs à 4,2 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$. Cependant, leur réoxydation génère une espèce de l'oxygène très réactive, l'oxygène singulet, qui est responsable d'autres réactions indésirables.¹¹ Etant donné que la fenêtre électrochimique utilisée dans cette étude est restreinte en dessous de 4,0 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, ils ne seront probablement réoxydés qu'en très faible quantité. Par conséquent, les rendements coulombiques de charge-décharge obtenus ne pourront qu'être inférieurs à 100 %. Afin d'empêcher, ou limiter, la formation de carbonate à partir de la matrice en carbone, celle-ci doit donc être protégée pour qu'elle puisse garder ses propriétés de conduction électronique intactes. En revanche, la couche de protection ne doit pas être trop épaisse au risque de bloquer l'ORR. La stratégie employée afin de répondre simultanément à ces deux problématiques, c'est-à-dire la récupération de la totalité des produits de décharge ainsi que la protection de l'électrode de carbone, est l'ajout d'une fine couche ou d'une couche poreuse d'un second matériau sur les nanotubes de carbone composant l'électrode. Ce matériau devra donc avoir un rôle de transporteurs de charge positive afin d'aider à la réoxydation du peroxyde de lithium à la manière d'un médiateur redox, mais également être couvrant vis-à-vis de l'électrode en carbone afin de la protéger.

Les matériaux rencontrés dans la littérature pouvant transporter les charges positives en aidant à la recharge sont les matériaux de type-p, et ils sont divisés en deux catégories.^{5,12} La première est composée des polymères semi-conducteurs organiques, tels que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ou le poly(pyrrole) (PPy). Ces polymères de type-p, régulièrement présents en électronique organique, ont la capacité d'assurer un transport de charge intra- et inter-chaîne par « hopping ». Appliqués aux batteries Li-air, ces types de matériaux ont montré que lorsqu'ils sont déposés sur un matériau carboné conducteur, ils peuvent réduire considérablement les réactions parasites, aider au processus de charge-décharge ainsi qu'améliorer la cyclabilité, tout en protégeant la matrice carbonée.¹³⁻¹⁷ Cependant, la mise en forme de ce type de matériaux sur le matériau d'électrode n'est pas aisée, et il est difficile de contrôler leur porosité. Cela explique la faible activité de recherche autour de ces matériaux.^{18,19}

Par opposition aux matériaux organiques, une seconde catégorie est composée de matériaux inorganiques transporteurs de trous. Ils peuvent être composés d'alliage de métaux précieux (Ag, Pd, Au, Ru, ...), mais aussi d'oxydes de métaux de transitions semiconducteurs, dont une multitude de combinaison ont été étudiée (NiO, Co₃O₄, MnO₂, Fe₂O₃, NiCo₂O₄, CoFe₂O₄ ...), comme le montre le tableau 1.^{5,12,20,21}

Catalyseur	Support	Electrolyte	Capacité (mA.h.g ⁻¹)	E (V) décharge/charge	Nombre de cycle
Co ₃ O ₄	rGO/KB ²²	1M LiPF ₆ / TEGDME	14 500 (140 mA.g ⁻¹)	2,7 / 3,5 - 3,7	18 (2000 mA.h.g ⁻¹)
	Carbon ²³	1 M LiTFSI / TEGDME	3 100 (246 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,0	200 (740 mA.h.g ⁻¹)
	β ²⁴	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	1 100 (100 mA.g ⁻¹)	2,8 / 3,9	54 (300 mA.h.g ⁻¹)
	CNT/CF ²⁵	1 M LiTFSI / TEGDME	7 196,5 (200 mA.g ⁻¹)	2,85 / 3,8	25 (1000 mA.h.g ⁻¹)
MnO ₂	Carbon paper ²⁶	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	1 300 (0,1 mA.cm ⁻²)	2,6 / 4,2	90 (1000 mA.h.g ⁻¹)
	Graphene ²⁷	0,1 M LiClO ₄ / DME	2100 (0,33 mA.cm ⁻²)	2,8 / 4,0	132 (1000 mA.h.g ⁻¹)
NiO	CNT ²⁸	0,5 LiTFSI / tetrallyme	1 250 (250 mA.g ⁻¹)	2,6 / 4,0	70 (1000 mA.h.g ⁻¹)
	AB ²⁹	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	1 300 (100 mA.g ⁻¹)	2,65 / 3,95	40 (500 mA.h.g ⁻¹)
MnCo ₂ O ₄	Ni foam ³⁰	1 M LiClO ₄ / DMSO	12 919 (0,1 mA.cm ⁻²)	2,8 / 3,9	144 (1000 mA.h.g ⁻¹)
	Super P ³¹	1 M LiTFSI / TEGDME	4 861 (250 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,1	50 (1000 mA.h.g ⁻¹)
CuCo ₂ O ₄	Super P ³²	0,5 M LiTFSI / TEGDME	5 288 (100 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,0	80 (500 mA.h.g ⁻¹)
ZnCo ₂ O ₄	KB ³³	1 M LiCF ₃ SO ₃ / TEGDME	6 024 (100 mA.g ⁻¹)	2,8 / 3,9	35 (500 mA.h.g ⁻¹)
NiCo ₂ O ₄	Super P ³⁴	0,1 M LiClO ₄ / DMSO	13 200 (200 mA.g ⁻¹)	2,8 / 4,0	15 (1000 mA.h.g ⁻¹)
	AB ³⁵	1 M LiTFSI / TEGDME	4 548 (200 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,0	110 (1000 mA.h.g ⁻¹)
	Super P ³⁶	1 M LiTFSI / TEGDME	11 800 (200 mA.g ⁻¹)	2,7 / 4,0	30 (1000 mA.h.g ⁻¹)

Tableau 1 : Etat de l'art de quelques matériaux inorganiques pour l'OER et leurs performances.

En comparaison aux matériaux organiques, ils sont capables de diminuer drastiquement les surtensions de charge, du fait de leur activité catalytique pour l'OER. De plus, ils sont faciles à mettre en forme, tout en gardant les mêmes avantages, ce pourquoi ils sont au centre d'une recherche intensive à travers le globe. Par ailleurs, il a été montré que l'un d'entre eux, l'oxyde de nickel nanoporeux, pouvait même aider à la dégradation des carbonates de lithium.²⁸

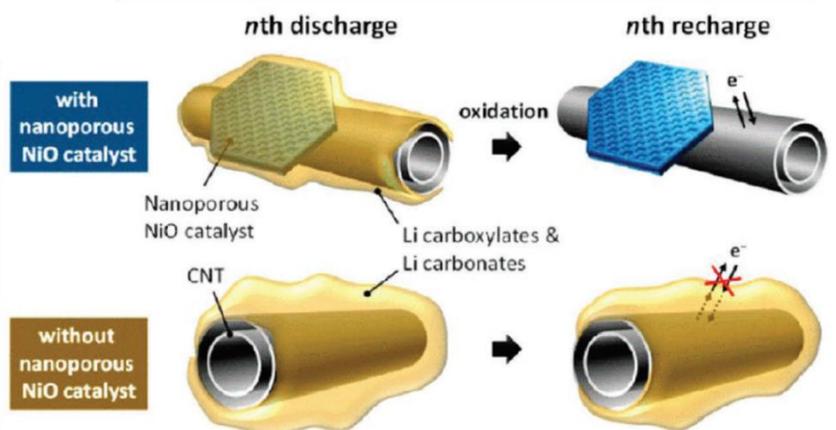


Figure 2 : Schéma de la dégradation des carbonates et carboxylates de lithium sur des nanotubes de carbone, contenant ou non du NiO nanoporeux, ici pour les batteries Li-CO₂.²⁸

Dans le but d'améliorer les performances en cyclage des GDEs de MWCNTs, ce quatrième et dernier chapitre se concentrera sur la fonctionnalisation de l'électrode par un matériau de type-p, transporteur de charge positive pouvant aider lors de la charge. Deux approches seront effectuées : celle de l'immobilisation d'un matériau organique polymérique contenant un centre redox sur la surface conductrice de l'électrode, ou l'ajout dans l'électrode d'un semiconducteur inorganique de type-p afin d'aider à la recharge.

I – Immobilisation sur surface conductrice de molécules contenant un centre électroactif pouvant aider lors de la recharge

Afin d'associer l'un de ces matériaux organiques à la GDE de MWCNTs, une étape de fonctionnalisation de surface est nécessaire. Ces électrodes étant conductrices et autosupportées, elles sont d'excellents candidats pour une fonctionnalisation de surface contrôlée par électrochimie. De plus, et afin de couvrir efficacement sa surface, il est préférable que le matériau organique déposé soit de type polymérique. Afin de pouvoir greffer ces molécules, son monomère doit soit contenir des insaturations (double liaison), soit un groupement réactif (diazonium) lui permettant d'être réduit à la surface l'électrode, générant un radical pouvant se greffer spontanément sur l'électrode, ce qui permettra ensuite sa croissance à partir la surface.

Dans cette première partie, les greffages de quelques molécules organiques contenant un centre redox pouvant être transporteur de charges positives ont été testés sur électrode de carbone vitreux. Le choix des monomères s'est donc porté sur des molécules pouvant être greffées sur une électrode conductrice, après réduction électrochimique de fonctions telles que les diazonium ou les vinyliques.^{37,38}

I.1 – Greffage électrochimique d'un dérivé de sel d'aryl diazonium électroactif

Une des méthodes la plus simple et la plus rapide afin de greffer de façon contrôlée des molécules organiques sur un substrat conducteur est l'utilisation de sels d'aryl diazonium^{39,40}. La fonction diazonium contenue dans ces molécules, peut être réduite à la surface d'une électrode, libérant une molécule de diazote, générant un radical qui viendra se lier de façon covalente à la surface de celle-ci, comme le montre le mécanisme présent sur la figure 3.

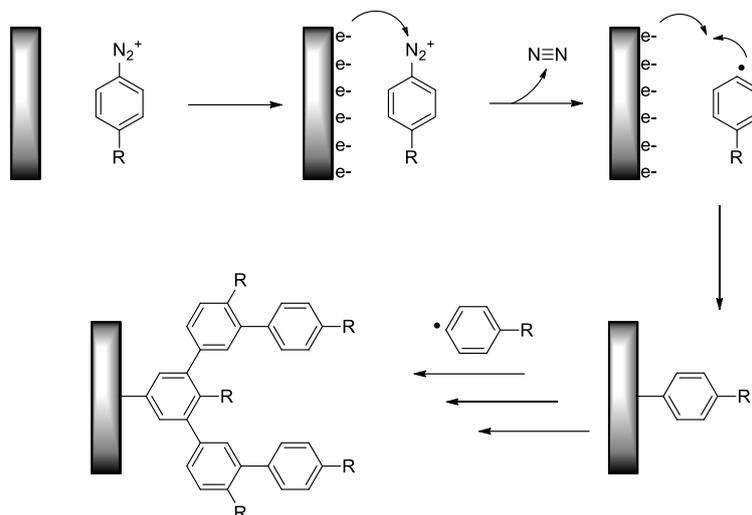


Figure 3 : Principe du greffage électrochimique d'un sel d'aryl diazonium sur une surface conductrice.

Au laboratoire LICSEN, une molécule contenant un centre redox et étant un sel d'aryl diazonium a été synthétisée à partir de trois bi-pyridine contenant la fonction diazonium et d'un centre métallique Fer (II).⁴¹ Cette molécule, la tris-bipyridine fer (II) diazonium (TBPFe) présentée sur la figure 4, a été greffée par voltamétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux (GC pour « Glassy Carbon ») afin d'observer le signal de réduction de la fonction diazonium, ainsi que les autres signaux électrochimique de la molécule, en particulier le potentiel redox du centre redox Fer (II).³⁸

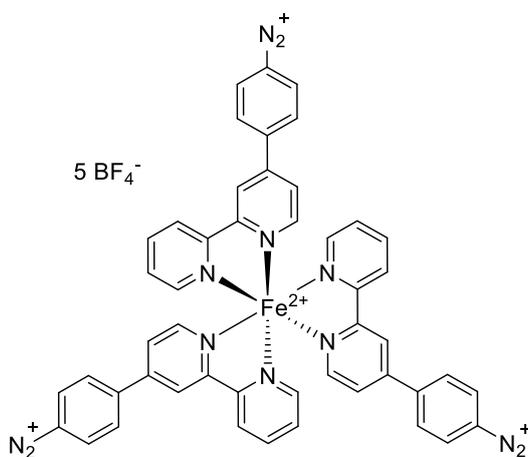


Figure 4 : Structure chimique du Tris-bipyridine Fer(II) diazonium.

La courbe d'électrogreffage du TBPFe sur surface de carbone vitreux ainsi que sa courbe de caractérisation en voltamétrie cyclique, permettant d'observer les groupements électroactifs en fonction du potentiel, sont présentées sur la figure 5.

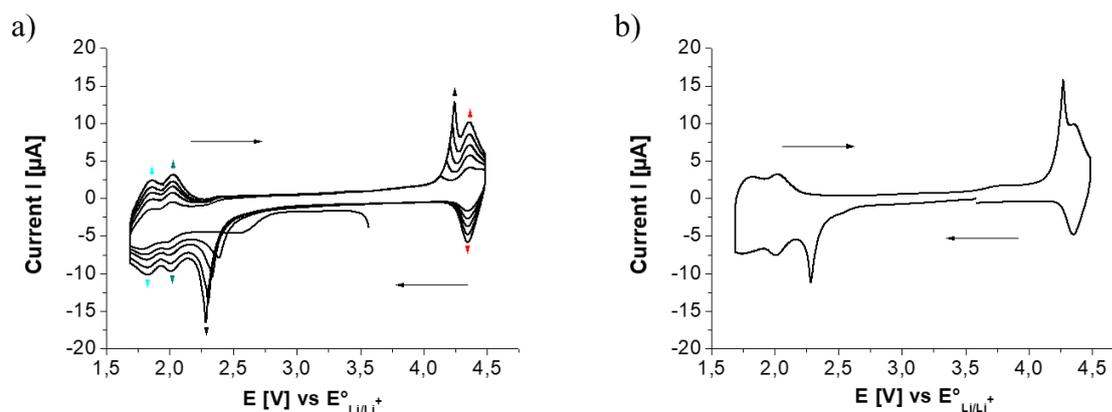


Figure 5 : a) Voltammogramme cyclique de la courbe de greffage du TBPFe sur une électrode de carbone vitreux ($d = 2$ mm), à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans TBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ / CH_3CN contenant 1 mM de TBPFe, dégazée à l'argon (5 cycles) ; b) Voltammogramme cyclique de la caractérisation du film de TBPFe greffé à la surface de l'électrode GC, à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans TBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ / CH_3CN , dégazée à l'argon.

D'après la figure 5.a, le premier cycle de greffage montre deux signaux correspondant à la réduction de la fonction diazonium aux alentours de $3,2 \text{ V}$ et $2,8 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ lors de la descente en potentiel. Le premier disparaît au deuxième cycle, tandis que le second se déplace vers des potentiels de plus en plus bas à mesure que le nombre de cycle augmente. Sur cette VC se trouve plusieurs signaux électrochimiques correspondant à l'activité redox des différentes espèces composant ce complexe organo-métallique. Les deux pics réversibles présents à $2,0 \text{ V}$ et $1,8 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ correspondent à la réduction de deux des trois ligands bipyridine tandis que le pic réversible présent à $4,3 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ est associé à l'électroactivité du centre métallique $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Il apparaît également sur la figure 5.a deux autres signaux, un en réduction à partir de $2,4 \text{ V}$ au second cycle et un en oxydation à partir de $4,1 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, qui se décalent respectivement vers des potentiels plus bas pour le premier et vers des potentiels plus haut pour le second. Ces deux signaux sont couplés et tout porte à croire qu'il s'agit là du signal redox de ponts azo ($-\text{N}=\text{N}-$), qui se sont formés lors de l'électrogreffage des molécules.

Au cours des cycles de greffage, l'intensité des signaux redox de la molécule d'intérêt croissent avec le nombre de cycles, montrant bien l'augmentation locale de la concentration en TBPFe à l'électrode. Cette augmentation du courant au cours des cycles de VC est d'ailleurs caractéristique de la croissance d'un polymère conducteur, greffé sur une électrode, par l'apport successif de monomère réduit.^{42,43} La caractérisation électrochimique de l'électrode greffée présente sur la figure 5.b, vient par ailleurs confirmer que le greffage a bien été effectué, puisque les signaux redox du TBPFe sont présents sur la VC et que la différence de potentiel observée entre le pic d'oxydation et le pic de réduction du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est de seulement 13 mV , contre 60 mV ou plus pour une espèce qui serait en

solution. A partir de l'aire sous le pic de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} , la quantité de charge Q associée au processus a été évaluée, et la densité de greffage Γ° du TBPFe a été estimée à l'aide de l'équation suivante.

$$Q = \frac{\Delta E * I_p}{2\nu} = nFS\Gamma^\circ$$

Avec $n = 1$ électron, la constante de faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$, et une surface S de $\pi.10^{-2} \text{ cm}^2$.

En cinq cycles, la densité de greffage Γ° du monomère obtenue est de $2,4.10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$, pour une quantité de charge de $7,3.10^{-6} \text{ C}$. A titre de comparaison, une monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d'or présente un taux de recouvrement proche de $5.10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.^{44,45} Sachant que ce type de couche peut être très dense par rapport à une couche de diazonium sur surface de carbone, et qui plus est lorsque la molécule est volumineuse comme le TBPFe, la densité de greffage obtenue montre que la couche de polymère électroactif greffée est relativement épaisse vis-à-vis de la surface de l'électrode de carbone.

Afin de vérifier que l'électroactivité de ce polymère ne gênera pas lors de la décharge et sera utile à la charge, sa caractérisation en VC a été superposée sur la figure 6 à la VC d'une GDE de MWCNTs sous dioxygène.

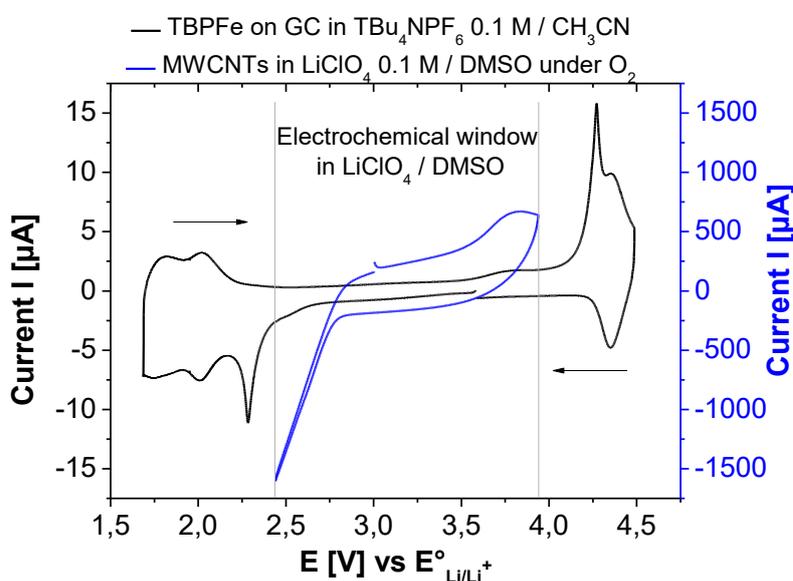


Figure 6 : Voltammogrammes comparatifs des signaux électrochimiques du TBPFe sur GC dans TBu_4NPF_6 0,1 M / CH_3CN ($\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) et des signaux de l'ORR et de l'OER effectués sur une GDE de MWCNTs dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous dioxygène ($\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$).

D'après la figure 6, la réduction du dioxygène effectuée sur la GDE de MWCNTs ne sera pas en concurrence avec les réductions des ligands qui interviennent après le potentiel de seuil qui a été fixé. En revanche, l'oxydation des produits de décharge par la GDE de MWCNTs présent sur cette VC s'effectue de 3,5 V à 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, le potentiel de seuil fixé en oxydation. Cela signifie que la

fenêtre de potentiel s'arrête avant l'oxydation du centre redox Fe^{2+} du TBPFe, qui ne pourra par conséquent pas être utile pour transporter les charges positives lors de la recharge du système.

Malgré l'électropolymérisation efficace et couvrante du TBPFe sur électrode de carbone, le potentiel redox du centre électroactif de ce polymère ne sera pas capable de jouer le rôle de médiateur redox immobilisé à la surface de l'électrode, puisque qu'il ne pourra pas faire office de transporteur de charge positive dans son état d'oxydation (+III). La solution pourrait venir de l'utilisation de ce même complexe de coordination mais contenant un autre cation métallique, comme le cobalt, dont le potentiel redox résultant de ce nouveau complexe serait plus bas en potentiel, dans la zone où s'effectue l'OER.

I.2 – Greffage électrochimique de vinyliques

Une seconde famille de molécules redox a été testée en greffage : celle du ferrocène vinylique.^{37,46,47} Ce type de molécule ne contient pas de groupement diazonium, mais une fonction vinylique pouvant également être réduite à la surface d'une électrode, engendrant cette fois-ci la formation d'un radical anion, comme le montre le mécanisme de réduction présent sur la figure 7, initiateur de la polymérisation anionique. Deux voies de polymérisation existent : la première par la surface (E_I), qui est celle recherchée, et la seconde en solution (E_{II}), ne permettant pas de greffer le polymère sur la surface.

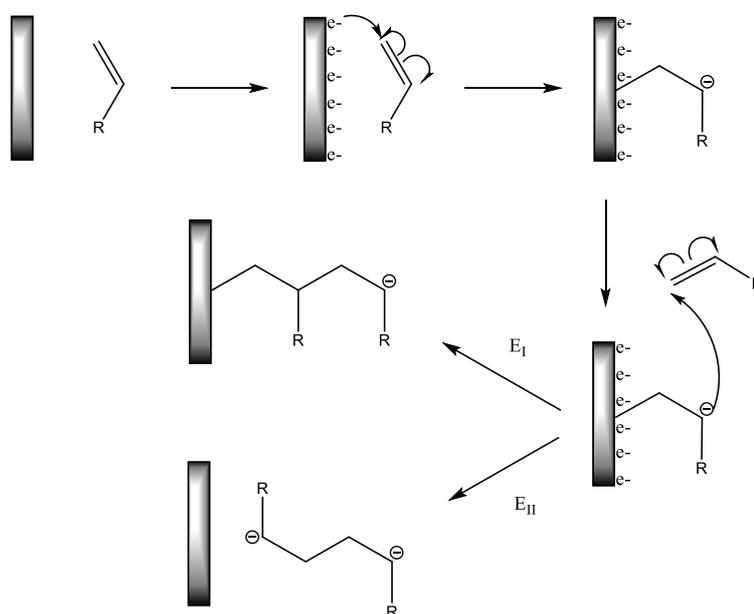


Figure 7 : Principe de la réduction électrochimique d'un vinylique par une surface conductrice.

Cependant, sa réduction est énergétiquement bien plus difficile à faire que celle d'un sel d'aryl diazonium. De plus, les conditions de greffage des vinyliques étant beaucoup plus strictes que pour un sel d'aryl diazonium d'un point de vue de l'humidité ambiante, cette expérience est réalisée sous boîte à gants.

Les greffages des deux vinyliques ont été testés sur électrode GC, dont la première molécule est le vinylferrocène (vinylFc). Dans l'objectif d'abaisser le potentiel de réduction du groupement vinylique et de modifier le potentiel de la sonde redox, des groupements nitriles électroattracteurs ont été ajoutés sur cette fonction. La molécule résultante de cette synthèse est le 1,1-dicyanovinyl-2-ferrocène (dicyanovinylFc), et elle sera la seconde molécule qui sera testée lors de ce greffage.

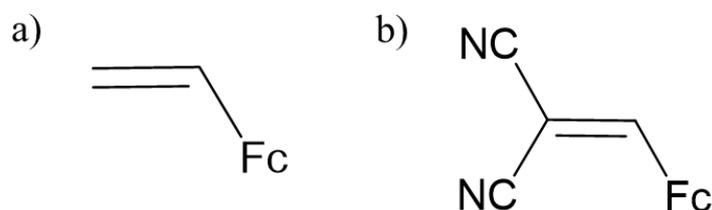


Figure 8 : Structures chimiques des différents vinyliques : a) le vinylferrocène ; b) le 1,1-dicyanovinyl-2-ferrocène.

Les électropolymérisations de ces deux molécules, le vinylFc et le dicyanovinylFc, ont également été effectuées en VC et leurs courbes d'électrogreffages sont présentées respectivement sur les figures 9.a et 9.b.

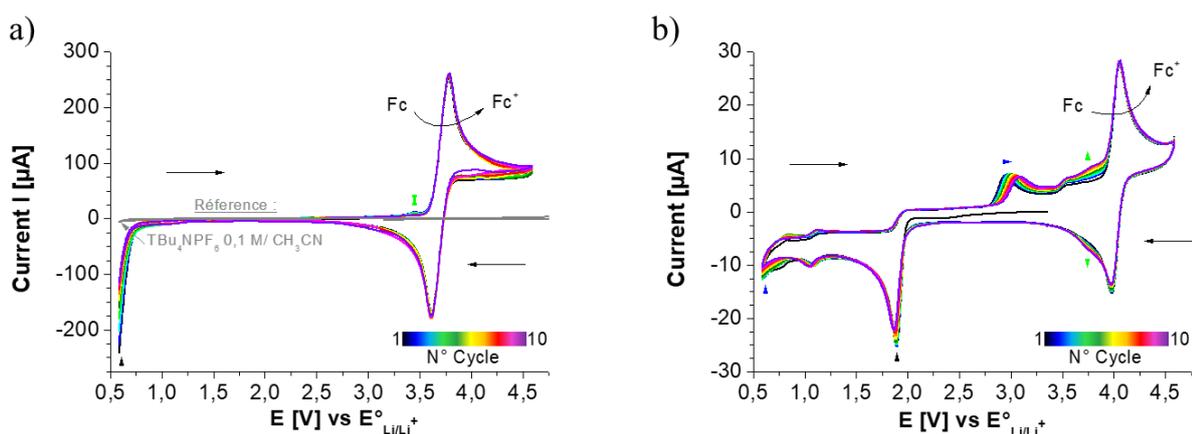


Figure 9 : Voltammogrammes cycliques, effectués à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans TBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ / CH_3CN dégazée à l'argon (10 cycles), des courbes de greffage sur une électrode de carbone vitreux ($d = 2 \text{ mm}$) ; a) du vinylferrocène (20 mM) ; b) du 1,1-dicyanovinyl-2-ferrocène (2 mM).

Sur la figure 9.a, il est observé le signal de réduction du vinylique du vinylFc à partir de $0,7 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ ainsi que le signal redox du centre électroactif ferrocène en solution à un potentiel d'équilibre E_{eq} de $3,68 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Au fur et à mesure des cycles, le signal de réduction du vinylique diminue en intensité, montrant ainsi la passivation progressive de la surface de l'électrode. Contrairement au greffage du TBPFe, le signal du ferrocène immobilisé sur la surface n'est pas présent sur ce voltammogramme, puisqu'il doit être noyé dans le signal du ferrocène en solution.

Le voltammogramme de la figure 9.b montre que la réduction du vinylique du dicyanovinylFc démarre à un potentiel de $2,0 \text{ V}$ vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, potentiel bien plus positif que pour le vinylFc, dû à l'effet électroattracteur des deux groupements nitriles. Comme pour le vinylFc, l'intensité de ce signal diminue

avec le nombre de cycles et la passivation progressive de la surface. Le signal du groupement ferrocène en solution est observé à un potentiel d'équilibre plus important que pour le vinylFc, à 4,00 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, tandis qu'il est observé un second signal au-delà de 3,5 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, augmentant en intensité au fur et à mesure des cycles de greffage. A la vue de son potentiel, environ 3,7 V, ainsi que de son comportement rappelant le greffage du TBPFe, ce dernier peut être associé au groupement Fc greffé sur la surface de l'électrode.

Les électrodes fonctionnalisées ont ensuite été caractérisées dans l'électrolyte support, sans le monomère de départ. Afin de vérifier que la fonction ferrocène est bien présente sur la surface de l'électrode, les VC de caractérisation ont été effectuées dans la gamme correspondant à son potentiel redox. Les voltamogrammes de ces courbes sont présentés sur la figure 10.a pour le vinylFc et sur la figure 10.b pour le dicyanovinylFc.

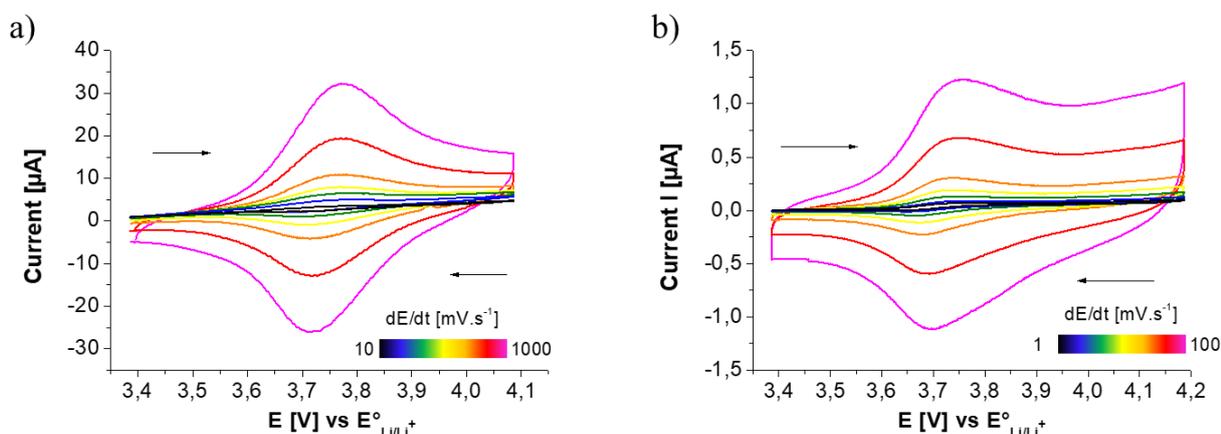


Figure 10 : Voltamogrammes cycliques du centre Fe(II)/Fe(III) des vinyliques greffés à la surface d'une électrode de carbone vitreux ($d = 2$ mm) à différentes vitesses de balayage ; a) du vinylferrocène ; b) du 1,1-dicyanovinyl-2-ferrocène.

