



HAL
open science

Matériaux Lamellaires pour le développement de dispositifs avancés pour le stockage de l'énergie

Julien Sarmet

► **To cite this version:**

Julien Sarmet. Matériaux Lamellaires pour le développement de dispositifs avancés pour le stockage de l'énergie. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0096 . tel-04480219

HAL Id: tel-04480219

<https://theses.hal.science/tel-04480219>

Submitted on 27 Feb 2024

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.

UFR de Chimie

Ecole doctorale des Sciences fondamentales

Thèse

présentée par

SARMET Julien

Diplômé Ingénieur spécialité matériaux hautes performances

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université Clermont Auvergne

Spécialité : Chimie des Matériaux, Nanomatériaux et Procédés

***Matériaux Lamellaires pour le développement de dispositifs
avancés pour le stockage de l'énergie***

Soutenue publiquement le 8 décembre 2023 devant la commission d'examen constituée de :

Rapporteurs :

Mme. Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, Professeure, ENSMAC

Mr. Saïd SADKI, Professeur, UGA

Examineurs :

Mme. Katia GUERIN-ARAUJO DA SILVA, Maître de conférences, ICCF

Mme. Sylvie FERLAY, Professeure, UNISTRA (**Présidente du jury**)

Directeurs de thèse :

Mme. Christine TAVIOT-GUEHO, Professeure, ICCF

M. Fabrice LEROUX, Directeur de recherche, ICCF

M. Thierry BROUSSE, Professeur, IMN

Invités :

M. Philippe STEVENS, Ingénieur-docteur, EDF R&D

Table des matières

Table des Figures	7
Table des tableaux	15
Glossaire	18
Remerciements.....	20
Introduction générale.....	23
Chapitre I : Les dispositifs de stockage avancés de l'énergie : Principe et utilisations... 27	27
I. La problématique du stockage de l'électricité : enjeux et différents modes de stockage :.....	28
I.1. Fonctionnement et rôle du stockage stationnaire.....	28
I.2. Stockage mécanique	29
I.3. Stockage SMES	30
I.4. Stockage électrochimique.....	31
II. Stockage électrochimique de l'énergie : principes et procédés	31
II.1. Généralités.....	31
II.2. Stockage faradique vs. Stockage capacitif.....	33
II.2.A. Le stockage faradique.....	33
II.2.B. Le stockage capacitif	36
II.2.C. Mise au point vis-à-vis de la littérature et des termes employés.....	37
II.3. Les batteries de puissance	38
II.3.A. Composition	38
II.3.B. Cahier des charges EDF.....	41
II.4. Espèces électroactives organiques.....	42
II.4.A. Les catéchols	44
II.4.B. Les alloxazines	46
II.4.C. Les dérivés des quinones	47
II.4.D. Le ferrocène.....	48
II.5. Difficultés actuelles d'emploi des molécules redox	49
III. Stratégies	50
III.1. Utilisations de matrices hôte de types lamellaires de type hydroxydes.....	50
III.2. Objectifs de la thèse	52
Chapitre II : Electrodes à base d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) électrochimiquement actifs	54

I. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)	55
I.1. Découverte.....	55
I.2. Composition	55
I.2.A. Généralités	55
I.2.B. Composition du feuillet.....	57
I.2.C. Composition de l'espace interfeuillet.....	58
II. Utilisation des Hydroxydes doubles lamellaires	61
II.1. Une variété d'applications.....	61
II.2. Utilisation des HDL dans le domaine de l'électrochimie	63
II.2.A. Utilisation dans le domaine de l'électrocatalyse et des biocapteurs	63
II.2.B. Processus électrochimiques mis en jeu dans les phases HDL.....	65
II.2.B.a. Electrochimie des phases HDL	65
II.2.B.b. Etude des limitations électrochimiques des phases HDL.....	68
II.2.B.b.i. Transfert de charge électrique par mécanisme de saut d'électrons	68
II.2.B.b.ii. Comportement capacitif des HDL : accumulation d'anions à l'interface	69
II.2.B.b.iii. Paramètres influençant la résistance de transfert de charge électrique .	71
II.2.B.b.iii.α. La résistance au transfert de charges électriques dépend du rapport MII/NIII	71
II.2.B.b.iii.β. La résistance au transfert de charges électriques dépend du cation de l'électrolyte	71
II.2.B.b.iii.γ. La résistance au transfert de charges électriques dépend de la morphologie des phases HDL	72
II.2.C. Utilisation en tant qu'électrode de batterie	73
II.2.D. Utilisation en tant qu'électrode de batteries de puissance	74
II.2.D.a. Préambule	74
II.2.D.b. Atouts des feuillets HDL	75
II.2.D.c. Influence des anions de l'espace interfeuillet HDL sur les processus électrochimiques	77
II.2.D.d. Intercalation d'anions électrochimiquement actifs	78
II.2.E. Enjeux du projet.....	78
III. Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires	79
III.1. Synthèse par coprécipitation	80
III.2. Synthèse par échange d'ions	80
III.3. Traitements post-synthèse.....	82

III.4. Protocole de synthèse utilisé	82
IV. Etude des phases HDL (Mg,Cu)(Al,Fe)	83
IV.1. Choix des cations Mg, Cu, Al, Fe	83
IV.1.A. Synthèse et protocole utilisé	83
IV.1.A. Caractérisations des phases synthétisées.....	84
IV.1.A.a. Caractérisation structurale.....	84
IV.1.A.b. Caractérisations électrochimiques.....	89
IV.2. Etude de l'influence de l'incorporation de cuivre au sein des matrices HDL	90
IV.2.A. Caractérisations structurale des phases HDL synthétisées.....	90
IV.2.A.a. Diffraction des Rayons X.....	90
IV.2.A.b. Mesures ICP-AES, ATG, IR et isothermes d'adsorption/désorption de la phase MgCuAl-Cl	91
IV.2.A.c. Microscopie électronique à balayage	92
IV.2.B. Propriétés électrochimiques	93
IV.2.B.a. Evaluation des performances électrochimiques théoriques	93
IV.2.B.b. Evaluation des performances électrochimiques réelles	95
IV.2.B.c. Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du pH de l'électrolyte	97
IV.3. Etude de l'influence de la structure des phases HDL de composition MgCuAl-Cl ...	98
IV.3.A. Structure des phases synthétisées.....	98
IV.3.B. Influence de la structure sur les propriétés électrochimiques	103
IV.3.B.a. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés électrochimiques.	103
IV.3.B.b. Présence de noir de carbone dans le milieu réactionnel	106
V. Conclusions	107
Chapitre III : Intercalation de molécules électroactives au sein de phases HDL en vue d'une utilisation en tant qu'électrodes de batteries de puissance	108
I. Introduction.....	109
II. Etude de l'intercalation de molécules de type anthraquinone et alloxazine dans les phases HDL en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative	109
II.1. Intercalation d'anthraquinone.....	109
II.1.A. Travaux précédents.....	109
II.1.B. Synthèse et caractérisations de la phase Mg ₂ Al-AQS.....	112
II.1.C. Tests électrochimiques.....	113
II.2.C.a. Mesures en Voltammétrie cyclique et Cyclage galvanostatique	113
II.2.C.b. Suivi UV/visible de la composition de l'électrolyte	118

II.1.D. Etude de l'influence de paramètres structuraux sur la perte de capacité	122
II.1.D.a. Co-intercalation AQS-Octane Sulfonate (OS) au sein de la phase Mg ₂ Al-Cl	122
II.1.D.b. Eloignement des molécules d'AQS par ajustement de la densité de charge du feuillet	126
II.1.D.c. Changement des cations du feuillet : effet de la composition du feuillet HDL sur la cyclabilité	130
II.2.D.d. Effet du traitement thermique de la phase Mg ₂ Al-AQS sur la cyclabilité ..	132
II.2.D.e. Influence de la formulation de l'électrode sur la cyclabilité	134
II.2. Intercalation d'alloxazine	136
II.2.A. Etude de la Riboflavine-5'-phosphate	136
II.2.B. Intercalation de nouvelles alloxazines non commerciales	146
III. Intercalation de ferrocènes dans les phases HDL en vue d'une utilisation en tant qu'électrode positive	153
IV. Utilisation du liquide ionique : Pyr₁₃TFSI comme électrolyte	161
V. Mise au point d'un système complet.....	163
VI. Conclusions	167
Chapitre IV : Electrodes à base d'Hydroxydes simples lamellaires : cas de l'Hydroxynitrate de cuivre.....	170
I. Hydroxydes Simples Lamellaires (LSH).....	171
I.1. Structure des phases LSH	171
I.2. Utilisation des LSH à base de Cu(II)	175
II. Synthèses des phases LSH cuivre	175
II.1. Synthèse par la méthode sel/oxyde (Salt Oxide SO)	177
II.2. Synthèse par la méthode précipitation (Alcaline Precipitation : AP)	181
II.3. Synthèse par hydrolyse de l'urée.....	184
II.3.A. Décomposition thermique de l'urée par voie hydrothermale où à reflux et reflux (Urée _{HT} et Urée _{Reflux}).....	184
II.3.B. Synthèse assistée par ultrasons (US).....	185
II.3.C. Synthèse par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (MWHT)	188
II.4. Impact du mode de synthèse sur la structure et la microstructure	191
III. Electrochimie des phases LSH synthétisées	197
III.1. Etude en voltammétrie cyclique (VC).....	197

IV. Analyse post mortem des électrodes (focus sur la méthode SO)	201
IV.1. Suivi par EXAFS/XANES.....	201
IV.2. Suivi par analyse PDF	203
IV.2.A. Description de la méthode.....	203
IV.2.B. Analyses PDF de LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde.....	204
VI. Intercalation de molécules électroactives au sein des phases LSH	208
VI.1. Intercalation au sein de la phase LSHCu	208
VI.2. Intercalation au sein de la phase LZH.....	212
VI. Traitement thermique « à basse température » des phases LSH	213
VI.A. Traitement thermique des phases LSHCu.....	213
VI.A. Traitement thermique des phases LZH-AQS	217
VII. Conclusions	218
Chapitre V : Utilisation de LSHCu pour la synthèse de chalcogénure CuS	220
I. Introduction	221
II. Potentiel électrochimique des sulfures de métaux	224
II.1. Famille des M_xS_y	224
II.1.A. Les sulfures de cobalt	224
II.1.B. Les sulfures de nickel	225
II.1.C. Les autres sulfures de métaux	226
II.2. Sulfures de cuivre Cu_xS_y et composites dérivés	226
II.3. Synthèse des phases M_xS_y	232
II.3.A Synthèse classique à partir de sels métalliques.....	232
II.3.B. Synthèse à partir de phases HDL ou LSH.....	233
II.3.B.a. Etude antérieures : synthèse par voie thermique	233
II.3.B.b. Synthèse par traitement chimique	234
III. Synthèse à partir des phases lamellaires Cu-LSH – post traitement thermique ou chimique	235
III.1. Synthèse par décomposition thermique des phases.....	235
III.2. Synthèse par traitement chimique	238
III.2.A. Réaction solvothermale dans l'éthylène glycol.....	238
III.2.B. Synthèse en milieu aqueux (MA)	241
III.2.C. Synthèse en milieu alcool assisté par micro-ondes (MW).....	243

III.2.D. Effet du mode de synthèse sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et thermodynamiques	245
IV. Etude des cinétiques de transformation.....	249
V. Propriétés électrochimiques des phases synthétisées.....	259
V.1. Etude des propriétés en demi-cellule	259
V.2. Etude des propriétés en cellule complète	263
VI. Conclusions	265
Conclusions et Perspectives.....	268
Annexes.....	275
Annexe I. La diffraction des rayons X (DRX) et affinement de profil	276
I.1. Principe.....	276
I.2. Analyse de la microstructure	277
I.3. Affinement Rietveld	278
I.4. Exemple d'une phase HDL Zn_2Al-Cl	279
Annexe II. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	281
Annexe III. Couplage Analyse thermogravimétrique (ATG) – Spectrométrie de masse (SM).....	282
Annexe IV. Analyses BET.....	283
Annexe V. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	283
Annexe VI. Analyses ICP-OES	284
Annexe VII. Analyses CHNS	285
Annexe VIII. Préparation des électrodes	285
Annexe IX. Tests électrochimiques	286
Références	287
Production scientifique	312

Table des Figures

Figure 1: Schéma des différents modes de stockage de l'énergie et leurs applications [3].....	29
Figure 2: Evolution de la consommation mondiale en électricité entre 1974 et 2022, adapté de [4].....	29
Figure 3: Diagramme représentant la part de chaque mode de stockage en France en MWh en 2018 extrait de [2].....	31
Figure 4 : Diagramme de Ragone reliant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique et du temps de charge/décharge [9].	32
Figure 5 : Voltamogramme typique d'une électrode évoluant dans un processus faradique par l'intermédiaire de réactions redox rapides, ici insertion et désinsertion de Li^+ dans TiO_2 extrait de [12].....	35
Figure 6 : Courbes de charge/décharge de batterie type, (a) Evolution de la tension en fonction du temps et (b) Evolution de la tension en fonction de la capacité	35
Figure 7 : Schéma des différents modèles : (a) double couche d'Helmholtz, (b) couche de Gouy-Chapman, (c) double couche de Stern pour un métal chargé positivement ; La courbe rouge représente l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance.....	36
Figure 8 : Voltamogrammes d'un comportement (a) purement capacitif, (b) pseudo-capacitif type MnO_2 et (c) faradique d'après [17] & [18].....	38
Figure 9 : Evolution de la demande et du coût des matières premières à horizon 2030 et 2050 selon deux prévisions d'après International, APS : Announced Pledges Scenario ; NZE Net Zero Emissions by 2050 Scenario extrait de [26]	40
Figure 10 : Schéma montrant les propriétés des matériaux organiques qui pourraient remplacer les matériaux inorganiques en tant que futures électrodes de batterie pour les applications de puissance, extrait de [24].	41
Figure 11 : Evolution de la fréquence du réseau électrique en fonction d'un déséquilibre production/consommation, représentation fournie par EDF	42
Figure 12 : Gain en capacité en fonction de la masse molaire pour quelques molécules électroactives introduites dans les matériaux d'électrodes, pour un carbone activé de 1000 m^2/g et pour un taux de recouvrement en molécules de $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^2$ extrait de [33].....	43
Figure 13 : Molécules électroactives pouvant être utilisées dans un système électrochimique de type RFB ou batterie de puissance	44
Figure 14 : Effet de la position du groupement sulfonate sur une molécule de catéchol sur la valeur du potentiel redox standard (\circ pH 0, Δ pH 7, \square pH 13) d'après [35].....	45
Figure 15 : (a) Effet de la substitution par différents types de groupements sur le potentiel standard d'une molécule du type alloxazines, (b) Voltamogramme d'une RFB Alloxazine/Ferri-Ferrocyanide d'après [40]	46
Figure 16 : Evolution du potentiel standard redox (a) et de la solubilité (b) de différents composés de la famille des quinones en fonction de la nature des groupements chimiques présents extrait de [35].....	47
Figure 17 : Stabilité en cyclage d'une électrode Fc-MWCNTs à 2 A/g dans un électrolyte 2M KOH d'après [52]	49
Figure 18 : (a) Courbes de charge/décharge à courant constant (cycles 1, 500, 1000, 1500, 2000, 5000 et 10 000) dans H_2SO_4 1M à 7,5 A/g pour du carbone modifié avec 8,4% de catéchol en poids et (b) Voltamogrammes correspondants à 10mV/s d'après [36]	50
Figure 19 : Représentation schématique des différents types de liaisons dans la structure HDL	56
Figure 20: Représentation structurale de l'hydrotalcite. Les atomes de magnésium sont en vert, les atomes d'aluminium en gris, le carbone en gris foncé et l'oxygène en rouge extrait de [70]	57

Figure 21 : Evolution des distances interlamellaires résultant de l'intercalation de différents anions, inspiré de [82-87]	59
Figure 22 : Schématisation des grandeurs pour définir l'ordre de l'espace interfeuille et les différents scenarii envisageables pour une molécule d'AQS intercalée dans une matrice HDL Zn ₂ Al	60
Figure 23 : Diagramme représentant les différents domaines d'applications des HDL extrait de [93].....	63
Figure 24 : Les différentes utilisations des HDL en électrochimie extrait de [108], PWS : Photochemical water splitting, ORR : Oxygen Reaction reduction et others regroupe le domaine de la corrosion et de la défluoration	65
Figure 25 : Mesures EQCM de la phase Ni ₂ Al-CO ₃ à 5mV/s dans (A) 0.1M KOH et (B)0.1M NaOH d'après [109].....	67
Figure 26 : Schématisation du processus redox des phases HDL dans un électrolyte du type NaCl (a) oxydation, (b) réduction	67
Figure 27 : Evolution de la résistance au transfert de charge en fonction de la capacité totale pour les phases NiAl-NO ₃ et GnS@NiAl-NO ₃ d'après [114].....	68
Figure 28 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance d'un film HDL NiAl-Cl. (A) Plage de fréquence de 5 kHz à 10 mHz, (B) vue agrandie de la plage de haute fréquence de 5 kHz à 5 Hz. Enregistrement à circuit ouvert après 300 s d'oxydation à (a) 0.90 V, (b) 0.95 V et (c) 1.05 V. Les symboles sont les points expérimentaux et les lignes sont l'ajustement NLLS des données au circuit équivalent montré en (C). (C) : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les données d'impédance obtenues pour les films NiAl-Cl. R _Ω est la résistance ohmique, R _{ct} la résistance de transfert de charge, R _p la composante résistive de l'impédance de transport de masse et Q1 et Q2 sont des éléments à phase constante utilisés pour modéliser respectivement la capacité de la double couche et la composante capacitive de l'impédance de transport de masse copié de [117].....	70
Figure 29 : (a) Représentation de Nyquist de différents ratios NiAl-HDL dans 0.1M NaOH d'après [144] ; (b) Evolution de R _{ct} pour différentes matrices HDL dans différents électrolytes d'après [133] ; (c) Diagramme de Nyquist en circuit ouvert après 10 cycles dans 0.1M KOH, 25mHz-100 KHz, 10mV d'après [142] (d) Voltamogramme des phases Mg ₂ Fe de différentes morphologies dans 1M NaOH à 50 mV/s d'après [123].....	73
Figure 30 : Les différentes voies de synthèse possibles des phases HDL rapportées dans la littérature.....	79
Figure 31 : Montage test utilisé au laboratoire pour la synthèse par coprécipitation des phases HDL	83
Figure 32 : (a) Diagrammes X des phases synthétisées contenant des cations électrochimiquement actifs et (b) Zoom sur le pic de diffraction (003), (c) spectre infrarouge des phases, (d) Thermogrammes et dTG de la phase MgCuAl-Cl.....	87
Figure 33 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption sous azote à 77 K des phases synthétisées et (b) Volume adsorbé cumulé en fonction de la taille des pores.....	88
Figure 34 : Images de microscopie électronique à balayage et cartographie EDX des éléments Cl, Cu, Al et Mg x20 K pour les phases (a) MgCuAl-Cl, (b) Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5} -Cl et (c) MgCuAl _{0,5} Fe _{0,5} -Cl	88
Figure 35 : Voltamogramme des phases (a) SG+PTFE, Mg ₂ Al-Cl et Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5} -Cl et (b) MgCuAl _{0,5} Fe _{0,5} -Cl et MgCuAl-Cl	89
Figure 36 : Diagrammes X des phases (a) Mg _{2-x} Cu _x Al-Cl, (b) Mg _{3-x} Cu _x Al-Cl, (c) Mg _{4-x} Cu _x Al-Cl, (d) Mg _{5-x} Cu _x Al-Cl, avec * Al(OH) ₃ , CuO, ♦ NaCl et • Cu ₂ O	91
Figure 37 Isothermes d'adsorption/désorption sous N ₂ à 77K des phases synthétisées avec différentes ratios Mg/Cu et MgCu/Al	92

Figure 38 : Images par microscopie électronique à balayage des phases (a) $Mg_{1,5}Cu_{0,5}Al-Cl$, (b) $Mg_{0,5}Cu_{1,5}Al-Cl$ et (c) $Mg_{0,5}Cu_{2,5}Al-Cl$	93
Figure 39 : Abaques des (a) capacités théoriques atteignables pour chaque matrice synthétisée et du (b) pourcentage nécessaire de cuivre impliqué pour atteindre la valeur cible de 30 mAh/g	94
Figure 40 : Voltamogramme de la phase $MgCuAl-Cl$ à 10 mV/s dans 1M $NaCH_3COOH$ au 1 ^{er} cycle, 10 ^{ème} et 60 ^{ème} cycle, (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour la phase $MgCuAl-Cl$ (c) Capacité relevée pour les phases du type $Mg_{2-x}Cu_xAl-Cl$ et (d) $Mg_{3-x}Cu_xAl-Cl$	96
Figure 41 : (a) Voltammétrie cyclique de la phase $MgCuAl-Cl$ dans l'acétate de sodium à 1M et à différents pH à 10 mV/s sur [-1.2 ;1] V, (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour la phase $MgCuAl-Cl$ dans l'acétate de sodium à 1M à pH 5.3 sur la plage de potentiel [-0.8 ;0.3] V à 10 mV/s	98
Figure 42 : (a) Effets des paramètres de synthèse sur les diffractogrammes X de la phase $MgCuAl$ (b) schématisation des grandeurs L_{110} et L_{003}	100
Figure 43 : Effets des paramètres de synthèse sur les (a) spectres infrarouges et (b) Thermogrammes du composé $MgCuAl$	101
Figure 44 : Effets des paramètres de synthèse du composé $MgCuAl$ sur morphologies : images de microscopie électronique à balayage (a) $MgCuAl-t15$, (b) $MgCuAl-t60$, (c) $MgCuAl-t15-V500$, (d) $MgCuAl-t15-V500-HT$ (e) $MgCuAl-t15-V500-C01$ et (f) $MgCuAl-t2-V500$	101
Figure 45 : a) Evolution du rapport L_{003}/L_{110} et de (b) β_G en fonction des paramètres de synthèse du composé $MgCuAl$	103
Figure 46 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et du mode de synthèse à 10 mV/s sur [-1,2 ;1] V dans $NaCH_3COOH$ (1M)	104
Figure 47 : Evolution de la capacité en fonction de (a) facteur de forme et (b) β_g (110)	105
Figure 48 : (a) Evolution de $1/C$ en fonction $v^{0,5}$ et (b) Evolution de C en fonction de $v^{-0,5}$ sur [-1,2 ;1] V dans $NaCH_3COOH$ (1M)	105
Figure 49 : Diffractogrammes X de la phase $MgCuAl-Cl$ synthétisée en présence de noir de carbone dans le milieu réactionnel.....	106
Figure 50 (a) Voltamogramme et (b) Evolution de la capacité des électrodes Zn_2Al -anthraquinone cyclées à 10mV/s dans un électrolyte $LiClO_4$ à 1M en fonction du nombre de cycles d'après [61]	110
Figure 51 : (a) Diagrammes X des phases $Mg_2Al-AQS$ et Mg_2Al-Cl obtenues par coprécipitation directe et (b) schématisation de la structure de la phase $Mg_2Al-AQS$	112
Figure 52 : (a) Courbes Thermogrammes des phases $Mg_2Al-AQS$ et Mg_2Al-Cl obtenues par coprécipitation directe et (b) spectre de masse de la phase $Mg_2Al-AQS$	113
Figure 53 : Schématisation du concept d'électrode de type $Mg_2Al-AQS$ dans une cellule électrochimique.....	114
Figure 54 : Voltamogrammes de la phase $Mg_2Al-AQS$ (a) au cycle 1 et 2 et (b) au cycle 1, 10, 50, 100 et 200 dans $NaCH_3COOH$ (1M) à 10 mV/s	115
Figure 55 : Cyclage galvanostatique attestant du comportement en charge/décharge des électrodes $Mg_2Al-AQS$ à 0,43 A/g soit 4C dans $NaCH_3COOH$ (1 M).	116
Figure 56 : Images de microscopie électronique à balayage des électrodes $Mg_2Al-AQS$ (a) avant et (b) après un cycle dans 1 M $NaCH_3COOH$ dans H_2O	117
Figure 57 : Voltamogrammes d'une électrode $Mg_2Al-AQS-SG-PTFE$ dans $NaCH_3COOH$ 1M à 10 mV/s et (b) diffraction des rayons X ex-situ des échantillons après différents cycles ..	117
Figure 58 : (a) et (b) Variation de la teneur en AQS dans $Mg_2Al-AQS$ en conditions voltammétrie cyclique (jusqu'à 40 min) et OCP (jusqu'à 19 jours) en fonction du temps ; (c)et	

(d) coloration de la solution de l'électrolyte en condition (d) Montage UV/visible utilisé pour quantifier la teneur en AQS dans l'électrolyte	119
Figure 59 : (a) Perte d'AQS dans l'électrode Mg ₂ Al-AQS à 1 mV/s superposée à la Voltammétrie cyclique et (b) Dérivés premières et seconde de la perte d'AQS dans l'électrode Mg ₂ Al-AQS	120
Figure 60 : Variation de la teneur en AQS dans Mg ₂ Al-AQS en conditions voltammétrie cyclique (a) 1 cycle en voltammétrie cyclique avec différentes électrodes à 1 mV/s et (b) 2 cycles voltammétrie cyclique avec 1 électrode à 1 mV/s.....	121
Figure 61 : (a) et (b) Diagrammes X et (c) et (d) spectres infrarouge des phases Mg ₂ Al-OS , Mg ₂ Al-DecS , Mg ₂ Al-OS/AQS-50/50 et Mg ₂ Al-AQS	123
Figure 62 : Voltamogrammes pour (a) la phase Mg ₂ Al-OS à 1 mV/s dans NaCH ₃ COOH (1M) et (b) capacités correspondantes, (c) la phase Mg ₂ Al(AQS) _{0,5} (OS) _{0,5} à 1 mV/s dans NaCH ₃ COOH (1M). Cyclage galvanostatique pour (d) la phase Mg ₂ Al(AQS) _{0,5} (OS) _{0,5} à 1 A/g dans NaCH ₃ COOH (1M) et (e) capacités correspondantes.....	125
Figure 63 : (a) Diagrammes X des phases Mg _R Al-AQS avec différents rapports R=M(II)/M(III) ; (b) et (c) zooms sur les raies de diffraction (110) et (003). (d) Spectres infrarouge.....	127
Figure 64 : (a) Voltamogrammes pour (a) la phase Mg ₃ Al-AQS à 1 mV/s dans NaCH ₃ COOH (1M) avec (b) les capacités correspondantes (c) la phase Mg ₄ Al-AQS à 1 mV/s dans NaCH ₃ COOH (1M) avec (d) les capacités correspondantes.....	128
Figure 65 : (a) Voltamogrammes des électrodes à 2mV/s et (b) Cyclage galvanostatique à 2mA des phases Mg ₂ Al-AQS (en bleu), Zn ₂ Al-AQS (en rouge) et MgCuAl-AQS (en vert) dans NaCH ₃ COOH 1M.....	131
Figure 66 : (a) Thermogrammes sous air de la phase Mg ₂ Al-AQS, Mg ₂ Al-Cl et de la molécule d'AQS. (b) Diagrammes X in situ en température de la phase Mg ₂ Al-AQS entre 25 et 300°C.(c) Spectres infrarouge des phases obtenues après traitement thermique. (d) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour les phases traitées thermiquement.....	133
Figure 67 : (a) Voltamogrammes à 2 mV/s et (b) cyclage galvanostatique à 2 mA des phases Mg ₂ Al-AQS avec SG 30% (bleu), YP50 15% (rose), nano 15%(rouge) et SFG6 15% (vert) dans NaCH ₃ COOH 1M.....	134
Figure 68 : Processus chimique à deux électrons de la molécule de Riboflavin-5'-phosphate (RF).....	136
Figure 69 : Diagrammes X des phases Mg ₂ Al-Cl et Mg ₂ Al-RF. Représentation schématique de la structure de Mg ₂ Al-RF	137
Figure 70 : (a) Spectre infrarouge de RF et Mg ₂ Al-RF, (b) Thermogrammes sous air de la phase Mg ₂ Al-RF, (c) Suivi du dégagement de CO ₂ en température par spectrométrie de masse m/e =44,18 et (d) Image de microscopie électronique à balayage pour la phase Mg ₂ Al-RF	138
Figure 71 : Voltamogrammes de (a) la molécule RF seule et (b) la phase Mg ₂ Al-RF à 10 mV/s dans 1M NaCH ₃ COOH puis(c) Mg ₂ Al-RF à 1 mV/s dans 1M NaCH ₃ COOH. Evolution de la capacité et de l'efficacité coulombienne de (d) Mg ₂ Al-RF et (e) RF à 10 mV/s dans 1M NaCH ₃ COOH	140
Figure 72 : (a) Evolution de la capacité en fonction de v ^{-0.5} pour la phase Mg ₂ Al-RF dans différents électrolytes. Voltamogrammes pour une concentration 1M des électrolytes (b) NaClO ₄ , (c) LiClO ₄ , (d) NaNO ₃ , (e) Na ₂ SO ₄ , (f) Li ₂ SO ₄ à 10 mV/s et après différents cycles (1, 10, 100, 500). (g) Voltamogrammes au 1 ^{er} cycle à 1 mV/s	143
Figure 73 : Diagrammes X des électrodes composites Mg ₂ Al-RF+C+PTFE enregistrés ex-situ après différents cycles dans 1M NaCH ₃ COOH à 10 mV/s ; (*) réflexions dues au C et au PTFE	145

Figure 74 : Images de microscopie électronique à balayage de l'électrode composite Mg ₂ Al-RF + C + PTFE (a) avant cyclage, après le (b) 1 ^{er} cycle, (c) 5 ^{ème} cycle et (d) 50 ^{ème} cycle....	145
Figure 75 : Représentation schématique des dimensions des molécules (a) L1, (b) L2 et (c) L5	148
Figure 76 : Diagrammes X des phases Zn ₂ Al-alloxazines synthétisées (a) Zn ₂ Al-L2 et Zn ₂ Al-L4 et (b) Zn ₂ Al-L1 et Zn ₂ Al-L5, (c) Données mesurées à bas angles pour Zn ₂ Al-L5 (fente de divergence d'ouverture 1/32°) et (d) en configuration SAXS pour Zn ₂ Al-L1	149
Figure 77 : Représentations schématiques des structures des phases Zn ₂ Al-alloxazine : arrangement interlamellaire monocouche pour les molécules L2 et L4, bicouche pour L1 et désordonné pour L5	150
Figure 78 : (a) Spectres infrarouge et (b) Thermogrammes des phases Zn ₂ Al-alloxazines ; (c) spectres de masse des gaz issus de l'analyse ATG pour le composé Zn ₂ Al-L4.....	151
Figure 79 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) Mg ₂ Al-L4 et (b) Mg ₂ Al-L5.....	151
Figure 80 : Voltamogrammes des phases (a) Mg ₂ Al-L4 (b) Mg ₂ Al-L2 et (c) Mg ₂ Al-L1 dans NaCH ₃ COOH (1M) à 1 mV/s et (d) évolution des capacités correspondantes	153
Figure 81 : Voltamogrammes de la phase (a) 5*10 ⁻⁴ M ferrocène sulfonate sur carbone vitreux et (b) carbone glass/ZnCr-ferrocène sulfonate dans LiClO ₄ à 0,1M à 50mV/s [246]	154
Figure 82 : (a) Diagrammes X, (b) thermogrammes, (c) spectres infrarouge et (d) représentation schématique des phases Mg ₂ Al-FCm et Mg ₂ Al-FCd	156
Figure 83 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) Mg ₂ Al-FCm et (b) Mg ₂ Al-FCd	156
Figure 84 : Voltamogrammes au premier cycle pour les phases (a) Mg ₂ Al-FCd et (b) Mg ₂ Al-FCm à 10 V/s dans différents électrolytes	157
Figure 85 : Diffractogrammes post-mortem des électrodes à base de Mg ₂ Al-FCm après cyclage dans NaCH ₃ COOH (1M) à 10 mV/s.....	159
Figure 86 : Images de microscopie électronique à balayage des électrodes Mg ₂ Al-FCm avant cyclage, (b) après 1 cycle (c) après 5 cycles et (d) après 50 cycles.....	160
Figure 87 : Cartographies EDX des électrodes à base de Mg ₂ Al-FCm (a) avant cyclage, (b) après 1 cycle (c) après 5 cycles et (d) après 50 cycles	160
Figure 88 : (a) Formule chimique du liquide ionique Pyr ₁₃ TFSI, (b) Montage de la cellule Swadgelok (c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour Mg ₂ Al-FCd dans Pyr ₁₂ TFSI à 1C, (d) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de cyclage et du nombre de cycle.	162
Figure 89 : Voltamogrammes de (a) Mg ₂ Al-AQS, (c) Mg ₂ Al-L4 et (e) Mg ₂ Al-L5 dans Pyr ₁₃ TFSI à 1 mV/s et (b), (d), (f) capacités correspondantes obtenues par cyclage galvanostatique	163
Figure 90 : Evolution du potentiel des deux électrodes en fonction du temps sur (a) [0 ;1] V et (b) [0,2 ;1] V dans NaCH ₃ COOH	164
Figure 91 : Voltamogrammes de (a) HDL-RF et HDL-FCm dans l'acétate de sodium 1 M, du sulfate de lithium et du perchlorate de lithium à 10 mV/s ; (b) cellule complète de HDL-FCm/HDL-RF dans le perchlorate de lithium 1 M à 10 mV/s, (c) cellule complète de HDL-FCm/HDL-RF dans l'acétate de sodium 1 M à 10 mV/s, (d) comparaison d'E _{cell} en fonction du sel d'électrolyte, (e) capacité en fonction du nombre de cycles pour HDL-FCm/HDL-RF dans l'acétate de sodium 1 M à 10 mV/s, (f) capacité en fonction du nombre de cycles pour HDL-FCm/HDL-RF dans le perchlorate de lithium 1 M à 10 mV/s (g) capacité de charge au 1er cycle en fonction du taux de balayage pour la cellule complète HDL-FCm/HDL-RF, le sel d'électrolyte est indiqué.	167

Figure 92 : Représentations des phases hydroxynitrates (a) de cuivre Rouaite et (b) de zinc extrait de [234].....	173
Figure 93 : Diffractogrammes des phases LSH-Ni-C _n H _{2n+1} SO ₃ : (a) n=18, (b) n=14, (c) n=10, (d) LSH-Ni-Acétate et (e) LSH-Ni-NO ₃ extrait de [235].....	174
Figure 94 : Schéma représentant les différentes voies de synthèse des phases LSH rapportées dans la littérature.....	177
Figure 95 : Diagramme X de la phase LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde	178
Figure 96 : Représentation de la phase hydroxynitrate de cuivre monoclinique.....	178
Figure 97 : (a) Spectre infrarouge et (b) Thermogramme de la phase LSHCu synthétisée par méthode sel/oxyde	180
Figure 98 : (a) Image microscopie électronique à balayage de la phase LSH cuivre synthétisée par méthode sel/oxyde avec un grossissement x 10K; (b) Isothermes d'adsorption et désorption d'azote et volume poreux déduit par BJH; (c) Cartographie EDX des éléments Cu , N et O.....	181
Figure 99 : Images de microscopie électronique à balayage des phases LSHCu synthétisées par méthode AP sous différentes conditions : (a) 0.1M-sans mûrissement -T°amb ; (b) 0.1M-4jours-T°amb ; (c) 0.1M-4jours-40°C, (d) 1M-sans mûrissement -T°amb.....	182
Figure 100 : Diagrammes X des phases LSHCu synthétisées par méthode AP sous différentes conditions : 0.1M-sans mûrissement T°amb ;0.1M-4jours-T°amb ;0.1M-4jours-40°C, 1M-sans mûrissement -T°amb.....	183
Figure 101 : Affinements Rietveld des phases LSHCu (a) AP _{0.1M-no ageing-RT} , (b) AP _{0.1M-1day-RT} , (c) AP _{0.1M-4day-RT}	183
Figure 102 : Affinements Rietveld des phases LSHCu obtenues par décomposition thermique de l'urée (a) à reflux Urea _{Reflux} et (b) par voie hydrothermale Urea _{HT}	185
Figure 103 : : Images de microscopie électronique à balayage des phases LSH-Cu obtenues par décomposition thermique de l'urée (a) à reflux Urea _{Reflux} et (b) par voie hydrothermale Urea _{HT}	185
Figure 104 : Images de microscopie électronique à balayage des phases synthétisées par hydrolyse de l'urée assistée par ultrasons (a) US _{30min} , (b) US _{150min} et (c) US _{240min}	187
Figure 105 : Affinement Rietveld des phases synthétisées par hydrolyse de l'urée assistée par ultrasons (a) US _{30min} , (b) US _{150min} et (c) US _{240min}	188
Figure 106 : Affinement Rietveld des phases préparées par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (a)MWHT _{30 min-80°C} , (b)MWHT _{60 min-80°C} , (c)MWHT _{240 min-80°C} et (d) MWHT _{30 min-100°C}	190
Figure 107 : Images de microscopie électronique à balayage des phases préparées par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (a)MWHT _{30 min-80°C} , (b)MWHT _{60 min-80°C} ,(c) MWHT _{240 min-80°C} et (d) MWHT _{30 min-100°C}	191
Figure 108 : Diffractogrammes sur poudre et affinement de la phase LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde, diagramme X expérimental (en rouge), diagramme X calculé (en noir), Bragg réflexions (en vert), et la différence de profil (en bleu).....	192
Figure 109 : (a) Spectre infrarouge et (b) Thermogramme des phases LSHCu synthétisées selon différentes méthodes.....	193
Figure 110 : Voltammétries cyclique au premier cycle pour les échantillons LSHCu préparés par différentes voies de synthèse à 10mV/s dans 1M NaCH ₃ COOH.....	197
Figure 111 : Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle et de la synthèse utilisée (a) AP, (b) Urée, (c) US et (d) MWHT	198
Figure 112 : Evolution de la capacité spécifique en fonction des longueurs de cohérence en vue (a) 3D et (b) 2D	199

Figure 113 : Evolution de la capacité spécifique au premier et au 100 ^{ème} cycle en fonction de la taille moyenne apparente	200
Figure 114 : (a) Evolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de cyclage et (b) Evolution de Q/Qmax en fonction de la vitesse de cyclage	201
Figure 115 : Analyse XANES de la phase LSHCu initiale, au premier , au cinquième et au 100 ^{ème} cycle	202
Figure 116 : Transformée de Fourier de l'analyse EXAFS pour la phase LSHCu initiale au premier, au cinquième et au 100 ^{ème} cycle.....	203
Figure 117 : Données PDF des matériaux d'électrodes pour l'échantillon SO après 1, 10, 100 et 500 cycles par voltammétrie cyclique. (b) Ajustement de la structure locale 1.5 <r<10 Å : les données expérimentales sont en rouge, les ajustements sont en noirs et la différence est en dessous en bleu.	205
Figure 118 : Evolution du pH de l'électrolyte en fonction du nombre de cycle et à des potentiels de -1.2V, 0V et 1V et (b) Diagramme de Pourbaix théorique du cuivre dans un solution d'acétate de sodium à 1M	207
Figure 119 : Diffractogrammes X de la phase LSHCu après 24H dans NaCH ₃ COOH 1M en OCV	207
Figure 120 : Voltamogrammes de la phase LSHCu synthétisée par la méthode SO à différents cycles à 10mV/s dans l'acétate de sodium 1M	208
Figure 121 : (a) Diffractogrammes X et (b) spectre infrarouge des phases LSHCu - AQS, -DS, -AQDS et - NO ₃	209
Figure 122 : Cartographie 1D des densités électroniques de la phase LSHCu-AQDS	209
Figure 123 : Affinement et représentation de la phase LSHCu-AQS	210
Figure 124 : Image de microscopie électronique à balayage de la phase LSHCu-AQS x20K et (b) EDX de cette même phase.....	210
Figure 125 : Voltamogrammes de la phase (a) LSHCu-AQS, (b) LSHCu-AQDS, (c) LSHCu-DS, et (d) capacités correspondantes dans NaCH ₃ COOH 1M à 10 mV/s.....	211
Figure 126 : (a) Diagrammes X des phases LZH intercalées par des molécules électroactives et (b) Spectres infrarouge de ces phases	212
Figure 127 : Voltamogrammes des phases (a) LZH-AQS, (b) LZH-AQDS, (c) LZH-RF et (d) évolution de la capacité sur [-1.2;0]V à 10 mV/s dans NaCH ₃ COOH en fonction du nombre de cycle	213
Figure 128 : Diffractogrammes de la phase LSHCU-NO ₃ traitée thermiquement (a) entre 10 et 70° (b) zoom sur la partie 9 à 30° et (c) de la phase LSHCu-AQS traitée thermiquement entre 3 et 70° (d) zoom sur la partie 3 à 11°	214
Figure 129 : Images de microscopie électronique à balayage de la phase LSHCu-NO ₃ (a) traitée à 600°C pendant 12H, de la phase LSHCu-AQS (a) traitée à 100°C et (c) traitée à 600°C pendant 12H.....	215
Figure 130 : Voltamogrammes de la phase LSHCu-NO ₃ traitée thermiquement dans NaCH ₃ COOH 1M entre -1.2 et 1V (a) au premier cycle, (b) au centième cycle et (c) évolution de la capacité correspondante. (d) Voltamogrammes de la phase LSHCu-AQS traitée thermiquement dans NaCH ₃ COOH 1M entre -1.2 et 0V (e) évolution de la capacité en réduction correspondante	217
Figure 131 : (a) Diffractogrammes de la phase LZH-AQS traitée thermiquement, (b) Voltamogrammes de la phase LZH-AQS dans NaCH ₃ COOH à 10 mV/s sur [-1.2;0] V et (c) évolution de la capacité correspondante	218
Figure 132 : Versatilité de composition des MS et leurs applications extrait de [277] et [278]	221

Figure 133 : Représentation des différentes structures des MS (a) phases fer du type M_xS_y extrait de [282] et (b) phase MoS_2 extrait de [283].....	223
Figure 134 : Structures des différents Co_xS_y (a) CoS_2 , (b) Co_3S_4 , (c) CoS et (d) Co_9S_8 extrait [288].....	225
Figure 135 : (a) Représentation des structures des différents polymorphes de Cu_xS_y extrait de [277] et (b) Liste des phases Cu_xS_y avec $1 < x < 2$ et $y = 1$ ou 2 extrait de [282].....	228
Figure 136 : Structure de CuS covellite extrait de [305].....	230
Figure 137 : (a) Image de microscopie électronique à balayage de la phase Ni_2Al -AMPS calcinée à $600^\circ C$ et (b) Voltamogrammes de la phase $Co_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ calcinée à $600^\circ C$ dans différents électrolytes à 2 mV/s extrait de [329].....	234
Figure 138 : Cliché de microscopie électronique à transmission de la phase CuS et (b) mécanisme associé de formation décrit par Nethravathi et al. extrait de [327].....	235
Figure 139 : Suivi in situ en température par diffraction des rayons X (en chambre HTK) de la décomposition thermique des phases (a) $LSHCu-NO_3$ et (b) $LSHCu-AQS$ sous atmosphère d'azote	236
Figure 140 : Diagrammes X des phases $LSHCu-NO_3$ et $LSHCu-AQS$ après un traitement thermique en four tubulaire pendant 4 H sous azote	237
Figure 141 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) $LSHCu-NO_3-600^\circ C$, (b) $LSHCu-NO_3-900^\circ C$, (c) $LSHCu-AQS-600^\circ C$ et (d) $LSHCu-AQS-900^\circ C$, voir diagrammes X correspondants de la Figure 139	238
Figure 142 : Diagrammes X des phases obtenues (a) en condition solvothermale pendant 4H à $180^\circ C$ avec différents ratios $R = n_{thiourée}/n_{LSH}$, (b) à $180^\circ C$ avec $R=3$ avec différents temps de traitement, (c) avec différents ratios et températures par voie solvothermale. Images de microscopie électronique à balayage de la phase (d) $R=5 -180^\circ C-24H$ et (e) $R=0,5 -180^\circ C-24H$	240
Figure 143 : Diagrammes X des phases obtenues en condition solvothermale (a) en présence de thiourée dans H_2O et (b) en présence de L-cystéine dans H_2O à $180^\circ C$	241
Figure 144 : Diagrammes X des produits obtenus par MA à (a) $5^\circ C$, (b) $10^\circ C$, (c) $15^\circ C$, (d) $22^\circ C$, (e) $70^\circ C$ et (f) $90^\circ C$	243
Figure 145 : Diagrammes X des produits obtenus par MW-DS à (a) $80^\circ C$, (b) $100^\circ C$, (c) $120^\circ C$, et (d) $150^\circ C$	244
Figure 146 : Diagrammes X des produits obtenus par traitement micro-ondes partant de la phase $LSH-Cu NO_3$ à (a) $80^\circ C$, (b) $100^\circ C$, (c) $120^\circ C$ et (d) $150^\circ C$	245
Figure 147 : Diagrammes X des produits obtenus par (a) MA à différentes températures pendant 4 H, (b) MW-DS à différentes températures pendant 1H et (c) MW- NO_3 à différentes températures pendant 1H	247
Figure 148 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres obtenues par la méthode MA (a) $MA-70^\circ C-1H$ et (b) $MA-90^\circ C-1H$	247
Figure 149 : Images de microscopie électronique à balayage des produits obtenus par traitement micro-ondes partant de la phase $LSHCu-DS$ à différentes températures et temps.....	248
Figure 150 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres obtenues par la méthode MW- NO_3 à différentes températures pendant 1H	249
Figure 151 : Pics de diffraction sélectionnés pour les phases LSH (120) et CuS (110) pour le calcul des taux d'avancement	250
Figure 152 : Evolution du rapport des intensités intégrées (I/I_{max}) des pics de diffraction (110) et (120) des phases CuS et $LSHCu$ en fonction du temps pour (a) MA, (b) MW-DS et (c) MW- NO_3	252
Figure 153 : Application du modèle JMAK aux données d'avancement de la réaction de formation du CuS obtenues dans le cas des différents protocoles.....	253

Figure 154 : Evolution de α_{CuS} en fonction de $(t-t_0)$ pour (a) MA, (b) MW-DS, (c) MW-NO ₃ et (d) Evolution de $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ permettant la détermination de l'énergie d'activation.....	256
Figure 155 : Images DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (a) MA-10°C, (b) MW-NO ₃ -100°C et (C) MW-DS-80°C	257
Figure 156 : Images de microscopie électronique à balayage des produits obtenus par (a) MA-10°C, (b) MW-NO ₃ , (c) MW-DS à différents temps de synthèse	258
Figure 157 :(a) Diagramme X et (b) Image de microscopie électronique à balayage de la phase commerciale CuS.....	261
Figure 158 : Analyses adsorption/désorption BET des phases synthétisées et du grade commercial	262
Figure 159 : Voltammogrammes au premier cycle dans NaCH ₃ COOH (1M) à 2 mV/s (a) MA-1H à 71°C et 90°C, (b) MW-DS à différents temps et températures. Evolution des Voltammogrammes au premier, 10 ^{ème} et 20 ^{ème} cycle pour (c) MA-1H-70°C et (d) Q/Q _{max} de la phase MW-DS-120°C-30min en fonction de la page de potentiel imposée.....	262
Figure 160 : Images des composites MW-DS-60min-120°C et EDX des phases initiales et à 20 cycles dans NaCH ₃ COOH (1M) à 2 mV/s sur [-0.2 ;0.8] V	263
Figure 161 : Voltammogramme au troisième cycle de la phase MW-DS-120°C-30min dans NaCH ₃ COOH (1M) sur [-0.9 ; 0,8] V (noir) en partant en réduction, [-0.9 ; 0,8] V (vert) en partant en oxydation, [-0.9 ; -0.2] V (rouge) , [-0.2 ;0.8] V (bleu) ; (b) Evolution du potentiel des deux électrodes de la cellule complète en fonction du temps, (c) Voltammogramme de la cellule complète et (d) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et de la vitesse de cyclage.....	265
Figure 162 : Synopsis récapitulatif des principales phases synthétisées au cours de la thèse, les principaux résultats et les perspectives	274
Figure 163 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé HDL du Zn ₂ Al-Cl synthétisé par la méthode de coprécipitation	280
Figure 164 : Spectre Infrarouge d'une phase HDL Zn ₂ Al-Cl	282
Figure 165 : Protocole de préparation standard d'une électrode en vue de tests électrochimiques	286

Table des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des paramètres caractéristiques des différents systèmes électrochimiques adapté de [9]	33
Tableau 2 : Les différentes combinaisons de cations rapportées pour les phases HDL : en vert les phases présentes à l'état naturel ; en bleu les phases synthétiques.....	58
Tableau 3 : Potentiels redox standards de certains cations en solution aqueuse et de l'eau....	66
Tableau 4 : Liste non exhaustive des électrodes à base de HDL utilisées dans les batteries, adapté de Mousty et Leroux [130].	74
Tableau 5 : Liste non exhaustive des électrodes à base de HDL utilisées dans les batteries de puissance, adapté de [129]	77
Tableau 6 : Caractéristiques structurales obtenues par affinement, des rapports molaires obtenus par ICP, S _{BET} et du nombre de molécules d'eau déduit par ATG	86
Tableau 7 : Récapitulatif des données ATG théoriques et expérimentales de la phase MgCuAl-Cl.....	87
Tableau 8 : Rapports molaires obtenus par analyses ICP de S _{BET} et ATG.....	92
Tableau 9 : Capacités relevées pour les phases HDL au cuivre synthétisées à 10 mV/s dans NaCH ₃ COOH 1M sur [-1.2 ;1] V	97

Tableau 10: Paramètres qui ont été variés lors de la synthèse de la phase MgCuAl par coprécipitation	99
Tableau 11 : Rapports molaires obtenus par ICP pour les différentes synthèses du composé MgCuAl	102
Tableau 12 : Pertes de masses relevées par ATG.....	102
Tableau 13 : Résultats des Voltammétrie cyclique de la phase Zn ₂ Al-AQS dans différents électrolytes aqueux sur le domaine de potentiel de [-1.2 ; 0] V à 10 mV/s.....	111
Tableau 14 : Composition chimique de la phase Mg ₂ Al-AQS calculée à partir des mesures ATG, ICP et CHNS	113
Tableau 15 : Analyses ICP et CHNS des phases Mg ₂ Al-OS, Mg ₂ Al-DecS, Mg ₂ Al-OS/AQS-50/50 et Mg ₂ Al-AQS les % sont exprimés en moles (* le nombre de molécule d'eau n'a pas été déterminé par ATG pour ces échantillons).....	123
Tableau 16 : Analyses ICP et CHNS des phases Mg/Al-AQS, % exprimés en moles.....	127
Tableau 17 : Capacités électrochimiques des phases Zn ₂ Al-AQS, Mg ₂ Al-AQS et MgCuAl-AQS mesurées par cyclage galvanostatique	132
Tableau 18 : Capacités électrochimiques mesurées par cyclage galvanostatique pour les différentes formulations de l'électrode	135
Tableau 19 : Analyses CHNS, ICP et ATG de la phase Mg ₂ Al-RF % exprimé en mole.....	138
Tableau 20 : Paramètres électrochimiques déduits des voltammétries cyclique pour la phase Mg ₂ Al-RF dans différents électrolytes à 10 mV/s et 1 mV/s.....	143
Tableau 21 : Caractéristiques des différentes alloxazines et conditions de synthèse pour l'intercalation au sein de la phase Zn ₂ Al.....	147
Tableau 22 : Calcul des surfaces électroniques projetées par les molécules et détermination du modes d'intercalation.....	149
Tableau 23 : ICP et CHNS pour les phases synthétisées, (%) exprimés en moles.....	152
Tableau 24 : Données ATG des phases Mg ₂ Al-alloxazines.....	152
Tableau 25 : Résultats des analyses chimiques CHNS, ICP et de l'analyse ATG des phases Mg ₂ Al-FCm et Mg ₂ Al-FCd	155
Tableau 26 : Paramètres électrochimiques déduits des tests en voltammétrie cyclique pour les phases (a) Mg ₂ Al-FCd et Mg ₂ Al-FCm à 10mV/s, (b) Mg ₂ Al-FCd à 1 mV/s et (c) Mg ₂ Al-FCm à 1mV/s dans différents électrolytes (1M).....	158
Tableau 27 : Récapitulatif non exhaustif des phases LSH-nitrate rapportées dans la littérature	172
Tableau 28 : Les rayons ioniques des différentes phases LSH mixtes synthétisées par Meyn [231].....	174
Tableau 29 : Caractéristiques de synthèses et morphologiques des phases LSHCu	176
Tableau 30: Caractéristiques structurales de la phase LSHCu obtenue par la méthode sel/oxyde déterminées par affinement Rietveld	179
Tableau 31 : Paramètres de maille et des longueurs de cohérence obtenus par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes	193
Tableau 32 : Positions atomiques obtenues par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes.....	194
Tableau 33 : Principales distances et angles obtenus par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes	195
Tableau 34 : Tableau récapitulatif des différentes formes de CuS relevées dans la littérature	229
Tableau 35 : Récapitulatif des composites CuS-carbone relevés dans la littérature	231
Tableau 36 : Protocole de synthèse des phases CuS	233

Tableau 37 : Significations des différents indices décrivant l'exposant d'Avrami pour une transformation solide	254
Tableau 38 : Récapitulatif des valeurs de n, k (Avrami) et de l'énergie d'activation E_a (Arrhenius) issues des études cinétiques précédentes	258
Tableau 39 : Récapitulatif des capacités relevées en voltammétrie cyclique de quelques phases CuS étudiées au premier et vingtième cycle	261
Tableau 40 : Tableau récapitulatif des phases synthétisées et des résultats obtenus	270

Glossaire

AC : Activated Carbon

ACN : Acétonitrile

AP : Alcaline Precipitation

AQ : Anthraquinone

AQDS : Anthraquinone-DiSulfonate

AQS : Anthraquinone-Sulfonate

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATG-MS : Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse

BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller

CAES : Compressed Air Energy Storage

CDC : Carbone Dérivé de Carbone

CHNS : Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Sulphur analysis

CNT : Carbon Nanotubes

CO₂ERR : CO₂ electrochemical reduction reaction

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

DMQ : 2,5-diméthoxy-1,4-benzoquinone

DS : Dodécyl-Sulfate

EDLC : Electric Double Layer Capacitor

EDX : Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie

EIA : Agence d'information sur l'énergie

EXAFS : Extended X-Ray absorption fine structure

FCd : Ferrocène-dicarboxylic

FCm : Ferrocène-monocarboxylic

GCPL : Galvanostatic Cycling with Potential Limitation

GF : Graphene Fonctionnalisé

HDL : Hydroxydes Doubles Lamellaires

HER : Hydrogen Evolution Reaction

HTK : Diffraction des rayons X en température

ICP-AES : Spectroscopie à plasma à couplage inductif couplée à la spectroscopie à émission atomique

IHP : Inner Helmholtz Plane

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

JMAK: Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
LSH/HSL: Layered Hydroxy-Salts
LSHCu: Layered Hydroxy-Salts copper-based
MO: Molecule organique
MOF: Metal Organic Framework
MWCNT: Multi-Walled Carbon Nanotubes
MWHT: Microwave with Hydrothermal Treatment
NaAc : Acétate de sodium
NHE/ENH : Electrode Normale à Hydrogène
OCP: Open Circuit Potential
OCV: Open Circuit Voltage
OER: Oxygen Evolution Reaction
OHP: Outer Helmholtz Plane
PDF : Fonction de distribution des paires
PES : Poly(ether sulfones)
PC : Carbonate de Propylène
Pyr₁₃TFSI : N-Propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
RF: RiboFlavin-5'-phosphate
RFB: Redox Flow Battery
rGO: Reduced Graphène Oxide
SC : Supercondensateur
SDS : Sodium Dodecyl sulfate
SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SMES : Superconducting Magnetic Energy Storage
STEP : Système de Transfert d'Énergie par Pompage
SHE/ESH : Electrode Standard à Hydrogène
US : méthode Ultrason
UV : Lumière Ultra-Violet
VC : Voltammétrie cyclique
XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

Remerciements

Les travaux de thèse présentés ici ont été réalisés au sein de la thématique HDL « Hydroxydes Doubles Lamellaires » de l'équipe MI « Matériaux Inorganiques » depuis Janvier 2020 à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand « ICCF » de l'Université de Clermont Auvergne « UCA ».

Je tiens tout d'abord à remercier les membres externes et internes du jury de thèse, m'honorant de leur présence et de leur temps passé à l'étude complet de mes travaux de recherche : Mme. *Liliane Guerlou-Demourgues* et M. *Saïd Sadki* pour avoir accepté de rapporter cette thèse ; Mme. *Katia Araujo da Silva* et Mme. *Sylvie Ferlay* pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier plus particulièrement Mme. *Christine Taviot-Gueho* pour m'avoir donné l'opportunité de travailler et d'apprendre à ses côtés, pour le temps consacré aux réunions, aux discussions, aux lectures et relectures des articles et de la thèse. Merci pour toutes les connaissances transmises et pour cette rigueur qui me suivra tout au long de ma carrière. Merci encore pour m'avoir donné la liberté d'entreprendre et de mener ma thèse comme je le souhaitais. Pour tout cela merci.

Je tiens également à remercier M. *Fabrice Leroux*, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de l'ICCF et de la thématique. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir recontacté pour cette thèse. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail, malgré vos obligations.

Je remercie également M. *Thierry Brousse* pour avoir manager le déroulement de cette thèse, mais aussi pour toute son aide en électrochimie et pour la relecture minutieuse de la thèse. Nous avons pu partager de nombreuses réunions ensemble autour de discussions passionnantes et toujours dans la bonne humeur.

Je tiens aussi à remercier M. *Philippe Stevens* pour les discussions très intéressantes autour du projet et cette rigueur notamment lors de l'écriture des articles. Un grand merci pour l'ouverture d'esprit scientifique notamment lorsque les résultats purs n'étaient pas au rendez-vous.

Je remercie également Mme. *Sylvie Ferlay* et Mme. *Marine Desage El-Murr* pour leur collaboration au cours de cette thèse et sur les nouvelles perspectives qu'elles ont pu faire naître de par leurs travaux de recherche.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres de l'équipe HDL dans laquelle j'ai pu m'épanouir au cours de cette thèse et qui ont mis tous les moyens à ma disposition pour travailler dans les meilleures conditions : M. *Claude Forano* pour le temps passé aux analyses CHNS et ICP et pour son expertise et les discussions scientifiques toujours très intéressantes, Mme. *Vanessa Prévot*, Mme. *Christine Mousty* et M. *Guillaume Renaudin* pour leurs conseils et leur aide au laboratoire.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe MI : Mme. *Katia Guerin Araujo Da Silva* pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser des expériences au synchrotron, M. *Nicolas Batisse* pour l'aide apportée à la mise en place de la partie électrochimie, M. *Marc Dubois* pour sa rapidité lors des démarches administratives, M. *Damien Boyer*, Mme. *Geneviève Chadeyron* et Mme. *Audrey Potdevin* mes anciens professeurs d'école SIGMA pour leur bienveillance et leur prise de nouvelles régulières.

Je remercie aussi les ingénieurs d'étude et de recherche, les techniciens, ainsi que les agents d'administration de l'ICCF pour leur aide précieuse et très efficace, plus spécifiquement *Karine Ballerat*, *Rodolphe Thirouard*, *Nathalie Gaillard*, *Alexandre Liotier*, *Elodie Petit*, *Lawrence Frezet*, *Marielle Delbos* et *Stéphanie Bonnefoy*.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé aux projets et notamment à l'IMN *Patrick Gerlach*, *Camille Douard*, *Insaf Gaalich*, *Olivier Crosnier* et *Laurence Athouel* pour leur grande aide sur la partie électrochimie théorique et expérimentale et leur collaboration pour la rédaction des articles et lors des réunions. Je remercie également *Gwenaëlle Toussaint* pour son aide sur les aspects techniques et industriels ainsi que pour sa participation lors des réunions de travail.

En dernier lieu, je souhaite remercier *Remi Pollès* pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner les TP structures des matériaux à l'IUT Mesures Physique

D'une manière moins formelle, je souhaite remercier tous mes amis et collègues de travail avec qui j'ai pu passer des moments inoubliables au cours de ces trois ans.

Alexandra, *Marwa* et *Aurore* avec qui j'ai pu passer des moments mémorables au laboratoire et qui ont toujours été présentes pour discuter et mettre de la vie dans le laboratoire. Merci à vous, et à toute l'énergie que vous avez mise au laboratoire pour rendre les journées moins ennuyeuses.

J'adresse toute mon amitié à tous les doctorants MI et aux personnes qui sont passés dans notre équipe : *Cédric*, *Aïssatou*, *Alexis*, *Thomas*, *Pierre*, *Guillaume*, *Mathias*, *Sébastien*, *Thomas*, *Jean*, *Mengwei*, *Louise*, *Ali*, *Yi-Xuan*, *Nour*, *Everton*, *Alexandre*, *Abderaouf* et je vous souhaite à toutes et à tous une bonne continuation.

Je remercie également tous mes amis, d'abord d'enfance : *Pierre, Antoine* ; de la prépa : *Axel et Mathilde*, de SIGMA : *Tutur, Santo, Gut, Flo, Armand, Sanna* et enfin du rugby : *Thomas, Jordan, Charles et Chocho* ... merci pour tous ces moments passés durant ces trois ans.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée particulière à ma famille ; mon *père*, ma *mère* à qui je dois tout, et *Cloé* sans qui je ne serais jamais arrivé à ce jour-là. Ma réussite c'est votre réussite. Merci pour votre soutien quotidien indéfectible et votre enthousiasme à l'égard de mon parcours même si parfois vous faites semblant de comprendre.

Introduction générale

D'après les recherches menées par l'Agence d'Information sur l'Energie (EIA), le scénario médian pour la demande d'électricité mondiale se base sur 41950 TWh par an en 2050, soit une hausse de quelque 35% de la demande par rapport à aujourd'hui, avec trois secteurs qui augmenteraient fortement du fait des nouveaux usages : les transports, l'industrie et la production d'hydrogène [1]. Une grande partie des moyens de production d'électricité à installer pour satisfaire cette demande croissante proviendra de sources renouvelables intermittentes et non pilotables. La consommation et la production d'électricité raccordées sur réseau électrique doivent, à tout instant, être équilibrées et il est nécessaire de développer de nouveaux moyens de stockage de l'électricité pour stabiliser le réseau. Pour répondre à ces demandes exigeantes, des systèmes de plus en plus complexes et performants sont toujours recherchés et notamment des systèmes combinant puissance et énergie.

Le travail de thèse présenté ici porte sur le développement de nouveaux dispositifs avancés de stockage rapide de l'électricité. Il est le fruit d'un consortium entre les différents acteurs du projet financé par l'ANR « LaDHy » que sont, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) et la société EDF.

Les batteries de puissance sont parfaitement adaptées à une régulation de fréquence du réseau, conciliant à la fois forte densité de puissance avec suffisamment d'énergie. Les supercondensateurs sont très performants pour fournir de la puissance, mais n'ont pas assez d'énergie pour cette application ; les besoins en réglage de fréquence nécessitent un ratio Puissance/Energie environ égal à 2. Les dispositifs existants aujourd'hui sont le plus souvent composés de matériaux toxiques, plus difficilement recyclables et assez onéreux (cobalt, nickel, lithium) ne répondant pas aux critères de chimie verte et durable prônés par la société actuelle. Combinés avec la raréfaction des ressources ainsi que les crises géopolitiques actuelles, l'enjeu du développement de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie est un des points stratégiques les plus importants. L'objectif porté par ce projet est de développer des batteries de puissance, en milieu aqueux, à base de matériaux lamellaires du type Hydroxydes doubles ou simples lamellaires (HDL ou LSH). Ces matériaux lamellaires possèdent de nombreux avantages :

- une versatilité en termes de composition des feuillettes et de l'espace interfeuillett,

- une faible toxicité et sont synthétisables en laboratoire en utilisant les méthodes de chimie douce,
- une modulation des propriétés morphologiques, de surface, de porosité par la méthode de synthèse,
- un faible coût de synthèse,
- une bonne reproductibilité des synthèses et un scale-up possible.

L'étude de ces phases pour le stockage électrochimique a déjà été appréhendée avec notamment l'utilisation de cations cobalt et nickel en comparaison des dispositifs présents aujourd'hui sur le marché (technologie Li-ion). Mais les pistes encore non explorées restent encore nombreuses comme celle de l'utilisation de nouveaux cations électrochimiquement actifs ou bien celle qui consiste à intercaler une espèce redox entre les feuillets. Ce sont ces deux aspects qui ont été investigués.

Le présent manuscrit se divise ainsi en cinq parties comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des différents modes de stockage de l'énergie, leurs fonctionnements, compositions, avantages et inconvénients.

Dans le second chapitre, la possibilité d'utiliser les HDL à base de cuivre en tant que matériaux d'électrodes sera étudiée. Après une introduction bibliographique sur ces phases, notamment dans le domaine de l'électrochimie, différentes compositions et paramètres de synthèse seront testés. Les caractéristiques de ces phases seront analysées par diffraction des rayons X (DRX), infrarouge (IR), adsorption/désorption (BET), et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les caractéristiques électrochimiques des matériaux d'électrodes enregistrées par voltammétrie cyclique (VC) en électrolyte aqueux seront décrites et comparées en fonction de leur morphologie, de leur taille, ainsi que de leur porosité. Il s'agira aussi de mieux comprendre les changements structuraux intervenant au cours du cyclage engendrant des pertes de capacité.

Dans le troisième chapitre, l'intercalation de molécules électroactives au sein des phases HDL du type Mg-Al et Zn-Al non électrochimiquement actives a été réalisée. Ces matrices ont été volontairement choisies comme passives afin que les seules réactions redox soient celles des molécules invitées. L'objectif de cette partie sera d'intercaler des molécules possédant un potentiel redox applicable en tant qu'électrode positive ou négative et si possible d'obtenir un système complet novateur. En tant qu'électrode négative, les familles des anthraquinones-sulfonate et celles des alloxazines seront testées ; pour l'électrode positive la famille des

ferrocènes-carboxylate sera utilisée. Après intercalation prouvée par diffraction des rayons X et l'étude complétée par spectroscopie infrarouge, par analyses Carbone-Hydrogène-Azote-Soufre (CHNS) et par spectroscopie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP-AES), le suivi électrochimique sera réalisé par voltammétrie cyclique (VC) et cyclage galvanostatique (GC). L'étude des phénomènes électrochimique en milieu aqueux, de relargage ainsi que sa compréhension, jamais relatés dans la littérature, seront appuyés par mesures UV/visible in-situ réalisées par l'IMN et EDF, diffraction des rayons X post-mortem et microscopie électronique à balayage-EDX. De plus, la première cellule complète à deux électrodes composites HDL-molécule organique sera réalisée en électrolyte aqueux. Enfin de nouveaux électrolytes, tels que les liquides ioniques seront testés par l'équipe de l'IMN pour répondre aux pertes de capacités relevées en électrolyte aqueux et étudier les différences en termes de comportement électrochimique.

Dans un quatrième chapitre, l'impact de différents modes de synthèse (sel/oxyde ; précipitation, hydrolyse de l'urée) sur les propriétés électrochimiques d'un autre type de matériau lamellaire : les hydroxydes simples lamellaires (LSH) au cuivre sera étudié. Les synthèses originales assistées par micro-ondes et ultrasons seront utilisées pour la synthèse des matériaux LSH. Par conséquent les impacts de la morphologie et de la nanostructuration sur les capacités au premier cycle et au cours du cyclage seront étudiés ainsi que les potentiels changements de structures et/ou de phases par une approche une nouvelle fois multi-techniques en utilisant l'analyse de la fonction de distribution des paires (PDF), EXAFS/XANES, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. De plus l'étude de l'intercalation des molécules électroactives au sein des phases HDL sera menée, pour identifier si les interactions feuillets-molécules « considérées plus fortes pour ces phases » permettent une meilleure tenue en cyclage.

Enfin, dans le dernier chapitre, les phases LSH au cuivre comme gabarit pour la synthèse de CuS seront étudiées. En effet, ces matériaux sont connus pour avoir un comportement faradique rapide pour des systèmes de stockage de l'énergie. Comme les capacités sont fortement dépendantes de la morphologie de la phase synthétisée et avec des capacités supérieures pour le CuS de type lamellaire, différents traitements thermiques et chimiques seront appliqués pour contrôler finement la morphologie à partir de gabarits LSH. Ainsi une étude sur les cinétiques de transformation de la phase LSH en CuS en fonction des protocoles et gabarits utilisés sera réalisée en utilisant le modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

(JMAK). Les phases issues de ces synthèses seront testées en électrochimie par voltammétrie cyclique et seront comparées aux valeurs relevées dans la littérature et aux grades commerciaux.

Une conclusion générale avec les perspectives offertes par ce travail, est finalement présentée à la fin de manuscrit. La partie Annexe reprend le principe et les conditions pour chaque caractérisation.