D'après les figures 10.a et 10.b, un signal électrochimique réversible est visible à un potentiel d'équilibre de 3,72 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, correspondant au groupement ferrocène. De plus, le ΔE observé entre les pics d'oxydation et de réduction est inférieur à 60 mV (54 mV pour le vinylFc et 45 mV pour le dicyanovinylFc), confirmant que le groupement est bien greffé sur la surface de l'électrode. Par ailleurs, il a été relevé que les courants de pics obtenus présentent une relation linéaire en fonction de la vitesse de balayage des VC, pour les deux molécules, confirmant ainsi que les sondes redox Fc sont bien attachées à la surface de l'électrode. Aux vues de leur potentiel redox, elles pourraient donc être utilisées comme des transporteurs de charges positives immobilisées sur l'électrode afin d'aider à la recharge du système Li-Air.

Les densités de greffage de ces deux molécules ont également été calculées à partir de la formule présente en I.1. A partir des VC de la figure 10, l'intégration des pics en oxydation montre une quantité de charge $Q = 4,5 \cdot 10^{-6}$ C pour le vinylFc, ce qui correspond à une densité de greffage Γ° de $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol.cm⁻², tandis que pour le dicyanovinylFc, il a été obtenu pour une quantité de charge $Q =$

$1,8 \cdot 10^{-6}$ C, correspondant à une densité de greffage Γ° de $6 \cdot 10^{-10}$ mol. cm^{-2} . Pour cette dernière molécule, le taux de recouvrement est bien plus faible que pour le vinylFc, ce qui est sans doute dû à la concentration en monomère non équivalente entre le vinylFc et le dicyanovinylFc (20 mM vs 2 mM). L'encombrement stérique lié aux groupements nitriles pourrait également être un facteur faisant varier le taux de greffage entre ces deux molécules. Par conséquent, une telle valeur indique que la couche greffée est relativement fine, et qu'elle est probablement non couvrante, contrairement au vinylferrocène qui est plus importante.

Sachant que le potentiel redox de la sonde Fc du vinylferrocène peut permettre d'aider à la recharge et que le taux de recouvrement de la molécule sur surface de carbone par électropolymérisation est relativement intéressant, son greffage a été testé sur une GDE de MWCNTs. Les figures correspondant au greffage ainsi qu'à la caractérisation du dépôt sur surface, après rinçage de l'électrode, sont présentées sur la figure 11.

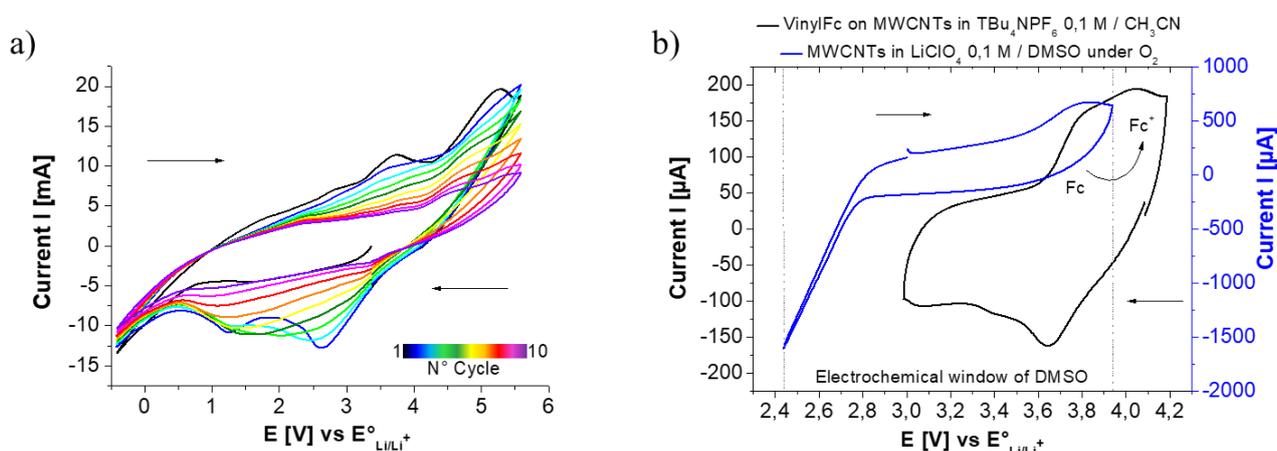


Figure 11 : a) Voltamogramme cyclique de la courbe de greffage du vinylFc sur une GDE de MWCNTs à $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($S_{\text{géom}} = 1,77 \text{ cm}^2$), 10 cycles effectués à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans VinylFc 20 mM / TBu_4NPF_6 0,1 M / CH_3CN , dégazée à l'argon ; b) Comparaison des signaux électrochimiques du vinylFc sur la GDE de MWCNTs, à une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, dans TBu_4NPF_6 0,1 M / CH_3CN , dégazé à l'argon, et des signaux de l'ORR et de l'OER effectués sur une GDE de MWCNTs dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous dioxygène ($v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Contrairement à une électrode de carbone vitreux, la courbe de greffage du vinylFc sur la GDE de MWCNTs présente sur la figure 11.a met en évidence l'important courant capacitif lié au caractère poreux de l'électrode. Ensuite, elle montre que la réduction du vinylique commence à un potentiel équivalent à celui qui a été obtenu sur électrode de carbone vitreux, mais que le courant de réduction évolue moins rapidement en fonction du potentiel. Ainsi, afin d'injecter plus de charge, le potentiel maximal en réduction a été déplacé vers des potentiels encore plus bas. Cependant, cette action entraîne la possibilité d'une compétition entre la réduction du vinylique et celle du solvant qui démarre un peu après 0,5 V vs $\text{E}^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Sur cette courbe, deux signaux redox réversibles sont observés. Sur le premier cycle, le maximum en intensité du premier pic d'oxydation sort à 3,75 V, et le second quant à lui lié au ferrocène, vers 5,28 V vs $\text{E}^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Les pics de réduction associés à ces signaux sont observés

sur le second cycle à respectivement 1,25 V et 2,63 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, ce qui fait un différentiel en potentiel de plus de 2 V pour chaque signal. A ces observations viennent s'ajouter la chute ohmique liée à la faible concentration en monomère et en sel, expliquant ainsi les surtensions importantes associées aux signaux du groupement ferrocène et leur écartement croissant au cours des cycles de greffage. Au même titre que pour la réduction du vinylique, les courants diminuent au fur et à mesure des cycles de greffage, accentués par l'effet résistif qui est observé.

Cette GDE a ensuite été caractérisée dans l'électrolyte support, sans le vinylique (figure 11.b). Le choix d'une vitesse de balayage appropriée a été nécessaire afin d'observer les signaux de la sonde greffée, et qu'ils ne soient pas noyés dans le courant capacitif. La caractérisation a donc été effectuée avec une vitesse de balayage très faible de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui permettra de pouvoir observer le signal éventuel du centre électroactif ferrocène. Ainsi, la figure 11.b montre deux signaux réversibles correspondant au ferrocène, qui démarrent en oxydation à partir de 3,6 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, montrant que cette sonde immobilisée pourrait fonctionner pour transporter les charges positives lors de la charge du système. La présence de ces deux pics peut s'expliquer par « l'emprisonnement » dans l'électrode de vinylFc libre, à l'intérieur de l'électrode. Le pic du premier signal est obtenu aux alentours de 3,8 V et le second vers 4,0 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$. Les signaux de réduction sont quant à eux obtenus respectivement aux alentours de 3,4 V et 3,6 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$ et donc avec un écart de potentiel de pics de 400 mV. Le vinylique étant immobilisé sur la GDE de MWCNTs, la quantité de charge présente a été calculée à partir de sa surface spécifique. Elle est alors de $2 \cdot 10^{-2} \text{ C}$, qui rapportée à la surface spécifique de l'électrode de MWCNTs ($S = 8835 \text{ cm}^2$) donne un taux de greffage de seulement $\Gamma^{\circ} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit bien moins qu'une monocouche.

Avec un taux de recouvrement aussi faible, il est possible de penser que l'électropolymérisation du vinylFc s'est effectuée de façon inhomogène à l'intérieur de la GDE de MWCNTs et/ou que les polymères ont en partie migrés en solution. De plus, l'observation d'une forte augmentation de la chute ohmique pendant et après le greffage, montre que les espèces présentes dans l'électrolyte ont de plus en plus de mal à diffuser à l'intérieur de l'électrode, ce qui empêche un apport constant de monomère. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la porosité de surface de la GDE a été obstruée par les premières couches de polymère greffées, empêchant les espèces de diffuser correctement. Le greffage a donc seulement été effectuée sur l'interface de l'électrode en contact direct avec l'électrolyte, et non à l'intérieur comme espéré.

Contrairement au TBPFc greffé précédemment, les dérivés vinyliques comportant un centre redox ferrocène, ont un potentiel redox qui entre dans la fenêtre électrochimique d'étude en oxydation, lorsqu'ils sont immobilisés à la surface d'une électrode. Ils pourraient donc avoir un intérêt à être utilisés comme transporteurs de charges positives afin de réoxyder le peroxyde de lithium qui est

formé lors de la décharge. Le greffage des vinyliques sur surface de GC a été un succès, avec des taux de recouvrements plus ou moins importants en fonction du vinylique utilisé, ce qui présenterait l'avantage de pouvoir couvrir tout ou une partie du carbone de l'électrode. Cependant, lorsque le greffage du vinylFc a été effectué sur une GDE de MWCNTs, les propriétés de l'électrode ont été altérées et le potentiel maximal en réduction a fait entrer la réduction du solvant en compétition avec celle du vinylique. La diffusion des espèces présentes en solution y est de plus en plus difficile pendant le greffage, ce qui rend sa caractérisation post-greffage difficile. Cela a eu pour conséquence de limiter la quantité de charges greffées et présentes à l'intérieur de l'électrode, engendrant l'obtention d'un faible taux de greffage surfacique. C'est pourquoi les conditions de ce greffage devront être optimisées afin de fonctionnaliser l'électrode sans altérer ses propriétés, et sans réduire le solvant. C'est pour cette raison qu'il serait intéressant d'utiliser le dicyanovinylFc plutôt que le vinylFc. L'utilisation d'une cellule à deux réservoirs d'électrolyte engendrerait un apport en vinylique par les deux côtés de la GDE, ce qui permettrait une fonctionnalisation plus homogène de la GDE, comme pourrait également le faire l'augmentation de la concentration en vinylique en solution.

II – Amélioration des performances en cyclage à l'aide d'un oxyde métallique de type -p

Comme cité en introduction, les oxydes métalliques sont utilisés dans la littérature afin d'améliorer les performances en cyclage des électrodes positives dans les batteries Li-air. Leur caractère semi-conducteur de type-p en font d'excellents candidats afin de transporter les charges positives entre la matrice de l'électrode et le peroxyde de lithium formé lors de la décharge. De tous ces oxydes métalliques, l'oxyde de nickel permet également d'aider à la dégradation des carbonates de lithium à un potentiel inférieur à 4,2 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$ (contre plus de 4,4 V), en plus d'aider à la recharge en abaissant le potentiel de charge.²⁸ Ce matériau peut être mis en forme dans l'électrode par plusieurs méthodes : par dépôt d'un précurseur nickelé par voie sol-gel, ou encore par électrodépôt.

II.1 – Dépôt du NiO par la voie sol-gel

Le dépôt d'oxyde de nickel (NiO) par voie sol-gel a été utilisé au LICSEN afin de déposer sur une surface un matériau poreux de type-p pour la fabrication de cellule solaire.⁴⁸ Le sol-gel est une encre contenant un précurseur de nickel, le $NiCl_2$ hydraté, dispersé dans un mélange eau / éthanol, et un long polymère carboné, le pluronic F127 qui permet de moduler la viscosité en fonction de la quantité ajoutée. L'avantage de l'utilisation de cette technique est qu'elle est facile à mettre en œuvre, puisqu'il suffit de déposer quelques gouttes du sol-gel sur un substrat, de l'étaler, puis de placer l'échantillon au four pour un recuit à 450°C afin d'obtenir le NiO.

II.1.1 – Dépôt témoin sur FTO

Dans un premier temps, le dépôt a été effectué sur la face conductrice d'un substrat de FTO (pour « Fluorine-Tin Oxide ») afin de caractériser les propriétés électrochimiques du NiO. Le dépôt de l'encre a été faite par la méthode du « doctor blade », en étalant quelques gouttes de l'encre sur le substrat à l'aide d'une pipette pasteur, comme représentée sur le schéma de la figure 12.

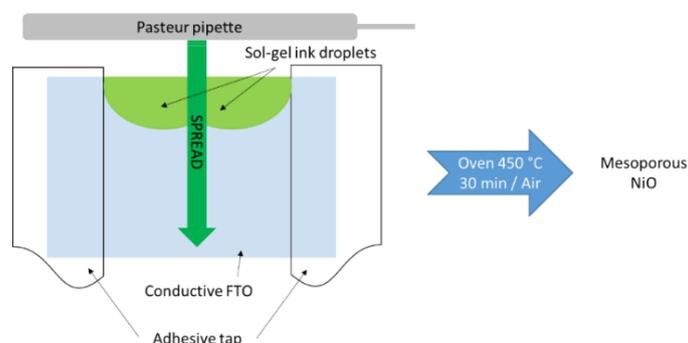


Figure 12 : Schéma en vue de dessus de la méthode de dépôt du « doctor Blade » de l'encre sol-gel nickelée sur le substrat FTO.

Après recuit, l'échantillon de NiO sur FTO a été caractérisé par imagerie MEB, comme le montre la figure 13, afin d'être comparé aux résultats de la littérature.^{48,49}

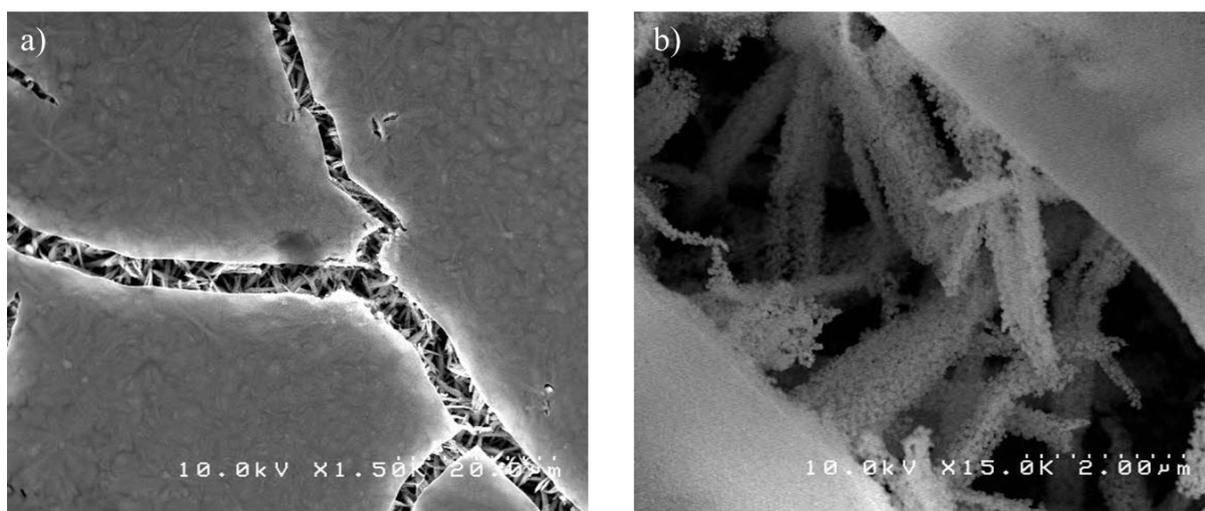


Figure 13 : Images MEB du NiO formé sur FTO, vue du dessus, dont le précurseur sol-gel est déposé par la méthode du « doctor Blade » : a) à faible grossissement ; b) dans la fissure à fort grossissement.

D'après l'image MEB de la figure 13.a, le dépôt de NiO sur le substrat de FTO présente une croûte dense et uniforme de NiO sur le dessus de l'échantillon, ainsi que des fissures qui laissent entrevoir la structure interne du matériau. La figure 13.b montre alors que le NiO interne se trouve sous la forme de bâtonnets de cristallites, laissant apparaître la mésoporosité décrite dans la littérature.⁴⁸ La structure du matériau étant conforme aux attentes, la caractérisation électrochimique du matériau obtenu peut être effectuée sous argon et sous dioxygène. Les résultats électrochimiques sont présentés sur la figure 14 sous la forme de voltamogrammes cycliques, en comparaison avec ceux obtenus avec le FTO seul.

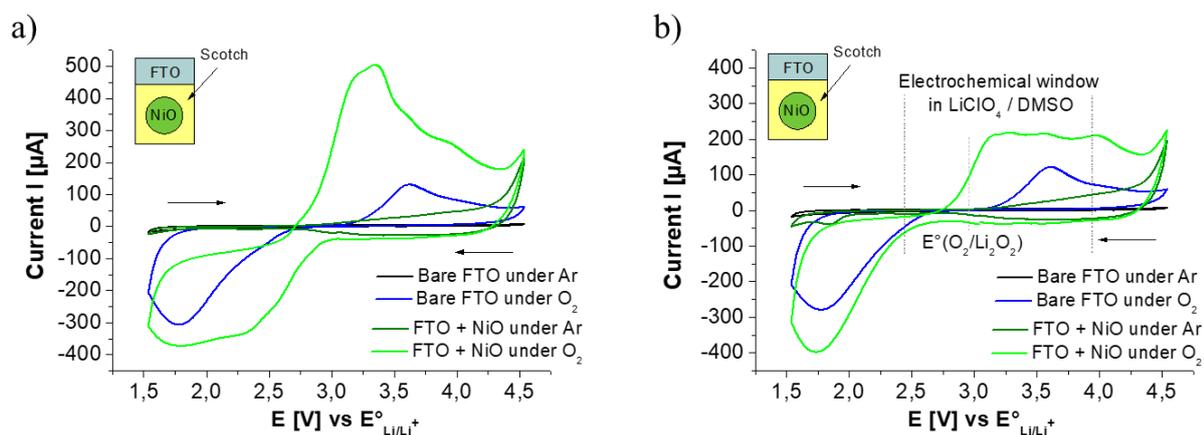


Figure 14 : Voltammogrammes cycliques de la caractérisation des électrodes de FTO, fonctionnalisées ou non par du NiO, effectués à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans LiClO_4 0,1 M / DMSO, sous argon et sous dioxygène : a) premier cycle ; b) second cycle.

Tout d'abord, la figure 14 montre les différences qu'ils existent en termes d'électroactivité entre le NiO et le FTO sous gaz inerte. Aucun signal n'est relevé sur le FTO seul tandis que l'échantillon contenant le NiO montre une activité électrochimique à partir de $2,75 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, jusqu'au potentiel de seuil en oxydation. Cette activité électrochimique, associée également à un changement de couleur du matériau, est présente à partir du potentiel où le NiO devient semi-conducteur.^{50,51} En effet, le nickel passe d'un degré d'oxydation +II à +III, créant des lacunes lui permettant de transporter les trous.

Ces mêmes expériences ont ensuite été réalisées sous dioxygène. La figure 14 montre la différence de comportement entre le FTO seul et le FTO + NiO lors de la réduction du dioxygène ainsi que lors de la réoxydation des produits de réduction formés. Il est observé une vague de réduction du dioxygène sur ces deux échantillons, et un signal de réduction supplémentaire débutant à un potentiel plus haut est relevé sur le premier cycle avec le NiO (figure 14.a). Cependant en oxydation, les figures 14 montrent deux signaux différents pour l'oxydation des produits de réduction. Sans le NiO, le signal démarre après $3,0 \text{ V}$, alors qu'avec le NiO, celui-ci apparaît avec l'électroactivité du matériau, c'est-à-dire à $2,75 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. De plus, l'intensité des signaux est bien plus importante en présence de NiO mésoporeux, ce qui montre bien son apport afin de réoxyder efficacement les produits de réduction du dioxygène.

Le NiO mésoporeux formé par voie sol-gel sur le FTO montre donc des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des produits de réduction du dioxygène en comparaison avec le FTO. Son caractère semi-conducteur intervenant à partir de $2,75 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ lui permettra donc de transporter les trous afin d'oxyder efficacement le Li_2O_2 présent après décharge. Et sa contribution en décharge ne sera pas non plus négligeable puisqu'un faible signal y est obtenu, notamment au premier cycle.

II.1.2 – Dépôt sur une GDE de N-CNTs

Le dépôt par voie sol-gel a ensuite été testé sur une GDE de N-CNTs afin d'observer l'influence du NiO formé sur les propriétés de cyclage des électrodes, et le détail du protocole est présenté en *Annexe B.2.3.a*. Ces GDEs de N-CNTs ne sont pas auto-supportées et se trouvent sur une membrane en PTFE, ce qui pose le problème de leur utilisation lorsqu'elles seront placées au four pour l'étape de recuit à 450 °C. Par conséquent, le matériau d'électrode a été mis en forme sur une autre membrane, en alumine (Al₂O₃) cette fois-ci, qui pourra résister à la température de recuit sans se dégrader, mais laissera en partie traverser l'électrolyte lors des essais en demi-pile.

Par ailleurs, le dépôt du précurseur de nickel sur l'électrode ne pourra pas être effectué par la méthode du « doctor Blade » puisque l'étalement de la goutte risque d'être inhomogène et de détériorer la GDE, la surface n'étant pas complètement plane et les électrodes étant poreuses. Ainsi, le précurseur de NiO sera déposé sur l'électrode par une autre méthode, en effectuant un trempage de celle-ci dans le sol-gel (dip-coating).

Pour finir, la viscosité importante du sol-gel peut être un frein à la bonne pénétration du précurseur nickelé à l'intérieur la GDE. En effet, l'utilisation du polymère F127 permet d'augmenter la viscosité de la dispersion. C'est pourquoi différentes concentrations massiques en F127 ont été étudiées. Le sol-gel utilisé précédemment (cf I.1.1) permet d'obtenir le matériau NiO A, tandis que le NiO C et le NiO D sont issus respectivement du sol-gel le plus et le moins visqueux. Les quantités de F127 en fonction du NiO formé sont présentes dans le tableau 2.

NiO	A	C	D
F127	2 g	4 g	1 g

Tableau 2 : Quantités de pluronic F127 présentes dans les différents sol-gel, précurseurs nickelés des matériaux NiO.

Avant d'être analysés en électrochimie, les matériaux NiO déposés sur les GDEs de N-CNTs ont été imagées par MEB. La figure 15 correspond aux images MEB de l'interface opposée à la membrane en Al₂O₃ de ces différents NiO.

Le dépôt de précurseur par « dip-coating », présente une structure quelque peu différente de ce qu'il a été obtenu sur surface de FTO. Les images de la figure 15 montre la présence de cristaux de NiO sur la surface des tapis de nanotubes, dont la structure est une bipyramide à base carrée. Leurs tailles nanométriques sont variables selon l'un des trois sol-gel utilisé. Plus la quantité de F127 est grande et donc également la viscosité du sol-gel, plus leur taille est importante. Cependant, ces images ne sont pas le reflet de la distribution des cristaux dans le matériau. Si leur taille est relativement liée à la quantité de F127 dans le sol-gel, les cristaux sont présents de façon inhomogène sur la surface du matériau d'électrode.

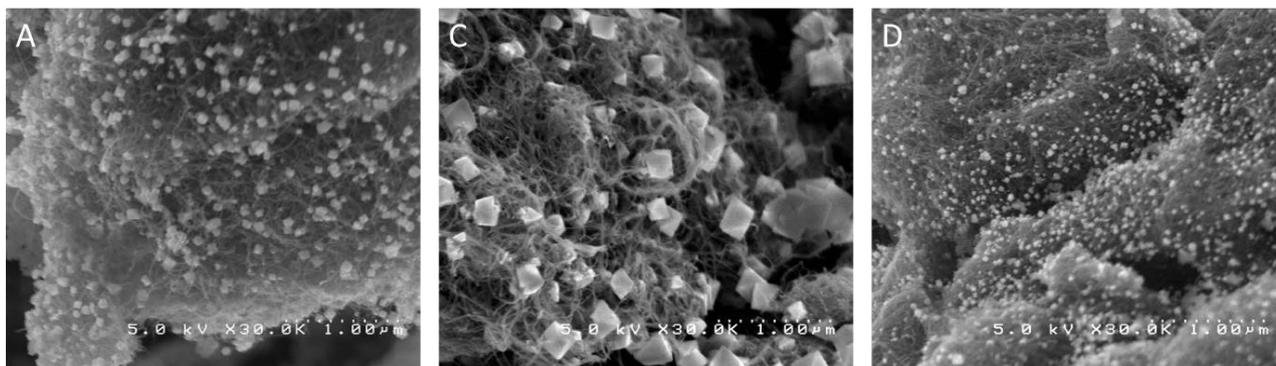


Figure 15 : Images MEB de la surface des GDEs de N-CNTs, contenant le NiO (A,C et D) formé par la voie sol-gel.

Ces trois électrodes ont ensuite été testées en cyclage par la combinaison LSV-CA sous argon, dont la méthode est décrite en *Annexe C.1.3*, afin d'observer le signal du NiO, puis sous dioxygène. La membrane protectrice étant différente de celle en PTFE, l'analyse de la GDE de N-CNTs de référence a été effectuée de nouveau mais sur alumine. Les courbes de référence sous argon sont présentées sur la figure 16 et les courbes de cyclage sous dioxygène sur la figure 17.

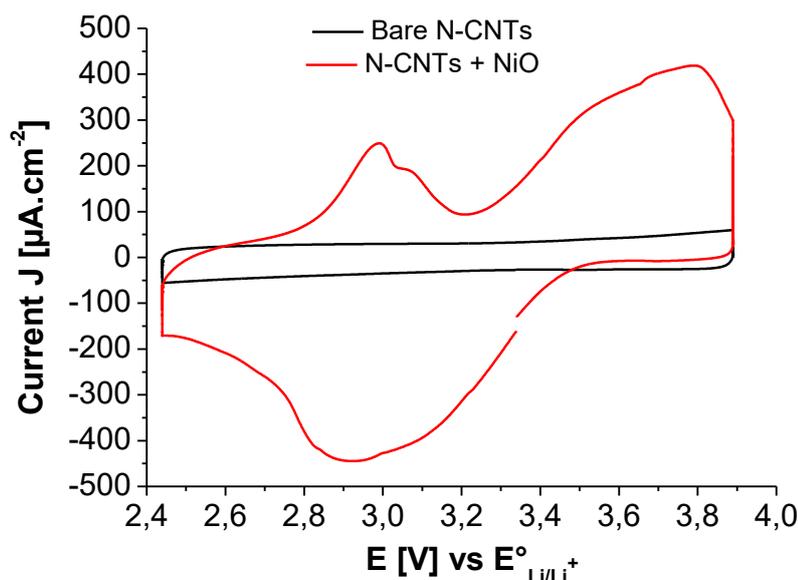


Figure 16 : Courbes d'un cycle de LSV-CA, effectuées sur une GDE de N-CNTs, avec et sans NiO déposé par voie sol-gel, dans LiClO₄ 0,1 M / DMSO.

D'après la figure 16, le voltamogramme correspondant à la combinaison LSV-CA pour la GDE de N-CNTs présente un caractère purement capacitif. En revanche après l'ajout de NiO, des signaux redox apparaissent. En plus d'avoir une morphologie différente de ce qui a été obtenu sur FTO, le NiO présente un changement radical dans son activité redox, avec l'obtention ici d'un signal réversible dans deux gammes de potentiel différente. D'après leur potentiel, ce matériau pourra tout de même contribuer à la recharge, au même titre qu'à la décharge.

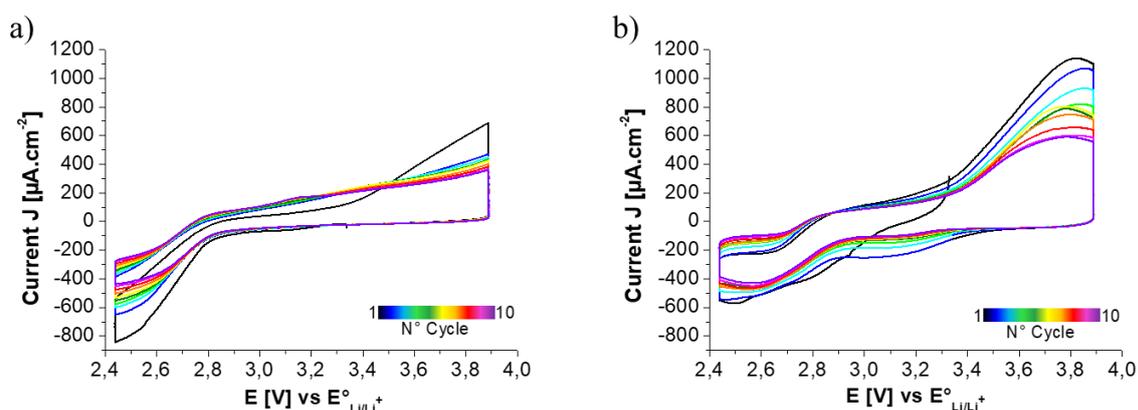


Figure 17 : Courbes de cyclage effectuées en combinaison LSV-CA (10 cycles) dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous flux de dioxygène (LSV à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$) : a) avec une GDE de N-CNTs ; b) avec une GDE de N-CNTs + NiO C.

Ensuite ces GDEs modifiées ou non par les nanocristaux de NiO ont été caractérisées sous dioxygène. La figure 17.a représente le cyclage en LSV-CA de la GDE de N-CNTs sur support d'alumine. Si la tendance de la courbe est proche de celle obtenue avec un support en PTFE, les densités de courant en décharge sont plus faibles et s'atténuent à un potentiel moins bas. Cela peut s'expliquer par le fait que l'électrolyte a traversé la membrane d'alumine et que le dioxygène n'est donc pas inséré directement dans la GDE. Concernant la figure 17.b correspondant à la GDE de N-CNTs + NiO, il est observé un effet du NiO sur l'allure des courbes de cyclage. En réduction, la vitesse de décharge sature plus rapidement que sans le NiO. En revanche, les densités de courant en charge sont bien plus importantes et suivent le signal du NiO présent sur la figure 16, montrant ainsi l'effet que celui-ci a sur la recharge. Les rendements coulombiques de charge-décharge ont été calculés à partir de ces courbes et pour les 3 matériaux de NiO différents (A, C et D).

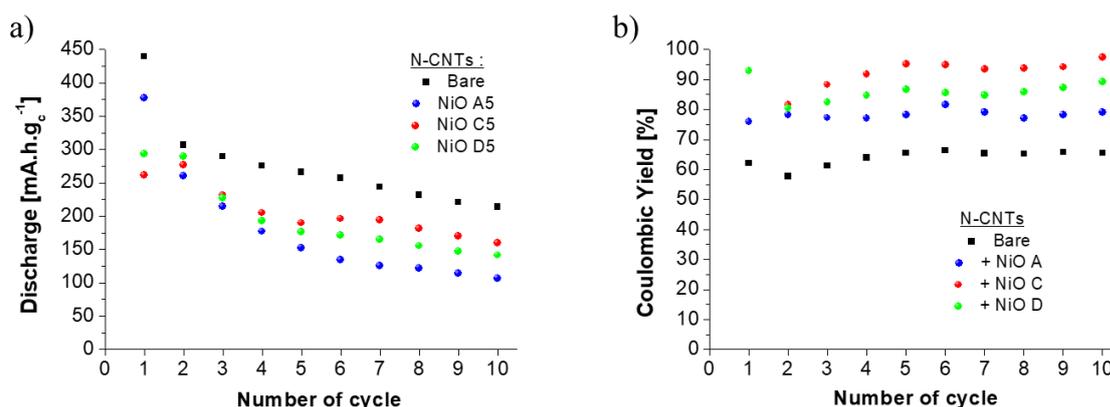


Figure 18 : a) Capacités de décharge ; b) Rendements coulombiques de charge-décharge des GDEs de N-CNTs avec ou sans NiO, cyclées par la combinaison LSV-CA dans LiClO_4 0,1 M / DMSO sous flux de dioxygène.

D'après la figure 18.a et en corrélation avec l'évolution des densités de courant en décharge, les capacités décroissent avec le nombre de cycles et sont moins importantes lorsque le NiO est présent sur la GDE de N-CNTs. Cependant, l'évolution des rendements coulombiques de charge-décharge présentée sur la figure 18.b sont identiques, à ceci près qu'ils sont toujours supérieurs lorsque le NiO

est présent en surface des GDEs de N-CNTs. Elles atteignent 60-70 % après 10 cycles avec la GDE de N-CNTs, et peuvent atteindre jusqu'à 95 % pour les GDEs de N-CNTs + NiO, montrant ainsi l'effet positif de sa présence afin de récupérer un maximum des produits de décharge lors de la charge.

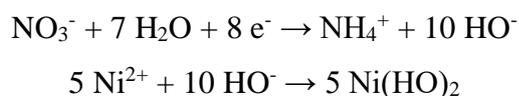
Le NiO déposé par voie sol-gel a montré une certaine efficacité afin de réoxyder les produits de réduction du dioxygène, que ce soit sous sa forme mésoporeuse sur FTO, ou en nanocristaux sur la GDE de N-CNTs. Grâce à la combinaison LSV-CA, il a été montré que les rendements coulombiques peuvent être améliorés à l'aide de ce matériau, mais les performances ne sont pas encore parfaites, notamment en décharge. De plus, les images MEB montrent que les dépôts sont non couvrants vis-à-vis des nanotubes, suggérant que cette méthode de dépôt est inadaptée dans le but de protéger le carbone. La méthode de dépôt par voie électrochimique a alors été explorée, afin de voir s'il est possible d'améliorer encore les performances.

II.2 – Dépôt par voie électrochimique et cyclage des électrodes

Le dépôt par voie électrochimique est le candidat idéal pour fonctionnaliser de façon contrôlée un matériau de type conducteur. Dans notre cas, on cherche à obtenir des dépôts de NiO conformes, à l'image des dépôts de Li_2O_2 autour des nanotubes de carbone.

II.2.1 – Mise en place de la méthode de dépôt

Le dépôt du NiO par voie électrochimique a été mis en place par Ben Osman Manel, post-doctorante et partenaire du projet, basée au LCMCP à Jussieu, sous la tutelle de Laberty-Robert Christel (*Annexe B.2.3.b*). La fonctionnalisation est effectuée à l'aide de la réduction électrochimique des nitrates de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) en milieu aqueux.⁵²⁻⁵⁴ Un potentiel de -1 V vs $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ est appliqué à l'électrode de travail dans le but de réduire les nitrates présents en solution, comme le présente les équations ci-dessous.



La réduction d'un nitrate à la surface de l'électrode génère la formation d'un ion NH_4^+ et de plusieurs ions HO^- , qui font baisser le pH localement et ainsi, en se couplant avec les Ni^{2+} , font précipiter des hydroxydes de nickel ($\text{Ni}(\text{HO})_2$) sur l'électrode. Les courbes électrochimiques des dépôts sur MWCNTs sont présentées sur la figure 19, à deux concentrations en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

D'abord, une descente en potentiel est effectuée en LSV jusqu'à atteindre le potentiel de travail de -1 V vs $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, qui est ensuite appliqué. Sur les courbes courant / temps de la figure 19, il y est observé un accroissement de la densité de courant avec le potentiel. A partir du moment où le potentiel

est appliqué, le courant devrait diminuer puisque le matériau déposé est alors isolant. Or c'est l'inverse qui se produit, et cela peut s'expliquer par une ouverture de la porosité de l'électrode lors du dépôt, qui augmente la surface électroactive accessible et donc le courant.

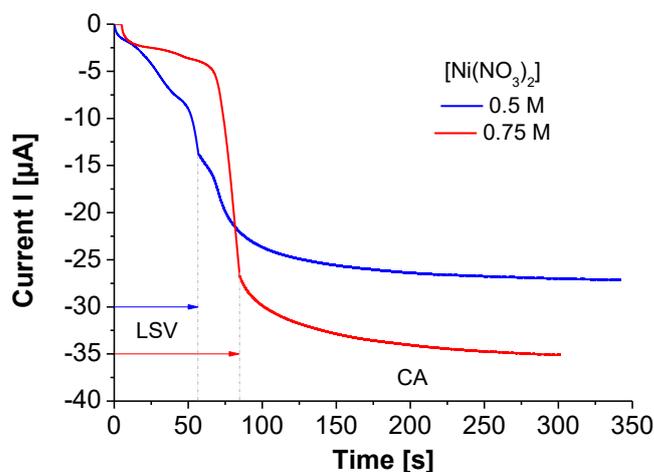
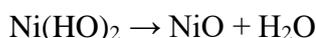


Figure 19 : Courbes d'électrodépôt en LSV + CA - 1 V ($dE/dt = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) du $\text{Ni}(\text{HO})_2$ sur une GDE de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_2\text{O}$.

Le matériau contenant les hydroxydes de nickel est ensuite placé au four, sous air, pendant une heure, à une température de 350 °C. Cette dernière étape de déshydratation permet de former le NiO.



Afin de confirmer que le matériau formé est bien de l'oxyde de nickel, une analyse XPS d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par les hydroxydes de nickel et ayant subi un recuit a été effectuée. Le spectre haute résolution (HR) de la bande Ni_{2p} est présenté sur la figure 20.

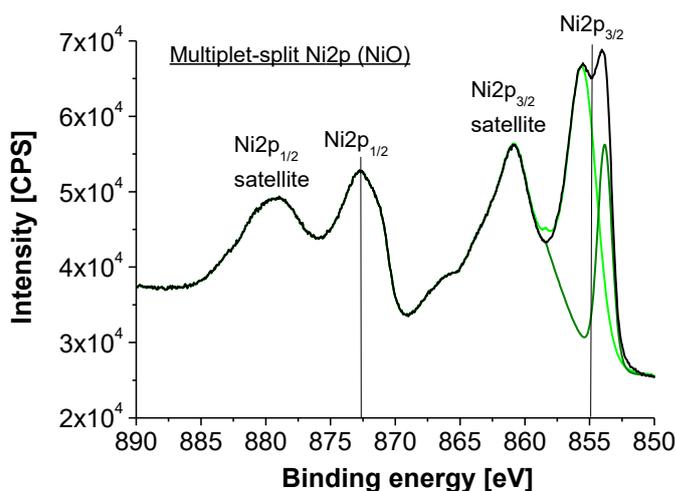


Figure 20 : Spectre XPS HR des bandes Ni_{2p} du NiO, présent sur une GDE de MWCNTs, dont le précurseur $\text{Ni}(\text{HO})_2$ a été électrodéposé par CA à - 1 V dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,75 M / H_2O .

D'après le spectre XPS HR de la figure 20, il est observé quatre bandes caractéristiques des produits d'oxyde de Nickel : la bande Ni_{2p}_{1/2}, la bande Ni_{2p}_{3/2} ainsi que leur bande satellite respective. Pour

des produits tels que les oxydes ou hydroxydes de nickel, ces bandes satellites sont assez intenses. La différenciation entre le NiO et le Ni(OH)₂, se fait par la présence d'un multiplet sur les bandes Ni2p.^{55,56} Sur la figure 20, le découplage de la bande Ni2p_{3/2} montre la présence d'au moins deux signaux centrés à 853,8 eV et 855,7 eV, ce qui permet de confirmer que le produit formé est de l'oxyde de nickel. L'épaulement présent sur la bande Ni2p_{1/2} ne fait alors que confirmer qu'il s'agit bien de NiO.⁵⁴

II.2.2 – Fonctionnalisation de la GDE par les deux interfaces de la GDE

II.2.2.a – Electrodépôt et caractérisation du matériau fonctionnalisé

Afin de fonctionnaliser de façon homogène et efficace une GDE de MWCNTs, une cellule électrochimique a été confectionnée au laboratoire. La diffusion des espèces en solution dans l'électrode étant limitée à cause de la porosité présente à l'intérieur, la fonctionnalisation sera effectuée par les deux côtés de l'électrode. Par conséquent, la cellule fabriquée doit contenir deux compartiments dans lesquelles seront placés l'électrolyte contenant les nitrates de nickel. Ils seront alors séparés par la GDE de MWCNTs. Le schéma de la figure 21 permet d'illustrer cette cellule.

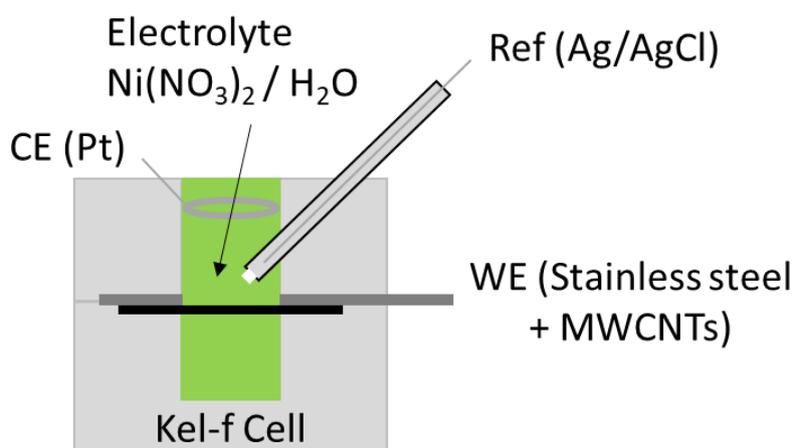


Figure 21 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes pour la fonctionnalisation par les deux interfaces des GDEs de MWCNTs (cellule deux faces).

La GDE de MWCNTs est d'abord noyée dans l'électrolyte afin de la mouiller entièrement, avant d'être placée dans la cellule deux faces. La reprise de contact électrique est effectuée par l'intermédiaire d'une grille en acier inoxydable découpée en anneau et placée autour des réservoirs. L'étanchéité de la cellule est assurée par un joint en Viton® placé entre les deux compartiments. La fonctionnalisation par les Ni(OH)₂ est ensuite effectuée suivant la procédure LSV + CA à $-1 \text{ V Vs } E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ pour une durée correspondant à une quantité de charge en réduction de 520 mA.h.g^{-1} , que l'on notera 520 q.

Après l'étape de recuit, la GDE fonctionnalisée par le NiO a été observée par imagerie MEB sur les interfaces ainsi qu'à l'intérieur de l'électrode, afin de localiser le NiO. La partie haute correspond à

l'interface de l'électrode présente dans le compartiment de la contre-électrode (CE) et donc la partie basse à l'autre interface. Les images résultantes de ces analyses sont présentées sur les figures 22 et 23.

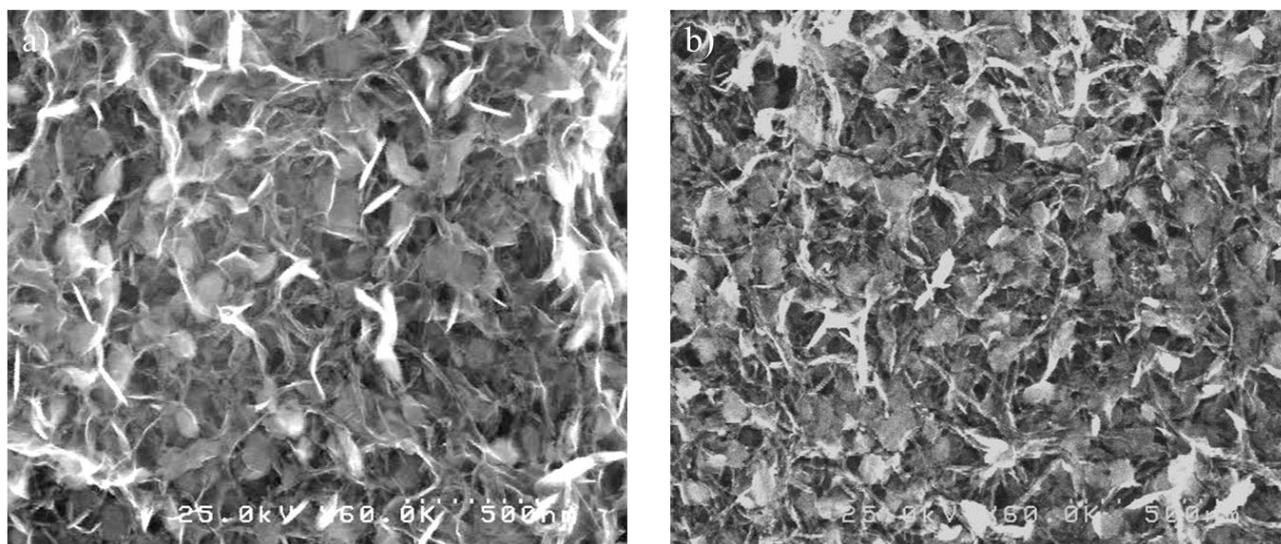


Figure 22 : Images MEB des deux faces d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisées par du NiO, dont le précurseur $\text{Ni}(\text{HO})_2$ a été électrodéposé par CA à -1 V dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\ 0,75\text{ M} / \text{H}_2\text{O}$ (520 q) : a) Face partie haute ; b) Face partie basse.

Les images MEB de la figure 22 permettent de montrer qu'un dépôt est présent sur les deux faces de l'électrode. Ces dépôts sont principalement sous forme de pétales, comme décrit dans la littérature.^{57,58} Ils masquent une grande partie des nanotubes de carbone composant l'électrode, et cette observation est un peu plus marquée sur la figure 22.a, ce qui correspond à une quantité de NiO déposée un peu plus importante. Il est à noter également que le dépôt obstrue légèrement la porosité à la surface de l'électrode, qui est par conséquent plus fine que pour des nanotubes seuls. Pour les nanotubes observables, leur diamètre a pu être mesuré. Il est compris entre 8 et 15 nm, ce qui montre une très faible augmentation par rapport aux nanotubes seuls ($8 < d < 12\text{ nm}$), que l'on ne considèrera pas comme significative.

Les interfaces ayant été imagées et présentant le NiO voulu, il est nécessaire de savoir si les oxydes de nickel ont également été déposés dans l'épaisseur de l'électrode. Pour cela, la tranche d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO par les deux interfaces a été imagée par MEB, et les clichés sont présentés sur la figure 23.

D'après la figure 23, l'observation de la tranche de la GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO par les deux interfaces de l'électrode montre que le NiO est bien réparti dans toute l'épaisseur de l'électrode. A fort grossissement (figure 23.a – c), les images MEB de la tranche montrent que ces quantités de produits présents dans l'épaisseur de l'électrode sont légèrement plus faibles sur la partie basse de l'électrode, comme le suggèrent les images de la figure 19. Il en est de même pour le diamètre des nanotubes qui varie entre 8 et 15 nm.

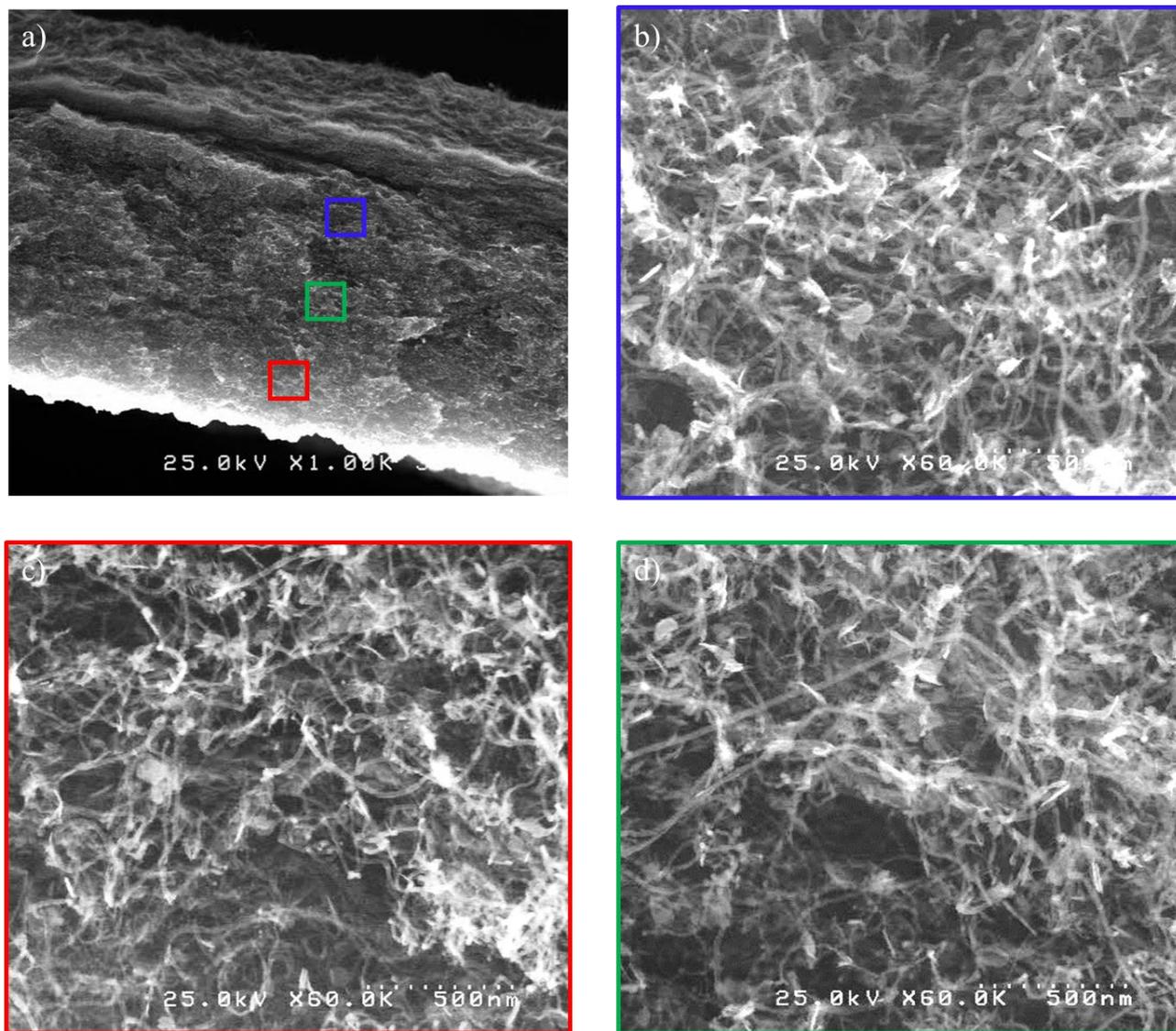


Figure 23 : Images MEB de la tranche d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisées par les deux interfaces par du NiO, dont le précurseur $Ni(HO)_2$ a été électro déposé par CA à -1 V dans $Ni(NO_3)_2$ 0,75 M / H_2O (520 q) : a) Vue de tranche ; b) Tranche partie haute ; c) Tranche partie basse ; d) milieu de la tranche.

La fonctionnalisation de la GDE de MWCNTs par les deux interfaces a permis de déposer du NiO dans toute l'épaisseur de l'électrode, NiO présent principalement sous la forme de pétales, et non en dépôt conforme autour des nanotubes comme espéré, ce qui obstrue légèrement la porosité.

II.2.2.b – Effet du NiO sur les potentiels

Plusieurs électrodes de ce type ont été testées en effectuant des cycles de charge-décharge. Il en résulte un effet du NiO sur le profil ces courbes à densité de courant constante. L'effet observé est présenté sur la figure 24, pour les deux premiers cycles, en comparaison à la GDE de MWCNTs non fonctionnalisée.

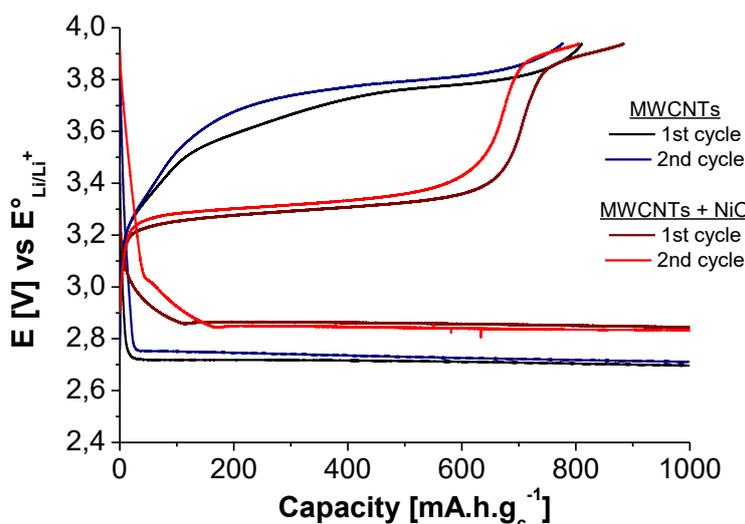


Figure 24 : Courbes des deux premiers cycles de charge-décharge en CP à $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, avec une GDE de MWCNTs et une GDE de MWCNTs fonctionnalisées par du NiO par les deux interfaces.

D'après la figure 24, la présence du NiO à l'intérieur de toute la GDE de MWCNTs montre un effet important sur les potentiels de décharge, et également sur les potentiels de charge. Sur les courbes de décharge, le pied de la courbe présente un signal de réduction progressif à partir de 3,1 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, qui est lié à la présence de NiO, puisqu'il est absent lorsque les MWCNTs sont seuls. Celui-ci devient minoritaire par rapport à l'ORR lorsque le potentiel de plateau de décharge est atteint. Ce dernier se trouve d'ailleurs à une valeur de potentiel plus grande de 2,85 V contre 2,70 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ en fin de décharge, ce qui démontre un effet synergique entre le matériau d'électrode et le NiO lors de la décharge. Sur les courbes de charge, le profil des courbes avec ou sans NiO change littéralement. Alors que l'oxydation de la majorité des produits de décharge à l'aide d'une GDE de MWCNTs était effectuée en plusieurs temps, et sur des plages de potentiel de 300 mV (de 3,2 V à 3,5 V puis de 3,5 V à 3,8 V), la présence du NiO permet de majoritairement les réoxyder sur une seule plage de potentiel. En effet, il est observé sur la figure 24 une diminution importante du potentiel de charge, qui est compris ici entre 3,2 et 3,3 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, permettant d'oxyder près de 70 % des produits de décharge à une énergie bien plus basse en présence du NiO. Et à la fin de la charge à densité de courant constante, une quantité de charge plus importante a été récupérée pour les deux cycles considérés. Ces premiers effets sur la recharge permettent d'envisager une recharge plus efficace à l'aide de ce matériau de type-p, inséré dans la GDE de MWCNTs.

II.2.2.c - Cyclages des électrodes fonctionnalisées par les deux interfaces

Deux de ces électrodes ont été testées en cyclage par combinaison CC-CC/CV à une densité de courant équivalente de $|400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, vitesse déjà utilisée dans le chapitre précédent pour le cyclage des GDEs de MWCNTs. Les courbes de cyclage des GDEs de MWCNTs fonctionnalisées par du NiO

sont présentées sur les figures 25 et 26, tandis que leurs rendements coulombiques calculés ainsi que les capacités associées ont été tracés sur la figure 27.

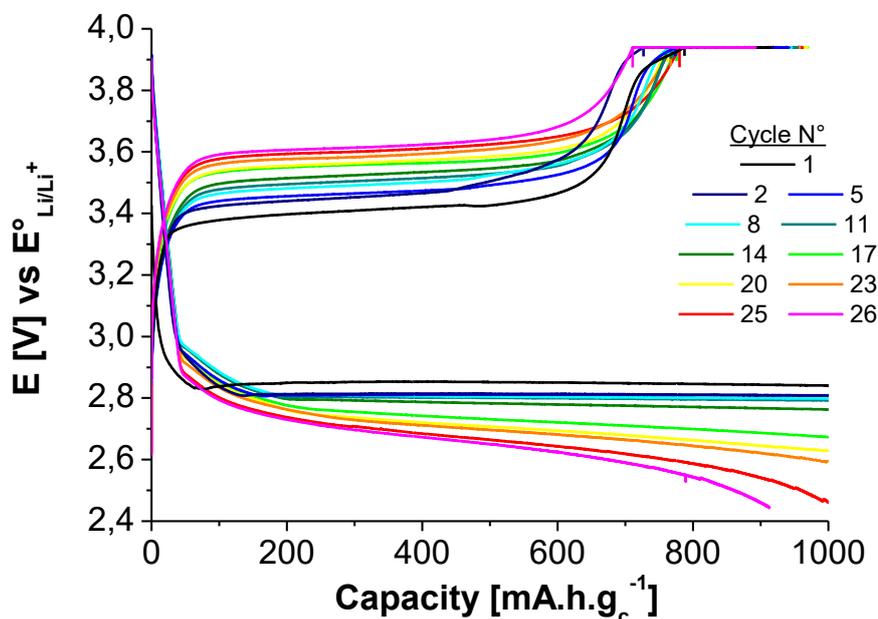


Figure 25 : Courbes de cyclage par combinaison CC-CC/CV, effectuées dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène ($\text{CC} = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, $\text{CV} = 3,94 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$), d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par les deux interfaces par du NiO (69) (fonctionnalisation par CA à -1 V dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,75 M / H_2O , 520 q).

La première de ces deux électrodes étudiées a été cyclée jusqu'à ne plus pouvoir délivrer une capacité de décharge de 1000 mA.h.g^{-1} . L'effet du NiO est observé sur les profils des courbes de décharge et de charge, comme pour la figure 24. Au fur et à mesure des cycles, il est observé sur la figure 25 une diminution du potentiel de décharge, montrant l'accroissement de la difficulté à réduire le dioxygène. Le même effet est observé lors de la charge, mais cette fois le potentiel augmente avec la durée du cyclage, suggérant que les produits de décharge sont réoxydés à des énergies plus importantes, tout en gardant l'effet qu'apporte le NiO. Le cyclage s'arrête ici après le 26^{ème} cycle, supérieurs au nombre de cycles estimé pour une GDE de MWCNTs seule.

La seconde électrode étudiée a été fonctionnalisée par le NiO dans des conditions quasi- similaires à la précédente (concentration en sel de nitrate passant de 0,75 M à 0,5 M). Cette fois-ci, l'expérience a été arrêtée au cours du cyclage afin d'observer l'état de l'électrode par microscopie. Sur les courbes de la figure 26, il est encore une fois observé l'effet du NiO sur les potentiels de décharge et de charge. Cependant, en comparaison aux courbes de la figure 25, l'évolution de leurs potentiels est beaucoup moins rapide au cours du cyclage. En effet, après 28 cycles, les valeurs de potentiels correspondent au 15^{ème} cycle de l'échantillon NiO de la figure 25, et le cyclage n'est pas sur le point de s'arrêter, montrant une stabilité plus importante de cette électrode vis-à-vis du cyclage. Il est à noter que la capacité associée au signal présent sur le pied des courbes de décharge est un peu plus importante

pour l'échantillon NiO de la figure 26 que pour celui de la 25 (+ 50 mA.h.g⁻¹). Ce signal est associé à la réduction du NiO semiconducteur, ce qui montre alors une participation plus active du NiO sur cette seconde expérience de cyclage (figure 26). Il permet d'expliquer les meilleures performances obtenues en termes de durée de vie pour la GDE de MWCNTs contenant ce NiO (figure 26).

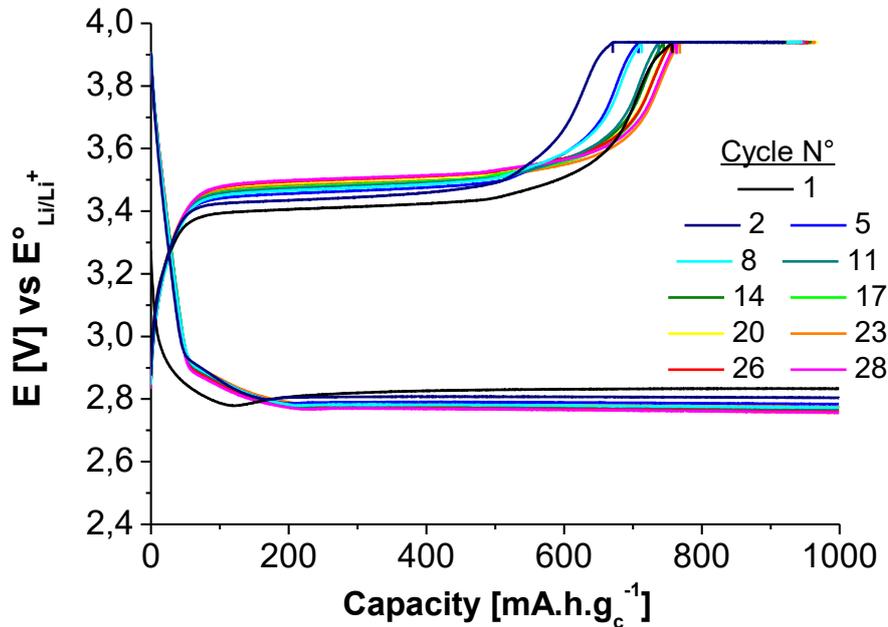


Figure 26 : Courbes de cyclage par combinaison CC-CC/CV, effectuées dans LiClO₄ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène (CC = |400| μA.cm⁻², CV = 3,94 V vs E°_{Li/Li+}), d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par les deux interfaces par du NiO (60) (fonctionnalisation par CA à -1 V dans Ni(NO₃)₂ 0,5 M / H₂O, 520 q).