Chapitre I : Les dispositifs de stockage avancés de l'énergie : Principe et utilisations

I. La problématique du stockage de l'électricité : enjeux et différents modes de stockage :

Le stockage de l'électricité est un enjeu primordial dans la société actuelle qui cherche à réduire l'impact environnemental de sa production. En effet, la demande d'électricité française et mondiale est une variable annuelle, journalière ou même instantanée. Les variations rapides de consommation ou production non pilotées (éolienne ou solaire) sont compensées par la mise en place de centrales thermiques (énergies fossiles), de systèmes de stockage hydraulique ou par importations. Le stockage de l'énergie est aussi nécessaire au développement des énergies renouvelables, sensibles aux conditions climatiques et aux cycles journaliers. Le stockage stationnaire de l'électricité apparaît donc comme un moyen essentiel pour palier à une offre et à une demande souvent en inadéquation dans le temps pour soutenir le développement des nouvelles technologies [2].

I.1. Fonctionnement et rôle du stockage stationnaire

Le principal rôle du stockage stationnaire est de maintenir l'intégrité du réseau électrique. De plus, d'après Multon et Ben Ahmad, la corrélation entre la prise de conscience quant à la vulnérabilité du réseau électrique (accidents, dysfonctionnement) ainsi que le souhait de développer les énergies renouvelables, entraînent une mutation des réseaux vers une production et un stockage plus variés et décentralisés (**Figure 1**) [3]. Cependant, la consommation d'électricité mondiale ne cesse de croître au fil des décennies (**Figure 2**) et les nouveaux moyens de production à base d'énergie renouvelable ne peuvent répondre à tout moment à cette demande sans les rendre pilotable [4]. Ainsi, les panneaux solaires ne peuvent produire de l'électricité qu'en journée alors que le plateau de forte consommation se produit entre 8h et 22h d'après RTE-France [5]. Par ailleurs, les éoliennes ne produisent de l'électricité qu'en présence de vent et il en est de même pour les usines marémotrices soumises au cycle des coefficients de marée. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire d'innover dans le domaine du stockage stationnaire électrique. Actuellement, les principaux moyens de stockage utilisés sont les STEP (station de transfert d'énergie par pompage), le stockage par air comprimé (CAES) et le stockage électrochimique



Figure 1: Schéma des différents modes de stockage de l'énergie et leurs applications [3]

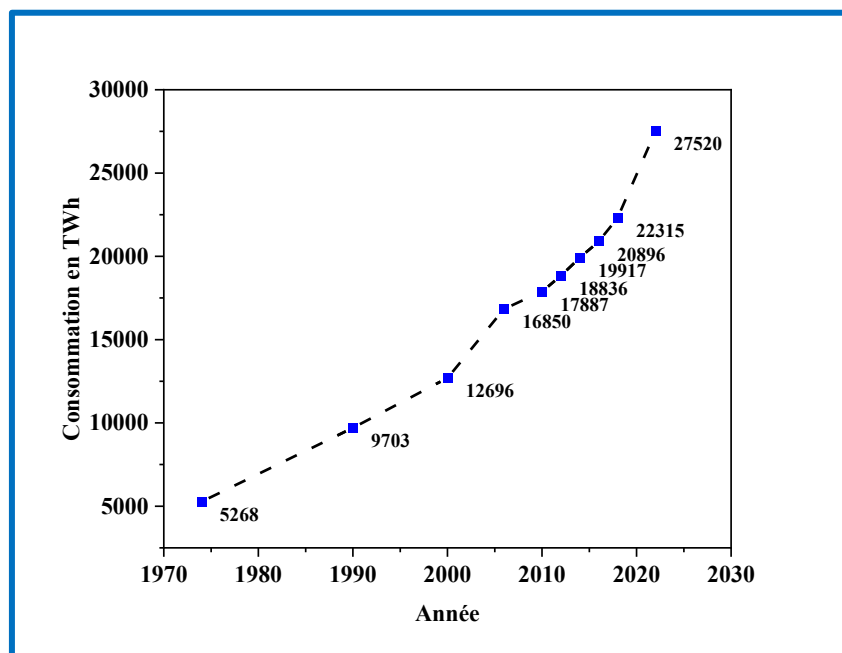


Figure 2: Evolution de la consommation mondiale en électricité entre 1974 et 2022, adapté de [4]

I.2. Stockage mécanique

Le stockage mécanique de l'électricité est aujourd'hui principalement réalisé grâce à trois technologies différentes qui utilisent l'énergie potentielle (stockage hydraulique STEP), l'énergie cinétique (volants d'inertie) ou la compression (CAES).

Tout d'abord, les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) possèdent un fonctionnement similaire à celui d'un barrage hydroélectrique. En effet, deux bassins sont placés à des altitudes différentes et reliés par des canaux et des turbines. L'eau s'écoulant par gravité du bassin en amont vers le bassin en aval entraîne la production d'électricité. Lorsque la demande en électricité est plus faible (ou la production est excédentaire), un système de pompage permet de réaliser le chemin inverse. Ce type de stockage est le plus utilisé au monde actuellement [6] (**Figure 3**) car il permet de stocker une grande quantité d'énergie avec une longue durée de vie (environ 50 ans) et représente un coût de stockage de l'électricité faible avec un rendement satisfaisant (70-80%). Cependant, le coût d'investissement engendré par la construction mais aussi l'impact possible sur le paysage et l'hydrologie de ce mode de stockage est à prendre en considération.

Le stockage par volant d'inertie repose sur la mise en mouvement, par l'intermédiaire de moteurs/alternateurs, de forme cylindrique qui vont emmagasiner l'énergie sous forme d'énergie cinétique. Le stockage s'effectue sur une très courte durée car les volants se déchargent rapidement (environ 15 minutes).

Enfin le stockage CAES (Compressed Air Energy Storage) repose sur la capacité élastique de l'air. De l'air ambiant est capté et comprimé à haute pression (de l'ordre de 100 bar) grâce à l'électricité du réseau. Puis, après stockage, la décompression de l'air jusqu'à la pression atmosphérique entraîne un réseau de turbines qui restitue l'énergie électrique. L'atout des CAES réside en la possibilité de libérer rapidement et de stocker de grandes quantités d'énergie, mais la compression ainsi que la détente entraînent une perte d'énergie sous forme thermique qu'il faut essayer de récupérer. C'est pourquoi les nouvelles recherches portent sur des CAES isothermes et adiabatiques [7].

I.3. Stockage SMES

Le stockage SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) consiste à envoyer l'énergie électrique dans une bobine de fil supraconductrice. Lorsque la bobine est court-circuitée, le courant reste presque indéfiniment (car il n'y a pas de perte par effet Joule et tant qu'une température suffisamment froide permet de garder son comportement de supraconducteur) et produit un champ magnétique. Les SMES possèdent de fortes densités de puissance et des densités d'énergie modérées tout en ayant un nombre de cycles charge-décharge quasi-infini et un rendement de conversion d'énergie supérieur à 95% [8]. Ce système n'est cependant pas commercialisé du fait de son coût élevé et des difficultés de mise en œuvre.

I.4. Stockage électrochimique

Un des meilleurs moyens de stocker de l'énergie électrique est de la convertir en énergie chimique puisque toutes deux partagent le même vecteur : l'électron. De plus, ce type de stockage connaît actuellement un développement important comme en témoignent la construction en Allemagne ou en France d'usines géantes Tesla, Daimler, Verkor et Automotive Cells Company (ACC) pour l'élaboration de batteries [9].

Cette première partie a fait état de la nécessité d'innover dans le domaine des technologies pour le stockage stationnaire de l'énergie électrique. La suite de l'étude développera plus en détail le fonctionnement du stockage électrochimique.

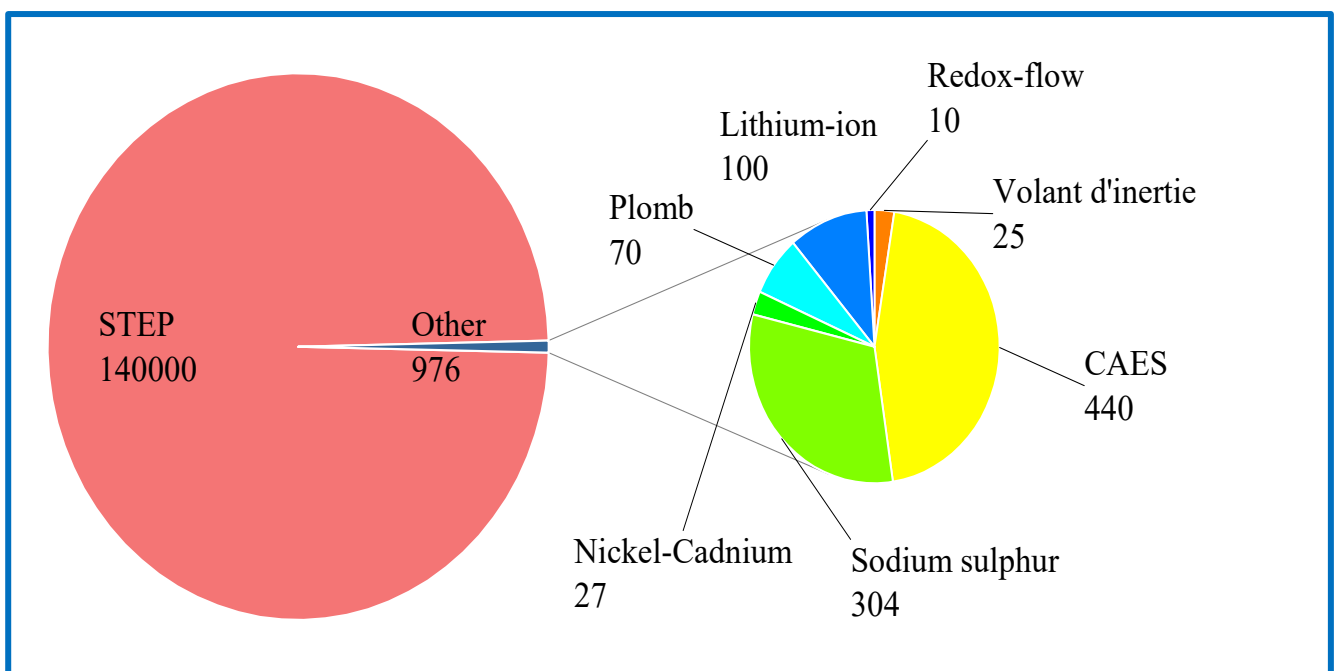


Figure 3: Diagramme représentant la part de chaque mode de stockage en France en MWh en 2018 extrait de [2]

II. Stockage électrochimique de l'énergie : principes et procédés

II.1. Généralités

Actuellement, les différents systèmes électrochimiques pour stocker l'énergie électrique sont les batteries et les (super)condensateurs. Les différentes caractéristiques de ces systèmes sont décrites par le diagramme de Ragone (**Figure 4**) qui représente l'évolution de la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie ainsi que le temps de charge/décharge.

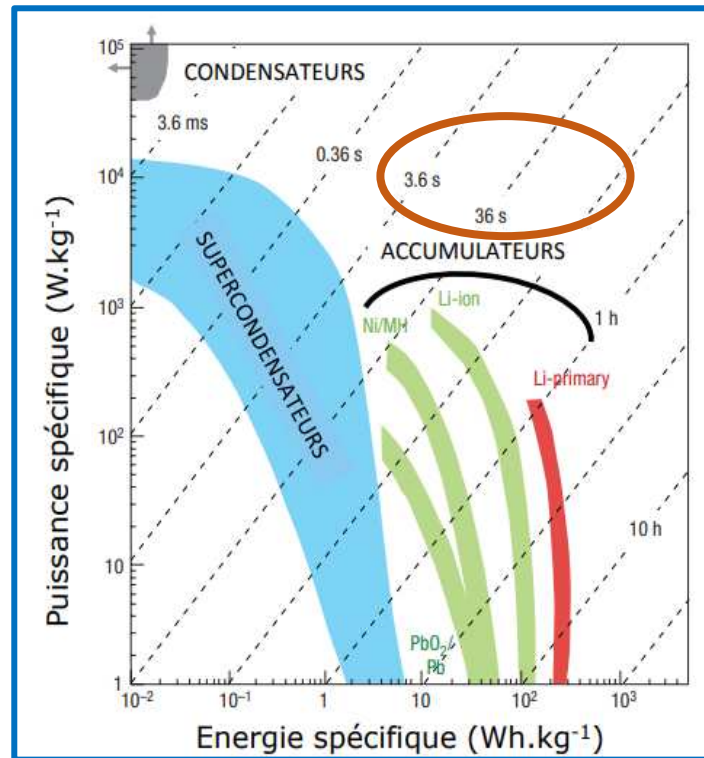


Figure 4 : Diagramme de Ragone reliant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique et du temps de charge/décharge [9].

Le diagramme de Ragone permet de comparer les caractéristiques des différents systèmes électrochimiques ainsi que leurs propriétés en termes de puissance et d'énergie [10]. L'énergie spécifique est la quantité d'énergie qu'il est possible d'emmagasiner par unité de masse de matériau de la cellule alors que la puissance spécifique est liée à la vitesse de stockage/déstockage d'énergie, par unité de masse de matériau de la cellule. Ainsi, les batteries sont considérées comme des systèmes très énergétiques mais peu puissants ayant des temps de charges/décharges compris entre la dizaine de minutes et l'heure. A contrario, les condensateurs très peu énergétiques délivrent beaucoup de puissance dans un laps de temps très court, de l'ordre de la milliseconde, ce qui n'est pas par ailleurs leur fonction (ce sont dans la plupart des cas des composants électroniques). Les supercondensateurs se trouvent à mi-chemin entre ces deux systèmes et constituent donc un compromis intéressant dans la recherche d'un équilibre puissance/énergie. Cependant une zone de ce diagramme de Ragone reste encore à explorer (cercle orange sur la figure ci-dessus) qui correspond à des systèmes dit de « batteries haute puissance » combinant aussi énergie et puissance avec des temps de charge/décharge de l'ordre de la minute.

Les supercondensateurs comme les batteries sont constitués de deux matériaux d'électrode ayant une forte conductivité électronique plongés dans un électrolyte ayant une bonne conduction ionique. Les différences d'énergie visibles sur le diagramme de Ragone sont

alors dues à la manière dont la conversion d'énergie électrochimique en énergie électrique s'opère dans le système. Premièrement, les batteries fonctionnent en système fermé et les réactions d'oxydoréduction au niveau des électrodes, la conversion d'énergie ainsi que le stockage se déroulent dans ce système fermé. L'énergie engendrée est importante de l'ordre de 30-300 Wh/Kg associée à une faible puissance de 1-500 W/kg selon les technologies, et donc les matériaux et autres constituants utilisés. Les batteries sont donc adaptées aux systèmes nécessitant une grande autonomie, telles que les voitures électriques et/ou la téléphonie mobile.

A contrario, le principe de fonctionnement des supercondensateurs est basé sur l'adsorption électrostatique de charges dans la double couche électrochimique à l'interface entre la surface conductrice des électrodes et l'électrolyte. La puissance engendrée est supérieure à 10000 W/Kg mais associée à une faible énergie 1-10 Wh/kg. Les supercondensateurs seront donc utilisés pour des applications nécessitant de générer ou d'absorber des pics de puissance comme le démarrage d'un moteur dans une voiture « Stop & Start », ou encore le freinage régénératif. Le **Tableau 1** ci-dessous résume les caractéristiques des trois systèmes électrochimiques évoqués.

Tableau 1 : Comparaison des paramètres caractéristiques des différents systèmes électrochimiques adapté de [9]

	Condensateur	Supercondensateur	Batterie
Temps de charge	$\mu s > t > ms$	$1 s > t > 30 s$	$30 \text{ min} > t > 5 h$
Temps de décharge	$\mu s > t > ms$	$1 s > t > 30 s$	$10 \text{ min} > t > 3 h$
Rendement Charge/Décharge	$\eta > 95\%$	$80\% > \eta > 95\%$	$70\% > \eta > 90\%$
Densité de puissance (W/Kg)	$> 10^6$	$> 10^4$	$< 10^3$
Densité d'énergie (Wh/Kg)	0,01 à 0,1	1 à 10	10 à 100
Nombre de cycle	10^{10}	10^6	10^3

La différence entre les différents systèmes électrochimiques découle des modes de stockage (et de conversion) de l'énergie impliqués. Il est donc nécessaire de s'attarder sur ces derniers afin de comprendre les phénomènes mis en jeu.

II.2. Stockage faradique vs. Stockage capacitif

II.2.A. Le stockage faradique

Le stockage faradique correspond à un stockage de charges électrochimiques par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction réversibles répondant aux lois de Faraday, notamment celle portant sur la quantité de produits transformés sur une électrode qui est liée à

la quantité d'électricité impliquée dans cette transformation [11]. Le transfert de charge faradique met en jeu des réactions redox très rapides aux électrodes, de l'électrosorption et/ou des processus d'intercalation/insertion/conversion. C'est ce type de stockage qui est utilisé pour l'élaboration de batteries. Le phénomène de charge/décharge découle des lois de la thermodynamique. En effet, selon le second principe de la thermodynamique, la différence de potentiel électrochimique est directement reliée à l'énergie libre de la réaction selon l'expression suivante :

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (1)$$

où ΔE est la différence de potentiel en Volt, ΔG l'enthalpie libre de réaction en J/mol, z nombre d'électrons impliqués dans la réaction chimique et F la constante de Faraday (96 490 C/mol).

De plus, d'après la seconde loi de Faraday, la charge stockée (Q) exprimée en Coulomb correspond à la quantité de charge impliquée par les réactions électrochimiques. La charge stockée dépend du nombre d'électrons (z) échangés à l'électrode, de la quantité de matériaux actifs à l'électrode (m en g) et de la masse molaire de l'espèce oxydée/réduite (M en g/mol)

$$Q = \frac{mzF}{M} = I * t \quad (2)$$

La **Figure 5** représente l'allure d'une courbe de voltammétrie cyclique d'une électrode avec des réactions faradiques, cyclée entre deux potentiels à une vitesse de balayage constante. Le principe de cette mesure est de déterminer, entre autres, les potentiels standards d'oxydoréduction des espèces. En effet, le courant est nul lorsqu'aucune réaction électrochimique n'a lieu [12].

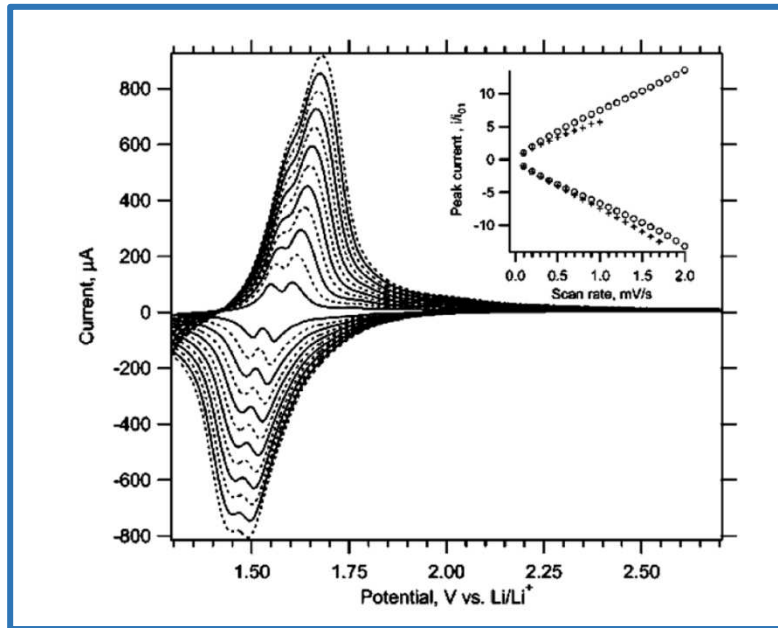


Figure 5 : Voltammogramme typique d'une électrode évoluant dans un processus faradique par l'intermédiaire de réactions redox rapides, ici insertion et désinsertion de Li⁺ dans TiO₂ extrait de [12]

Un stockage utilisant une réaction faradique idéal s'effectue à potentiel constant jusqu'à la conversion totale du matériau constituant l'électrode. Il est alors possible de déterminer l'énergie stockée (E) en Joule (J) à partir de la courbe potentiel=f(Q). En effet, comme montré par l'équation 3 et sur la **Figure 6**, l'aire sous la courbe représente l'énergie stockée :

$$E = \int U. dQ = QU \quad (3)$$

où U est le potentiel de cellule à vide en Volt.

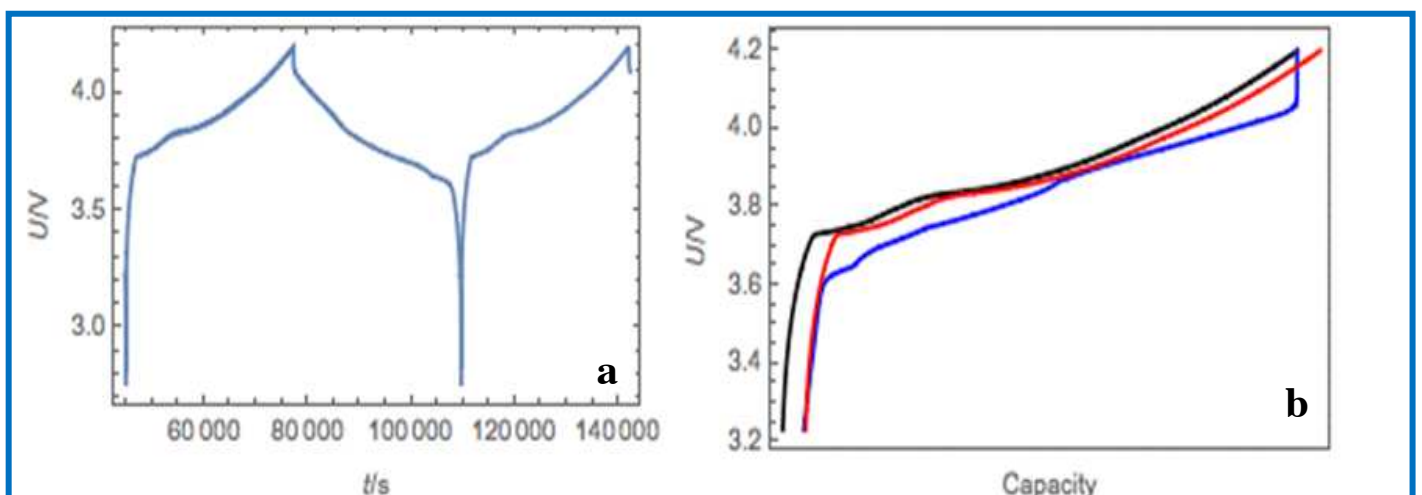


Figure 6 : Courbes de charge/décharge de batterie type, (a) Evolution de la tension en fonction du temps et (b) Evolution de la tension en fonction de la capacité

Le phénomène faradique n'étant cependant jamais idéal du fait des modifications induites par les phénomènes d'oxydo-réduction au niveau de la matière active des électrodes et

de la non réversibilité ou réversibilité partielle des réactions redox. Ces phénomènes sont limités par la diffusion des ions au sein de l'électrode engendrant une limitation des cinétiques de réaction. Par conséquent, le stockage faradique est considéré comme un mode de stockage conduisant à des densités d'énergie importantes car les réactions se passent dans toute la matière active, difficilement restituables sur des temps courts et donc à des faibles densités de puissance.

II.2.B. Le stockage capacitif

Le stockage capacitif peut être défini comme le stockage des charges de manière électrostatique en surface par l'intermédiaire de phénomènes d'adsorption/désorption à l'interface électrode/électrolyte. Ce type de stockage est interprété par le modèle de la double couche électrique proposé par Helmholtz [13] en 1874 puis complété successivement par Gouy et Chapman en 1913 [9][10], Stern en 1924 [16] et Grahame en 1947 [17] (**Figure 7**).

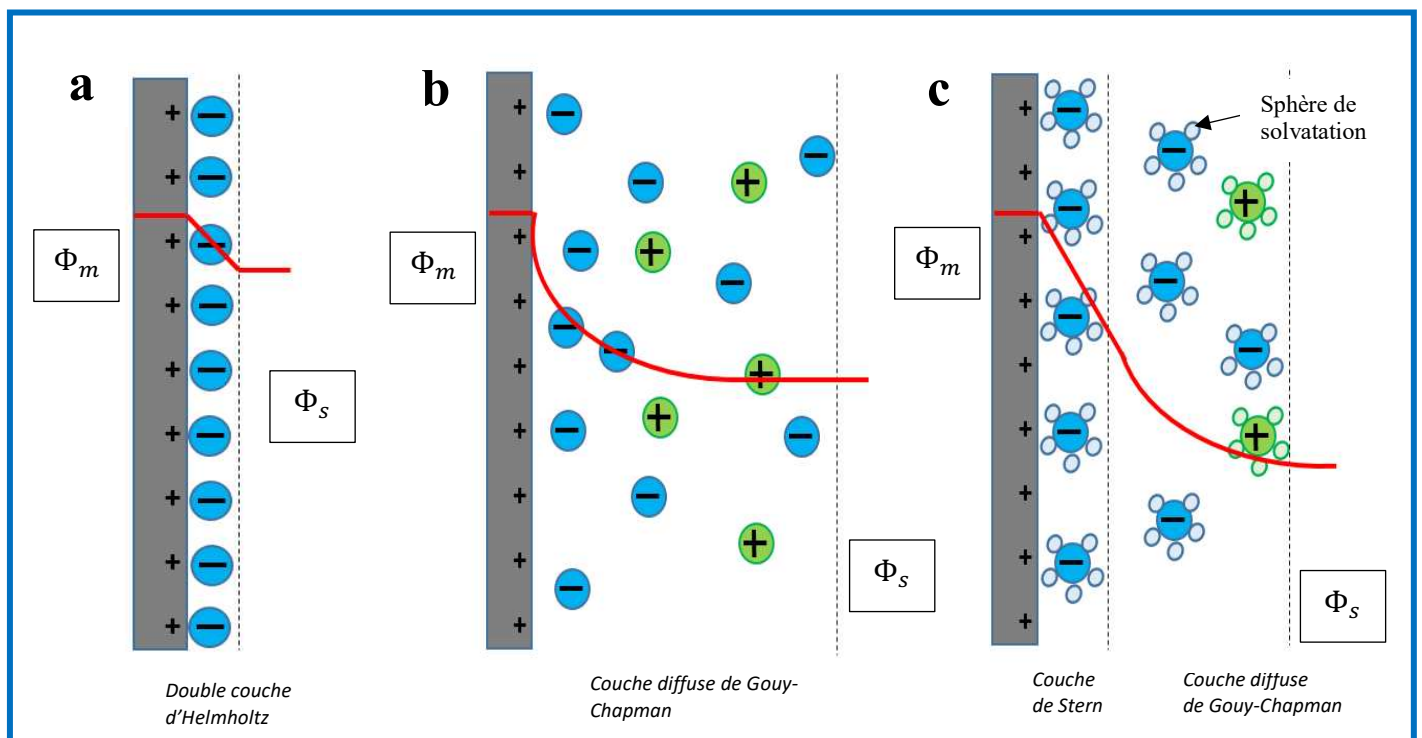


Figure 7 : Schéma des différents modèles : (a) double couche d'Helmholtz, (b) couche de Gouy-Chapman, (c) double couche de Stern pour un métal chargé positivement ; La courbe rouge représente l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance

Les systèmes électrochimiques utilisant ce mode de stockage sont les supercondensateurs et plus particulièrement les EDLC (Electrochemical Double Layer Capacitor). Dans tous ces dispositifs, les électrodes sont à base de carbone, majoritairement du carbone activé de grande surface spécifique. Le principal mécanisme de stockage de charge est l'adsorption d'ions à la surface des électrodes, même si des réactions faradiques peuvent avoir

lieu au niveau des groupements de surface présents sur le carbone (quinones par exemple). Ces réactions contribuent cependant de façon mineure au stockage de charge dans les supercondensateurs. En outre, l'électrolyte joue aussi le rôle de composant « actif » des supercondensateurs puisque lors de la charge il y a une déplétion ionique du fait de l'accumulation des anions à la surface de l'électrode de carbone polarisée positivement et de l'accumulation de cations à la surface de l'électrode de carbone polarisée négativement.

II.2.C. Mise au point vis-à-vis de la littérature et des termes employés

Dans le domaine des systèmes de stockage l'énergie, les données issues de la littérature doivent être lues avec précaution, car les recherches rapportent souvent des valeurs très élevées pour les capacités spécifiques en F/g pour des électrodes uniques. Ceci peut malheureusement conduire à des erreurs dans l'interprétation du processus réel de stockage de charge du matériau actif [18–20]. Les termes de stockage faradique, capacitif, faradique rapide, pseudo-capacitif sont souvent mal définis et peuvent conduire à de mauvaises interprétations. C'est notamment le cas pour les assemblages Ni(OH)₂//C dans KOH qui sont définis comme des systèmes pseudo-capacitifs alors qu'ils possèdent une électrode purement faradique (la positive au nickel) et une purement capacitive (la négative au carbone). Un tel système devrait, selon nous, être dénommé système hybride et non pseudo-capacitif. D'autre part, pour de tels systèmes, les formules et calculs utilisés font références à ceux employés pour les supercondensateurs alors que ces matériaux possèdent des comportements redox purement faradique (courant non constant en voltammétrie cyclique et plateaux dans les tests de charge/décharge). Pour rappel, la capacité en F/g doit être une valeur constante sur la plage de potentiel considérée, ce qui n'est pas le cas dès que des pics redox sont présents sur les voltammétries cyclique à la place d'un courant constant [21]. C'est pourquoi, les valeurs relevées dans la littérature doivent être converties d'après l'expression suivante :

$$Q \left(\frac{mAh}{g} \right) = \frac{C \left(\frac{F}{g} \right) \Delta V (V)}{3.6} \quad (4)$$

Pour la suite, nous parlerons, dès lors qu'une réaction redox est visible en voltammétrie cyclique, de système faradique (**Figure 8c**). Ces systèmes peuvent bien évidemment être plus au moins rapides et énergétiques et seront dénommés « batterie de puissance ». Le terme pseudo-capacitif est quant à lui réservé aux électrodes présentant une signature redox proche

des carbones comme MnO_2 en électrolyte aqueux (**Figure 8b**). Enfin le stockage purement capacitif est donné aux systèmes composés de carbone ou de silicium (**Figure 8c**) [22,23].

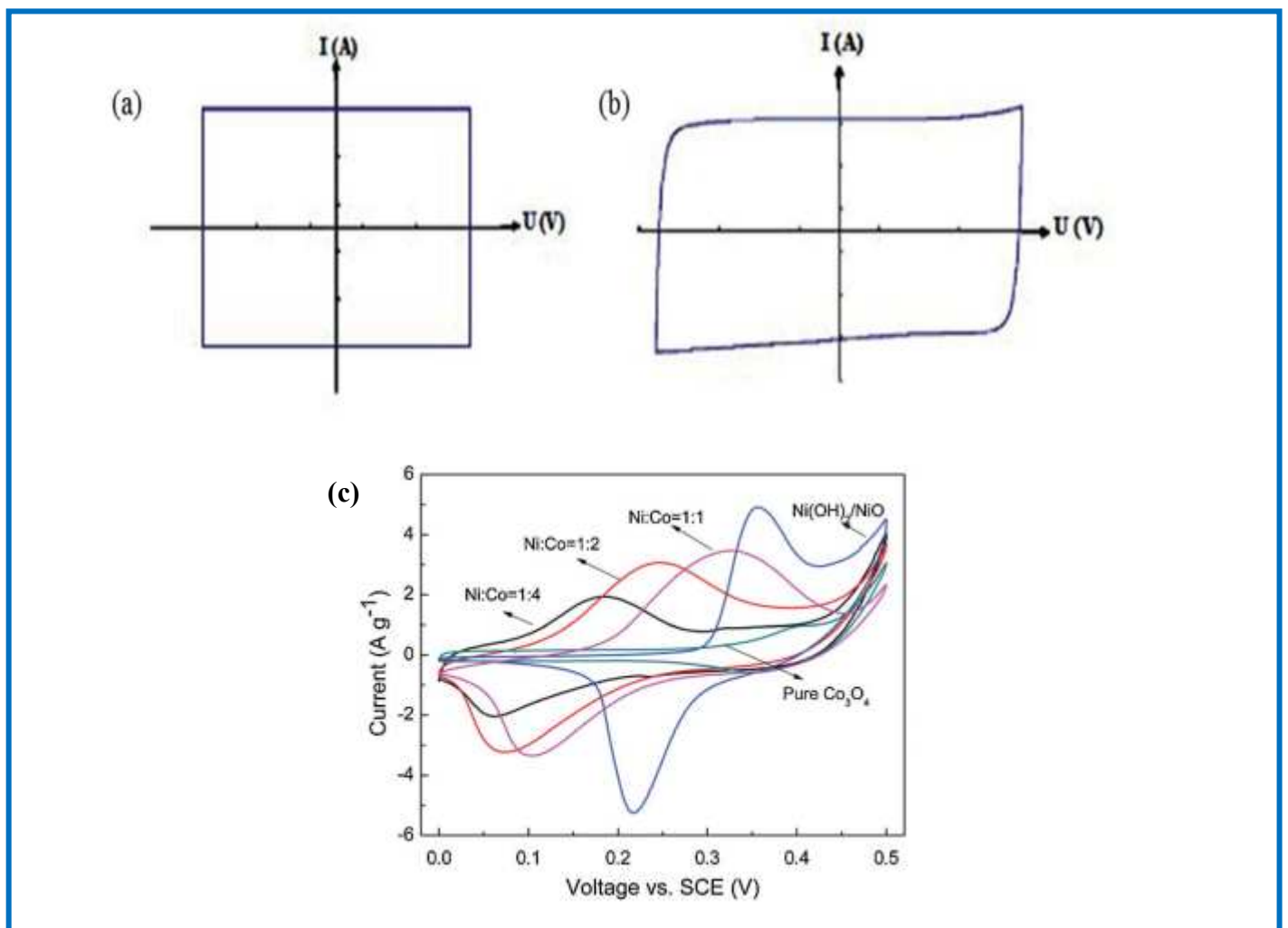


Figure 8 : Voltammogrammes d'un comportement (a) purement capacitif, (b) pseudo-capacitif type MnO_2 et (c) faradique d'après [17] & [18]

II.3. Les batteries de puissance

II.3.A. Composition

Actuellement, les batteries lithium-ion (LIB) sont les systèmes de stockage d'énergie électrique les plus pratiques et les plus rentables. Bien que les LIB atteignent des densités d'énergie relativement élevées dans de petits volumes, elles n'ont pas la densité de puissance nécessaire pour une charge rapide (même si le développement de nouvelles technologies permet de travailler à des régimes pouvant aller jusqu'à 5C, ce qui est essentiel pour l'utilisation généralisée des véhicules électriques par exemple) [24]. Dans les LIB et les autres technologies de batteries, les électrodes jouent un rôle clé dans la détermination de la vitesse à laquelle la batterie peut être chargée et déchargée. La plupart des batteries lithium-ion commerciales ont

des cathodes inorganiques composées d'oxydes comme LiFePO_4 et LiCoO_2 [25]. Ces cathodes se chargent par l'intercalation de Li^+ dans les couches du réseau cristallin rigide ou par des réactions de conversion ; ces deux processus sont cinétiquement limitants. Par conséquent, la nature et la composition de ces électrodes impactent fortement les propriétés du fait des différents mécanismes de stockage mis en jeu. Pour être considérés comme candidats potentiels à la réalisation d'électrode de batteries de puissance, les matériaux doivent concilier les caractéristiques suivantes :

- une bonne conductivité électronique,
- des réactions redox rapides et réversibles mettant en jeu un nombre maximal de degrés d'oxydation dans une fenêtre de potentiel compatible avec celle de la stabilité de l'électrolyte,
- une faible solubilité dans l'électrolyte,
- une conductivité ionique élevée par rapport aux ions de l'électrolyte engagés dans les réactions redox.

L'électrolyte peut aussi générer des limites de performance car il est stable sur une certaine plage de potentiel mais se décompose au-delà. Notamment pour les électrolytes aqueux dont la plage de stabilité en potentiel n'excède pas 1,23 V, le solvant (eau) donnant lieu à une électrolyse au-delà, sauf cas très particulier (water in salt par exemple). Cette réaction d'électrolyse peut néanmoins être très lente dans certain cas pour ne pas poser trop de problème. Par exemple, la batterie au plomb est aqueuse et a une tension de 2V.

Cependant l'utilisation d'oxydes à base de cobalt et de nickel ainsi que de l'électrolyte à base de lithium possède de nombreux inconvénients comme :

- le coût de production de ces matériaux (énergétique et d'approvisionnement),
- la raréfaction des ressources,
- la toxicité,
- la difficulté de synthèse (rendement faible, impuretés...)

qui sont autant de freins au développement de ces matériaux pour rester dans les critères de chimie verte recherchés aujourd'hui. Le prix des métaux ainsi que la raréfaction des ressources en cobalt, nickel et lithium conjugués à la crise géopolitique actuelle et une demande croissante engendrent une flambée des prix de ces matières (**Figure 9**) [26]. Il est donc nécessaire de trouver différentes alternatives comme l'utilisation de ressources abondantes et moins polluantes (magnésium, sodium...).

D'autre part, au cours des deux dernières décennies, l'intérêt pour la conception de matériaux d'électrodes alternatifs basés sur des petites molécules et des polymères organiques s'est accru. Les matériaux organiques se caractérisent par leur adaptabilité, leur faible coût, l'abondance relative de leurs matières premières, leur recyclabilité et leur toxicité relativement faible. En outre, les matériaux organiques présentent une plus grande souplesse structurelle qui permet une diffusion facilitée des ions. Cela permet de distribuer l'énergie plus rapidement et avec moins de polarisation - certaines batteries à base organique ont atteint la pleine charge en quelques minutes ou secondes plutôt qu'en quelques heures. Ces propriétés rendent les matériaux d'électrodes organiques particulièrement attractifs pour les applications de forte puissance (**Figure 10**) [27].

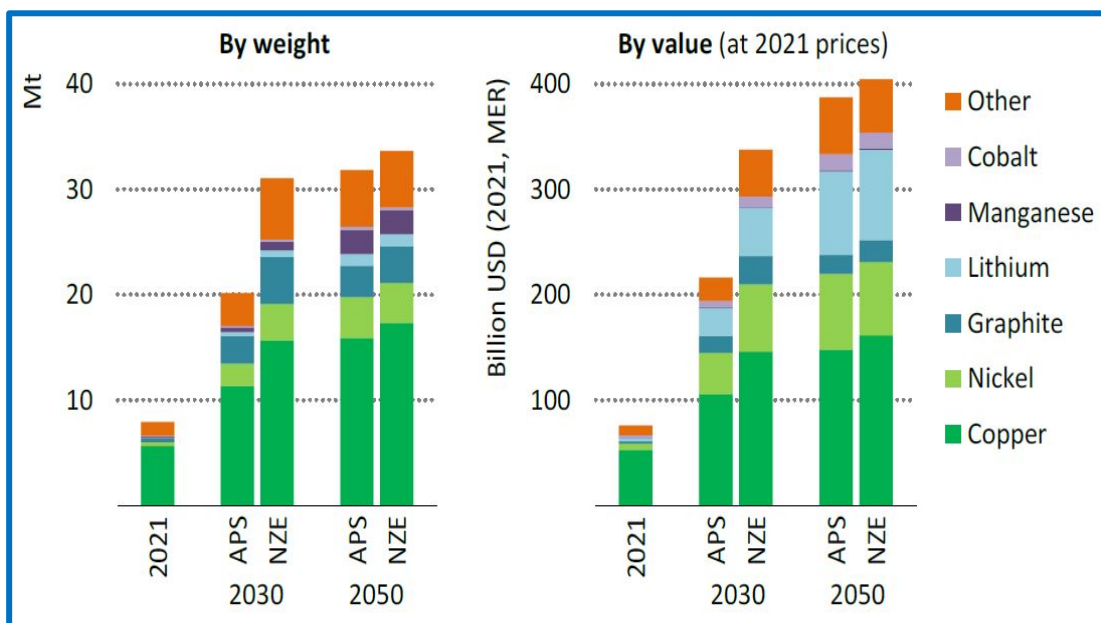


Figure 9 : Evolution de la demande et du coût des matières premières à horizon 2030 et 2050 selon deux prévisions d'après International, APS : Announced Pledges Scenario ; NZE Net Zero Emissions by 2050 Scenario extrait de [26]

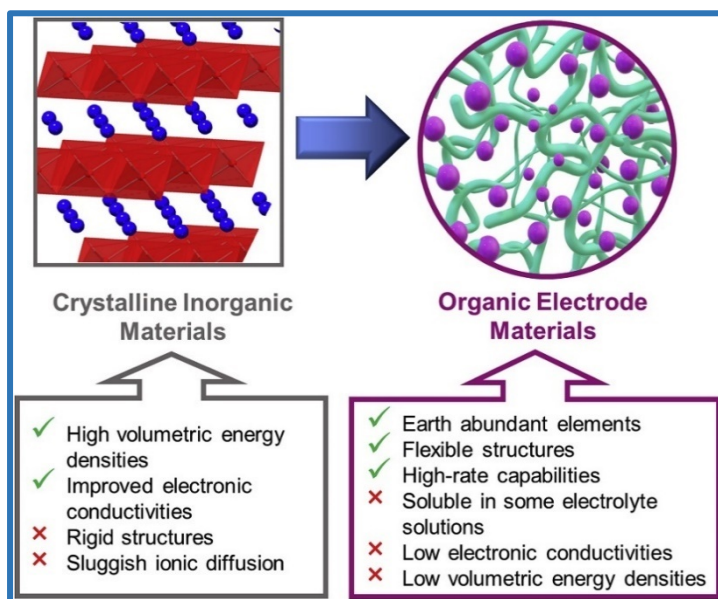


Figure 10 : Schéma montrant les propriétés des matériaux organiques qui pourraient remplacer les matériaux inorganiques en tant que futures électrodes de batterie pour les applications de puissance, extrait de [24].

II.3.B. Cahier des charges EDF

La thèse rapportée ici possède une finalité industrielle en lien avec la société française EDF : le système électrochimique visé peut servir pour des applications de réglage de fréquence (**Figure 11**). En effet, il existe un déséquilibre entre la production et la consommation d'électricité du réseau qui provoque une modification de la fréquence de 50 Hz qui, si elle est trop extrême, entraîne de graves perturbations qui, à leur tour, peuvent conduire à un effondrement du réseau. Ce rôle est assuré aujourd'hui par des batteries Li-ion mais le grand nombre de cycles requis se traduit par une durée de vie réduite, ce qui a un impact important sur le coût.

Par ailleurs ce système pourra être aussi considéré pour d'autres applications telles que :

- le stockage tampon dans les réseaux électriques pour la régulation de fréquence, notamment pour la production intermittente d'énergie comme le solaire ;
- l'alimentation de secours, pour assurer la continuité de l'alimentation électrique des fonctions vitales en cas de panne de courant, en prévoyant suffisamment de temps pour démarrer un générateur ou d'autres moyens de production ;
- la mobilité électrique, les bus électriques capables de charger suffisamment d'énergie à chaque arrêt pour se rendre au suivant, les tramways pour assurer la continuité de l'électricité entre deux unités d'alimentation au sol ou aériennes, les bateaux-navettes électriques, etc.

Le système de type batterie de puissance devra donc allier énergie et puissance afin de correspondre au mieux à l'utilisation souhaitée. Le respect des normes environnementales et des exigences économiques impose un choix de matières abondantes et peu onéreuses ainsi que de travailler avec un électrolyte aqueux. Le cahier des charges d'EDF est donc le suivant :

- énergie spécifique de la cellule : 30 Wh/Kg et 40 Wh/L
- tension de cellule >1V
- capacité à supporter des pics de puissance pendant 1 à 10 secondes et 10 à 100 fois par jour. Au total plus de 10 000 cycles complets équivalent de charge/décharge soit 15 ans de durée de vie (basée sur 2 cycles de charge/décharge par jour)
- utilisation d'un électrolyte aqueux et de matières abondantes

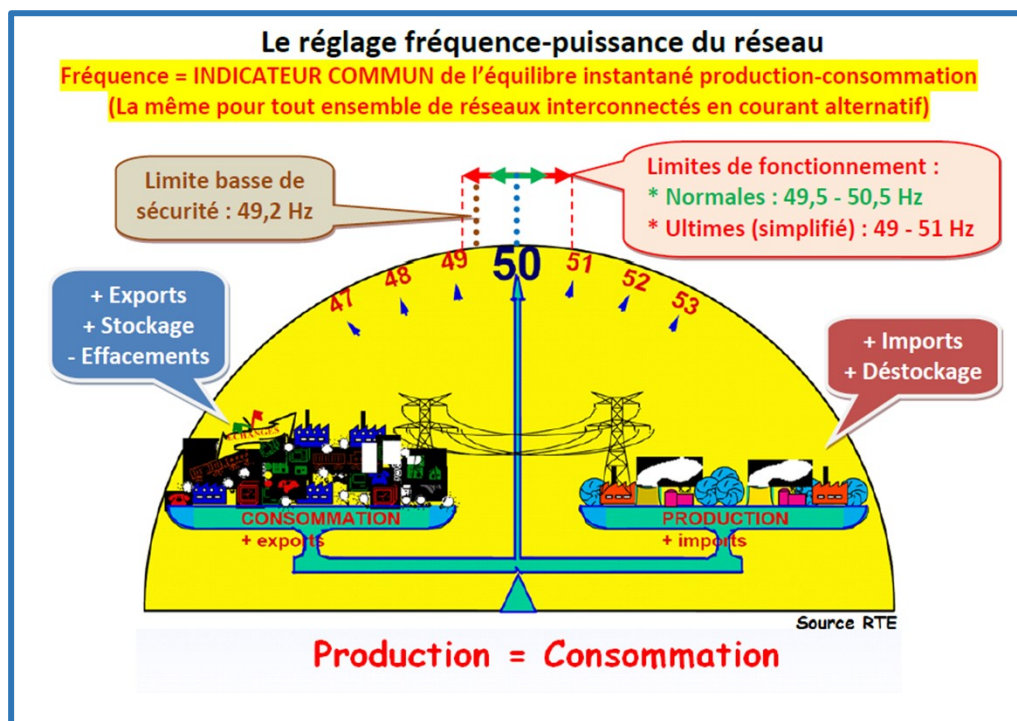


Figure 11 : Evolution de la fréquence du réseau électrique en fonction d'un déséquilibre production/consommation, représentation fournie par EDF

II.4. Espèces électroactives organiques

De nombreuses études se sont tournées vers le choix de matériaux composites carbonés activés-espèces organiques électroactives pour la réalisation de batteries de puissance [28],[29]. Ces espèces sont aussi employées dans les batteries à flux circulant (RFB pour Redox Flow Battery) [30],[31] à la fois en tant que négolyte/anolyte (électrolyte situé du côté de l'anode) ou posolyte/catholyte (électrolyte situé du côté de la cathode) notamment utilisées pour le stockage de l'énergie solaire [32]. Les matériaux organiques redox présentent à cet égard des propriétés remarquables, telles qu'une contribution faradique supplémentaire liée à la charge des

molécules électroactives, des temps de charge/décharge courts grâce à la cinétique rapide du transfert électronique et une augmentation de la tension de cellule par un choix approprié du substrat et de la molécule (**Figure 12**). Ainsi, cette approche moléculaire organique offre la possibilité de maximiser la densité d'énergie tout en conservant la puissance des dispositifs [33].

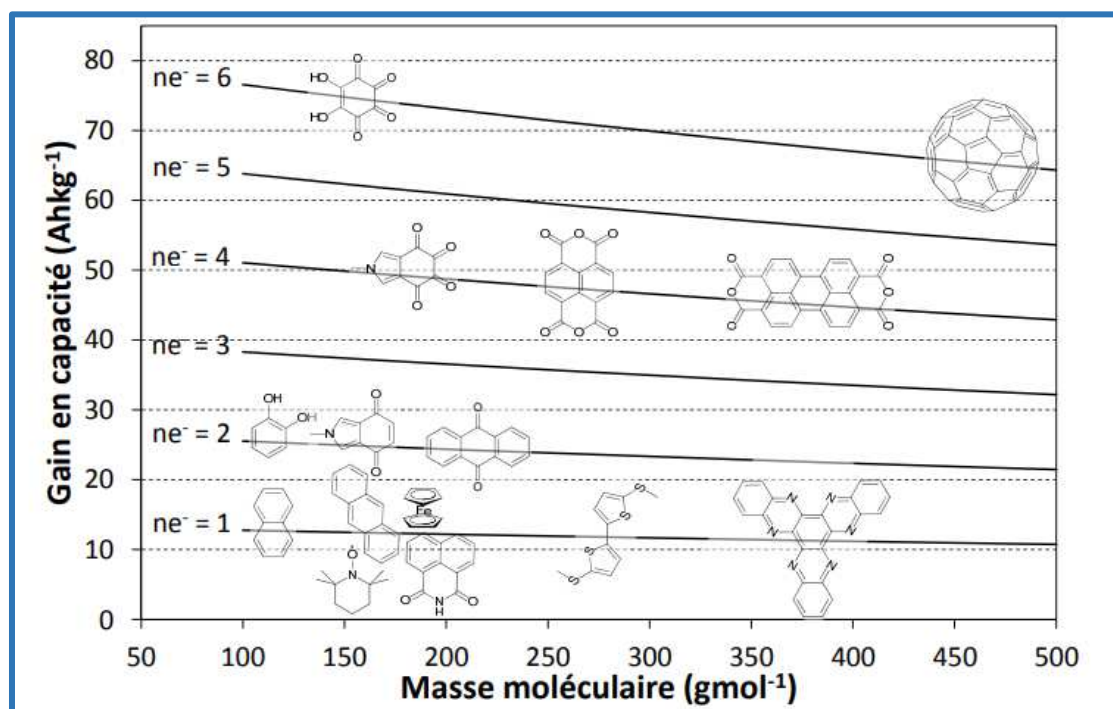


Figure 12 : Gain en capacité en fonction de la masse molaire pour quelques molécules électroactives introduites dans les matériaux d'électrodes, pour un carbone activé de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour un taux de recouvrement en molécules de $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/\text{cm}^2$ extrait de [33].

Les paragraphes suivants donnent quelques exemples représentatifs des avancées dans ce domaine (RFB et batteries de puissance) en mettant l'accent sur quatre catégories de molécules présentées sur la **Figure 13**.

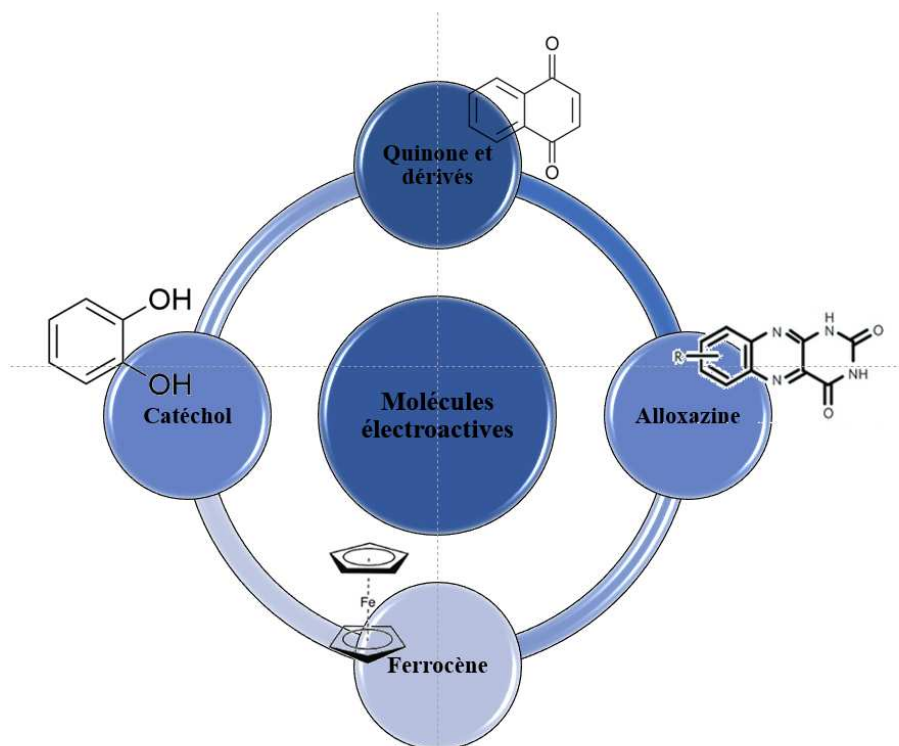


Figure 13 : Molécules électroactives pouvant être utilisées dans un système électrochimique de type RFB ou batterie de puissance

II.4.A. Les catéchols

Les catéchols représentant la famille des molécules du type 1,2-Dihydroxybenzène sont utilisés depuis plusieurs années dans la recherche sur les batteries organiques du fait de leur électroactivité intéressante. Les catéchols sont constitués d'un cycle benzénique sur lequel sont positionnés deux groupements hydroxyles en configuration *ortho*. Le choix des autres groupements est libre conduisant à une grande variété de molécules ; ainsi Xu *et al.* [34] ont montré qu'en utilisant une électrode carbone/catéchol disulfonate, il était possible d'obtenir une batterie possédant une efficacité énergétique supérieure de 93%. Wedege *et al.* ont montré que le potentiel redox standard peut être modifié selon la nature et la position des groupements sur le cycle aromatique [35]. Comme le montre la **Figure 14**, l'ajout d'un groupement sulfonate (SO_3^-) permet une diminution du potentiel redox standard, pouvant même, pour certaines valeurs de pH, passer d'un potentiel positif à un potentiel négatif vs. NHE. Ces auteurs ont aussi montré que la position du groupement, plus que leur nombre, détermine la valeur du potentiel redox standard en particulier lorsque le groupement se trouve en position 3 et 6 c'est-à-dire à proximité des groupements hydroxyles. Ceci a pu être démontré à l'aide de mesures RMN ^{13}C par l'intermédiaire des effets de blindage/déblindage. Ces auteurs ont également montré que l'ajout d'un groupe sulfonate proche des fonctions hydroxyles diminue la solubilité du catéchol en solution aqueuse acide ou basique.

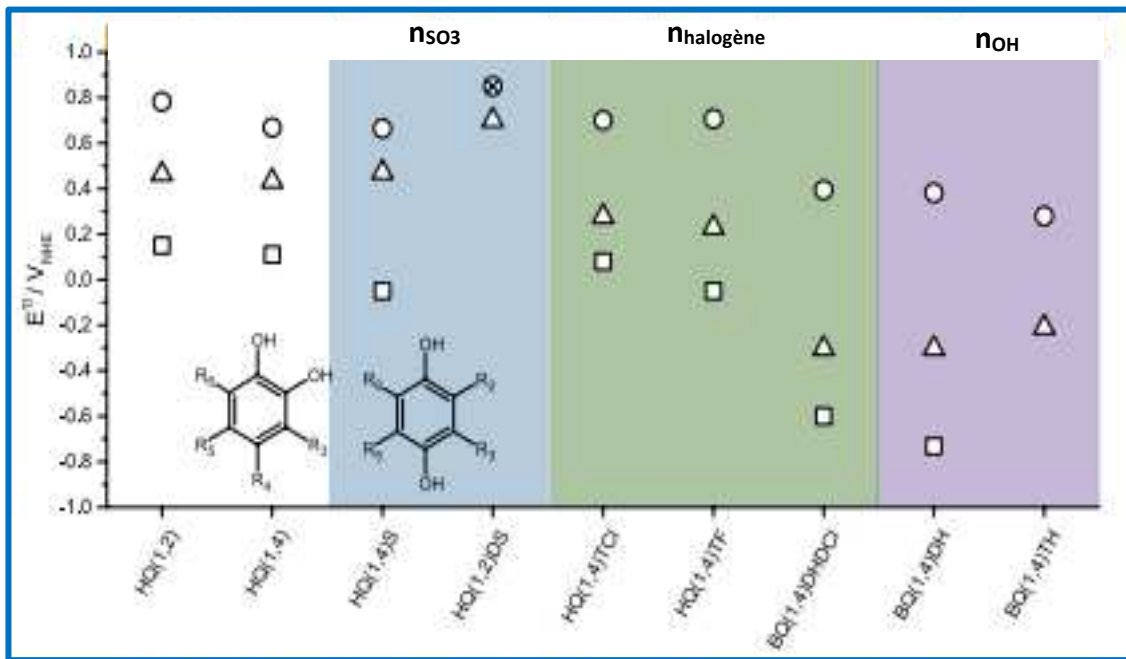


Figure 14 : Effet de la position du groupement sulfonate sur une molécule de catéchol sur la valeur du potentiel redox standard (○ pH 0, △ pH 7, □ pH 13) d'après [35]

Pognon *et al.* [36] ainsi que Touzé *et al.* [37] rapportent la possibilité d'activer une électrode en carbone par ajout de catéchol en surface dans un système supercondensateur. L'ajout d'un catéchol, greffé par un groupement diazonium, montre une contribution faradique même pour un faible pourcentage en catéchol, sans perte significative de la contribution capacitive de la double couche. Une augmentation de 70 % de la capacité a ainsi été obtenue (55 mAh/g à 1A/g) avec une charge de catéchol de 8,4 % en masse. Les auteurs expliquent que les groupes de catéchol greffés fournissent une charge supplémentaire sur la fenêtre de potentiel de 0,2 à 0,75 V *vs.* Ag/AgCl. Des expériences en cyclage galvanostatique (mesure du potentiel à courant constant) sur de longues durées ont néanmoins révélé une diminution de la capacité, qui a été principalement attribuée à la perte progressive des fragments de catéchol "seulement adsorbés" et non greffés au cours des 2000 premiers cycles de charge/décharge. Par ailleurs, Algharaibeh *et al.* ont construit une batterie de puissance dont l'électrode positive est composée de carbone activé greffé avec du 4-aminocatechol et, à l'électrode négative du carbone activé greffé avec de l'acide anthraquinone-2-disulfonique ; l'ensemble est séparé par un électrolyte d'acide sulfurique 1M [38]. Les résultats de cette étude montrent une augmentation de la capacité spécifique de 43% des électrodes par rapport au carbone simple (33 mAh/g pour l'électrode positive et 25 mAh/g pour l'électrode négative).

Ces études confirment l'intérêt des catéchols comme espèces électroactives, pour une application en tant qu'électrode positive de batterie de puissance, à condition de pouvoir les immobiliser [38].

II.4.B. Les alloxazines

Les alloxazines ont récemment été utilisées dans les RFB. Ces molécules sont obtenues par réaction entre des dérivés du *o*-penenylènediamine et de l'alloxane dans un mélange d'acide acétique et borique [39]. La multiplicité de ces molécules offre aussi un large choix et comme dans le cas des catéchols, la place et la nature des groupements sur le cycle aromatique ont un impact important sur leur potentiel redox standard (**Figure 15a**) et leur solubilité [40]. Lin *et al.* ont ainsi montré que les alloxazines possèdent une très bonne stabilité électrochimique avec un potentiel standard suffisamment négatif pour être utilisées comme négolyte d'une RFB Alloxazine/Ferri-Ferrocyanide (**Figure 15b**). Cette étude a également montré une très bonne cyclabilité de ces batteries avec une diminution de capacité de seulement 5% après 400 cycles de charge/décharge. Ces molécules présentent donc des propriétés intéressantes comme électrode négative d'un système complet.

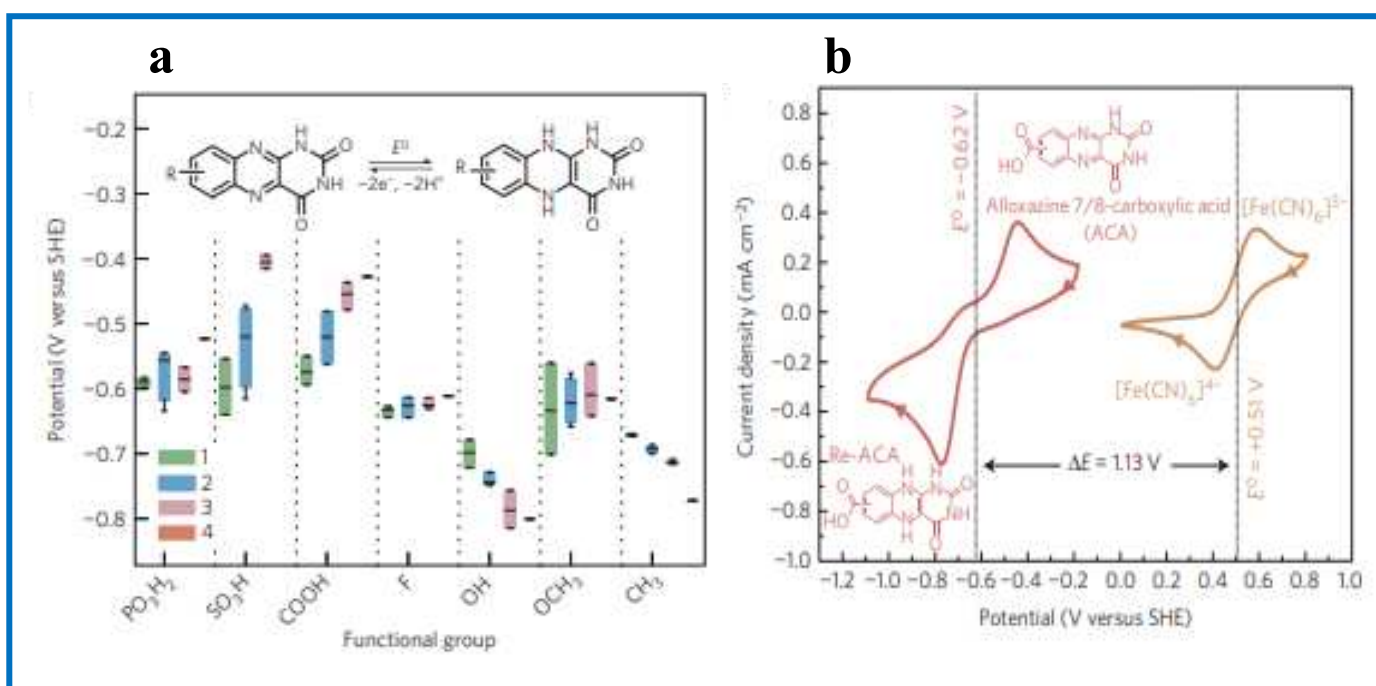


Figure 15 : (a) Effet de la substitution par différents types de groupements sur le potentiel standard d'une molécule du type alloxazines, (b) Voltammogramme d'une RFB Alloxazine/Ferri-Ferrocyanide d'après [40]

II.4.C. Les dérivés des quinones

Les premières études rapportées sur les molécules organiques redox concernent les familles des benzoquinones [41], anthraquinones [42] et phénanthrènequinones [43]. Dans la même étude que celle réalisée sur les catéchols, Wedege *et al.* [35] se sont intéressés à la famille des quinones. Ainsi, ils ont établi la possibilité de créer une batterie de type RFB semi-organique comprenant les dérivés des anthraquinones possédant un potentiel redox suffisamment faible pour être considérés en tant que négolyte. Pour ces molécules, il est aussi démontré que la présence de groupement de type hydroxyle ou sulfonate impacte fortement leur potentiel redox standard ainsi que leur solubilité sans pour autant établir une corrélation entre le potentiel standard, le nombre, la nature et la position des groupements. Une autre étude menée par Ding *et al.* appuie aussi ce constat (**Figure 16**) [44]. Cette étude montre par ailleurs que les benzoquinones possèdent un potentiel standard redox plus positif que les anthraquinones du fait de la présence de deux cycles benzéniques électroattracteurs. Cependant, les benzoquinones ne sont généralement pas stables en solution aqueuse même si l'ajout de groupements de type phosphonate ou sulfonate pourrait améliorer ce point [43]. Néanmoins, le problème majeur de ces espèces reste le manque de cyclabilité à long terme [45] comme démontré par Yang *et al.* Les auteurs décrivent le fonctionnement d'un système composé de type RFB de l'acide 1,2-benzoquinone-3,5-disulfonique en posolyte et d'une négolyte composée de l'acide anthraquinone-2-disulfonique [46] dont une diminution de la tension de cellule de 5% est observée dès 12 cycles de charge/décharge.

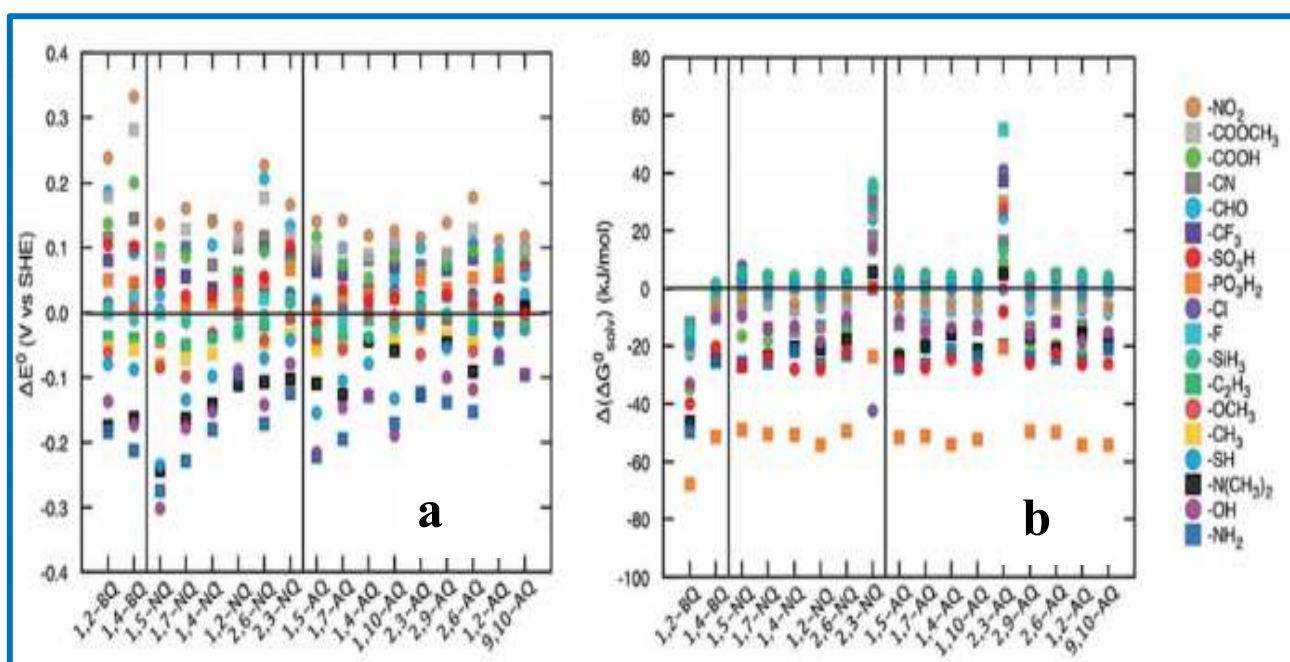


Figure 16 : Evolution du potentiel standard redox (a) et de la solubilité (b) de différents composés de la famille des quinones en fonction de la nature des groupements chimiques présents extrait de [35]

D'autres études ont aussi mis en évidence la possibilité de combiner ces molécules en vue d'une utilisation en tant qu'électrodes de batterie de puissance. Par exemple, An *et al.* ont utilisé l'antraquinone (AQ) pour fonctionnaliser du graphène (GF) par modification non covalente [47]. Les molécules d'AQ sont adsorbées sur la surface du GF par une interaction d'empilement π - π sans perturber le réseau sp^2 . Cet assemblage AQ/GF conduit à une réaction de transfert de charge rapide associée à une faible résistance, combinant à la fois le caractère faradique de l'AQ et le caractère capacitif du graphène. Une capacité de 110 mAh/g à 1 A/g est mesurée, et 64% de cette capacité est maintenue lorsque la densité de courant est augmentée jusqu'à une valeur élevée de 100 A/g. Après 2000 cycles dans H_2SO_4 (1M), le matériau de l'électrode possède encore 97% de sa capacité initiale. Ces résultats révèlent que la modification non covalente du graphène par des molécules organiques redox-actives est une approche intéressante pour élaborer des électrodes de batterie de puissance. Par ailleurs, Boota *et al.* ont utilisé la 2,5-diméthoxy-1,4-benzoquinone (DMQ) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) pour synthétiser un aérogel redox actif. Après la fabrication d'une électrode de 50 μm d'épaisseur sans liant, ce matériau a atteint une excellente capacité spécifique de 160 mAh/g à 5 mV/s dans H_2SO_4 (1 M) et une remarquable rétention de capacité de 99 % à 50 mV/s après 25 000 cycles [48]. Ces auteurs relatent aussi un système complet composé de rGo@2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone comme électrode positive et de carbure de titane comme électrode négative et ont obtenu une capacité spécifique de 32 mAh/g à 10mV/s dans H_2SO_4 à 3M avec une rétention de capacité de 83% au 10000^{ème} cycle [49].

II.4.D. Le ferrocène

Le ferrocène fait partie de la famille des métallocènes dans lesquels le centre métallique est entouré de deux cycles cyclopentadiényles. C'est un composé très étudié comme médiateur électrochimique *i.e.* transporteur d'électrons [50]. Son faible potentiel d'oxydation, la stabilité de ses états redox et son comportement électrochimique en font un modèle de molécule redox idéal, souvent utilisé comme sonde redox pour la détection du glucose notamment [51]. Gomaa *et al.* ont montré la possibilité de greffer le ferrocène sur des nanotubes de carbone utilisés comme électrode négative de batterie de puissance (**Figure 17**) [52]. Les résultats montrent une perte de 10% en capacité au bout de 5000 cycles et une capacité maximale de 14 mAh/g à 0,25 A/g. Thérias et Mousty ont aussi montré la possibilité d'intercaler ces molécules dans des matrices de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) pour une utilisation en tant que capteurs électrochimiques. Comme pour les autres molécules, il est possible de moduler le

potentiel redox de ces molécules en jouant sur la nature des substituants sur le cyclopentadiényle [53].