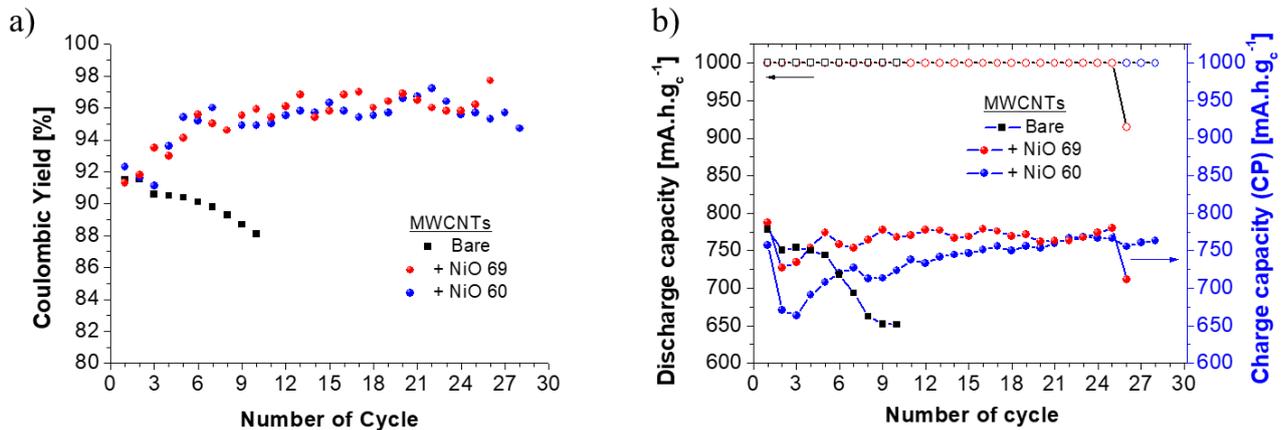


Figure 27 : a) Rendements coulombiques de charge-décharge ; b) Capacités déchargés et rechargés par CP = |400| μA.cm⁻², obtenus à partir des courbes de cyclage effectuées dans LiClO₄ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, avec des GDEs de MWCNTs à 2 mg.cm⁻², fonctionnalisées ou non par du NiO, par les deux interfaces.

D'après la figure 27.a, et alors que les rendements coulombiques de charge-décharge sont de l'ordre de 91 – 92 % aux premiers cycles pour les 3 échantillons considérés, ils évoluent différemment de la GDE de MWCNTs seule au cours du cyclage. Cette dernière passe en dessous des 88 % après 10 cycles, tandis que les deux GDEs de MWCNTs + NiO atteignent 95 - 96 %, valeurs qui tendent à stagner avec l'augmentation du nombre de cycle. Lorsque la GDE de MWCNTs contient du NiO en

son sein, les rendements coulombiques de charge-décharge sont donc nettement supérieurs à ceux obtenus avec la GDE de MWCNTs seule. Ces résultats tendent à expliquer la différence obtenue en termes de durée de vie des électrodes entre les GDEs de MWCNTs avec ou sans NiO aux vues des rendements coulombiques. Cependant, ces durées de vie sont différentes pour les deux GDEs contenant du NiO alors que les rendements coulombiques présentent la même tendance.

La figure 27.b permet de donner quelques éléments d'explication à ces observations. Malgré des capacités de décharge identiques, les capacités chargées à CC sont différentes au cours du cyclage alors qu'elles sont du même ordre de grandeurs au premier cycle pour les trois matériaux d'électrodes. Elles décroissent à mesure que le cyclage avance pour la GDE de MWCNTs, restent stables pour la GDE de MWCNTs + NiO (69 – figure 25) sauf pour les deuxièmes et troisièmes cycles, et décroissent grandement après 3 cycles avant de remonter progressivement jusqu'à la valeur de départ pour la GDE de MWCNTs + NiO (60 – figure 26). Ces valeurs traduisant la difficulté qu'il y a à récupérer les produits de décharge insérés dans l'électrode, il est plus difficile de les récupérer à cette vitesse de charge. Etant donné que la concentration en sel de nitrate est la seule grandeur qui diffère lors des deux fonctionnalisations de ces électrodes, il est possible que pour la GDE de MWCNTs + NiO (60), le NiO soit un peu plus localisé près des interfaces, entraînant une diminution locale de la porosité et une difficulté supplémentaire pour oxyder les produits de décharge présents à l'intérieur. De plus, il a été relevé sur les figures 25 et 26 que le NiO participait plus activement lors de la décharge avec la GDE de MWCNTs + NiO (60), ce qui n'est pas en contradiction avec le fait qu'il soit plus localisé près de l'interface gaz.

Sur l'image MEB de reconstitution de la tranche de la figure 28.a, il est observé une différence importante dans l'épaisseur de la GDE. Du côté de l'interface électrolyte, la porosité est visible même à faible échelle de grossissement et cette observation est la même pour toute la surface de l'électrode. En revanche du côté de l'interface gaz, la porosité semble obstruée par endroit, et d'autre non, montrant une inhomogénéité sur cette interface. Entre les deux interfaces est observé un gradient à l'intérieur de la porosité, passant progressivement d'une porosité ouverte à une porosité obstruée. Ces deux interfaces ont été observées de plus près à plus fort grossissement sur les figures 28.b et 28.c. Sur l'interface gaz, il a été observé deux types de zones. La première, illustrée sur la figure 28.b, montre qu'à ces endroits la porosité est complètement bouchée. Cela rappelle les problèmes d'interfaces qui ont été relevés dans le chapitre précédent avec les GDEs de MWCNTs. Tandis que la seconde zone ressemble à ce qui est observé du côté de l'électrolyte. La figure 28.c représentant l'interface côté électrolyte montre que la porosité ouverte est toujours présente et que la structure des nanotubes est visible, ce qui permet d'expliquer que le cyclage pouvait se poursuivre.

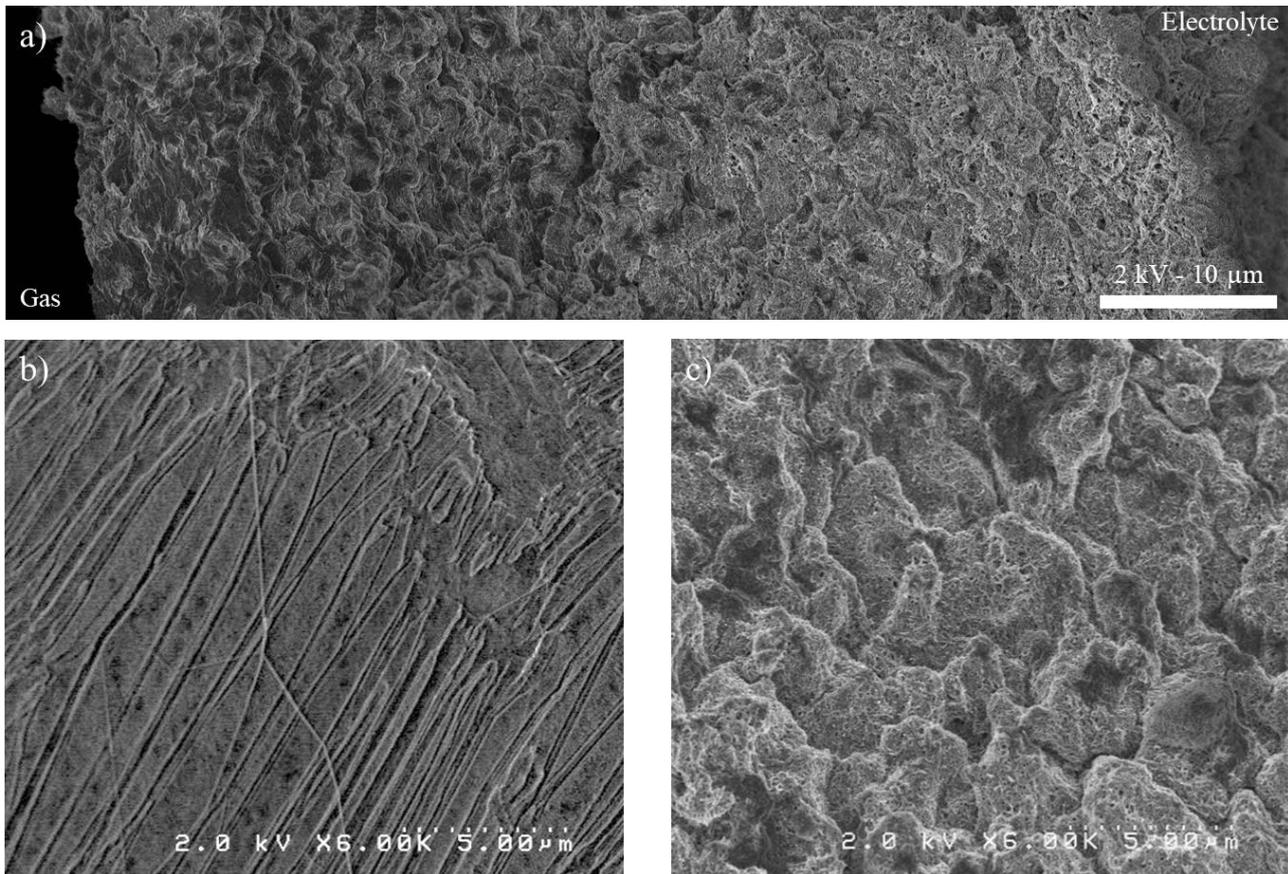


Figure 28 : Images MEB en post-cyclage (fin de charge) par la combinaison CC-CC/CV ($CC = |400| \mu A.cm^{-2}$; $CV = 3,94 V$ vs $E^{\circ}_{Li/Li^{+}}$) effectué dans $LiClO_4$ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, de la GDE de MWCNTs fonctionnalisée par les deux interfaces par du NiO (60) (GDE issue de l'expérience de la figure 26) (fonctionnalisation par CA à $-1 V$ dans $Ni(NO_3)_2$ 0,5 M / H_2O , 520 q) : a) Tranche ; b) Interface gaz ; c) Interface électrolyte.

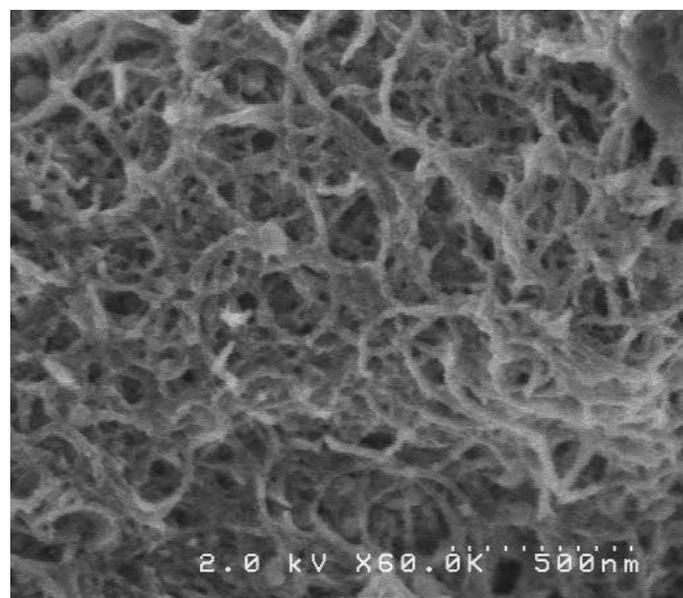


Figure 29 : Image MEB à fort grossissement de l'interface électrolyte / électrode de la GDE de MWCNTs fonctionnalisée par les deux interfaces par du NiO (60) après cyclage (GDE issue de l'expérience de la figure 27).

En revanche, d'après la figure 29, il est observé que des dépôts sont présents sur le pourtour des nanotubes. Analysé par XPS afin de déterminer la composition de ce dépôt, le spectre général de

l'interface électrolyte / électrode après le cyclage est présenté sur la figure 30.a ainsi que le spectre HR du carbone C_{1s} sur la figure 30.b.

Le spectre XPS général de la figure 30.a montre la présence de plusieurs bandes issues des dépôts de produit de décharge. Il y est observé la bande Li_{1s} du lithium vers 55 eV, ainsi que la bande O_{1s} de l'élément oxygène vers 532 eV, dans des quantités importantes respectivement de 24,5 % et de 41,8 % atomique. La bande C_{1s} du carbone est également observée à 284 eV, et le spectre XPS HR de la figure 30.b montre que les nanotubes ont été oxydés au cours du cyclage. Il y est présent plusieurs pics représentatifs des liaisons C-O, avec notamment la contribution des carbonates à 289 eV, malgré la protection par le NiO et à sa capacité à les réoxyder.

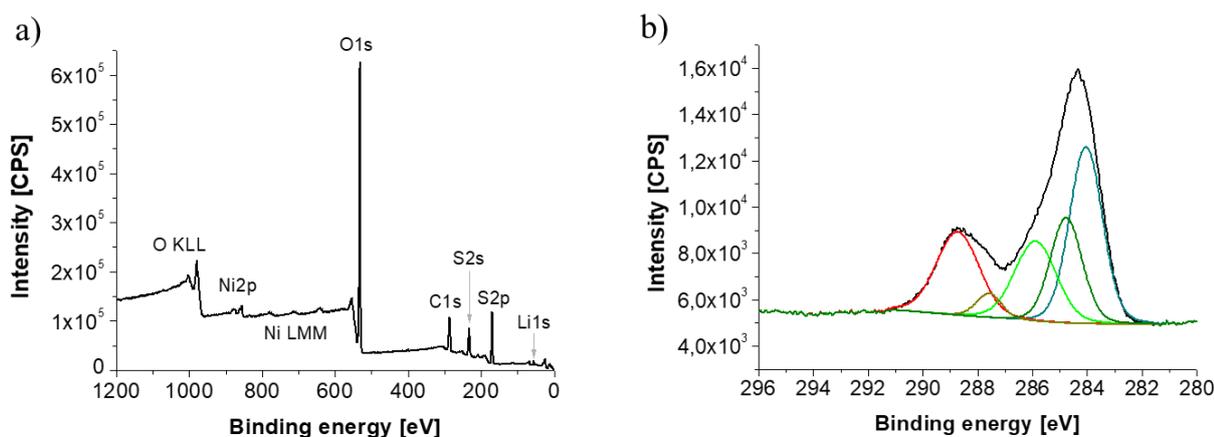


Figure 30 : a) Spectre XPS général; b) Spectre XPS HR du carbone (C_{1s}) de l'interface électrolyte / électrode de la GDE de MWCNTs modifiée par du NiO (60), issue de l'expérience en cyclage de la figure 26.

De plus, il est observé les bandes Ni_{2p} et les Auger Ni LMM de l'élément nickel du NiO. En revanche, d'après la quantification effectuée à l'aide du spectre XPS général, les quantités de NiO sont bien moindres par rapport à avant la fonctionnalisation, passant de 6 % à moins de 1 %. D'autre part, les bandes S_{2s} et S_{2p} de soufre sont présentes sur le spectre général, à une énergie proche de 169 eV pour sa bande S_{2p} , dont la quantification est mesurée à hauteur de 12 % atomique. D'après l'énergie de liaison de la bande S_{2p} obtenue, les produits soufrés peuvent être des sulfates de lithium. Leur présence montre donc que ces dépôts peuvent être liés à la dégradation du solvant au cours de la durée du cyclage, masquant le dépôt d'oxyde de nickel qui est toujours présent et qu'une partie des carbonates a été éliminée à l'aide du NiO.

Le procédé mis en place afin de déposer du NiO à l'intérieur des GDEs de MWCNTs a permis de les fonctionnaliser de façon homogène en plaçant l'électrode dans une cellule à deux compartiments. Les électrodes résultantes de cette fonctionnalisation par les deux interfaces ont été placées dans la demi-pile afin d'être testées en cyclage. A l'aide du NiO, les performances des électrodes ont été améliorées tant en termes de durée de vie qu'en terme de rendements coulombiques. Il a permis de réduire le potentiel d'oxydation du peroxyde de lithium et de réduire la dégradation de l'électrode en carbone.

La durée de vie des électrodes a tout de même doublé et les rendements coulombiques sont passés de 90 à plus de 95 %. Cependant, l'obturation de l'interface gaz / électrode reste encore ici le facteur limitant pour le cyclage de ces électrodes tandis que la dégradation du solvant reste un problème pour l'interface électrolyte / électrode. Une amélioration des propriétés de cyclage de ces électrodes passera donc d'abord par une meilleure organisation des matériaux.

II.2.3 – Fonctionnalisation de la GDE par une interface de la GDE

II.2.3.a – Méthode pour la fonctionnalisation d'une interface et caractérisation par MEB

Afin de pallier ce problème récurrent de l'obturation de l'interface gaz, une deuxième stratégie de fonctionnalisation a été mise en place. Le but est de fonctionnaliser la GDE avec le NiO mais de façon inhomogène. En utilisant les propriétés de porosité de la GDE de MWCNTs, et en ne plaçant qu'une seule interface en contact avec l'électrolyte, la fonctionnalisation devrait donc s'effectuer selon un gradient dans l'épaisseur de l'électrode. Pour cela, une seconde cellule de fonctionnalisation a été fabriquée au laboratoire, cellule qui est présentée sur la figure 31.

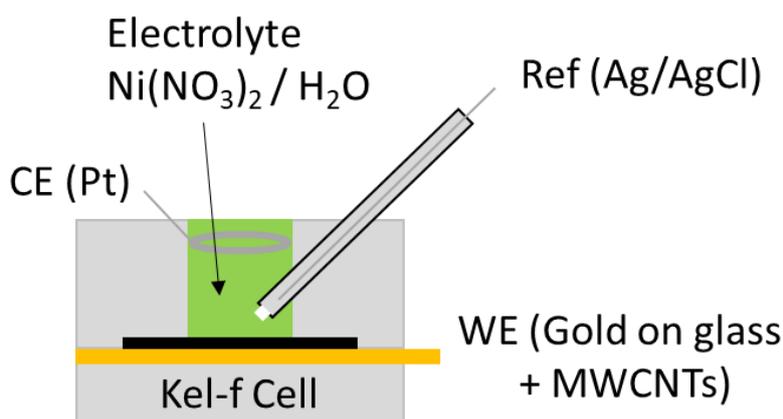


Figure 31 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes pour la fonctionnalisation par une interface des GDEs de MWCNTs.

Comme pour la cellule deux faces, la GDE de MWCNTs est préalablement trempée dans l'électrolyte. Ensuite, celle-ci est déposée sur une lame d'or placée sur la base de la nouvelle cellule, lame qui permettra la reprise de contact. La cellule est ensuite fermée par la partie supérieure qui contient le seul réservoir d'électrolyte, la contre-électrode et l'électrode de référence. L'étanchéité de la cellule est de nouveau assurée par un joint en Viton®. Après fonctionnalisation électrochimique de l'électrode par les $\text{Ni}(\text{HO})_2$, celle-ci est placée au four à 350 °C pendant une heure afin d'obtenir le NiO. Les interfaces ainsi que la tranche d'une GDE fonctionnalisée par le NiO dans cette nouvelle cellule ont été imagées par MEB et sont présentées sur les figures 32 et 33.

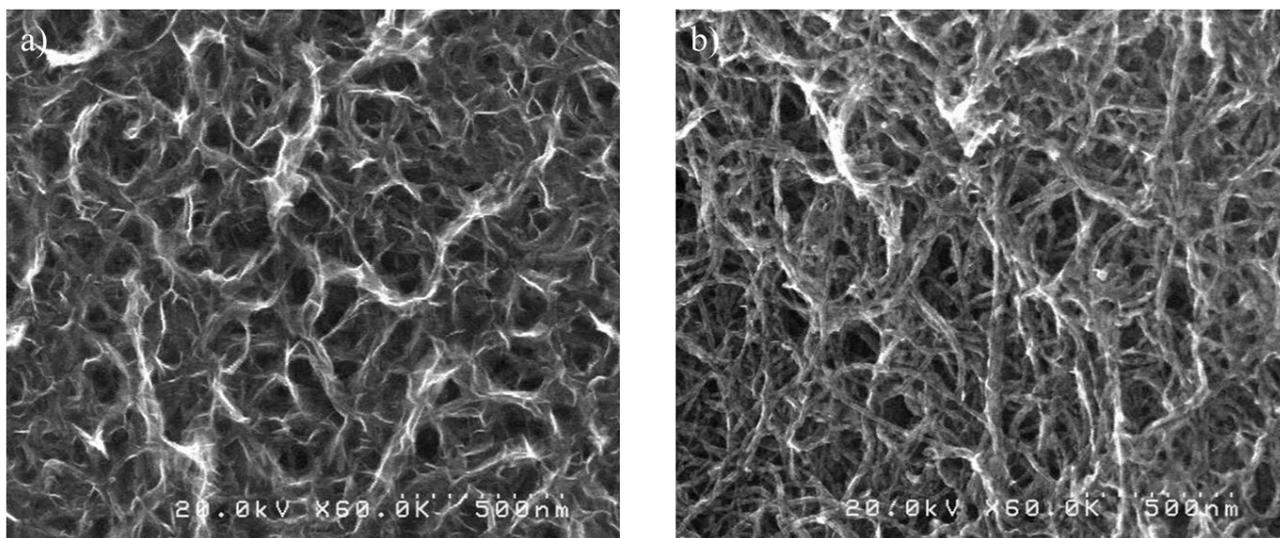


Figure 32 : Images MEB des deux faces d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO, dont le précurseur $Ni(OH)_2$ a été électrodéposé par CA à -1 V dans $Ni(NO_3)_2$ 0,5 M / H_2O (250 q) : a) Face côté électrolyte ; b) Face côté lame d'or.

D'après les images de la figure 32, la fonctionnalisation a eu lieu principalement sur l'interface de la GDE en contact direct avec l'électrolyte (figure 32.a), comme attendu compte tenu de la géométrie de la cellule électrochimique.

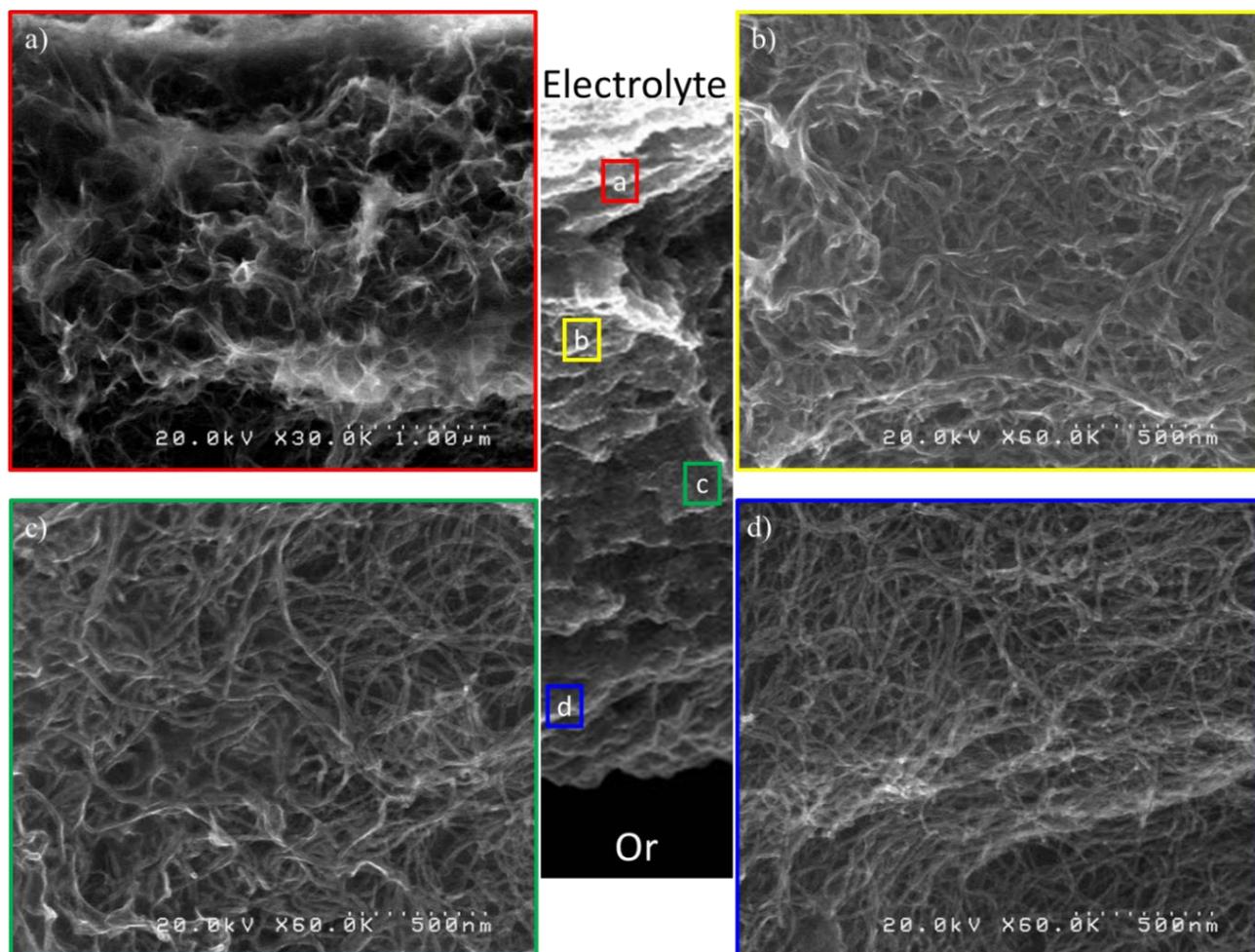


Figure 33 : Images MEB de la tranche d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO (250 q) dans la cellule une face.

Il y est observé un dépôt masquant les nanotubes mais suivant leur agencement, laissant apparaître la porosité. Ce dépôt semble plus important que ce qui a été effectué à l'aide de la cellule deux faces. En revanche, l'interface côté lame d'or présente également quelques traces de fonctionnalisation en film fins. Sur la figure 32.b, il est observé une légère augmentation du diamètre des nanotubes, sur la partie haute de l'image, ce qui laisse à penser que le dépôt est présent dans toute l'épaisseur du matériau, mais dans des proportions inhomogènes.

Les images MEB de la tranche permettent d'aider à le montrer. D'après les images de la figure 33, il est observé un dépôt assez dense coté électrolyte (figure 33.a) comparable à la figure 32.a. Il l'est cependant beaucoup moins dès que l'on s'éloigne de cette interface. A l'intérieur de la GDE, la quantité de NiO diminue encore à mesure que l'on se rapproche de la face coté lame d'or (figures 33.b – d). Cela montre bien que le dépôt est effectué selon un gradient dans l'épaisseur de l'électrode, mais que la partie de l'électrode fonctionnalisée par une plus grande quantité de NiO reste l'interface coté électrolyte. Ainsi le placement de cette interface fonctionnalisée dans la demi-pile, coté gaz ou coté électrolyte, a été étudié en cyclage.

II.2.3.b – Placement de l'interface fonctionnalisée dans l'électrode-air

Plusieurs de ces électrodes fonctionnalisées par du NiO par une face ont été testées en cyclage dans la demi-pile. Contrairement à la fonctionnalisation par les deux interfaces, elles ne sont donc pas comparables. Le placement de la GDE fonctionnalisée dans la demi-pile pourrait donc engendrer des changements sur les courbes de charge-décharge. Les seconds cycles sont présentés sur la figure 34.a qui permet d'illustrer cette influence, avec une électrode dont la face fonctionnalisée est coté gaz et une autre coté électrolyte. Les cyclages complets de ces deux électrodes fonctionnalisées par du NiO sont respectivement introduits sur les figures 34.b et 35.a, et leurs rendements coulombiques ont été calculés et présentés sur la figure 35.b.

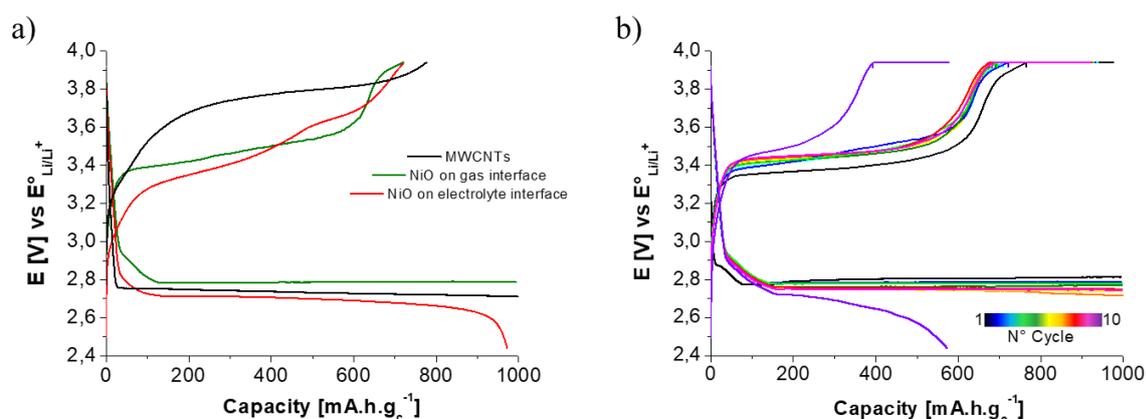


Figure 34 : a) Courbes des seconds cycles de charge-décharge effectuées en CP à $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'une GDE de MWCNTs et de deux GDEs de MWCNTs fonctionnalisées par du NiO (250 q) par une interface, placées dans la demi-pile côté gaz ou côté électrolyte ; b) Courbes de cyclage en CC-CC/CV (CC = $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et CV = 3,94 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$) d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO (250 q) par une interface et placée coté gaz, effectuées dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène.

D'après la figure 34.a, plusieurs différences apparaissent entre ces trois courbes. D'abord, le potentiel de décharge est plus faible qu'une GDE de MWCNTs non fonctionnalisée lorsque la face contenant le NiO est placée dans la demi-pile coté électrolyte (courbe rouge). Dans le cas opposé, c'est l'inverse qui se produit, ce qui montre déjà l'influence de la présence du NiO, ici près de l'entrée de gaz dans l'électrode-air (courbe verte). Lors de la charge, les électrodes contenant le NiO montrent un potentiel inférieur pendant presque toute la durée de la charge à courant constant. En revanche, les signaux présents sur la courbe verte ainsi que sur la courbe rouge sont différents, avec respectivement un seul signal majoritaire en charge contre trois. Sur ces trois signaux, deux correspondent aux signaux présents sur la GDE de MWCNTs, et le troisième correspond au signal induit par le NiO, présent également sur la courbe verte. D'après ces indications sur les potentiels de décharge et de charge, il est possible que la contribution du NiO lors du cyclage soit plus intéressante lorsqu'il est principalement placé dans l'électrode du côté de l'entrée de gaz. De plus, il est observé que la courbe rouge n'effectue pas son second cycle de décharge au complet, puisque la décharge s'arrête avant la capacité de consigne appliquée (figure 35.a), alors que l'autre électrode a cyclé 9 fois avant la chute de potentiel en décharge (figure 34.b). Lorsque le NiO est placé sur l'interface électrolyte / électrode, la mesure du potentiel de décharge (2,7 V vs E°_{Li/Li^+}) montre qu'une surtension supplémentaire est nécessaire par rapport à la GDE de MWCNTs seul. Cette indication suggère alors de la chute ohmique est ici présente et que le transport des Li^+ est limité.

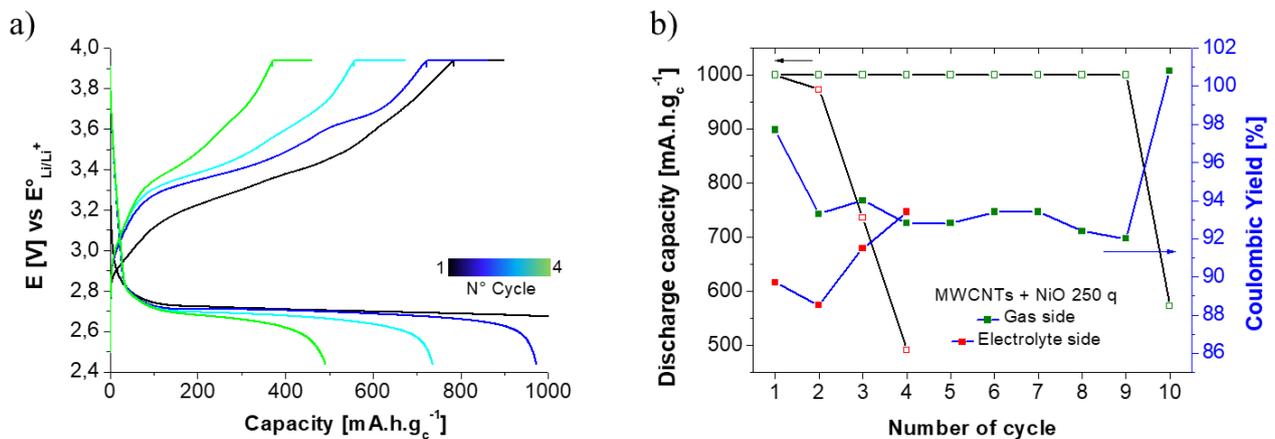


Figure 35 : a) Courbes de cyclage en CC-CC/CV ($CC = |400| \mu A.cm^{-2}$ et $CV = 3,94 V$ vs E°_{Li/Li^+}) d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO (250 q) par une interface et placée coté électrolyte, effectuées dans $LiClO_4$ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène ; b) Rendement coulombiques de charge-décharge et capacités déchargées obtenus par cyclage CC-CC/CV de deux GDEs de MWCNTs fonctionnalisées par l'interface gaz ou l'interface par du NiO.

Les rendements coulombiques de charge-décharge présents sur la figure 35.b ont été calculés à partir de ces courbes de cyclage en CC-CC/CV précédentes (figure 34.b et 35.a). Correspondant à la courbe rouge et au NiO placé coté électrolyte, les deux premiers cycles dont la capacité de décharge est proche des $1000 mA.h.g^{-1}$ n'atteignent pas 90 % (89,7 % et 88,5 %), ne montrant donc pas d'amélioration significative par rapport à une GDE de MWCNTs non-fonctionnalisée. En revanche, pour

la courbe verte avec le NiO placé à l'interface gaz, le rendement coulombique passe de 97,7 % au premier cycle, à des valeurs comprises entre 92 et 93, % au cours des 9 cycles effectués, valeurs supérieures à la GDE de MWCNTs.

Le placement de l'interface de la GDE fonctionnalisée par du NiO dans la demi-pile a donc son importance dans le but d'obtenir de meilleure performance de cyclage.

II.2.3.c – Quantité de NiO sur l'interface gaz

Compte tenu des observations du paragraphe précédent, cette partie sera focalisée sur le cas où l'interface de la GDE de MWCNTs fonctionnalisée par le NiO est placée près de l'entrée de gaz. Répartie de manière inhomogène dans la structure de l'électrode, la quantité de NiO présente peut également être un paramètre modifiant la structure interne de l'électrode, et notamment sa porosité. Ainsi, une expérience a été réalisée avec les GDEs de MWCNTs auxquelles il a été ajouté différentes quantités de NiO. La quantité déposée par électrodépôt des Ni(OH)₂ avant recuit, est contrôlée par le temps d'application du potentiel, et 1 q correspond à 1 mA.h.g_c⁻¹ d'électrons utilisés pour générer les hydroxydes de nickel. Les effets que peuvent avoir cette modification de la quantité de NiO dans la GDE de MWCNTs sur les courbes de cyclage ainsi que sur ses performances sont présentés sur les figures 36 et 37.

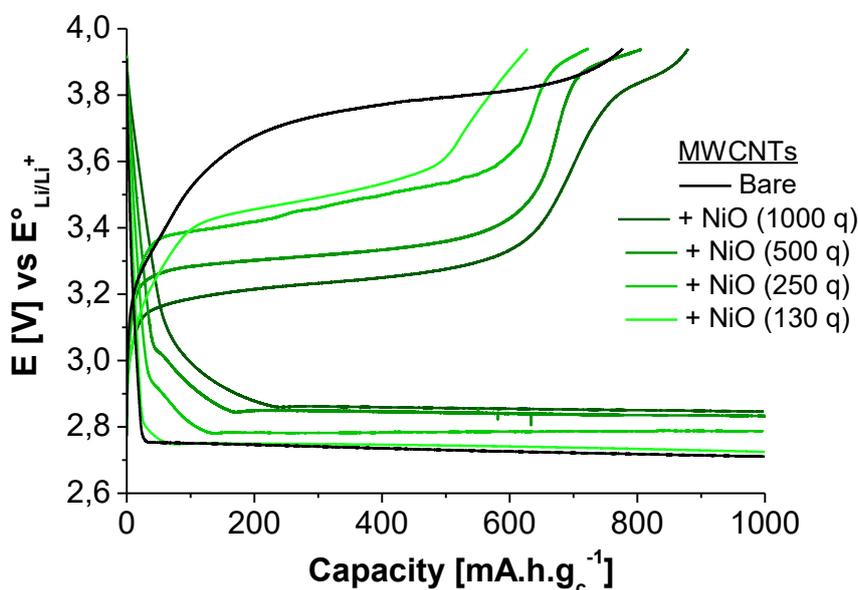


Figure 36 : Courbes des seconds cycles de charge-décharge en CP à $J = |400| \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, d'une GDE de MWCNTs et de quatre GDEs de MWCNTs fonctionnalisées par une interface par différentes quantités de NiO, et placées dans la demi-pile côté gaz.

D'après la figure 36, l'effet du NiO sur ces courbes de charge-décharge est considérable par rapport à une GDE de MWCNTs seule. Elle montre que le potentiel de décharge croît avec la quantité de NiO dans la GDE, tandis que le potentiel de charge décroît avec celle-ci. Cela se traduit par un bénéfice énergétique lors de la décharge et la charge. La quantité de charge récupérée à densité de courant

constante suit d'ailleurs également ce paramètre mais devient inférieure à la GDE de MWCNTs seule à partir d'une quantité de NiO inférieure à 500 q.

Sur ces quatre électrodes, le cyclage qui a duré le plus longtemps a été effectué avec la quantité de NiO la plus importante de 1000 q. Le cyclage a duré 45 cycles contre 17 cycles à 500 q, 9 à 250 q et 4 à 130 q. Les courbes de cyclage de la GDE de MWCNTs + NiO 1000 q sont tracées sur la figure 37.a, tandis que les rendements coulombiques de charge-décharge ont été calculés pour ces 4 électrodes contenant des quantités différentes de NiO et présentés sur la figure 37.b.

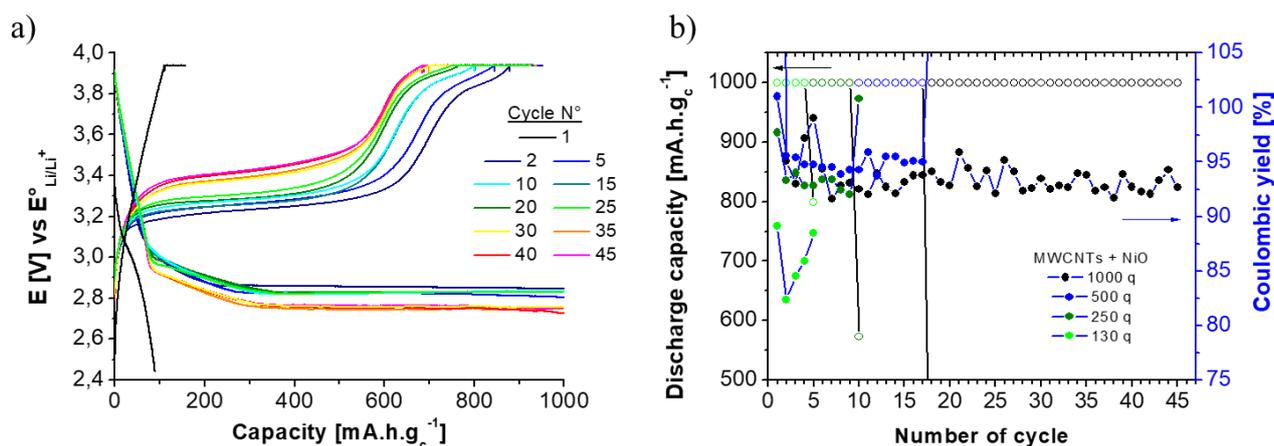


Figure 37 : a) Courbes de cyclage par combinaison CC-CC/CV, en CP à $J = |400| \mu A \cdot cm^{-2}$, effectuées dans $LiClO_4$ 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par l'interface gaz par du NiO (1000 q) ; b) Rendements coulombiques de charge-décharge et capacités déchargées obtenus par cyclage CC-CC/CV de quatre GDEs de MWCNTs fonctionnalisées sur l'interface gaz par différentes quantités de NiO.

Les premiers cycles des courbes de cyclage de la figure 37.a présentent un plateau de potentiel en décharge autour de 2,85 V vs E°_{Li/Li^+} , mais également un plateau en charge aux alentours de 3,2 V vs E°_{Li/Li^+} . Cette différence de potentiel de moins de 400 mV entre la décharge et la charge est la plus faible des matériaux d'électrode étudiés jusqu'à maintenant dans ce manuscrit. Sur les courbes de décharge, il est également observé un signal important sur le pied des courbes, signal lié à la quantité de NiO dans cette électrode (1000 q). Au cours du cyclage, les courbes évoluent avec une diminution du potentiel de décharge ainsi qu'une augmentation du potentiel de charge. A ces observations s'ajoute que la quantité de charge récupérée à densité de courant constante au cours du cyclage diminue avec le nombre de cycle, montrant ainsi la dégradation du système. En revanche, d'après la figure 37.b, les rendements coulombiques de cette dernière évolue peu avec le cyclage, oscillant entre 92 et 95 %, deuxième plus haut après la GDE + NiO 500 q (~ 96 %). A titre de comparaison, la GDE de NiO 130 q n'obtient que des rendements inférieurs à 90 %, alors que celle de NiO 250 q y est très comparable mais avec un nombre de cycle bien inférieur.

L'accroissement des quantités de NiO qui ont été déposées dans les GDEs de MWCNTs montre bien qu'elles influencent grandement les potentiels de décharge et de charge, et qu'elles peuvent améliorer

les performances de cyclage, notamment en termes de durée de vie. En déposant de grande quantité de NiO à l'aide de la cellule une face sur la GDE, il est possible que le NiO bouche en partie la porosité à l'interface fonctionnalisée. Aux vues de son influence positive sur les potentiels, il y a fort à parier que c'est dans cette zone que les réactions vont se faire préférentiellement, et donc ici que doit être fonctionnalisée l'électrode.

II.2.3.d – Fonctionnalisation de l'interface gaz / électrolyte

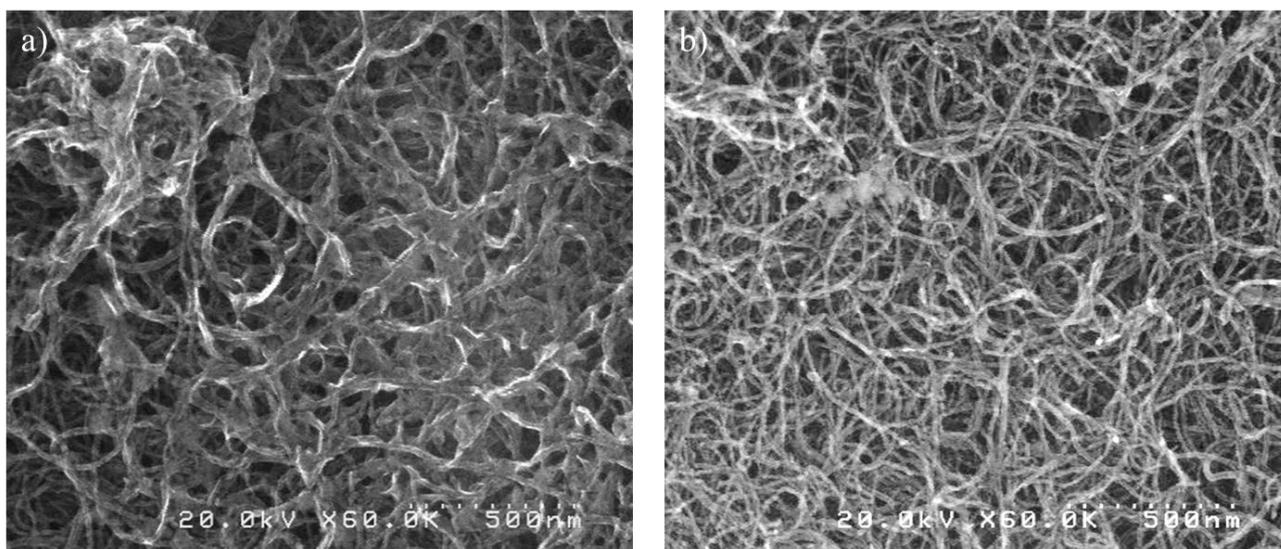


Figure 38 : Images MEB des deux faces d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO, dont le précurseur $Ni(HO)_2$ a été électrodéposé par CA à -1 V dans $Ni(NO_3)_2$ 0,1 M / H_2O (200 q) : a) Face côté électrolyte ; b) Face côté lame d'or.

L'interface gaz de la GDE de MWCNTs est le siège principal des réactions de décharge, puisque c'est elle qui finit par se boucher lors des cyclages. Afin de fonctionnaliser que cette interface, la cellule une face sera réutilisée. En revanche, et pour limiter au maximum la fonctionnalisation à cette seule interface, les propriétés d'hydrophobicité de la GDE sont utilisées. La GDE n'est pas préalablement noyée dans l'électrolyte, celui-ci est ajoutée au dernier moment dans la cellule de fonctionnalisation. La pénétration de l'électrolyte dans la GDE est donc très lente et devrait permettre une fonctionnalisation en surface. De plus, et pour ne pas favoriser la diffusion des espèces qui auront tout de même pénétrées à l'intérieur, la concentration en nitrate de nickel est fixée à 0,1 M. Les images MEB de la fonctionnalisation de cette électrode sont présentées sur les figures 38 et 39.

Sur la figure 38 sont observées les images MEB des deux interfaces de la GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO à l'aide de la cellule une face. La figure 38.a montre bien qu'un dépôt a été réalisé sur les nanotubes de cette interface, alors que la figure 38.b montre l'absence de cette fonctionnalisation. A titre de comparaison, le diamètre des nanotubes sur la figure 38.a sont de l'ordre de 15 à 20 nm tandis qu'ils sont de 8 à 12 nm sur la figure 38.b. Cela montre que le dépôt de NiO autour des nanotubes est un succès, tout en gardant la porosité de l'électrode.

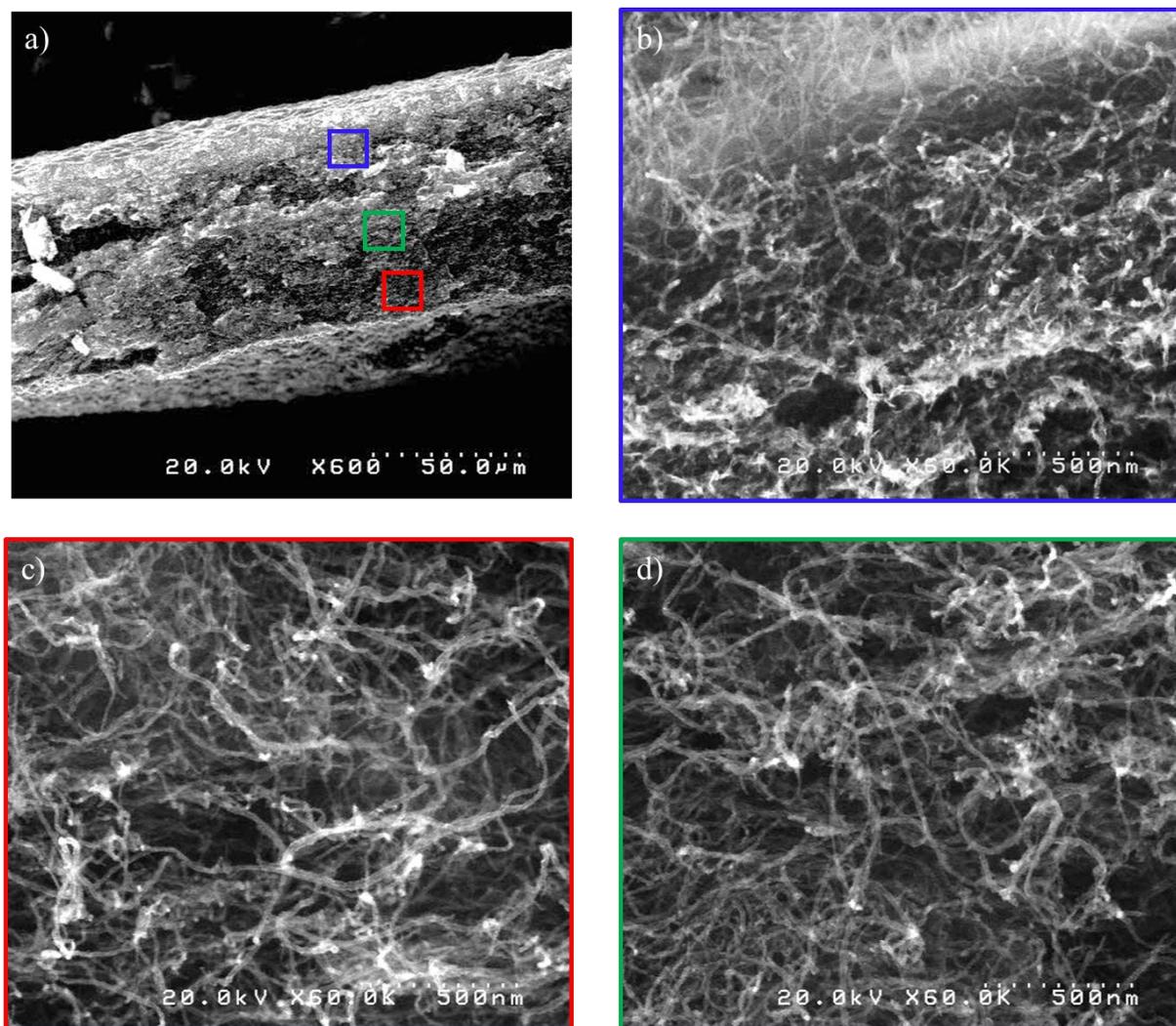


Figure 39 : Images MEB de la tranche d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par une interface par du NiO, dont le précurseur $Ni(HO)_2$ a été électrodéposé par CA à -1 V dans $Ni(NO_3)_2$ 0,1 M / H_2O (200 q) : a) Vue de tranche ; b) Tranche partie haute ; c) Tranche partie basse ; d) milieu de la tranche.

Afin de vérifier que la fonctionnalisation a été effectuée seulement sur l'interface est non à l'intérieur du matériau d'électrode, des images MEB de la tranche de cette GDE ont également été réalisées. Les clichés sont présentés sur la figure 39.

D'après la figure 39.a de la tranche de la GDE, la fonctionnalisation semble n'avoir été effectuée que sur une très faible épaisseur de la partie haute de l'électrode, n'engendrant pas de grand changement au niveau de son épaisseur ($85 \mu m$ vs $80 \mu m$). Les images MEB de l'intérieur de l'électrode viennent le confirmer puisque quelques produits seulement sont localisés sur la partie haute de la tranche (figure 39.b) alors qu'il n'en a pas été relevé dans le milieu ainsi que sur la partie basse de la tranche (figure 39.c et 39.d), confirmant donc que la fonctionnalisation a été réalisée comme attendu sur une seule interface.

Une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO (1) sur l'interface gaz a été testée en cyclage dans les mêmes conditions que précédemment. Les courbes de cyclage ainsi que les rendements coulombiques de charge-décharge sont présentés sur les figures 40 et 41.

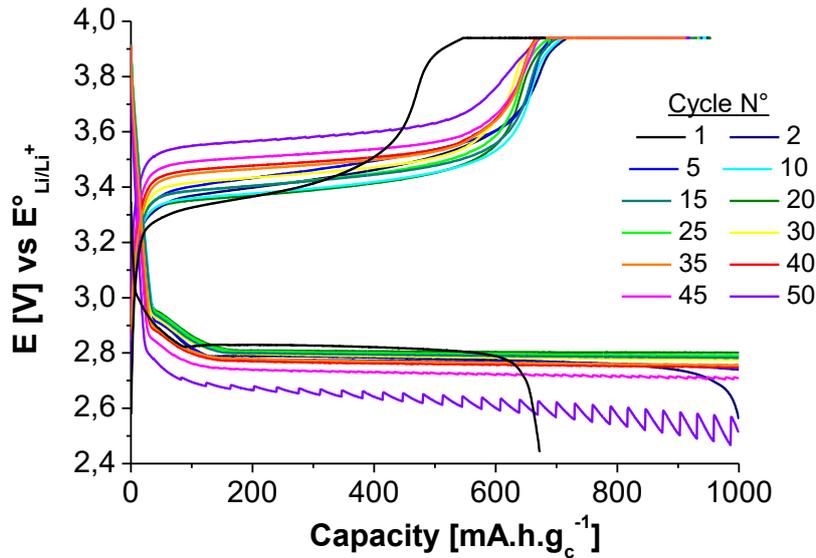


Figure 40 : Courbes de cyclage par combinaison CC-CC/CV, effectuées dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène ($\text{CC} = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, $\text{CV} = 3,94 \text{ V vs } E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$), d'une GDE de MWCNTs fonctionnalisée par du NiO (1) sur une interface (fonctionnalisation par CA à -1 V dans $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M / H_2O , 200 q).

D'après la figure 40, seule la première décharge à 1000 mA.h.g^{-1} n'a pas pu se faire entièrement, jusqu'à l'arrêt du cyclage au cinquantième cycle. Le potentiel a peu varié en décharge pendant le cyclage alors qu'il a augmenté progressivement en charge, passant de 3,3 V à 3,55 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ en début de charge entre le second et le dernier cycle. La quantité de charge récupérée à densité de courant constante ainsi qu'après l'étape à CV ne varie que très peu également, ce qui montre une certaine stabilité du système mais aussi ses limites. En effet, l'augmentation de potentiel de charge montre soit une diminution de la capacité du NiO à oxyder les produits de décharge, soit des produits de décharge de plus en plus difficiles à réoxyder. Les capacités ainsi que les rendements coulombiques de charge-décharge peuvent aider cette compréhension et sont présentés sur la figure 41.

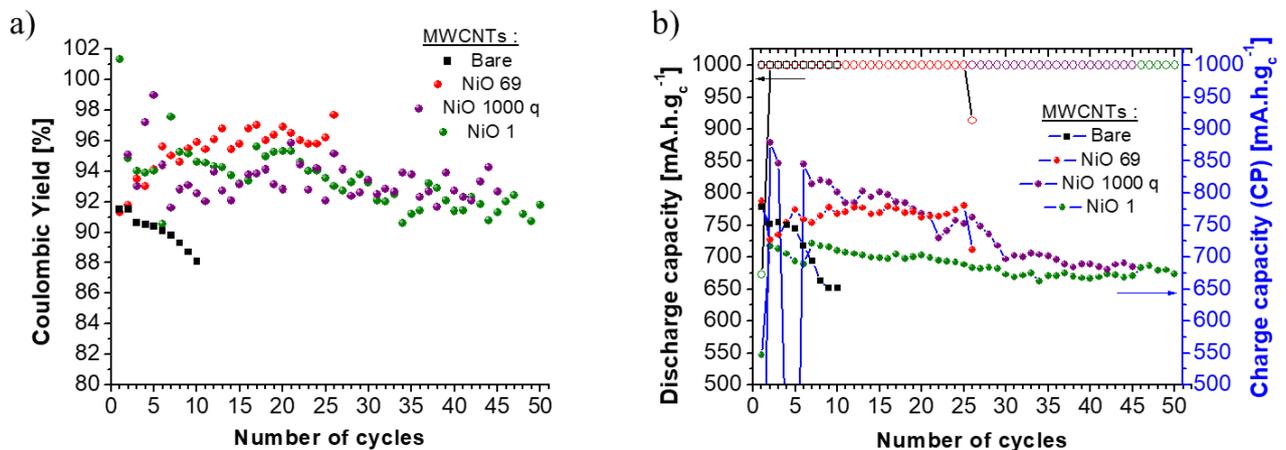


Figure 41 : a) Rendements coulombiques de charge-décharge ; b) Capacités déchargés et rechargés par CP à $J = |400| \mu\text{A.cm}^{-2}$, obtenus à partir des courbes de cyclage effectuées dans LiClO_4 0,5 M / DMSO sous flux de dioxygène, avec des GDEs de MWCNTs à 2 mg.cm^{-2} , fonctionnalisées ou non par du NiO, par une ou deux interfaces.

Avec des durées de cyclage non-équivalentes (50 vs 45 cycles), la figure 41.a montre que les GDEs + NiO 1 ou NiO 1000 q présentent des rendements coulombiques comparables. Cependant, les capacités de charge à CC de la figure 41.b sont bien plus importantes avec NiO 1000 q qu'avec NiO 1, notamment en début de cyclage. Cette indication montre que la réoxydation des produits de décharge est plus lente avec le NiO 1, mais aussi efficace en termes de rendements qu'avec le NiO 1000 q. De plus qu'avec l'avancement du cyclage, ces deux électrodes tendent à se charger à la même vitesse. Cela montre donc qu'en protégeant seulement l'interface gaz de la GDE de MWCNTs avec une couche relativement dense de NiO autour des nanotubes, mais en gardant la porosité, sa stabilité est un peu plus importante au cours du cyclage.

Conclusion

Ce quatrième et dernier chapitre avait pour but d'améliorer les propriétés de cyclage des électrodes composées d'une GDE de MWCNTs. Deux types de matériaux ont été ajoutés à la matrice carbonée, tous deux pouvant être déposés par électrodépôt, et ayant des propriétés de transporteurs de charge positives. Le premier est de type polymère organique, tel qu'un polymère contenant un centre redox fer (II), et le second est un semiconducteur inorganique, l'oxyde de nickel (NiO).

Les polymères organiques contenant un sel de diazonium ou un vinylique comme groupement d'accroche ont été greffés avec succès par électrochimie sur électrode de carbone vitreux. Les vinyliques Fc présentent un centre redox dont le potentiel permettrait d'aider à la recharge, mais les conditions de dépôt par électropolymérisation du vinylFc sur la GDE de MWCNTs sont à optimiser. Cela n'a donc pas permis de l'étudier en demi-pile. D'autre part, le greffage de monomère contenant un groupement diazonium ainsi qu'un centre électroactif n'a été réalisé que sur électrode de carbone, car son potentiel est trop haut pour aider à la recharge dans la fenêtre électrochimique de l'étude.

Le second type de matériau transporteur de trous, le NiO, présente l'avantage d'acquérir ses propriétés de semiconducteur à un potentiel inférieur à celui utilisé lors de la charge, ce qui va lui permettre d'aider à la recharge. Cependant, ce matériau doit être déposé correctement pour une meilleure efficacité des électrodes en cyclage. Ainsi, lorsque celui-ci est déposé de façon homogène à l'intérieur de la GDE de MWCNTs, il améliore les propriétés de cyclage (durée de vie, rendements coulombique de charge-décharge) des électrodes. En revanche, la problématique de l'interface gaz / électrode est toujours limitante. Alors, le NiO a été principalement déposé près de l'interface gaz / électrode, ce qui permet à l'électrode de tenir un nombre de cycles plus important avant d'être bouchée. En effet, le fait de simplement protéger l'interface gaz / électrode par du NiO change la répartition des produits de décharge dans l'épaisseur de l'électrode et permet d'améliorer grandement les propriétés de cyclage des GDEs de MWCNTs. La diminution de l'épaisseur de la GDE de MWCNTs permettrait sans

doute d'accentuer l'efficacité du NiO, puisque la contribution des MWCNTs serait moindre, comparer à celle du NiO. De plus, elle permettrait d'améliorer la fonctionnalisation de l'électrode, puisque moins l'épaisseur de l'électrode sera grande, moins la diffusion des nitrates réduits à l'électrode sera limitée par la porosité et donc plus le contrôle du dépôt sera simplifié.