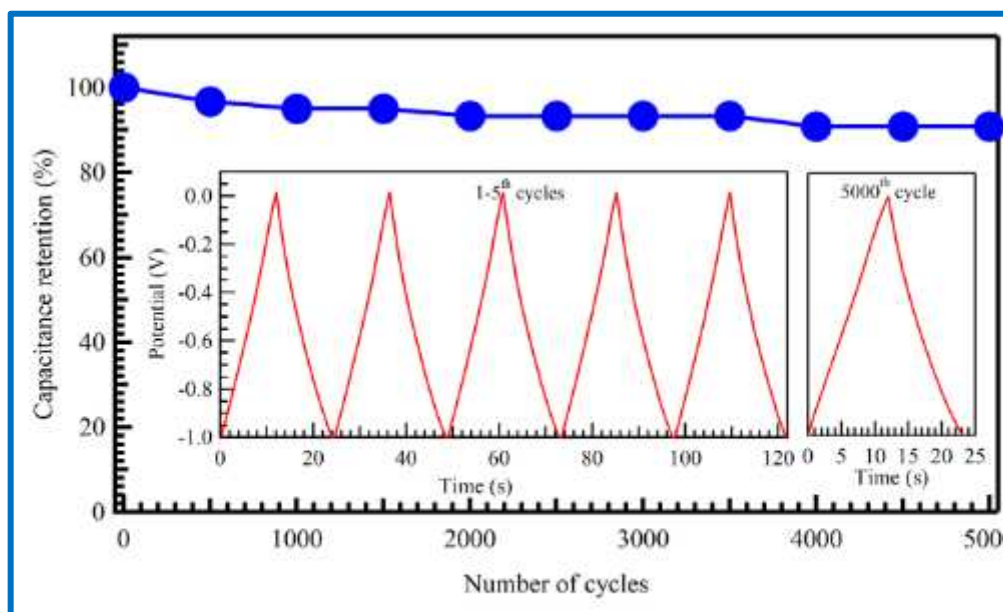


Figure 17 : Stabilité en cyclage d'une électrode Fc-MWCNTs à 2 A/g dans un électrolyte 2M KOH d'après [52]

II.5. Difficultés actuelles d'emploi des molécules redox

L'ajout de molécules ou de groupements redox à la surface de carbones activés, utilisés comme matériaux d'électrodes pour les batteries de puissance, a un réel impact sur les propriétés de la cellule électrochimique. Cependant, le problème principal de ces molécules est leur faible cyclabilité, notamment pour les systèmes électrochimiques qui possèdent aux deux électrodes des molécules redox ; la perte est alors visible dès les premiers cycles du fait du départ des molécules redox dans l'électrolyte (**Figure 18**) [36].

Outre le choix du couple redox introduit, les performances des batteries de puissance à base de matériaux composites carbone-molécules dépendent directement de l'efficacité de l'étape de greffage. Différentes procédures de greffage ont été appliquées pour la modification spontanée des poudres de carbone, mais la modification chimique par réaction spontanée de sels de diazonium générés in situ en milieu organique ou dans l'eau est la plus couramment employée [36]. Il a été démontré que la quantité de molécules greffées était en relation étroite avec les conditions expérimentales en solution. Ainsi, selon les conditions, des taux de greffage massiques compris entre 1×10^{-4} et 1×10^{-3} mol/g sont en général obtenus et les matériaux composites préparés possèdent des capacités spécifiques totales comprises entre 100 et 250 C/g, correspondant à un gain de capacité de 30 à 100 % [33]. Les mêmes limitations s'appliquent malheureusement lorsque les espèces redox sont dissoutes dans l'électrolyte dans des applications en RFB (problème de concentration, de solubilité et de dégradation des molécules au cours du cyclage [21], [54]).

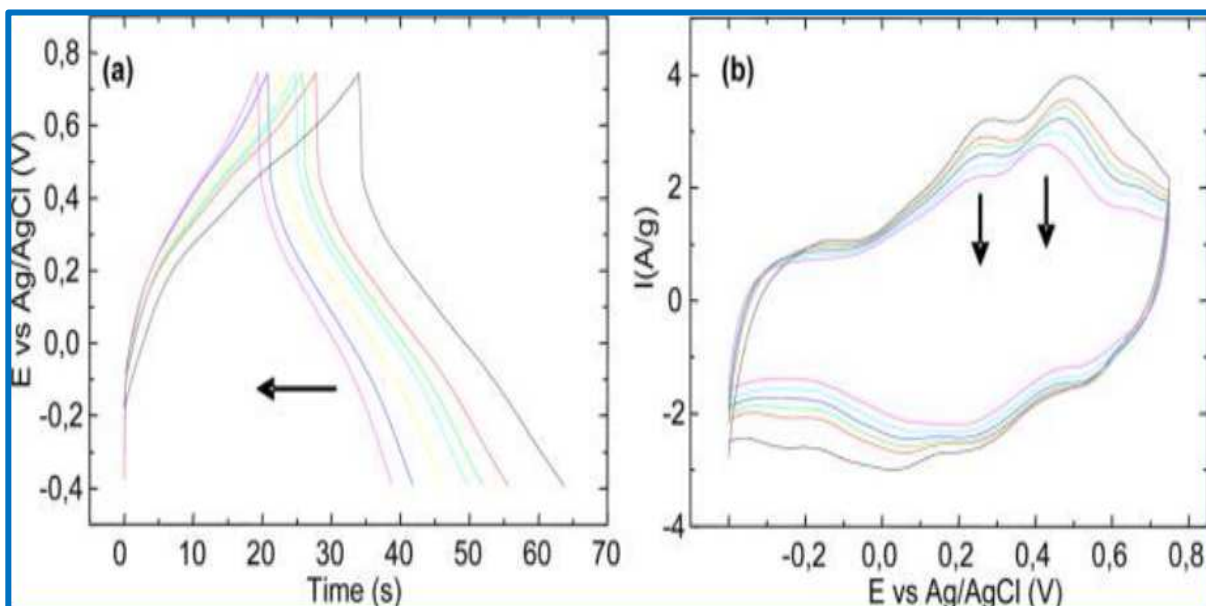


Figure 18 : (a) Courbes de charge/décharge à courant constant (cycles 1, 500, 1000, 1500, 2000, 5000 et 10 000) dans H_2SO_4 1M à 7,5 A/g pour du carbone modifié avec 8,4% de catéchol en poids et (b) Voltammogrammes correspondants à 10mV/s d'après [36]

III. Stratégies

III.1. Utilisations de matrices hôte de types lamellaires de type hydroxydes

La recherche bibliographique menée met en relief les différents matériaux utilisés, leurs avantages et leurs inconvénients. L'utilisation de cations électroactifs ainsi que de molécules électroactives montre de très bons résultats mais qui peuvent être encore améliorés. Des phases,

autres que celles déjà utilisées à base d'oxyde ou des composés carbonés pourraient s'avérer intéressante pour le développement de batteries de puissance. Les travaux de recherches présentés ici porteront sur des structures lamellaires inorganiques de types hydroxydes : les phases du type HDL (Hydroxyde double lamellaire ou LDH : Layered Double Hydroxide) et LSH (Layered Single Hydroxide salt).

Il existe de nombreux travaux de recherches rapportant l'utilisation des HDL comme matériau d'électrode active pour les dispositifs de stockage de l'énergie notamment à base de cobalt et de nickel [55]. Certains de ces rapports utilisent les matériaux HDL en tant que composite avec du carbone pour augmenter les propriétés faradiques de ce dernier [56]. D'autres rapports visent à utiliser directement les matériaux HDL comme matériau d'électrode. Des comportements purement faradiques sont généralement observés et une faible capacité de cycle est obtenue avec des densités de charge raisonnables (au-dessous de 5 mg/cm^2). En effet, des densités de charge encore plus faibles peuvent conduire à une meilleure capacité en cyclage, mais elles sont trop faibles pour que le matériau soit embarqué dans un véritable dispositif pratique. Un état de l'art sur les dispositifs électrochimiques existants à base d'HDL sera réalisé dans le *Chapitre II*. L'utilisation des phases HDL ou LSH repose dans un premier temps sur la protection des molécules redox intercalées afin d'améliorer leur cyclabilité (comportement électrochimiquement passif). En parallèle, elles seront aussi étudiées en tant que matrices électrochimiques actives lorsqu'elles contiennent des métaux de transition 3d au sein des feuillets hydroxydes (fer, nickel, cobalt, cuivre...)

La famille des matériaux HDL est une classe de matériaux d'intercalation lamellaires inorganiques polyvalents dont la composition chimique peut être ajustée à la fois pour les cations métalliques présents au sein des feuillets hydroxyde (cations divalents et trivalents) et les anions intercalés dans l'espace interfeuille (anions inorganiques et organiques). A cela s'ajoute un contrôle de la taille des particules, de la morphologie et de la microstructure.

La famille des matériaux hydroxydes simples de type LSH a une composition chimique moins variable que celle des HDL, les feuillets d'hydroxyde n'étant constitués que d'ions de métaux de transition divalents (Co, Cu, Ni, Mn, Zn) ; les LSH peuvent également intercaler divers types d'anions. Les matériaux LSH peuvent être préparés facilement en utilisant les mêmes méthodes de synthèse que les HDL.

Une caractéristique intéressante de la structure des phases LSH est la liaison iono-covalente entre les anions intercalés et le feuillet (l'anion partage un oxygène avec la sphère de coordination des cations du feuillet). Ceci est différent de la structure HDL dans laquelle les anions interlamellaire interagissent avec le feuillet d'hydroxyde via des interactions

électrostatiques ainsi que des liaisons hydrogène. En étudiant ces deux matrices hydroxydes lamellaires, une modulation fine des interactions entre les deux sous-réseaux pourra être ainsi réalisée, et donc sur les transferts d'électrons et potentiellement sur la stabilité au cours du cyclage.

Par ailleurs la capacité des phases HDL à pré-concentrer diverses espèces actives d'oxydoréduction ouvre la voie à l'utilisation des HDL comme matériau d'électrode aux deux polarités. Cela peut se faire en immobilisant, par exemple, des molécules organiques de type quinone dans les électrodes "négatives" et du catéchol dans les électrodes "positives" comme vu précédemment. Quelques articles font part de l'utilisation d'HDL en tant que matrice hôte de molécules électroactives mais jamais pour utilisation en tant que stockage de l'énergie. Tout comme les électrodes standard de type batterie, une faible quantité d'additifs type carbone (<15% en poids) peut fournir un réseau percolé électroniquement, rendant l'ensemble du composite suffisamment conducteur pour promouvoir l'activité électrochimique des HDL intercalés [57]. La capacité spécifique élevée des HDL par rapport aux électrodes en carbone, combinée à la cinétique rapide des espèces intercalées, devrait permettre d'augmenter la capacité spécifique par rapport aux carbones poreux, sans compromettre la performance énergétique [58]. De plus, la densité plus élevée des matériaux HDL par rapport aux carbones poreux ($\approx 2-3 \text{ g/cm}^3$ contre $0,8 \text{ g/cm}^3$) devrait aussi permettre une augmentation de la charge massique (en mg/cm^2 d'électrode) et de la capacité surfacique tout en conservant la même épaisseur d'électrode ($\approx 100 \text{ }\mu\text{m}$), et donc conduire à une capacité volumétrique des dispositifs à base de HDL améliorée par rapport aux batteries de puissance standards [59].

Le comportement électrochimique des phases LSH a été peu étudié jusqu'à présent, mais la forte liaison existante entre les espèces intercalaires et la couche d'hydroxyde en font pourtant des matériaux prometteurs. Un état de l'art sur l'utilisation de ces phases dans le domaine de l'électrochimie sera réalisé dans le *Chapitre IV*. Comme le montre un domaine d'application complètement différent, les LSH peuvent présenter des combinaisons remarquables de propriétés magnéto-optiques résultant de ces fortes interactions entre hôte et espèces invitées [60].

III.2. Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est donc de répondre aux cahiers des charges d'EDF par le développement de matériaux de type hydroxydes lamellaires et de ses dérivés. Cette approche, bien que déjà connue, n'a été que partiellement étudiée et laisse entrevoir de nouvelles possibilités intéressantes. Elle fait suite à une partie des travaux de thèse d'Anne-Lise Brisse

[61] et d'un stage réalisé par Thiziri Hamidouche au cours desquels certaines pistes ont été explorées comme notamment des phases HDL intercalées par l'antraquinone sulfonate et l'utilisation de différents types de carbones pour l'élaboration de composites HDL-AQS-C.

Les résultats obtenus par Brisse *et al.* [61] avec des molécules de sulfonate d'antraquinone contenues dans des HDL (Zn_2Al) montrent une capacité spécifique allant jusqu'à 61 mAh/g dans un électrolyte aqueux obtenue pour une électrode d'HDL intercalée mais non optimisée, représentant 74% de la capacité maximale attendue pour ces dispositifs. Dans le cas des matériaux du type LSH, l'intercalation des molécules d'AQS n'avait jamais été rapportée jusqu'à présent.

Cette thèse ambitionne d'aller plus loin en termes d'élaboration (choix des matériaux hôte et des molécules redox) et d'apporter une meilleure compréhension sur les mécanismes de stockage de charge et de dégradation des performances en cyclage.

Chapitre II : Electrodes à
base d'Hydroxydes Doubles
Lamellaires (HDL)
électrochimiquement actifs

I. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

I.1. Découverte

Les argiles anioniques, connus aussi sous le nom d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), sont des matériaux naturels qui possèdent la particularité de pouvoir être préparés en laboratoire. La synthèse en laboratoire permet d'obtenir une grande variété de compositions par rapport au panel naturel [62]. La découverte des Hydroxydes Doubles Lamellaires se situe au milieu du XIX^{ème} résultant des travaux de Hochstetter sur le composé minéral Hydrotalcite [63] alors décrit par une couleur blanche nacrée et composé de feuillets disposés sous forme de plaquettes lamellaires.

En 1915, les premiers travaux réalisés par Manasse mettent en évidence la présence d'hydroxydes mixtes intercalés par des anions et permettent d'établir la stoechiométrie de l'Hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [64].

Dans les années 1930, Treadewell et Bernasconi réalisent les premiers essais de synthèse en laboratoire avec la précipitation de cations Mg^{2+} en présence d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ils ont ainsi montré que la précipitation s'opérait à un pH inférieur à celui de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mais le lien avec l'Hydrotalcite n'est pas encore établi [65].

La première synthèse complète d'Hydrotalcite est réalisée en 1935 par Feitknecht en ajoutant à une solution de cations métalliques divalents et trivalents, une solution basique. La structure est alors décrite comme un empilement de feuillets mixtes d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium [66]. Cette dernière est confirmée dans les années 1960 par les travaux d'Allmann [67] et Taylor [68].

A partir des années 1970 en commençant par Brindley et Miyata, les études sur la structure cristallographique des matériaux HDL ainsi que celles sur les différents paramètres de synthèse ont pris de l'ampleur [69].

I.2. Composition

I.2.A. Généralités

La structure HDL est construite à partir de feuillets de type CdI_2 donc décrits comme un enchainement d'octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ partageants des arrêtes (**Figure 20**). Les HDL dérivent de la substitution d'une partie des cations divalents M^{2+} par des cations trivalents M^{3+} , ce qui confère une charge positive au feuillet [70]. La cohésion structurale de l'ensemble est assurée

par différents types de liaisons, des liaisons fortes ionocovalentes au sein des feuillets, et des interactions plus faibles de type électrostatiques entre les feuillets et les anions interlamellaires, ainsi qu'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyle des feuillets (**Figure 19**). Ces interactions faibles dans l'espace interfeuille sont à l'origine des propriétés d'échanges anioniques des matériaux HDL sur lesquelles se fondent un grand nombre de leurs applications.

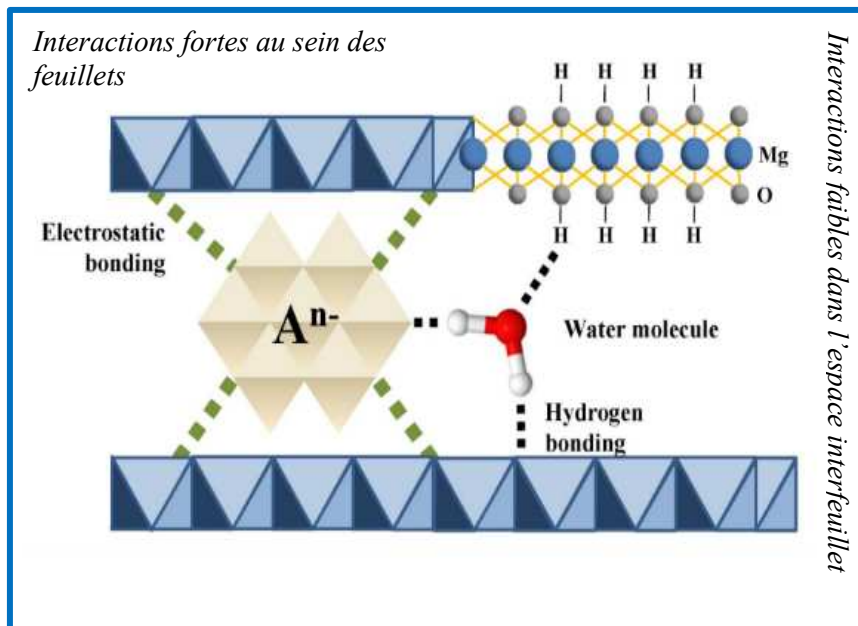
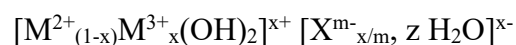


Figure 19 : Représentation schématique des différents types de liaisons dans la structure HDL

La stœchiométrie générale des composés HDL est :



où M^{2+} et M^{3+} désignent respectivement les cations divalents et trivalents, X^{m-} désigne l'anion.

La fraction molaire de trivalent dans le feuillet, $x_{\text{feuille}} = \frac{n(M^{3+})}{(n(M^{2+}) + n(M^{3+}))}$ permet de déterminer la densité de charge du feuillet et par conséquent la quantité d'anions intercalés.

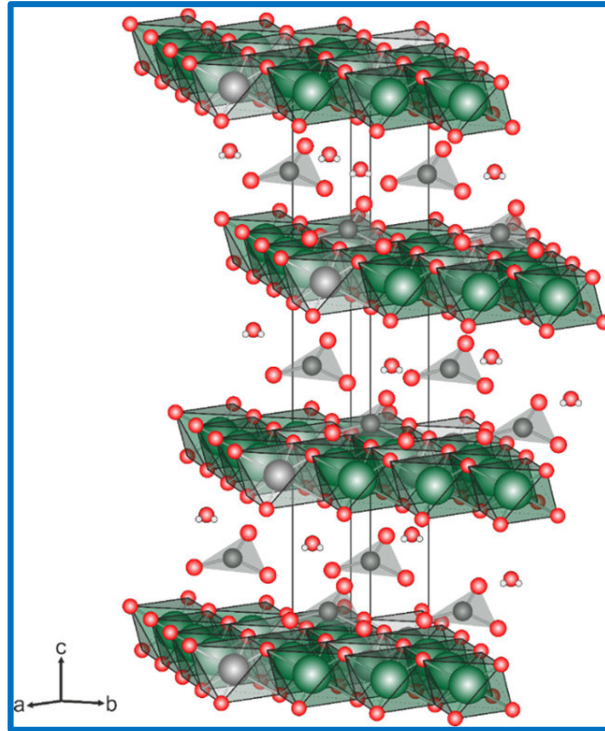
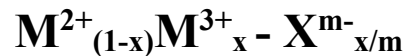


Figure 20: Représentation structurale de l'hydrotalcite. Les atomes de magnésium sont en vert, les atomes d'aluminium en gris, le carbone en gris foncé et l'oxygène en rouge extrait de [70]

Par la suite, les phases HDL seront abrégées selon la notation suivante :



I.2.B. Composition du feuillet

La stœchiométrie montre que la structure HDL peut accommoder un vaste choix d'espèces cationiques au sein des feuillets. Les combinaisons les plus souvent rapportées dans la littérature concernent des cations divalents de type Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ou encore Cu^{2+} et Ni^{2+} , et des cations trivalents Al^{3+} , Cr^{3+} ou encore Fe^{3+} . Miyata et Kumura (1973) [71], Taylor (1974) [72], Reichle (1986) [73], Carrado et Kostapapas (1988) [74], et Kuma *et al.* (1989) [75] ont utilisé diverses combinaisons de ces cations divalents et trivalents dans la synthèse de phases HDL reprises dans le **Tableau 2** avec les homologues naturels. La synthèse des HDL peut aussi être réalisée avec un mélange de plusieurs cations divalents ou trivalents aboutissant à des systèmes ternaires comme par exemple $(\text{Mg,Zn})\text{Al}$ [76], $(\text{MgCu})\text{Al}$ et $(\text{MgCo})\text{Al}$ [77] ou encore $(\text{MgGa})\text{Al}$ [78]. Quelques systèmes quaternaires ont également été relatés dans la littérature comme $(\text{CuCoZn})\text{Al}$ ou $(\text{CuZnMg})\text{Al}$ [79,80]; néanmoins pour ces derniers des problèmes de pureté et d'homogénéité (présence d'oxyde, hydroxyde ainsi qu'un non-respect de la stœchiométrie de la phase synthétisée) ont été constatés.

Il est admis que le taux de substitution divalent-trivalent des HDL est compris dans l'intervalle $0,20 \leq x_{\text{feuille}} \leq 0,33$, intervalle pour lequel la pureté des phases obtenues est souvent vérifiée. Au-delà de cette valeur, une ségrégation de phases HDL-hydroxydes simples $M(OH)_2$, $M(OH)_3$ et d'oxy(hydroxydes) est souvent observée.

Tableau 2 : Les différentes combinaisons de cations rapportées pour les phases HDL : en vert les phases présentes à l'état naturel ; en bleu les phases synthétiques

Cations	Trivalents						
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Ga
Mg	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite		
Ni	Takovite	Reevesite		Comblainite		Jamborite	
Zn	Zinccagnaite						
Cu	Woodwardite						
Co							
Mn	Charmarite						
Fe	Caresite	Fougerite					
Ca	Hydrocalumite						

I.2.C. Composition de l'espace interfeuille

L'espace interfeuille est composé d'anions et de molécules d'eau compensant la charge engendrée par la substitution des cations divalents par des cations trivalents du feuillet. Une large gamme d'anions peut être intercalée à condition que l'espèce soit stable dans les conditions de synthèse des phases HDL. Cette gamme comprend les anions organiques (avec des groupements carboxylate [81], sulfonate [82], phosphate [83]), les anions inorganiques [84], les ligands cycliques [85] ou encore des chaînes polymères [86]. La dimension de l'espace interfeuille peut donc varier de quelques nanomètres à trois nanomètres (**Figure 21**) dans le cas d'anion comprenant une longue chaîne alkyle (type $C_{12}H_{25}SO_4^-$) [87]. Cet espacement est régi par de nombreux paramètres propres à l'anion tels que sa géométrie, son orientation, sa charge. Il dépend aussi du taux d'hydratation de la phase synthétisée (nH_2O).

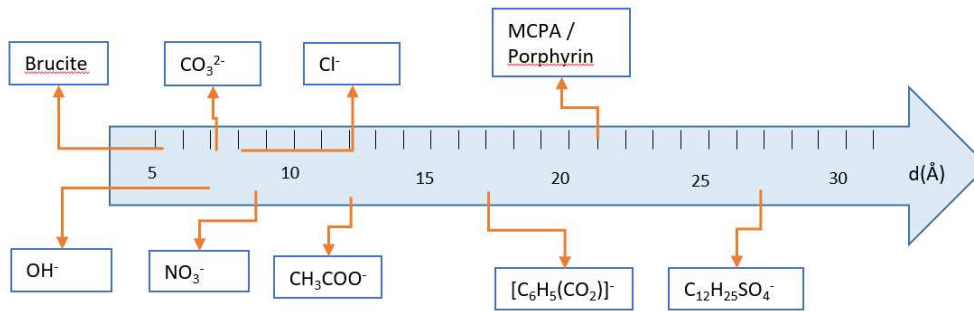


Figure 21 : Evolution des distances interlamellaires résultant de l'intercalation de différents anions, inspiré de [82-87]

La connaissance de l'orientation de l'anion intercalé est très importante car elle permet d'obtenir des informations sur le mode d'intercalation, monocouche ou bicouche, et d'interaction avec le feuillet (**Figure 22**). L'orientation dépend de la géométrie, de la charge de l'anions et de la quantité nécessaire pour neutraliser la charge positive du feuillet donc de la valeur de x .

Le calcul de la surface par unité de charge des feuillets en comparaison avec celle requise par les molécules de l'espace interfeuille permet de prendre en compte tous ces paramètres qui interviennent dans l'organisation structurale de l'espace interlamellaire.

La surface par unité de charge du feuillet notée S_0 en nm^2/e^- est définie d'après l'équation suivante :

$$S_0 = \frac{a^2 \sin(60)}{x} \quad (5)$$

avec a le paramètre de maille en nm et x le taux de substitution du cation divalent par le trivalent. La comparaison de cette valeur avec celle développée par l'anion (S) et sa corrélation avec la valeur de la distance interlamellaire va conduire à plusieurs scénarii qui permettront d'établir l'arrangement de l'espace interfeuille. La dimension de l'anion dans la direction d'empilement (L_{anion}) peut être déduite de la distance interlamellaire à partir de l'expression suivante :

$$L_{\text{anion}} = d_{003}(\text{basal}) - L_{\text{layer}} - 2L_{\text{O-H-O}} \quad (6)$$

avec d_{003} distance interlamellaire déterminée par diffraction des rayons X (DRX), L_{layer} l'épaisseur du feuillet hydroxyde et $L_{\text{O-H-O}}$ la longueur de la liaison hydrogène entre groupements anioniques et groupements hydroxyles du feuillet. Dans le cadre des phases HDL intercalées par des anions organiques, les longueurs L_{layer} et $L_{\text{O-H-O}}$ sont généralement fixées respectivement à 2,1 et 2,7 Å.

La surface par électron (S) développée par une molécule intercalée est calculée en insérant cette dernière dans un parallélépipède, dont les dimensions sont assimilées à celles de la molécule. Cette dernière est divisée par le nombre de charges présentes sur la molécule. La valeur de S calculée sur les trois dimensions de l'espace est donc comparée à la valeur de S_0 imposée par le feuillet.

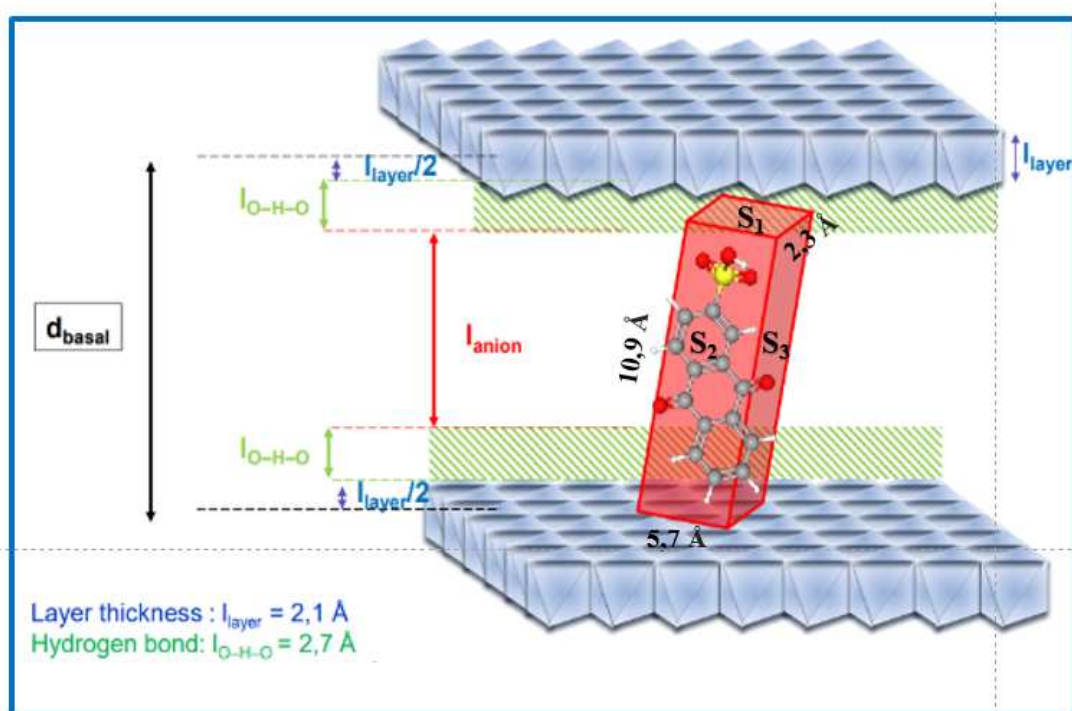


Figure 22 : Schématisation des grandeurs pour définir l'ordre de l'espace interfeuillet et les différents scénarii envisageables pour une molécule d'AQS intercalée dans une matrice HDL Zn_2Al

Par exemple, dans les travaux menés par Brisse [61] pour une molécule d'anthraquinone-2-sulfonate (AQS), possédant un seul électron, intercalée dans une matrice Zn_2Al , l'intercalation s'opère de la manière suivante :

$a = 3.072 \text{ \AA}$ pour le feuillet Zn_2Al

Par conséquent :

$$S_0 = 24 \text{ \AA}^2/e^-$$

D'après la figure ci-dessus :

$$S_1 = 2,3 * 5,7/1e^- = 13 \text{ \AA}^2/e^-$$

$$S_2 = 10,9 * 5,7/1e^- = 62 \text{ \AA}^2/e^-$$

$$S_3 = 10,9 * 2,3/1e^- = 25 \text{ \AA}^2/e^-$$

L'orientation préférentielle s'opère donc par la surface S_3 . Or $d_{003} = 19,7 \text{ \AA}$ pour la phase $\text{Zn}_2\text{Al-AQS}$ d'où d'après l'équation 6 : $L_{\text{anion}} = 18,8 \text{ \AA}$. Comme la longueur totale de la molécule $L_{\text{anion}} = 18,8 \text{ \AA}$, l'arrangement bicouche de molécules d'AQS inclinées voire interpénétrées est alors envisagé.

La possibilité d'intercaler un très grand nombre de molécules, ainsi que le large choix de composition du feuillet HDL, font de ces derniers de très bons candidats comme « gabarit à la demande » pour de nombreuses applications.

II. Utilisation des Hydroxydes doubles lamellaires

II.1. Une variété d'applications

Les matériaux HDL, de par leur variabilité chimique, leur structure bi-dimensionnelle, leurs propriétés d'échange anionique, leur morphologie plaquettaire, leur surface spécifique dans le domaine mésoporeux, leur caractère non-toxique (tout dépend du choix des cations) ainsi que leur synthèse en laboratoire par voies de chimie douce et reproductibles à grande échelle, à faible coût, confèrent à ces matériaux un large panel de potentielles applications industrielles comme le montre la **Figure 23**.

La première application industrielle des HDL portait sur le développement de médicaments anti-acide (smectite) [88].

Leur utilisation s'est ensuite répandue dans le domaine environnemental, médical et pharmaceutique en tant qu'échangeur d'anions [89] ou en tant que marqueur protéinique [90]. Leur propriété de charge minérale plaquettaire est étudiée pour leur intégration future dans certains procédés industriels en tant que stabilisateur de PVC [91], ou encore comme retardateur de flammes [92,93]. Leur capacité de piégeage interlamellaire est utilisée comme piège de

polluants de type nitrate, phosphate, chromate et/ou molécules organiques constituant les herbicides et pesticides [94]. Leurs propriétés de surface et d'adsorption suscitent également un intérêt grandissant pour répondre à des problématiques liées à la remédiation environnementale, comme le traitement de l'eau ou encore l'élimination des gaz toxiques de l'atmosphère [95]. Parallèlement, leur capacité à intercaler une variété de molécules fonctionnelles dans leur espace interlamellaire est également étudiée pour le développement des matériaux hybrides fonctionnels comme l'administration contrôlée de médicaments, de pesticides, le développement de biocapteurs ou encore la bio-imagerie [96,97]. Le caractère bidimensionnel des HDL est également largement utilisé pour préparer des nanocomposites polymères et des revêtements contenant des nanocharges inorganiques d'HDL pour l'emballage alimentaire, l'agriculture, le biomédical, l'ignifugation, le traitement des eaux usées, l'énergie et l'anticorrosion [98]. Enfin, les HDL sont étudiés du fait des propriétés spécifiques de leurs feuillets impliquant divers cations métalliques à caractère acido-basique ou possédant des propriétés redox trouvent leurs intérêts pour la catalyse, également pour le stockage ou la conversion d'énergie [99]. Pour ce dernier domaine d'application, les matériaux HDL sont souvent associées à d'autres composants afin d'augmenter leurs performances. Des nanocomposites avec le graphène, les nanotubes de carbone, les nanoparticules métalliques ou d'oxydes se sont ainsi révélés efficaces en tant qu'électrodes pour les batteries, piles à combustible, les cellules photovoltaïques, les photocatalyseurs et les électrocatalyseurs.

Dans la suite de ce chapitre, seront détaillées plus particulièrement les applications des HDL dans le domaine de l'électrochimie et sur la compréhension des phénomènes électrochimiques mis en jeux.

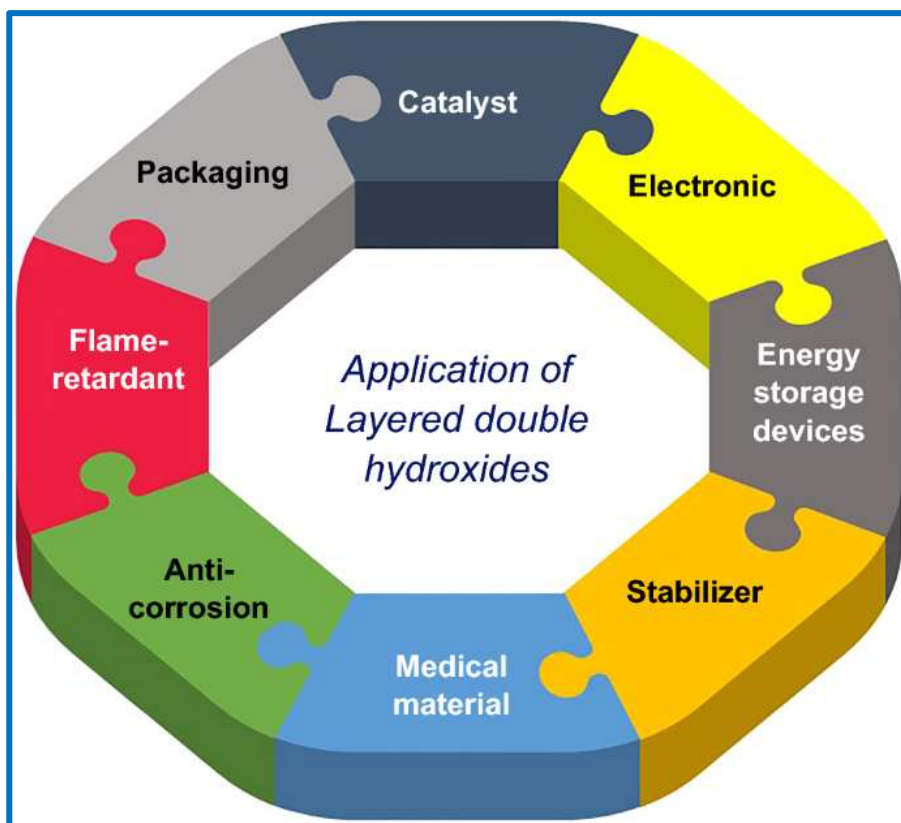


Figure 23 : Diagramme représentant les différents domaines d'applications des HDL extrait de [93]

II.2. Utilisation des HDL dans le domaine de l'électrochimie

II.2.A. Utilisation dans le domaine de l'électrocatalyse et des biocapteurs

Les propriétés électrochimiques des HDL sont dues soit à la présence d'espèces métalliques électroactives dans le feuillet, soit à la présence d'anions organiques électroactifs dans l'espace interlamellaire. Ainsi, les HDL sont étudiés dans différents domaines de l'électrochimie comme présenté en **Figure 24**.

Les HDL contenant des cations de métaux de transition 3d, en particulier Ni, Co, Fe et Zn, ont été largement utilisés dans des réactions électrocatalytiques, en particulier pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER) [100]. Song *et al.* ont montré que l'exfoliation d'HDL à base de CoCo, NiCo, et NiFe conduit à des matériaux ayant les mêmes compositions chimiques mais avec une activité OER grandement améliorée. Les nanofeuillets d'HDL exfoliés ont montré une activité catalytique significativement plus élevée et une meilleure stabilité (95% à 10 mA/cm² pendant 12 h) par rapport à la phase HDL non traitée. Cette amélioration a été principalement attribuée à une augmentation du nombre de sites actifs et à une conductivité électronique plus élevée [101].

Tang *et al.* ont utilisé une phase NiFe-HDL pour la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER). Ces auteurs indiquent également qu'un dopage du feuillet de cette phase par des cations vanadates V^{3+} , combiné avec la présence de nanoparticules de nickel, présente d'excellentes performances HER avec un surpotentiel de 19 mV à 10 mA/cm². Enfin, lorsqu'ils sont évalués en tant qu'électrocatalyseur pour l'électrolyse de l'eau, une tension de cellule de 1,43 V à 10 mA/cm² et une stabilité de plus de 1000 h ont été mesurées [102].

Tarhini *et al.* ont étudié le comportement en réduction électrochimique du CO₂ (CO₂ERR) d'une phase ZnCr intercalée par un complexe fer-porphyrine 5,10,15,20 tétrakis(4-sulfonatophényl)porphyrine (ZnCr-FeTSP), une approche intéressante pour le développement de catalyseurs hybrides innovants à base d'HDL. Cependant l'activité du FeTSP pour l'électrolyse du CO₂ dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ à 0,1 M (18 % de conversion du CO₂ en CO) disparaît une fois intercalée dans la phase ZnCr-HDL [103].

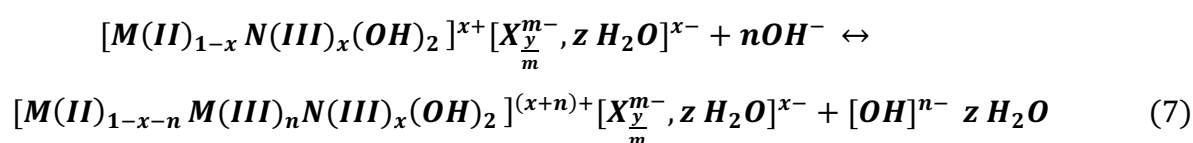
Les HDL sont également décrits comme matériaux intéressants pour permettre l'obtention des biocapteurs stables et sensibles pour des applications de détections analytiques [104], notamment via l'immobilisation d'une grande variété d'enzymes. La co-immobilisation possible de plusieurs médiateurs redox dans l'espace interlamellaire permet la détection des substrats et la régénération du site actif de l'enzyme [105]. Par exemple, Mousty *et al.* ont rapporté une nouvelle configuration de biocapteur basée sur l'immobilisation de la laccase et du *T. versicolor* dans une matrice Zn-Cr HDL intercalée par l'acide 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonique (ABTS). Ce biocapteur offre une réponse rapide et sensible en présence d'oxygène dissous et peut être utilisé pour détecter les inhibiteurs de laccase. Des limites de détection très faibles ont été relevées pour l'azide de sodium (NaN₃) (5,5 nM) et pour le fluorure de sodium (NaF) (6,2 nM). Cette équipe a aussi rapporté sur l'intercalation de 3-sulfopropylferrocène-carboxylate (FcPSO₃) et du 1,1'-bis(3-sulfopropyl)ferrocène-carboxylate (Fc(PSO₃)₂) dans cette matrice ZnCr-HDL qui a permis l'obtention d'un nouveau biocapteur ampérométrique basé sur l'immobilisation de la glucose oxydase (GOx) en surface du matériau hybride ZnCr-FcPSO₃, montrant une sensibilité de 65 mA/M/cm² [106]. Enfin, Farhat *et al.* ont étudié le comportement d'un composite à base de CoMn-HDL carbonate, de glucose oxydase et d'un biopolymère, le carraghénane. La sensibilité et la limite de détection, obtenues avec cette bioélectrode optimisée (Co₃Mn-CO₃/GOx/carraghénane, 30/20/10 µg), sont respectivement de 12,8 mA/M/cm² et 0,02 mM [107].

Tableau 3 : Potentiels redox standards de certains cations en solution aqueuse et de l'eau

Couple Redox	E° vs. SHE (V)
O₂/H₂O	1.23
Ni(II)/Ni(III)	0.48
Co(II)/Co(III)	1.01
Mn(II)/Mn(III)	0.59
Fe(II)/Fe(III)	0.77
Cu(II)/Cu(I)	0.15
H₂ /H₂O	0.00

Le mécanisme redox au sein des phases HDL est assez complexe car il implique à la fois un transfert d'électron et la neutralisation de la charge par l'insertion ou la désinsertion d'ions dans l'espace interlamellaire. La réaction électrochimique est ainsi régie par un régime diffusionnel. Des mesures par microbalance à quartz (EQCM : Electrochemical quartz crystal microbalance) ont permis de suivre les variations de masse associées aux phénomènes d'oxydation et de réduction. Mousty *et al.* ont ainsi montré que les processus électrochimiques dépendaient de la nature des cations du feuillet mais aussi des cations de l'électrolyte [109]. Ces auteurs ont observé de plus grandes densités de courant et des variations de masse plus importantes, associées à un changement du contenu de l'espace interlamellaire, échange NO₃⁻ OH mais aussi insertion du cation de l'électrolyte pour les phases Co₂Al-NO₃ par rapport à Ni₂Al-NO₃ (**Figure 25**). Le processus électrochimique dépend de la nature des cations de l'électrolyte suggérant une progression de la réaction électrochimique à travers le film Ni₂Al-NO₃ par un processus collectif régi par la cinétique du transfert d'électrons. Dans le cas du film Co₂Al-NO₃, la réaction électrochimique est limitée à la surface externe du film. Une analyse PDF (analyse de la fonction de distribution des paires) a été menée pour examiner les effets de la conversion électrochimique et de l'électro-broyage. Elle a révélé des changements significatifs de la structure locale lors des cycles successifs d'oxydation et de réduction.

Une autre étude menée par Duquesne *et al.* [110] sur des phases MgFe-HDL a montré les mêmes transferts d'espèces par EQCM que les auteurs résument de la manière suivante pour une phase HDL contenant un cation divalent électroactif (ici M(II)) :



Young *et al.* [111], ont rapporté une étude sur la phase HDL de type $\text{Co}_3(\text{OH})_6\text{Cl}$ décrivant un mécanisme d'insertion électrochimique d'anions de l'électrolyte. Lors de la réduction, des mécanismes de changements de phase, notamment la formation de Co métallique, ont été identifiés. Lors de l'oxydation, une nouvelle insertion électrochimique d'anions a été démontrée par mesures EQCM (les anions de l'électrolyte sont attirés dans l'espace interlamellaire par l'excès de charge engendré par les changements de degré d'oxydation des cations du feuillet ; et sont expulsés lors de la réduction) (**Figure 26**). Des phénomènes de dissolution lente du Co lors de l'oxydation et une délamination des feuillets pendant le cyclage électrochimique ont aussi été relevées par EQCM. Dans la même étude, une phase Co_3V -HDL a montré les mêmes résultats mais à des potentiels plus élevés.

Ces études montrent la complexité des mécanismes mis en jeu lors du cyclage électrochimique des phases HDL qui constitue actuellement un frein à leur développement pour des applications dans ce domaine.

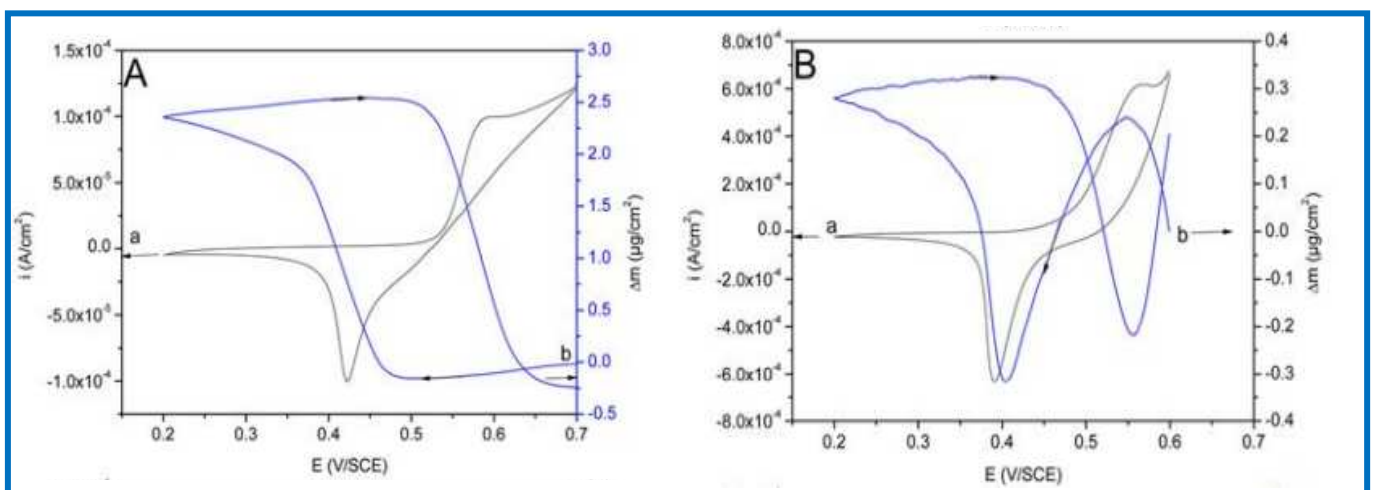


Figure 25 : Mesures EQCM de la phase $\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3$ à 5mV/s dans (A) 0.1M KOH et (B) 0.1M NaOH d'après [109]

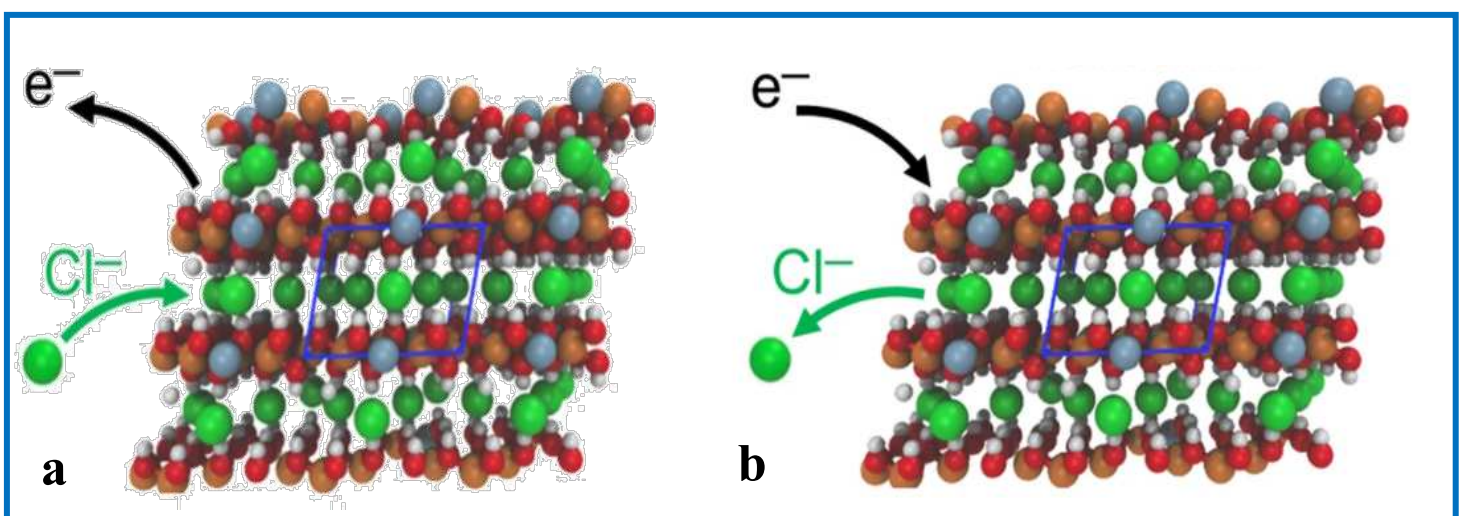


Figure 26 : Schématisation du processus redox des phases HDL dans un électrolyte du type NaCl (a) oxydation, (b) réduction

II.2.B.b. Etude des limitations électrochimiques des phases HDL

La limitation cinétique de la réaction électrochimique au sein des phases HDL est de deux ordres : celle liée au processus de diffusion des ions (intercalation/desintercalation) et l'autre électronique due au transfert par saut d'électrons (« hopping mechanism ») [112],[113] .

A partir des analyses des données de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de la phase NiAl-HDL et du calcul de l'énergie d'activation pour les deux processus, il a été déterminé que l'étape cinétiquement limitante était le transfert électronique *i.e.* la vitesse d'échange des électrons. Ce phénomène a été démontré par Gao *et al.* [114] qui ont observé une diminution de la résistance au transfert de charge R_{ct} de 7000 Ω à 2000 Ω pour le composite GnS@NiAl-NO₃ par rapport à la phase NiAl-NO₃, confirmant le rôle du graphène exfolié (GnS) comme percolateur d'électrons (**Figure 27**)

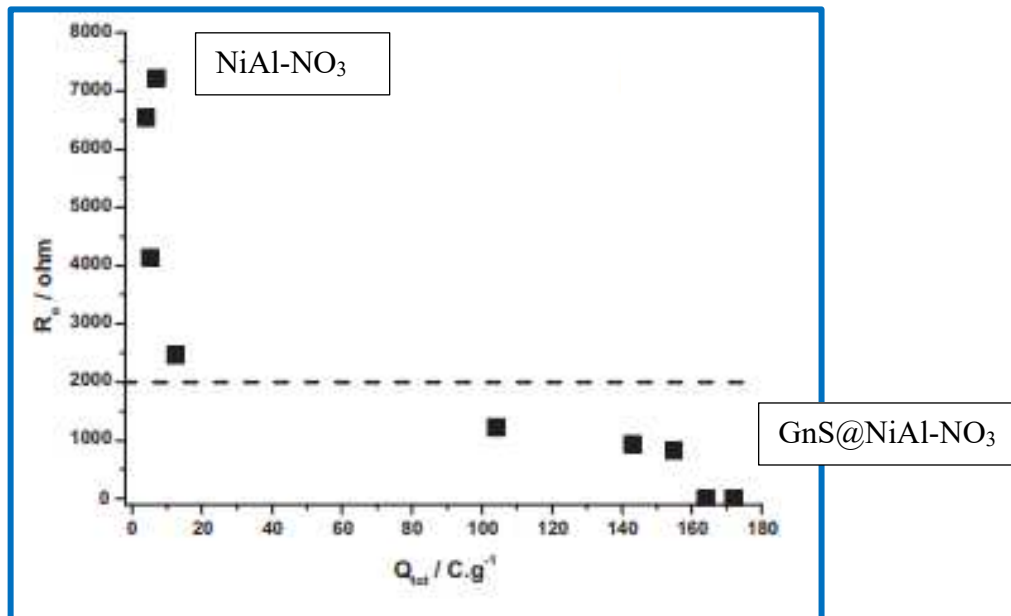


Figure 27 : Evolution de la résistance au transfert de charge en fonction de la capacité totale pour les phases NiAl-NO₃ et GnS@NiAl-NO₃ d'après [114]

II.2.B.b.i. Transfert de charge électrique par mécanisme de saut d'électrons

Le transfert de charge se produit via un mécanisme de saut d'électrons et peut être comparé à une réaction d'oxydoréduction au sein même des feuillets HDL entre les formes réduites et oxydées du couple M(III)/M(II). L'étude menée par Scavetta *et al.* sur une phase NiAl-HDL a permis de déconvoluer la contribution des électrons et des ions hydroxydes à la conduction globale [115]. Le modèle utilisé est le suivant : un électron est libéré pour oxyder les centres métalliques tandis que les anions OH⁻ sont insérés dans la matrice pour conserver

l'électroneutralité des charges. Il a également été montré que la conductivité électronique dépendait du potentiel alors que la résistance liée au transfert de charge serait indépendante du potentiel. Ainsi, le transfert de charge ionique dépend des processus de désolvatation et d'adsorption des anions hydroxyles.

Deux régions sont distinguées à l'interface entre la phase HDL et l'électrolyte :

- la surface externe HDL/interface de l'électrolyte
- l'interface interne située à l'intérieur des pores, et dans l'espace interlamellaire.

L'interface interne est plus impliquée dans les processus de limitation électrochimique comme cela a été démontré par Vialat *et al.* [116] pour les phases NiAl-HDL et CoAl-HDL. Par extrapolation de la capacité sur une plage élargie de vitesses de cyclage de $v \rightarrow 0$ à $v \rightarrow \infty$, ces auteurs ont montré que :

- l'extrapolation de Q à $v \rightarrow 0$ permet d'estimer Q_{tot} , c'est-à-dire la charge liée aux interfaces interne et externe.
- l'extrapolation de Q à $v \rightarrow \infty$ constitue l'estimation de la charge externe Q_{ext} .

Pour la phase NiAl-HDL dans une solution à 0.1 M KOH, la réponse électrochimique est activée lors du cyclage. Les capacités Q_{tot} et Q_{ext} sont respectivement de 7 et 0,1 C/g conduisant à une contribution de la surface externe de seulement 1,4 % à la charge maximale de l'électrode. Pour la phase CoAl-HDL, Q_{tot} et Q_{ext} sont respectivement de 172 et 18 C/g, plus élevées que les valeurs trouvées pour NiAl-HDL. Ainsi, le processus électrochimique global dans CoAl-HDL est plus efficace et plus rapide que pour NiAl-HDL et le pourcentage de surface externe impliquée dans le processus électrochimique est significativement plus élevé et égal à 10%.

II.2.B.b.ii. Comportement capacitif des HDL : accumulation d'anions à l'interface

La migration des anions dans l'espace interfeuillelet compense les charges positives accumulées. Il a été constaté par Roto *et al.* que la réaction électrochimique est régie par un régime de diffusion des ions [117]. En effet, les données SIE de cette étude montrent des films de phases HDL du type NiAl-Cl partiellement oxydées présentant un petit demi-cercle à haute fréquence correspondant au transfert de charge (**Figure 28b**), suivi d'une seconde boucle plus large à basse fréquence (**Figure 28b**). Le circuit équivalent de type Randles est schématisé à la **Figure 28c**. La deuxième boucle correspond au transport de masse des ions d'équilibrage de charge. Son rayon diminue avec l'augmentation de l'état d'oxydation du Nickel. A titre de

comparaison, pour les films non oxydés, le tracé de Nyquist est caractéristique d'une couche passive avec une résistance de transfert de charge élevée. [118].

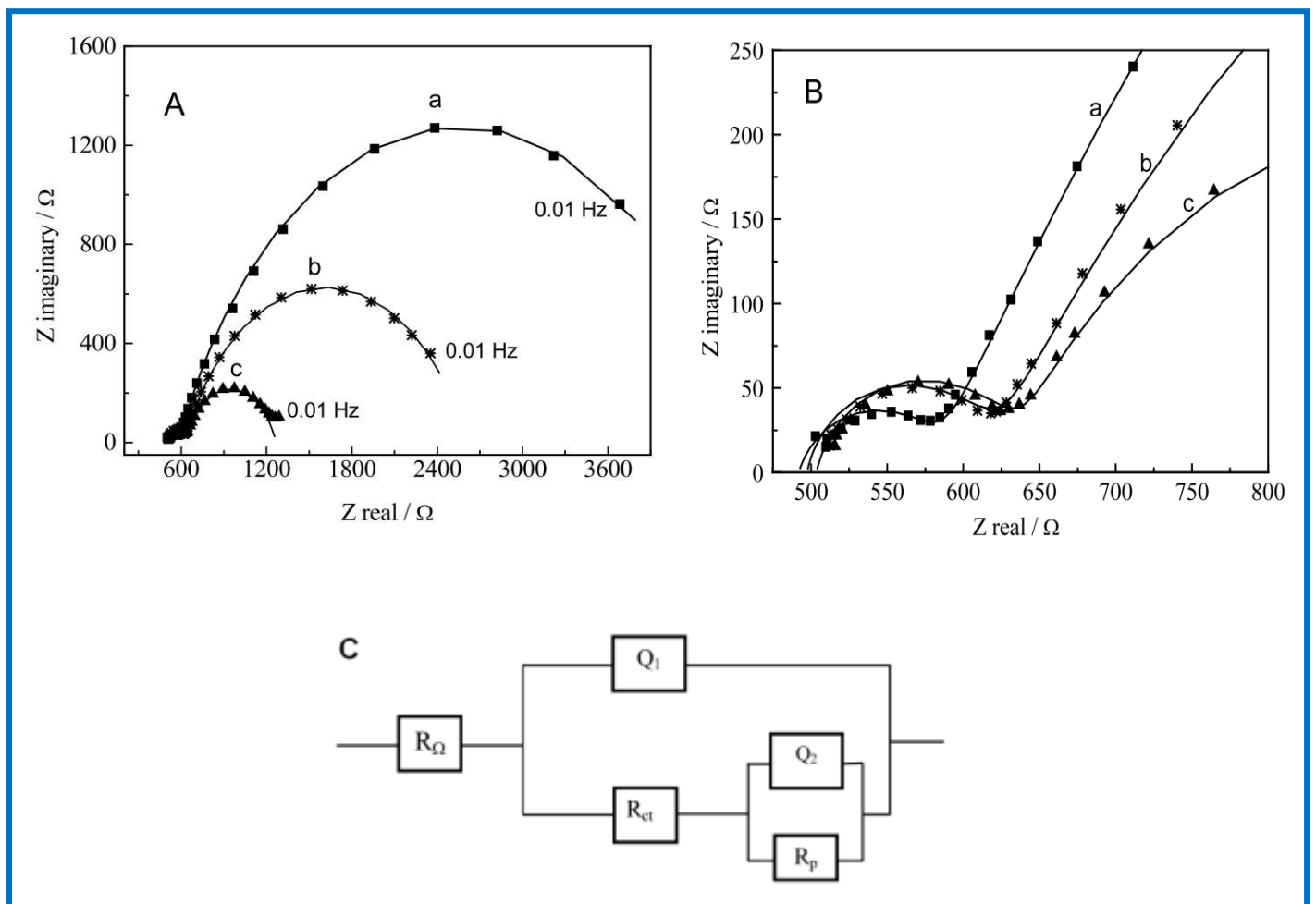


Figure 28 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance d'un film HDL NiAl-Cl. (A) Plage de fréquence de 5 kHz à 10 mHz, (B) vue agrandie de la plage de haute fréquence de 5 kHz à 5 Hz. Enregistrement à circuit ouvert après 300 s d'oxydation à (a) 0.90 V, (b) 0.95 V et (c) 1.05 V. Les symboles sont les points expérimentaux et les lignes sont l'ajustement NLLS des données au circuit équivalent montré en (C). (C) : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les données d'impédance obtenues pour les films NiAl-Cl. R_{Ω} est la résistance ohmique, R_{ct} la résistance de transfert de charge, R_p la composante résistive de l'impédance de transport de masse et Q_1 et Q_2 sont des éléments à phase constante utilisés pour modéliser respectivement la capacité de la double couche et la composante capacitive de l'impédance de transport de masse copiée de [117].

Des études ont montré des différences de coefficient de diffusion entre les phases NiAl-HDL ($5.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) et CoAl-HDL ($2.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) [113,119] attribuées à une différence de structure entre les phases CoAl-HDL et NiAl-HDL. L'étude par diffraction des rayons X indique un paramètre de maille a (proportionnel à la distance interatomique entre deux cations voisins au sein des feuillets HDL) plus faible pour la phase au cobalt donc des distances interatomiques plus courtes pouvant faciliter le transfert électronique de charges. Ceci est confirmé par la résistance de transfert de charge (déterminée par SIE) qui est plus faible pour

la phase au cobalt que pour la phase au nickel, respectivement de 0,4 Ohm/cm² et 14,1 Ohm/cm² [120].

II.2.B.b.iii. Paramètres influençant la résistance de transfert de charge électrique

La résistance de transfert de charge électrique peut varier en fonction des éléments cationiques du feuillet et des anions contenus dans l'électrolyte, comme évoqué dans les deux parties précédentes, mais aussi du rapport cations divalent/trivalent, du cation de l'électrolyte, de la voie de synthèse et des percolants électriques. L'influence des trois premiers paramètres sera rapidement examinée ici.

II.2.B.b.iii.α. La résistance au transfert de charges électriques dépend du rapport MII/NIII.

La conductivité du matériau varie avec la composition stœchiométrique en cations divalents et trivalents. Par exemple, en reprenant l'étude menée par Scavetta [121], l'augmentation du rapport Ni/Al de 1,9/1 à 3,5/1 provoque l'augmentation de l'intensité du courant et un déplacement des potentiels redox vers des valeurs moins élevées (le rapport 1/1 représenté sur la **Figure 29a** ne correspond pas à une phase HDL) . D'après les données en SIE, R_{et} diminue lorsque le rapport Ni/Al augmente. Il est probable que l'augmentation du nombre de sites Nickel engendre un raccourcissement de la distance Ni-Ni induisant un saut d'électrons plus facile. Aucun changement n'est observé pour les rapports Ni/Al compris entre 2,4 et 3 que les auteurs expliquent par un pourcentage de saut d'électrons qui ne peut pas augmenter davantage.

II.2.B.b.iii.β. La résistance au transfert de charges électriques dépend du cation de l'électrolyte

La résistance de transfert dépend aussi de la nature de l'électrolyte et notamment le cation comme l'atteste le spectre SIE issue de l'étude de Vialat [116] concernant la phase Ni/Al nitrate. Dans NiAl-NO₃, le transfert d'électrons est lié au processus de diffusion. Après de nombreux cycles dans KOH, LiOH et NaOH, les simulations des spectres SIE révèlent une diminution de la résistance de transfert de charge (R_{et}) de 7000 à 2600 et 32 Ohm dans KOH, LiOH et NaOH, respectivement (**Figure 29b**). Lors d'une voltammétrie cyclique, le signal du courant augmente dans la solution NaOH et LiOH jusqu'à atteindre un maximum au 10^{ème} cycle alors que dans la solution de KOH, le courant reste constant. La réversibilité est meilleure pour

NaOH (séparation du pic 160 mV), suivi de LiOH (180 mV) et KOH (230 mV). L'efficacité électrochimique est plus élevée dans LiOH et NaOH que dans KOH.

II.2.B.b.iii. V. La résistance au transfert de charges électriques dépend de la morphologie des phases HDL

La phase $\text{Mg}_2\text{Fe-CO}_3^{2-}$ HDL ne présente aucune propriété redox en solution aqueuse comme montré par Vialat *et al.* [113] dans du KOH (0,1M). En outre, ces auteurs ont montré que ce matériau catalyse la réaction de dégagement de l'oxygène (OER). Cette étude entre autres, met en évidence l'effet synergique du fer et du cobalt sur le mécanisme de transfert d'électrons. Abellan *et al.* ont par ailleurs étudié le comportement électrochimique de CoFe-HDL dans KOH (6M) présentant une capacité spécifique élevée de 111 mAh/g à 2 A/g [122].

Shao *et al.* ont montré qu'en modifiant la surface de $\text{Mg}_2\text{Fe-HDL}$ en synthétisant des microsphères 3D et pour une distribution appropriée des mésopores, le transport de masse de l'électrolyte ainsi que la réaction globale d'oxydoréduction peuvent être améliorés. Ils ont ainsi pu mesurer une activité électrochimique du fer réversible (-0,1 à 0,5 V vs. SCE dans 1M NaOH) [123] (**Figure 29d**).

D'autres méthodes sont aussi employées dans la littérature pour diminuer la résistance au transfert de charges électriques comme la synthèse de phases HDL à partir de MOF [124] ou l'emploi de manganèse dans les phases HDL [125].

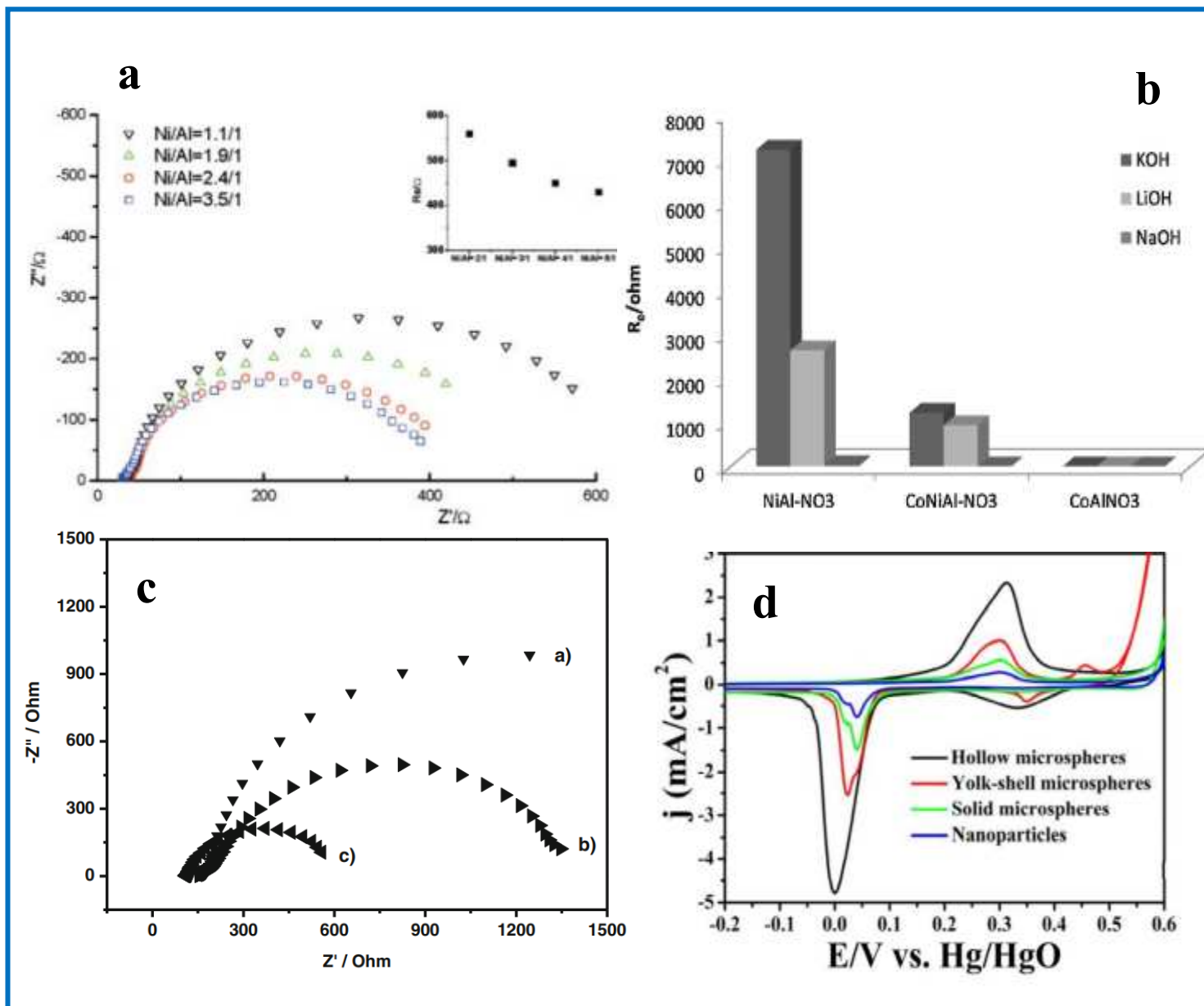


Figure 29 : (a) Représentation de Nyquist de différents ratios NiAl-HDL dans 0.1M NaOH d'après [144] ; (b) Evolution de R_{ct} pour différentes matrices HDL dans différents électrolytes d'après [133] ; (c) Diagramme de Nyquist en circuit ouvert après 10 cycles dans 0.1M KOH, 25mHz-100 KHz, 10mV d'après [142] (d) Voltammogramme des phases Mg_2Fe de différentes morphologies dans 1M NaOH à 50 mV/s d'après [123]

II.2.C. Utilisation en tant qu'électrode de batterie

La première utilisation des HDL en tant qu'électrode de batterie a été réalisée pour améliorer les performances des batteries Nickel-Cadmium. En effet, les résultats montrent une amélioration en terme de capacité et de stabilité en cyclage de l'électrode $Ni(OH)_2$ lorsqu'une partie des cations Ni est substituée par des cations du type fer, cobalt ou encore manganèse dans une structure d'hydroxydes doubles lamellaires [126,127] permettant de cycliser entre les polymorphes α et γ de l'hydroxyde de nickel. L'ajout de cation trivalent aluminium en substitution des cations divalent nickel permet d'obtenir un matériau ayant la même structure que $Ni(OH)_2$ avec une meilleure capacité de décharge ainsi qu'une meilleure tenue en cyclage

dans un électrolyte alcalin [128]. Les composites HDL/C ont aussi été comparés aux composites Ni(OH)₂/C et les résultats ont montré de meilleures propriétés électrochimiques [129].