Références bibliographiques

1. Qiao, Y. & Ye, S. Spectroscopic Investigation for Oxygen Reduction and Evolution Reactions on Carbon Electrodes in Li-O₂ Battery. *J. Phys. Chem. C* **120**, 8033–8047 (2016).
2. Zhao, W., Mu, X., He, P. & Zhou, H. Advances and Challenges for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries using Redox Mediators. *Batter. Supercaps* **2**, 803–819 (2019).
3. Shen, X., Zhang, S., Wu, Y. & Chen, Y. Promoting Li–O₂ Batteries With Redox Mediators. *ChemSusChem* **12**, 104–114 (2019).
4. Lim, H.-D. *et al.* Rational design of redox mediators for advanced Li–O₂ batteries. *Nat. Energy* **1**, 16066 (2016).
5. Jung, J. W., Cho, S. H., Nam, J. S. & Kim, I. D. Current and future cathode materials for non-aqueous Li-air (O₂) battery technology – A focused review. *Energy Storage Mater.* **24**, 512–528 (2020).
6. Gao, X., Chen, Y., Johnson, L. R., Jovanov, Z. P. & Bruce, P. G. A rechargeable lithium–oxygen battery with dual mediators stabilizing the carbon cathode. *Nat. Energy* **2**, 17118 (2017).
7. Kim, H., Kwak, W. J., Jung, H. G. & Sun, Y. K. Limited effects of a redox mediator in lithium-oxygen batteries: Indecomposable by-products. *J. Mater. Chem. A* **8**, 5622–5628 (2020).
8. Zhao, Z., Huang, J. & Peng, Z. Achilles' Heel of Lithium–Air Batteries: Lithium Carbonate. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 3874–3886 (2018).
9. Ottakam Thotiyil, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z. & Bruce, P. G. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
10. Qiao, Y. & Ye, S. Spectroscopic Investigation for Oxygen Reduction and Evolution Reactions with Tetrathiafulvalene as a Redox Mediator in Li – O₂ Battery. (2016) doi:10.1021/acs.jpcc.5b11692.
11. Mahne, N., Renfrew, S. E., McCloskey, B. D. & Freunberger, S. A. Electrochemical Oxidation of Lithium Carbonate Generates Singlet Oxygen. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 5529–5533 (2018).
12. Balaish, M., Jung, J. W., Kim, I. D. & Ein-Eli, Y. A Critical Review on Functionalization of Air-Cathodes for Nonaqueous Li–O₂ Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1–34 (2020).
13. Yoon, S. H. & Park, Y. J. Air electrode based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microflower/graphene composite for superior Li-O₂ batteries with excellent cycle performance. *RSC Adv.* **7**, 56752–56759 (2017).
14. Yoon, D. H., Yoon, S. H., Ryu, K. S. & Park, Y. J. PEDOT:PSS as multi-functional composite material for enhanced Li-air-battery air electrodes. *Sci. Rep.* **6**, 1–9 (2016).
15. Liu, L. *et al.* Nanofibrous Co₃O₄/PPy Hybrid with Synergistic Effect as Bifunctional Catalyst for Lithium-Oxygen Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **3**, 1–10 (2016).
16. Kim, C. H. J., Varanasi, C. V. & Liu, J. Synergy of polypyrrole and carbon x-aerogel in lithium-oxygen batteries. *Nanoscale* **10**, 3753–3758 (2018).
17. Nasybulin, E. *et al.* Electrocatalytic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in Li-O₂ battery. *Electrochem. commun.* **29**, 63–66 (2013).

18. Amanchukwu, C. V., Harding, J. R., Shao-Horn, Y. & Hammond, P. T. Understanding the chemical stability of polymers for lithium-air batteries. *Chem. Mater.* **27**, 550–561 (2015).
19. Nasybulin, E. *et al.* Stability of polymer binders in Li-O₂ batteries. *J. Power Sources* **243**, 899–907 (2013).
20. Liu, T. *et al.* Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *Chem. Rev.* **120**, 6558–6625 (2020).
21. Eftekhari, A. & Ramanujam, B. In pursuit of catalytic cathodes for lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 7710–7731 (2017).
22. Black, R., Lee, J.-H., Adams, B., Mims, C. A. & Nazar, L. F. The Role of Catalysts and Peroxide Oxidation in Lithium-Oxygen Batteries. *Angew. Chemie* **125**, 410–414 (2013).
23. Wang, S., Sha, Y., Zhu, Y., Xu, X. & Shao, Z. Modified template synthesis and electrochemical performance of a Co₃O₄/mesoporous cathode for lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16132–16141 (2015).
24. He, M., Zhang, P., Xu, S. & Yan, X. Morphology Engineering of Co₃O₄ Nanoarrays as Free-Standing Catalysts for Lithium-Oxygen Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 23713–23720 (2016).
25. Huang, Y. *et al.* Three-dimensional Co₃O₄/CNTs/CFP composite as binder-free cathode for rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem. Eng. J.* **296**, 28–34 (2016).
26. Zhang, L. *et al.* Freestanding MnO₂@carbon papers air electrodes for rechargeable Li-O₂ batteries. *J. Power Sources* **261**, 311–316 (2014).
27. Liu, S. *et al.* Direct growth of flower-like δ-MnO₂ on three-dimensional graphene for high-performance rechargeable Li-O₂ batteries. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–9 (2014).
28. Hong, M., Choi, H. C. & Byon, H. R. Nanoporous NiO plates with a unique role for promoted oxidation of carbonate and carboxylate species in the Li-O₂ battery. *Chem. Mater.* **27**, 2234–2241 (2015).
29. Tong, S. *et al.* Mesoporous NiO with a single-crystalline structure utilized as a noble metal-free catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16177–16182 (2015).
30. Wu, H. *et al.* Facile Synthesis of Hierarchical Porous Three-Dimensional Free-Standing MnCo₂O₄ Cathodes for Long-Life Li - O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12355–12365 (2017).
31. Ma, S. *et al.* Multiporous MnCo₂O₄ microspheres as an efficient bifunctional catalyst for nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25890–25897 (2013).
32. Wang, P. X., Shao, L., Zhang, N. Q. & Sun, K. N. Mesoporous CuCo₂O₄ nanoparticles as an efficient cathode catalyst for Li-O₂ batteries. *J. Power Sources* **325**, 506–512 (2016).
33. Li, P. *et al.* An effective three-dimensional ordered mesoporous ZnCo₂O₄ as electrocatalyst for Li-O₂ batteries. *Mater. Lett.* **158**, 84–87 (2015).
34. Sun, B., Zhang, J., Munroe, P., Ahn, H. J. & Wang, G. Hierarchical NiCo₂O₄ nanorods as an efficient cathode catalyst for rechargeable non-aqueous Li-O₂ batteries. *Electrochem. commun.* **31**, 88–91 (2013).
35. Li, L. *et al.* Porous NiCo₂O₄ nanotubes as a noble-metal-free effective bifunctional catalyst for rechargeable Li-

- O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 24309–24314 (2015).
36. Sun, B. *et al.* Hierarchical macroporous/mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets as cathode catalysts for rechargeable Li-O₂ batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 12053–12059 (2014).
37. Palacin, S. *et al.* Molecule-to-metal bonds: Electrografting polymers on conducting surfaces. *ChemPhysChem* **5**, 1468–1481 (2004).
38. Lebon, F., Cornut, R., Derycke, V. & Josselme, B. Fine growth control of electrografted homogeneous thin films on patterned gold electrodes. *Electrochim. Acta* **318**, 754–761 (2019).
39. Pinson, J. & Podvorica, F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 429–439 (2005).
40. Assresahegn, B. D., Brousse, T. & Bélanger, D. Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems. *Carbon N. Y.* **92**, 362–381 (2015).
41. Lin, Y. P. *et al.* Physical Realization of a Supervised Learning System Built with Organic Memristive Synapses. *Sci. Rep.* **6**, 1–12 (2016).
42. Zotti, G., Cattarin, S. & Comisso, N. Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method. *J. Electroanal. Chem.* **235**, 259–273 (1987).
43. Monnin, A. F. *et al.* Electrodeposition and characterisation of polythiophene films on gold substrates. *Synth. Met.* **162**, 1–9 (2012).
44. Chidsey, C. E. D., Bertozzi, C. R., Putvinski, T. M. & Mujsc, A. M. Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: Electroactive self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4301–4306 (1990).
45. Kosuri, M. R. *et al.* Adsorption kinetics of 1-alkanethiols on hydrogenated Ge(111). *Langmuir* **20**, 835–840 (2004).
46. Gabriel, S., Jérôme, R. & Jérôme, C. Cathodic electrografting of acrylics: From fundamentals to functional coatings. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 113–140 (2010).
47. Ju, H. & Leech, D. Electrochemistry of poly(vinylferrocene) formed by direct electrochemical reduction at a glassy carbon electrode. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **93**, 1371–1375 (1997).
48. Brisse, R. *et al.* Inkjet printing NiO-based p-Type dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 2369–2377 (2017).
49. Dini, D., Halpin, Y., Vos, J. G. & Gibson, E. A. The influence of the preparation method of NiO_x photocathodes on the efficiency of p-type dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.* **304–305**, 179–201 (2015).
50. Cai, G. F. *et al.* Ultra fast electrochromic switching of nanostructured NiO films electrodeposited from choline chloride-based ionic liquid. *Electrochim. Acta* **87**, 341–347 (2013).
51. Uplane, M. M. *et al.* Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9365–9371 (2007).

52. Srinivasan, V. & Weidner, J. W. An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L210–L213 (1997).
53. Nam, K. W., Yoon, W. S. & Kim, K. B. X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors. *Electrochim. Acta* **47**, 3201–3209 (2002).
54. Marrani, A. G., Novelli, V., Sheehan, S., Dowling, D. P. & Dini, D. Probing the redox states at the surface of electroactive nanoporous nio thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 143–152 (2014).
55. Mansour, A. N. Characterization of NiO by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **3**, 231–238 (1994).
56. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2434–2442 (2012).
57. Ma, L. *et al.* Facile fabrication of NiO flakes and reduced graphene oxide (NiO/RGO) composite as anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 5874–5880 (2019).
58. Yang, H., Yu, J. H., Seo, H. J., Jeong, R. H. & Boo, J. H. Improved electrochromic properties of nanoporous NiO film by NiO flake with thickness controlled by aluminum. *Appl. Surf. Sci.* **461**, 88–92 (2018).

Chapitre 5 - Conclusion générale

Avec la transition énergétique en ligne de mire et l'émergence des énergies intermittentes pour remplacer les énergies fossiles, le développement de nouveaux systèmes de stockage d'énergie à haute densité est devenu une nécessité afin d'accentuer leur déploiement à grande échelle.¹ En raison de leur très grande densité d'énergie théorique, les batteries Lithium-air sont considérées comme un dispositif de stockage prometteur et seraient à même de remplacer les systèmes Lithium-ion utilisés aujourd'hui pour les applications de transport (véhicules électriques).² Cependant, le développement de ces batteries se heurte à de nombreuses problématiques, notamment du point de vue de la réactivité des différents composants de la batterie en milieu oxydant, limitant la compréhension des processus physico-chimiques s'effectuant lors des cycles de charge-décharge. Ces problématiques, principalement liées à l'utilisation du lithium métallique, matériaux d'électrode négative, la dégradation de l'électrolyte mais surtout à la réversibilité partielle des réactions se déroulant dans les matériaux d'électrode positive ont été décrites dans le chapitre 1.³ Cette thèse avait donc pour but de n'étudier que les phénomènes physico-chimiques s'effectuant à cette électrode positive, afin de découpler les différentes problématiques. Pour cela, il a été choisi de travailler avec une demi-pile, et d'étudier les électrodes positives au regard de leur structure.

Le second chapitre s'est donc concentré sur la mise en place de cet outil qu'est la demi-pile, un système à trois électrodes dont l'électrode de travail contient le matériau d'électrode positive, ainsi que sur les méthodes électrochimiques. Cette électrode appelée électrode-air a été pensée et conçue au laboratoire. Elle permet la mise en contact du flux de gaz (dioxygène ou argon) avec l'électrolyte par l'intermédiaire du matériau d'électrode, tout en contenant le solvant à l'aide d'une membrane protectrice. Cependant, l'utilisation de cette dernière dicte le choix du solvant d'étude puisqu'elle doit y être imperméable tout en laissant traverser le gaz. Ainsi, la combinaison membrane en PTFE / DMSO a été retenue pour cette étude. Le choix de ce solvant n'est pas anodin pour les propriétés de décharge, puisque d'après son nombre donneur (DN), il va favoriser un mécanisme de l'ORR en solution et donc l'obtention de grandes capacités de décharge. De plus, son utilisation est adaptée à l'usage d'un flux de gaz par sa faible tension de vapeur. Par ailleurs, la membrane étant isolante et placée au niveau de l'entrée de gaz, la reprise de contact est assurée par une grille en inox en configuration « Pac-man », qui aide également au maintien du matériau d'électrode. Ainsi, la demi-pile permet une analyse des matériaux d'électrode positive sans être limitée par l'apport en ions Li^+ à l'électrode, malgré l'absence de lithium métallique, puisqu'elle contient un réservoir important d'électrolyte. De plus, ce

qui permet également de diluer les produits de réactions parasites liés au solvant. Un autre des avantages de la demi-pile est sa simplicité d'utilisation dans un environnement contraignant comme la boîte à gant. En effet, la facilité d'ouverture et de fermeture du dispositif rend possible une analyse des matériaux en série et surtout d'effectuer ensuite des analyses *post-mortem* des électrodes sans les détériorer. Son utilisation a ensuite été validée lors de la présentation des différentes techniques électrochimiques.

Ensuite, le choix des matériaux d'électrode positives pour cette étude a été introduit au début du chapitre 3, et il s'est porté sur les matériaux carbonés de type 1D (fibres et nanotubes). En effet, ces matériaux présentent les caractéristiques nécessaires afin de pouvoir être utilisés comme électrode positive dans les systèmes Li-air, à savoir une conductivité électronique importante et la capacité de réduire le dioxygène avec des surtensions raisonnables, notamment lorsque les carbones sont dopés à l'azote. De plus, leur mise en forme en électrode à diffusion de gaz (GDE) est aisée, et il en résulte la présence d'une porosité ouverte qui est primordiale pour un transport d'espèces en solution efficace (Li^+ et O_2). Le dernier paramètre capital est une surface spécifique conséquente, qui peut être obtenue avec ces matériaux lorsqu'ils passent à l'échelle nanométrique. Ainsi, grâce à la faible masse volumique des matériaux carbonés, les densités d'énergie gravimétriques pouvant être stockées peuvent être très élevées. Une gamme de matériaux de différents diamètres et donc différentes surfaces spécifiques a été utilisée afin de construire les GDEs, et leur structure a été observée par imagerie MEB. La surface spécifique des électrodes dépendant du rayon des matériaux mesuré par MEB, elle a été calculée à l'aide d'un modèle géométrique considérant les matériaux 1D comme des cylindres parfaits et, après vérification à l'aide d'un isotherme d'adsorption/désorption, ce modèle a pu être validé. Au même titre que le rayon des matériaux 1D, l'épaisseur des électrodes a été mesurée par MEB, permettant d'en calculer le volume poreux. Par ailleurs, des analyses par XPS et par spectroscopie RAMAN, mettant en avant les différences de composition chimique et le taux de défauts des matériaux d'électrodes. Enfin, les mesures de résistivité par 4 pointes ont montré l'importance des résistances de contact inter-matériaux dans la conductivité globale des électrodes.

Les propriétés structurales des électrodes étant déterminées, les propriétés électrochimiques et les performances des matériaux ont été analysées à l'aide de la demi-pile. D'abord, la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) a été étudiée par « galvanostatic steps ». Ce protocole permet d'obtenir un lien entre les potentiels de fonctionnement et les densités de courant appliquées en fonction des différents matériaux d'électrode. Ainsi, il a été montré qu'à une concentration en sel de lithium de 0,1 M, le transport des Li^+ à l'intérieur des électrodes doit être forcé par l'application d'une surtension supplémentaire, ce qui entraîne une chute ohmique importante et une diminution rapide du potentiel

en fonction de la densité de courant. En revanche, lorsque la concentration d'étude est de 0,5 M, cet effet disparaît, ce qui permet d'atteindre des densités de courant bien plus importantes. Ainsi, cette étude a pu montrer une influence minimale de la surface spécifique et du volume poreux des électrodes de matériaux sur les potentiels de fonctionnement, contrairement au dopage/fonctionnalisation à l'azote. En revanche, à haute densité de courant, une limitation par la diffusion apparaît sur les courbes courant/potentiel, et elle se manifeste à des valeurs de densité de courant d'autant plus faibles que la surface spécifique et le volume poreux sont petits. La mise en évidence de ce phénomène suggère alors que ce système présente un contrôle mixte.

Ensuite, les propriétés de décharge des matériaux d'électrode ont été étudiées à courant constant, aux deux concentrations de 0,1 et 0,5 M en ions Li^+ . Ainsi, les potentiels de fonctionnement obtenus à partir des « galvanostatic steps » ont été retrouvés pour les différents matériaux. Sans grande surprise, l'apport en Li^+ n'étant pas optimal à une concentration de 0,1 M et la densité de courant délivrée ne permet pas d'avoir des capacités de décharge importantes. En revanche, cela a permis de mettre en évidence l'intérêt d'avoir un grand volume poreux pour le transport d'espèces, puisque malgré les faibles capacités déchargées, ce sont les électrodes avec le volume poreux le plus important qui ont les plus grandes capacités. Ensuite, pour cette même étude à $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$, les capacités de décharge sont bien plus grandes et dépendent du volume poreux mais surtout des surfaces spécifiques développées par les électrodes pour les dépôts des produits de l'ORR. Cette relation n'est cependant pas linéaire. En couplant ces mesures électrochimiques et l'imagerie MEB des électrodes en post-décharge, les produits de décharge ont pu être localisés dans toute l'épaisseur de l'électrode, avec des structures qui peuvent être différentes en fonction des matériaux. De plus, les causes de l'arrêt des décharges ont pu être identifiées.

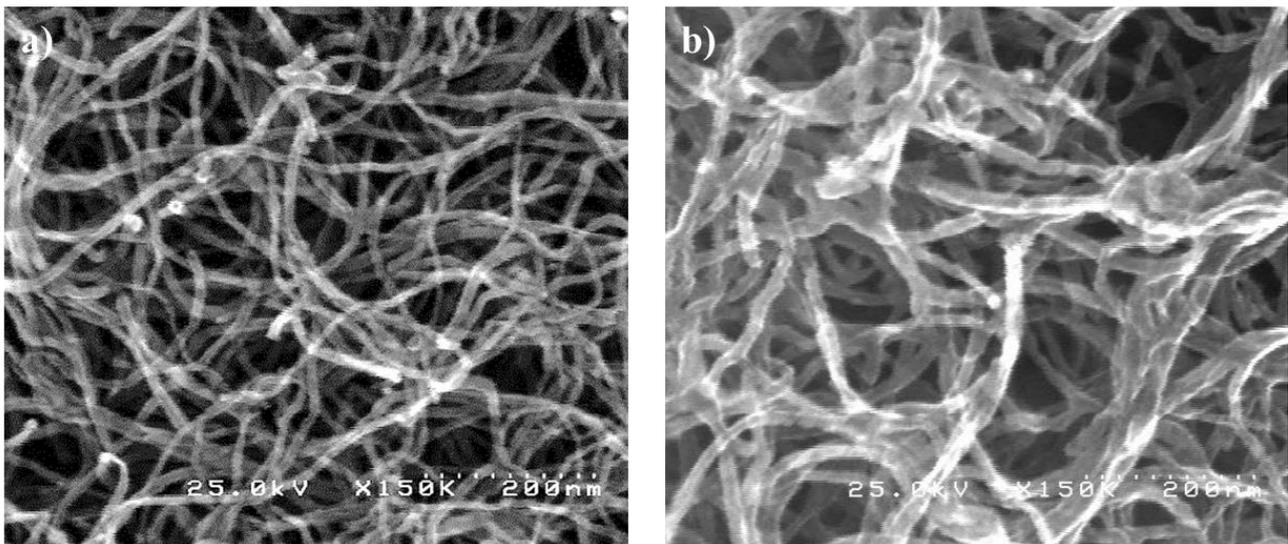


Figure : Images MEB d'une GDE de MWCNTs : a) Avant décharge ; b) Après une décharge de 2000 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans $\text{LiClO}_4 \text{ 1,0 M / DMSO}$ sous flux de dioxygène.

D'abord, la structure des produits de décharge dépend du mécanisme de l'ORR mis en jeu. Ainsi, dans une électrode à faible surface spécifique et donc un espace inter-matériaux grand (GDL-CdF),

le mécanisme privilégié s'effectue en solution par dismutation des LiO_2 en Li_2O_2 , formant des dépôts toroïdaux sur la surface des matériaux. Alors qu'avec une grande surface spécifique et donc un espace inter-matériaux faible (MWCNTs), il a été observé des dépôts conformes en films fins autour des nanotubes, ce qui est en contradiction avec la littérature décrivant le comportement du système dans le DMSO.⁴ Cette observation laisse alors penser que cette fine porosité permet de favoriser un mécanisme de surface (réduction électrochimique à deux électrons du O_2 en Li_2O_2).

Le cas intermédiaire et aussi intéressant car il a montré la coexistence de ces deux types de structure. Ces observations sur les capacités de décharge et sur la structure des dépôts de peroxyde de lithium dans les électrodes sont en adéquation avec les travaux publiés dans *Electrochimica Acta*,⁵ et réalisés par les partenaires du projet, Dr Ben Osman Manel et Pr Laberty-Robert Christel, montrant bien cette influence de la porosité sur les propriétés de décharge, en plus de la surface spécifique. Enfin, les causes de l'arrêt des décharges ont été identifiées en faisant varier les densités de courant de décharge. Il a été observé une obstruction par des produits de décharge, située au niveau des interfaces des électrodes. Ainsi, lorsque le transport des Li^+ à l'intérieur de l'électrode est limitant (faible concentration en Li^+), c'est l'interface électrolyte / électrode qui se bouche. Lorsque celui-ci n'est plus limitant, c'est la diffusion de l'oxygène dans l'électrode qui pose un problème, notamment lors de l'application d'une grande densité de courant. Ainsi, ces observations ont permis de définir les conditions d'étude en cyclage optimale pour ces électrodes, qui est un compromis entre une grande vitesse de décharge et une capacité importante ($5608 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$ à $|400| \mu\text{A.cm}^{-2}$ pour $[\text{Li}^+] = 0,5 \text{ M}$).

Pour terminer sur l'étude des matériaux carbonés, le cyclage des GDEs a été effectué à l'aide de la méthode CC-CC/CV qui permet d'optimiser les rendements coulombiques de charge-décharge par l'application d'un potentiel en fin de charge à courant constant. Il a été montré que lorsque les produits de décharge se déposent dans les électrodes sous forme de toroïdes, la réversibilité du processus de décharge en charge est loin d'être totale et est plus difficile, entraînant un cyclage de courte durée. En revanche, avec les matériaux dont le dépôt des produits de décharge est en films fins autour des nanotubes, le potentiel de charge est moins élevé et les rendements coulombiques atteignent près de 90 %. Il est à noter également que ces propriétés de cyclage sont moins bonnes lorsque le matériau est fonctionnalisé par un précurseur azoté (moins de 10 cycles et rendement de 85 %), ce qui est sans doute lié à des interactions plus fortes entre les produits de décharge et les sites catalytiques, mais aussi à une structure de porosité dont le volume est plus faible et donc plus facile à encombrer. Ainsi, les meilleures propriétés de cyclage ont été obtenues avec une GDE de MWCNTs, qui est capable d'effectuer plus d'une dizaine de cycles avec une capacité limitée à $1000 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$, et même 50 cycles avec une capacité de $500 \text{ mA.h.g}_c^{-1}$. A l'aide une nouvelle fois de l'imagerie MEB en post-cyclage mais également de l'analyse des interfaces par XPS, une obstruction progressive des deux interfaces a été mise en évidence. La composition du dépôt obstruant est principalement celle des

produits de dégradation du carbone avec la présence de carbonate et/ou hydrogénocarbonate de lithium,⁶ mais également celle des produits de dégradation de l'électrolyte soit du solvant - identifié par la présence de soufre (Li_2SO_4 , ...) - soit du sel de fond (identifié par la présence de chlore).

Enfin le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'amélioration des propriétés de cyclage des GDEs de MWCNTs. La stratégie employée est basée sur la fonctionnalisation aussi couvrante que possible du matériau d'électrode par l'ajout d'un transporteur de charge positive, dont le potentiel coïncide avec celui de la réoxydation des produits de décharge. Afin de contrôler l'immobilisation de ce second matériau, l'électrochimie a semblé être un moyen adéquat. Ainsi, deux types de matériaux transporteur de charges positives ont été testés : des organiques, par l'ajout d'un polymère contenant un centre redox, et un inorganique, par le dépôt d'un semi-conducteur. Dans un premier temps, l'électrogreffage de molécules organiques sur surface de carbone vitreux témoin a été réalisé. Différents monomères composés d'un centre redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ont été immobilisés par électropolymérisation sur cette surface, soit après la réduction d'un sel de diazonium avec le TBPFe, soit après la réduction d'une fonction vinylique avec deux dérivés du vinylferrocène. Malgré un électrogreffage efficace et couvrant du sel de diazonium en voltamétrie cyclique, le potentiel du centre redox ne pourra pas aider à la recharge, puisqu'il intervient hors de la gamme de potentiel de l'étude, dans la zone d'oxydation du solvant. En revanche, les molécules contenant la fonction vinylique voient le potentiel de leur centre redox Fc correspondre avec celui de la réoxydation des produits de décharge. En revanche, leurs taux de greffage sont beaucoup plus faibles que pour le TBPFe, ce qui laisse penser qu'ils pourraient ne pas être couvrant. Ainsi, l'électrogreffage du VinylFc a été réalisé sur une GDE de MWCNTs. Cependant, la caractérisation de celle-ci montre l'accentuation d'un phénomène résistif après le greffage, qui montre que le transport d'espèces à l'intérieur de la porosité des électrodes va être difficile. Elle n'a donc pas été caractérisée en demi-pile.

Puis, l'ajout d'un transporteur de charge positive inorganique a été étudié plus en profondeur. Le choix de cet autre matériau s'est porté sur le NiO, puisqu'il devient conducteur dans la gamme de potentiel de réoxydation du Li_2O_2 , mais également car il peut aider à retirer les produits de dégradation du carbone : les carbonates de lithium. D'après un procédé déjà utilisé au laboratoire, il a d'abord été déposé par voie sol-gel afin de vérifier ses propriétés redox. Puis, selon un second protocole, il a été déposé sous forme de NiOH par électroréduction à potentiel constant de nitrates de nickel, puis recuit afin d'obtenir le NiO. Deux méthodologies ont été appliquées pour la fonctionnalisation par le NiO : un dépôt homogène dans l'épaisseur de la GDE par l'utilisation d'une cellule à deux réservoirs, et une fonctionnalisation inhomogène par une cellule à un seul réservoir d'électrolyte. Avec la fonctionnalisation homogène, la structure des électrodes n'a pas changé hormis par la présence de NiO sous forme de pétales. Ainsi, lors du cyclage les propriétés du NiO ont été mises à contribution afin

d'abaisser le potentiel de charge de 3,8 V à 3,4 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, et des rendements coulombiques de charge-décharge de 95 – 96 % ont été obtenus sur près de 30 cycles avec une limite de capacité de 1000 mA.h.g⁻¹. Mais le cyclage s'arrête à cause d'un encombrement de l'interface gaz / électrode par des produits de décharge et par des dépôts autour des nanotubes de résidus de produits de dégradation du DMSO sur l'interface électrolyte / électrode qui ont ensuite été mis en évidence par XPS. Alors la seconde méthodologie de fonctionnalisation a été appliquée afin de limiter au maximum cette obstruction des interfaces. Les dépôts présents sur cette interface ressemblent toujours à des pétales de NiO mais sont en quantité bien plus importante. L'influence de la face fonctionnalisée de la GDE a d'abord été étudiée. Il a été observé qu'une limitation intervient tôt lors du cyclage dans le cas où la face électrolyte / électrode est fonctionnalisée, dû au transport non-optimale des Li⁺, contrairement à la fonctionnalisation par l'interface gaz / électrolyte puisque les réactions s'y déroulent préférentiellement, aidé par le NiO. Puis, l'influence de la quantité de NiO présent sur cette interface a montré qu'en même temps que le potentiel de charge diminuait avec l'augmentation de la quantité de NiO, le potentiel de décharge passait de 2,7 à 2,9 V vs $E^{\circ}_{Li/Li+}$, manifestant donc un effet synergique entre le NiO et les MWCNTs. Ainsi, pour une quantité de 1000 q de NiO, près de 45 cycles à 1000 mA.h.g⁻¹ ont pu être effectués, avec des rendements coulombiques de 92 – 93 %. Enfin, en diminuant la concentration en nitrate de nickel lors de la fonctionnalisation, la fonctionnalisation de la GDE de MWCNTs par le NiO est localisée sur une faible épaisseur et il est présent autour des nanotubes sous forme de films fins, comme pour le Li₂O₂. Cette structure était celle attendue dans le but de protéger les nanotubes de carbone à l'aide d'une gaine de NiO. Cette nouvelle électrode a alors montré les meilleures performances en cyclage avec près de 50 cycles effectués à 1000 mA.h.g⁻¹ pour des rendements coulombiques de tout de même 93 – 94 %, forçant les réactions à se dérouler dans cette zone de l'électrode, ce qui grâce aux propriétés du NiO, permet d'améliorer le cyclage.

Pour terminer cette conclusion, l'utilisation de la demi-pile pour l'étude des matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-air a pu être réalisée grâce à l'ajout dans l'électrode-air d'une membrane protectrice en PTFE derrière le matériau d'électrode qui a permis de contenir l'électrolyte, tout en laissant traverser les flux de gaz.⁸ Cependant, son usage dans d'autres solvants que le DMSO, tel que le DME par exemple, requiert l'utilisation d'une autre membrane qui lui sera imperméable. Par ailleurs, ce type de système peut également être utile à la caractérisation de matériaux pour batteries Li-air aqueuses ou encore les piles à combustibles, autres systèmes présentant des réactions avec un gaz dissout. Ensuite, à l'aide d'électrodes à porosité ouverte composées de carbone de matériaux 1D modèles, la demi-pile a permis de déterminer l'influence de la structure des électrodes, et notamment du diamètre des matériaux, de la surface spécifique et du volume poreux des électrodes, sur leurs propriétés de décharge et de cyclage. La tendance observée par ces résultats en décharge a d'ailleurs été

confirmer par les recherches effectuées en pile complète par les partenaires du projet ECCENTRIC. Pour aller plus loin, il aurait été intéressant de construire des structures hybrides en combinant plusieurs des matériaux qui ont été utilisés lors de cette thèse afin d'en observer les effets sur les dépôts des produits de décharge et sur le cyclage. En revanche, la dégradation des matériaux d'électrode carbonés en carbonates limite grandement leur performance et donc leur utilisation dans ces systèmes. Mais grâce à cette étude sur la structure des électrodes, il serait possible d'utiliser d'autres matériaux plus stables et ayant des propriétés similaires voir meilleures. Il en est de même pour l'utilisation du DMSO qui, malgré les précautions prises en termes de fenêtre de potentiel, et malgré des propriétés physico-chimiques intéressantes, réagit avec les produits de décharge et vient se déposer sur les électrodes, comme beaucoup des solvants organiques classiques.