Par ailleurs, la calcination des phases HDL pour l'obtention d'oxydes lamellaires a aussi conduit à leur utilisation en tant qu'électrode de batterie. Le **Tableau 4** ci-dessous donne une liste non exhaustive de certaines électrodes à base d'HDL déjà étudiées dans le domaine des batteries alcalines d'après Mousty et Leroux [130]. Pour les phases présentant des capacités supérieures à la capacité théorique de Ni(OH)₂, les auteurs expliquent que le nombre d'électrons échangés est supérieur à 1 (de 1.76 à 1.93) mais n'étudient pas le devenir du matériau au cours du cyclage (changement de phases etc...) ni les réactions de l'électrolyte (pic de dégagement d'hydrogène visible en Voltammétrie cyclique) [131].

Tableau 4 : Liste non exhaustive des électrodes à base de HDL utilisées dans les batteries, adapté de Mousty et Leroux [130].

Electrode	Electrolyte	Capacité spécifique (mAh/g)	Référence
Ni ₄ Al(OH) ₁₀ - OH	KOH	315	[131]
Ni ₄ Al(OH) ₁₀ - OH	KOH	295	[132]
Ni ₄ Al(OH) ₁₀ - NO ₃	KOH	233-287	[133]
Ni _{1-x} Co _x Al _y (OH) ₂	KOH	336	[134]
LiNi _{2/3} Mn _{1/3} O ₂	LiPF ₆ (Ethylène carbonate : Dimethylcarbonate)	187	[135]
LiNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	LiClO ₄ (Ethylène carbonate : Diethylcarbonate)	153	[136]
Li[Co _{0,8} Mn _{0,2}]O ₂	LiPF ₆ (Ethylène carbonate : Diethylcarbonate)	122	[137]
Li[Co _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3}]O ₂	LiPF ₆ (Ethylène carbonate : Diethylcarbonate)	118	[137]
Ni(OH) ₂ (Capacité spécifique théorique pour 1 e ⁻ échangé)		289	/

II.2.D. Utilisation en tant qu'électrode de batteries de puissance

II.2.D.a. Préambule

Comme évoqué dans la partie introduction, lorsque les performances d'une seule électrode HDL avec des cations redox actifs comme Ni ou Co sont présentées, la capacité de stockage de charge de cette électrode devrait être donnée en C/g ou mAh/g car cette mesure est plus appropriée pour décrire le caractère redox des HDL.

En général, il semble y avoir une confusion sur la terminologie pour les électrodes redox HDL dans les applications de stockage d'énergie. Des termes comme dispositif hybride, supercondensateur, pseudo-condensateur, supercondensateur redox, supercondensateur

asymétrique ou batterie sont utilisés et indiquent la difficulté de décrire correctement le processus de stockage d'énergie associé aux HDL.

Lorsqu'une électrode HDL est combinée à une électrode de supercondensateur dans une cellule complète, le terme de dispositif hybride nous semble plus approprié pour décrire les processus de la cellule, puisqu'il s'agit du couplage d'une électrode présentant un courant faradique et d'une autre électrode non faradique. En outre, les valeurs relatives aux performances de stockage de l'énergie doivent être décrites avec la densité d'énergie en Wh/kg, la densité de puissance en W/kg, et la plage de tension de fonctionnement, qui est rarement reportée. De rares études ont utilisé ces unités comme par exemple celle menée par Ni *et al.* montrant les performances prometteuses d'une électrode NiCoFe HDL en combinaison avec une électrode en carbone activé. Le dispositif ainsi constitué atteint des valeurs de 6,8 Wh/kg à 3139 W/kg [138].

II.2.D.b. Atouts des feuillets HDL

Le développement des HDL en tant qu'électrode d'accumulateur a été étudié du fait de la présence de cations métalliques électroactifs composant les feuillets, comme cela a été montré par Vialat *et al.* pour une série de composés d'HDL à base de cobalt $\text{Co(II)Co(III)-CO}_3$, CoNiAl-NO_3 , $\text{Co}_2\text{Al-CO}_3$ déposés sous la forme de film mince sur un conducteur de type carbone, présentant respectivement des capacités massiques de l'ordre de 107,5 mAh/g, 26,3 mAh/g et 38,0 mAh/g dans NaOH (0,1M) à 1 A/g [116,139].

Li *et al.* indiquent qu'un gain en stabilité lié à l'introduction d'aluminium (non électrochimiquement actif) dans une matrice NiAl-HDL (changement du rapport Ni/Al) de morphologie nanotubes permet d'obtenir une capacité spécifique importante de 236 mAh/g à 0,5 A/g dans KOH (2 M) ainsi qu'un meilleur maintien de la capacité de 90% au 1000^{ème} cycle à 20 A/g. De plus, de par la stœchiométrie des phases HDL il est possible de tirer parti des propriétés redox d'un ou plusieurs cations. Une liste non exhaustive est donnée dans le **Tableau 5**. On peut noter que l'ajout de nickel, améliore la capacité spécifique ainsi que la fenêtre de potentiel de cyclabilité comparé aux autres métaux de transition ; également l'utilisation de cobalt améliore le comportement faradique de l'électrode et permet aussi une meilleure cyclabilité [140]. Des études ont montré la faisabilité d'électrodes à partir de feuillets multiactifs contenant différents cations engendrés dans des processus redox. Prenons l'exemple de $\text{Ni}_2\text{CoFe-HDL}$ étudié par Pourfarzad *et al.* ; l'électrode a montré une capacité spécifique très importante de 435 mAh/g à 1 A/g dans KOH (3M). Les réactions redox sont principalement

attribuées au Co et au Ni, et la présence conjointe des trois métaux facilite la pénétration des ions hydroxyde et accélère la diffusion ionique dans le matériau. Dans le processus de charge/décharge, la coexistence des éléments Ni, Co et Fe augmente la conductivité ainsi que le taux de conversion redox $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)}$ et $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(IV)}$ (bien que difficile en milieu aqueux), conduisant à l'amélioration de la capacité spécifique [141]. Cependant, la stabilité du cycle n'est pas optimale. En effet dans cette étude, une batterie de puissance a été créée en utilisant la phase NiCoFe-HDL comme électrode positive et le composite Fe_2O_3 /graphène comme électrode négative. Ce système présente une densité d'énergie maximale de 101 Wh/kg et une densité de puissance de 91,5 kW/kg, ainsi qu'une stabilité modérée au cours du cyclage avec 82,5 % de rétention de capacité après 5000 cycles. Afin d'améliorer la stabilité en cyclage de l'électrode NiCoFe, Li *et al.* ont élaboré un hydroxyde NiCoFe amorphe [142] ; présentant une bonne capacité de cyclage avec 96% de rétention de la capacité après 20000 cycles. Cette stabilité remarquable est attribuée à l'état amorphe du matériau avec un désordre à longue distance et une structure ordonnée à courte distance. A cet état amorphe est associé une certaine réactivité favorisant l'insertion et l'extraction rapide des charges donc une diminution de la résistance au transfert de charge et une augmentation de la conductivité électrique. Le matériau amorphe de type NiZnCo a également montré une grande capacité attribuée à une surface spécifique élevée [143]. Enfin, dans le cas de la cellule de type $(\text{NiCoCu})(\text{OH})_2/\text{CuO}$ //carbone activé [144], l'introduction de cuivre a permis d'améliorer la stabilité en cyclage et d'augmenter la tension de la cellule jusqu'à une valeur de 1,8 V vs. Ag/AgCl.

Il existe déjà trois brevets sur l'utilisation des matrices HDL en tant qu'électrodes de systèmes de stockage d'énergie. Le premier brevet, américain, concerne l'utilisation des phases HDL comme électrode positive d'un dispositif hybride [145]. Ce brevet indique que l'électrode positive est constituée d'une phase HDL de type Co_xNi_y ou $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}$ dans un électrolyte aqueux ou ionique. Le second brevet, chinois, relate l'utilisation de ce même type d'électrodes mais sous des courants de charge/décharge importants [146]. L'anode est constituée de carbone et l'électrolyte est composée d'une solution aqueuse basique dans laquelle se trouve un anion ayant une bonne réversibilité électrochimique du type hexacyanoferrate. Les résultats obtenus ont montré de bonnes performances en termes de capacité même sous forte charge. Le dernier brevet, français, relate l'utilisation des HDL de type Fe(II)Fe(III) supportés sur des substrats métalliques (acier, oxyde de cuivre, mousse de Nickel) [147].

Comme pour les électrodes de batterie, les gabarits HDL ont aussi été utilisés sous leur forme calcinée. Les oxydes obtenus conservent la structure lamellaire des HDL de départ et combinés avec du carbone ont engendré des capacités de l'ordre de 40 mAh/g pour des phases

au Co/Al pour un système complet dans KOH (6M) à 0.5 A/g [59] étudié par Malac-Polaczyk *et al.*

Enfin, le dernier type d'électrode à base d'HDL correspond à des nanocomposites HDL-feuillets de graphène ou de MXène. Les travaux menés par Wang *et al.* indiquent des capacités de l'ordre de 140 mAh/g pour des vitesses de charge/décharge de 140 secondes [148]. Ces résultats découlent de la microstructure ainsi que de l'importante surface spécifique développée à la surface du matériau conducteur.

Tableau 5 : Liste non exhaustive des électrodes à base de HDL utilisées dans les batteries de puissance, adapté de [129]

Activité	Electrode	Electrolyte	Capacité spécifique (mAh/g)	Références
Monoactif	CoAl	NaOH 0.5 M	27,2	[149]
	NiAl	KOH 2 M	236,0	[150]
	Ni _x Al sur mousse de Ni	KOH 6 M	75,9	[151]
Biactif	NiCo	KOH 6 M	269,7	[152]
	NiCoAl	KOH 2 M	296,2	[153]
	CoFe	KOH 2 M	107,5	[154]
	CoMn	LiOH 1 M	118,1	[155]
Multiactif	NiCuCo	NaOH 1 M	133,3	[144]
	NiCoMn	KOH 2 M	125,0	[156]
	NiCoFe	KOH 1 M	131,3	[138]

II.2.D.c. Influence des anions de l'espace interfeuille HDL sur les processus électrochimiques

Parallèlement aux efforts déployés pour optimiser la composition métallique des feuillets, un certain nombre de rapports ont montré que les anions intercalés ont un impact important sur les performances électrochimiques. L'espace interfeuille varie en fonction des anions intercalés, le transfert d'ions au sein des matériaux actifs peut être accéléré, ce qui entraîne une amélioration de la capacité d'échange avec les anions de l'électrolyte [157].

Les charges positives des feuillets et la faible interaction (type Van der Waals) des anions avec les cations de la couche hôte permettent aux HDL d'adsorber divers types d'espèces anioniques dans l'espace interfeuille par intercalation directe ou par échanges d'anions. Plusieurs molécules telles que les ions dodécylsulfate [158], le glucose [159], l'éthylène glycol [160], et l'acétate [161] ont été intercalées dans les HDL pour synthétiser des matériaux d'électrode. Comme rapporté par Wang *et al.*, des nano-feuillets de Co/Ni-HDL intercalés par des anions acétate ont été synthétisés. Les HDL résultant possèdent un espace interfeuille élargi de 0,94 nm et présentent une capacité spécifique de 333 mAh/g à 1 A/g (191 mAh/g sans les

anions acétate) ce qui est supérieur à la plupart des matériaux d'électrode HDL rapportés dans la littérature [162]. L'espacement des feuillets facilite la pénétration des anions de l'électrolyte dans le matériau actif. Les HDL de type CoAl intercalés par le dodécyle sulfate présentent un espace interfeuillelet plus important (2,58 nm). La caractérisation électrochimique révèle que ces derniers peuvent fournir une capacité spécifique plus élevée de 185 mAh/g supérieure aux HDL du type le CoAl intercalés par SO_4^{2-} et CO_3^{2-} (0,87 nm, 157 mAh/g ; 0,76 nm, 144 mAh/g, respectivement) à 1 A/g [163]. Gao *et al.* ont étudié l'effet des anions NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-} sur la structure et les performances des HDL du type CoMn. Les anions intercalés affectent fortement la structure lamellaire, le processus de transformation de phase et les propriétés de stockage de charge des matériaux d'électrode. En particulier, la phase CoMn-HDL intercalée par SO_4^{2-} présente le plus grand espacement interfeuillelet de 1,08 nm, et la structure la plus stable dans l'électrolyte KOH par rapport à CoMn-HDL intercalé par NO_3^- et Cl^- . Il semble donc qu'un espacement approprié entre les feuillets serait bénéfique pour atteindre de meilleures performances, accélérer la cinétique de réaction et stocker plus de charges [129].

II.2.D.d. Intercalation d'anions électrochimiquement actifs

Depuis de nombreuses années, l'intercalation d'anions électrochimiquement actifs au sein des matrices HDL a été étudiée en vue du développement de biocapteurs [164]. C'est le cas de la famille des anthraquinones sulfonates, des téréphtalates, des férrocènes sulfonates ou encore des alloxazines. Le potentiel électrochimique de ces molécules ainsi que leur intercalation dans les matrices HDL seront étudiés dans le *Chapitre III*.

II.2.E. Enjeux du projet

Le principal enjeu actuel portant sur l'élaboration d'électrodes à base d'HDL est de trouver des solutions pour augmenter ou modifier certaines propriétés électrochimiques (E° , capacité spécifique, cyclabilité etc). Dès lors, plusieurs voies de travail peuvent être envisagées :

- La première consiste en l'utilisation de cations électrochimiquement actifs dans les feuillets HDL. Les éléments étudiés jusqu'à présent dans le cas d'électrode de systèmes de stockage sont le nickel et le cobalt, mais, de par leur toxicité, leur rareté et leur coût, ces derniers ne conviennent pas au cahier des charges dicté par EDF. Les cations considérés dans ce travail seront donc Cu(II) et Fe(III).
- La seconde est basée sur l'intercalation de molécules électrochimiquement actives dans l'espace interfeuillelet : des molécules organiques du type anthraquinone sulfonate (AQS, AQDS), alloxazine, riboflavine ou encore des complexes de métaux comme les ferri/ferrocyanures ainsi que les dérivés de ferrocène présentent une activité

électrochimique même lorsqu'ils sont confinés dans une matrice HDL. Les processus électrochimiques engendrés par la présence de ces molécules intercalées dans une matrice HDL n'ont jamais été étudiés jusqu'à présent pour le stockage de l'énergie et seront traités dans le *Chapitre III*. Le comportement de ces matériaux en cyclage est également absent de la littérature scientifique sur ces phases.

- L'association de deux précédentes approches pourrait être envisagée pour renforcer le stockage de charge par la synergie entre l'électroactivité de la molécule intercalée et la présence de cations électroactifs dans le feuillet.

III. Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des phases HDL qui permettent d'obtenir des caractéristiques intrinsèques différentes comme la taille des cristallites, la morphologie, la surface spécifique ou encore le taux de cristallinité. Une liste non exhaustive de ces méthodes est présentée sur la **Figure 30**. Dans cette partie, deux des méthodes les plus employées et qui seront utilisées pour la synthèse des phases HDL de ce manuscrit : la méthode par coprécipitation et la méthode par échange anionique seront détaillées.

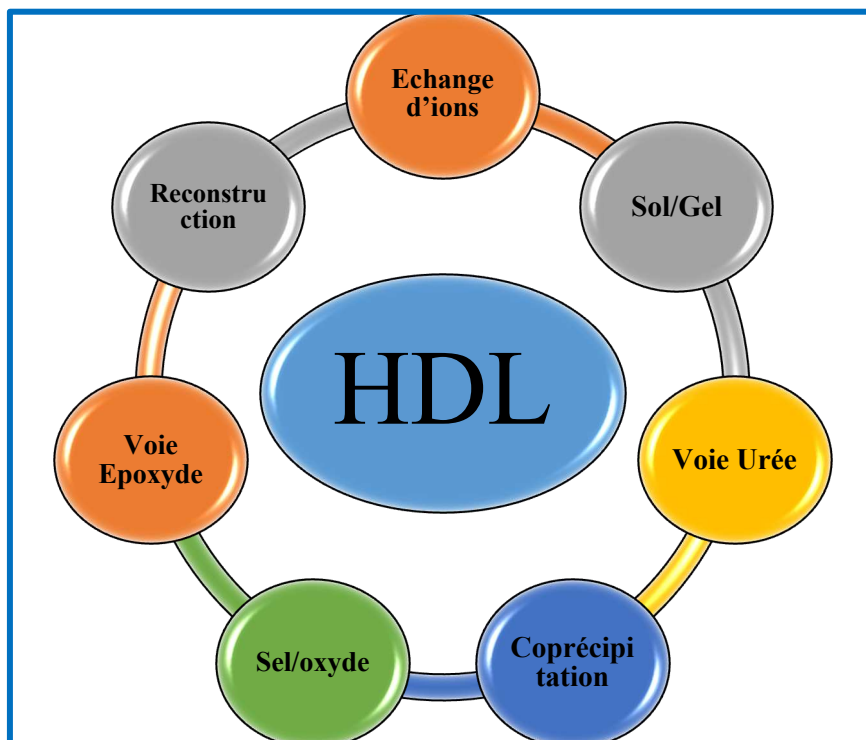
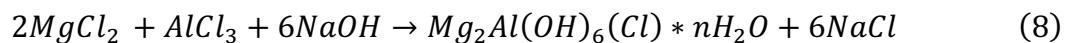


Figure 30 : Les différentes voies de synthèse possibles des phases HDL rapportées dans la littérature

III.1. Synthèse par coprécipitation

La synthèse des phases HDL par coprécipitation est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste en la précipitation d'une solution de sels métalliques par addition d'une solution basique. La méthode privilégiée dans ce projet est la méthode de coprécipitation à faible sursaturation. Cela implique que l'addition de la solution cationique s'opère très lentement dans une solution aqueuse comprenant l'anion à intercaler. Une solution basique, typiquement la soude NaOH, est ajoutée en même temps afin de maintenir le pH à une valeur permettant la précipitation simultanée des sels cationiques. La concentration en sels ainsi que l'anion choisi impactent fortement le rendement de synthèse. La réaction est menée sous atmosphère inerte, généralement l'azote. Un classement des affinités des anions vis-à-vis de la matrice HDL a été établi : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [165] montrant la très forte affinité des anions carbonate, ce qui implique de travailler sous atmosphère inerte pour éviter toute pollution au gaz carbonique dissous. La réaction de coprécipitation type d'une phase Mg_2AlCl peut être résumée par l'équation suivante :



III.2. Synthèse par échange d'ions

La synthèse des phases HDL par échange d'ions est une méthode facile à mettre en œuvre et à privilégier lorsque l'on souhaite intercaler des anions qui ont plus d'affinité avec la phase HDL que l'anion initialement présent. Cette méthode permet aussi de réaliser des synthèses lorsque la méthode de coprécipitation n'est pas possible. En effet, certains anions peuvent former un complexe avec un cation métallique qui sera plus stable que la phase HDL [166].

Le processus d'échange dépend des interactions électrostatiques présentes entre le feuillet positif et l'anion mais aussi de la variation de l'énergie libre impliquée dans le changement de l'état d'hydratation de l'anion. L'échange anionique est en général favorisé par une élévation de la température [167].

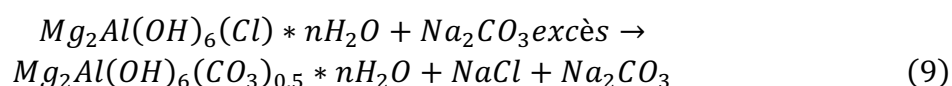
L'échange anionique dépend aussi d'autres paramètres tels que :

- le milieu réactionnel : En effet un point important de la réaction d'échange est la notion d'équilibre *i.e.* une réaction régit par la loi d'action de masse. Si on ne se place pas en excès pour l'anion à intercaler, la réaction d'échange ne sera pas totale ou très lente [168]. En choisissant un solvant adéquat ou en augmentant la

température du milieu il est possible d'améliorer la solubilité de l'anion à intercaler [169].

- le pH du milieu : un pH inférieur à 4 peut engendrer une solubilisation de la matrice HDL, un pH neutre assure une conservation de la matrice primaire, un pH trop élevé entraîne la création d'oxydes. Le pH est aussi déterminant vis-à-vis du pKa de la molécule à intercaler. Il est important, pour les espèces intercalables possédant des groupements de type carboxylate, sulfonate ou phosphate, de les déprotoner, donc d'avoir un milieu réactionnel à un pH supérieur au pKa de l'espèce [170].
- la charge portée par l'anion vis-à-vis de la phase précurseur : plus l'anion sera chargé, et portant des groupements ayant une affinité importante avec les phases HDL, plus l'échange sera aisé. Par exemple, les anions nitrate s'échange plus facilement avec chlorure ou encore carbonate [171].
- la composition du feuillet : la nature des cations du feuillet conférant une certaine densité de charge à ce dernier, ainsi que l'état d'hydratation de l'espace interfeuillet ont un rôle sur la capacité d'échange des phases HDL [172].

Enfin, le processus d'échange permet dans certains cas de conserver la structure et la cristallinité de la phase primaire (tout dépend de l'anion et de sa géométrie vs. la charge du feuillet qui peut avoir un effet structurant mais aussi destructurant). Par exemple, Liu *et al.* ont préparé par une méthode d'échange à pH légèrement acide une phase CoAl-Cl à partir d'une matrice CoAl-CO₃ en conservant la cristallinité et la morphologie hexagonale des plaquettes de départ [173]. A contrario, Yu *et al.* ont observé des changements de morphologie après intercalation de dodécylbenzene sulfonate. Des particules de différentes morphologies ont été observées : en forme de filaments de plusieurs micromètres de long et de dizaines de nanomètres de diamètre ainsi que des particules plaquettaires [174]. La réaction d'échange par des anions carbonates d'une phase Mg₂Al-Cl est résumée par l'équation ci-dessous :



III.3. Traitements post-synthèse

Un traitement post-synthèse peut être appliqué afin d'obtenir un meilleur rendement ainsi que des phases ayant une meilleure cristallinité [175]. Un traitement très souvent appliqué est le traitement hydrothermal en autoclave sous pression autogène réalisé avant ou après le lavage des phases HDL.

Un traitement thermique modéré peut aussi être utilisé, une fois la phase HDL séchée allant jusqu'à une centaine de degrés permettant un rapprochement des molécules de l'espace interfeuille avec le feuillet hydroxyde et ainsi aboutir à un « effet pilier » stabilisant ces dernières comme évoqué précédemment par Fleutot [176] qui a montré le raccourcissement des liaisons feuillets-molécules par analyses XPS.

III.4. Protocole de synthèse utilisé

Le protocole le plus utilisé pour la synthèse des matériaux d'électrode a été est la coprécipitation sous azote [177] [73]. Le montage présenté **Figure 31** permet un contrôle précis du pH, l'addition de la solution de soude étant contrôlée par la mesure du pH ainsi que des vitesses d'addition grâce à des pompes péristaltiques et du temps de réaction. Après addition de la solution de sels, un temps de mûrissement peut être appliqué. Le solide est récupéré par centrifugation (10 minutes à 4000 tr/minutes), lavé trois fois à l'eau dé-ionisée puis séché à l'étuve à 40°C. En général, la synthèse est réalisée à température ambiante mais il est aussi possible de chauffer pendant la synthèse. Ce protocole peut aussi être adapté à des volumes de réacteurs plus faibles (25mL). Le détail des temps de synthèse et de mûrissement ainsi que les concentrations et les volumes seront détaillés pour chaque synthèse ultérieurement.

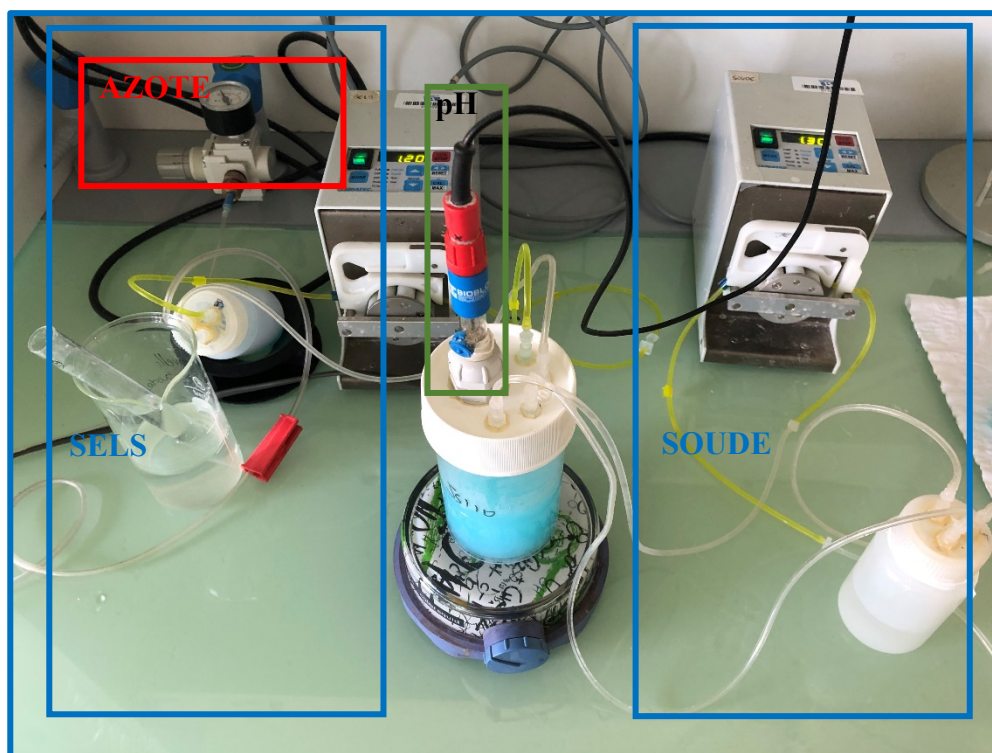


Figure 31 : Montage test utilisé au laboratoire pour la synthèse par coprécipitation des phases HDL

IV. Etude des phases HDL (Mg,Cu)(Al,Fe)

IV.1. Choix des cations Mg, Cu, Al, Fe

IV.1.A. Synthèse et protocole utilisé

Le choix des cations de la matrice HDL est le premier paramètre électrochimique étudié. En effet, comme présenté dans la partie précédente des cations électrochimiquement actifs peuvent être insérés au sein des feuillettes. Pour les cations divalents, le cuivre est un élément de choix car il possède un potentiel redox standard accessible en électrolyte aqueux ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,159 \text{ V}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,52 \text{ V vs. ESH}$). Les cations nickel et cobalt électrochimiquement actifs divalents ne seront pas étudiés ici du fait du cahier des charges dicté par EDF privilégiant des ressources durables et moins dangereuses. Pour les cations trivalents, le fer a été choisi ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V vs. ESH}$). L'introduction de cations électrochimiquement actifs au sein d'une matrice HDL du type $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$ a été réalisée. Les phases ont été préparées par la méthode de coprécipitation : 25 mL d'une solution de sels divalent et trivalent (0,5 M) ont été ajoutés à une vitesse de 0,13 mL/min dans un réacteur placé sous azote et sous agitation (500 rpm) contenant 50 mL d'eau. Le pH est maintenu constant à 9,5 par l'ajout simultané d'une solution de soude NaOH à 1M. L'addition totale de la solution de sels est réalisée en 3H

et est suivie d'un mûrissement de 24H sous agitation et azote. La composition de la solution de sels préparée varie en fonction des rapports (Mg/Cu), (Mg,Cu)/(Al,Fe) et (Al/Fe) étudiés.

IV.1.A. Caractérisations des phases synthétisées

IV.1.A.a. Caractérisation structurale

L'introduction de cations électrochimiquement actifs engendrent des modifications qui ont été caractérisées par différentes techniques. Les diagrammes X des phases HDL Mg₂Al-Cl (en noir), MgCuAl-Cl (en vert), Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5}-Cl (en rouge), et MgCuAl_{0,5}Fe_{0,5}-Cl (en bleu) sont présentés en **Figure 32a,b**. L'allure générale des diagrammes est identique pour toutes les compositions. Comme expliqué dans une autre partie, les phases HDL cristallisent dans une maille hexagonale de symétrie rhomboédrique. La position du pic de diffraction (003) définissant la distance interlamellaire d et par extension le paramètre c ($c = 3d_{003}$), ainsi que le paramètre de maille a ($a = 2d_{110}$) calculé après déconvolution des pics de diffraction (110) et (113) sont déduits des diagrammes X. Les différences entre les phases HDL synthétisées proviennent de la substitution des cations magnésium par des cations cuivre et/ou la substitution des cations aluminium par des cations fer.

Pour la phase MgCuAl, la substitution partielle des cations magnésium par ceux de cuivre n'a pas d'influence sur le paramètre de maille a ni sur le paramètre c . Ce résultat est dû à la similitude entre les rayons ioniques des deux cations hexacoordinés (Cu^{2+} : 0,73 Å et Mg^{2+} : 0,72 Å [178],[179]) et est en accord avec les synthèses antérieures rapportées par Li *et al.* [180]. A contrario, l'intercalation de Fe(III) engendre des distorsions au sein du feuillet car son rayon ionique est plus élevé que celui de l'aluminium (Fe^{3+} : 0,65 Å vs. Al^{3+} : 0,54 Å). Le paramètre a augmente donc, et la valeur obtenue est en accord avec les travaux réalisés par Figueiredo *et al.* sur des matrices Mg₄AlFe [181]. Une perte de cristallinité (intensité de la première raie de diffraction), est aussi observée lors de l'ajout de fer. On note également une augmentation de la distance interlamellaire qui est attribuée à la substitution des cations Al(III) par Fe(III) entraînant une augmentation des distances au sein des feuillets qui induit de fait une augmentation de d . Les valeurs des ratios obtenues par ICP (**Tableau 6**) indiquent que la composition des feuillets synthétisés est bien celle attendue aussi bien pour le rapport M(II)/M(III) que celui entre les cations divalents (nMg/nCu) et trivalents (nAl/nFe).

Les spectres infrarouges (IRTF) enregistrés pour les quatre phases sont caractéristiques des phases HDL (**Figure 32c**). La bande large et intense vers 3450 cm⁻¹, correspond à la vibration des groupements hydroxyle $\nu(\text{OH})$ du feuillet et des molécules d'eau adsorbées et

intercalées dans l'interfeuille, et la bande d'absorption vers 1600 cm^{-1} correspond à la bande de déformation des molécules d'eau $\delta(\text{H}_2\text{O})$; leurs intensités sont liées au taux d'hydratation du composé. Le léger décalage de la bande à 3450 cm^{-1} vers les plus faibles nombres d'onde, indiquant un réseau de liaisons hydrogène plus dense. La présence d'une bande vers 1370 cm^{-1} est caractéristique des ions carbonate. Ces phases ont donc été légèrement contaminées par le CO_2 de l'air au cours de leur manipulation. Aux bas nombres d'ondes, les vibrations propres au feuillet ou vibrations de réseau sont observées avec en particulier les vibrations de valence $\nu(\text{M-O-M})$ entre le métal et les atomes d'oxygène, à 615 cm^{-1} . Les décalages ($20\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) dans cette région entre les phases sont dus aux atomes composant le feuillet HDL.

Le comportement thermique des phases a été suivi par analyse thermogravimétrique. Dans le cas de la phase MgCuAl-Cl (**Figure 32c**) on note trois événements thermiques : le premier événement thermique centré sur la température à 173°C d'après courbe dérivée (dTG) correspond à la perte de l'eau adsorbée et l'eau interfoliaire. Cette étape se termine à 200°C et représente une perte de masse de 11% à partir de laquelle on peut calculer le nombre de molécules d'eau interlamellaire ici proche de 1,8 comme classiquement décrit pour les phases HDL (environ $2\text{ H}_2\text{O}$). La seconde étape correspond à la perte des groupements hydroxyle des feuillets caractérisée par deux événements thermiques sur la dTG : le premier pourrait être à la formation d'oxyde de cuivre (CuO), qui est généralement observée à des températures supérieures à 150°C et qui diminue ensuite la stabilité de la structure HDL [182] ; le second pourrait être attribué à la déshydroxylation des feuillets et à la décarbonatation. Au-delà de 500°C , une troisième perte est observée qui s'achève vers 800°C . Cette troisième étape correspond au départ des anions chlorure sous forme d' HCl gazeux ; à laquelle peut se rajouter la décomposition des anions carbonate également présents car détectés par spectroscopie infrarouge [180,183]. Cette étape représente à 11.2% de perte de masse du matériau. Ainsi, la perte de masse totale pour la phase MgCuAl-Cl étudiés est de 45.9% et est en adéquation avec les résultats obtenus par Li *et al.* sur des phases MgCuAl-NO_3 et à la valeur calculée théoriquement pour une phase $\text{MgCuAl}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est de 43.4% (**Tableau 7**) [180].

Les images de microscopie électronique à balayage présentées en **Figure 34** indiquent une morphologie plaquettaire, avec des plaquettes inférieures à 100 nm pour toutes les phases synthétisées. Ces plaquettes sont agrégées pouvant être à l'origine des mésopores (pores interparticules) détectés par mesures des isothermes d'adsorption/désorption. L'introduction de fer engendre des plaquettes aux contours mieux définis et de plus grandes tailles à comparer de la phase au cuivre. Pour la phase au cuivre les images de microscopie électronique à balayage indiquent une distribution inhomogène de plaquettes allant d'une dizaine de nanomètres à

quelques centaines de nanomètres suggérant la mise en place d'un mûrissement d'Ostwald où la dissolution des plus petites plaquettes laisse place à la croissance de plus grandes plaquettes. Par ailleurs, la cartographie EDX confirme l'homogénéité élémentaire de la phase MgCuAl-Cl.

Les données des isothermes d'adsorption/désorption indiquent pour toutes les compositions un isotherme de type IV correspondant à un milieu mésoporeux, avec présence d'une hystérèse (**Figure 33a**). Des différences sont observées en termes de surface spécifique et de classification de l'hystérèse. La plus grande valeur étant observée pour l'échantillon (MgCu)(Al_{0,5}Fe_{0,5})-Cl comme constaté par Mrad *et al.* [184]. Des états plus divisés lorsque la cristallinité diminue peuvent expliquer ces différences [181]. La présence d'une impureté cristallisée correspondant à de la gibbsite Al(OH)₃ pour la phase quaternaire engendrant une surface plus grande peut aussi être évoquée. Une faible augmentation du volume poreux est aussi relevée. Les surfaces spécifiques sont en adéquation avec les données de la littérature montrant qu'une introduction de fer au sein du feuillet entraîne de la mésoporosité et une augmentation de la surface spécifique. L'hystérèse de type H4 pour les phases au fer est associée, d'après la classification IUPAC [185], à une structure mésoporeuse de type fente ouverte [186]. Pour la phase substituée par du cuivre et la phase Mg₂Al, une structure poreuse relativement élargie avec des caractéristiques mésoporeuses et macroporeuses est relevée, le volume poreux a augmenté par rapport à la phase au fer (Mg₂Al_{0,5}Fe_{0,5}) et la surface spécifique a par conséquent augmentée [187]. Ces deux échantillons présentent une boucle d'hystérésis de type H3 correspondant aux matériaux composés par des particules plaquettaires présentant une mésoporosité interparticulaire non consolidée type agrégats. La distribution du volume adsorbé en fonction de la taille des pores confirme bien cela (**Figure 33b**).

Tableau 6 : Caractéristiques structurales obtenues par affinement, des rapports molaires obtenus par ICP, S_{BET} et du nombre de molécules d'eau déduit par ATG

	d_{003} (Å)	a (= 2*d ₁₁₀)	M(II) /M(III)	M(II) /M(II)	M(III) /M(III)	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux cm ³ /g	nH ₂ O
Mg ₂ Al	7,733	3,039	2,05	/	/	45	0,06	1,9
MgCuAl	7,706	3,028	2,02	1,10	/	29	0,07	1,8
Mg ₂ Al _{0,5} Fe _{0,5}	8,062	3,075	2,07	/	0,98	30	0,02	1,9
MgCuAl _{0,5} Fe _{0,5}	7,845	3,070	2,04	1,05	0,93	97	0,08	2,2

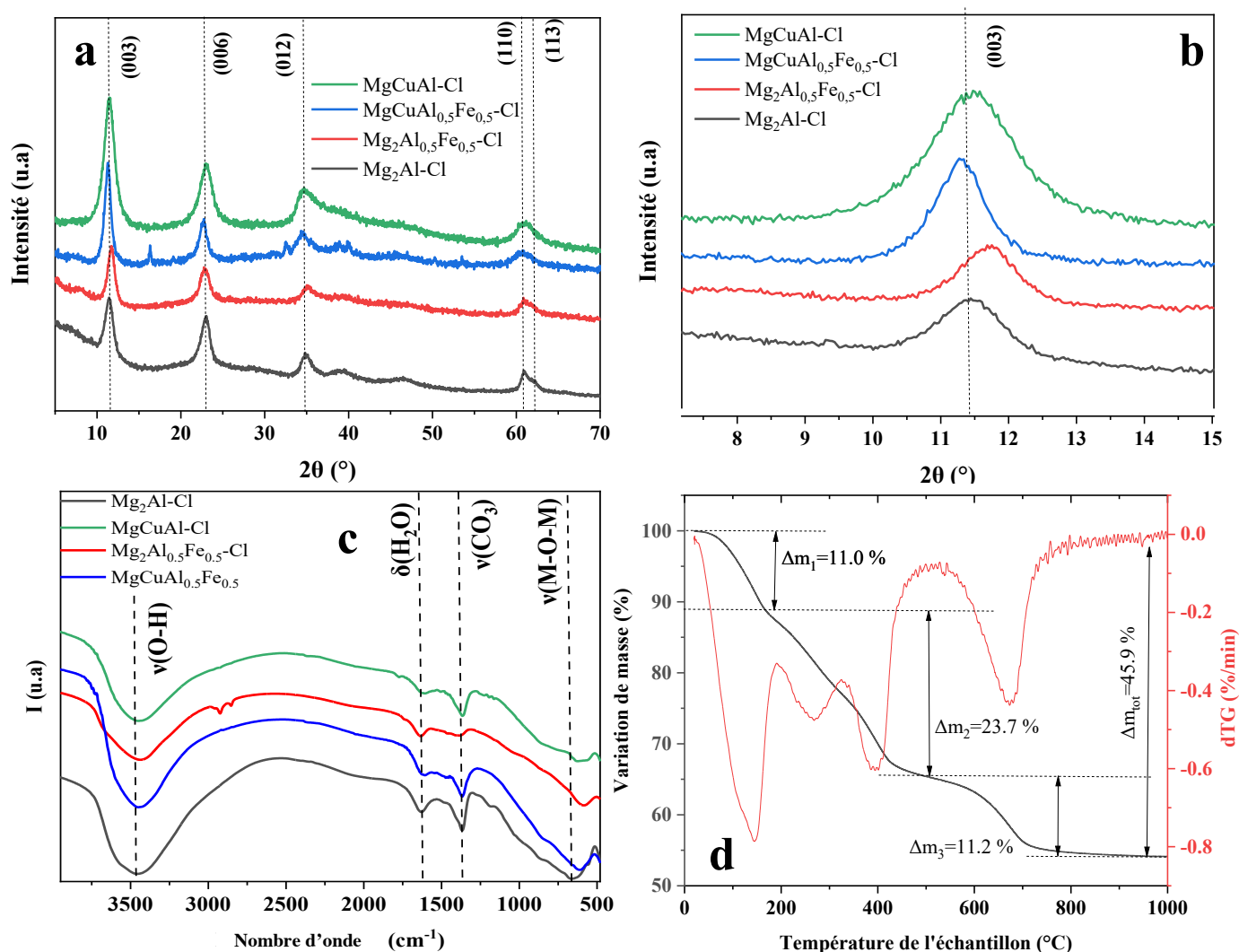


Figure 32 : (a) Diagrammes X des phases synthétisées contenant des cations électrochimiquement actifs et (b) Zoom sur le pic de diffraction (003), (c) spectre infrarouge des phases, (d) Thermogrammes et dTG de la phase MgCuAl-Cl

Tableau 7 : Récapitulatif des données ATG théoriques et expérimentales de la phase MgCuAl-Cl

Température (°C)	Evènement thermique	Valeurs théoriques calculées pour une phase $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne tenant pas compte de la carbonatation et de la possible transformation en CuO	Valeurs expérimentales (%)
80-180	Perte des molécules d'eau	12,5	11,0
200-500	Déshydroxylation + Décarbonatation + CuO	18,7	23,7
>500	Départ de Cl en HCl	12,3	11,2
Total	/	43,5	45,9

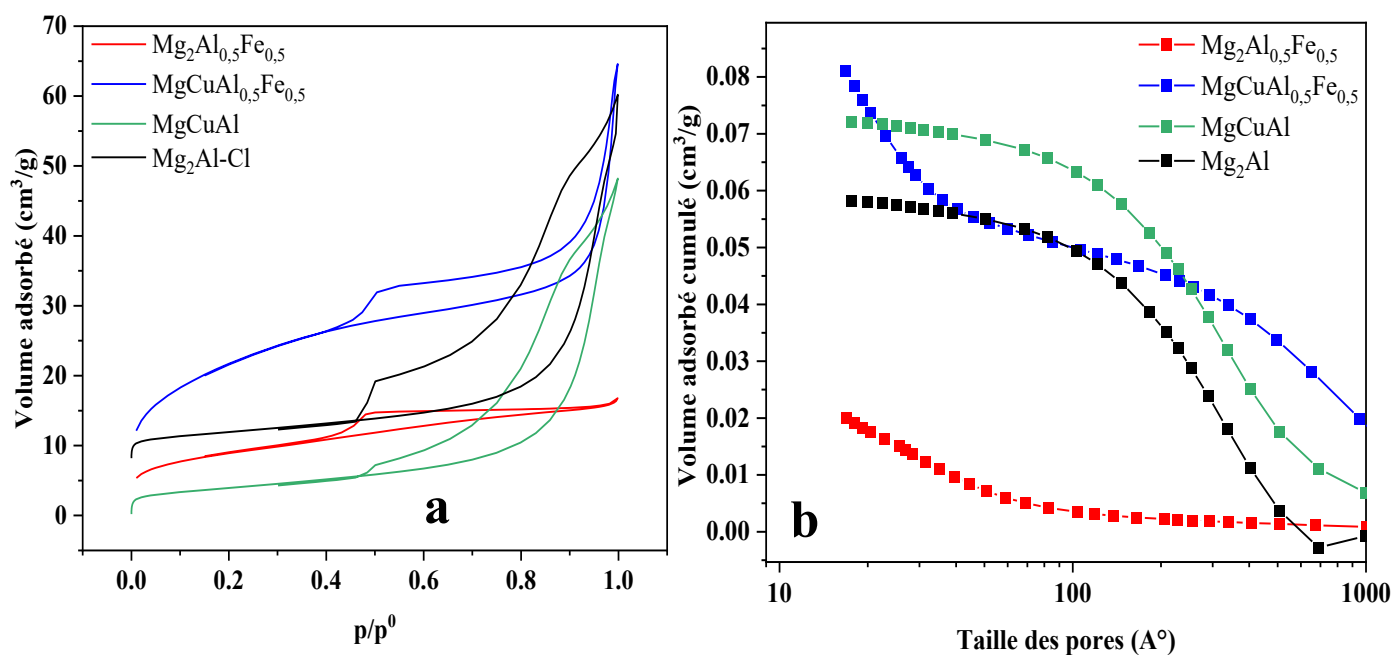


Figure 33 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption sous azote à 77 K des phases synthétisées et (b) Volume adsorbé cumulé en fonction de la taille des pores

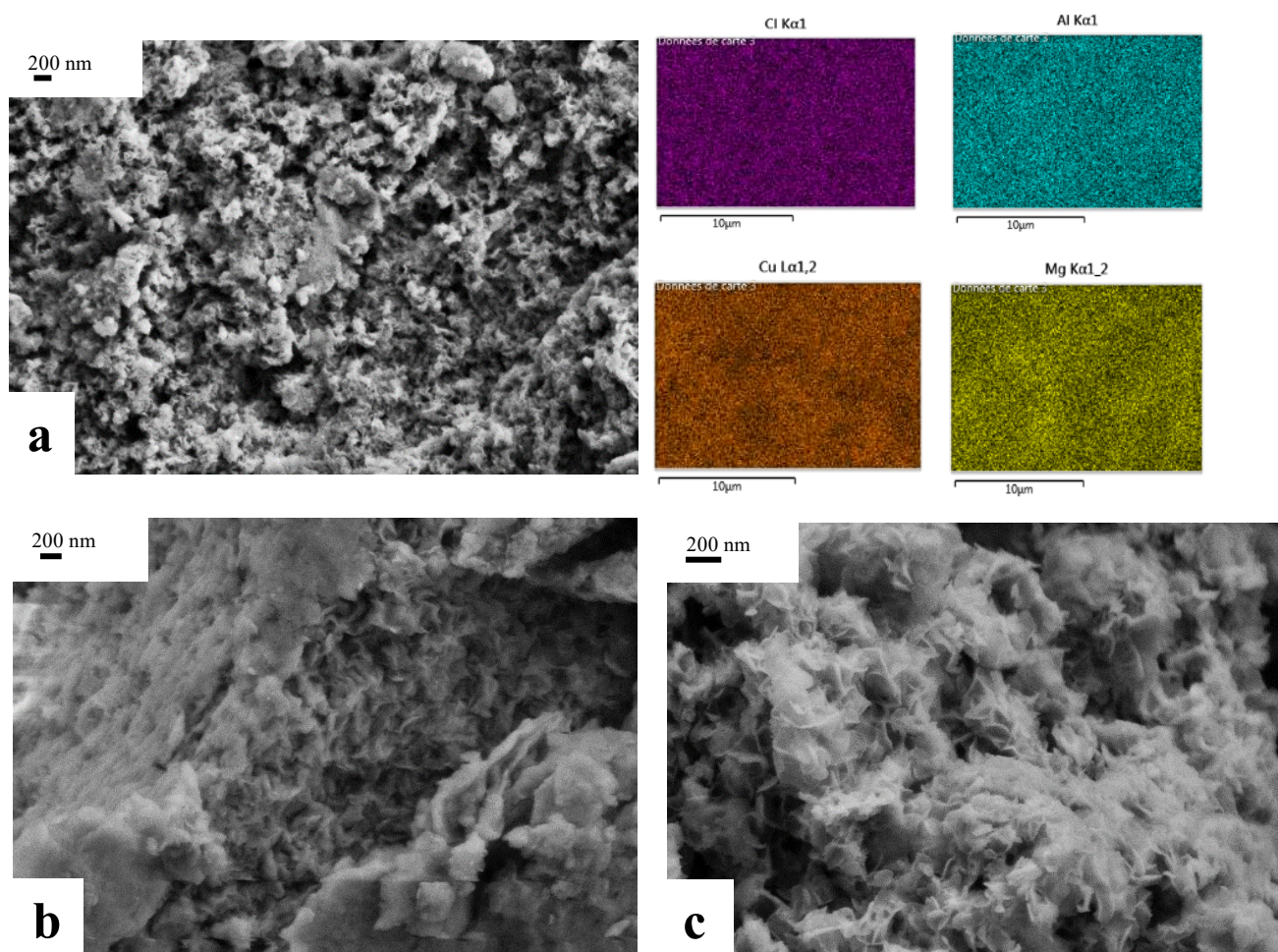


Figure 34 : Images de microscopie électronique à balayage et cartographie EDX des éléments Cl, Cu, Al et Mg x20 K pour les phases (a) $MgCuAl-Cl$, (b) $Mg_2Al_{0.5}Fe_{0.5}-Cl$ et (c) $MgCuAl_{0.5}Fe_{0.5}-Cl$

IV.1.A.b. Caractérisations électrochimiques

Les voltamogrammes représentant l'intensité en fonction de la tension ont été réalisés dans le même électrolyte NaCH_3COOH (1M) après un dégazage de 15 minutes sous argon, la vitesse de cyclage étant de 10 mV/s entre -1 et 1 V vs. Ag/AgCl. Une plage de potentiel élargie a été choisie permettant d'analyser l'ensemble des réactions électrochimiques mises en jeu. Il est important de noter que cette plage de potentiel ne peut être applicable dans un système réel. Les propriétés redox des matrices synthétisées à partir de cations cuivre et/ou fer intercalant des ions chlorure ont pu être évaluées. Les résultats obtenus sont comparés à la matrice $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$ et à une électrode composée de 90% de noir de carbone (SG) et 10% de PTFE qui ne présentent aucune activité électrochimique (**Figure 35a**). En effet la réduction des cations Mg^{2+} et Al^{3+} n'est pas accessible dans la fenêtre de potentiel étudiée en milieu aqueux. La **Figure 35a** ne montre aucune activité électrochimique pour la phase HDL au fer dans cet électrolyte. Ce même résultat avait déjà été reporté par Brisse avec une matrice HDL $\text{Mg}_2\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-NO}_3$ en milieu perchlorate en solution aqueuse [61]. La non-réactivité électrochimique des cations Fe^{3+} est sûrement due à la morphologie des phases synthétisées comme évoqué par Shao *et al.* [123]. A contrario, des pics redox sont observés pour les matrices comprenant du cuivre, (**Figure 35b**) MgCuAl et $\text{MgCuAl}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$. Deux pics sont présents lors de l'oxydation pour les matrices contenant du cuivre, liés à la signature des réactions redox des couples Cu(II)/Cu(I) et Cu(I)/Cu(0) . Les différences en termes d'intensité des pics peuvent être corrélées aux différences observées en termes de surface spécifique et de taille de pores où S_{BET} $\text{MgCuAl}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-Cl}$ est 2,5 fois supérieure à celle de MgCuAl-Cl conférant donc plus de sites actifs en contact avec l'électrolyte. Pour la suite, nous nous intéresserons donc aux phases HDL contenant des cations cuivre au sein du feuillet.

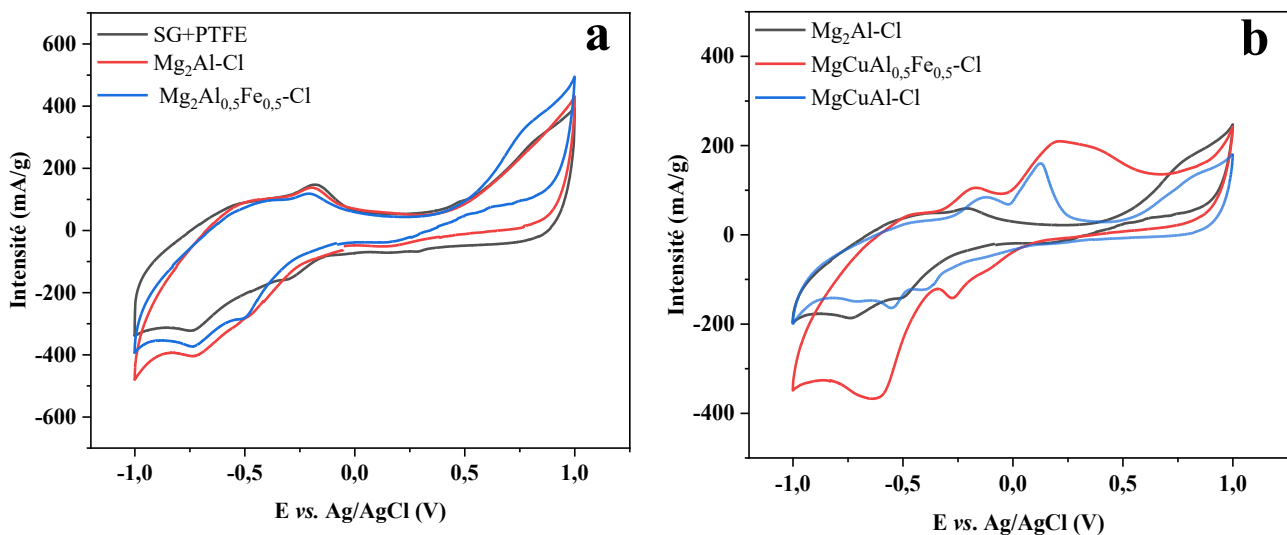


Figure 35 : Voltamogramme des phases (a) SG+PTFE, $\text{Mg}_2\text{Al-Cl}$ et $\text{Mg}_2\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-Cl}$ et (b) $\text{MgCuAl}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{-Cl}$ et MgCuAl-Cl

IV.2. Etude de l'influence de l'incorporation de cuivre au sein des matrices HDL

IV.2.A. Caractérisations structurales des phases HDL synthétisées

IV.2.A.a. Diffraction des Rayons X

En raison de l'effet Jahn-Teller du Cu(d^9), l'introduction de cuivre au sein d'une matrice du type Mg_2Al-Cl entraîne une distorsion du feuillet ainsi qu'une modification des paramètres a et c de la phase HDL [188]. La **Figure 36a** montre l'élargissement progressif des raies de diffraction lorsque que la teneur en cuivre augmente que l'on peut attribuer à une diminution de la taille des domaines de cohérence ce qui concorde bien avec les résultats obtenus par Tabti *et al.* pour une phase carbonate [189]. Par conséquent une substitution trop importante de cuivre au sein du feuillet HDL entrainera une mauvaise stabilité de cette phase, et la substitution totale de Mg par Cu n'a pas pu être réalisée. Dans le cas des phases du type $Mg_{4-x}Cu_xAl-Cl$ et $Mg_{5-x}Cu_xAl-Cl$ on note la présence d'oxydes de cuivre (CuO (■) et Cu_2O (•) [190] qui confirment la difficulté d'accommodation structurale du Cu au sein des feuillet. La présence d'une phase de type gibbsite $Al(OH)_3$ (*) est également observée et ceci rappelle les résultats obtenus par Li *et al.* lors de la synthèse de la phase Cu_2Al-NO_3 [180]. Les auteurs expliquent l'apparition de cette phase par le fait que la phase Cu_2Al-NO_3 étant difficile à obtenir, une partie des cations Al^{3+} restant en solution précipitent en gibbsite. Le même résultat a été obtenu par Cavani *et al.* lorsque la concentration en aluminium est nettement supérieure à celle de magnésium pour la synthèse d'une phase Mg/Al-HDL [191]. Par conséquent, le rapport entre cations divalents et trivalents n'est plus respecté dans les phases HDL synthétisées. Les phases possédant un rapport R divalent/trivalent égal à 2 nous semblent être les plus stables et les plus adaptées pour l'introduction d'une quantité de cuivre élevée (jusqu'à un ratio Cu/Mg=3). Par ailleurs, la formation de la phase pure Cu_2Al-Cl a été tentée mais son obtention dans les conditions opératoires utilisées ici n'a pas été possible. La synthèse de cette phase pure n'est pas relatée dans la littérature ni à partir de sels chlorure, ni de sels nitrate mais seulement la synthèse à partir de phase carbonate de type malachite par mécanobroyage, nécessitant des conditions strictes de synthèse [192]. Toutefois, la part d'amorphe présentée sur les diffractogrammes X n'a pas été analysée et laisse penser que la phase n'est pas totalement pure. En effet, de notre point de vue la structure du feuillet Cu_2Al n'est pas la même que celle d'un feuillet HDL classique et certainement n'est stabilisée que dans des conditions strictes comme par exemple dans le minéral cualstibite où du Sb^{5+} stabilise l'ensemble [193]. Toutes les phases obtenues ont été testées en voltammétrie cyclique et les phases ne présentant pas d'impuretés cristallisées ont

été analysées en ICP-AES, isothermes d'adsorption/désorption, spectroscopie infrarouge et ATG.

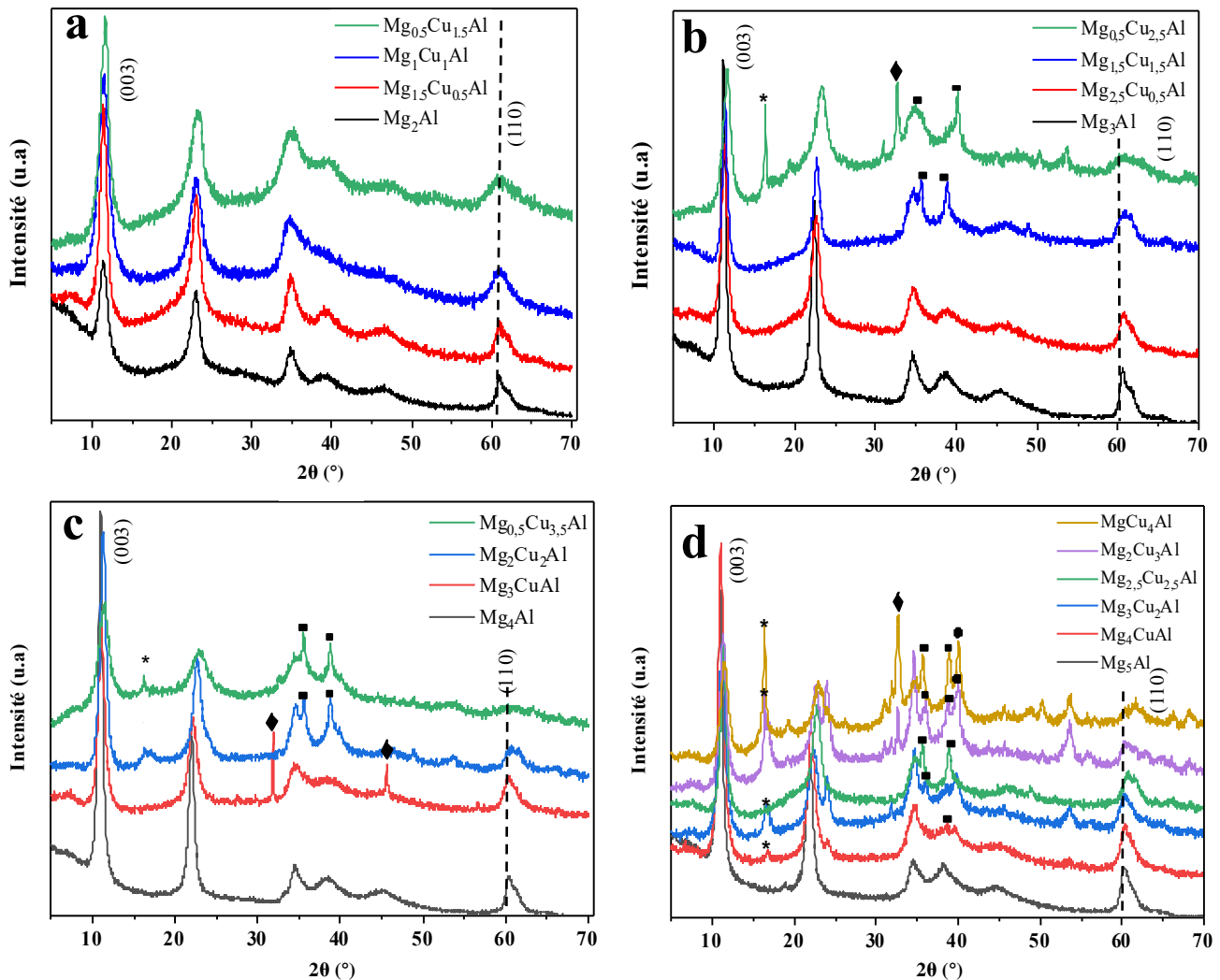


Figure 36 : Diagrammes X des phases (a) $Mg_{2-x}Cu_xAl-Cl$, (b) $Mg_{3-x}Cu_xAl-Cl$, (c) $Mg_{4-x}Cu_xAl-Cl$, (d) $Mg_{5-x}Cu_xAl-Cl$, avec * $Al(OH)_3$, ■ CuO , ♦ $NaCl$ et • Cu_2O

IV.2.A.b. Mesures ICP-AES, ATG, spectroscopie infrarouge et isothermes d'adsorption/désorption de la phase $MgCuAl-Cl$

Les rapports molaires des phases ne présentant pas d'impuretés cristallisées ont été déterminés par ICP-AES et sont présentés dans le **Tableau 8** ci-dessous.

Pour les phases uniquement constituées par du magnésium et de l'aluminium, les rapports molaires sont ceux attendus, sauf dans le cas du rapport 5. Comme évoqué par Rao *et al.* un large excès en sels doit être utilisé pour ce rapport élevé aboutissant à la synthèse de la phase HDL souhaitée mais aussi à des nombreuses impuretés comme de la gibbsite $Al(OH)_3$ ou des oxydes [194]. La surface spécifique est très impactée par l'introduction de cuivre au sein

du feuillet HDL [187] avec une diminution importante que l'on peut ici attribuer à une impureté amorphe.

Tableau 8 : Rapports molaires obtenus par analyses ICP de S_{BET} et ATG

Phases synthétisées	$(n(\text{Mg})+n(\text{Cu}))/n(\text{Al})$	$n(\text{Mg})/n(\text{Cu})$	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	$n\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Al}$	2,22	0,34	3	0,01	2,3
$\text{Mg}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}$	1,93	3,12	31	0,02	2,1
Mg_3Al	2,99	/	/	/	/
$\text{Mg}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}$	3,23	5,20	2	0,005	2,3
Mg_4Al	4,05	/	/	/	/
Mg_5Al	4,74	/	/	/	/

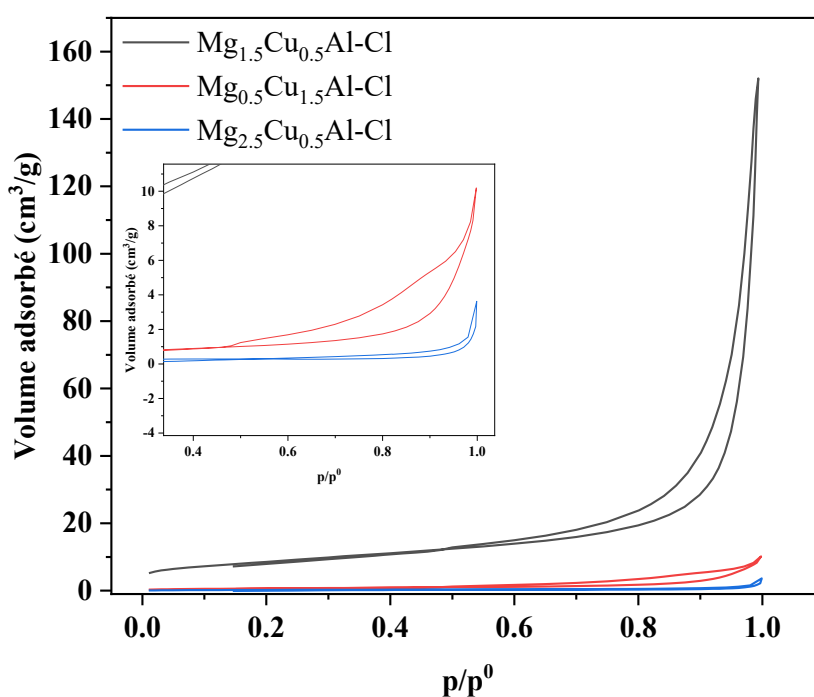


Figure 37 Isothermes d'adsorption/désorption sous N_2 à 77K des phases synthétisées avec différentes ratios Mg/Cu et MgCu/Al

IV.2.A.c. Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage (**Figure 38**) indiquent une distribution plaquettaire nanométrique en rose des sables pour la phase de rapport divalent/trivalent égal à 2 contrairement à la phase ayant un ratio égal à 3. La perte de cristallinité est visible lors de l'augmentation du pourcentage en cuivre dans la matrice et les

plaquettes sont moins bien définies ce qui correspond à la tendance des données de diffraction des rayons X présentées ci-dessus. Une grande différence est aussi visible lorsque la densité de charge du feuillet change.

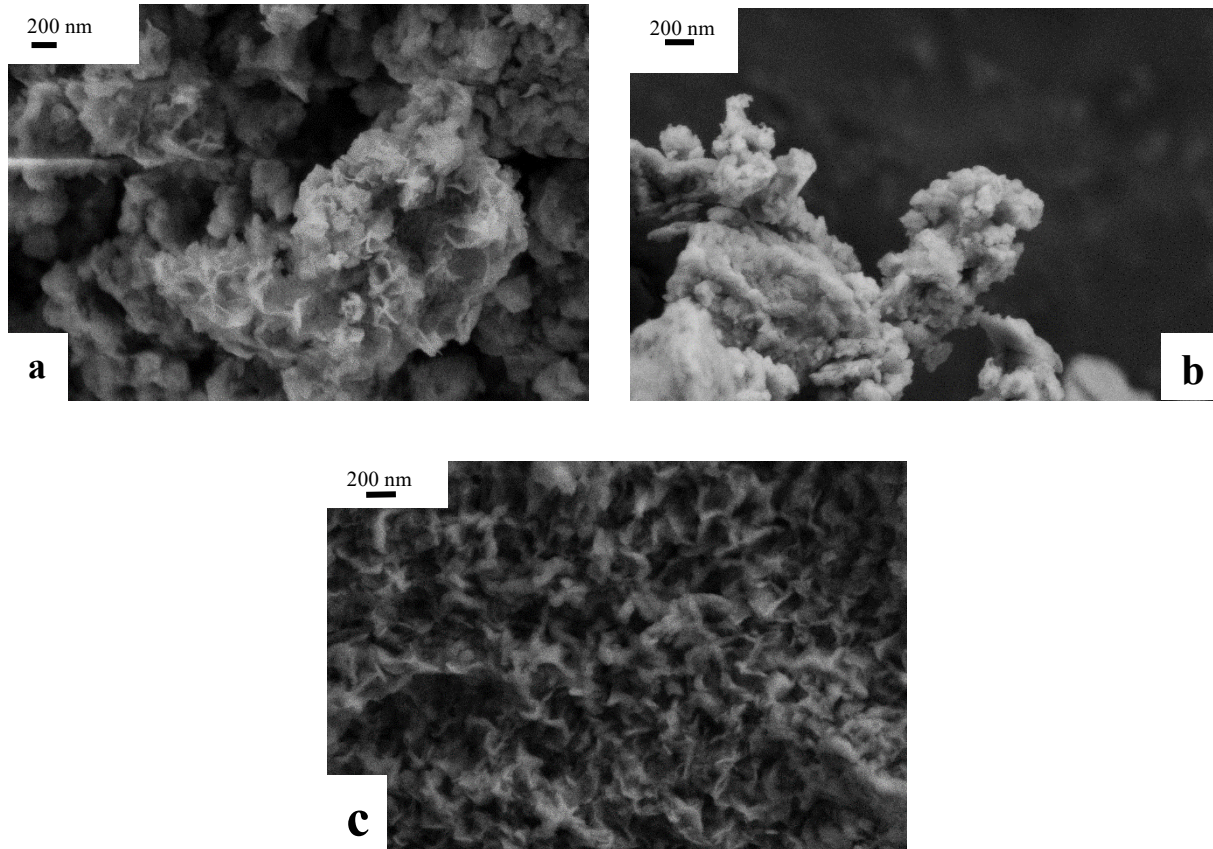


Figure 38 : Images par microscopie électronique à balayage des phases (a) $Mg_{1,5}Cu_{0,5}Al-Cl$, (b) $Mg_{0,5}Cu_{1,5}Al-Cl$ et (c) $Mg_{0,5}Cu_{2,5}Al-Cl$

IV.2.B. Propriétés électrochimiques

IV.2.B.a. Evaluation des performances électrochimiques théoriques

En réalisant des hypothèses sur les phases HDL synthétisées (présence de la totalité des éléments dans les proportions théoriques, en omettant les impuretés visibles en diffraction des rayons X et la présence de 2 molécules d'eau) ainsi que sur le nombre d'électrons transférés (2 électrons ici pour une transition totale et réversible de $Cu(II)$ en $Cu(0)$), des abaques théoriques ont été établis pour déterminer la capacité maximale atteignable pour chaque matrices HDL (**Figure 39a**), mais aussi sur le pourcentage de cuivre (**Figure 39b**) devant être électrochimiquement actif afin d'obtenir une capacité de 30 mAh/g, valeur cible du cahier des charges. Pour cela, les calculs ont été réalisés à partir de l'équation suivante considérant que tous les atomes de cuivre participaient à l'électrochimie :

$$Q \left[\frac{mAh}{g} \right] = \frac{nF}{3.6 * M} \quad (10)$$

Où n est le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday et M la masse molaire de la phase HDL considérée.

Il est aussi possible de déterminer le nombre de sites cuivre devant être impacté électrochimiquement afin d'atteindre la valeur cible de 30 mAh/g selon l'équation suivante :

$$x_{Cu} = \frac{30 * M * 3,6}{nF} \quad (11)$$

Les capacités observées sur les abaques indiquent que même pour un faible taux de cuivre introduit dans la matrice HDL, l'objectif de 30 mAh/g peut être atteint. En effet pour exemple, une matrice du type $Mg_{1,5}Cu_{0,5}Al$ -Cl, phase synthétisée sans impuretés cristallisées d'après les diagrammes X, il serait possible d'atteindre l'objectif si 30% des sites cuivre sont électroactifs. Ce pourcentage diminue avec l'introduction supérieure de cations cuivre dans la matrice HDL. Des capacités bien plus importantes pourraient être alors atteintes si tous les sites cuivre étaient impliqués dans les processus électrochimiques (environ 250 mAh/g pour cette même matrice pour 2 électrons échangés). Bien que ces abaques soient une approche théorique, elles montrent le potentiel intéressant des phases HDL au cuivre. De nombreux paramètres restent inconnus et devront être déterminés pour obtenir ces capacités maximales comme le choix de l'électrolyte, la vitesse de cyclage, la plage de potentiel, la morphologie des phases ainsi que la composition de l'électrode.

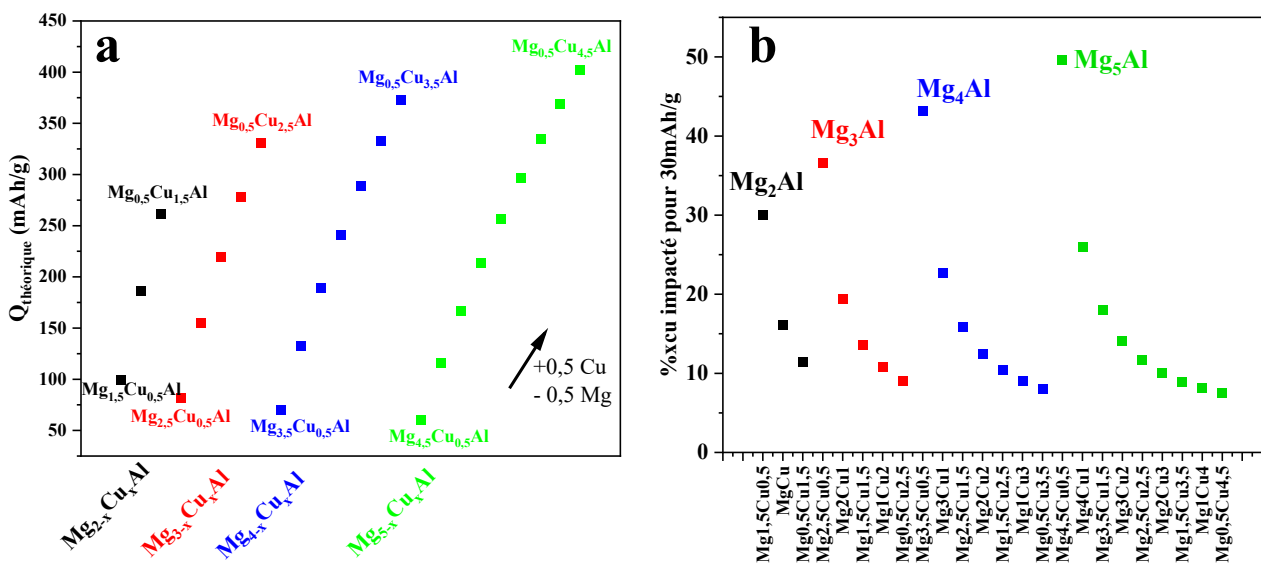


Figure 39 : Abaques des (a) capacités théoriques atteignables pour chaque matrice synthétisée et du (b) pourcentage nécessaire de cuivre impliqué pour atteindre la valeur cible de 30 mAh/g

IV.2.B.b. Evaluation des performances électrochimiques réelles

Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés ont été révélées par voltammétrie cyclique (VC) dans les conditions opératoires suivantes :

- vitesse de cyclage de 10 mV/s
- fenêtre de potentiel comprise entre -1,2 et 1 V
- électrolyte aqueux acétate de sodium NaCH_3COOH à 1M (pH 8,6).

La **Figure 40a** montre que le processus électrochimique de la phase MgCuAl n'est pas visible dès le premier cycle. En effet, plus du pic de réduction de l'eau à environ -1,2V vs. Ag/AgCl , seul le pic de réduction ($\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$) vers -0,6 V vs. Ag/AgCl est relevé. La diffusion progressive des anions de l'électrolyte au sein des feuillets ainsi que leur diffusion dans l'électrode peuvent être responsables de la faible capacité détectée lors du premier cycle. Le processus de réactions redox rapides de surface, engendré par les atomes cuivre présents dans la matrice, est visible au 10^{ème} cycle : $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$. De plus les capacités obtenues (**Figure 40b**) pour cette matrice sont de 3,2 mAh/g (Q_{charge} qui correspond à la réduction) et 5,5 mAh/g ($Q_{\text{décharge}}$ qui correspond à l'oxydation) soit 3,2% de la capacité théorique maximale, augmentant respectivement jusqu'à 6 et 10 mAh/g au 70^{ème} cycle. Les résultats obtenus pour les matrices du type $\text{Mg}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ ont montré une déstabilisation de la matrice HDL impliquant une perte de capacité au bout du 20^{ème} cycle pour la matrice possédant la teneur en cuivre la plus importante (**Figure 40c**) surement engendrée par la transformation du matériau de départ en oxyde de cuivre CuO ou en Cu métallique. Ces réactions irréversibles entraînent la diminution rapide de capacité des phases en question, par conséquent, les réactions redox sont irréversibles. Cette même observation est relevée pour les autres types de matrices comme pour les matrices du type $\text{Mg}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Al}$ (**Figure 40d**). La capacité de ces matrices, par exemple $\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{Al-Cl}$, est supérieure aux matrices obtenues sans impuretés (18 mAh/g relevée au 12^{ème} cycle). En effet la présence d'oxyde de cuivre dans le matériau de départ engendre une capacité supérieure pour ce type de matériau.

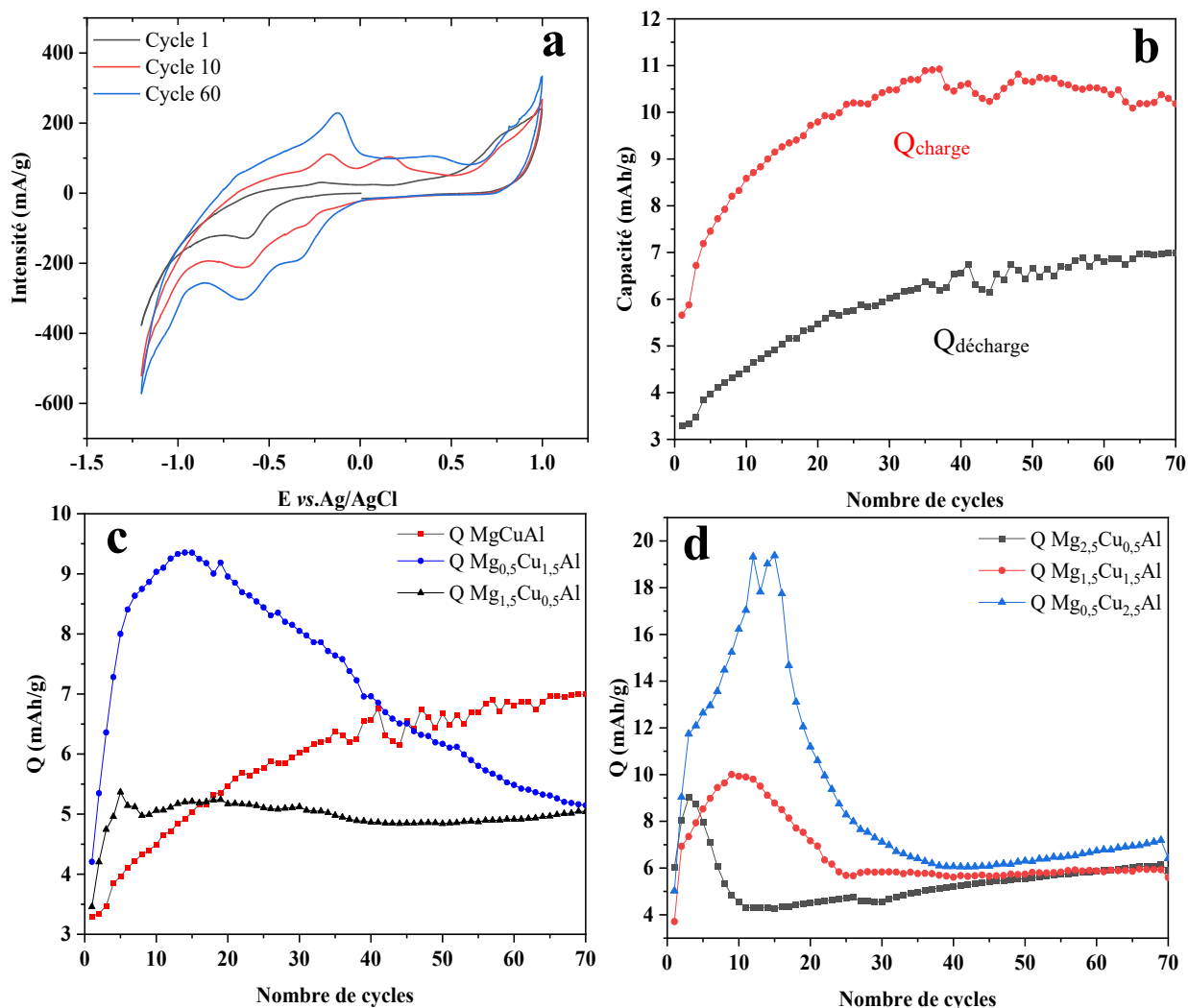


Figure 40 : Voltamogramme de la phase $MgCuAl-Cl$ à 10 mV/s dans $1M\ NaCH_3COOH$ au 1^{er} cycle, $10^{ème}$ et $60^{ème}$ cycle, (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour la phase $MgCuAl-Cl$ (c) Capacité relevée pour les phases du type $Mg_{2-x}Cu_xAl-Cl$ et (d) $Mg_{3-x}Cu_xAl-Cl$

Les mêmes tendances sont observées pour les autres matrices. En rapportant les résultats obtenus par rapport aux abaques et en comparant la capacité théorique à la capacité expérimentale les résultats sont très éloignés des capacités maximales attendues et sont surestimées car prenant seul en compte le pourcentage de cuivre issu des phases HDL alors que des impuretés observées en diffraction des rayons X et des réactions parasites de l'électrolyte (dégagement d'hydrogène) sont également détectées (**Tableau 9**). Les valeurs les plus élevées sont mesurées pour les phases ayant le pourcentage de cuivre théoriquement introduit le plus élevé. Ce constat est une conséquence directe des oxydes de cuivre visibles en diffraction des rayons X. En effet par un simple calcul de capacité théorique, il est remarquable de noter que pour CuO par exemple $Q_{théo\ CuO} = 670\text{ mAh/g} > Q_{théo-MgCuAl-Cl} = 186\text{ mAh/g}$. En outre, la matrice la plus stable d'un point de vue électrochimique semble être $MgCuAl-Cl$, elle sera donc testée à différentes valeurs de pH de l'électrolyte acétate de sodium.

Tableau 9 : Capacités relevées pour les phases HDL au cuivre synthétisées à 10 mV/s dans NaCH₃COOH 1M sur [-1,2 ; 1] V

Nature du feuillet	Q _{1er cycle} (mAh/g)	Q _{théorique} (mAh/g)	Q _r (%)
MgCuAl	6	186	3,2
Mg _{0,5} Cu _{1,5} Al	9	263	3,4
Mg _{1,5} Cu _{0,5} Al	5	99	5
Mg _{2,5} Cu _{0,5} Al	6	82	7,3
Mg _{1,5} Cu _{1,5} Al	10	219	4,5
Mg _{0,5} Cu _{2,5} Al	19	331	5,7
Mg ₃ Cu ₁ Al	5	132	3,2
Mg ₂ Cu ₂ Al	5	241	2,1
Mg _{0,5} Cu _{3,5} Al	27	373	7,2
Mg ₄ Cu ₁ Al	4	116	3,4
Mg ₃ Cu ₂ Al	8	213	3,7
Mg _{2,5} Cu _{2,5} Al	11	257	4,3
Mg ₂ Cu ₃ Al	15	334	4,4
Mg ₁ Cu ₄ Al	35	402	8,8
Moyenne			4,5%

IV.2.B.c. Evolution des propriétés électrochimiques en fonction du pH de l'électrolyte

Les phases HDL sont stables à pH neutre et légèrement basique. Le caractère acido-basique de l'électrolyte a donc un rôle prépondérant sur la stabilité des phases. La valeur du pH relevée pour les essais précédents est de 8,6. Une même solution d'acétate de sodium (1M) est acidifiée par une solution HCl concentrée afin d'obtenir des valeurs de pH de 7 et 5,3. Cet acide a été choisi car il contient le même anion que celui présent au sein des phases HDL synthétisées. La **Figure 41a** indique que le processus de réduction de l'eau apparaît à des potentiels plus élevés lorsque le pH diminue. En limitant la plage de potentiel à [-0,8 ; 0,3] V pour un pH de 5,3 ; des valeurs de capacités semblables à celles obtenues précédemment sont relevées (**Figure 41b**). Bien que l'acidification du milieu ait permis de réduire la plage de potentiel pour obtenir une capacité semblable à celle obtenue sur la grande fenêtre de potentiel, pour la suite des expériences le pH sera maintenu à 8,6 sans acidification préalable, car la structure HDL n'est pas stable dans ces conditions de pH acide.

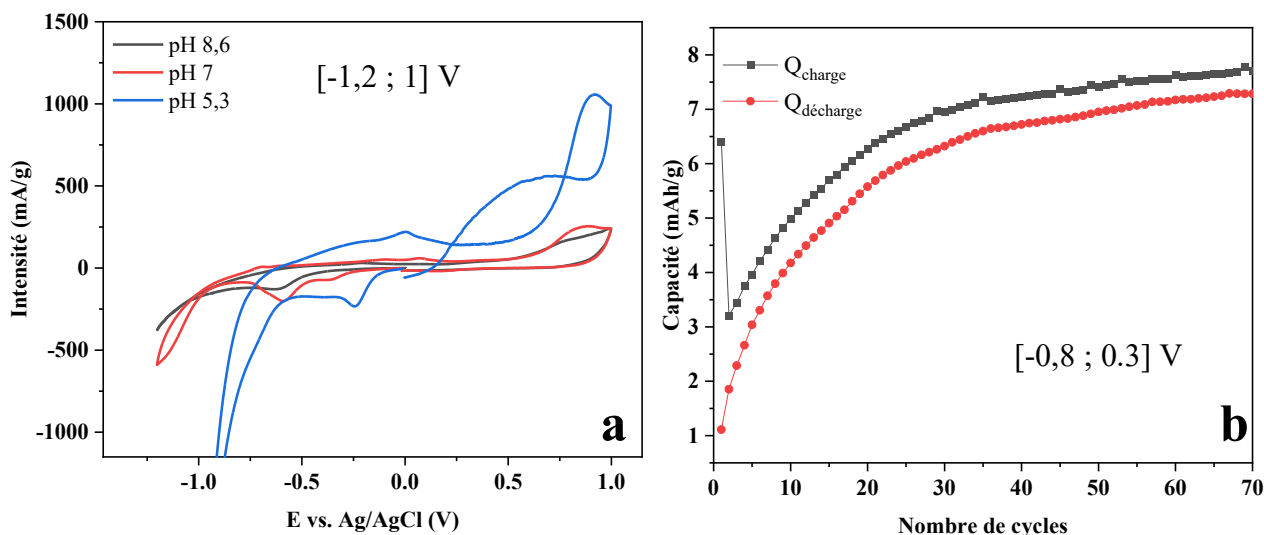


Figure 41 : (a) Voltammétrie cyclique de la phase MgCuAl-Cl dans l'acétate de sodium à 1M et à différents pH à 10 mV/s sur [-1,2 ; 1] V, (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour la phase MgCuAl-Cl dans l'acétate de sodium à 1M à pH 5.3 sur la plage de potentiel [-0,8 ; 0,3] V à 10 mV/s

IV.3. Etude de l'influence de la structure des phases HDL de composition MgCuAl-Cl

IV.3.A. Structure des phases synthétisées

Les phases synthétisées précédemment ont été réalisées selon le même protocole *i.e.* une addition simultanée d'une solution saline à 0,5 M et d'une solution de soude NaOH à 1M dans 50 mL d'eau sous azote à un pH constant de 9,5 pendant 3H. Un murissement de 24 H est appliqué, la phase est ensuite lavée à l'eau déionisée puis séchée.

L'objectif de cette partie est de modifier les paramètres de synthèse cités ci-dessus et d'observer leurs impacts sur la morphologie et la structure des phases HDL. Le but étant de synthétiser des phases ayant une surface accessible la plus importante pour l'obtention de capacités supérieures. La phase de référence choisie est (MgCu)Al-Cl, phase la plus stable électrochimiquement, dont les modifications des conditions de synthèse sont répertoriées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10: Paramètres qui ont été variés lors de la synthèse de la phase MgCuAl par coprécipitation

Code	Temps d'addition (min)	C _{sels} (M)	VH ₂ O (mL)	Lavage	Traitement Hydrothermal	Temps de mûrissement post synthèse (h)
MgCuAl-t180	180	0.5	100	3*H ₂ O	N	24
MgCuAl-t15	15	0.5	100	3*H ₂ O	N	0
MgCuAl-t60	60	0.5	100	3*H ₂ O	N	0
MgCuAl-t15-V500	15	0.5	500	3*H ₂ O	N	0
MgCuAl-t15-V500-HT	15	0.5	500	3*H ₂ O	4h, 100°C	0
MgCuAl-t15-V500-C01	15	0.1	500	3*H ₂ O	N	0
MgCuAl-t2-V500	2	0.5	500	3*H ₂ O	N	0

L'allure des diagrammes X (**Figure 42**) ainsi que les données ATG (**Figure 43b**) et ICP (**Tableau 11**) indiquent que les phases synthétisées correspondent bien à des phases HDL même pour des synthèses assez rapides (15 min) ou en milieu très dilué (500 mL). En effet, pour des temps d'addition assez courts (15 min) le rapport entre cations divalent/trivalent est respecté ainsi que le rapport divalent/divalent. Les données infrarouges (**Figure 43a**) indiquent la présence de carbonate dans toutes les phases synthétisées. Dans le cas d'une vitesse d'addition très rapide (MgCuAl-t2-V500), la phase souhaitée est formée mais en présence d'oxyde de cuivre CuO. La formation de cet oxyde est démontrée par ATG révélant une perte de masse finale beaucoup plus faible que l'on attribue à la présence de CuO dans la phase de départ (**Tableau 12**). En effet la perte lors du troisième événement thermique correspondant au départ des chlorures et est trois fois inférieure à la valeur théorique calculée, montrant que la phase HDL de départ n'est pas pure. Pour les autres courbes ATG les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales peuvent être interprétées par la présence de carbonates au sein de la phase HDL, dont le départ se situe au niveau du second événement thermique aboutissant à des pertes de masses plus élevées. Les images de microscopie électronique à balayage (**Figure**

44e) de cette phase montre aussi de très petites particules de taille nanométrique tapissant la surface des plaquettes HDL pouvant être assimilées à du CuO. Les données ICP par ailleurs indiquent que le rapport Mg/Cu n'est plus respecté et est égal à 3. Les analyses de la diffraction des rayons X indiquent clairement que la cristallinité des échantillons est dépendante de la vitesse d'addition des sels comme le montre la série pour MgCuAl-t180 vs. MgCuAl-t60 vs. MgCuAl-t15 où la cristallinité diminue en fonction du temps d'addition. L'application d'un traitement hydrothermal permet d'accroître la cristallinité des phases comme le montre la comparaison entre MgCuAl-t15-V500-HT et MgCuAl-t15-V500 confirmant les résultats obtenus par Faour *et al.* sur les phases NiAl [195]. La vitesse d'addition influe aussi sur la taille des particules. En effet, les images de microscopie électronique à balayage indique des tailles de particules plus importantes pour MgCuAl-t180 que pour MgCuAl-t60 (**Figure 44c**) et MgCuAl-t15 (**Figure 44b**). Il apparaît qu'une concentration en sels faible couplée à un volume important du réacteur (MgCuAl-t15-V500-C01) engendre des particules plus petites et une grande perte de cristallinité et l'obtention d'une phase amorphe visible par microscopie électronique à balayage (**Figure 44d**) et en ATG (allure de la courbe et taux d'hydratation supérieur relevés) en plus de la phase HDL obtenue. Ce résultat est appuyé par les données ICP montrant un rapport Mg/Cu égal à 2,42. Une déconvolution pseudo-voigt (mélange de Gaussien et de Lorentzien, (cf. *Annexe I*)) des pics de diffraction (003) et (110) permet d'obtenir les paramètres structuraux des phases mais aussi les longueurs de cohérence dans la direction d'empilement L_{003} et de surface L_{110} de ces dernières comme l'indique la figure ci-dessous (**Figure 42b**). La contribution Lorentzienne β_L est suivie pour évaluer la taille des cristallites et la contribution gaussienne β_G pour estimer les micro contraintes (défauts) selon la direction considérée.

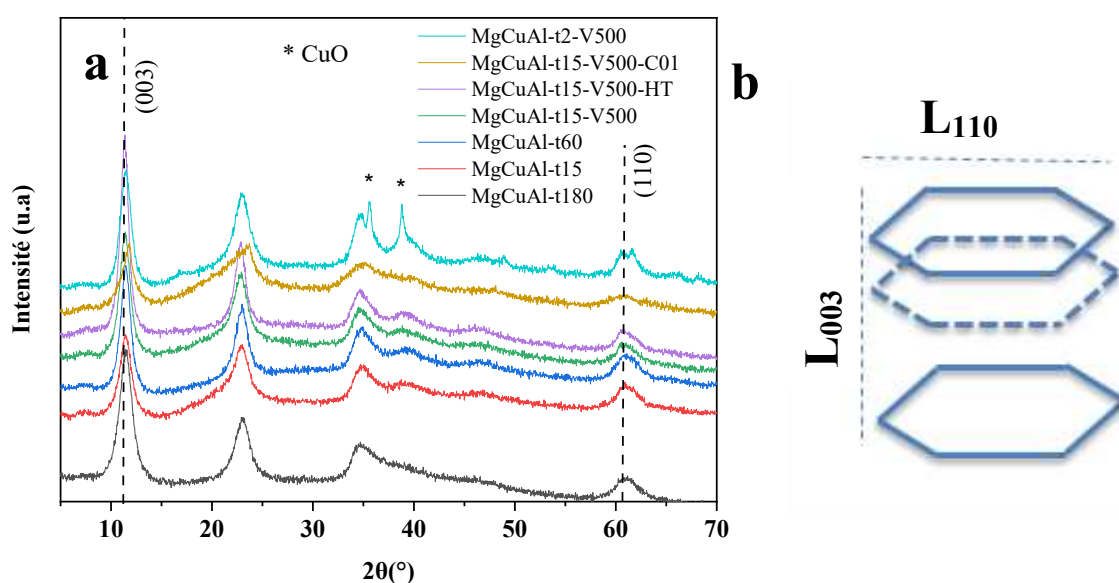


Figure 42 : (a) Effets des paramètres de synthèse sur les diffractogrammes X de la phase MgCuAl (b) schématisation des grandeurs L_{110} et L_{003}

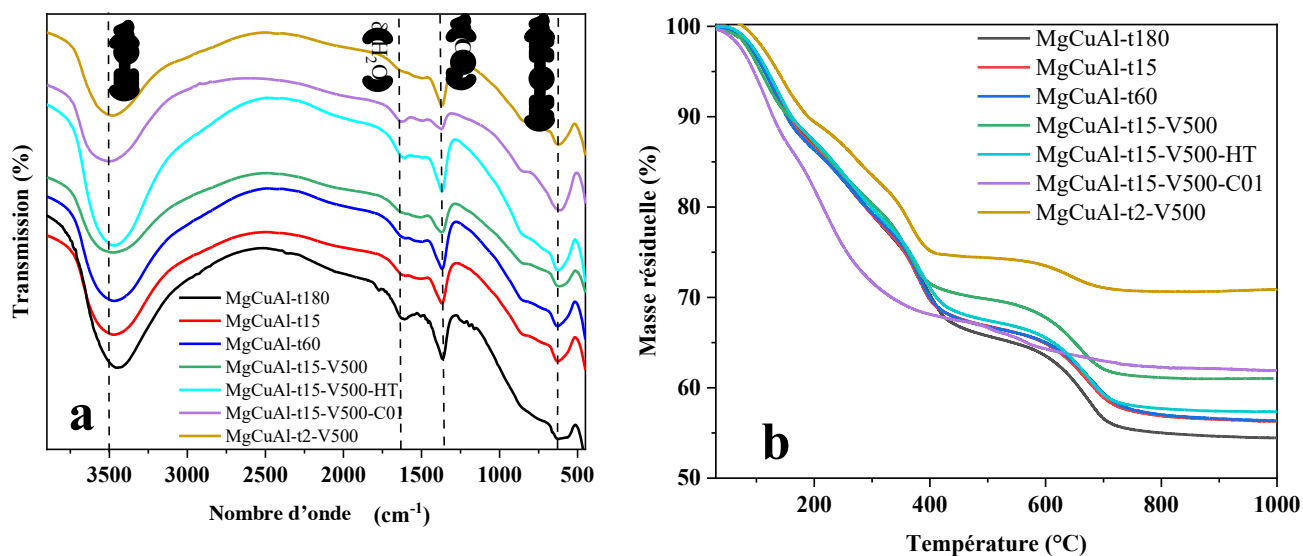


Figure 43 : Effets des paramètres de synthèse sur les (a) spectres infrarouges et (b) Thermogrammes du composé MgCuAl

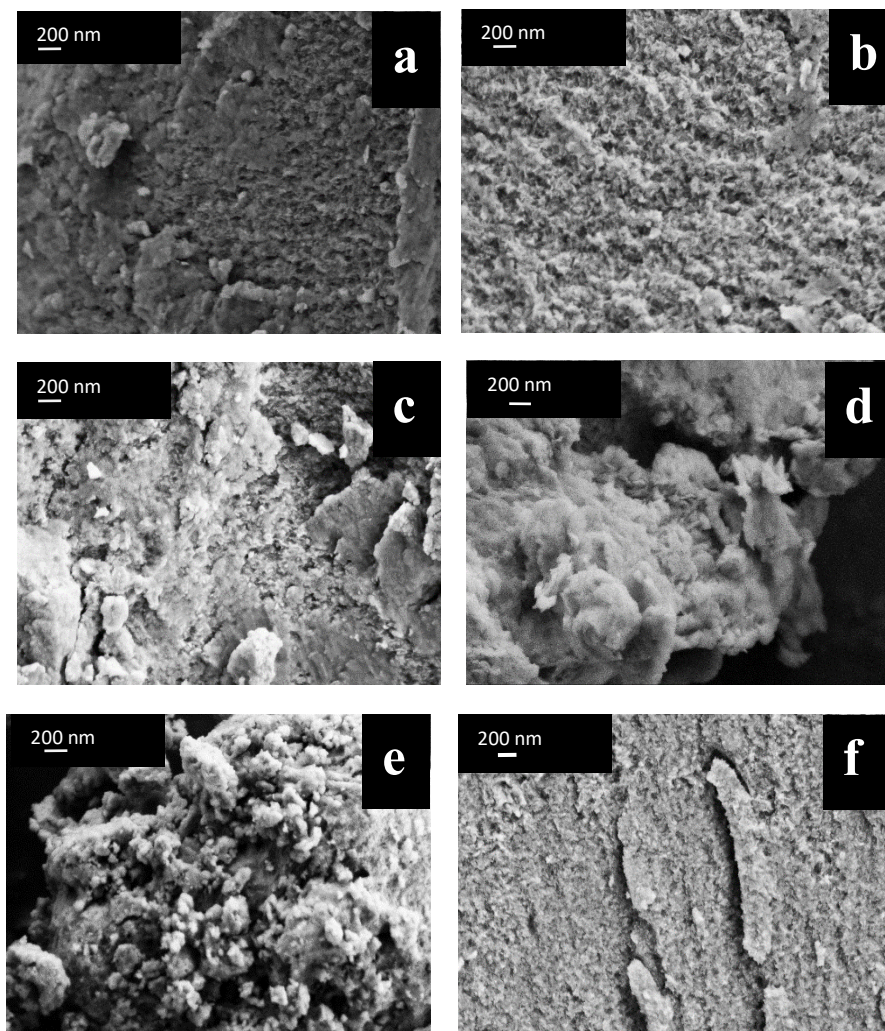


Figure 44 : Effets des paramètres de synthèse du composé MgCuAl sur morphologies : images de microscopie électronique à balayage (a) MgCuAl-t15, (b) MgCuAl-t60, (c) MgCuAl-t15-V500, (d) MgCuAl-t15-V500-HT (e) MgCuAl-t15-V500-C01 et (f) MgCuAl-t2-V500

Tableau 11 : Rapports molaires obtenus par ICP pour les différentes synthèses du composé MgCuAl

Code	(Mg+Cu)/Al	Mg/Cu	S _{BET} (m ² /g)	nH ₂ O
MgCuAl-t180	2,02	1,10	28,9	2.0
MgCuAl-t25	2,24	0,99	2,7	1.9
MgCuAl-t60	2,13	1,05	3,3	1.9
MgCuAl-t15-V500	2,09	0,93	<1	2.2
MgCuAl-t15-V500-HT	2,03	0,95	5,5	2.1
MgCuAl-t15-V500-C01	2,42	1,11	<1	2.6
MgCuAl-t2-V500	2,99	1,01	<1	1.8

Tableau 12 : Pertes de masses relevées par ATG

Code	1 ^{ère} perte de masse (%)	2 nd e perte de masse (%)	3 ^{ème} perte de masse (%)	Total (%)
MgCuAl-t180	11,0	23,7	11,2	45,9
MgCuAl-t25	10,9	22,3	10,7	43,9
MgCuAl-t60	11,2	22,1	10,4	43,7
MgCuAl-t15-V500	10,5	18,1	10,1	38,7
MgCuAl-t15-V500-HT	10,8	21,6	10,4	42,8
MgCuAl-t15-V500-C01	10,3	22,4	5,4	38,1
MgCuAl-t2-V500	10,1	14,9	4,2	29,2
MgCuAl(OH) ₆ *2H ₂ O théorique	12,5	18,7	12,3	43,4

Des différences nettes de morphologie ont été constatées. En effet, un temps d'addition plus long ainsi qu'un milieu plus concentré engendre un nombre plus important de plaquettes, associé à moins de défauts (**Figure 45a et b**) [196]. En effet, avec une concentration supérieure en sels la nucléation d'un grand nombre de plaquettes domine la croissance des cristallites. Le traitement hydrothermal post-synthèse appliqué sur les phases (MgCuAl-t15-V500-HT) favorise lui la croissance des cristallites et permet aussi d'obtenir le facteur de forme le plus

élevé (L_{003}/L_{110}) donc un empilement plus élevé de feuillets. Une durée d'addition des sels plus faible et un milieu très dilué (MgCuAl-t15-V500-C01) limite le nombre d'empilement de feuillets et favorise l'apparition de défauts (**Figure 45b**) [197]. Les phases MgCuAl-t180 et MgCuAl-t15-V500-HT présentent les épaisseurs de plaquettes les plus importantes selon la direction (003) ou une dimension des plaquettes dans le plan (110) plus faible et ceci peut donc être contrôlé par la vitesse d'addition des sels ainsi que de la durée de mûrissement de 24H. A contrario la phase MgCuAl-t15-V500-C01 et MgCuAl-t2-V500 présentent les épaisseurs les plus faibles ou une dimension de plaquettes plus importantes dans le plan (110).

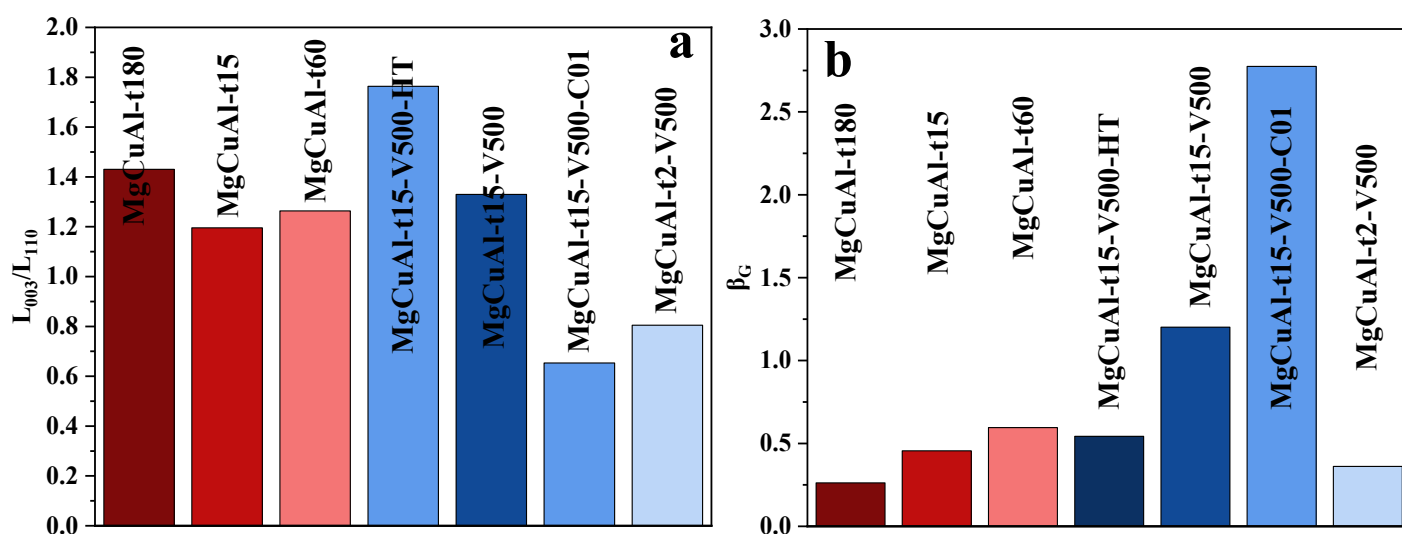


Figure 45 : a) Evolution du rapport L_{003}/L_{110} et de (b) β_G en fonction des paramètres de synthèse du composé MgCuAl

IV.3.B. Influence de la structure sur les propriétés électrochimiques

IV.3.B.a. Influence des conditions de synthèse sur les propriétés électrochimiques

Les tests électrochimiques en voltammétrie cyclique à 10 mV/s dans NaCH_3COOH (1M) sur [-1,2 ; 1] V ont été réalisés sur les phases synthétisées précédemment (**Figure 46**) :

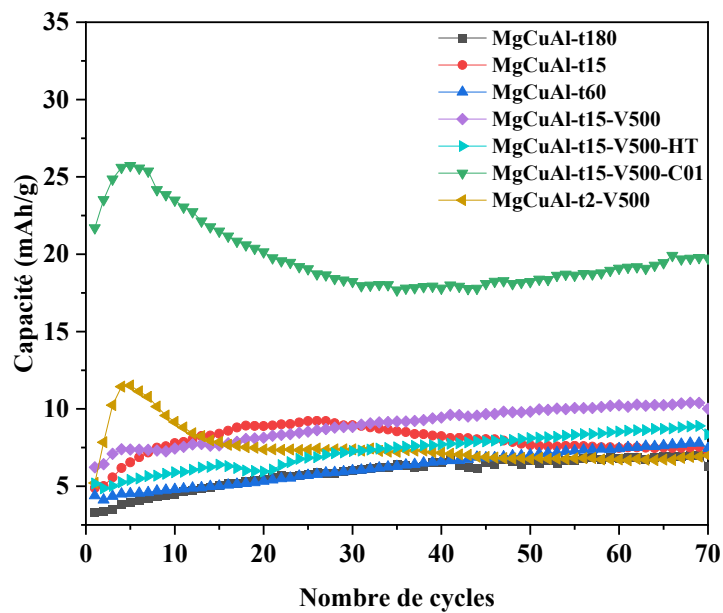


Figure 46 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et du mode de synthèse à 10 mV/s sur [-1,2 ; 1] V dans NaCH_3COOH (1M)

Les meilleures conditions correspondent aux conditions de synthèse suivantes MgCuAl-t2-V500-C01. En comparant avec les affinements des diagrammes X, il est remarquable de noter que cet échantillon développe un facteur de forme faible et possède aussi plus de défaut sur le plan surfacique. En effet, en facilitant l'accès aux sites électrochimiquement actifs, une meilleure capacité est obtenue au premier cycle pour cet échantillon et qui atteint un maximum de 26 mAh/g au 5^{ème} cycle. De plus la présence d'une phase amorphe pourrait aussi expliquer cette capacité supérieure. En comparant avec la phase MgCuAl-t2-V500, la phase MgCuAl-t2-V500-C01 présente la même signature électrochimique et le même profil de capacité, nous pouvons émettre l'hypothèse que la phase amorphe pourrait être constituée de CuO. Or, la valeur de cette capacité diminue au cours du cyclage pour atteindre une valeur limite de 17 mAh/g au 70^{ème} cycle.

De plus, un traitement hydrothermal permet d'obtenir un ensemble mieux organisé et ayant moins de défauts mais des propriétés électrochimiques inférieures à celle d'un échantillon non traité (MgCuAl-t15-V500 vs. MgCuAl-t15-V500-HT). Au 70^{ème} cycle, les valeurs de capacités sont lissées sur une valeur moyenne d'environ 9 mAh/g (excepté pour MgCuAl-t2-V500-C01) ce qui laisse penser à une transformation similaire des échantillons ou à un broyage électrochimique.

Cependant, il y a tout de même un intérêt à contrôler la morphologie La **Figure 47** ci-dessous indique qu'il est nécessaire de synthétiser des phases HDL avec des facteurs de forme

faibles ($L_{003}/L_{110} < 1$) *i.e.* privilégier plus de plaquettes et moins d'empilement pour faciliter le passage de l'électrolyte mais aussi avec des défauts sur le plan surfacique (110) afin d'obtenir des valeurs de capacités maximales.

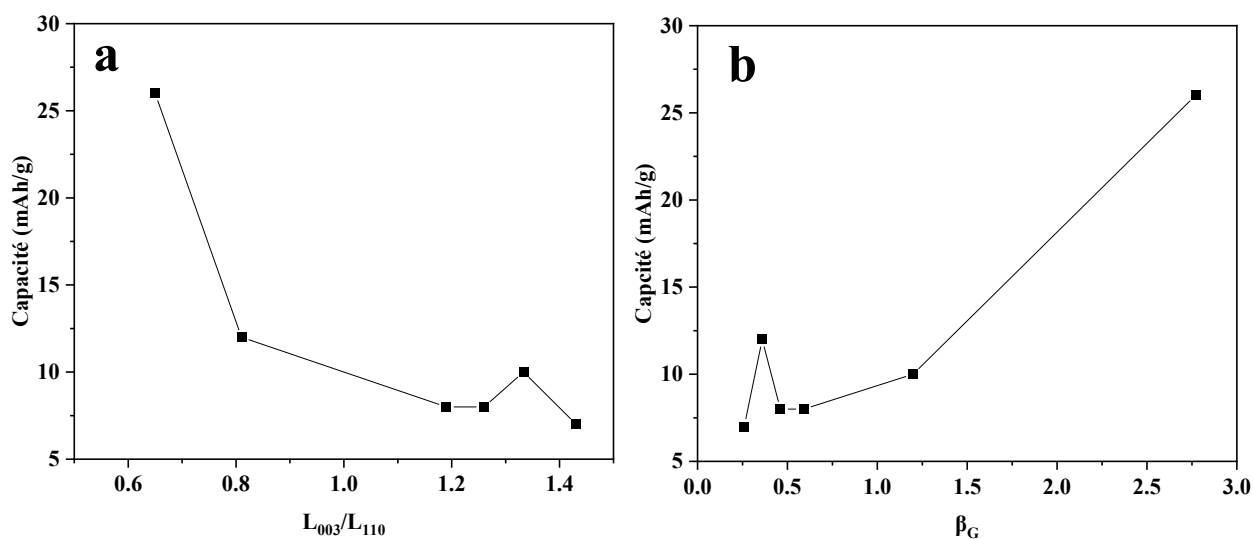


Figure 47 : Evolution de la capacité en fonction de (a) facteur de forme et (b) β_G (110)

Une étude plus approfondie de l'échantillon possédant les meilleures propriétés a été réalisée à des vitesses de balayage différentes.

Les courbes permettant d'obtenir la capacité totale ainsi que la capacité surfacique ont été tracées (**Figure 48**). D'après ces résultats $Q_{tot} = 55,5$ mAh/g et $Q_0 = 3,2$ mAh/g ce qui indique que la part principale électrochimiquement active du matériau se trouve à l'intérieur de la phase HDL et non en surface. Ici pour exemple il faudrait cycliser à 1,3 mV/s pour atteindre l'objectif de 30 mAh/g du cahier des charges. Cependant, nous travaillons sur une large différence de potentiel entre l'oxydation et la réduction qui ne permet pas d'utiliser cette phase ni en électrode positive ni en électrode négative en prenant en compte toutes les réactions (et également les réactions redox de l'électrolyte).

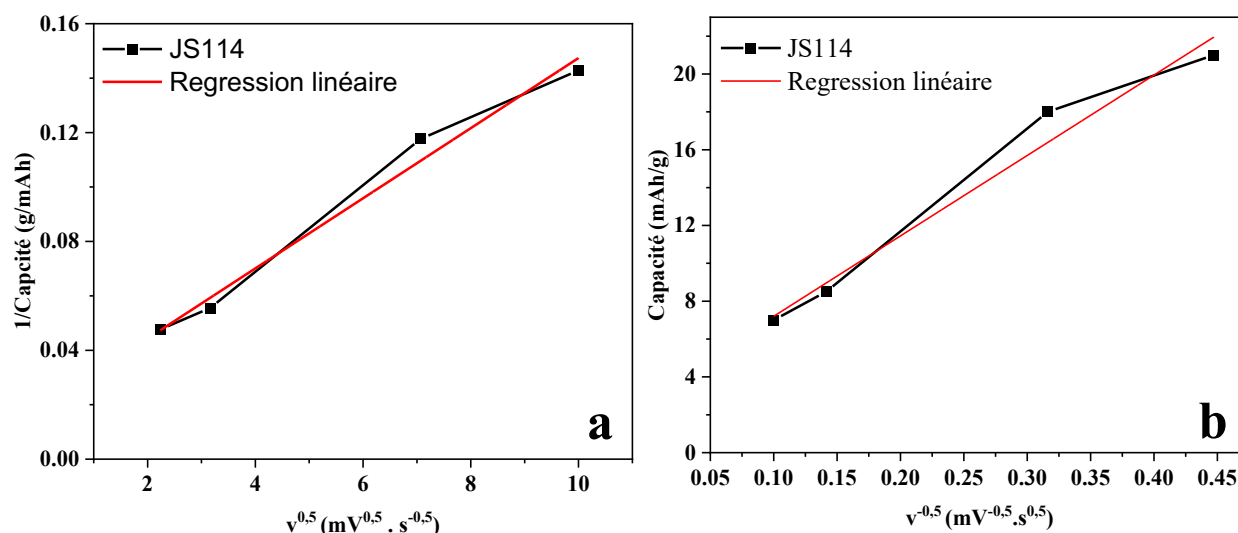


Figure 48 : (a) Evolution de $1/C$ en fonction $v^{0.5}$ et (b) Evolution de C en fonction de $v^{0.5}$ sur $[-1,2 ; 1]$ V dans NaCH_3COOH (1M)

IV.3.B.b. Présence de noir de carbone dans le milieu réactionnel

Dans l'objectif d'augmenter les propriétés de conduction des phases HDL, une idée est de réaliser les synthèses en présence de noir de carbone directement dans le milieu réactionnel pour obtenir un mélange plus intime des constituants de l'électrode. Le milieu choisi est donc un milieu mixte eau/isopropanol (50/50 v/v), milieu permettant la mise en suspension du carbone. Les proportions ont été calculées pour une synthèse ayant un rendement optimal (100%) et pour garder un pourcentage de 30% en masse de carbone dans l'électrode finale. La coprécipitation s'effectue donc dans les mêmes conditions expérimentales que MgCuAl-t180. Le diagramme X (**Figure 49**) obtenu indique la présence résiduelle de sels de départ et de NaCl. En effet le lavage à l'eau du milieu réactionnel ne conduit pas à la dissolution complète de ces sels. De plus il est très difficile de centrifuger le milieu car la présence de carbone hydrophobe stagnant à la surface de l'eau rend difficile la centrifugation. Un lavage à l'éthanol a été aussi testé mais n'a pas abouti à de meilleurs résultats. Dès lors, la connaissance de la masse totale en HDL synthétisée et de la masse de carbone réellement récupérée n'est pas possible. Cela est un frein à l'utilisation de cette méthode et cette dernière a donc été abandonnée.

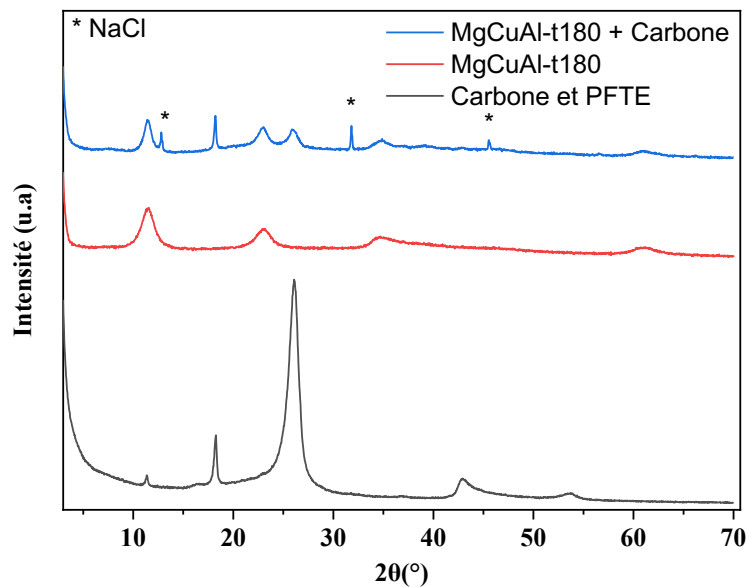


Figure 49 : Diffractogrammes X de la phase MgCuAl-Cl synthétisée en présence de noir de carbone dans le milieu réactionnel

V. Conclusions

Le remplacement d'une partie du magnésium dans la phase Mg_xAl-Cl par les cations cuivre électrochimiquement actifs a montré ses limites en termes de taux de substitution possiblement atteignable pour obtenir une phase HDL sans impuretés notamment pour les rapports entre cations divalent/trivalent $(MgCu)/Al > 3$ ou encore pour les rapports divalent/divalent $Cu/Mg > 2$. En effet des impuretés de type oxydes (CuO , Cu_2O) ou hydroxydes $Al(OH)_3$ ont été relevées dans la majorité des synthèses. Les propriétés électrochimiques testées par voltammétrie cyclique de ces phases n'ont pas abouti à des valeurs de capacités suffisantes sur les plages de potentiel applicables dans un système complet. Les valeurs de capacités inférieures à 20 mAh/g ont ainsi été relevées sur une plage de potentiel très étendue de -1.2 V à 1 V dans $NaCH_3COOH$ (1M) à 10 mV/s. Une caractérisation plus approfondie a été menée pour la composition $MgCuAl-Cl$, phase qui semblait la plus stable électrochimiquement mais aussi la plus aisée à synthétiser sans impuretés. En jouant sur les paramètres de synthèse, comme la vitesse d'addition, la concentration en sels ou en encore le volume du réacteur, il a été possible par coprécipitation de modifier le nombre de sites électrochimiquement actifs. Des différences notables ont été remarquées sur les capacités au premier cycle, montrant l'impact de la morphologie et des défauts surfaciques sur la capacité conduisant à une capacité de 20 mAh/g pour l'échantillon $MgCuAl-t15-V500-C01$. Bien que les ratios entre les espèces introduites ne soient pas respectés pour cette phase, un faible empilement de plaquette est relevé ainsi que de nombreux défauts de surface : ces deux paramètres semblent prépondérants pour l'obtention d'une capacité élevée au premier cycle. Les capacités atteignables (inférieures à 10 mAh/g pour la majorité de synthèses) sur une plage de potentiel élargie ne sont cependant pas suffisantes pour le cahier des charges, et elles diminuent au cours du temps, preuve d'une modification possible de l'électrode au cours du cyclage. L'effet Jahn-Teller du cuivre diminue certainement la stabilité structurale du feuillet. Dans le chapitre suivant, nous étudierons l'intercalation de molécules électroactives au sein de feuillet Mg_2Al , qui est non électroactif, afin de s'affranchir des problèmes de déstabilisation liés au processus redox des feuillets et de dégradation au cours du cyclage.

Chapitre III : Intercalation de
molécules électroactives au
sein de phases HDL en vue
d'une utilisation en tant
qu'électrodes de batteries de
puissance

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré, la possibilité d'utiliser la matrice HDL contenant des cations électrochimiquement actifs au sein des feuillets comme matériau d'électrode. Nous avons également évoqué dans le *Chapitre 1* la possibilité de combiner l'activité du feuillet avec celle de l'interfeuillet par intercalation de molécules électroactives telles que les molécules organiques redox (MOR) de type anthraquinone, alloxazine, ferrocène par exemple. Leur utilisation dans des dispositifs RFB a déjà été rapportée mais il a été constaté une dégradation de ces molécules au cours du cyclage. Leur incorporation dans des matrices hôtes HDL pourrait aussi limiter cette dégradation. Dans un premier temps, l'étude a été menée avec des feuillets HDL électrochimiquement inactifs afin d'isoler la contribution de l'interfeuillet de celle du feuillet. Différentes molécules ont été intercalées en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative - famille des anthraquinones et des alloxazines - mais aussi en tant qu'électrode positive (famille des férrocènes). Enfin, un système complet, comprenant à chaque pôle un hybride HDL-MO sera présenté.

II. Etude de l'intercalation de molécules de type anthraquinone et alloxazine dans les phases HDL en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative

II.1. Intercalation d'anthraquinone

II.1.A. Travaux précédents

L'utilisation d'anthraquinone (AQ) est motivée par le fait que cette molécule s'intercale facilement dans une matrice HDL sous sa forme anionique sulfonate (AQS) [198]. L'AQS possède aussi une capacité théorique intéressante : 107 mAh/g (AQS+HDL) attendue si intercalée dans une phase HDL du type MgAl en considérant un processus à 2 électrons ($[AQSO_3]^-$ vers $[AQSO_3]^{3-}$ pour un AQS par unité formulaire d'HDL) et supporte des régimes de charge/décharge très rapides. L'anthraquinone sulfonate a déjà été employée directement sur des électrodes en carbone, donnant des résultats prometteurs [199,200] ; leur potentiel standard se trouve aux alentours de -0.68V vs. SHE ce qui en fait un candidat comme électrode négative [201,202].

Mousty *et al.* ont étudié le comportement électrochimique de cet anion dans une matrice HDL-ZnCr [198]. Plus récemment, la famille des anthraquinones sulfonate a été étudiée dans des systèmes de type batterie de puissance au sein de différentes matrices HDL [61].

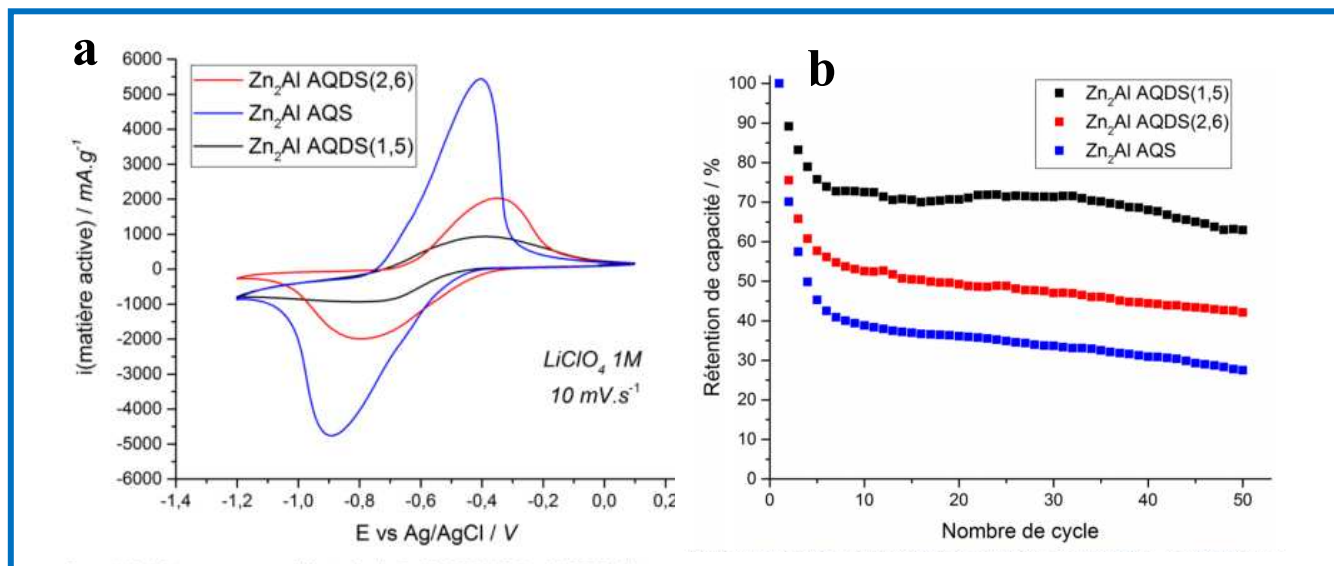


Figure 50 (a) Voltammogramme et (b) Evolution de la capacité des électrodes Zn₂Al-anthraquinone cyclées à 10mV/s dans un électrolyte LiClO₄ à 1M en fonction du nombre de cycles d'après [61]

Les résultats présentés ici (**Figure 50**) montrent une réponse électrochimique intéressante des molécules de la famille des anthraquinones. La réponse observée avec l'AQDS, anthraquinone disulfonate, apparaît moins importante que celle de l'antraquinone sulfonate (AQS) ; l'AQS ne possédant qu'une seule charge négative, il est nécessaire d'intercaler deux fois plus d'AQS que de molécules d'AQDS pour neutraliser une même charge des feuillets HDL. Cela conduit à deux fois plus de groupements « quinone » électrochimiquement actifs avec les molécules d'AQS intercalées dans la matrice HDL qu'avec les molécules d'AQDS. Les auteurs relatent des capacités intéressantes, jusqu'à 61 mAh/g au premier cycle *i.e.* 66% de la capacité théorique pour une phase Zn₂Al-AQS. La combinaison du feuillet HDL électrochimiquement actif de type MgCuAl intercalé par l'AQS a permis d'obtenir une capacité au premier cycle de 80 mAh/g (*i.e.* 87% de la capacité théorique) due à la présence de cuivre permettant un meilleur transfert électronique au sein de la structure. Cependant, un relargage des anions AQS est rapidement observé. Ce phénomène intervient lors du passage sous la forme réduite. Ainsi après 10 cycles, plus de 60% de la capacité initiale de l'électrode est perdue car les espèces anthraquinone, une fois en solution, ne participent plus aux réactions d'oxydoréduction. La perte de capacité de l'AQDS est moindre et peut être attribuée à l'effet pilier résultant de la double interaction avec le feuillet HDL via les deux groupements sulfonate qui stabilisent donc la molécule au sein la matrice HDL. Dans la continuité des travaux menés

sur la phase Zn₂Al-AQS durant la thèse d'Anne-Lise Brisse (IMN) (**Tableau 13**) ainsi que durant le stage de Master de Thiziri Hamidouche (ICCF), nous avons choisi de centrer notre étude sur les phases MgAl-AQS/AQDS pour tenter d'améliorer les propriétés en cyclage mais aussi afin de mieux comprendre les processus électrochimiques et structuraux menant à la perte en cyclabilité.

Tableau 13 : Résultats des Voltammétrie cyclique de la phase Zn₂Al-AQS dans différents électrolytes aqueux sur le domaine de potentiel de [-1,2 ; 0] V à 10 mV/s

Electrolyte	Concentration dans H ₂ O	pH	Capacité 1 ^{er} cycle (mAh/g)	Capacité 50 ^{ème} cycle (mAh/g)
Sodium perchlorate	1M	6,62	32	7
Sodium sulfite	1M	9,94	37	3
Sodium sulfate	1M	7,04	38	4
Sodium nitrate	1M	6,81	33	4
Sodium salicylate	1M	6,54	40	3
Sodium chlorure	1M	6,68	36	5
Sodium acétate	1M	8,63	33	5
Acide Methanesulfonique	1M	6,69	33	7
Sodium propionate	1M	8,44	35	7
Acide D-Gluconique	1M	6,96	28	5
Di-sodium Succinate	1M	8,27	27	5
Sodium DL-lactate	1M	5,29	29	8
Sodium dodécylsulfate	0,5M	7,81	28	3
Méthyl sulfate sodium	0,5M	2,42	30	3

Les résultats obtenus sur la phase Zn₂Al-AQS indiquent que la valeur de capacité théorique n'est pas atteinte quel que soit le sel d'électrolyte au premier cycle à une vitesse de cyclage de 10mV/s. De plus, tous les tests menés montrent la même tendance, avec une perte très rapide de capacité dès les premiers cycles aboutissant à une valeur inférieure à 8 mAh/g au 50^{ème} cycle. Il n'y a donc pas d'influence de la taille de l'anion de l'électrolyte, ni du pH de la

solution sur la rétention de capacité. Dans un souci de comparaison, l'étude que nous avons menée a été réalisée avec l'électrolyte acétate de sodium (1M) et les phases testées sont Zn₂Al-AQS, Mg₂Al-AQS et MgCuAl-AQS.

II.1.B. Synthèse et caractérisations de la phase Mg₂Al-AQS

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux phases Mg₂Al-AQS pour mieux comprendre les phénomènes électrochimiques mis en place lorsqu'une molécule électroactive est insérée au sein d'une matrice HDL électrochimiquement inerte. Cette étude a été menée en collaboration avec Patrick Gerlach, (post-doctorant au sein de l'IMN). L'intercalation des molécules d'AQS a été réalisée par coprécipitation directe à partir de sels chlorure (addition pendant 3 heures à 0.13 mL/min) à 70 °C sous azote à pH =9,5 avec un excès d'anion AQS de $n_{\text{AQS}}=4 n_{\text{Al}}$. Un temps de mûrissement de 24h a été appliqué suivi de trois lavages avec une eau désionisée à 60°C. Les données diffraction des rayons X indiquent une distance interlamellaire de 1,97 nm que l'on interprète par un arrangement interlamellaire des molécules d'AQS « tête-bêche » tel que schématisé en **Figure 51**. La capacité théorique de cette électrode hybride, pour un processus à deux électrons, est de 107 mAh/g pour la phase de type Mg₂Al(OH)₆(AQS)*2H₂O.

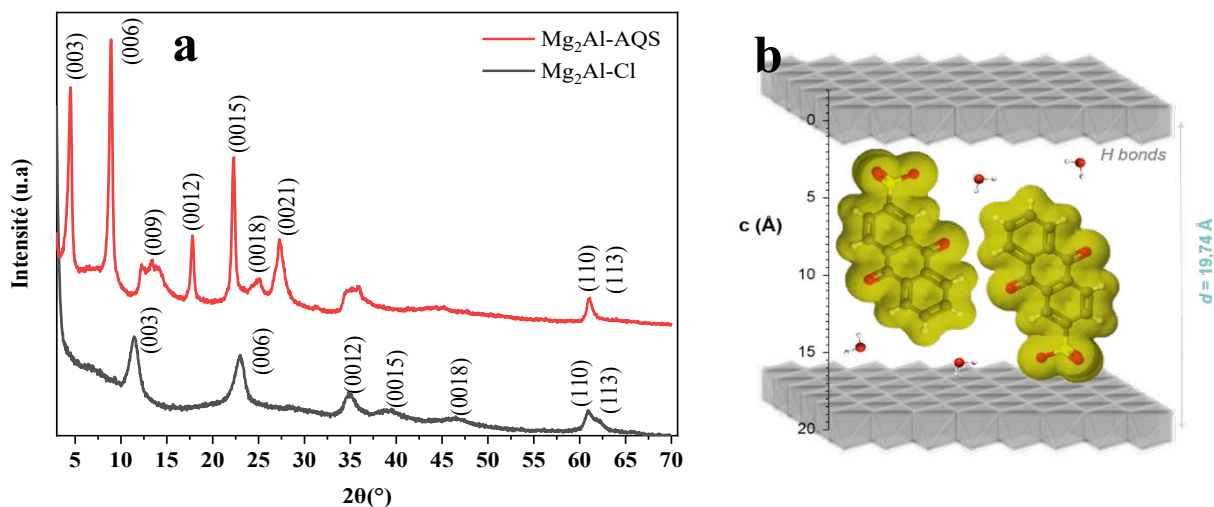


Figure 51 : (a) Diagrammes X des phases Mg₂Al-AQS et Mg₂Al-Cl obtenues par coprécipitation directe et (b) schématisation de la structure de la phase Mg₂Al-AQS

Dans le **Tableau 14** sont comparées les compositions chimiques issues des analyses chimiques par ICP-OES et CNHS d'une part et des pertes de masses mesurées par ATG. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir des concentrations et volumes utilisés en synthèse. La présence d'AQS est responsable de la seconde perte de masse mesurée entre 400 et 600°C confirmée par la détection par spectrométrie de masse du pic du SO₂ à m/e = 64 à 410°C)

(Figure 52). On attribue l'écart par rapport aux valeurs théoriques pour l'AQS relevé en CHNS et en ATG à la co-intercalation d'anions carbonate ayant une très forte affinité avec la phase HDL dont la présence est détectée par ATG-MS (pic à m/e=44).

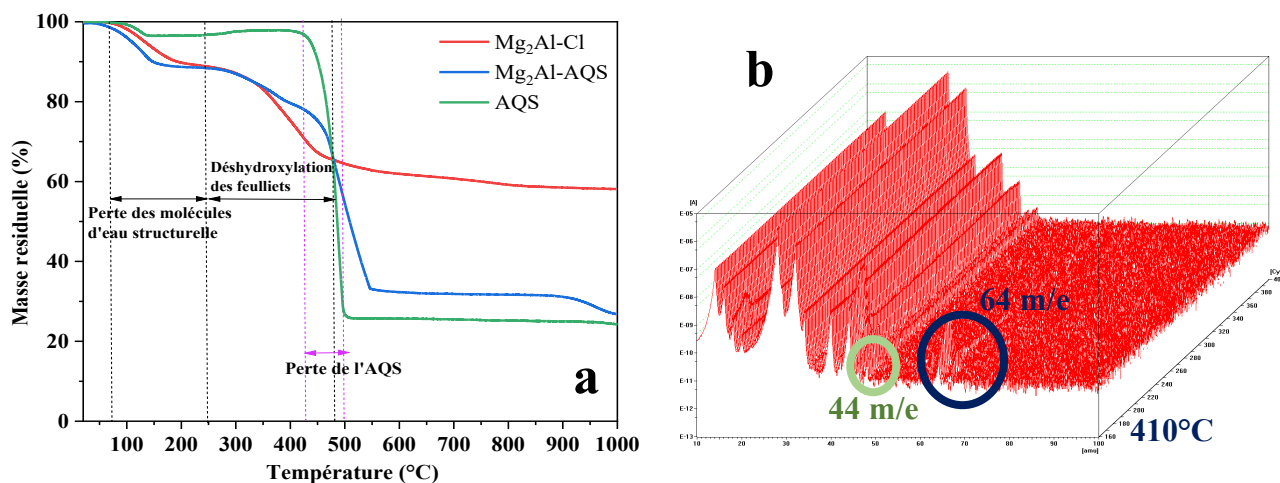


Figure 52 : (a) Courbes Thermogrammes des phases $Mg_2Al-AQS$ et Mg_2Al-Cl obtenues par coprécipitation directe et (b) spectre de masse de la phase $Mg_2Al-AQS$

Tableau 14 : Composition chimique de la phase $Mg_2Al-AQS$ calculée à partir des mesures ATG, ICP et CHNS

ATG/ICP/CHNS	Perte de masse totale		nH ₂ O	2 ^{ème} perte		xAQS
	Exp (%)			Théorique* (%)	Exp (%)	
Mg₂Al-AQS	67,1		2,5	69,4	56,7	0,82

Mg ₂ Al-AQS	n(Mg)/n(Al)	%C	%C _{théorique}	%H	%H _{théorique}	%S	%S _{théorique}	xAQS
	2,0	32,6	33,6	3,3	3,4	5,7	6,1	0,93
$[Mg_2Al(OH)_6]^+(AQS^-)_{0.9}(CO_3^{2-})_{0.05} \cdot 2.5H_2O$								

II.1.C. Tests électrochimiques

II.2.C.a. Mesures en Voltammétrie cyclique et Cyclage galvanostatique

Le dispositif électrochimique utilisé dans ce travail et illustré en Figure 53 en condition de charge comprend une électrode de travail qui est la phase HDL $Mg_2Al-AQS$ combinée à une contre-électrode ici en platine immergée dans l'électrolyte. L'objectif est ici d'étudier l'activité

redox générale de l'anion $[AQSO_3]^-$ intercalé entre les feuillets HDL et d'évaluer son aptitude vis-à-vis du stockage de l'énergie.

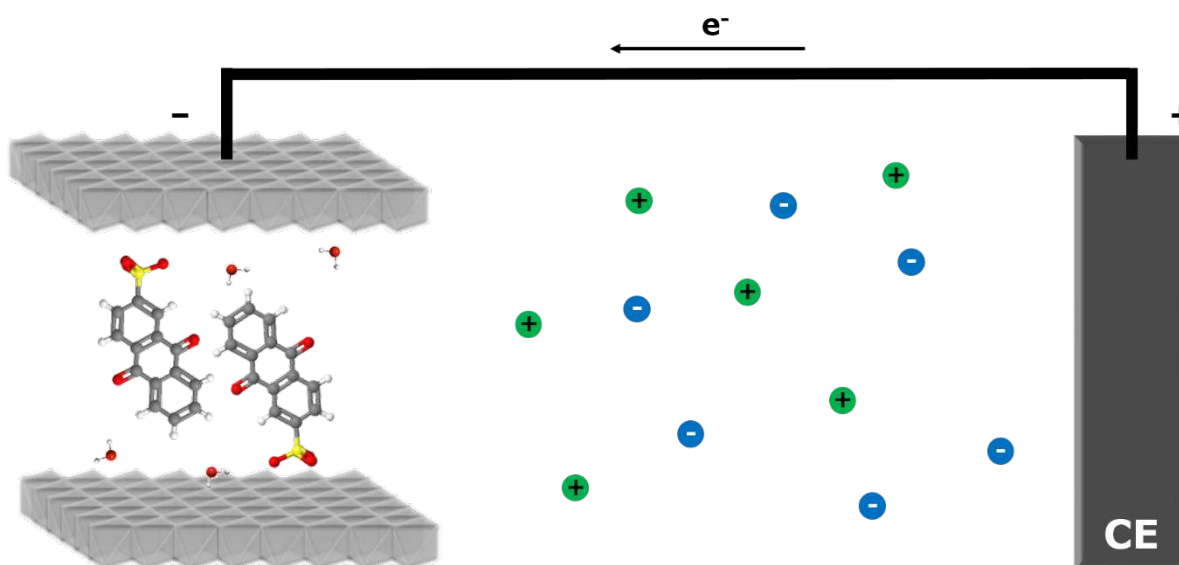


Figure 53 : Schématisation du concept d'électrode de type $Mg_2Al-AQS$ dans une cellule électrochimique

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues dans l'électrolyte aqueux $NaCH_3COOH$ (1M) à une vitesse de cyclage de 2 mV/s dans la gamme de potentiel de 0 à -1,2 V par rapport à Ag/AgCl sont données en **Figure 54**. La densité de courant la plus élevée est mesurée lors de la première réduction $[AQSO_3]^- \rightarrow [AQSO_3]^{3-}$ à -1,03 V vs. Ag/AgCl avec une valeur de 2,01 A/g ; la capacité massique correspondante est de 99 mAh/g, ce qui est très proche de la capacité théorique de $Mg_2Al-AQS$ de 107 mAh/g (soit 93 %). Le pic d'oxydation est obtenu à -0,48 V vs. Ag/AgCl avec une perte significative de la densité de courant maximale (1,54 A/g) et de capacité (52 mAh/g). L'efficacité coulombienne du premier cycle de réduction (charge) et d'oxydation (décharge) est proche de 50 % ce qui indique un processus de réduction conduisant à une perte de capacité irréversible de l'électrode de travail dès le premier cycle. Une coloration orangée de la solution est visible dès le premier processus de réduction. Au cours du deuxième cycle, une nouvelle diminution de la capacité est observée sur les pics d'oxydation et de réduction, mais elle reste supérieure pour le processus de réduction. Après deux cycles, les capacités sont de 48 mAh/g et 37 mAh/g pour les processus de réduction et d'oxydation respectivement avec une efficacité coulombienne de 72 %.

Après 200 cycles (**Figure 54b**), la perte de capacité aboutie à une charge de 7 mAh/g en réduction et de 3 mAh/g en oxydation (efficacité coulombienne de 42 %).

Étant donné que presque toutes les molécules AQS dans l'électrode Mg_2Al -AQS répondent à la première réduction (environ 93 % de la capacité théorique), les réactions de réduction successives impliquent des molécules AQS qui restent électrochimiquement actives, démontrant ainsi que la réaction redox de la molécule d'antraquinone sulfonate est au moins partiellement réversible. Cependant, il apparaît une deuxième réaction électrochimique qui est la réaction de dégagement d'hydrogène, laquelle augmente progressivement avec le nombre de cycles probablement en raison d'une activation électrocatalytique du collecteur de courant en acier inoxydable. En effet, la réaction de dégagement d'hydrogène sur l'acier inoxydable en solution alcaline commence vers $-0,28$ V vs. RHE c'est-à-dire environ $-0,48$ V vs. $Ag/AgCl/KCl_{sat}$ [203].