Enfin, la fonctionnalisation des GDEs de MWCNTs par un transporteur de charge positive est prometteuse. Concernant les matériaux organiques, l'électropolymérisation sur électrode de carbone des différents monomères a bien fonctionné malgré des taux de greffage assez variables. En revanche, le protocole de greffage du VinylFc sur une GDE de MWCNTs nécessite un travail d'optimisation afin de pouvoir ensuite tester l'électrode greffée en demi-pile. D'ailleurs, il serait préférable d'utiliser plutôt le DicyanovinylFc afin d'éviter de réduire le solvant lors de l'électropolymérisation sur la GDE de MWCNTS. Par ailleurs, l'utilisation d'autres centres redox plus bas en énergie serait intéressante à envisager, si ce n'est qu'il sera très difficile d'obtenir un sel de diazonium stable car le potentiel de réduction de la fonction diazonium risque d'être trop proche de celui du centre redox.

Avec les matériaux inorganiques tel que le NiO, la fonctionnalisation des GDEs de MWCNTs a permis une amélioration des potentiels de charge (de 3,6 V jusqu'à 3,2 V vs E°_{Li/Li^+}), des rendements coulombiques de charge-décharge (jusqu'à 96 %) et de la durée de vie des électrodes, se rapprochant des standards de la littérature pour ce type de matériaux. Néanmoins, il serait possible d'améliorer le procédé afin de fonctionnaliser l'intégralité de la GDE par des films fins de NiO. L'utilisation d'autres matériaux tels que les spinels ($NiCo_2O_4$) pourrait également être une alternative à l'amélioration des propriétés de cyclage des électrodes.

Références Bibliographiques

1. Grey, C. P. & Tarascon, J. M. Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nat. Mater.* **16**, 45–56 (2016).
2. Gallagher, K. G. *et al.* Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1555–1563 (2014).
3. Kwak, W. J. *et al.* Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future. *Chem. Rev.* **120**, 6626–6683 (2020).
4. Lai, J. for R. L. B. *et al.* Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 2974–2997 (2020).
5. Ben Osman, M. *et al.* Electrospun carbon fibers as air cathodes for aprotic Li–O₂ battery: Towards cathode design for enhanced capacity. *Electrochim. Acta* **354**, (2020).
6. Ottakam Thotiyil, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z. & Bruce, P. G. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
7. Kwabi, D. G. *et al.* Chemical instability of dimethyl sulfoxide in lithium-air batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2850–2856 (2014).
8. Farooqui, U. R., Ahmad, A. L. & Hamid, N. A. Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **77**, 1114–1129 (2017).

Chapitre 6 : Annexes expérimentales

Table des matières

ANNEXE A : LE DISPOSITIF DEMI-PILE ET LES MATERIAUX D'ELECTRODE	211
A.1 – FABRICATION ET MONTAGE DE L'ELECTRODE-AIR	211
A.2 – MEMBRANE PROTECTRICE ET SUPPORT	211
A.3 – CELLULE ELECTROCHIMIQUE ET ELECTRODE DE REFERENCE	212
A.4 – CONDITIONS EXPERIMENTALES ET ELECTROLYTE	213
A.5 - MATERIAUX D'ELECTRODE.....	213
A.5.1 – <i>La GDL-CdF</i>	213
A.5.2 – <i>Matériaux mis en forme par filtration sous vide</i>	213
A.5.3 – <i>Matériaux mis en forme par électrospinning</i>	214
ANNEXE B : FONCTIONNALISATION DES MATERIAUX CARBONES	215
B.1 – FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES PAR UN PRECURSEUR AZOTE	215
B.2 – FONCTIONNALISATION DES GDÉS DE MATERIAUX	215
B.2.1 – <i>Système pour la fonctionnalisation</i>	215
B.2.2 – <i>Fonctionnalisation par une molécule organique</i>	216
B.2.3 – <i>Fonctionnalisation par un matériau inorganique</i>	216
B.2.3.a - Voie sol-gel	216
B.2.3.b – Voie électrochimique	217
ANNEXE C : METHODES EXPERIMENTALES.....	217
C.1 – CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	217
C.1.1 – <i>Système d'analyse</i>	217
C.1.2 – <i>Méthodes électrochimiques</i>	217
C.1.3 – <i>Mesure des résistances électrolytiques</i>	218
C.1.3 – <i>Cyclage par combinaison LSV-CA</i>	218
C.2 – CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES MATERIAUX.	219
C.2.1 – <i>La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)</i>	219
C.2.2 – <i>La spectroscopie RAMAN</i>	219
C.3 – CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES MATERIAUX.	219
C.3.1 – <i>Imagerie MEB</i>	219
C.3.2 – <i>Angle de contact</i>	219
C.3.3 – <i>Mesure de viscosité des électrolytes</i>	219
C.3.4 – <i>Mesure 4 pointes de résistivité</i>	220
C.3.5 – <i>Isotherme d'adsorption / désorption et surface BET</i>	220
ANNEXE D : METHODES DE CALCUL	221
D.1 – CALCUL DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES ELECTRODES.....	221

Chapitre 6 – Annexes expérimentales

D.2 – CALCUL DU VOLUME POREUX DES ELECTRODES.	221
D.3 – DETERMINATION DES CAPACITES DE DECHARGE EN FILMS FINS DES DIFFERENTES GDES DE MATERIAUX 1D.	222
ANNEXE E : MESURE D'ANGLE DE CONTACT SUR LES GDES DE MWCNTS A L'AIDE DE ELECTROLYTES LICLO₄ / DMSO A DIFFERENTES CONCENTRATIONS.	225
ANNEXE F : DONNEES DES ANALYSES XPS ET SPECTROSCOPIE RAMAN DES GDES DE MATERIAUX BRUTES..	227
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	228

Annexe A : Le dispositif demi-pile et les matériaux d'électrode

A.1 – Fabrication et montage de l'électrode-air

L'électrode-air et son bouchon sont fabriqués en Poly(1-chloro-1,2,2-trifluoroéthylène), ou Kel-F®. Elle a été conçue afin de pouvoir entrer parfaitement dans la cellule, et être hermétique, c'est pourquoi l'électrode a été taillé sur le modèle du rodage de la cellule. Le gaz est inséré par le dessus de l'électrode-air, et passe par un canal en acier inoxydable qui débouche juste derrière le matériau d'électrode. La sortie de gaz quant à elle, s'effectue sur le côté de l'électrode-air. Le réseau de gaz externe est connecté à l'électrode, en entrée et en sortie, à l'aide de raccords d'étanchéité Swagelok® en acier inox (SS-400-1-4RS), vissés. L'étanchéité est assurée par le dépôt d'un film en téflon® sur le filetage des raccords, de manière à créer un joint entre le raccord et le Kel-F®. La reprise de contact électrique s'effectue à l'aide d'un fil en acier inox, relié à une vis préalablement percée, sur le côté de l'électrode. Afin d'éviter tout faux-contact entre le fil et le canal en inox, une gaine thermorétractable en cellulose a été ajoutée autour du canal par chauffage à l'aide d'un « heatgun ».

Pour le contrôle du flux de gaz, des débitmètres ont été placés à l'extérieur de la boîte à gants et pour chaque entrée de voie. Des robinets en Poly(éthylène) (PET) ont également été placés entre ces débitmètres et l'électrode-air sous la boîte à gants. Des bulleurs contenant de l'huile de silicone, achetée chez Sigma, ont également été placés en sortie afin de vérifier le débit. Les réseaux de gaz ont été effectués à l'aide de tubes flexibles en Poly(chlorure de Vinyl) (PVC pour « Poly(Vinyl Chloride))

A.2 – Membrane protectrice et support

Les membranes utilisées pour les tests de mouillabilité sont toutes des filtres membranaires poreux qui permettent de laisser traverser les gaz. Le choix des matériaux s'est porté sur le Polytétrafluoroéthylène (PTFE), le nitrate et l'acétate de cellulose, le Polycarbonate (PC) et l'alumine (Al_2O_3). Les 3 premières ont été achetées chez Sartorius et présentent une porosité de $0,45 \mu m$, alors que pour le polycarbonate, elle est de $0,4 \mu m$ (Millipore) et l'alumine $0,2 \mu m$ (Anodisc – Whatman). Les solvants utilisés pour ces tests sont le DMSO anhydre ($\geq 99,9 \%$) et le DME anhydre ($99,5 \%$), qui ont tous deux été achetés chez Sigma.

Le seul des résultats probant de ces tests de mouillabilité a été obtenu entre la membrane en PTFE et le DMSO. Une photographie de l'angle de contact obtenu entre une goutte de DMSO et le support en PTFE est présentée sur la figure 1, montrant bien l'imperméabilité de la membrane au DMSO.

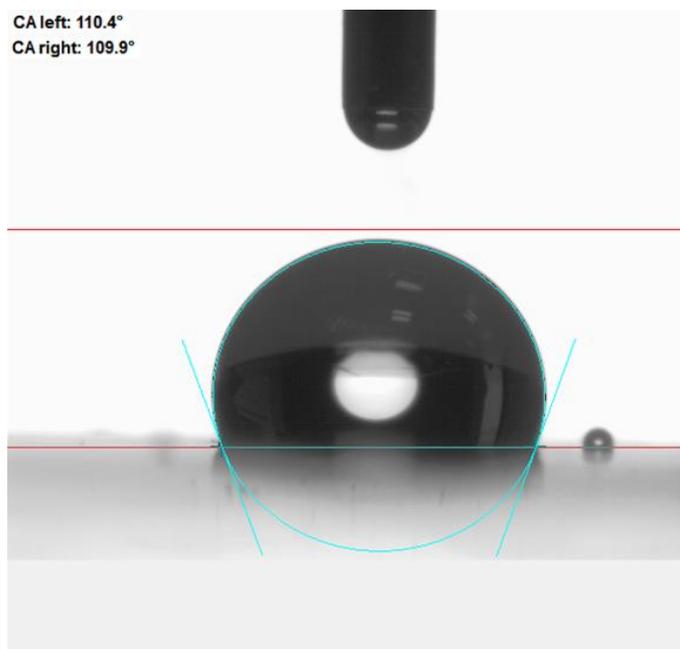


Figure 1 : Mesure d'angle de contact entre une goutte de 5 μL de DMSO anhydre et une membrane en PTFE d'une porosité de 0,45 μm .

Une fois les électrodes de matériaux mises en forme, elles sont placées dans l'électrode-air avec la membrane protectrice en PTFE en face arrière, mais celle-ci empêche la reprise de contact. Ainsi, une grille en configuration « pacman » prenant en sandwich la GDE est ajoutée, permettant également le maintien du matériau d'électrode. Celle-ci est composée en acier inox (Stainless steel gauze, 200 mesh woven, Alfa Aesar). Elle est découpée de façon circulaire et à la dimension du bouchon de l'électrode, afin d'être placée à l'intérieur. Le bouchon est alors visé à la base de l'électrode-air, créant ainsi le contact électrique entre la grille arrière et le fil en inox.

A.3 – Cellule électrochimique et électrode de référence

La cellule électrochimique pour la demi-pile a été conçue au laboratoire et fabriquée par le verrier du NIMBE. Elle est en borosilicate et le fritté séparant les deux compartiments est de porosité 3 (16 – 40 μm).

L'électrode de référence a également été fabriquée au laboratoire, dans un tube en borosilicate préalablement nettoyé à l'eau distillée puis à l'éthanol (FischerBrand). Un fritté de porosité 4 (10 – 16 μm) est placé au bout du tube et scellé à l'aide d'une gaine thermorétractable en téflon®, chauffée au « heatgun » (Ameteksi). Un fil en argent, nettoyé au papier de verre, est placé à l'intérieur de l'électrode de référence et est maintenu à travers un bouchon jupe en caoutchouc du diamètre du tube. La solution placée à l'intérieur de l'électrode de référence est composée du solvant d'étude (DMSO anhydre $\geq 99,9\%$, Sigma), du sel de fond à la concentration de l'électrolyte (LiClO_4 , 99,99 % battery grade, Sigma) et de 10 mM de AgNO_3 (Sigma).

A.4 – Conditions expérimentales et électrolyte

Les expériences électrochimiques avec la demi-pile ont toutes été effectuées sous boîte à gants (Jacomex) et sous atmosphère d'argon (Argon technique). Les gants de la BAG font une épaisseur de 6/10 mm et sont en Butyl Hautes propriétés (BHP) afin de résister aux solvants organiques.

Les flux de gaz insérés dans l'électrode-air proviennent de bouteilles de gaz de chez AirProduct, avec de l'argon technique (> 99,99 %) et de l'oxygène premier (> 99,99 %).

Enfin, les électrolytes utilisés pour les analyses électrochimiques en demi-pile ont été préparés à partir du DMSO anhydre ($\geq 99,9$ %) et du perchlorate de lithium (LiClO_4 , battery grade 99,99 %, $M_{\text{LiClO}_4} = 106,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans des fioles jaugées de 500 mL pour une concentration de 0,1 M ($m = 5,3 \text{ g}$), de 250 mL pour une concentration de 0,5 M ($m = 13,3 \text{ g}$) et de 100 mL pour une concentration de 1,0 M ($m = 10,6 \text{ g}$). Dosés au Karl-Fischer à l'aide d'une solution d'hydranal (Flüka), les concentrations en eau dans les électrolytes a été mesurées entre 75 et 150 ppm.

A.5 - Matériaux d'électrode

A.5.1 – La GDL-CdF

Les matériaux d'électrode ont dû être mis en forme en électrode à diffusion de gaz (GDE pour « Gas Diffusion Electrode ») avant d'être placés dans la demi-pile pour analyse. Sur les différents matériaux étudiés, seul la GDL-CdF est commerciale (GDL, Freudenberg H2315).

A.5.2 – Matériaux mis en forme par filtration sous vide

Les matériaux qui suivent ont été mis en forme par filtration sous vide. Les « petits » nanotubes de carbone ont été achetés chez Nanocyl SA (MWCNTs, NC 7000, > 90 % carbon basis, $D \times L 9,5 \text{ nm} \times 1,5 \mu\text{m}$). Les « gros » nanotubes de carbone (GMWCNTs, > 90% carbon basis, $D \times L 110-170 \text{ nm} \times 5 - 9 \mu\text{m}$) ainsi que les fibres de carbone (NanoFibers, graphitized, platelets (conical), > 98% carbon basis, $D \times L 100 \text{ nm} \times 20 - 200 \mu\text{m}$) proviennent eux de chez Sigma.

Afin de former des GDEs de ces matériaux 1D, ils ont été dispersés dans de l'éthanol absolue (VWR) par plusieurs étapes de dispersion/sonication d'une durée de 30 minutes chacune, répertoriées dans le tableau 1. Le bain à ultrason est alors porté à une température comprise entre 50 et 55 °C. La suspension de matériaux finale a pour concentration massique $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Etape	V _{initial}	V _{ajouté}	V _{final}	Sonication
1	0	10	10	Sonde US
2	10	20	30	Sonde US
3	30	70	100	Bain US
4	100	150	250	Bain US
5	250	750	1000	Bain US

Tableau 1 : Volume des ajouts d'éthanol absolue et des méthodes de sonication (US pour « ultrason ») pour chaque étape de dispersion des matériaux 1D carbonés.

Une fois que la dispersion est prête, un volume de celle-ci est placé dans un système de filtration sous vide assisté par une pompe, et placé sous hotte aspirante. Le support de filtration en Pyrex® (Millipore) contient une grille en acier inox sur laquelle est déposée la membrane en PTFE. Le diamètre sur lequel est déposé le matériau est de 10 cm².

Pour un chargement de 2 mg.cm⁻², un volume de 250 mL de la suspension de matériau 1D est filtré sur la membrane. Lorsque la filtration est terminée, la GDE est retirée du système de filtration après arrêt de la pompe, et immobilisée dans une boîte de pétris. Elles sont alors laissées à l'air pendant une nuit sous hotte aspirante, avant de les découper à l'emporte-pièce au diamètre voulu ($S = 1,54 \text{ cm}^2$). Pour les GDEs de MWCNTs autosupportées, la membrane en PTFE est décollée des nanotubes.

A.5.3 – Matériaux mis en forme par électrospinning.

Les fibres de carbone azotées et électrospinnées ont été fabriquées par le partenaire du projet ECCENTRIC (Manel Ben Osman et Christel Laberty-Robert du LCMCP à l'UPMC [Sorbonne Université]),¹ à partir d'une suspension de polyacrylonitrile (PAN, $M = 150\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) à 10 % wt dans le diméthylformamide (DMF), tous deux pourvus chez Sigma. L'électrospinning a été effectué dans une boîte scellée, sous flux d'air, et à humidité relative contrôlée ($RH < 20 \%$). Une tension de 15 – 18 kV a été appliquée entre le support métallique et l'aiguille de la seringue d'injection, dont la distance entre les deux est fixée à 13 cm. Le débit de la suspension PAN/DMF est fixée à 0,03 mL.min⁻¹.

Après dépôt des fibres de polymère électrospinnées, celles-ci subissent plusieurs traitements thermiques afin d'obtenir le matériau final. Elles sont d'abord séchées dans un four à une température de 70 °C sous l'air, afin d'évaporer le DMF résiduel. Ensuite, une étape de stabilisation des fibres est nécessaire afin d'éviter leur dégradation à haute température sous atmosphère inerte. Lors de cette étape, elles sont toujours placées sous air mais à une température de 280 °C. La dernière étape de cuisson est effectuée à haute température, ce qui permet d'obtenir le matériau carboné final avec un important taux de graphitisation. Cette étape de carbonisation est effectuée sous argon à 950 °C, obtenant ainsi un carbone activé.

Annexe B : Fonctionnalisation des matériaux carbonés

B.1 – Fonctionnalisation des nanotubes par un précurseur azoté

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est effectuée en 2 étapes : une étape d'imprégnation et une étape de cuisson.² D'abord, 2 g de benzotriazole (BTA) sont introduits dans un ballon et dissout dans 40 mL d'éthanol absolu. Les nanotubes de carbone commerciaux (MWCNTs ou GMWCNTs) sont ensuite ajoutés dans des proportions massiques 1 : 2 par rapport au BTA, c'est-à-dire 1 g de nanotubes, et dispersés dans la solution existante à laquelle est ajoutée 10 mL d'éthanol absolu. La dispersion est alors placée sous agitation pendant 5 heures. Le mélange est ensuite séché à l'aide d'un évaporateur rotatif afin de retirer le solvant. Il est alors obtenu une poudre très granuleuse composée d'agglomérats. Puis, cette poudre est placée aux ball-milling (1/3 CNTs, 1/3 billes, 1/3 vide) pendant 15 minutes afin d'en obtenir une poudre fine. La dernière étape est l'étape de cuisson, qui est effectuée dans un four tubulaire sous flux d'argon avec une rampe de température de 30 °C.min⁻¹. L'échantillon est déposé dans un creuset en quartz et la cuisson est effectuée à 700 °C pendant 2 heures. Une perte de masse de l'ordre de 60 % est alors observée, dû à la sublimation et la dégradation du BTA.

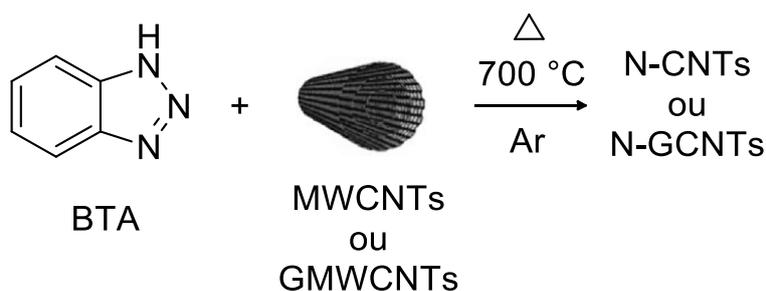


Figure 2 : Structure chimique du benzotriazole (BTA) et schéma de la fonctionnalisation des nanotubes par le précurseur azoté.

B.2 – Fonctionnalisation des GDEs de matériaux

B.2.1 – Système pour la fonctionnalisation

Les systèmes de fonctionnalisation des GDEs de matériaux ont été fabriqués au sein du laboratoire avec pour matière première le Kel-F®. Les cellules sont faites en deux compartiments, une base et un récipient, qui sont vissés l'une sur l'autre à l'aide de vis en acier inox. L'étanchéité entre les deux compartiments des cellules est assurée par un joint en Viton® qui est inséré dans une gouttière, dont l'empreinte a été faite lors de la fabrication.

Pour la reprise de contact de la cellule une face, celle-ci est assurée par une lame d'or. Elle a été fabriquée à l'aide de lame de microscope en verre (VWR) sur laquelle est déposée une couche d'accroche de 3 nm de titane, puis une couche d'or de 20 nm d'épaisseur, effectuées par évaporation thermique (Balzers). Pour la cellule deux faces, la reprise de contact est assurée par une grille en acier

inox (Stainless steel gauze, 80 mesh woven, Alfa Aesar), dont le centre a été découpé à l'emporte-pièce, afin de ne laisser que la GDE en contact avec l'électrolyte.

Deux électrodes de référence ont été utilisées dans ces systèmes de fonctionnalisation : une en milieu organique et une en milieu aqueux. Celle en milieu organique n'est pas très différente de celle utilisée dans la demi-pile, avec le couple Ag/Ag^+ , représenté par un fil d'argent et AgNO_3 10 mM dans l'électrolyte d'étude, qui est ici le tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBu_4NPF_6 , Sigma) 0,1 M dans l'acétonitrile (CH_3CN , VWR). En revanche, le couple redox de l'électrode en milieu aqueux est Ag/AgCl et nécessite une préparation particulière du fil d'argent. Celui-ci est d'abord poli au papier de verre, avant d'être introduit dans une cellule électrochimique dans H_2SO_4 0,5 M (Fischer Scientific). Le fil d'argent est alors utilisé comme électrode de travail dans un montage à trois électrodes, et est cyclé 10 fois par VC entre 1,0 V et $-0,2$ V vs Ag/AgCl , à une vitesse de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette électrode est ensuite plongée dans une solution aqueuse contenant 0,5 M de FeCl_3 (Sigma) afin de former une couche de AgCl en surface du fil d'argent. Ce fil contenant le couple Ag/AgCl est placé dans le contenant de l'électrode de référence (tube en borosilicate + fritté) auquel est ajoutée une solution aqueuse de KCl saturée (poudre de KCl, VWR).

B.2.2 – Fonctionnalisation par une molécule organique

Les fonctionnalisations des électrodes de carbone par les différentes molécules organiques ont été réalisées dans TBu_4NPF_6 0,1 M / CH_3CN . Celles-ci ont été effectuées par voltamétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel (VC), avec une vitesse de balayage allant de 50 à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les molécules tels que le tris-bypyridine fer (II) diazonium (TBPF_{Fe}), le vinylferrocène ou le 1,1-dicyano-vinylferrocène ont été synthétisés au laboratoire.

B.2.3 – Fonctionnalisation par un matériau inorganique

Deux voies de fonctionnalisation de substrats conducteurs par le NiO ont été effectuées en milieu aqueux. L'eau utilisée pour préparer les solutions de précurseur nickelé est de l'eau distillée provenant d'une station Merck Millipore Milli-Q, d'une résistivité de $18 \text{ M}\Omega$.

B.2.3.a - Voie sol-gel

Pour la fonctionnalisation par voie sol-gel, une suspension du précurseur nickelé a été réalisée à partir de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) et du pluronic F-127 (Sigma) dans un mélange eau/éthanol.³ D'abord, 1 g de pluronic F-127 est dispersé dans un mélange eau/éthanol, contenant respectivement 2,19 g et 4,85 g. Cette suspension est alors placée dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Ensuite, 1,83 g de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à la suspension de pluronic. Celle-ci est homogénéisée, et est laissée vieillir dans son contenant pendant une nuit avant utilisation. Pour le dépôt du sol-gel sur FTO, il est effectué par la méthode du « Doctor Blade ». Quelques gouttes sont déposées sur le substrat et étalées d'un coup à l'aide d'une pipette pasteur. Deux morceaux de scotch placés sur le substrat servent alors de

guide, et l'épaisseur du dépôt dépend de celle du morceau de scotch. L'échantillon est ensuite placé au four à 450 °C pendant 30 minutes, puis refroidit lentement à température ambiante.

B.2.3.b – Voie électrochimique

Pour la fonctionnalisation par voie électrochimique, une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fischer Scientific) a été préparée afin de déposer des hydroxydes de nickel sur les GDEs de MWCNTs. Cette solution sert de précurseur nickelé mais également d'électrolyte support. Sa concentration est donc comprise entre 0,1 M et 0,75 M. Les dépôts sont alors effectués par chronoampérométrie à -1 V vs Ag/AgCl, et la quantité déposée dépend du temps d'application du potentiel. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, puis placés au four, sous air à 350 °C pendant 1 heure.

Annexe C : Méthodes expérimentales

C.1 – Caractérisations électrochimiques

C.1.1 – Système d'analyse

La réalisation des expériences assistées par électrochimie a été faite à l'aide d'un potentiostat multi-voie de chez Bio-logic (VSP-300), équipé de trois voies. Sur les 3 voies du potentiostat, une d'entre elle permet de faire des modélisations par impédance électrochimique (EIS pour « Electrochemical Impedance Spectroscopy »). Le logiciel utilisé pour effectuer les expériences est EC-lab 11.30.

C.1.2 – Méthodes électrochimiques

A l'aide de ce potentiostat, différentes expériences électrochimiques ont pu être réalisées afin de caractériser les matériaux d'électrode, effectuer les électrogreffages de molécules organiques ou les dépôts de matériau inorganiques, mais aussi caractériser les propriétés de conduction ioniques des électrolytes. Les techniques utilisées sont : le balayage de potentiel pour les caractérisations de matériaux et les électrogreffages (voltamétrie cyclique (VC), balayage linéaire de potentiel (LSV pour « linear scan voltammetry »)), l'application d'un potentiel constant (chronoampérométrie CA) ou d'un courant constant (chronopotentiométrie CP) pour les décharges et les charges dans la demi-pile ainsi que les dépôts des hydroxydes de nickel, et l'impédance électrochimique pour mesurer les résistances électrolytiques (ZIR).

Des combinaisons de ces différentes techniques ont également permis d'effectuer les séquences de cyclage des matériaux dans la demi-pile, comme la combinaison CC-CC/CV (ou CP-CP/CA), ou encore une seconde méthode de cyclage qui a été utilisée dans le chapitre 4 pour la caractérisation des matériaux carbonés en présence de NiO (combinaison LSV-CA).

C.1.3 – Mesure des résistances électrolytiques

Afin de mesurer les résistances électrolytiques dans le système demi-pile (ZIR), des mesures simples d'impédance électrochimique ont été réalisées à potentiel constant (PEIS method pour « Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy»). Un potentiel de 0 V vs le potentiel de circuit ouvert (OCV pour « Open Circuit Voltage») a été appliqué avec une perturbation du signal de $\Delta E = 20$ mV, à une fréquence $\nu = 10$ kHz). Ainsi, l'impédance du système se décomposant en partie réelle (Z') et imaginaire (Z'') et étant à haute fréquence, la partie réelle de l'impédance Z peut être considérée comme la résistance électrolytique du système, exprimée en ohm (Ω).

C.1.3 – Cyclage par combinaison LSV-CA

Le terme de LSV-CA signifie donc qu'une voltamétrie à balayage linéaire de potentiel (LSV) est utilisée pour la descente puis la remontée en potentiel, tandis qu'une chronoampérométrie (CA) est effectuée à la borne de potentiel de la décharge ainsi qu'à la borne de la charge. Cette LSV contribue donc à la décharge mais aussi à la charge, au même titre que la CA.

Ce deuxième protocole de cyclage a été développé au laboratoire dans le but de caractériser rapidement les propriétés de cyclage des électrodes en effectuant des décharges et des charges à potentiel constant, tout en observant sur une voltamogramme courant/potentiel l'évolution des signaux de réduction et d'oxydation du système, sans trop en changer l'état de vieillissement. La décharge du système est effectuée partiellement, ce qui permet de limiter les impacts de la saturation du matériau d'électrode par le produit de décharge isolant ainsi que l'impact des réactions indésirables sur celui-ci. Pour cela, elle est réalisée par l'application d'une tension sur une courte durée, ou dans notre cas une différence de potentiel entre la WE et la Réf.

Les potentiels sont fixés dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, à 2,44 V en décharge et 3,89 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$ en charge afin de maximiser les densités de courant pouvant être utilisées. La vitesse de balayage de la LSV a quant à elle été fixée à $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le but de pouvoir apporter une transition douce au système entre la charge et la décharge, mais surtout de pouvoir observer précisément sur un voltamogramme des phénomènes électrochimiques lents, comme l'oxydation du peroxyde de lithium. Les propriétés de cyclage sont alors étudiées à l'aide de l'évaluation du rendement coulombique de charge-décharge, comme pour le cyclage par combinaison CC-CC/CV.

Chaque cycle effectué débute donc par une descente en potentiel en LSV puis une CA en réduction à 2,44 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$, suivie d'une remontée en potentiel en LSV et d'une CA en oxydation à 3,89 V vs $E^\circ_{\text{Li/Li}^+}$. Le cycle est clos par une dernière LSV permettant de revenir à un courant nul. Le temps de la CA en oxydation est doublé par rapport à la réduction (2 heures contre 1 heure), afin de récupérer un maximum de peroxyde de lithium formé lors de la décharge, et de pouvoir observer un éventuel changement de régime.

C.2 – Caractérisations chimiques des matériaux.

Les caractérisations chimiques des matériaux 1D carbonés d'électrode ont été réalisées grâce à la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour « X-ray Photoelectron Spectrometry ») et la spectroscopie RAMAN.

C.2.1 – La spectrométrie de photoélectrons X (XPS).

Les analyses des échantillons par la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées par Dr Leroy Jocelyne (NIMBE/LICSEN) sur l'appareil Kratos Analytical Axis Ultra DLD. La source de rayons X utilisée pour les analyses est une source monochromatique haute résolution Al-K α (1486,7 eV). Les spectres généraux ont été réalisés à l'aide d'un analyseur hémisphérique travaillant à une énergie de 160 eV, tandis qu'elle est de 40 eV pour les spectres HR. Pour les GDEs de matériaux déchargées, c'est-à-dire contenant du Li₂O₂, un système de compensation de charge a été utilisé. Les spectres XPS ont été calibrés à partir de la bande C_{1s} du carbone conducteur, et placée à 284 eV. Pour le traitement des données et la déconvolution des spectres hautes résolutions (HR), le logiciel CasaXPS a été utilisé.

C.2.2 – La spectroscopie RAMAN.

Les analyses par spectroscopie RAMAN ont été réalisées par Dr Campidelli Stéphane (NIMBE/LICSNE) sur l'appareil LabRAM ARAMIS de Horiba Jobin-Yvon. La source utilisée pour ces analyses est un laser dont la longueur d'onde est de 532 nm, émettant dans le vert.