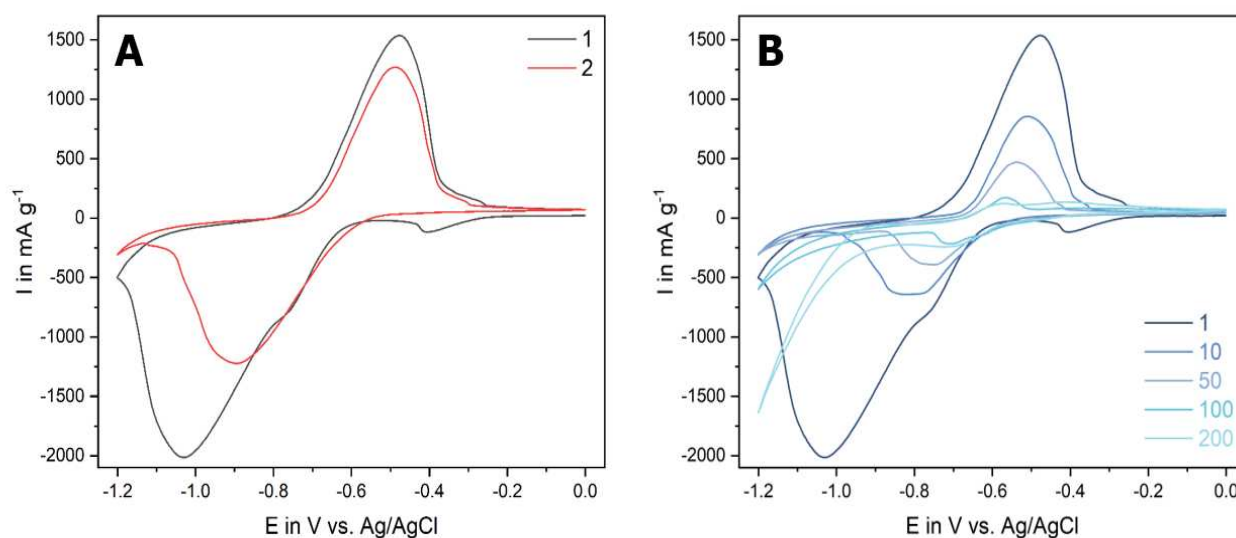


Figure 54 : Voltammogrammes de la phase Mg_2Al -AQS (a) au cycle 1 et 2 et (b) au cycle 1, 10, 50, 100 et 200 dans $NaCH_3COOH$ (1M) à 10 mV/s

La perte de capacité spécifique de l'électrode Mg_2Al -AQS pour le processus de charge/décharge à une densité de courant de $0,43$ A/g, qui correspond à un régime de 4C (charge ou décharge complète de l'électrode en 15 min en tenant compte de la capacité théorique totale), est décrite en **Figure 55**. Une capacité spécifique de 100 mAh/g est obtenue pour la première réduction (charge) de l'électrode, avec un plateau de potentiel à $-0,78$ V vs. $Ag/AgCl$, en accord avec les voltammogrammes ci-dessus. Cependant, lors de la première ré-oxydation (décharge), le matériau actif ne fournit qu'une capacité spécifique de 44 mAh/g ($\eta_c = 44$ %) à $-0,6$ V vs. $Ag/AgCl$. Une diminution importante de la capacité spécifique a donc lieu juste après la première réduction du matériau et indique à nouveau une forte perte de sites actifs d'oxydoréduction et/ou une évolution du matériau dans l'électrode de travail. Lors de la deuxième charge, une capacité spécifique de 46 mAh/g est mesurée, ce qui est proche de la

capacité de décharge précédente. Cela confirme que les molécules AQS qui ont quitté la phase HDL lors de la première charge ne sont plus actives ni disponibles. La deuxième décharge fournit 37 mAh/g ($\eta_c = 80\%$) soit une perte de capacité proportionnellement plus faible, ce qui suggère le maintien d'un certain nombre de sites redox actifs au sein de la matrice HDL.

La capacité à long terme des électrodes Mg_2Al -AQS est illustrée en **Figure 55b** pour 200 cycles à la même densité de courant (0,43 A/g, 4 C). Après la diminution significative de la capacité spécifique au cours de la première charge, une diminution continue de la capacité est observée. Après seulement 20 cycles, la capacité spécifique de l'électrode de travail est réduite à 21 mAh/g et diminue encore pour atteindre des valeurs très faibles de 6 à 5 mAh/g après 200 cycles. Au-delà du premier cycle, l'efficacité coulombienne est comprise entre 80 et 90 %.

Afin d'étudier la dégradation de l'électrode après la première réduction, la surface/morphologie des électrodes composites avant et après cyclage a été observée par microscopie électronique à balayage pour identifier d'éventuels changements à l'origine la baisse de la capacité spécifique. Cependant, les images de microscopie électronique à balayage ne révèlent aucune dégradation notable pendant le cyclage (**Figure 56**).

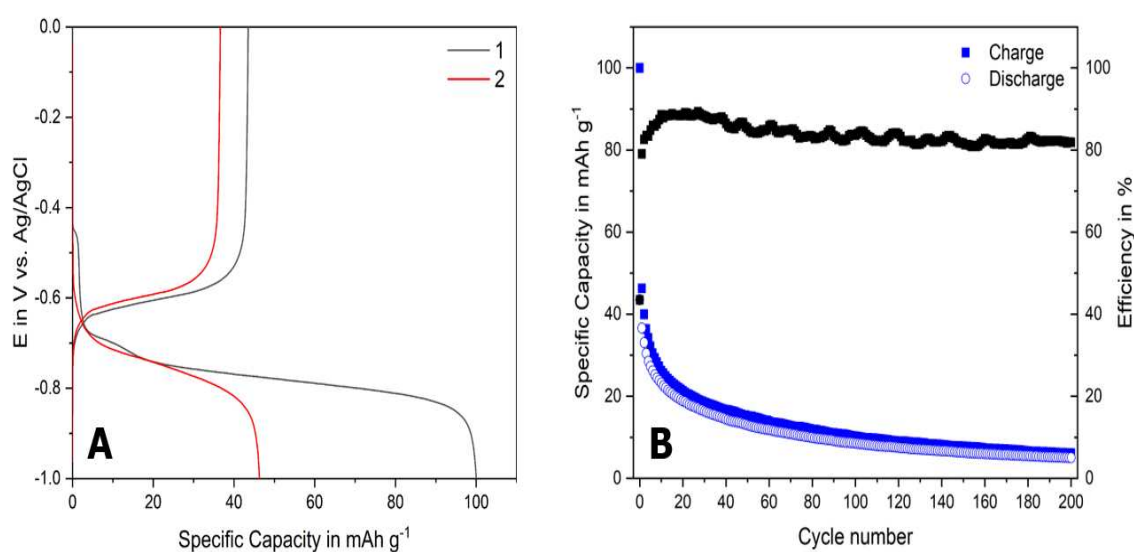


Figure 55 : Cyclage galvanostatique attestant du comportement en charge/décharge des électrodes Mg_2Al -AQS à 0,43 A/g soit 4C dans $NaCH_3COOH$ (1 M).

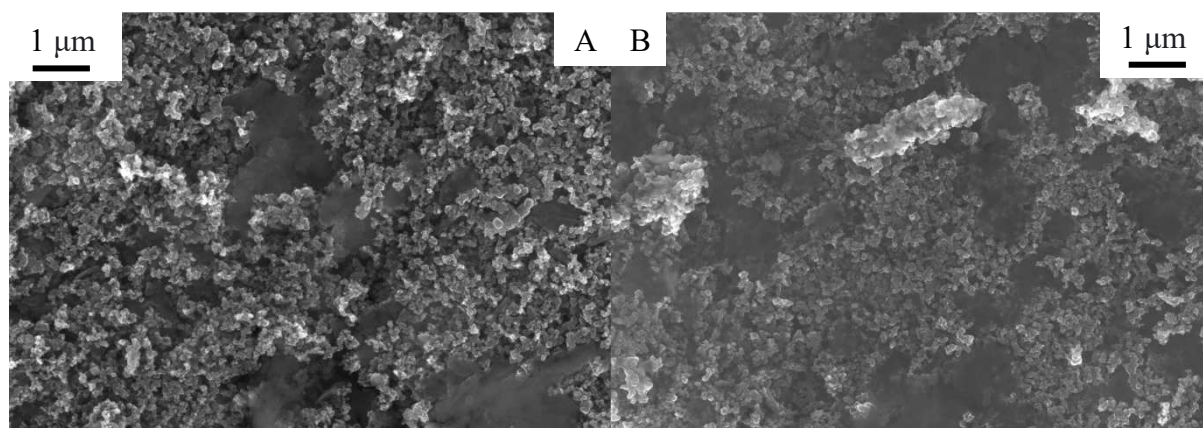


Figure 56 : Images de microscopie électronique à balayage des électrodes $Mg_2Al-AQS$ (a) avant et (b) après un cycle dans 1 M $NaCH_3COOH$ dans H_2O

Une analyse de la diffraction des rayons X ex-situ réalisée sur les échantillons post-mortem après différents cycles, montre une conservation des feuillets hydroxyde de la structure HDL (réflexion (110)) (Figure 57). En revanche, la diminution progressive de l'intensité des raies (001) et leur déplacement à des valeurs de 2 theta plus élevées jusqu'à ne plus être visible au 100^{ème} cycle confirment la modification du contenu de l'espace interlamellaire et le départ progressif des molécules AQS. Au 100^{ème} cycle, une partie de l'AQS demeure tout de même à proximité de la phase HDL et de l'électrode puisque les vagues redox caractéristiques de la molécule sont toujours visibles en voltammétrie cyclique.

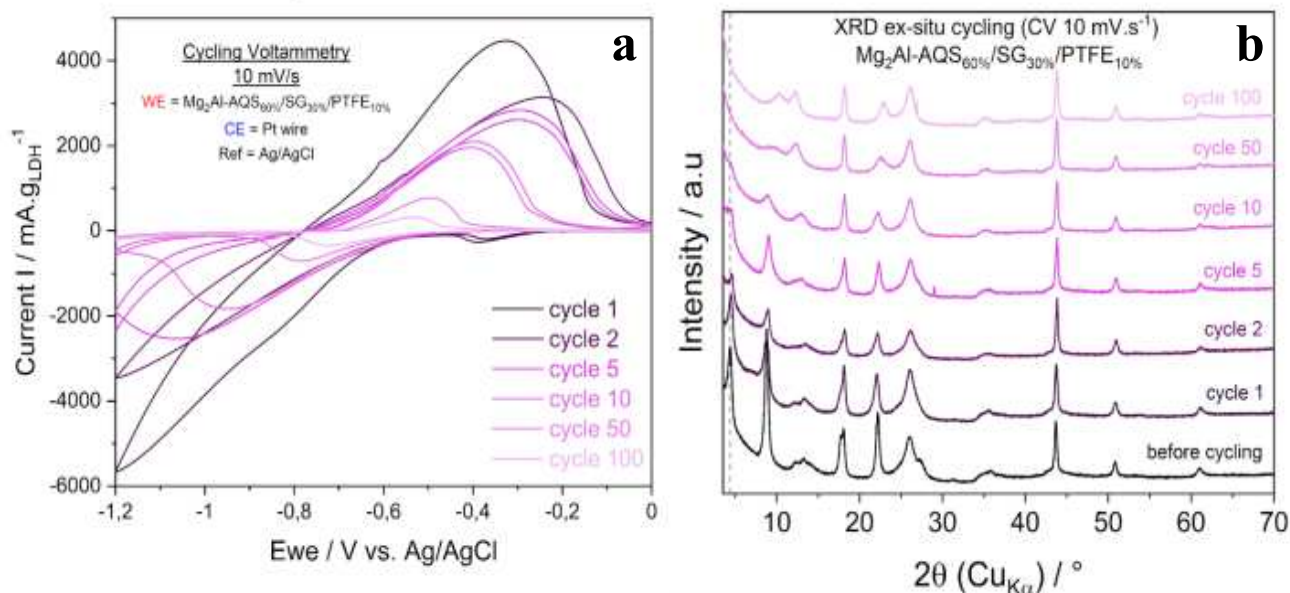


Figure 57 : Voltammogrammes d'une électrode $Mg_2Al-AQS-SG-PTFE$ dans $NaCH_3COOH$ 1M à 10 mV/s et (b) diffraction des rayons X ex-situ des échantillons après différents cycles

Ces résultats, associés aux faibles efficacités coulombiennes relevées, indiquent que des processus secondaires se produisent au cours du cycle. Ils sont probablement responsables de la dégradation du matériau actif $Mg_2Al-AQS$. En outre, étant donné qu'aucun changement

d'aspect des électrodes ni aucun pic ou plateau supplémentaire n'ont été observés dans les expériences de cyclage, la seule explication possible est la dissolution des anions AQS électroactifs dans l'électrolyte. Une coloration orange de l'électrolyte suggère cette dissolution qui a pu être confirmée à partir des mesures UV/Visible.

II.2.C.b. Suivi UV/visible de la composition de l'électrolyte

La dissolution de l'AQS est démontrée à l'aide de mesures par spectroscopie UV/Visible réalisées sur la solution d'électrolyte en comparant une électrode de travail Mg₂Al-AQS après 40 min de voltammétrie cyclique à 1 mV/s (40 min pour un cycle complet) entre 0 V et -1,2 V vs. Ag/AgCl (3 M NaCl) et une autre électrode Mg₂Al-AQS dans la même configuration pendant 40 min au potentiel de circuit ouvert (OCP) (**Figure 58**). L'absorption de l'antraquinone à 330 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) a permis de quantifier la teneur en AQS dans l'électrolyte aqueux. La variation de la quantité d'AQS en % molaire en fonction du temps se réfère à la quantité d'AQS restante par rapport à la quantité initiale d'AQS présente dans l'électrode de travail. Au cours des 10 premières minutes (-0,6 V vs. Ag/AgCl atteint), aucune dissolution significative n'est observée, ni pendant la mesure OCP, ni pendant la mesure de voltammétrie cyclique. Après 10 minutes, une fois que le potentiel atteint une valeur critique ($\sim -0,72$ V vs. Ag/AgCl, valeur du potentiel à laquelle l'AQS commence à être réduit) sur l'expérience de voltammétrie cyclique, l'évolution des deux courbes diffère de manière significative. En effet, après 40 minutes en OCP, aucune quantité significative d'AQS n'est détectée dans l'électrolyte alors qu'une forte dissolution est constatée après 12 minutes de balayage en réduction. Après 25 minutes de voltammétrie cyclique, un plateau à 25 % est atteint qui indique donc que 75 % de la quantité initiale intercalée d'AQS dans Mg₂Al-AQS se retrouve dans l'électrolyte. Cette observation suggère que l'AQS en solution n'est pas ré-oxydée, et que seule l'AQS dans l'électrode est oxydée. Jusqu'à 40 minutes, la quantité d'AQS dans l'électrode ne change pas de manière significative y compris au cours des 15 dernières minutes de l'expérience qui correspondent au balayage en oxydation. Il est donc ici clairement démontré que l'AQS quitte la phase HDL lors du processus de réduction en voltammétrie cyclique, alors qu'en condition OCP, 95 % de AQS reste présent dans le matériau d'électrode, même après 19 jours.

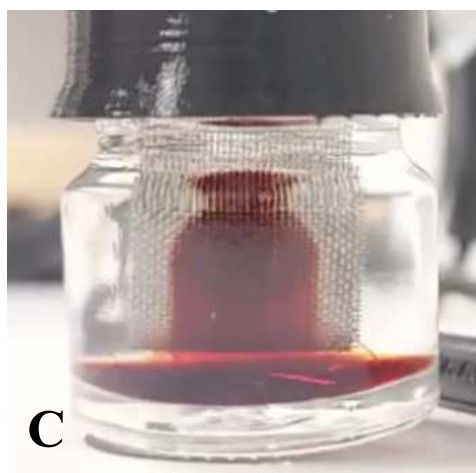
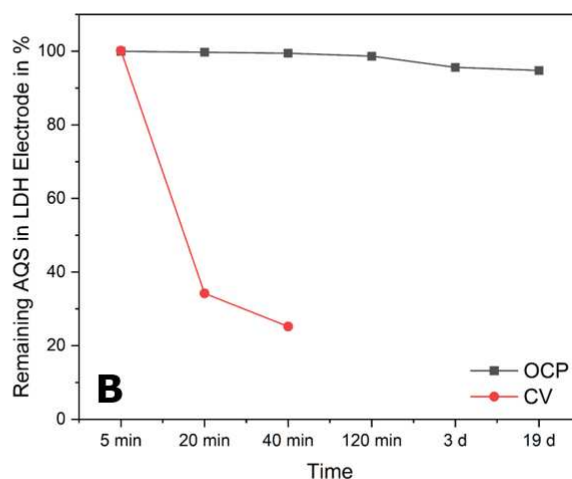
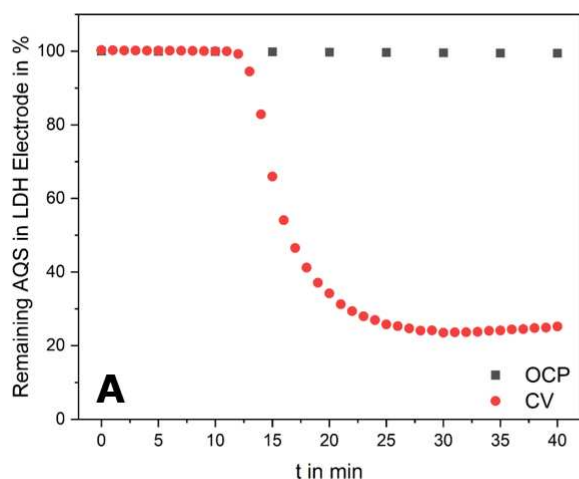


Figure 58 : (a) et (b) Variation de la teneur en AQS dans $Mg_2Al-AQS$ en conditions voltammétrie cyclique (jusqu'à 40 min) et OCP (jusqu'à 19 jours) en fonction du temps ; (c) et (d) coloration de la solution de l'électrolyte en condition (d) Montage UV/visible utilisé pour quantifier la teneur en AQS dans l'électrolyte

Sur la base de ces résultats, il est évident qu'en raison des changements de potentiel au cours de la voltammétrie cyclique, la majorité de l'AQS est libérée de l'électrode dans la plage de temps comprise entre la 10^{ème} et la 25^{ème} minute. Pour élucider ce processus, sur la **Figure 59** sont comparés le potentiel à l'électrode, le temps et le courant (I vs. t) de 0 V à -1,2 V vs. Ag/AgCl à une vitesse de balayage de 1 mV/s avec l'évolution de l'AQS restant dans l'électrode de travail.

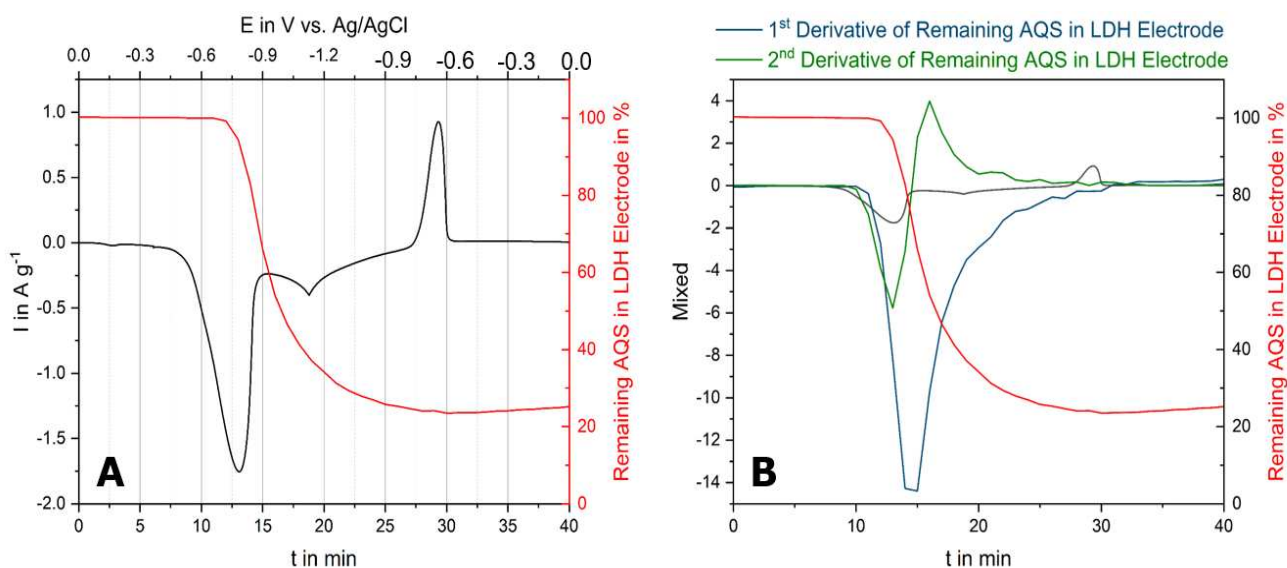


Figure 59 : (a) Perte d'AQS dans l'électrode Mg_2Al -AQS à $1\ mV/s$ superposée à la Voltammétrie cyclique et (b) Dérivés premières et seconde de la perte d'AQS dans l'électrode Mg_2Al -AQS

La **Figure 59a** met en évidence que la dissolution de l'AQS est causée par la réduction de $[AQSO_3]^-$ en $[AQSO_3]^{3-}$ dans la plage de potentiel comprise entre $-0,6\ V$ et $-0,9\ V$ vs. Ag/AgCl pour un temps de balayage compris entre 8 et 15 minutes. L'apparition d'AQS réduit dans l'électrolyte commence dans un court délai après la réduction des anions AQS, soit 11 minutes, et se poursuit jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint à 25 minutes, ce qui correspond à la fin du balayage en réduction. Le processus d'oxydation qui suit ne conduit pas à une diminution de l'AQS dans l'électrolyte, donc ne s'accompagne pas d'un processus de réintercalation de l'AQS. La quantité d'AQS résiduelle dans l'électrode de travail s'élève donc à 25 % après un seul cycle. Cela signifie que 75 % de l'AQS a été dissout dans l'électrolyte et n'est plus accessible pour un stockage efficace de la charge pour les cycles suivants. Cela montre également que les 25 % d'AQS réduits restants dans l'électrode peuvent être réoxydés, comme l'indique le pic d'oxydation autour de $-0,65\ V$ vs. Ag/AgCl. Une efficacité coulombienne de 23 % est calculée, correspondant à la perte d'anions AQS après la première réduction ; ce qui confirme que l'AQS dissous ne réagit pas à la surface de l'électrode. Lors d'expériences répétées dans les mêmes conditions, une certaine dispersion des valeurs est observée pour le pourcentage restant d'AQS (**Figure 60**). Les différences relevées peuvent traduire une certaine hétérogénéité de la solution lors de l'analyse UV/visible (aucune agitation préalable n'est réalisée avant

l'analyse). Cependant, dans tous les tests, la même tendance et le même potentiel de libération des anions AQS ont été observés.

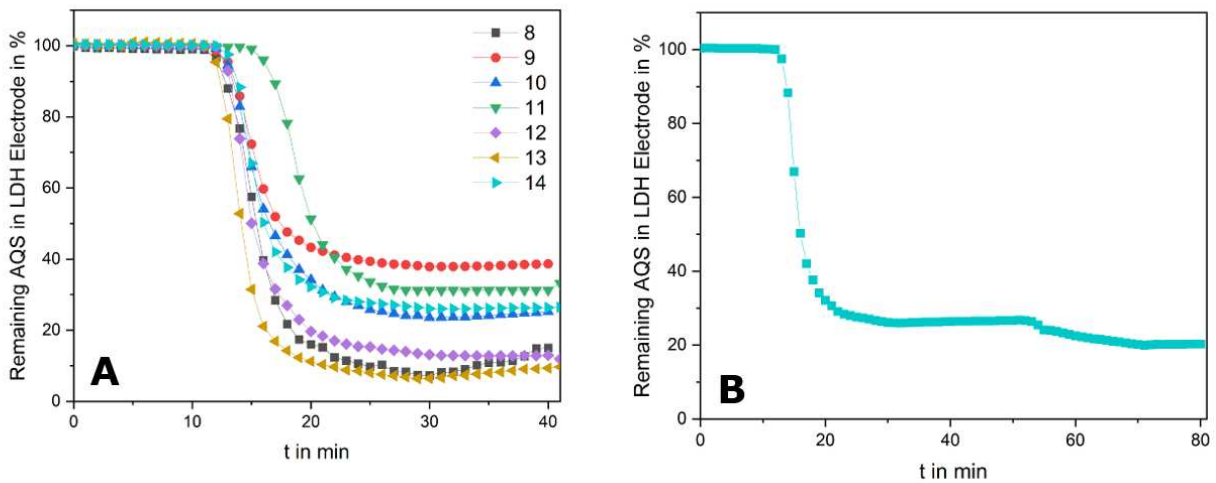


Figure 60 : Variation de la teneur en AQS dans $Mg_2Al-AQS$ en conditions voltammétrie cyclique (a) 1 cycle en voltammétrie cyclique avec différentes électrodes à 1 mV/s et (b) 2 cycles voltammétrie cyclique avec 1 électrode à 1 mV/s

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer la désintercalation de l'AQS lorsqu'il se trouve sous la forme réduite $[AQSO_3]^{3-}$.

La première est la répulsion électrostatique entre les anions $[AQSO_3]^{3-}$ trivalents donc très chargés dans l'espace interlamellaire après réduction. Avant la charge, les anions $[AQSO_3]^-$ compensent la charge positive des feuillets $Mg_2Al(OH)_6$. Dans l'électrode chargée, cet équilibre de charge n'est plus assuré en raison de la formation d'anions $[AQSO_3]^{3-}$ qui entraîne un excès de charge négative ; l'équilibre ne peut être rétabli que par expulsion d'une partie des anions, soit 67% en mole pour maintenir l'électronéutralité. La quantité d'AQS résiduelle dans l'espace interfeuillelet serait donc de 33%, ce qui est proche de la valeur mesurée (25%).

Une seconde hypothèse est la répulsion stérique entre deux anions chargés négativement $[AQSO_3]^{3-}$ qui entraînerait leur expulsion hors de l'électrode. La répulsion stérique *ie* l'encombrement l'emporterait sur les interactions électrostatiques entre le feuillet hydroxyde et l'espèce $[AQSO_3]^-$ conduisant au départ des molécules intercalées, pendant la polarisation entre 0 et $-0,5\text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Une troisième explication pourrait être la solubilité des espèces $[AQSO_3]^{3-}$ supérieure à celle des espèces $[AQSO_3]^-$, car l'anion triplement chargé présente une polarité plus élevée que l'anion déchargé $[AQSO_3]^{3-}$. Cela exigerait une sphère de solvatation plus importante pour $[AQSO_3]^{3-}$ que pour $[AQSO_3]^-$ qui ne peut pas être satisfaite dans l'espace interlamellaire. Cette énergie de solvatation des anions $[AQSO_3]^{3-}$ en solution aqueuse est supérieure aux forces de liaison des $[AQSO_3]^{3-}$ dans la structure HDL, ce qui signifie que l'équilibre énergétique est en faveur d'une migration des anions hors du matériau composite de l'électrode dans l'électrolyte.

La libération des anions AQS hors de l'électrode ainsi que la diminution de la capacité spécifique mesurée après la première réduction de l'électrode sont probablement dues à une combinaison de ces effets.

II.1.D. Etude de l'influence de paramètres structuraux sur la perte de capacité

II.1.D.a. Co-intercalation AQS-Octane Sulfonate (OS) au sein de la phase Mg₂Al-Cl

Pour étudier l'impact de la répulsion stérique et électrostatique entre les molécules intercalées, deux modifications ont été opérées sur les phases Mg/Al-AQS. La première consiste à diminuer la teneur en molécules d'AQS et à les éloigner par une co-intercalation avec un tensio-actif de taille similaire. Pour réaliser cela deux tensio-actifs ont été choisis : l'octane-sulfonate (OS) et le décane-sulfonate (DecS). Les données de diffraction des rayons X et notamment le premier pic de diffraction (003) indiquent des espacements interlamellaires proches pour les phases OS et DecS par rapport à la phase AQS, avec une distance plus proche pour OS. La co-intercalation sera donc réalisée en présence d'OS. La préparation de la phase co-intercalée OS/AQS a été réalisée dans les mêmes conditions de synthèse en termes de température, volume introduit, milieu réactionnel que la phase Mg₂Al-AQS. Pour introduire une quantité connue de chaque molécule et ne pas privilégier l'intercalation de l'une par rapport à l'autre, aucun excès n'a été utilisé et l'égalité molaire suivante est respectée $n_{Al} = n_{MO} = \frac{1}{2} n_{AQS} = \frac{1}{2} n_{OS}$. La co-intercalation affecte la cristallinité des phases (**Figure 61a** et **b**). Le pic de diffraction (003) se trouve entre les pics de diffraction de la phase OS et AQS. Les deux effets relevés précédemment indiquent que le contenu de l'espace interlamellaire a été modifié par rapport à la phase purement AQS. Les bandes de vibration des deux espèces ($\nu_{C=O}$, $\nu_{S=O}$) pour l'AQS et ($\nu_{S=O}$, $\nu_{CH_3-CH_2}$) pour OS sont relevées en spectroscopie infrarouge pour la phase co-intercalée. (**Figure 61c**). Les analyses CHNS confirment aussi cette co-intercalation mais dans une quantité plus faible que celle attendue (**Tableau 15**). La teneur en soufre relevée indique un écart entre les valeurs expérimentales et théoriques ; la teneur en carbone ainsi que les données infrarouges indiquent par ailleurs la présence d'anions carbonate. A contrario, les rapports en cations métalliques des feuillets sont respectés.

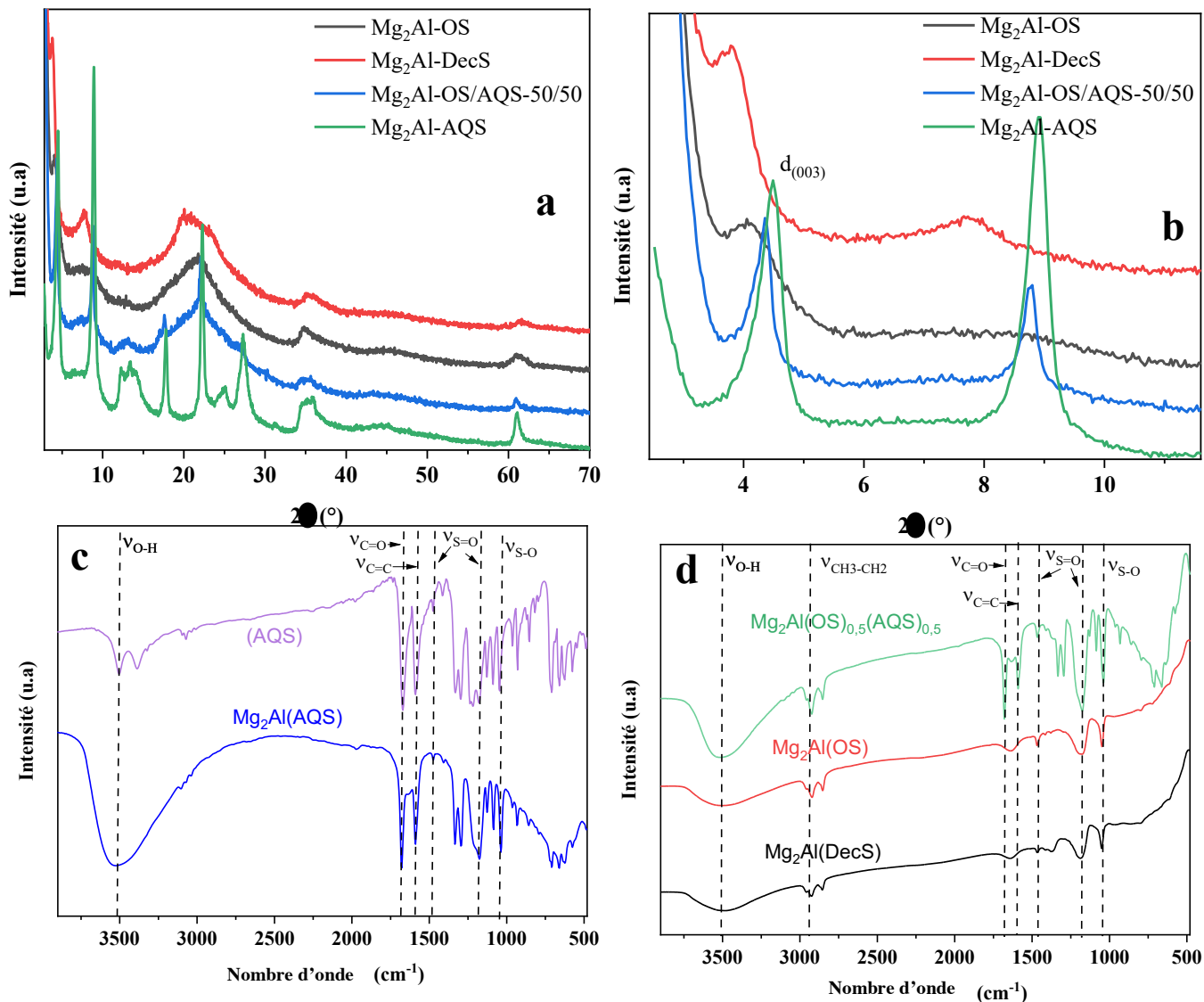


Figure 61 : (a) et (b) Diagrammes X et (c) et (d) spectres infrarouge des phases Mg_2Al-OS , $Mg_2Al-DecS$, $Mg_2Al-OS/AQS-50/50$ et $Mg_2Al-AQS$

Tableau 15 : Analyses ICP et CHNS des phases Mg_2Al-OS , $Mg_2Al-DecS$, $Mg_2Al-OS/AQS-50/50$ et $Mg_2Al-AQS$ les % sont exprimés en moles (* le nombre de molécule d'eau n'a pas été déterminé par ATG pour ces échantillons)

	n(Mg)/n(Al)	%C	%C _{théorique}	%H	%H _{théorique}	%S	%S _{théorique}
Mg₂Al-OS	2,0	20,7	23,6	5,8	6,7	5,6	7,9
$[Mg_2Al(OH)_6]^+(OS)^{0.7}(CO_3^{2-})_{0.15} * nH_2O$							
Mg₂Al-DecS	2,1	26,6	27,7	6,6	7,2	6,0	7,4
$[Mg_2Al(OH)_6]^+(DecS)^{0.8}(CO_3^{2-})_{0.1} * nH_2O$							
Mg₂Al-OS/AQS-50/50	2,0	28,8	29,1	5,0	4,9	5,9	7,1
$[Mg_2Al(OH)_6]^+(OS/AQS)^{0.8}(CO_3^{2-})_{0.1} * nH_2O$							

Les tests de voltammétrie cyclique pour la phase $\text{Mg}_2\text{Al-OS}$ ne présentent aucune activité électrochimique avec une capacité de 0,4 mAh/g qui correspond à la capacité du noir de carbone utilisé dans la préparation de l'électrode. Pour la phase co-intercalée $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OS})_{0,5}(\text{AQS})_{0,5}$ l'augmentation de la capacité mesurée ne peut donc provenir que des molécules d'AQS; les courbes montrent la transition redox de la molécule d'AQS avec un décalage des pics semblable à celui constaté pour la phase $\text{Mg}_2\text{Al-AQS}$. La capacité théorique calculée pour une intercalation $n=1/2$ en AQS est de 62 mAh/g ce qui correspond à la capacité expérimentale trouvée au premier cycle à 1 mV/s. Ce résultat confirme donc indirectement la co-intercalation des molécules AQS et OS dans la phase HDL. Néanmoins une forte diminution de capacité est observée avec seulement 55 % de rétention de capacité entre les deux premiers processus d'oxydation, semblable à celle constatée pour la phase $\text{Mg}_2\text{Al-AQS}$.

Les résultats présentés ici montrent que la co-intercalation de deux espèces de même taille, une électroactive et l'autre non-électroactive n'a pas permis d'améliorer la capacité à long terme, ni d'empêcher le relargage. Le mode d'intercalation des molécules d'AQS et d'OS et leur organisation dans l'espace interlamellaire n'a pas pu être précisé. Les résultats obtenus en voltammétrie cyclique semblent cependant indiquer que les molécules d'AQS se retrouvent dans un environnement similaire à celui de la phase $\text{Mg}_2\text{Al-AQS}$.

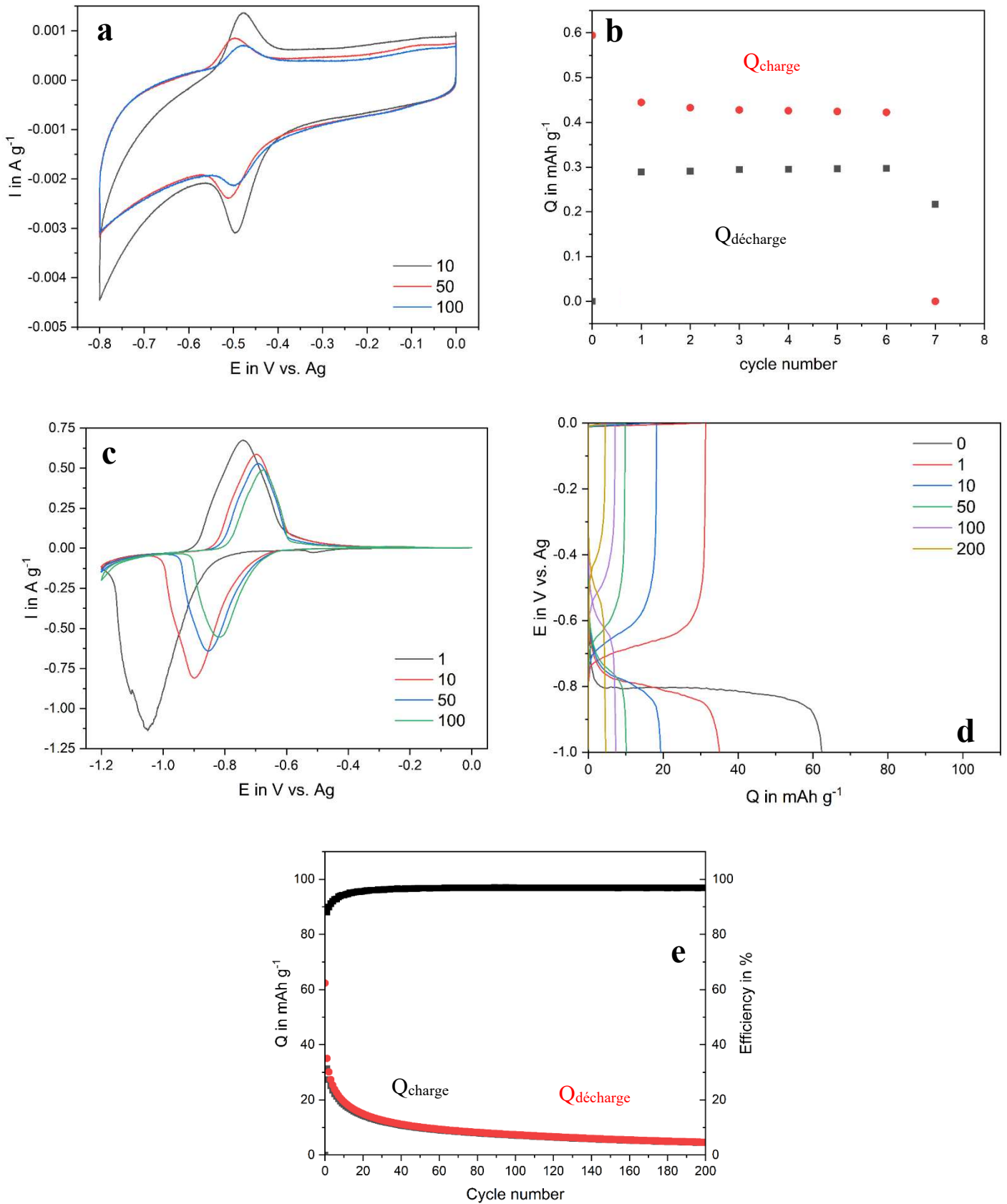


Figure 62 : Voltamogrammes pour (a) la phase Mg_2Al-OS à 1 mV/s dans $NaCH_3COOH$ ($1M$) et (b) capacités correspondantes, (c) la phase $Mg_2Al(AQS)_{0.5}(OS)_{0.5}$ à 1 mV/s dans $NaCH_3COOH$ ($1M$). Cyclage galvanostatique pour (d) la phase $Mg_2Al(AQS)_{0.5}(OS)_{0.5}$ à 1 A/g dans $NaCH_3COOH$ ($1M$) et (e) capacités correspondantes

II.1.D.b. Eloignement des molécules d'AQS par ajustement de la densité de charge du feuillet

La seconde méthode utilisée ici consiste en l'éloignement des molécules AQS au sein de l'espace interlamellaire par diminution de la densité de charge du feuillet. En effet, en augmentant le rapport Mg/Al, la surface par unité de charge S_0 augmente entraînant une diminution de la quantité d'AQS au sein du feuillet et un espacement de ces molécules les unes des autres (*cf. Eq(5) Chapitre I*). Cet ajustement de la distance entre les anions en jouant sur la densité de charge du feuillet a été montré par Leroux *et al.* dans le cas de la polymérisation in situ du vinyl benzene sulfonate (VBS) [204]. D'autre part, il est prévu que le paramètre de maille a augmente lorsque le ratio divalent/trivalent augmente. Cet effet est directement lié au rayon ionique des cations Mg^{2+} (0,66 Å) qui est supérieur à celui des Al^{3+} (0,51 Å) en supposant un partage des arêtes entre octaèdres $M(OH)_6$ réguliers pour tous les cations M . L'analyse de la diffraction des rayons X (**Figure 63**) montre un déplacement du pic de diffraction (110) caractéristique du paramètre a vers des valeurs en 2θ plus faibles, par conséquent, une augmentation du paramètre de maille est bien observée. Les rapports molaires entre les cations ont été vérifiés par analyse ICP et indiquent un bon accord avec les valeurs attendues (**Tableau 16**). Pour le paramètre c , un décalage vers des distances interlamellaires plus élevées est observé pour la raie (003) de la phase Mg_3Al qui peut s'expliquer par un taux d'hydratation supérieur lorsque le ratio divalent/trivalent augmente comme rapporté dans la littérature [205]. Une perte de cristallinité est également observée lorsque le ratio augmente. Les analyses CHNS et de spectroscopie infrarouge indiquent une intercalation complète des molécules d'AQS au sein des feuillets. Pour l'échantillon Mg_4Al -AQS une proportion supérieure d'AQS par rapport à la valeur théorique est relevée. Elle peut être attribuée à une adsorption en surface de molécules d'AQS ou à la présence du sel d'AQS résiduel comme le suggère les données de la diffraction des rayons X (pic à 20° et $25^\circ / 2\theta$; **Figure 63a**).

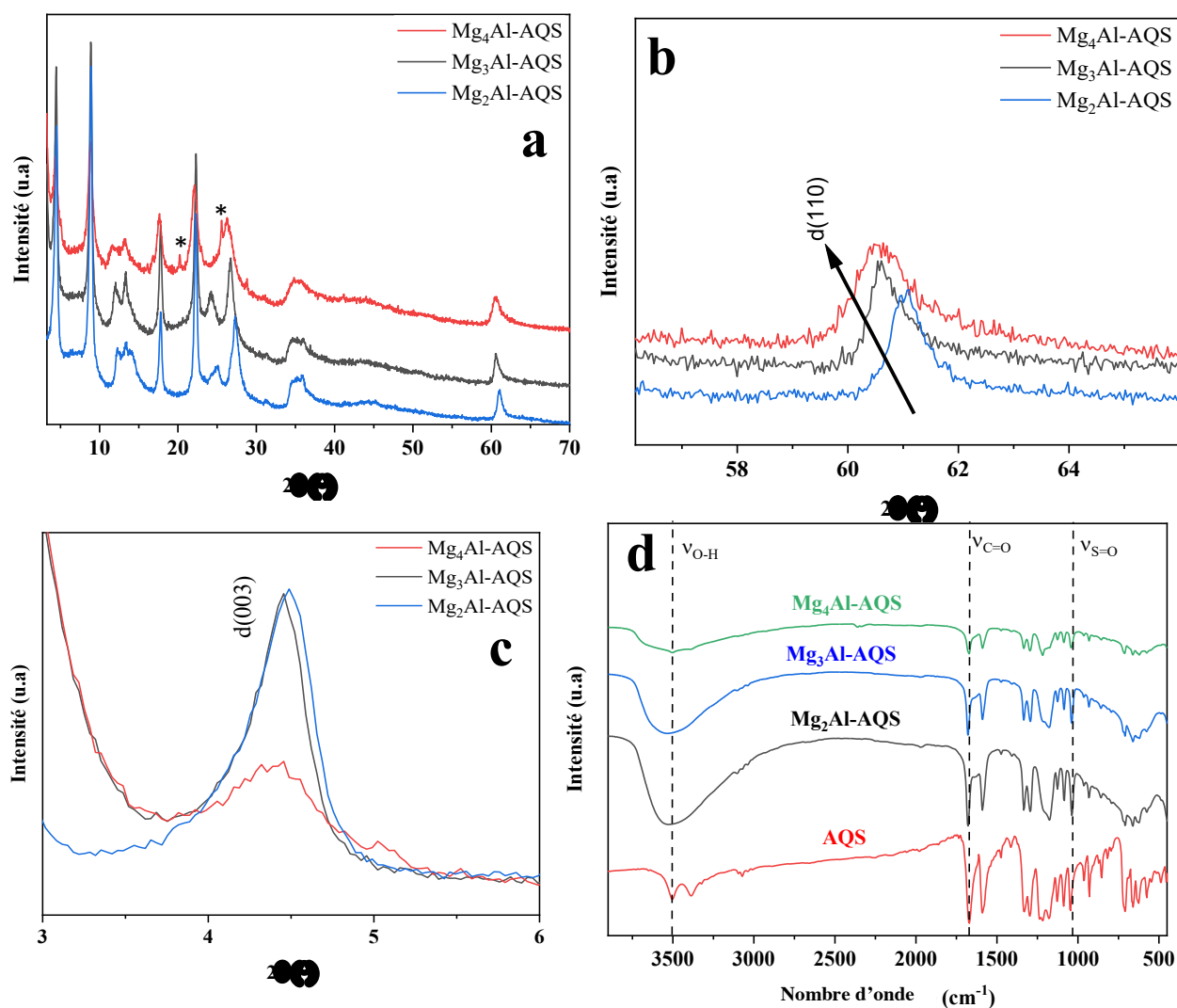


Figure 63 : (a) Diagrammes X des phases $Mg_RAl-AQS$ avec différents rapports $R=M(II)/M(III)$; (b) et (c) zooms sur les raies de diffraction (110) et (003). (d) Spectres infrarouge

Tableau 16 : Analyses ICP et CHNS des phases $Mg/Al-AQS$, % exprimés en moles

Phases synthétisées	$n(Mg)/n(Al)$	%C	%C théorique	%H	%H théorique	%S	%S théorique	x_{AQS}
Mg₄Al-AQS	3,9	33,1	27,3	3,6	3,3	6,1	5,2	1,2
Mg₃Al-AQS	3,0	30,5	30,1	3,3	3,4	5,5	5,7	1,0
Mg₂Al-AQS	2,0	32,6	33,6	3,3	3,4	5,7	6,1	0,9

Les capacités théoriques des phases $Mg_3Al-AQS$ et $Mg_4Al-AQS$ sont respectivement de 95,9 mAh/g et 86,8 mAh/g pour un processus toujours considéré à deux électrons. Les capacités en charge relevées au premier cycle à 1 mV/s sont respectivement de 124,1 mAh/g et 141,2 mAh/g et donc supérieures aux capacités théoriques. Ces valeurs de capacités sont dues

à la réduction de l'électrolyte et au dégagement d'hydrogène en dessous de $-1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ pour la phase $\text{Mg}_3\text{Al-AQS}$ (**Figure 64a**). Pour la phase $\text{Mg}_4\text{Al-AQS}$, la capacité supérieure du premier cycle peut s'expliquer par la présence de molécules d'AQS libres (sel résiduel) ou physisorbées en plus de celles intercalées. Cependant, les valeurs de capacités chutent rapidement pour toutes les phases. Le changement d'environnement ainsi que l'espacement des groupements AQS n'a donc pas d'impact sur la capacité à long terme. Les processus électrochimiques de relargage des molécules ne sont donc pas engendrés par des répulsions stériques entre les molécules d'AQS mais sont une conséquence directe de phénomènes électrostatiques dus à une compensation nécessaire de la charge pour maintenir la neutralité de la phase HDL quel que soit la molécule intercalée. Lors du processus de réduction les espèces $[\text{AQSO}_3]^-$ deviennent $[\text{AQSO}_3]^{3-}$, qui, pour compenser la charge positive du feuillet doivent être expulsées de l'HDL.

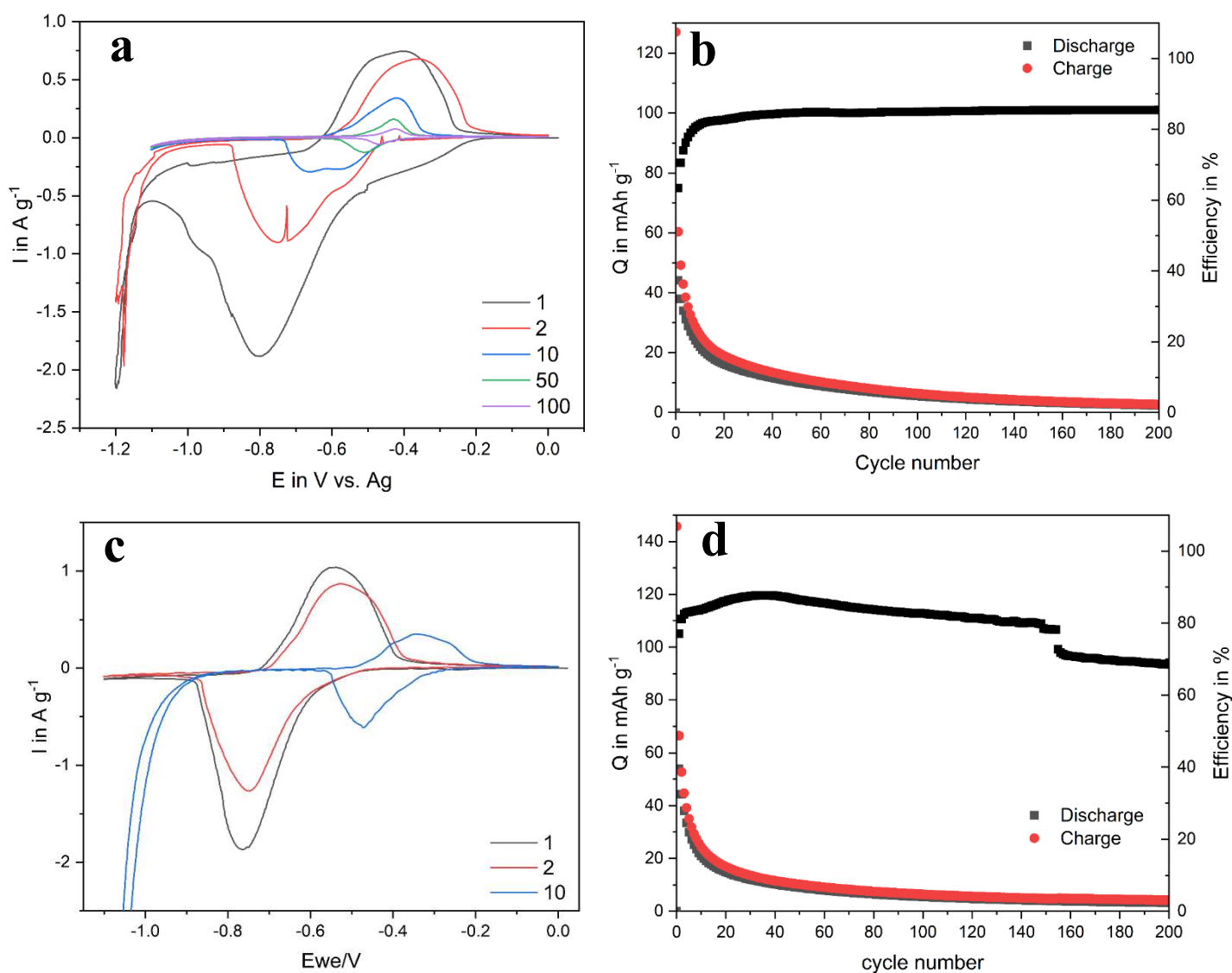
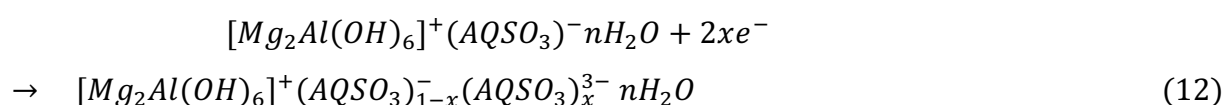


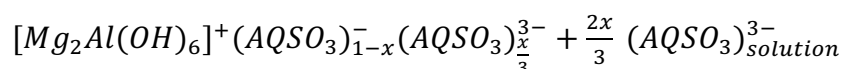
Figure 64 : (a) Voltammogrammes pour (a) la phase $\text{Mg}_3\text{Al-AQS}$ à 1 mV/s dans NaCH_3COOH (1M) avec (b) les capacités correspondantes (c) la phase $\text{Mg}_4\text{Al-AQS}$ à 1 mV/s dans NaCH_3COOH (1M) avec (d) les capacités correspondantes

En conclusion de ces essais, nous pouvons dire que le départ des molécules AQS en cours de cyclage ne serait pas lié à un phénomène de répulsion électrostatique entre molécules $[AQSO_3]^{3-}$ après réduction mais plutôt à un déséquilibre de charges entre la charge négative des espèces interlamellaire qui varie en cours de cycle et celle du feuillet HDL qui reste constante. Dans la phase de départ, la quantité d'anions $[AQSO_3]^-$ intercalée compense exactement la charge positive des feuillets brucitique $[Mg_2Al(OH)_6]^+$. Lors de la première réduction, cet équilibre n'est plus respecté en raison de l'apparition de l'espèce réduite $[AQSO_3]^{3-}$ ce qui conduit à l'expulsion d'une partie des anions AQS, pour rétablir l'équilibre des charges. En théorie, si la réduction concerne 100% des molécules AQS intercalées, le déséquilibre des charges devrait entraîner la libération de 66 % de la quantité initiale d'anions AQS hors de l'électrode, conduisant à une matrice HDL de composition $[Mg_2Al(OH)_6]^+([AQSO_3]^{3-})_{0,33}$. Les expériences répétées plusieurs fois donnent des pourcentages de libération compris entre 60 et 90 % après le premier cycle en voltammétrie cyclique (40 min) (**Figure 60a**). Cet écart peut être expliqué par une compétition avec les anions acétate de l'électrolyte présents en très large excès, ayant une meilleure affinité avec les phases HDL et pouvant prendre la place des anions AQS dans l'espace interlamellaire. Pour les mêmes raisons, pendant le processus d'oxydation et la polarisation correspondante vers des potentiels plus positifs, la ré-intercalation de $[AQSO_3]^{3-}$ est peu probable ; les anions acétate de l'électrolyte s'imposent de par leur concentration.

La diminution de la capacité spécifique mesurée après la première réduction de l'électrode s'explique donc par la libération d'anions AQS hors de l'électrode et dans l'électrolyte. Le processus électrochimique peut être résumé ainsi :

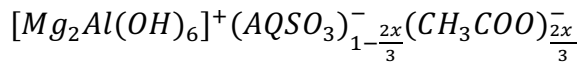


Lors de la première réduction, pour maintenir l'électroneutralité de la phase dans son ensemble, une partie des anions AQS est libérée en solution :



Lors de la première oxydation, la fraction $x/3$ d' $(AQSO_3)^{3-}$ encore intercalée est convertie en $x/3$ $(AQSO_3)^-$: la ré-intercalation de l'AQS vis-à-vis de l'anion acétate de l'électrolyte ($C_{\text{électrolyte}} \gg C_{\text{AQS-solution}}$) n'étant pas privilégiée, la composition chimique de la

phase HDL peut s'écrire après le premier cycle complet :



A chaque cycle, le même processus électrochimique est répété conduisant à l'élimination totale des anions AQS de l'espace interlamellaire et le remplacement par des anions acétate. En traduisant mathématiquement, le processus électrochimique est régi par une suite géométrique de raison $q = 1/3 < 0$ convergeant donc à l'infini vers 0, ce qui correspond bien avec les capacités mesurées au 100^{ème} cycle. Le modèle proposé présente tout de même des limites, pour le premier cycle 33% de l'AQS devrait rester au sein des feuillets ce qui correspond à la moyenne des résultats obtenus. Après le second cycle seulement 11% des molécules initiales devraient rester intercalées, contre 18% dans la réalité. Ce résultat est dû au fait que le modèle ne tient pas compte du relargage, lors de la réduction, des anions acétates intercalés au cours des cycles et surestime donc le relargage des molécules d'AQS. Cependant, la conclusion finale reste identique.

$$u_0 = 1 \rightarrow AQS \text{ dans la phase de départ} \quad (13)$$

$$u_1 = u_0 \left(1 - \frac{2}{3}\right) \rightarrow AQS \text{ restant après le premier cycle} \quad (14)$$

$$u_2 = u_1 \left(1 - \frac{2}{3}\right) = u_0 \left(1 - \frac{2}{3}\right)^2 \rightarrow AQS \text{ restant après le second cycle} \quad (15)$$

$$u_n = u_{n-1} \left(1 - \frac{2}{3}\right) = u_0 \left(1 - \frac{2}{3}\right)^{n-1} \rightarrow AQS \text{ restant après le } n - \text{ième cycle} \quad (16)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} u_n = u_0 \lim_{n \rightarrow \infty} q^n = 0 \text{ car } q = \frac{1}{3} < 1 \quad (17)$$

II.1.D.c. Changement des cations du feuillet : effet de la composition du feuillet HDL sur la cyclabilité

Pour tenter de maintenir la capacité à long terme, l'influence des cations du feuillet a été étudiée en comparant les phases Mg_2Al -AQS, Zn_2Al -AQS et $MgCuAl$ -AQS. L'intensité des courants des différents pics redox est variable selon la structure HDL utilisée pour l'intercalation de la molécule d'AQS (**Figure 65**). Ces différences de courant témoignent des capacités spécifiques différentes pour chaque matériau. Au premier cycle en cyclage

galvanostatique (GCPL) par exemple, la matrice MgCuAl-AQS permet d'obtenir la plus grande capacité en réduction (156 mAh/g) comparée à la matrice Mg₂Al-AQS (100 mAh/g) et à la matrice Zn₂Al-AQS (85 mAh/g). Ces observations pour l'électrode MgCuAl-AQS laissent supposer un effet de transfert électronique faisant intervenir le couple redox Cu²⁺/Cu⁺ et permettant de faciliter les réactions électrochimiques de l'antraquinone sulfonate intercalée. Le cuivre contenu dans le feuillet HDL MgCuAl-AQS sert de médiateur redox et raccourcit ainsi le chemin que doivent parcourir les électrons pour pouvoir réduire l'AQS. Pour les autres électrodes, seul l'additif de carbone (SG) mélangé à la phase HDL permet d'assurer le chemin de percolation électronique. Au second cycle, la contribution faradique due à l'antraquinone diminue, prouvée par la diminution de la valeur absolue du courant en oxydation et en réduction. De plus, dès la première réduction (i < 0), une coloration rouge est observée dans l'électrolyte ; celle-ci est caractéristique de l'espèce réduite AQS en solution, engendrant ainsi une diminution de capacité pour les trois matrices testées. Les résultats obtenus en GCPL indiquent que la rétention de capacité au cours du cyclage est meilleure pour la matrice Mg₂Al, même si les trois compositions testées perdent près de 50% de leur capacité initiale en réduction.

La matrice MgCuAl bien que très prometteuse en première réduction, ne semble pas permettre d'améliorer la capacité à long terme. Comme évoqué dans le *Chapitre II*, les réactions redox subies par le cuivre et les accommodations structurales nécessaires au niveau du feuillet fragilisent cette la structure HDL entraînant son effondrement et donc une perte de l'AQS encore plus rapide au cours du cyclage.

Une autre solution pour compenser l'excès de charge négative après réduction aurait pu être envisagée : l'intercalation d'un cation de l'électrolyte qui, par sa charge positive intrinsèque, viendrait stabiliser l'ensemble. Cependant ce phénomène n'est pas observé ici sans doute dû à l'énergie de solvatation de [AQS₃]³⁻ l'emportant sur l'insertion du cation.

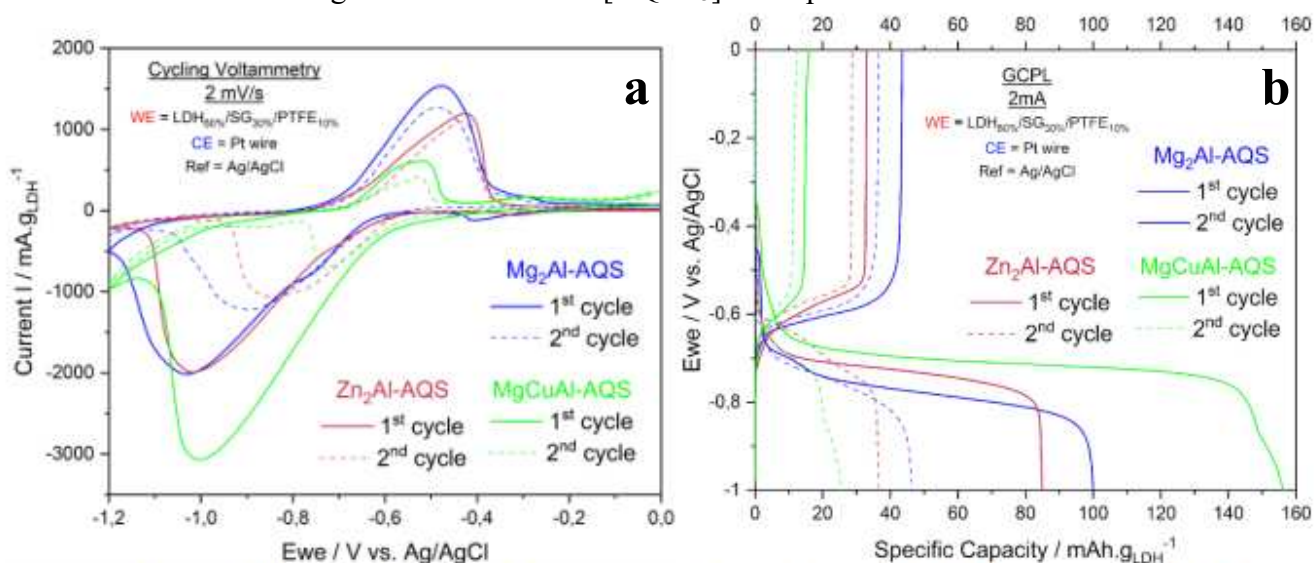


Figure 65 : (a) Voltammogrammes des électrodes à 2mV/s et (b) Cyclage galvanostatique à 2mA des phases Mg₂Al-AQS (en bleu), Zn₂Al-AQS (en rouge) et MgCuAl-AQS (en vert) dans NaCH₃COOH 1M

Tableau 17 : Capacités électrochimiques des phases Zn₂Al-AQS, Mg₂Al-AQS et MgCuAl-AQS mesurées par cyclage galvanostatique

Électrodes HDL _{60%} + SG _{30%} + PTFE _{10%}	Q _{théorique} (mAh.g ⁻¹)		Q _{cal,red}	Q _{cal,red}	Q _{cal,red}
			(mAh.g ⁻¹) GCPL 2 mA	(mAh.g ⁻¹) CV 2 mV.s ⁻¹	(mAh.g ⁻¹) CV 10 mV.s ⁻¹
Zn ₂ Al-AQS 583,1 g.mol ⁻¹	91	1 ^{er} cycle	85	87	76
		2 ^{ème} cycle	37	45	55
Mg ₂ Al-AQS 500,9 g.mol ⁻¹	107	1 ^{er} cycle	100	101	94
		2 ^{ème} cycle	46	58	59
MgCuAl-AQS 540,2 g.mol ⁻¹	sans l'activité redox du Cu : 99 Cu ²⁺ / Cu ⁺ : 148 Cu ²⁺ / Cu ⁰ : 198	1 ^{er} cycle	156	162	57
		2 ^{ème} cycle	25	47	39

II.2.D.d. Effet du traitement thermique de la phase Mg₂Al-AQS sur la cyclabilité

Différentes stratégies ont été rapportées dans la littérature pour augmenter l'interaction entre les anions intercalés et le feuillet HDL afin d'éviter la désintercalation. Fleutot *et al.* ont étudié la cohésion des molécules de la famille des phénols sulfonates au sein d'une matrice HDL ZnAl [176]. Les résultats montrent qu'un traitement thermique à 200°C de ces phases augmente l'interaction molécule/feuillet sans entraîner la dégradation de la molécule organique. Il est ainsi déduit de mesures XPS que la disparition des molécules d'eau de l'interfeuillet consécutive au traitement thermique entraîne une contraction du feuillet, réduisant ainsi l'espace interlamellaire et conduisant à la création de liaisons hydrogène entre l'anion et le feuillet. Ce phénomène est amplifié lorsque la molécule possède de nombreux groupements capables d'établir des liaisons électrostatiques avec le feuillet (sulfonate *vs.* disulfonate) et dépend aussi de la fonction anionique (sulfonate > carboxylate).

Cette méthode est reprise ici. Les mesures ATG réalisées sur la phase Mg₂Al-AQS, montrent que cette phase est stable jusqu'à une température de 250°C à partir de laquelle commence la déshydroxylation des feuillets ; la décomposition de la molécule d'AQS intercalée débute à 420°C. Un traitement thermique sous air de la phase Mg₂Al-AQS a été réalisé à 100°C, 200°C, 250°C et 300°C pendant 4 H. Les analyses de la diffraction des rayons X et infrarouge des échantillons indiquent une diminution de la cristallinité mais la conservation de la structure HDL avec une contraction de la distance lamellaire de 0,4 Å et la présence de molécules AQS

non dégradées. (**Figure 66**). Les tests électrochimiques indiquent des réactions redox propres à la molécules d'AQS, mais le comportement électrochimique au cours du cyclage n'est pas amélioré. Malgré l'augmentation des interactions entre la molécule AQS et le feuillet HDL pour le matériau de départ, confirmée par la contraction de l'espace interlamellaire observée par diffraction des rayons X, le départ de la molécule AQS est toujours observé en cours de cyclage.

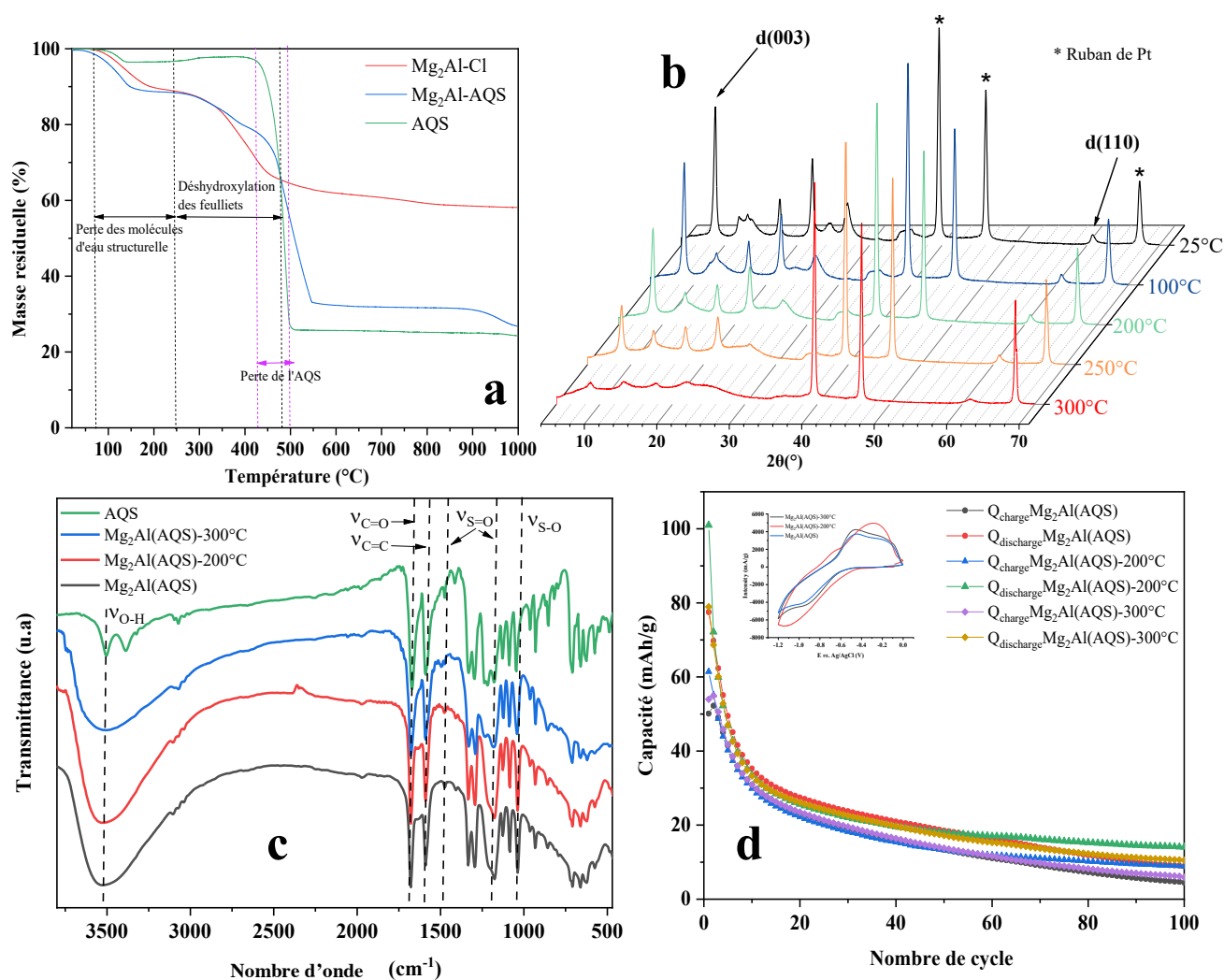


Figure 66 : (a) Thermogrammes sous air de la phase $Mg_2Al-AQS$, Mg_2Al-Cl et de la molécule d'AQS. (b) Diagrammes X in situ en température de la phase $Mg_2Al-AQS$ entre 25 et 300°C. (c) Spectres infrarouge des phases obtenues après traitement thermique. (d) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour les phases traitées thermiquement

II.2.D.e. Influence de la formulation de l'électrode sur la cyclabilité

L'influence de la formulation, utilisant différents additifs carbonés, sur la cyclabilité de la phase HDL Mg_2Al -AQS a été étudiée. Comme remarqué précédemment, l'antraquinone sulfonate est libérée dans l'électrolyte au cours du cyclage et les capacités dès le deuxième cycle sont divisées par 2, la molécule électroactive en solution ne participant alors plus aux réactions redox. En effet, l'activité électrochimique enregistrée dépend seulement des anions encore dans l'espace interlamellaire qui sont en contact électrique avec le collecteur de courant. Les carbonés sont choisis en fonction de leurs propriétés : le noir de carbone (SG), utilisé dans tous les composites réalisés précédemment, possède une conductivité électrique élevée ; le graphite (SFG6) pourrait apporter une certaine stabilité mécanique avec ses propriétés lubrifiantes ; les nanofibres (nano) de carbone formées de plans graphène 2D peuvent apporter une dimension supplémentaire pour les chemins de percolation électronique ; le carbone activé (YP50) possède une grande surface spécifique ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) procurant une capacité de double couche. Des mélanges 15% SG/15% (nanofibres, YP50 ou SFG6) ont ainsi été réalisés pour assurer un minimum de conduction électronique, les autres formes de carbone n'étant pas autant conductrices. Les avantages de ces nouveaux types de carbone ont été comparés : facilité de mise en forme, apport capacitif et la stabilité mécanique au cours des processus électrochimiques (**Figure 67**).

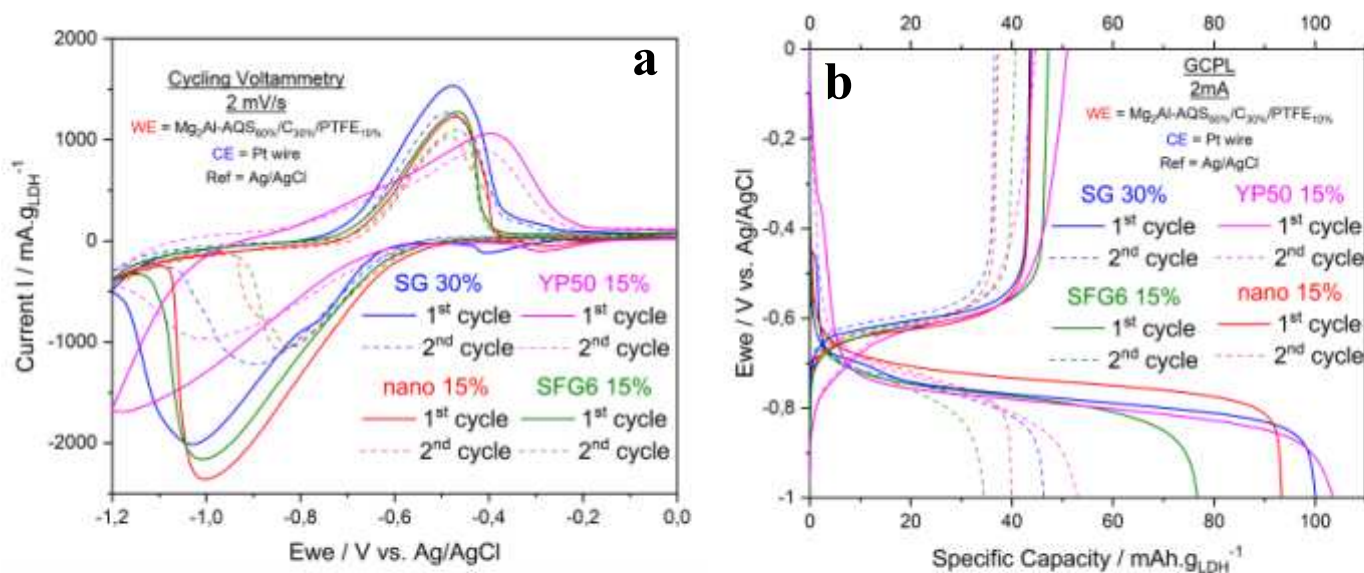


Figure 67 : (a) Voltammogrammes à 2 mV/s et (b) cyclage galvanostatique à 2 mA des phases Mg_2Al -AQS avec SG 30% (bleu), YP50 15% (rose), nano 15% (rouge) et SFG6 15% (vert) dans NaCH_3COOH 1M

Tableau 18 : Capacités électrochimiques mesurées par cyclage galvanostatique pour les différentes formulations de l'électrode

Électrodes Mg ₂ Al-AQS _{60%} + C _{30%} + PTFE _{10%}	Q _{théorique} (mAh.g ⁻¹)		Q _{cat,red} (mAh.g ⁻¹)	Q _{cat,red} (mAh.g ⁻¹)	Q _{cat,red} (mAh.g ⁻¹)
			GCPL 2 mA	CV 2 mV.s ⁻¹	CV 10 mV.s ⁻¹
30 % SG	107	1 ^{er} cycle	100	101	94
		2 ^{ème} cycle	46	58	59
15% nano 15% SG		1 ^{er} cycle	93	100	93
		2 ^{ème} cycle	40	41	62
15% SFG6 15% SG		1 ^{er} cycle	77	93	87
		2 ^{ème} cycle	34	37	59
15% YP50 15% SG	107 + 7	1 ^{er} cycle	103	101	71
	2 ^{ème} cycle	53	55	65	

Les meilleures capacités ont été obtenues avec le mélange 15%YP50/15%SG, sensiblement comparable à la formulation avec 30% SG, or l'ajout de carbone activé (YP50) aurait dû apporter à l'électrode un surplus de charge capacitive *i.e.* 7 mAh/g_{HDL} sur une plage de potentiel d'1 V. Ceci pourrait s'expliquer par des chemins de percolation électronique moins efficaces avec le cas du carbone activé qui n'est pas aussi bon conducteur que le noir de carbone SG. De plus, la morphologie du carbone activé constitué de larges particules (environ 10 µm) ne permettrait pas un mélange intime avec les autres constituants. L'apport capacitif d'YP50 permet ainsi seulement de compenser la perte de capacité faradique qu'il induit mais n'augmente pas la capacité globale de l'électrode. La porosité d'YP50 (pores d'environ 1 nm de diamètre d'après les travaux de Platek *et al.* [206]) pourrait également être bénéfique si l'AQS restait à proximité de l'électrode en s'insérant dans ces pores mais la chute de capacité dès le second cycle ainsi que la coloration de l'électrolyte ne vont pas en ce sens. Les nanofibres de carbone semblent permettre d'obtenir une meilleure tenue en cyclage mais leur mise en forme en pâte composite est plus délicate, car celle-ci est plus friable engendrant de moins bonnes propriétés mécaniques. Le mélange avec le graphite (SFG6), bien qu'il apporte une meilleure stabilité mécanique avec une pâte plus homogène, ne permet pas d'obtenir des capacités aussi élevées que la formulation initiale avec 30% SG.

En conclusion, les formulations avec différents carbones donnent des résultats intéressants notamment avec le carbone activé au premier cycle mais ne permettent pas de

résoudre le problème de tenue en cyclage. La chute de capacité est donc intrinsèquement liée à l'activité redox de la molécule AQS et à la difficulté pour le feuillet HDL d'accommoder les changements de degrés d'oxydation.

II.2. Intercalation d'alloxazine

II.2.A. Etude de la Riboflavine-5'-phosphate

Comme évoqué dans le *Chapitre I*, les alloxazines sont des molécules qui ont récemment été étudiées dans des systèmes RFB en raison de leur grande stabilité électrochimique. Ici, nous nous focaliserons sur la Riboflavine-5'-phosphate (RF). Le squelette moléculaire de la riboflavine (RF) présente un cycle isoalloxazine conjugué qui, par le don ou le retrait d'électrons, donne lieu à différents états, oxydé, réduit ou radical semi-quinone. Par conséquent, le processus électrochimique a lieu via un processus à deux électrons : via le radical semi-quinone (**Figure 68**) dans des processus séparés à un électron [207,208]. Le potentiel redox associé à environ -0,5 V vs. SCE confère à cette molécule organique des propriétés intéressantes comme électrode négative.

L'électroactivité des dérivés de la flavine a été largement étudiée dans le domaine biologique en tant que capteur [209], ces molécules participant à la catalyse d'un grand nombre de réactions redox [210]. Ainsi, la riboflavine (vitamine B2) agit comme précurseur électroactif pour la synthèse biochimique des nucléotides. En ce qui concerne les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique, seules quelques études ont montré le potentiel de ces molécules [211], adsorbées à la surface de matériaux tels que le graphite, les nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT), ou pour les batteries lithium-ion [212]. Ces molécules ont par ailleurs été testées dans la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) combinées avec du Ni-MOF [213] et également dans une batterie de dessalinisation à flux organique [214].

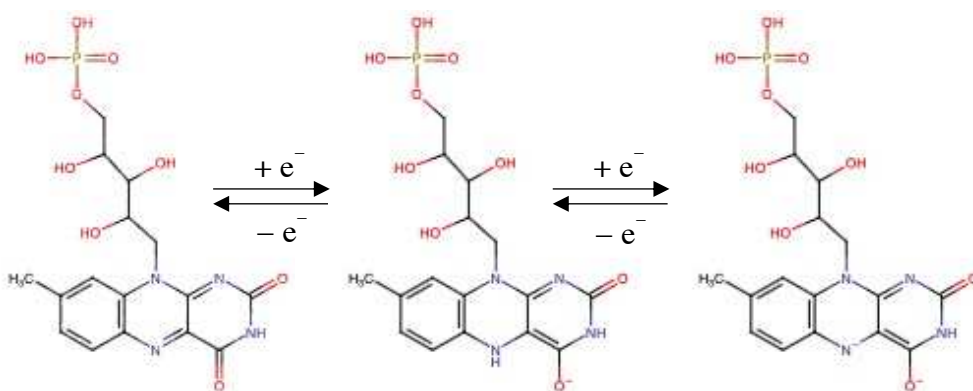


Figure 68 : Processus chimique à deux électrons de la molécule de Riboflavine-5'-phosphate (RF)

L'intercalation de cette molécule au sein d'une phase HDL est rendue possible par la présence d'un groupement phosphate. La synthèse de la phase intercalée Mg_2Al -RF a été réalisée par la méthode de coprécipitation directe en présence d'un excès de RF (avec $n_{RF} = 4n_{Al}$). L'addition de la solution de sels (0,5M ; 25mL) a été menée à pH 9,5 pendant 3H à température ambiante sous atmosphère d'azote et un temps de murissement de 24H a été appliqué. La formation d'une phase HDL et l'intercalation de la molécule RF sont confirmées par les diagrammes X indiquant une distance interlamellaire de 2,3 nm suggérant un arrangement monocouche (**Figure 69**). L'analyse de la diffraction des rayons X indique également une faible cristallinité de la phase HDL-RF que l'on peut attribuer à la géométrie moléculaire complexe de la molécules RF. On peut noter que l'intercalation d'une telle molécule au sein d'une phase HDL n'a jamais été rapportée jusqu'à présent. Les analyses chimiques CHNS, ATG-MS et ICP (**Tableau 19**) permettent de mieux définir l'assemblage hybride formé et d'en déterminer la composition exacte. Le rapport C/N indique que l'intercalation de RF dans la phase HDL n'est pas complète et l'équilibre total des charges est assuré par la co-intercalation d'anions carbonate. La présence d'anions carbonate est par ailleurs confirmée par spectrométrie de masse couplée à l'analyse ATG (**Figure 70a**) avec un pic à $m/e = 44$ caractéristique du dioxyde de carbone et détecté avant 400°C et donc attribuable à la décomposition des anions carbonate intercalés. Après cette température le pic du CO_2 (à 420 et 510 °C) est engendré par la dégradation de la molécule de RF comme démontré par Kalita *et al.*[215] où la molécule commence à se dégrader après 320°C.

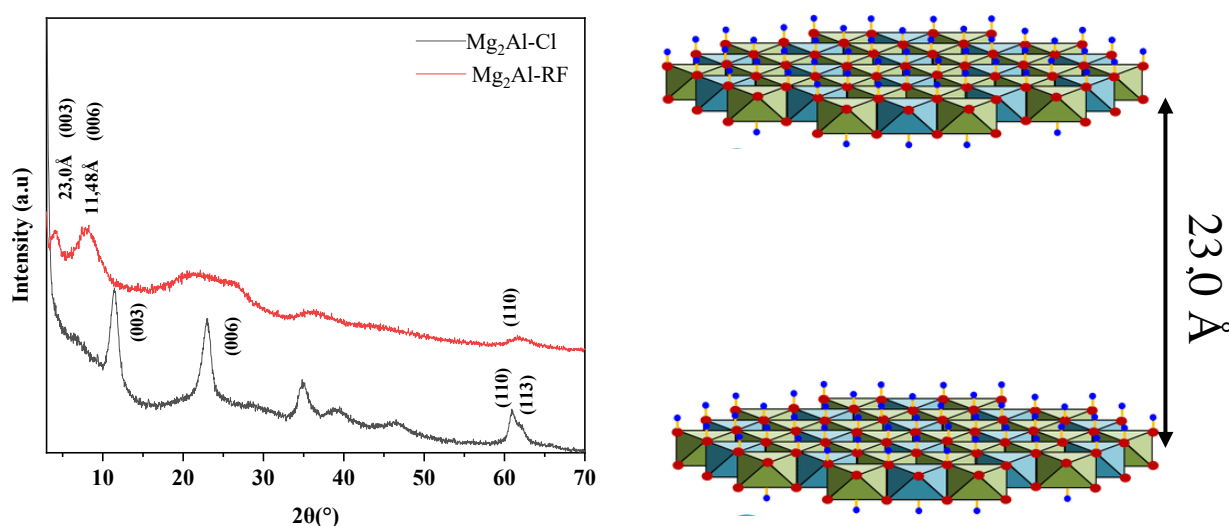


Figure 69 : Diagrammes X des phases Mg_2Al-Cl et Mg_2Al-RF . Représentation schématique de la structure de Mg_2Al-RF

Tableau 19 : Analyses CHNS, ICP et ATG de la phase Mg₂Al-RF % exprimé en mole

ICP/CHNS	%N _{theo}	%N _{exp}	%C _{theo}	%C _{exp}	%H _{theo}	%H _{exp}	Mg/Al	x _{RF}
Mg ₂ Al-RF	4.5	2.7	30.6	19.1	4.5	4.4	2.0	0.6

Pertes de masse ATG (% en masse)	Perte de masse totale		n _{H2O}
	Exp (%)		
Mg ₂ Al-RF	64,2		3,1
$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+(\text{CO}_3^{2-})_{0.2}(\text{RF})_{0.6} \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$			

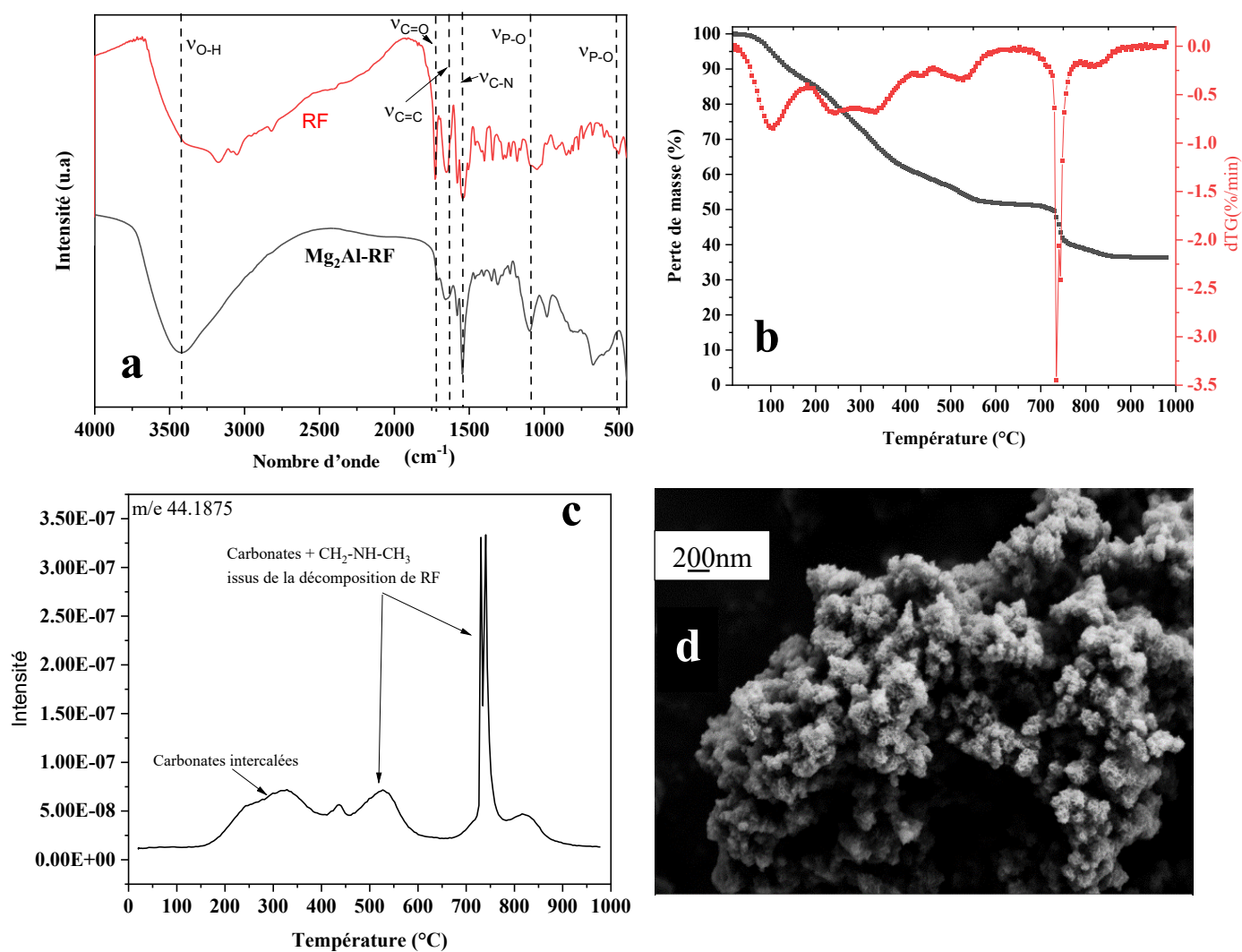


Figure 70 : (a) Spectre infrarouge de RF et Mg₂Al-RF, (b) Thermogrammes sous air de la phase Mg₂Al-RF, (c) Suivi du dégagement de CO₂ en température par spectrométrie de masse m/e =44,18 et (d) Image de microscopie électronique à balayage pour la phase Mg₂Al-RF

L'observation par microscopie électronique à balayage (**Figure 70b**) révèle la formation de plaquettes de très petites tailles <100 nm et agglomérées.

Afin d'évaluer l'effet du confinement de la molécule RF, le comportement électrochimique de la phase intercalée Mg_2Al -RF est comparé à celui de la molécule RF seule avec la même teneur en RF dans une électrode composite constituée d'un mélange de noir de carbone (SG) et de PTFE (60/30/10). Une dissolution très rapide de la molécule dans l'électrolyte caractérisée par la couleur orangée de la solution apparaît dès la première vague de réduction, alors que pour l'hybride HDL, aucune coloration n'est visible au premier cycle. Les courbes de voltammétrie cyclique de la molécule RF seule présentent au premier cycle un pic de réduction prononcé à $-0,49$ V *vs.* Ag/AgCl dans $NaCH_3COOH(1M)$ et une ré-oxydation anodique autour de $-0,25$ V (**Figure 71a**). En poursuivant le cyclage, ces deux pics sont progressivement déplacés vers des valeurs plus négatives et sont stabilisés à $-0,65$ V et $-0,35$ V *vs.* Ag/AgCl, respectivement, après quelques centaines de cycles. Les potentiels redox réversibles s'éloignent au fur et à mesure des cycles successifs, $\Delta E_1 = 0,24$ *vs.* $\Delta E_{100} = 0,30$ V, indiquant que le processus redox est de plus en plus difficile ce qui peut s'expliquer par une diminution du nombre des molécules de riboflavine impliquées dans les processus redox réversibles; il s'en suit une forte diminution de la capacité.

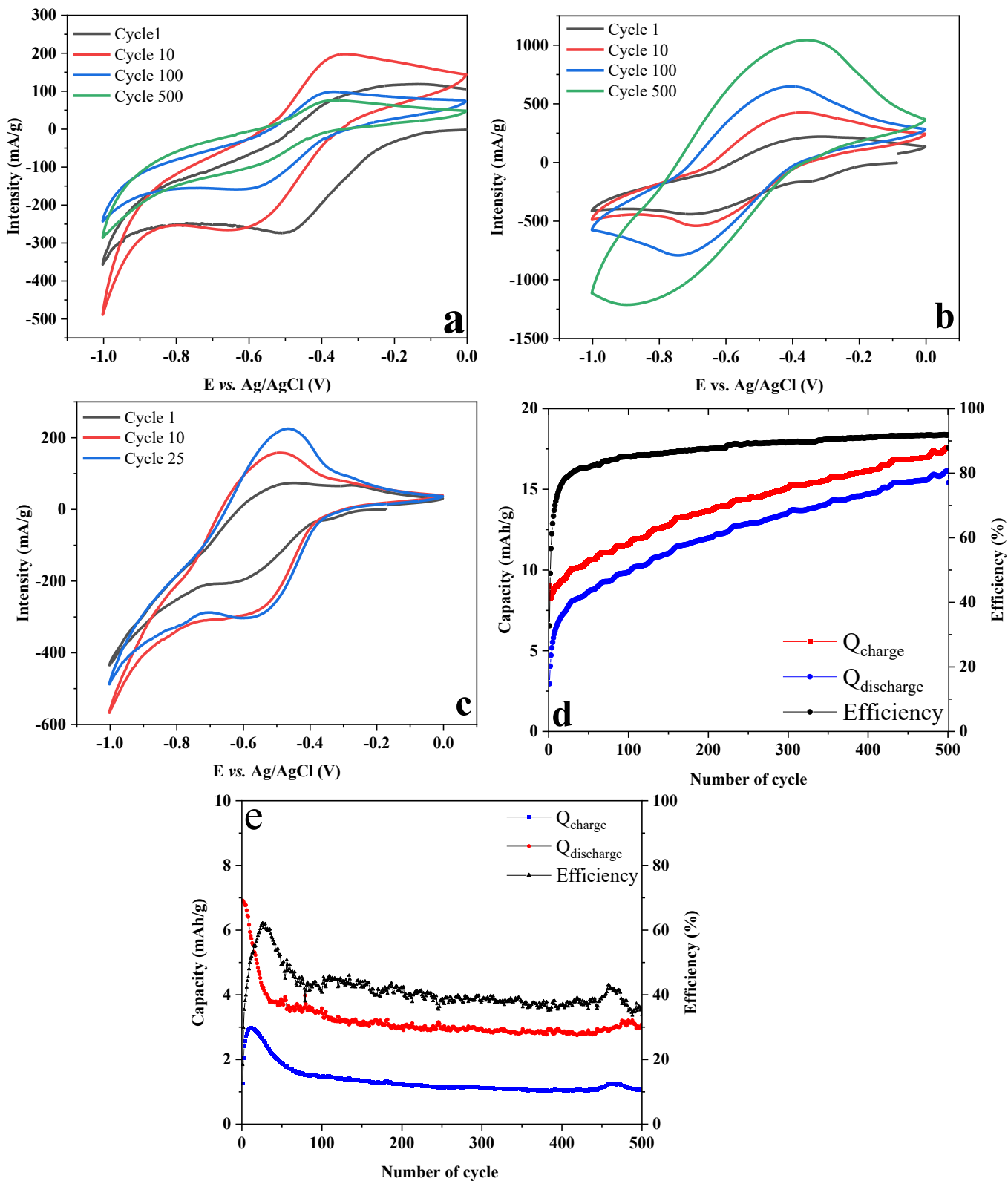


Figure 71 : Voltamogrammes de (a) la molécule RF seule et (b) la phase Mg₂Al-RF à 10 mV/s dans 1M NaCH₃COOH puis (c) Mg₂Al-RF à 1 mV/s dans 1M NaCH₃COOH. Evolution de la capacité et de l'efficacité coulombienne de (d) Mg₂Al-RF et (e) RF à 10 mV/s dans 1M NaCH₃COOH

Un déplacement des potentiels redox est aussi observé dès le premier cycle lorsque les molécules de RF sont intercalées dans la phase HDL (**Figure 71b**). Un tel décalage des pics cathodiques et anodiques a déjà été rapporté dans la littérature lorsque les molécules électroactives sont intercalées dans un matériau hôte comme par exemple dans le phosphate de zirconium [208], et est expliqué par les interactions entre les molécules électroactives et la matrice d'accueil.

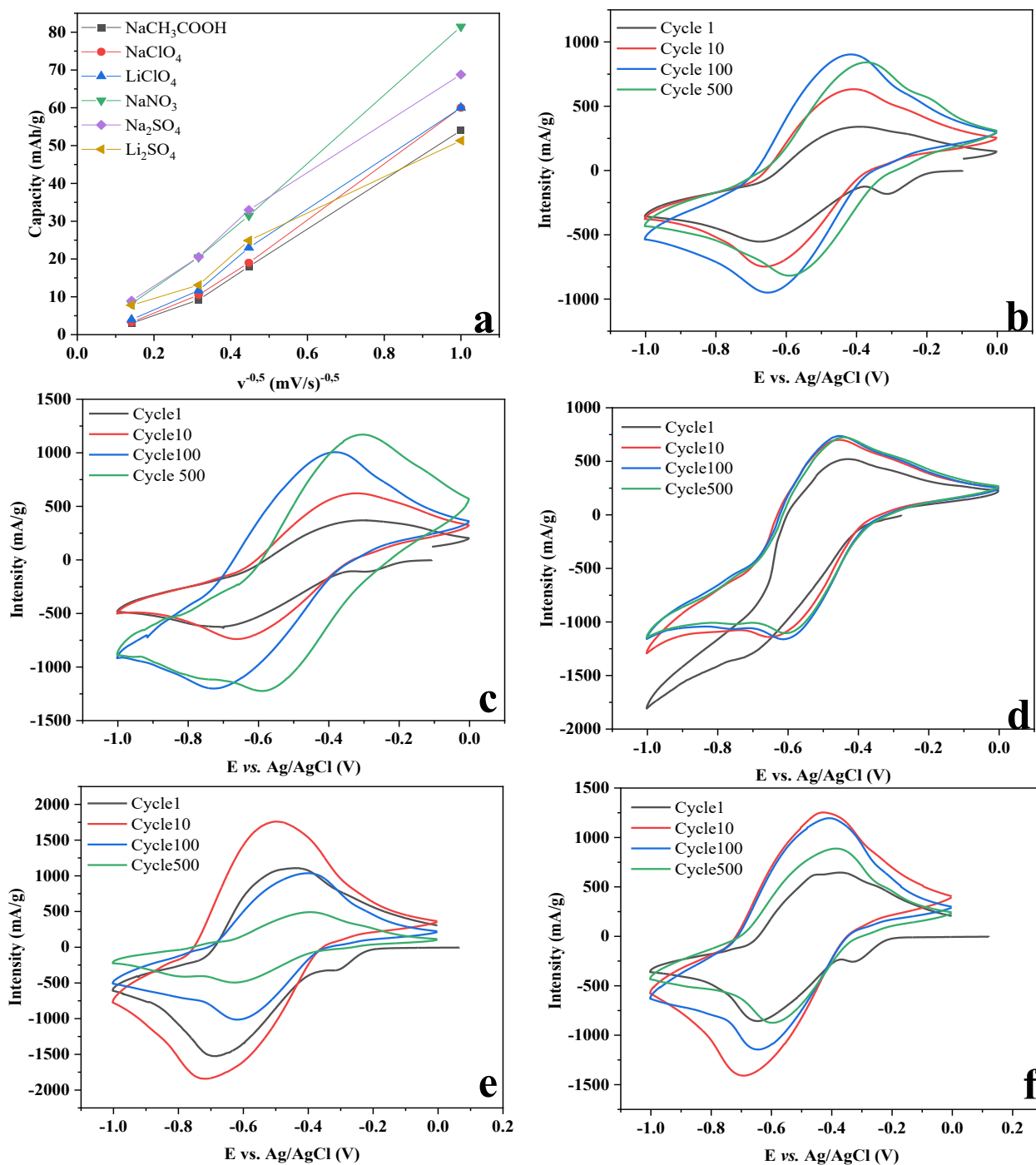
La capacité théorique de Mg_2Al -RF est de 71,6 mAh/g avec un transfert de $2e^-$ et la masse molaire $M_{HDL-MO} = 533,4$ g/mol. Au cours du premier cycle, la capacité est de 7 mAh/g pour la molécule RF seule et de 8 mAh/g (**Figure 71d**) pour la matrice Mg_2Al -RF seule, ce qui correspond à 9,7 % et 11,2 % de capacité théorique, respectivement. Pendant le cyclage, la capacité diminue rapidement jusqu'à 3,7 mAh/g pour RF avec une faible efficacité coulombienne d'environ 40%, tandis que la capacité pour Mg_2Al -RF augmente jusqu'à 16 mAh/g (22,3% de capacité théorique) avec une efficacité coulombienne de 90% après le 500^{ème} cycle.

L'augmentation de la capacité lors du cyclage peut s'expliquer par une interface plus active entre l'électrolyte et le matériau HDL, très probablement due à une augmentation progressive de la mouillabilité du matériau composite, induisant ainsi une entrée plus facile des anions de l'électrolyte au voisinage de l'interface. Une désagglomération des particules pourrait aussi être proposée, exposant plus de sites et créant plus d'interface mais conduirait dans un second temps à une perte de contact électrique.

On note que la séparation de potentiel entre le pic cathodique et anodique augmente au cours du cyclage pour atteindre 0,45 V après le 500^{ème} cycle, rendant le processus redox moins réversible principalement en raison d'un décalage de l'étape de réduction. Pour une cellule complète, cela entraînerait une diminution de la tension de charge et donc une diminution du rendement et de la capacité. En diminuant la vitesse de cyclage jusqu'à 1 mV/s (**Figure 71c**), cette séparation de potentiel diminue de manière significative, soulignant que la réaction redox est cinétiquement limitée. Le potentiel d'oxydoréduction est toujours centré à -0.5 V vs. Ag/AgCl après 25 cycles. La valeur de la capacité associée mesurée au premier cycle est de 30,4 mAh/g (42,5 % de la capacité théorique) et de 72,8 mAh/g (101 % de la capacité théorique) après le 500^{ème} cycle. En traçant l'évolution de la capacité en fonction de $v^{-0,5}$ où v est la vitesse de cyclage en mV/s (**Figure 72a**), il est possible de caractériser le processus électrochimique sachant que la réponse capacitive de surface maximale est extrapolée lorsque la vitesse de cyclage tend vers l'infini, c'est-à-dire, $v^{-0,5} \rightarrow 0$. Cette réponse capacitive de surface est ici nulle

ce qui indique un processus électrochimique de nature faradique et non capacitif ($Q_{\text{surface}} = 0$) en accord avec la forte dépendance des réactions redox en fonction de la vitesse de balayage.

Différents sels électrolytes ont été testés (**Figure 72**) (**Tableau 19**), et les meilleures capacités obtenues au premier cycle permettent un classement en fonction de la taille et de la diffusion de l'anion électrolyte dans l'espace interlamellaire ($\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$). Quelle que soit la nature du sel, tous les tracés de $Q = f(v^{-0.5})$ révèlent une capacité surfacique proche de 0 mAh/g.



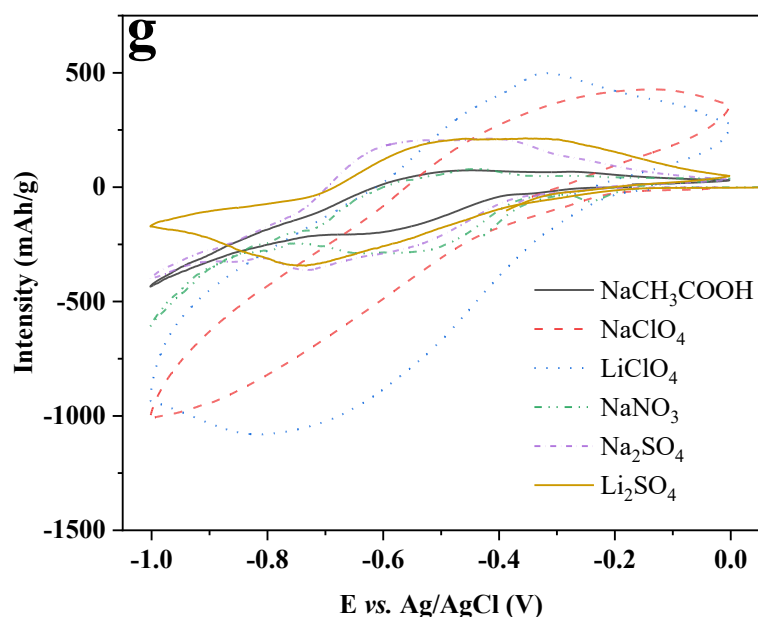


Figure 72 : (a) Evolution de la capacité en fonction de $v^{-0.5}$ pour la phase Mg_2Al-RF dans différents électrolytes. Voltammogrammes pour une concentration 1M des électrolytes (b) $NaClO_4$, (c) $LiClO_4$, (d) $NaNO_3$, (e) Na_2SO_4 , (f) Li_2SO_4 à 10 mV/s et après différents cycles (1, 10, 100, 500). (g) Voltammogrammes au 1^{er} cycle à 1 mV/s

Tableau 20 : Paramètres électrochimiques déduits des voltammétries cyclique pour la phase Mg_2Al-RF dans différents électrolytes à 10 mV/s et 1 mV/s

(a) Voltammétrie cyclique à 10 mV/s	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$Qc_{1st\ cycle}$ / $Qd_{1st\ cycle}$ (mAh/g) *	C. Efficacité * (%)	$Qc_{50th\ cycle}$ / $Qd_{50th\ cycle}$ (mAh/g) *	C. Efficacité * (%)	$Qc_{500th\ cycle}$ / $Qd_{500th\ cycle}$ (mAh/g) *	C. Efficacité * (%)
$NaCH_3COOH$	-0.37	-0.69	2.9/ 9.0	32	7.3/ 10.3	71	16/ 18	89
$NaClO_4$	-0.41	-0.68	4.3/ 9.5	45	11.5/ 12.9	89	10.6/ 12.3	88
$LiClO_4$	-0.33	-0.69	4.9/ 11.7	42	11.9/ 17.5	68	14.8/ 23.7	62
$NaNO_3$	-0.44	-0.76	6.8/ 31.4	22	9.1/ 23.3	39	9.7/ 23.2	42
Na_2SO_4	-0.46	-0.69	5.8/ 13.2	44	6.2/ 17.2	36	6.6/ 20.3	33
Li_2SO_4	-0.41	-0.65	7.6/ 12.3	62	9.3/ 10.1	92	11.1/ 12.0	93

(b) Voltammétrie cyclique à 1mV/s	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	Qc_{1st} cycle (mAh/g)	Qd_{1st} cycle (mAh/g)	C.Effica cité * (%)	Qc_{25th} cycle (mAh/g)	Qd_{25th} cycle (mAh/g)	C.Effica cité * (%)
<i>NaCH₃COOH</i>	-0.49	-0.63	10.0	30.4	17	21.0	73.3	29
<i>NaClO₄</i>	-0.38	-0.60	16.4	70.0	23	19.0	55.6	34
<i>LiClO₄</i>	-0.32	-0.71	17.1	54.0	32	25.2	97.8	26
<i>NaNO₃</i>	-0.42	-0.58	8.0	81.4	10	/	/	/
<i>Na₂SO₄</i>	-0.57	-0.74	25.9	68.8	37	/	/	/
<i>Li₂SO₄</i>	-0.39	-0.74	28.1	51.2	55	10.3	24.7	41

*Les capacités et les efficacités coulombiennes incluent l'ensemble des réactions parasites ayant lieu lors des tests de voltammétrie cyclique.

Les meilleures capacités sont obtenues avec le nitrate de sodium mais elles sont associées à une mauvaise efficacité coulombienne. Ceci pourrait impliquer que la capacité mesurée ne soit pas seulement attribuable à l'hybride Mg₂Al-RF mais également à une réaction parasite qui fournirait une capacité en oxydation. Pour les tests de cyclage réalisées à 10 mV/s, les capacités augmentent avec l'acétate de sodium, le perchlorate de sodium et le sulfate de lithium avec un rendement maximal proche de 90% après le 500^{ème} cycle.

Les cations Mg²⁺ et Al³⁺ étant électrochimiquement inactifs, le processus redox observé ne concerne donc que la molécule RF intercalée. Comme dans le cas des phases AQS, on s'attend à une désintercalation progressive de la molécule RF lors de la réduction puis l'intercalation des anions de l'électrolyte lors de l'oxydation pour équilibrer la charge intrinsèque imposée par les feuillets. Ici la désintercalation de RF n'est pas aussi immédiate que pour l'AQS, ce qui pourrait être expliqué par la présence du groupement phosphate d'accroche qui permet une interaction plus forte avec le feuillet que le groupement sulfonate. Le départ des anions RF est confirmé par les analyses de diffraction des rayons X post-mortem (**Figure 73**). Les images de microscopie électronique à balayage montrent aussi la conservation de la phase HDL ainsi que du carbone et du liant ce qui indique que la chute de capacité n'est due qu'à la transformation ou la désintercalation non réversible de la molécule de RF (**Figure 74**).

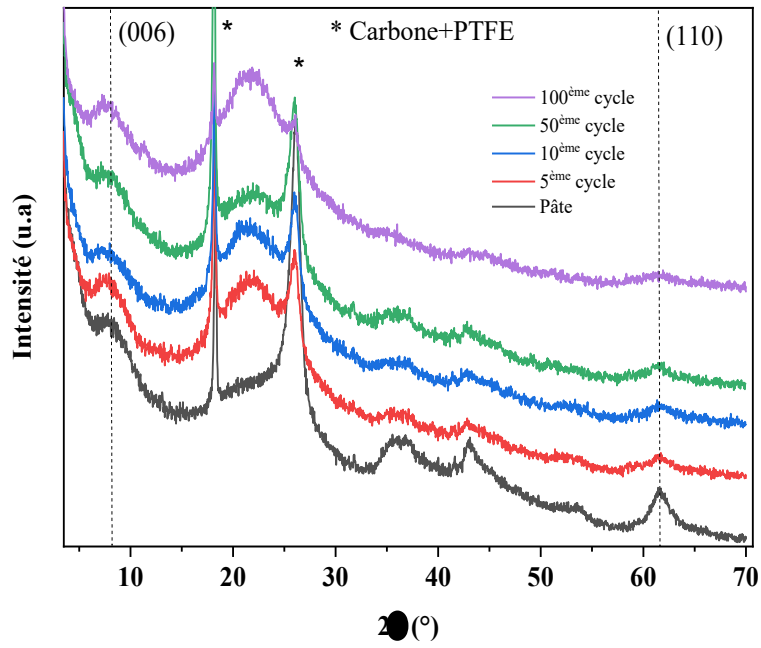


Figure 73 : Diagrammes X des électrodes composites $Mg_2Al-RF+C+PTFE$ enregistrés ex-situ après différents cycles dans $1M NaCH_3COOH$ à $10 mV/s$; (*) réflexions dues au C et au PTFE

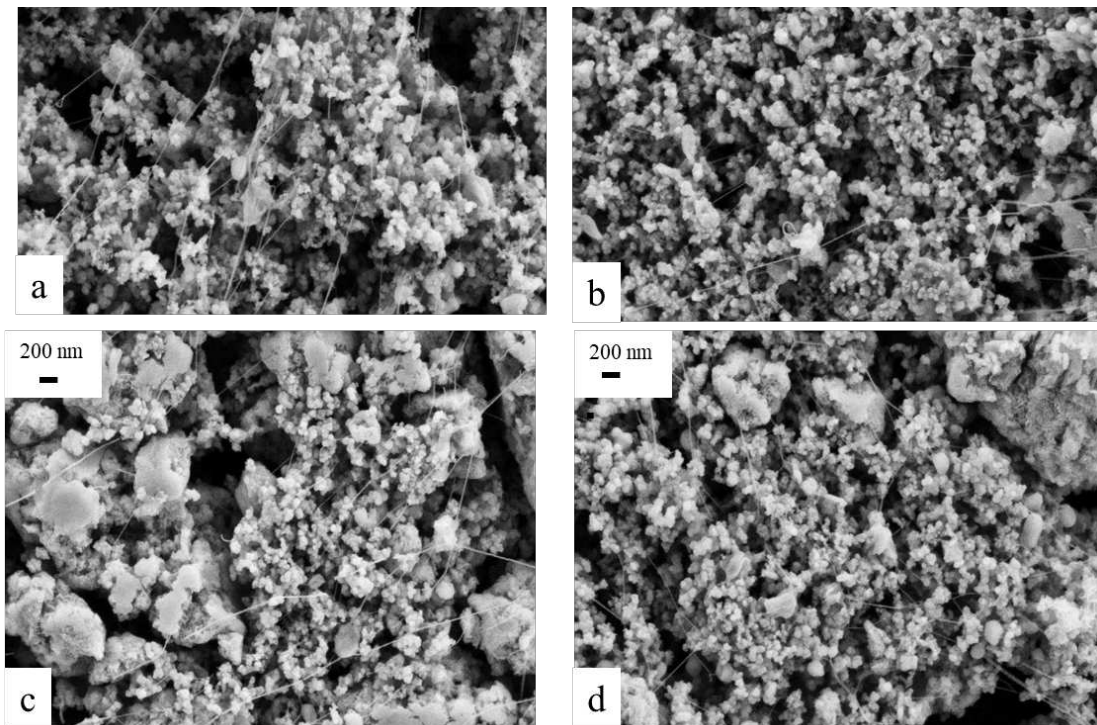


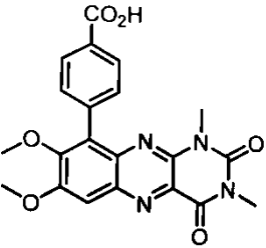
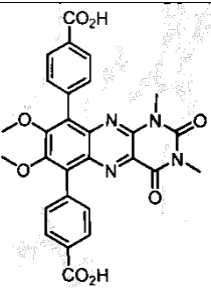
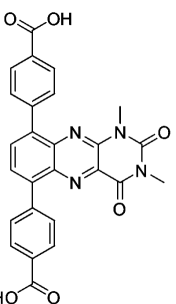
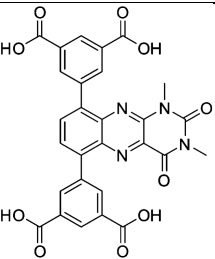
Figure 74 : Images de microscopie électronique à balayage de l'électrode composite $Mg_2Al-RF + C + PTFE$ (a) avant cyclage, après le (b) 1^{er} cycle, (c) 5^{ème} cycle et (d) 50^{ème} cycle

II.2.B. Intercalation de nouvelles alloxazines non commerciales

Les résultats obtenus avec la Riboflavin-5'-phosphate nous ont amené à poursuivre sur cette famille de composés organiques. En collaboration avec Marine Desage El-Murr et Sylvie Ferlay de l'Université de Strasbourg, de nouvelles alloxazines non commerciales possédant des fonctions carboxylate ont été testées (**Tableau 21**).

L'intercalation de ces molécules a été réalisée dans une matrice HDL Zn_2Al par coprécipitation à $pH=7,5$. Le protocole est similaire à celui appliqué précédemment avec l'AQS et la RF ; les quantités faibles d'alloxazine (quelques dizaines de mg) synthétisées ont cependant nécessité un ajustement des volumes/quantités des autres réactifs. Les molécules ont d'abord été solubilisées dans 10 mL d'eau déionisée ajustée au pH de précipitation *ie* 7,5 par ajout de soude (0,5 M) et à une température de $70^{\circ}C$. L'excès d'alloxazine utilisé (rapport molaire MO/Al) est donné dans le tableau ci-dessous. 5 mL de la solution de sels ($0,033\text{ M } Zn^{2+}/ 0,017\text{ M } Al^{3+}$) à 0,05 M ont ensuite été ajoutés à une vitesse de 0,0138 mL/min (6H) à un pH maintenu constant par l'addition simultanée d'une solution de soude à 0,1 M et sous atmosphère d'azote ; la température de $70^{\circ}C$ a été maintenue pendant toute la durée de l'addition. Un mûrissement de 24 H a ensuite été appliqué puis les suspensions ont été centrifugées et lavées trois fois à l'eau déionisée à $70^{\circ}C$. Le solide récupéré est séché à l'étuve à $40^{\circ}C$ pendant 12H. Le **Tableau 21** ci-dessous récapitule les paramètres de synthèse appliqués pour l'obtention des phases HDL-MO. Les molécules intercalées présentent une capacité théorique à deux électrons de l'ordre de 75 à 130 mAh/g. Les rendements de synthèse obtenus sont d'environ 60% ce qui est acceptable pour des proportions en réactif utilisé.

Tableau 21 : Caractéristiques des différentes alloxazines et conditions de synthèse pour l'intercalation au sein de la phase Zn₂Al

Code	Formule chimique	Représentation	Capacité spécifique théorique (intercalée dans une matrice Zn ₂ Al et processus à 2 électrons)	Masse molaire (g/mol)	Excès appliqué pour la synthèse par coprécipitation n _{MO} /n _{Al}	Rdt De synthèse (% en masse)
L1	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₆		74,7 mAh/g	422,12	4	58
L2	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O ₈		100,9 mAh/g	542,14	2	57
L4	C ₂₆ H ₁₆ N ₄ O ₆		107,2 mAh/g	480,48	2	65
L5	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ O ₁₀		133,2 mAh/g	568,49	1	63

L'intercalation de ces molécules a été vérifiée par diffraction des rayons X dans chacun des cas, confirmée par la valeur de la distance interlamellaire (d_{003}) toutes supérieures à 2 nm : $d_{003} = 3,238$ nm pour Zn_2Al-L1 , $d_{003} = 2,276$ nm pour Zn_2Al-L2 , $d_{003} = 2,291$ nm pour Zn_2Al-L4 et $d_{003} = 2,782$ nm pour Zn_2Al-L5 . La comparaison de ces distances avec les dimensions des molécules (**Figure 75**) permet de proposer un arrangement monocouche pour les phases Zn_2Al-L2 et Zn_2Al-L4 lié à la présence des deux groupements carboxylate positionnés de manière symétrique de part et d'autre de ces deux molécules (**Figure 76a**). Cet effet « pilier » favorable à l'empilement explique certainement la cristallinité de ces deux phases. Dans le cas de la molécule L1 ne possédant qu'une seule fonction anionique et dont l'intercalation conduit à la distance inter lamellaire la plus élevée, une disposition bicouche est très probable avec la fonction carboxylate en interaction avec le feuillet HDL de part et d'autre de l'espace interlamellaire (**Figure 76d**). La faible cristallinité du composé Zn_2Al-L5 indique que le feuillet $Zn_2Al(OH)_6$ accommode plus difficilement la molécule L5 malgré les quatre fonctions anioniques (**Figure 76c** et **Figure 77**). Les calculs des surfaces par unité de charge pour chaque molécules, comparées à celle du feuillet HDL Zn_2Al montrent deux scénarii probables dans ce dernier cas ce qui certainement conduit à un désordre interlamellaire et une raison peut être la géométrie plus complexe avec plusieurs groupements carboxylates (**Figure 77**).

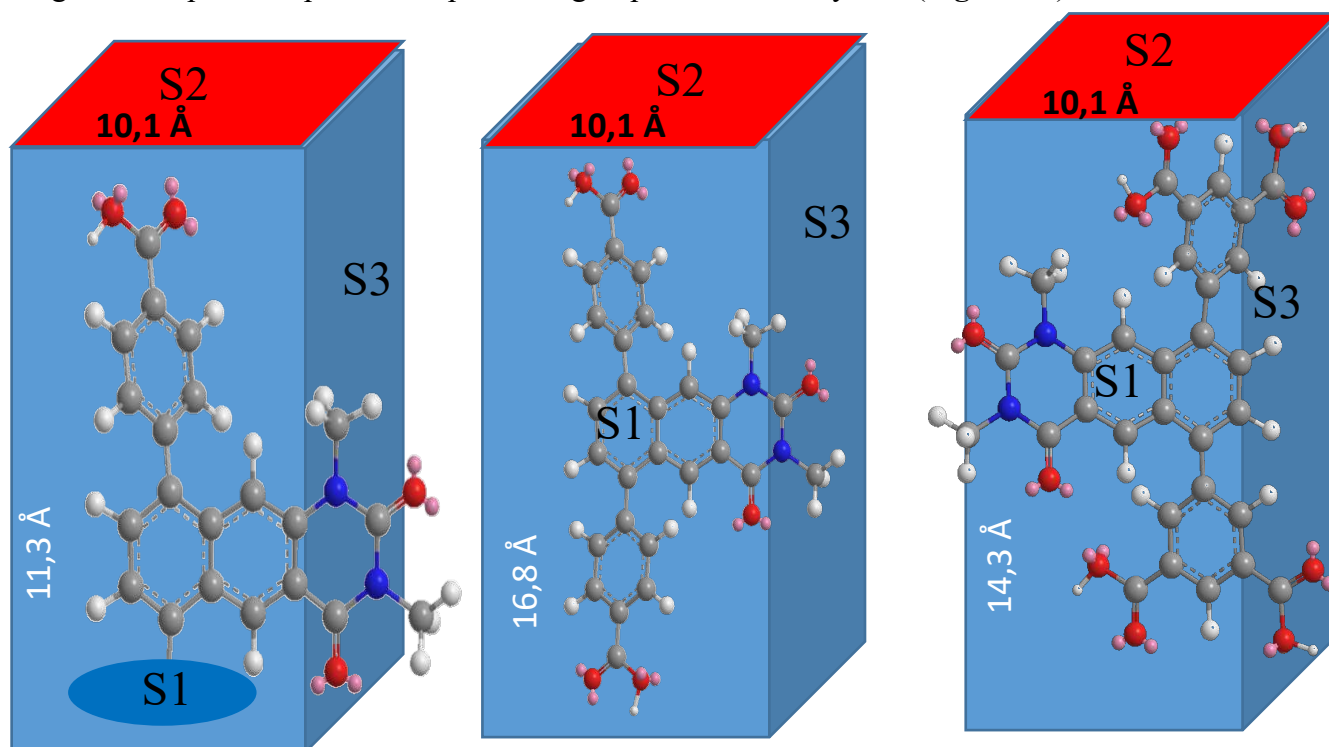


Figure 75 : Représentation schématique des dimensions des molécules (a) L1, (b) L2 et (c) L5

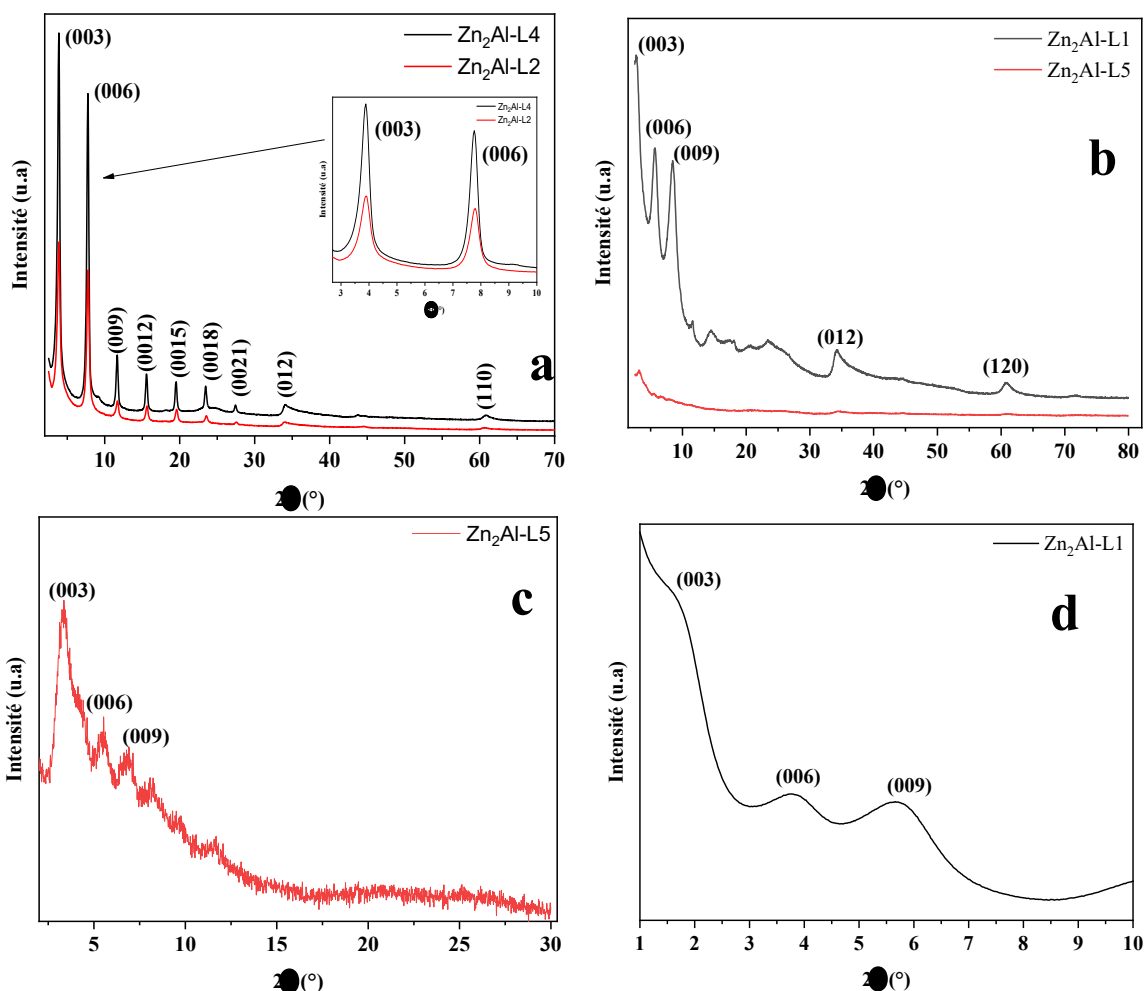


Figure 76 : Diagrammes X des phases Zn_2Al -allocazines synthétisées (a) Zn_2Al -L2 et Zn_2Al -L4 et (b) Zn_2Al -L1 et Zn_2Al -L5, (c) Données mesurées à bas angles pour Zn_2Al -L5 (fente de divergence d'ouverture $1/32^\circ$) et (d) en configuration SAXS pour Zn_2Al -L1

Tableau 22 : Calcul des surfaces électroniques projetées par les molécules et détermination du modes d'intercalation

	S1	S2	S3	S_0 (feuillet) (nm^2/e^-)	L_{anion} possible $d_{003} -$ $L_{layer} -$ $2L_{O-H-O}$	L_{anion} Modélisation	Mode d'intercalation
Zn_2Al -L1	1.17	0.35	0.40	0.25	2.32	1.13	Bicouche
Zn_2Al -L2	0.85	0.18	0.29		1.79	1.68	Monocouche
Zn_2Al -L5	0.36	0.17	0.24		2.78	1.43	Monocouche avec deux scénarii

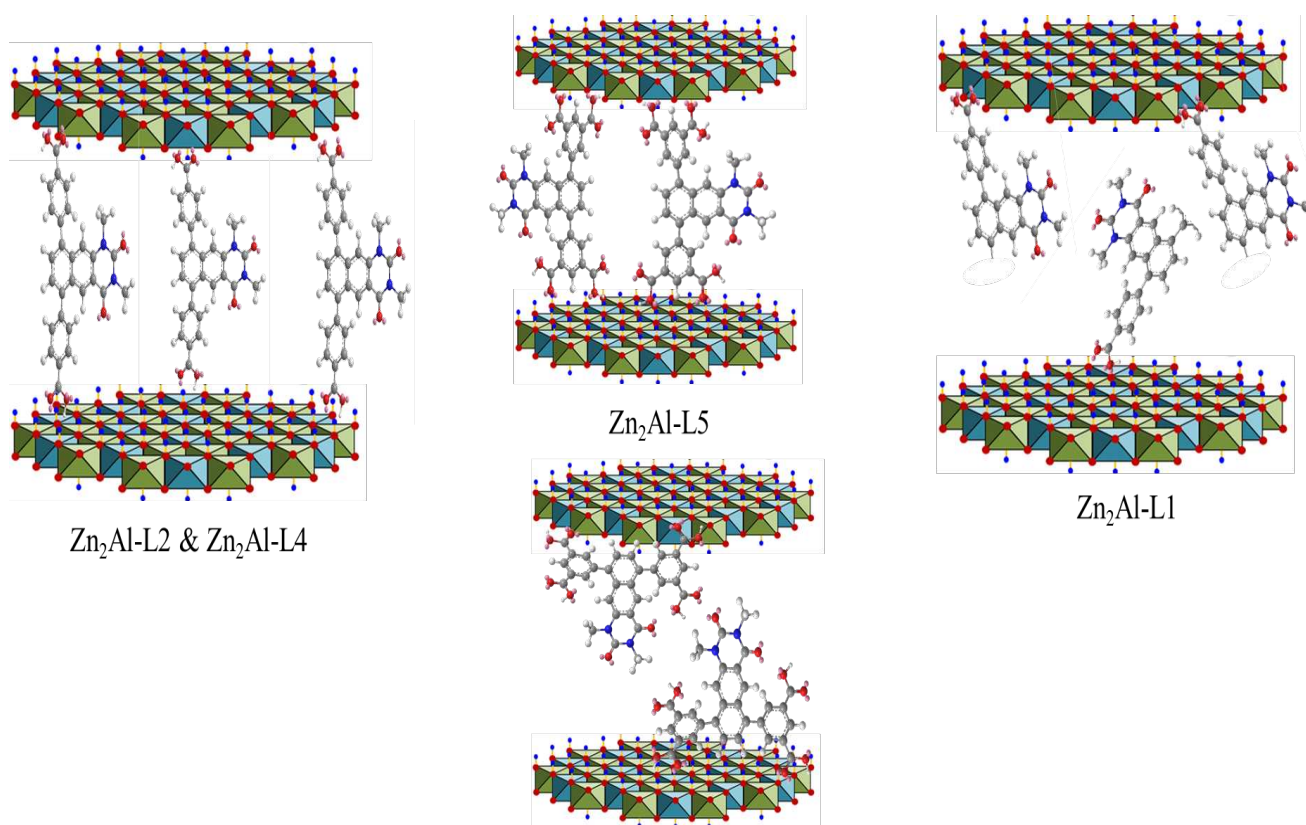


Figure 77 : Représentations schématiques des structures des phases Zn_2Al -alloxazine : arrangement interlamellaire monocouche pour les molécules L2 et L4, bicouche pour L1 et désordonné pour L5

Les compositions chimiques des phases obtenues par analyses ICP-AES, CHNS complétées avec des analyses ATG montrent que le rapport Zn/Al au niveau du feuillet HDL et que l'intercalation des molécules alloxazine est presque totale. L'écart à la composition théorique (issue des conditions de synthèse) s'explique par la co-intercalation d'anions carbonate comme le montre le suivi des pics $m/e = 44$, $m/e = 22$ en ATG-MS. Une contamination par les anions carbonate est très souvent constatée dans le cas des phases HDL par dissolution du CO_2 de l'air en milieu basique (**Figure 78**).

L'analyse infrarouge les bandes de vibrations observées notamment celles des liaisons C=O, N-H et C-H correspondent aux données de la littérature pour la famille des alloxazines [216]. Une étude approfondie des spectres infrarouge pourrait permettre de mieux comprendre l'intercalation de ces molécules. En effet, la fréquence de vibration des fonctions carboxylates dépend de la symétrie des molécules organiques. Nakamoto *et al.* ont proposé trois types de symétrie de la fonction carboxylate en fonction de $\Delta\nu$ des bandes d'élongation antisymétriques et symétriques (monodentate, bidentate et pontante) [217]. Les études sur les bandes de vibrations infrarouge sont toujours en cours en collaboration avec l'équipe de Strasbourg. Les

images de microscopie électronique à balayage montrent des plaquettes très petites d'une cinquantaine de nanomètres y compris dans le cas des phases L2 et L4 (**Figure 79**).

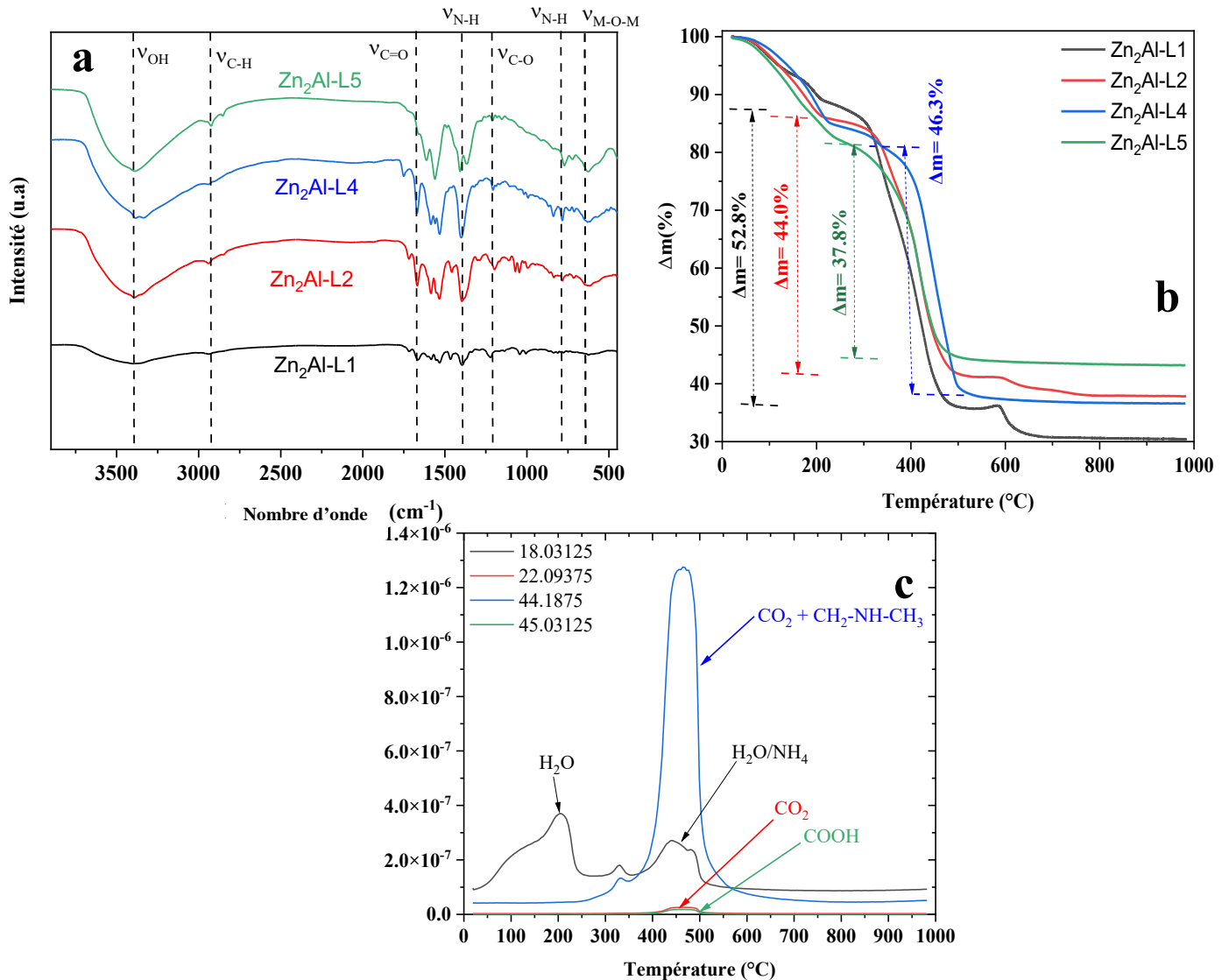


Figure 78 : (a) Spectres infrarouge et (b) Thermogrammes des phases Zn₂Al-alkoxazines ; (c) spectres de masse des gaz issus de l'analyse ATG pour le composé Zn₂Al-L4

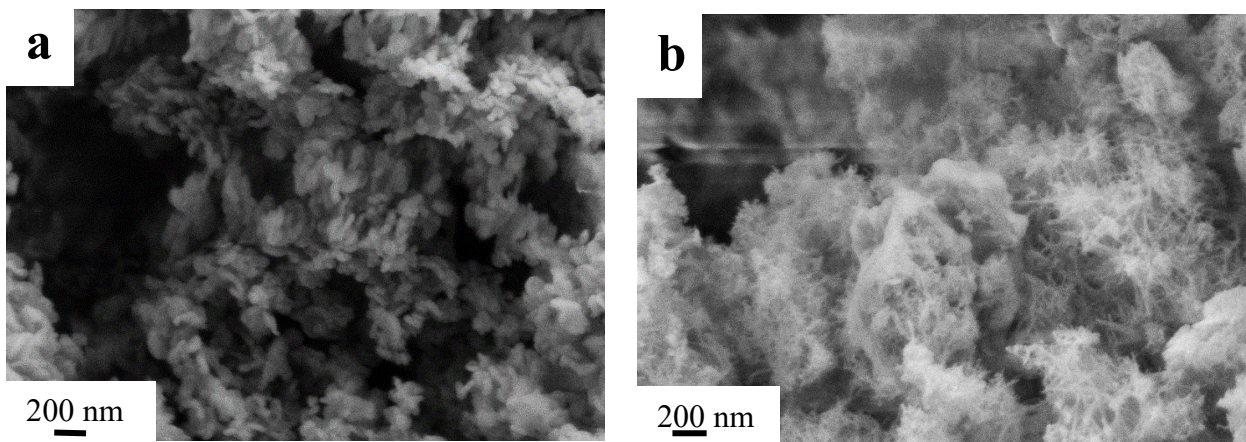


Figure 79 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) Mg₂Al-L4 et (b) Mg₂Al-L5

Tableau 23 : ICP et CHNS pour les phases synthétisées, (%) exprimés en moles

Phases synthétisées	n(Mg)/n(Al)	%C	%C ^{théorique}	%H	%H ^{théorique}	%N	%N ^{théorique}
Zn ₂ Al-L1	2,03	38,8	37,0	3,0	3,5	7,0	8,2
Zn ₂ Al-L2	2,05	32,9	31,7	2,9	3,2	4,8	5,3
Zn ₂ Al-L4	2,01	31,6	31,2	2,6	2,8	5,1	5,6
Zn ₂ Al-L5	2,07	21,2	20,9	2,5	2,6	3,4	3,5

Tableau 24 : Données ATG des phases Mg₂Al-alloxazines

Composés	Perte de masse totale	n _{H2O}	2 ^{ème} perte de masse	xL _x ATG	xL _x CHNS	x _{theo}
	Exp (%)		Exp (%)			
Zn ₂ Al-L1	69,2	2,5	52,8	0,78	0,85	1
$Zn_2Al(OH)_6(L1)_{0,85}(CO_3^{2-})_{0,075} \cdot 2,5H_2O$						
Zn ₂ Al-L2	62,1	1,7	44,0	0,39	0,45	0,5
$Zn_2Al(OH)_6(L2)_{0,45}(CO_3^{2-})_{0,025} \cdot 1,7H_2O$						
Zn ₂ Al-L4	63,7	2,8	46,3	0,43	0,45	0,5
$Zn_2Al(OH)_6(L3)_{0,45}(CO_3^{2-})_{0,025} \cdot 2,8H_2O$						
Zn ₂ Al-L5	57,3	4,7	37,8	0,24	0,24	0,25
$Zn_2Al(OH)_6(L4)_{0,24}(CO_3^{2-})_{0,005} \cdot 4,7H_2O$						

Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique indiquent des intensités très faibles dans NaCH₃COOH à 1 mV/s pour toute la série de molécules alloxazine intercalées. D'autre part les processus redox visibles ne sont pas complets : le pic de réduction est visible mais celui correspondant à l'oxydation se trouve à un potentiel supérieur au domaine de stabilité de l'électrolyte. L'allure des courbes de voltammétrie cyclique est caractéristique de systèmes redox très peu réversibles. Le meilleur résultat en termes de capacité est obtenu pour la phase Zn₂Al-L1 en charge *i.e.* en réduction (environ 17 mAh/g), mais le processus redox n'étant pas réversible et la valeur de la capacité en oxydation n'est que de 5 mAh/g. Pour toutes les autres molécules, la capacité est inférieure à 8 mAh/g. Ces premières mesures semblent indiquer un effet de l'arrangement interlamellaire sur la diffusion de l'électrolyte et donc l'accessibilité aux

molécules électroactives. Ainsi l'arrangement bicouche adoptée par la phase Zn_2Al-L1 permettrait une diffusion des anions de l'électrolyte au sein de l'espace interlamellaire qui ne semble plus difficile dans le cas des arrangements monocouches.