C.3 – Caractérisations physiques des matériaux.

C.3.1 – Imagerie MEB.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant d'effectuer des images des structures de matériaux nanométriques. Elle a été utilisée afin d'obtenir des clichés des différents matériaux d'électrode, avant et après analyse électrochimique. Ces images ont été réalisées à l'aide d'un MEB Hitachi S-4500.

C.3.2 – Angle de contact.

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire à l'aide de de l'appareil OCA 15EC, fonctionnant sur le logiciel SCA 20 pour les mesures d'angle de contact. Le modèle de la seringue utilisé pour les injections est de la marque Hamilton (1750 TLL).

C.3.3 – Mesure de viscosité des électrolytes.

La viscosité d'un liquide résulte de sa capacité à s'écouler. C'est l'une des trois grandeurs avec l'élasticité et la plasticité, qui permettent de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau (rhéologie). Les viscosités des électrolytes à différentes concentrations en sel de lithium ont été mesurés par cisaillement à l'aide d'un rhéomètre de chez Anton Paar (Modular Compact Rheometer MCR 302).

Les mesures ont été réalisées avec un cône de 49,977 mm de diamètre et un angle de 0,998 ° (modèle CP50-1, Anton Paar).

C.3.4 – Mesure 4 pointes de résistivité.

Les mesures de résistivité par la méthode 4 pointes permet de déterminer la résistance électrique R_{\square} d'un matériau. Celle-ci est relié au ratio tension V / courant I par un coefficient K qui est dépendant de la configuration des pointes.

$$\frac{V}{I} = K \cdot R \quad \text{avec } R = \frac{\rho_m}{\Phi}$$

Pour ces mesures, les 4 pointes sont alignées et équidistantes. Dans cette configuration, K est alors tabulé. Les 2 pointes externes sont reliées à un générateur de courant et les deux pointes internes à un voltmètre mesurant la variation de tension induite par le courant appliqué.

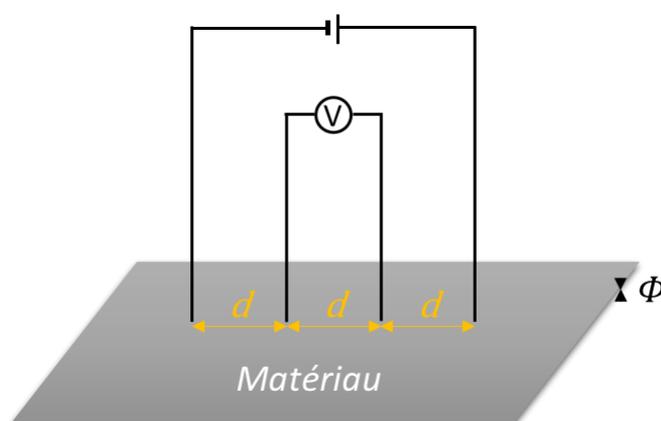


Figure 3 : Schéma du montage 4 pointe.

Les mesures effectuées avec l'appareil JANDEL model RM3000 donnent directement le R_{\square} . Sachant que les épaisseurs des électrodes étudiées Φ sont bien supérieures à la distance inter-électrode d ($\frac{\Phi}{d} < 0,25$), l'application d'un facteur correctif sur K n'est donc pas nécessaire ($d = 1,59$ mm et $\Phi \sim 100$ μm).

C.3.5 – Isotherme d'adsorption / désorption et surface BET.

La surface spécifique de matériaux, ou surface BET (pour « Brunauer, Emmett et Teller ») peut être mesurée expérimentalement à l'aide d'un isotherme d'adsorption/désorption d'un composé gazeux sur le matériau à étudier. Ainsi, les isothermes et les mesures de surface spécifique des matériaux ont été effectuées à l'aide d'un appareil de chez QuantaChrome (NovaTouch LX²).

Annexe D : Méthodes de calcul.

D.1 – Calcul de la surface spécifique des électrodes.

Avec notre appareil, les surfaces spécifiques des GDEs de matériaux, $S_{spé}$, peuvent être mesurées de manière précise si la surface du matériau étudiée est comprise entre 5 et 20 m². Or, pour la GDL-CdF, celle-ci ne présente pas une surface suffisante afin de faire un isotherme d'adsorption/désorption avec de l'azote. Il aurait été possible par contre d'effectuer de la porosité au mercure. Mais, il est aussi possible de tenter de la calculer. Etant donné que les matériaux d'électrode sont mis en forme sans liant (PTFE, PVdF, ...), leur géométrie peut être assimilé à un cylindre de rayon r et de longueur L . Ainsi, à partir de la surface d'une fibre S_f , le volume d'une fibre V_f , ainsi que la masse volumique de la fibre (ici du carbone) ρ_{carbon} , l'équation suivante est obtenue, ne dépendant plus de la longueur des fibres, qui sont pour la plupart des matériaux inconnus :

$$S_{BET} = \frac{S_f}{V_f \cdot \rho_{carbon}} = \frac{2\pi Lr}{\pi Lr^2 \rho_{carbon}} = \frac{2}{r \rho_{carbon}}$$

Une plage de valeurs a été prise pour la densité des matériaux carbonés, et elles sont reportées dans le tableau 2.

Matériaux	r (nm)	ρ_{carbon} (g.cm ⁻³)	$S_{spé}$ calculée		Fournisseur	S_{BET} mesurée
GDL-CdF	5000	1,8 - 2,0	0,2	0,22		
NanoFibers	50	1,9	21,1			20
N-Carbon Fibers	115 - 145	1,7 - 1,9	8,1	9		
GMWCNT	55 - 85	1,7 - 2,1	11,2	21,4		13,3
MWCNT	4,75	1,7 - 2	210,5	247,7	250 - 300	252

Tableau 2 : Comparaison des surfaces spécifiques calculée $S_{spé}$ et mesurée S_{BET} des différentes GDEs de matériaux carbonées 1D.

Ainsi, d'après le tableau 2, une corrélation entre la surface spécifique calculée $S_{spé}$ et mesurée S_{BET} est relevée pour les 3 matériaux (NanoFibers, GMWCNTs et MWCNTs), ce qui permet de valider ce calcul.

D.2 – Calcul du volume poreux des électrodes.

De la même manière que précédemment, il est également possible de calculer le pourcentage en volume mort, ou volume poreux dans les GDEs de matériau (P_{sity}). Pour cela, une mesure l'épaisseur de la GDE Φ après dépôt est nécessaire afin d'en calculer le volume V_{GDE} (modèle d'un cylindre) et de faire le ratio du volume occupé par les matériaux 1D V_{1D} sur le volume de la GDE. Le volume des matériaux 1D peut être déterminer grâce à la masse des matériaux carbonés déposés m_c ou en connaissant son chargement Lo , qu'il est possible d'exprimer par l'équation :

$$Lo = \frac{m_c}{S_{GDE}}$$

$$P_{sity} = 1 - \frac{V_{1D}}{V_{GDE}} = 1 - \frac{m_c}{\rho_{carbon} \cdot S_{GDE} \cdot \Phi} = 1 - \frac{Lo}{\rho_{carbon} \cdot \Phi}$$

Le résultat de ce calcul de volume poreux pour les différentes GDEs de matériaux est présenté dans le tableau 3.

Matériaux	Chargement Lo (mg.cm ⁻²)	ρ_{carbon} (g.cm ⁻³)		Epaisseur de la GDE Φ (μm)	Volume poreux P _{sity} (%)	
GDL-CdF	10	1,8	2	200	72,2	75,0
NanoFibers	2	1,9		120	91,2	
N-CarbonFibers	2	1,7	1,9	150	92,2	93,0
GMWCNT	2	1,7	2,1	80 (N-60)	85,3 (N-80,4)	88,1 (N-84,1)
MWCNT	2	1,7	2	80 (N-60)	85,3 (N-80,4)	87,5 (N-83,3)

Tableau 3 : Calcul des volume poreux (porosité) des différentes GDEs de matériaux 1D.

D.3 – Détermination des capacités de décharge en films fins des différentes GDEs de matériaux 1D.

L'une des structures des dépôts de peroxyde de lithium dans les électrodes des systèmes Li-air se présente sous forme de films fins. Celui-ci peut être représenté par l'ajout d'une couronne autour de cylindre que sont les matériaux 1D. Ainsi, il est possible de modéliser ces dépôts afin de déterminer les capacités de décharge maximales en films fins des différentes électrodes de matériaux 1D qui sont étudiées. Dans un premier temps, la quantité de charge insérée lors de la décharge correspond à :

$$Q(A.s) = -nF\xi \quad \text{ou} \quad Q(mA.h) = \frac{-nF\xi}{3,6}$$

Avec Q la capacité maximale (en A.s ou C), n le nombre d'électrons échangé par molécule de dioxygène, F la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) et ξ la quantité de molécules déposée (en mol).

Avant de développer ce calcul, plusieurs prérequis sont nécessaires. Tout d'abord, les matériaux d'électrodes positives (cathode en décharge) peuvent être assimilés à des cylindres de rayon r , de longueur L et de volume V_f .

$$V_f = \pi Lr^2$$

Ensuite, lors de la décharge, un dépôt est effectué de façon homogène et en films fins autour des matériaux 1D, avec un seul et unique produit de décharge, le peroxyde de lithium (Li₂O₂) de masse

molaire $M_{Li_2O_2} = 45,881 \text{ g.mol}^{-1}$. Ce produit de décharge est obtenu lorsque que l'on réduit le dioxygène avec $n = 2 e^-$ et son cristal a une densité théorique $\rho_{Li_2O_2} = 2,31 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$. Lorsque la décharge sera terminée, le rayon de la fibre aura augmenté d'une épaisseur e et son volume sera alors $V_{f+Li_2O_2}$. Le volume $V_{Li_2O_2}$ que va occuper cette couronne inorganique autour d'une unique fibre de carbone pourra alors être calculé. Cependant, la contribution des bords sera négligée car $L \gg e$ et r . Les surfaces qu'occupent les bords seront alors négligeables par rapport à la surface courbée d'une fibre.

$$S_f = 2\pi Lr + 2\pi r^2 = 2\pi r(L + r) \quad \text{avec } L \gg r$$

$$\text{donc } S_f = 2\pi Lr \quad \text{et} \quad S_{f+Li_2O_2} = 2\pi L(r + e)$$

Il est alors obtenu :

$$V_{Li_2O_2} = V_{f+Li_2O_2} - V_f$$

$$\text{avec } V_{f+Li_2O_2} = \pi L(r + e)^2 \quad \text{et} \quad V_f = \pi Lr^2$$

$$V_{Li_2O_2} = \pi L([r + e]^2 - r^2) = \pi L(2re + e^2) = 2\pi Le(r + \frac{e}{2})$$

Il est à noter que le Li_2O_2 est un isolant électrique et donc que l'épaisseur e des films fins déposés ne pourra pas dépasser la distance de la barrière tunnel (aux alentours de 6 nm). Pour la quantité de molécules de Li_2O_2 déposées sur une fibre de carbone pendant la décharge, l'équation se note :

$$\xi = \frac{V_{Li_2O_2} \cdot \rho_{Li_2O_2}}{M_{Li_2O_2}}$$

Il est alors obtenu pour la quantité de charge totale :

$$Q(\text{mA.h}) = \frac{-nF}{3,6} \cdot \frac{V_{Li_2O_2} \cdot \rho_{Li_2O_2}}{M_{Li_2O_2}}$$

Dans la littérature, les capacités de décharge sont exprimées en mA.h.g^{-1} (Q^g). Une autre grandeur massique mesurable doit donc être introduite, telle que la surface spécifique, noté $S_{spé}$ (exprimé en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Ce paramètre peut être mesuré en faisant un isotherme d'adsorption/désorption du matériau en question, mais il est également possible de la calculer (cf **Annexe D.1**). Dans le cas où la surface des objets étudiés serait considérée comme plane, le volume massique V_{plane}^g peut être obtenu en faisant le produit de $S_{spé}$ par l'épaisseur de matériau déposée e .

$$V_{plane}^g = S_{spé} \cdot e$$

L'équation devient alors :

$$Q^g = \frac{-nF}{3,6} \cdot \frac{V_{plane}^g \cdot \rho_{Li_2O_2}}{M_{Li_2O_2}}$$

Or dans le cas présent, la surface ne peut pas être considérée comme plane, car pour certaines de nos électrodes, le rayon de courbure des matériaux 1D la composant est trop important (r du même ordre de grandeur que e). Il est alors nécessaire de corriger ce volume massique V_{plane}^g par un facteur de forme, que l'on notera G (Tableau 4). Le ratio $\frac{V_{Li_2O_2}^g}{V_{plane}^g} = G$ intervient donc dans l'équation, afin d'obtenir le volume massique réel $V_{Li_2O_2}^g$.

$$G = \frac{V_{Li_2O_2}^g}{V_{plane}^g} = \frac{V_{Li_2O_2}^g}{S_f \cdot e} = \frac{2\pi L e (r + \frac{e}{2})}{2\pi L r e} = \frac{(r + \frac{e}{2})}{r} \quad \text{et} \quad V_{Li_2O_2}^g = V_{plane}^g \cdot G$$

Matériaux	r (nm)	e = 6 nm	e = 8 nm
GDL-CdF	5000	1,0006	1,0008
NanoFibers	50	1,0600	1,0800
N-CarbonFibers	130	1,0231	1,0308
GMWCNT	70	1,0429	1,0571
MWCNT	4,75	1,6316	1,8421

Tableau 4 : Facteur de forme G des différents matériaux 1D composant les GDEs.

Finalement, l'équation obtenue est indépendante de la longueur des fibres :

$$Q^g = \frac{-nF}{3,6} \cdot \frac{V_{Li_2O_2}^g \cdot \rho_{Li_2O_2}}{M_{Li_2O_2}} = \frac{-nF S_{BET} \rho_{Li_2O_2} e (r + \frac{e}{2})}{3,6 \cdot M_{Li_2O_2} r}$$

A partir de cette équation, les capacités de décharge en films fins ont été calculées pour les différentes GDEs de matériaux 1D, et sont répertoriées dans le tableau 5.

Matériaux	r (nm)	$S_{spé}$ calculée		e = 6 nm		e = 8 nm	
GDL-CdF	5000	0,2	0,22	3,2	3,6	4,3	4,8
NanoFibers	50	21,1		362,2		492,0	
N-Carbon Fibers	115 145	8,1	9	133,9	149,5	179,7	201,1
GMWCNT	55 85	11,2	21,4	187,8	365,4	253,2	495,6
MWCNT	4,75	210,5	247,7	5561,3	6544,1	8371,9	9851,4

Tableau 5 : Capacités de décharge en films fins calculées pour les différentes GDEs de matériaux 1D.

Annexe E : Mesure d'angle de contact sur les GDEs de MWCNTs à l'aide de électrolytes LiClO_4 / DMSO à différentes concentrations.

Des mesures d'angles de contact entre les GDEs de MWCNTs et les électrolytes à différentes concentrations en sel de lithium ont été effectuées. Un suivi temporel de ces mesures a été réalisé afin de suivre l'étalement et la pénétration des électrolytes dans les GDEs.

Avec LiClO_4 0,1 M / DMSO.

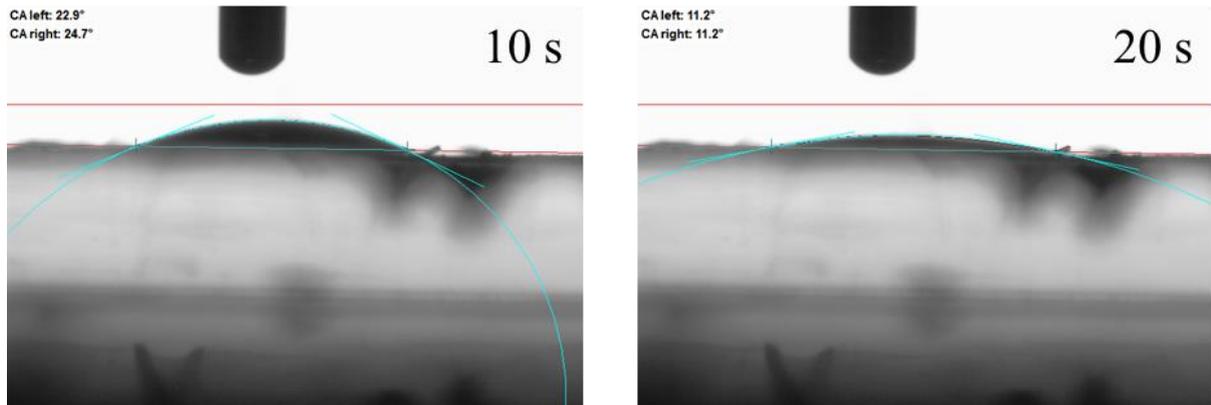


Figure 4 : Mesures d'angle de contact entre une GDE de MWCNTs et l'électrolyte LiClO_4 0,1 M / DMSO : a) Après 10 secondes ; b) Après 20 secondes.

Avec LiClO_4 0,5 M / DMSO.

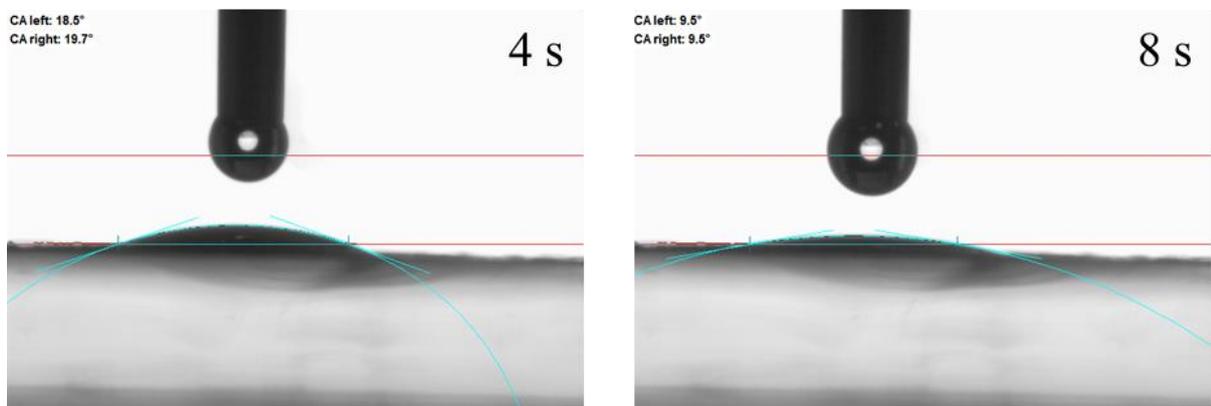


Figure 5 : Mesures d'angle de contact entre une GDE de MWCNTs et l'électrolyte LiClO_4 0,5 M / DMSO : a) Après 4 secondes ; b) Après 8 secondes.

Avec LiClO_4 1,0 M / DMSO.

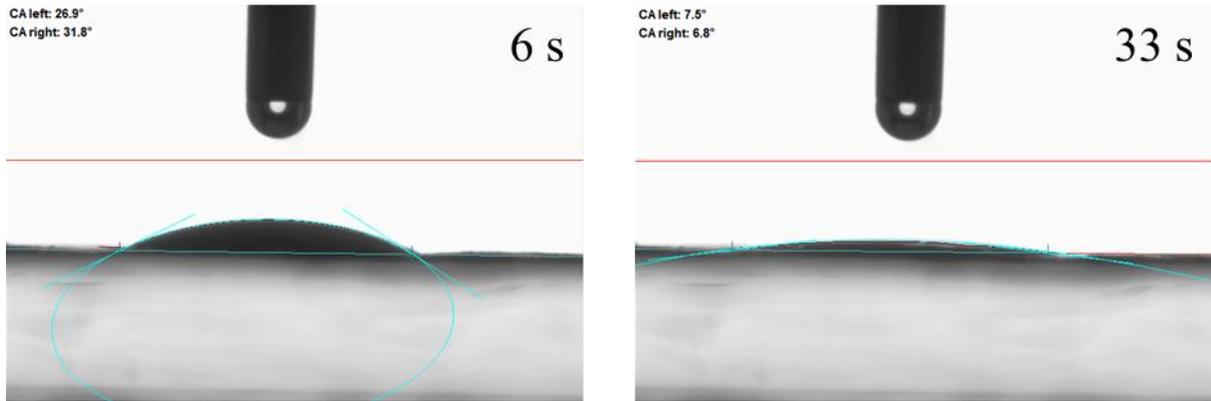


Figure 6 : Mesures d'angle de contact entre une GDE de MWCNTs et l'électrolyte LiClO_4 1,0 M / DMSO : a) Après 6 secondes ; b) Après 33 secondes.

Avec LiClO_4 2,0 M / DMSO.

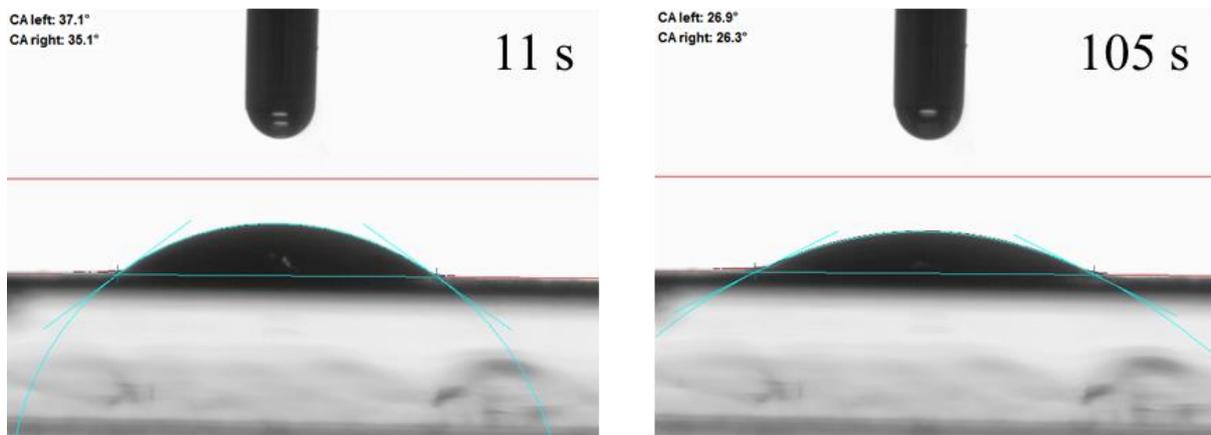


Figure 7 : Mesures d'angle de contact entre une GDE de MWCNTs et l'électrolyte LiClO_4 0,5 M / DMSO : a) Après 11 secondes ; b) Après 105 secondes.

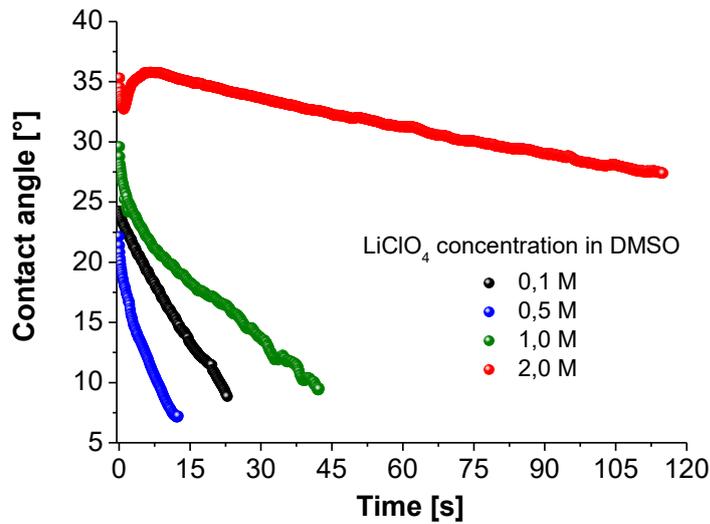


Figure 8 : Suivi temporel des angles de contact entre une GDE de MWCNTs et les électrolytes à différentes concentrations en sel de lithium.

Annexe F : Données des analyses XPS et spectroscopie RAMAN des GDEs de matériaux brutes.

A partir des spectres XPS généraux des GDEs de matériaux, les différents éléments chimiques les composant ont été quantifiés. Ces résultats sont présentés dans le tableau 6. De plus, les intensités des bandes D et G obtenues à partir des spectres RAMAN ont permis de calculer le ratio d'intensité entre les bandes de défauts et les bandes de graphitisation des différents matériaux.

Matériaux		GDL-Cdf	Nano-Fibers	N-Carbon Fibers	GMWCNTs	N-GCNTs	MWCNTs	N-CNTs
XPS	C _{1s}	95,22	99,21	87,4	98,61	87,98	99,51	95,55
	O _{1s}	3	0,75	2,95	1,27	9,62	0,34	1,46
	N _{1s}	1	/	9,2	/	2,4	/	2,77
	Zn _{2p}	/	0,04	/	/	/	/	/
	Si _{2p}	0,78	/	0,45	/	/	/	/
	Al _{2p}	/	/	/	/	/	0,15	0,22
	Na _{1s}	/	/	/	0,12	/	/	/
RAMAN	I _D /I _G	0,744	/	0,846	0,125	0,252	1,341	0,942

Tableau 6 : Compositions chimiques des différents matériaux d'électrode obtenues à partir des spectres XPS généraux, et ratios des intensités des bandes de défauts / bandes de graphitisation obtenues par spectroscopie RAMAN.

Références bibliographiques

1. Ben Osman, M. *et al.* Electrospun carbon fibers as air cathodes for aprotic Li–O₂ battery: Towards cathode design for enhanced capacity. *Electrochim. Acta* **354**, (2020).
2. Morozan, A. *et al.* Metal-free nitrogen-containing carbon nanotubes prepared from triazole and tetrazole derivatives show high electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction in alkaline media. *ChemSusChem* **5**, 647–651 (2012).
3. Brisse, R. *et al.* Inkjet printing NiO-based p-Type dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 2369–2377 (2017).

Titre : Relation entre la structure et les performances d'électrodes positives composées de matériaux carbonés 1D pour les batteries lithium-air non-aqueuses

Mots clés : Batteries Li-air, électrode positive, demi-pile, structure, électrolyte non-aqueux, matériaux carbonés

Résumé : Pour l'industrie automobile, le développement de batteries à haute densité d'énergie est un des enjeux majeurs afin d'étendre les performances des voitures électriques. Dans cet objectif, les batteries Li-air sont considérées comme le candidat le plus prometteur afin de stocker de grandes quantités d'énergie, et ainsi remplacer les batteries Li-ion dans les véhicules électriques. Cependant, ces batteries souffrent de graves problèmes de cyclabilité. Et la complexité des processus couplés se déroulant aux deux électrodes mène à l'incompréhension de ces phénomènes lors de l'analyse en pile complète.

Ce travail de thèse propose d'employer des méthodes électrochimiques basées sur l'utilisation d'un système en demi-pile pour se concentrer sur les processus se déroulant à l'électrode positive. L'objectif est de pouvoir individualiser les contributions et ainsi comprendre l'importance de la structure des électrodes où les réactions avec le dioxygène prennent place, afin d'améliorer leurs performances. Pour ces raisons, plusieurs structures d'électrode ont été utilisées afin d'enquêter sur leur influence sur les performances du système. Pour cela, divers matériaux carbonés de type 1D (fibres et nanotubes) de différentes tailles ont été choisis comme électrode positive modèle.

Dans un premier temps, les matériaux de type 1D ont été

synthétisés et mis en forme afin d'obtenir des électrodes à diffusion de gaz (GDE) en 3D. Puis ces électrodes ont été caractérisées pour leur propriétés structurales (imagerie MEB, isotherme d'adsorption/désorption), chimiques (XPS, spectroscopie RAMAN) et électriques (résistivité).

Ensuite, les caractérisations électrochimiques et les analyses par imagerie MEB en post-décharge et post-cyclage ont été couplées. Mis au regard des précédents résultats analytiques, il a été montré une influence de la structure des électrodes sur la localisation et la morphologie des dépôts générés lors de la décharge. De plus, l'influence de la morphologie des produits de décharge sur la capacité à recharger le système a été mise en lumière. En revanche, des problèmes de cyclage sont apparus à cause de la déposition d'une quantité trop importante de produits de décharge indésirables sur les interfaces, ce qui provoque le bouchage de la porosité. Enfin, afin d'améliorer la durée de vie des électrodes, différentes stratégies ont été employées pour fonctionnaliser une électrode de nanotubes de carbone à l'aide d'un polymère redox ou d'un semiconducteur organique. Et un matériau comme le NiO a montré qu'il peut permettre d'améliorer la cyclabilité du système en termes de potentiel de charge-décharge et de durée de vie.

Title : Relationship between structure and performances of positive electrode based on 1D carbon materials for non-aqueous lithium-air batteries

Keywords : Li-air batteries, positive electrode, half-cell, electrode structure, non-aqueous electrolyte, carbonaceous materials

Abstract : To the automobile industry, the development of high energy density batteries is one of the most important challenges to tackle in order to increase the performance of electric cars. In this purpose, Li-air batteries are considered the most promising candidates to store large amount of energy and replace presently used Li-ion technologies. Nevertheless, these batteries suffer from serious cycling issues, mainly located at the positive side of the battery. Moreover, the complexity of coupled processes happening at the two sides leads to misunderstandings of these phenomena while running the analysis of the complete cell.

This thesis proposes to use electrochemical methods with half-cell system to focus on processes which occur at the positive electrode. The aim is to deconvolute the different contributions and thus to understand the significance of the electrode structure, to finally improve performances. With this aim, several electrode structures were considered to investigate their influence on the performance of the system. In this way, various 1D carbon materials (fibers and nanotubes) of different diameters were chosen as models of positive electrodes.

Firstly, 1D materials were synthesized and built up to obtain 3D Gas Diffusion Electrodes (GDE). Then, these electrodes were characterised structurally (SEM imaging, adsorption/desorption isotherm), chemically (XPS, RAMAN spectroscopy) and electrically.(resistivity). Afterwards, electrochemical analyses and post-discharge/post-cycling SEM characterisations of electrodes were coupled. Compared with previous electrode analytical results, the influence of the electrode structure on location and morphology of discharge product deposits was investigated. Besides, an influence of discharge product morphology on the ability to recover them during charge process was analysed. However, cyclability issues appeared because of the deposition of undesirable products at the interfaces, causing pore clogging.

Finally, to improve the lifetime of the electrode, different strategies were employed to functionalize carbon nanotube materials with hole transporters, like redox active polymer or inorganic semiconductor. And material like NiO lead to an improved cyclability both in terms of working potentials and lifetime.