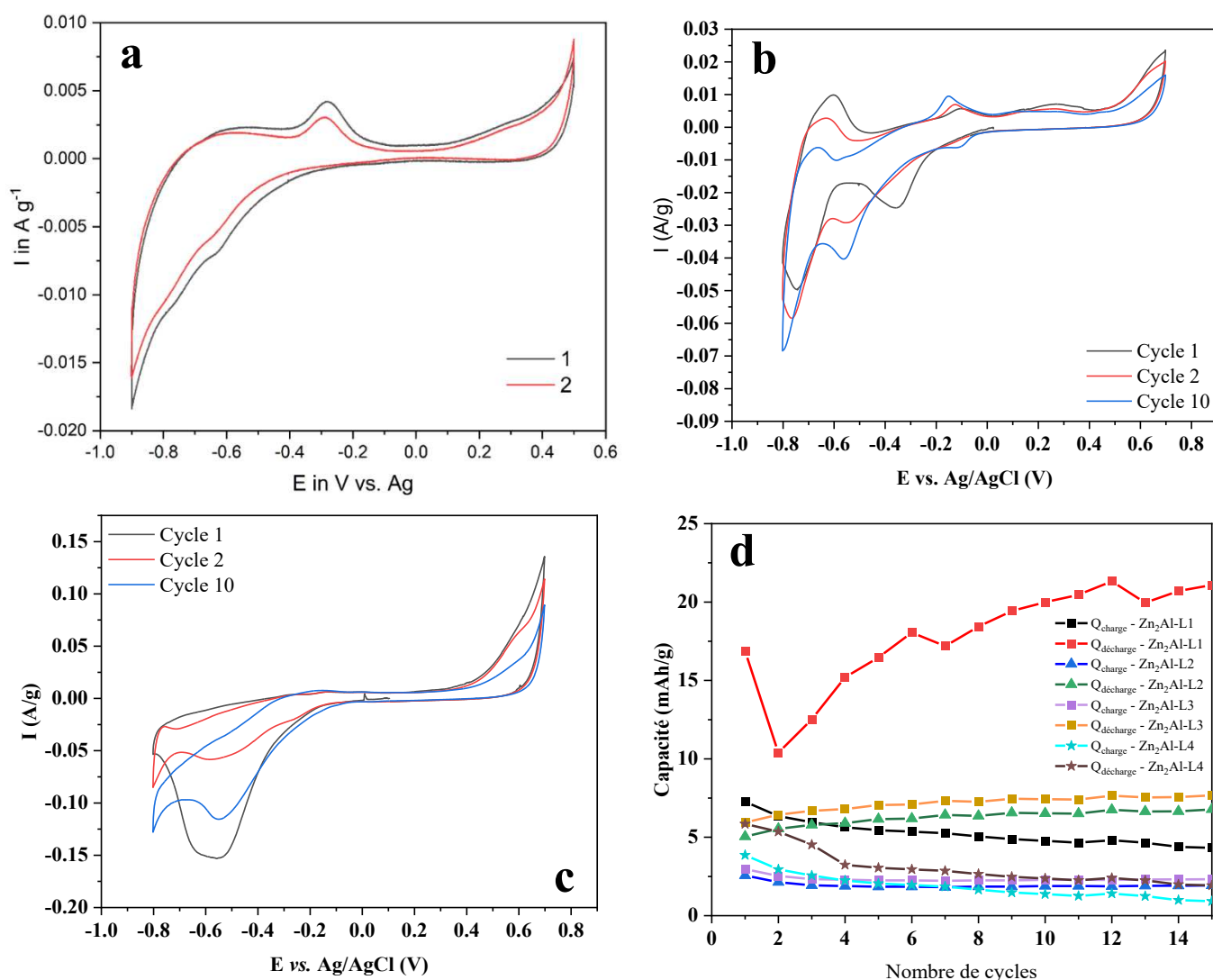


Figure 80 : Voltammogrammes des phases (a) Mg_2Al-L4 (b) Mg_2Al-L2 et (c) Mg_2Al-L1 dans $NaCH_3COOH$ (1M) à 1 mV/s et (d) évolution des capacités correspondantes

III. Intercalation de ferrocènes dans les phases HDL en vue d'une utilisation en tant qu'électrode positive

Les premières études électrochimiques de phases HDL intercalées par des ferrocènes sulfonates ont été rapportées à la fin des années 1990 par Thérias *et al.* [218]. Ces anions étaient intercalés dans des matrices du type Zn_2Cr . Les auteurs ont comparé le comportement du ferrocène en surface d'un carbone vitreux à celui du ferrocène dans une matrice $ZnCr$ déposée sur le même carbone vitreux. Leurs mesures montrent une activité électrochimique des anions

ferrocènes monosulfonates dans le perchlorate de lithium plus importante lorsque l'anion est intercalé dans la matrice HDL. Les intensités des pics d'oxydoréduction relevés sont en effet 5 fois plus élevées pour l'anion intercalé, et les résultats traduisent aussi une plus grande capacité (**Figure 81**). A contrario, l'irréversibilité de la réaction d'oxydoréduction augmente lorsque l'anion est intercalé, avec un décalage en potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction passant de 60 mV à 160 mV. Les auteurs interprètent cette diminution de réversibilité par différents facteurs tels que la faible conductivité des phases HDL Zn_2Cr et la diffusion des anions de l'électrolyte.

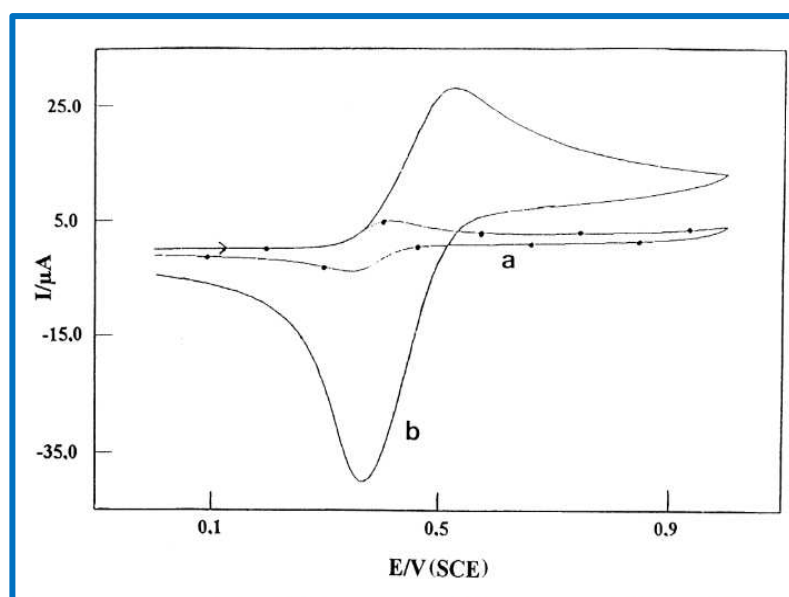


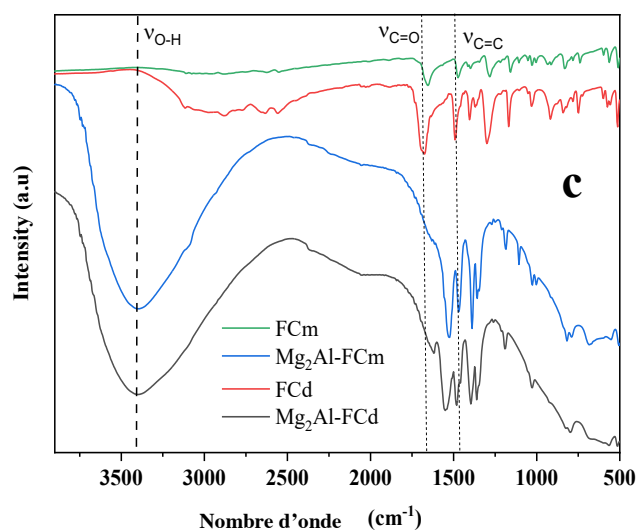
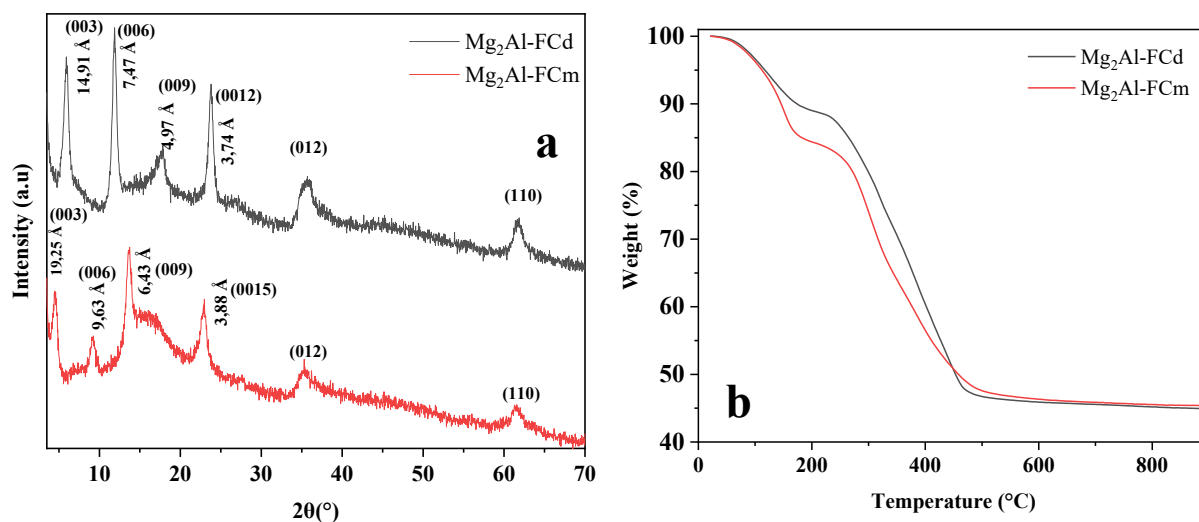
Figure 81 : Voltammogrammes de la phase (a) $5 \cdot 10^{-4}$ M ferrocène sulfonate sur carbone vitreux et (b) carbone glass/ $ZnCr$ -ferrocène sulfonate dans $LiClO_4$ à 0,1M à 50mV/s [246]

Nous avons porté notre attention sur deux molécules de cette famille, le ferrocène carboxylate (FCm) et le ferrocène dicarboxylate (FCd) possédant un et deux groupes carboxylate respectivement donc pouvant être intercalées au sein de matrices HDL. Les synthèses ont été réalisées par coprécipitation selon le même protocole que celui employé pour les phases AQS et RF. L'intercalation de ces deux molécules dans la matrice HDL Mg_2Al est confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X. En accord avec les données de la littérature [198] ; une disposition monocouche est observée pour FCd ayant deux charges négatives tandis qu'une double couche ou une disposition interpénétrée serait adoptée par les molécules FCm (**Figure 82**). Les analyses chimiques obtenues par ICP et CHNS sont en accord avec les valeurs attendues donc indiquent une intercalation complète de la phase Mg_2Al par les molécules dérivées du ferrocène et un rapport $Mg/Al=2$ pour le feuillet hydroxyde (**Tableau 25**).

Tableau 25 : Résultats des analyses chimiques CHNS, ICP et de l'analyse ATG des phases $Mg_2Al-FCm$ et $Mg_2Al-FCd$

ICP/CHNS	%C _{theo}	%C _{exp}	%H _{theo}	%H _{exp}	Mg/Al	Al/Fe
HDL-FCm	20.6	20.4	4.3	4.1	2,0	1.0
HDL-FCd	29.9	29.5	4.0	4.2	2.0	2.1

ATG	1 ^{ère} perte de masse Départ molécule d'eau		nH ₂ O	2 ^{ème} perte de masse (%)		xL _x
	Exp			Théorique	Exp	
Mg ₂ Al-FCm	11,4		3,6	65,0	62,5	0,96
$Mg_2Al(OH)_6(FCm)_{1.0} \cdot 3.6H_2O$						
Mg ₂ Al-FCd	8,5		2,4	52,5	50,2	0,48
$Mg_2Al(OH)_6(FCd)_{0.5} \cdot 2.4 H_2O$						



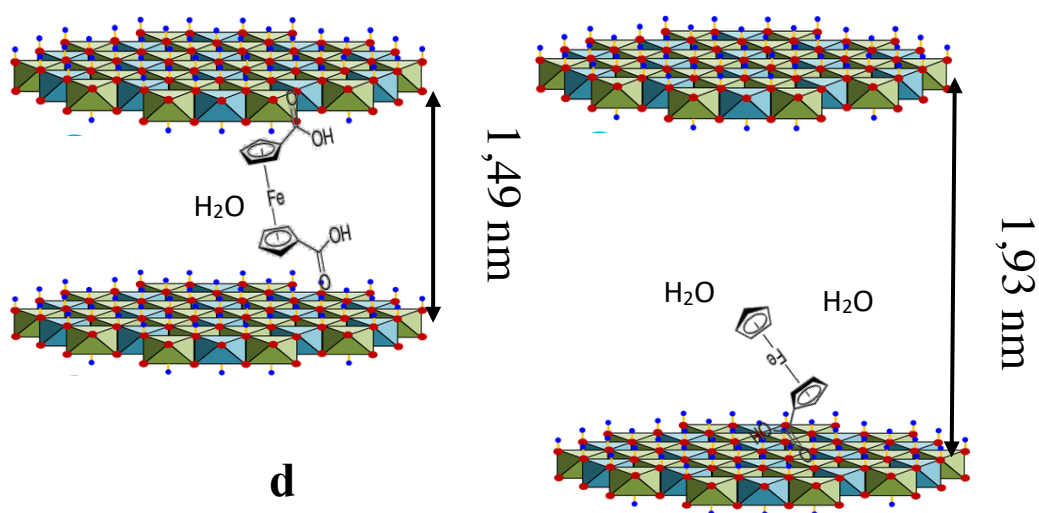


Figure 82 : (a) Diagrammes X, (b) thermogrammes, (c) spectres infrarouge et (d) représentation schématique des phases $Mg_2Al-FCm$ et $Mg_2Al-FCd$

Les images de microscopie électronique à balayage révèlent la formation d'agrégats composés de plaquettes agglomérées et plutôt mal définies de taille nanométrique (**Figure 83**).

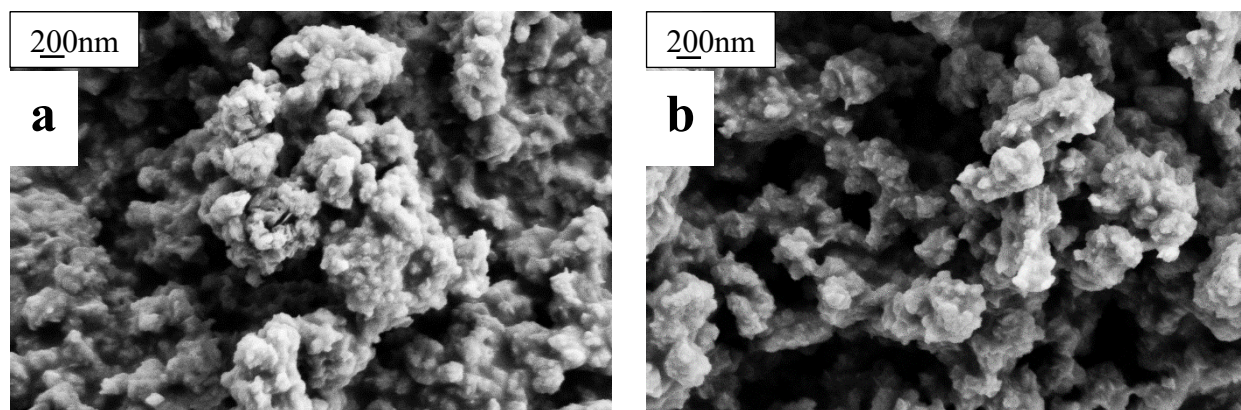


Figure 83 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) $Mg_2Al-FCm$ et (b) $Mg_2Al-FCd$

Les capacités théoriques des composés $Mg_2Al-FCm$ et $Mg_2Al-FCd$ sont de 58,6 et 26,7 mAh/g, respectivement, en supposant un 1 et 0,5 molécules par feuillet HDL en considérant les formules chimiques expérimentales établies précédemment. Différents électrolytes ont été testés pour les deux matériaux hybrides : l'acétate de sodium, le perchlorate de sodium et de lithium, le sulfate de sodium et de lithium (**Figure 84a**). Les échantillons $Mg_2Al-FCd$ fournissent une faible capacité lors du cyclage à 10 mV/s (**Tableau 26a**) et ceci quelle que soit la nature du sel. Aucune réaction d'oxydoréduction n'est observée en présence d'acétate de sodium ainsi que pour les deux électrolytes à base de sulfate tandis qu'une faible densité de courant est mesurée avec les deux électrolytes à base de perchlorate. L'absence de réaction peut être attribuée à l'impossibilité d'accéder aux centres redox du ferrocène au sein de l'espace interlamellaire de la phase HDL. Les molécules FCd, liées par leurs deux fonctions carboxylate

et organisées en monocouche limitent l'accès de l'anion de l'électrolyte dans l'espace interlamellaire. En effet, en réduisant la vitesse de cyclage à 1 mV/s (**Tableau 26b**), la capacité augmente jusqu'à 53% de la capacité théorique pour le sulfate de sodium, ce qui souligne la limitation cinétique de la réaction redox. Au contraire, la phase $Mg_2Al-FCm$ présente une bonne capacité dès le premier cycle à 10 mV/s avec 33%, 69% et jusqu'à 98% de capacité théorique en présence d'acétate de sodium, de sulfate de lithium et de perchlorate de lithium, respectivement (**Figure 84b**). Ces résultats confirment une meilleure diffusion de l'anion de l'électrolyte au sein de la phase $Mg_2Al-FCm$. En diminuant la vitesse de cyclage jusqu'à 1 mV/s (**Tableau 26**) la capacité théorique est atteinte dès le premier cycle pour tous les électrolytes, mais elle décroît rapidement au fur et à mesure du cyclage.

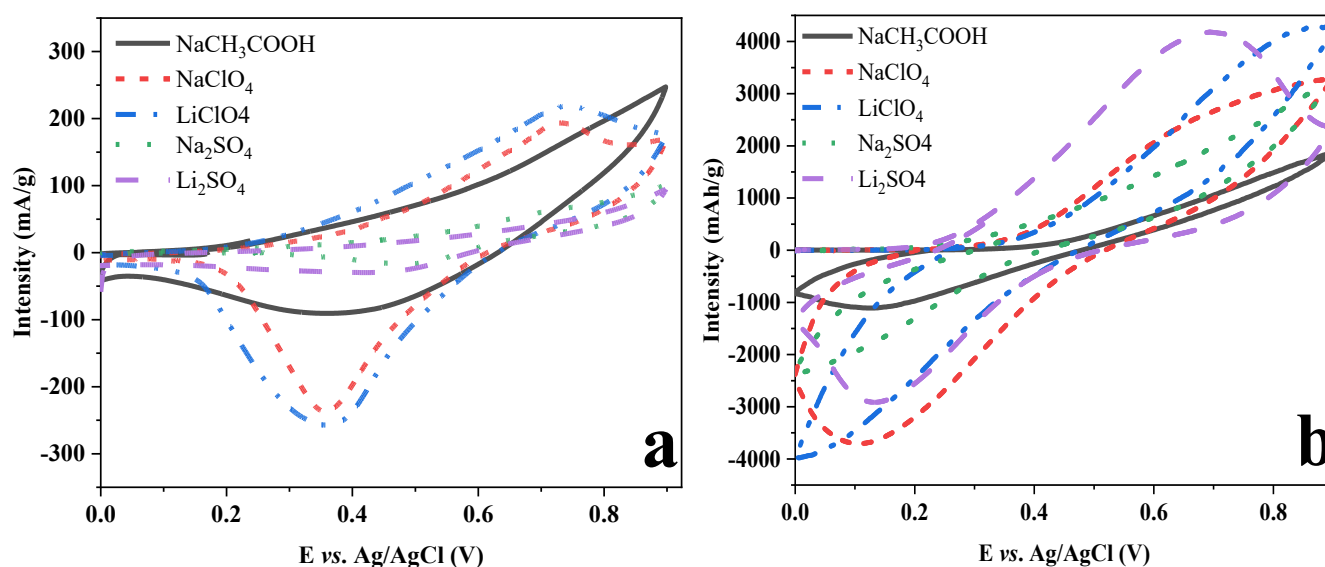


Figure 84 : Voltammogrammes au premier cycle pour les phases (a) $Mg_2Al-FCd$ et (b) $Mg_2Al-FCm$ à 10 V/s dans différents électrolytes

Tableau 26 : Paramètres électrochimiques déduits des tests en voltammétrie cyclique pour les phases (a) $Mg_2Al-FCd$ et $Mg_2Al-FCm$ à $10mV/s$, (b) $Mg_2Al-FCd$ à $1 mV/s$ et (c) $Mg_2Al-FCm$ à $1mV/s$ dans différents électrolytes (1M)

(a)	Electrolyte	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	Q_{c1st} Cycle	Q_{d1st} Cycle	Efficacité (%)	Q_{c100th} Cycle	Q_{d100th} Cycle	Efficacité (%)
$Mg_2Al-FCd$	NaCH ₃ COOH	0.58	0.33	2.7	0.9	33	0.8	0.6	75
	NaClO ₄	0.67	0.36	2.3	1.3	57	1.1	1.0	91
	LiClO ₄	0.61	0.36	2.9	1.9	66	1.0	1.0	100
	Na ₂ SO ₄	0.63	0.48	1.1	0.1	9	0.1	0.1	100
	Li ₂ SO ₄	0.67	0.36	1.0	0.4	40	0.6	0.5	83
$Mg_2Al-FCm$	NaCH ₃ COOH	0.57	0.25	19.1	14.7	60	3.2	2.3	71
	NaClO ₄	0.72	0.11	44.1	26.3	60	11.2	10.6	94
	LiClO ₄	0.81	0.12	57.2	37.3	65	6.5	5.9	91
	Na ₂ SO ₄	0.74	0.10	41.0	11.0	27	1.1	0.1	9
	Li ₂ SO ₄	0.70	0.13	40.5	22.1	41	0.7	0.4	57

(b) Electrolyte	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	Q_{c1st} cycle	Q_{d1st} cycle	Efficiency (%)	Q_{c5th} cycle	Q_{d5th} cycle	Efficiency (%)
NaCH ₃ COOH	0.50	0.38	5.3	2.3	43	1.1	0.8	73
NaClO ₄	0.55	0.42	9.0	2.9	32	4.0	3.4	86
LiClO ₄	0.61	0.40	6.4	2.7	40	6.5	4.9	75
Na ₂ SO ₄	0.65	0.51	14.3	2.5	18	4.8	2.1	46
Li ₂ SO ₄	0.59	0.51	9.5	1.1	12	0.8	0.2	30

(c) Electrolyte	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	Q_{c1st} cycle	Q_{d1st} cycle	Efficiency (%)	Q_{c5th} cycle	Q_{d5th} cycle	Efficiency (%)
NaCH ₃ COOH	0.38	0.29	59.9	38.8	65	6.2	0.9	15
NaClO ₄	0.52	0.32	60.1	28.4	47	19.0	11.2	59
LiClO ₄	0.62	0.22	60.6	24.0	40	25.5	18.7	72
Na ₂ SO ₄	0.53	0.27	59.3	2.8	4.7	5.6	0.6	10
Li ₂ SO ₄	0.48	0.28	57.6	0.5	0.8	4.0	0.4	10

La stabilité de la phase $Mg_2Al-FCm$ est limitée à quelques cycles ; après le 5^{ème} cycle, les anions FCm ont quitté l'espace interlamellaire et ont été remplacés par l'anion du sel d'électrolyte. Ce remplacement est confirmé par l'analyse de la diffraction des rayons X du composé avec une diminution de la distance interlamellaire (**Figure 85**). Les images de microscopie électronique à balayage de la phase $Mg_2Al-FCm$ (**Figure 87**) montrent une conservation de la structure de l'électrode (structure de la phase HDL, du carbone et du liant conservé). La cartographie EDX des pâtes (**Figure 86**), permet de suivre le départ des molécules de FCm. En effet, l'élément fer sur l'électrode de départ est situé aux mêmes endroits que ceux du magnésium et de l'Aluminium. Au cours du cycle et, en particulier, après le 50^{ème} cycle, la localisation de l'élément fer n'est plus superposée à celle des éléments Mg et Al.

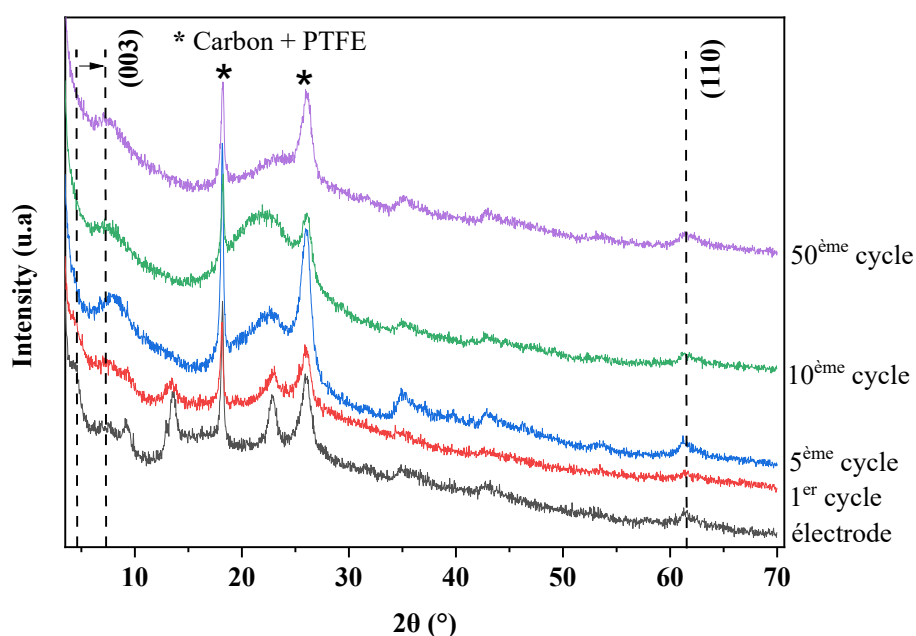


Figure 85 : Diffractogrammes post-mortem des électrodes à base de $Mg_2Al-FCm$ après cyclage dans $NaCH_3COOH$ (1M) à 10 mV/s

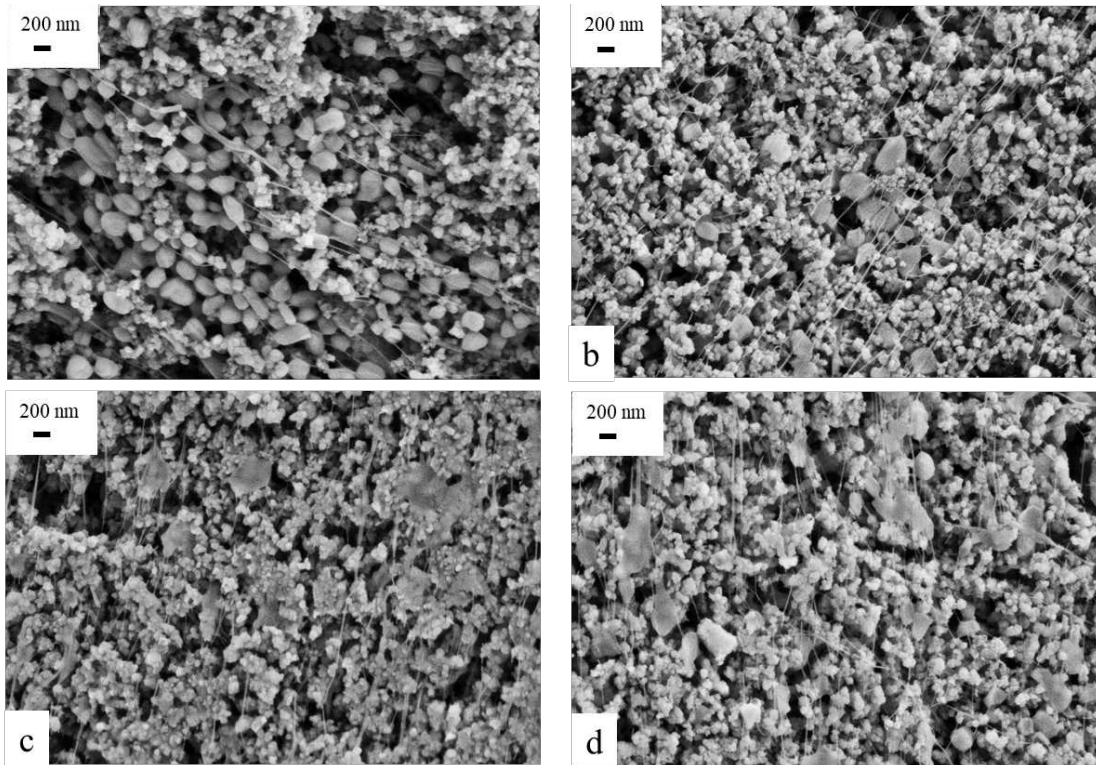


Figure 87 : Images de microscopie électronique à balayage des électrodes $Mg_2Al-FCm$ avant cyclage, (b) après 1 cycle (c) après 5 cycles et (d) après 50 cycles

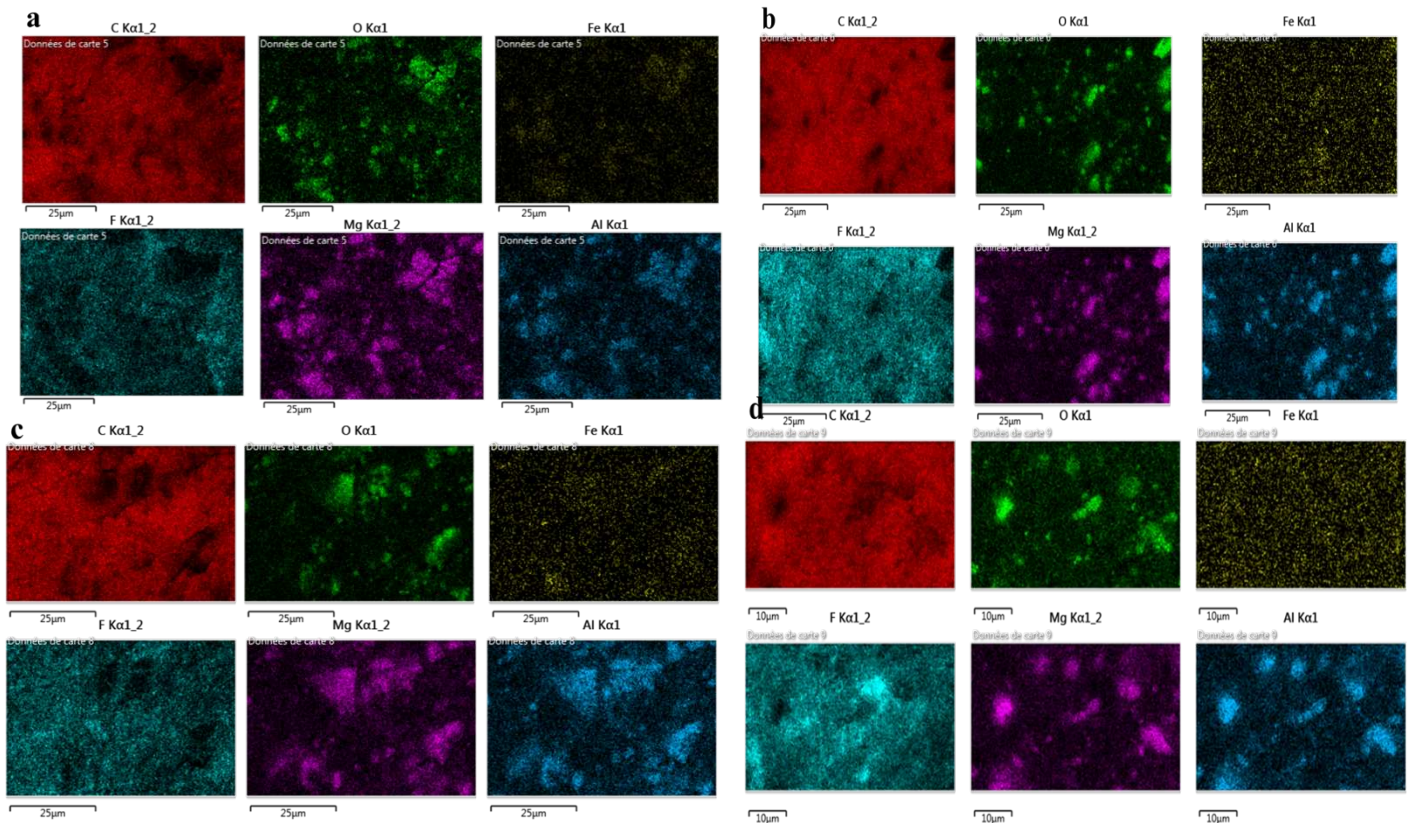


Figure 86 : Cartographies EDX des électrodes à base de $Mg_2Al-FCm$ (a) avant cyclage, (b) après 1 cycle (c) après 5 cycles et (d) après 50 cycles

IV. Utilisation du liquide ionique : Pyr₁₃TFSI comme électrolyte

L'utilisation de liquide ionique vient compléter les expériences réalisées en solution aqueuse. Bien que ne rentrant pas dans le cahier des charges EDF, cette étude pourrait s'avérer très intéressante pour limiter les processus de relargage des molécules électroactives testées précédemment. Cette étude menée en collaboration avec Patrick Gerlach de l'IMN a été réalisée pour les phases HDL intercalées par les molécules FCm, FCd, l'AQS et les alloxazines. L'utilisation de tels électrolytes dans le domaine des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie est rapportée dans la littérature présentée dans le *Chapitre I*. Les articles combinant liquide ionique et phases HDL ne ciblent pas une utilisation pour le stockage de l'énergie mais plutôt en tant que capteur chimique ou biochimique. Ainsi, Hou *et al.* décrivent une électrode de carbone modifiée par un liquide ionique puis fonctionnalisée par une phase HDL pour la détection de bisphénol A [219], de dopamine [220] ou pour de dérivés de l'hémoglobine [220]. A notre connaissance aucune étude ne traite des phases HDL directement testées en liquide ionique. L'emploi du Pyr₁₃TFSI (**Figure 88a**) a été réalisé en prenant soin d'être au-dessus du point de fusion (12°C) de cette espèce. Les tests électrochimiques ont été réalisés en cellule Swadgelok en prenant comme contre électrode une électrode de carbone surdimensionnée et une référence en fil d'Ag. L'électrode de travail à base d'HDL+C+PTFE pressée sur une grille inox, l'électrolyte étant directement imbibé sur le séparateur en papier Whatmann (**Figure 88b**).

Les résultats obtenus en cyclage galvanostatique à 1C indiquent une conservation de la capacité spécifique au cours du cyclage à une valeur comprise d'environ 26-28 mAh/g pour la phase Mg₂Al-FCd ainsi qu'une efficacité coulombienne de 100 %. Une valeur de capacité de 30 mAh/g est relevée pour une vitesse de charge de 0,1 C. En faisant varier la vitesse de cyclage de 0,1 C à 10 C, l'efficacité coulombienne reste stable jusqu'à 5 C puis diminue à des vitesses plus élevées (10 C) (**Figure 88c**). Pour mieux comprendre les phénomènes électrochimiques mis en jeu ainsi que la rétention de capacité observée, des études sont toujours en cours à l'IMN. Les effets de conductivité ionique et de viscosité restent aussi à étudier.

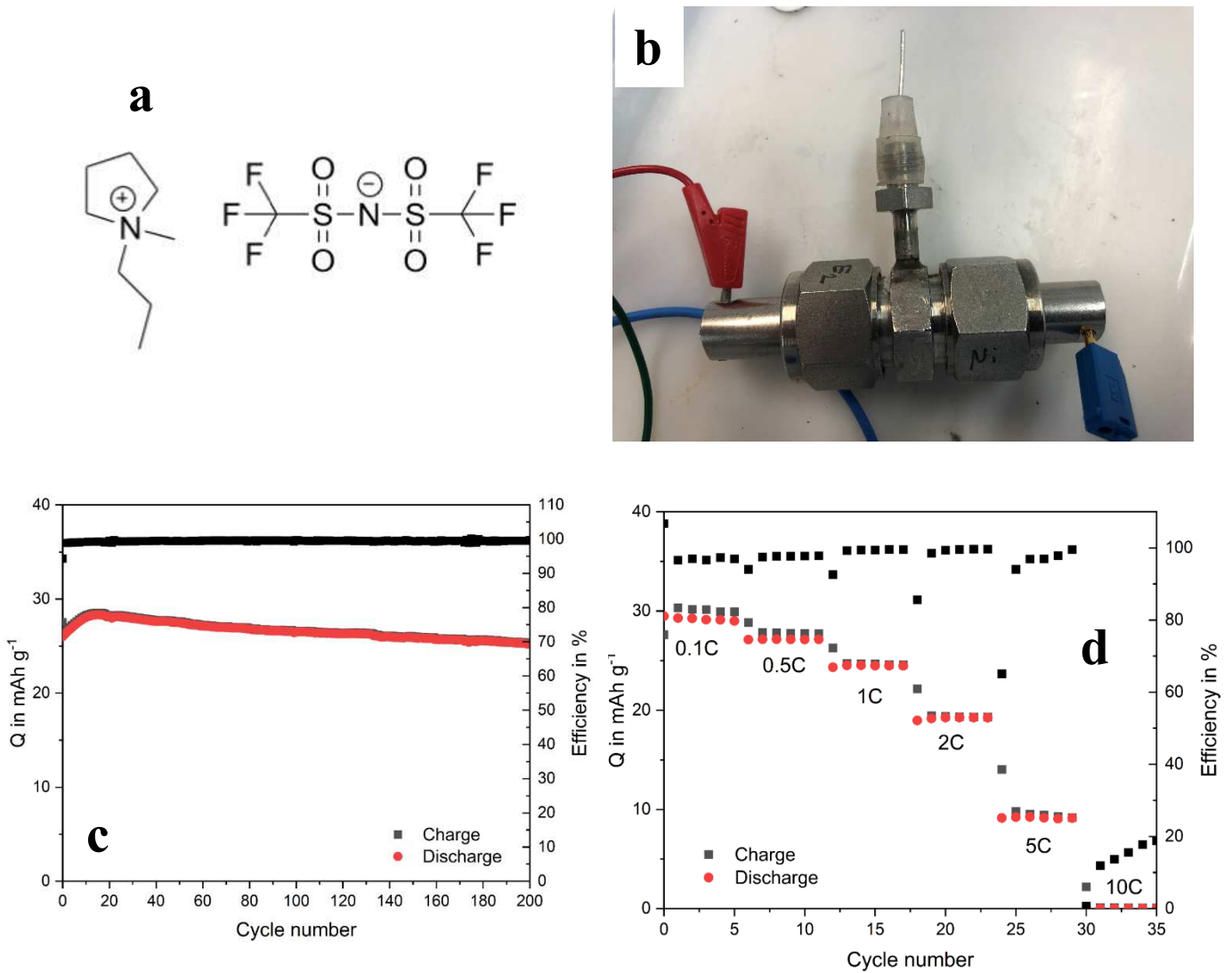


Figure 88 : (a) Formule chimique du liquide ionique Pyr₁₃TFSI, (b) Montage de la cellule Swagelok (c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle pour Mg₂Al-FCd dans Pyr₁₂TFSI à 1C, (d) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de cyclage et du nombre de cycle.

Pour la phase Mg₂Al-AQS, l'utilisation du liquide ionique Pyr₁₃TFSI a permis d'améliorer le comportement électrochimique comparé aux tests menés dans l'électrolyte acétate avec une capacité stabilisée à 30 mAh/g à 1C. Les voltammétries cyclique obtenues à 1 mV/s indiquent une augmentation de l'intensité du courant au cours des vingt premiers cycles du fait d'une mouillabilité progressive du matériau engendrant ainsi une imprégnation lente de l'électrolyte dans l'électrode.

Pour les alloxazines, les capacités ne sont en revanche pas améliorées par l'utilisation de cet électrolyte.

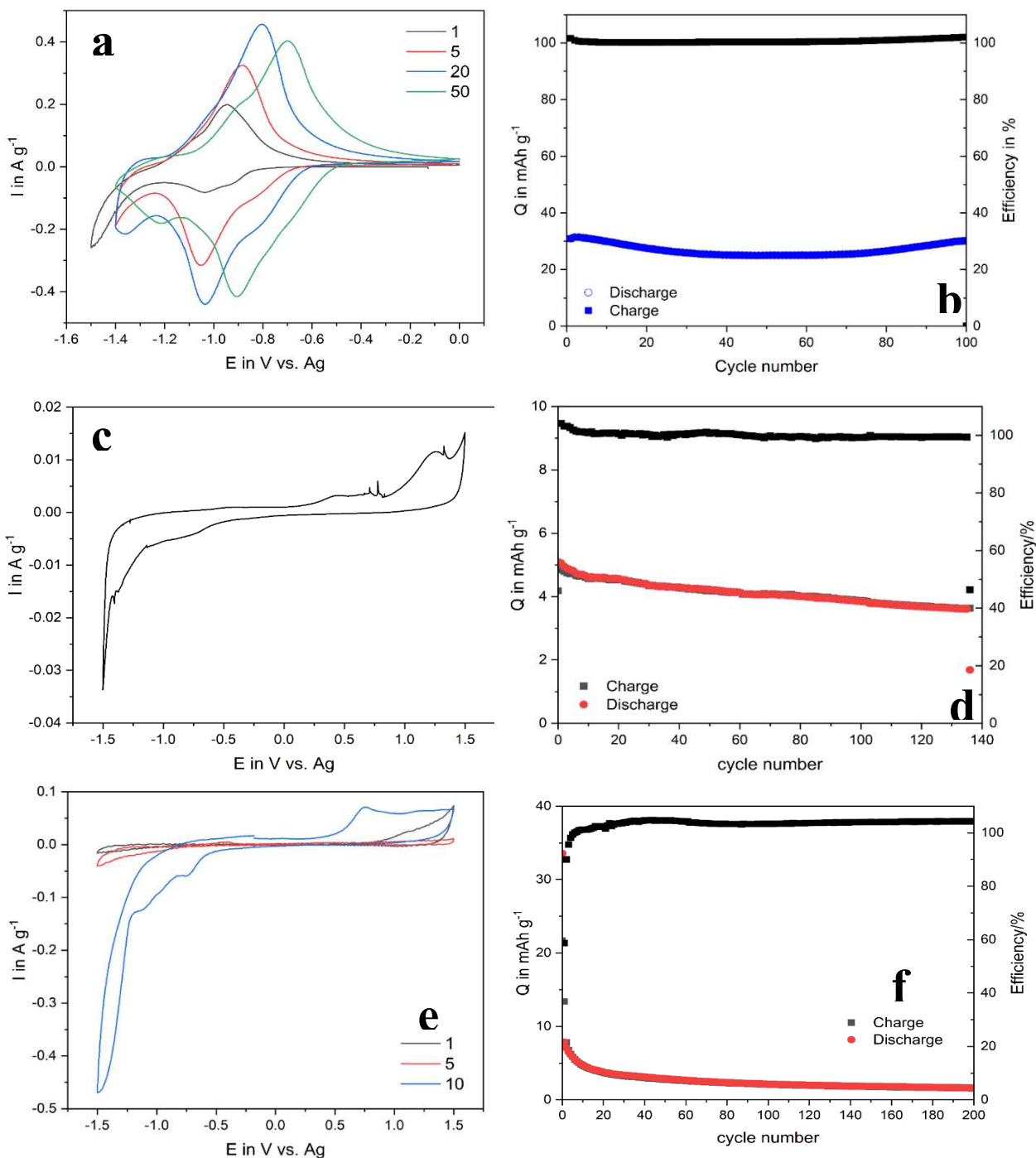


Figure 89 : Voltamogrammes de (a) $Mg_2Al-AQS$, (c) Mg_2Al-L4 et (e) Mg_2Al-L5 dans $Pyr_{13}TFSI$ à $1\ mV/s$ et (b), (d), (f) capacités correspondantes obtenues par cyclage galvanostatique

V. Mise au point d'un système complet

Une cellule complète $Mg_2Al-FCm//Mg_2Al-RF$ en configuration trois électrodes a été assemblée en utilisant la phase HDL-RF en tant qu'électrode négative et la phase HDL-FCm en tant qu'électrode positive. Les capacités des deux électrodes ont été équilibrées, c'est-à-dire la capacité en mAh à l'électrode négative équivalente à celle de l'électrode positive et, par

conséquent, une optimisation des quantités de matériaux actifs d'électrode. Pour examiner les performances électrochimiques, les réactions d'oxydoréduction sont enregistrées avec différents sels d'électrolyte par voltammétrie cyclique à 10 mV/s (équivalent à un taux de charge ou de décharge de 16-18C). La **Figure 91a** compare le premier cycle des deux matériaux pris séparément et celui de leur assemblage théorique au sein du même dispositif indiquant clairement la possibilité de combiner les deux matériaux dans une batterie aqueuse.

En utilisant différents sels d'électrolyte, le potentiel de l'électrode de travail Mg₂Al-FCm est imposé lors du test électrochimique en voltammétrie cyclique, en portant une attention particulière aux éventuelles inversions de polarité (**Figure 90a**). En effet, une première oxydation à l'électrode positive est imposée entre le potentiel de circuit ouvert jusqu'à 1,0 V vs. Ag/AgCl et, simultanément, le potentiel à la contre-électrode négative diminue jusqu'à -1,5 V vs. Ag/AgCl, ce qui engendre une tension de cellule complète $\Delta E = 1,0 - (-1,5) = 2,5$ V en charge. Cependant, lors de la réduction de l'électrode positive (la décharge), une inversion de polarité de la cellule se produit lorsque le potentiel de l'électrode de travail est inférieur à 0,2 V vs. Ag/AgCl, puisque le potentiel de l'électrode négative augmente fortement au-dessus de -0,5 V vs. Ag/AgCl (courbe rouge passant au-dessus de la courbe noire). Pour éviter une telle détérioration, il est, nécessaire de limiter la décharge de l'électrode de travail à un potentiel supérieur à 0,2 V vs. Ag/AgCl. Par conséquent la plage de potentiel de l'électrode de travail (Mg₂Al-FCm) est fixée entre 1,0 V et 0,2 V vs. Ag/AgCl (**Figure 90b**).

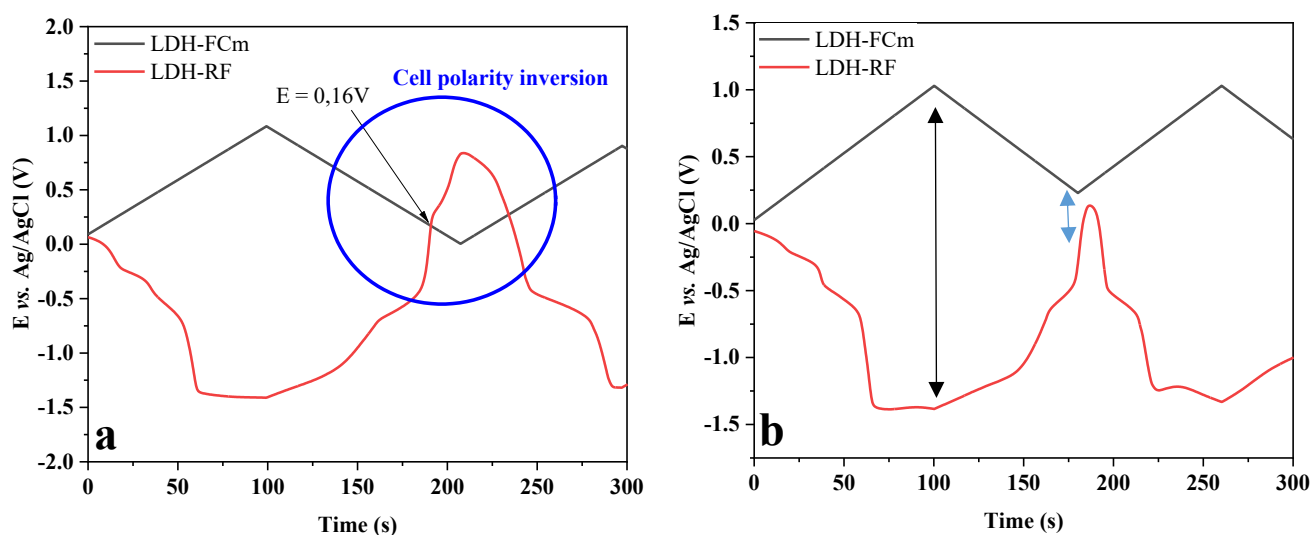
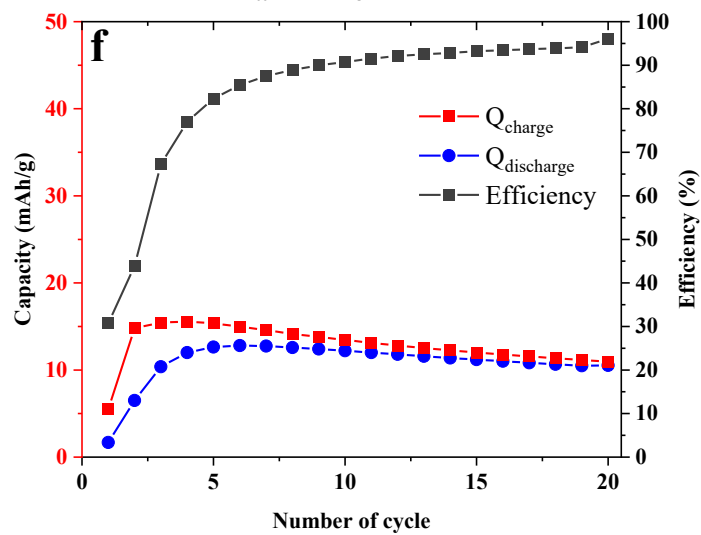
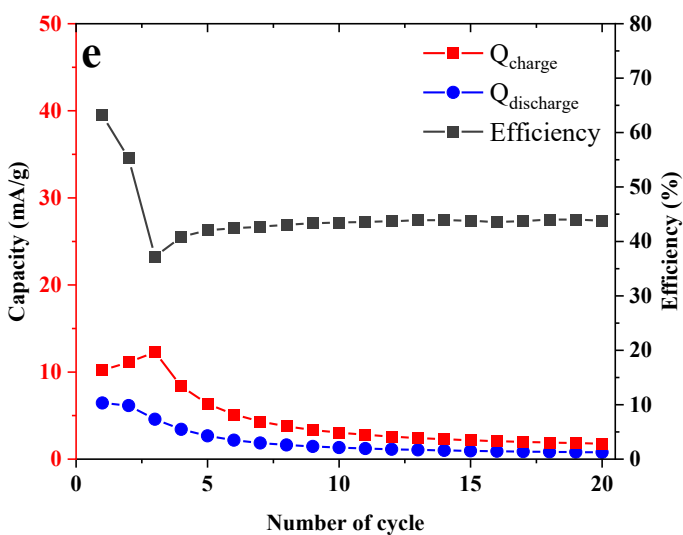
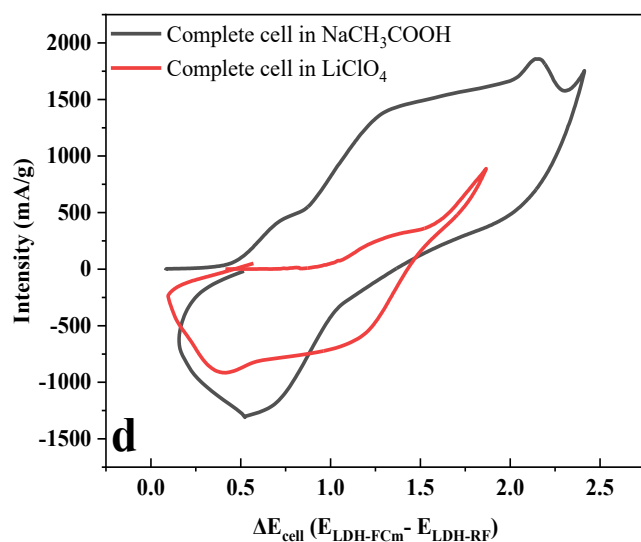
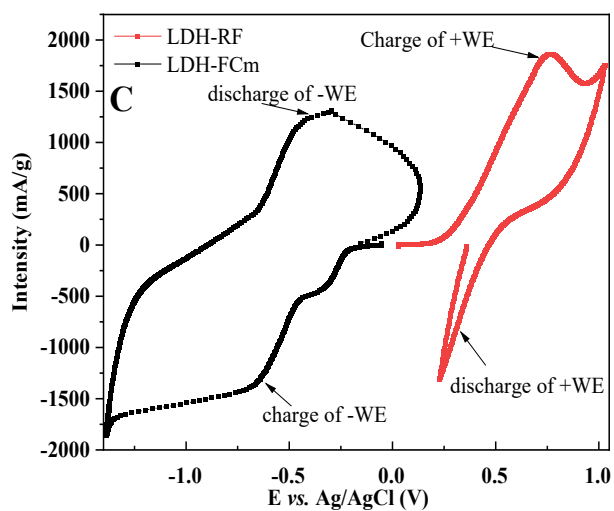
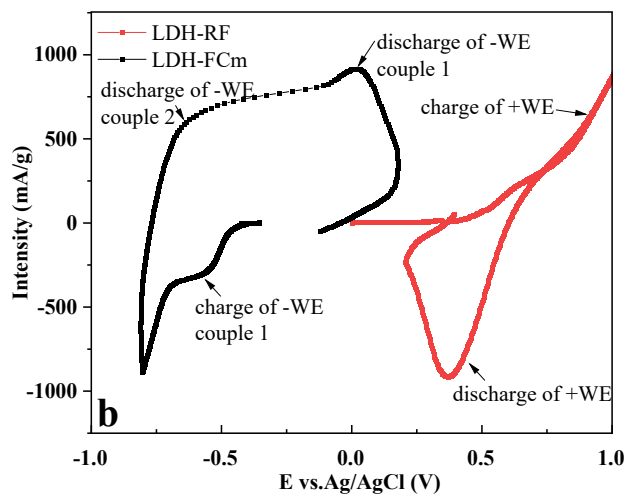
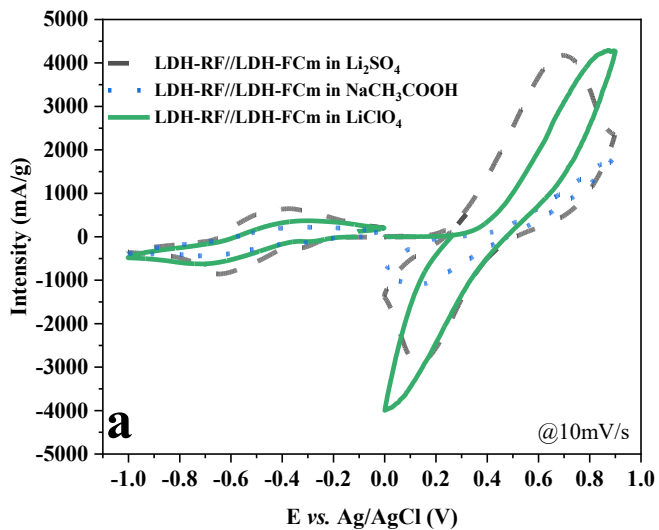


Figure 90 : Evolution du potentiel des deux électrodes en fonction du temps sur (a) [0 ; 1] V et (b) [0,2 ; 1] V dans NaCH₃COOH

Pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes distincts impliqués dans chaque matériau d'électrode, il est intéressant de suivre l'évolution de leur potentiel pendant le cyclage du dispositif complet (**Figure 91b, c**). Dans ce montage, une tension de cellule de 2,2

V et 1,9 V est mesurée pendant la charge pour l'acétate de sodium et le perchlorate de lithium, respectivement (**Figure 91d**). La tension complète à l'arrêt en fin de décharge est de 0,2V dans l'acétate de sodium (flèche bleue sur la **Figure 90b**). La capacité de décharge obtenue lors de la première décharge est d'environ 7 mAh/g_{HDL-MO} pour l'acétate de sodium (**Figure 91e**) et de moins de 2 mAh/g pour le perchlorate de lithium (**Figure 91f**). De plus, différentes vitesses de balayage ont été testées pour ce système. Une charge de 20-25 mAh/g a été obtenue (**Figure 91g**) à 2 mV/s pour les deux électrolytes aqueux, mais elle décroît rapidement lors du cyclage. La capacité de décharge relevée est inférieure à 10 mAh/g pour les deux électrolytes.

En conclusion, une cellule complète uniquement à base d'HDL (HDL-Fcm//HDL-RF), jamais proposée jusqu'à présent a pu être réalisée. Un tel système a permis d'obtenir une capacité de 7 mAh/g au premier cycle dans NaCH₃COOH 1M à 10 mV/s mais cette capacité décroît au cours du cyclage.



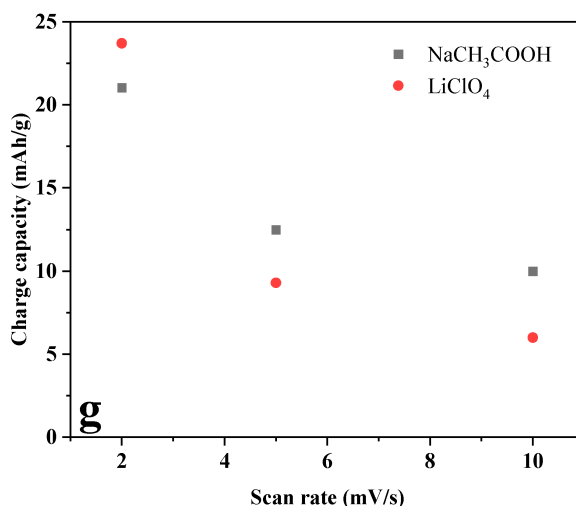


Figure 91 : Voltamogrammes de (a) HDL-RF et HDL-FCm dans l'acétate de sodium 1 M, du sulfate de lithium et du perchlorate de lithium à 10 mV/s ; (b) cellule complète de HDL-FCm/HDL-RF dans le perchlorate de lithium 1 M à 10 mV/s, (c) cellule complète de HDL-FCm/HDL-RF dans l'acétate de sodium 1 M à 10 mV/s, (d) comparaison d' E_{cell} en fonction du sel d'électrolyte, (e) capacité en fonction du nombre de cycles pour HDL-FCm/HDL-RF dans l'acétate de sodium 1 M à 10 mV/s, (f) capacité en fonction du nombre de cycles pour HDL-FCm/HDL-RF dans le perchlorate de lithium 1 M à 10 mV/s (g) capacité de charge au 1er cycle en fonction du taux de balayage pour la cellule complète HDL-FCm/HDL-RF, le sel d'électrolyte est indiqué.

VI. Conclusions

L'intercalation de molécules électroactives a été réalisée au sein de la matrice HDL de type Mg_2Al électrochimiquement inactive. La possibilité d'intercalation d'un large panel de molécules électroactives anioniques telles que les anthraquinones, les alloxazines et les ferrocènes démontre l'intérêt des phases HDL pour ce type d'application. Les tests électrochimiques ont montré de très bons résultats au premier cycle en électrolyte aqueux notamment pour les phases Mg_2Al -AQS (environ 100 mAh/g à 10 mV/s), Mg_2Al -FCm (environ 60 mAh/g à 1 mV/s) atteignant les capacités théoriques attendues. Cependant pour toutes ces phases, une perte rapide de la capacité est observée. Les processus redox au niveau des MO provoquent leur expulsion lors de la réduction, démontrée dans le cas de l'AQS à l'aide de mesures UV/Visible, et leur remplacement par l'anion de l'électrolyte lors de l'oxydation. L'expulsion s'explique par une augmentation de la charge négative de l'anion en réduction, qui ne peut être compensée par le feuillet Mg_2Al dont la charge positive reste constante et qui n'est pas compensée par un cation provenant de l'électrolyte. Différents tests ont été menés dans le cas de l'AQS en faisant varier la densité de charge du feuillet (Mg_3Al) ou par co-intercalation AQS/octane-sulfonate mais qui n'ont pas permis d'éviter l'expulsion. Le mode d'intercalation, monocouche et bicouche joue un rôle prépondérant dans les capacités obtenues comme démontré dans le cas des ferrocènes carboxylates. L'effet pilier créé par la position des deux groupements carboxylates empêche la diffusion des anions de l'électrolyte au sein du feuillet

engendrant des capacités plus faibles. A contrario l'arrangement bicouche entraîne une distance interlamellaire supérieure qui permet une meilleure diffusion de l'anion de l'électrolyte mais aussi un départ plus rapide des molécules de l'espace interfeuille. En outre, les meilleurs résultats en cyclage ont été obtenus pour les phases contenant la Riboflavin-5'-phosphate (15 mAh/g au 100^{ème} cycle) preuve des interactions plus fortes de la molécule grâce au groupement d'accroche phosphate par rapport aux groupements sulfonate et carboxylate mais aussi d'une meilleure stabilité des molécules de type alloxazine par rapport aux anthraquinones et ferrocènes. Cependant, la perte de capacité, liée aux mêmes phénomènes que cités précédemment, est observée. Cette étude nous a poussé à tester de nouvelles molécules de type alloxazines, proposées par l'équipe OMECA de Strasbourg, dans des phases Zn₂Al. L'intercalation de ces molécules a été menée avec succès mais les mesures électrochimiques n'ont pas permis d'obtenir des réactions redox réversibles dans le domaine de stabilité de l'électrolyte.

De plus, l'intercalation de molécules électroactives au sein de phases HDL contenant des cations cuivre a aussi été réalisée, des capacités plus élevées au premier cycle (environ 160 mAh/g à 2 mV/s) ont été mesurées mais de par la faible stabilité du feuillet engendrée par les réactions redox du cuivre (prouvées dans le *Chapitre II*), le processus de relargage des molécules est exalté au cours du cyclage. La combinaison des propriétés électrochimiques feuillet-molécules interfeuille semble complexe à mettre en œuvre pour maintenir l'électroneutralité de l'hybride.

Par la suite, afin d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes, l'utilisation d'un liquide ionique, le Pyr₁₃TFSI, a été testé. Une rétention de capacité supérieure à 90% a été relevée pour la phase ferrocène-dicarboxylate ainsi que pour l'AQS avec des valeurs de capacités aux alentours de 30 mAh/g pour ces deux phases à 1C. Cependant, l'étude portant sur les liquides ioniques doit être prolongée pour mieux comprendre les phénomènes engendrés et si un départ des molécules intercalées est observé. Les propriétés de conduction et de viscosité doivent aussi être étudiées.

Disposant de phases Mg₂Al HDL intercalées par des molécules électroactives se comportant comme une électrode positive (FCm) et négative (RF), nous avons pu élaborer une cellule complète uniquement à base d'HDL et jamais proposée jusqu'à présent. Un tel système a permis d'obtenir une capacité de charge 7 mAh/g au premier cycle dans NaCH₃COOH 1M à 10 mV/s.

Pour la suite il serait intéressant d'analyser un autre type de matériau, proche des phases HDL : les phases LSH (Layered Simple Hydroxides) dont les interactions feuillets-anions sont

de type iono-covalentes et qui peuvent présenter une proportion supérieure en cations électrochimiquement actifs au sein de leur feuillet.

Chapitre IV : Electrodes à
base d'Hydroxydes simples
lamellaires : cas de
l'Hydroxynitrate de cuivre

I. Hydroxydes Simples Lamellaires (LSH)

I.1. Structure des phases LSH

Les Hydroxydes Simples Lamellaires (LSH : Layered Simple Hydroxides ou LHS : Layered Hydroxide Salts en anglais) sont généralement synthétisés à partir d'un seul type de cation divalent et se différencient principalement des phases hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par le type de liaisons entre les molécules présentes dans l'espace interfeuille et le feuillet [221]. En effet, les LSH sont composés de feuillets d'hydroxydes métalliques du type brucite où certains des groupements hydroxyyles sont substitués par un atome d'oxygène appartenant à l'anion intercalé ou à une molécule d'eau. La liaison ionocovalente ainsi créée conduit à la formule générale suivante : $M(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ où M correspond au métal divalent, A^{n-} l'anion de charge n et x le taux de substitution des groupements hydroxyyles du feuillet généralement compris entre 0,5 et 1,33 [221]. La valeur de x dépend donc de l'anion et du cation métallique. Les anions intercalés sont généralement monovalents ou divalents tels que les anions carbonate (CO_3^{2-}), sulfonate (SO_4^{2-}), acétate (CH_3COO^-) et nitrate (NO_3^-) [222] (**Tableau 27**).

Les phases LSH les plus étudiées sont les phases au cobalt et au nickel. Parmi les hydroxynitrates de Nickel, trois phases ont été rapportées toutes obtenues par hydrolyse d'une solution de sels métalliques par de l'urée : $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ($x=0.5$) [223], $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ($x=0.67$) et $\text{Ni}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x=1$) [224]. Ces trois compositions représentent une série comprise entre $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($x=0$) et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($x=1$). On notera que les phases riches en hydroxydes ($x=0,5, 0,67$) sont de symétrie hexagonale, tandis que les phases riches en anions nitrate ($x=1$) sont de symétrie inférieure (monoclinique), le nitrate de nickel lui-même étant une phase triclinique. Dans tous ces composés, les cations Ni^{2+} possèdent un environnement octaédrique [225].

Tableau 27 : Récapitulatif non exhaustif des phases LSH-nitrate rapportées dans la littérature

x	Formule générale	Système cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
0.5	Ni ₂ (OH) ₃ (NO ₃)	Hexagonal	/	3.13(1)	3.13(1)	6.94(5)	[226]
	Co ₂ (OH) ₃ (NO ₃)	Monoclinique	C 2 2 2 ₁	5.53(1)	6.30(0)	6.96(4)	[60]
	Cu ₂ (OH) ₃ (NO ₃)	Orthorhombique	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6.08(7)	13.81(3)	5.59(7)	[227]
	Cu ₂ (OH) ₃ (NO ₃)	Monoclinique	P2 ₁ /m P2 ₁	5.60(5)	6.08(7)	6.92(9)	[228]
0.67	Ni ₃ (OH) ₄ (NO ₃) ₂	Hexagonal	/	3.13(1)	3.13(1)	6.89(8)	[229]
	Zn ₃ (OH) ₄ (NO ₃) ₂	Monoclinique	P2 ₁ /c	7.04(5)	9.63(2)	11.12(2)	[226]
1.0	Ni ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂ *2H ₂ O	Monoclinique	P2 ₁ /c	17.79(0)	3.15(0)	14.11(0)	[224]
	Co(OH)(NO ₃)*H ₂ O	Monoclinique	P2 ₁ /c	17.757(7)	3.142(2)	14.188(4)	[230]
	Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)	Monoclinique	P2 ₁ /c	9.50(2)	11.97(4)	3.24(0)	[231]
1.33	Cu ₃ (OH) ₅ (NO ₃)*2H ₂ O	Orthorhombique	P2/m 2/m 2/m	5.83(0)	6.77(5)	21.71(1)	[232]

Dans le cas des hydroxynitrates de Cobalt(II), les cations Co(II) peuvent occuper à la fois des sites octaédriques et tétraédriques dans des proportions variables. Markov *et al.* [233] ont préparé les composés : Co₂(OH)₃(NO₃)*0.25H₂O et Co₇(OH)₁₂(NO₃)₂*5H₂O par précipitation alcaline contrôlée à partir de solutions de nitrate de cobalt. Co₂(OH)₃(NO₃)*0.25H₂O possède une structure hexagonale lamellaire (P2₁/m, a=3.17 Å, c=6.95 Å) dans laquelle tous les ions Co(II) occupent des sites octaédriques contrairement à Co₇(OH)₁₂(NO₃)₂*5H₂O (C2/m ; a = 3,13 Å, c = 9,18 Å), où cinq des sept cations Co(II) occupent des sites octaédriques, tandis que les deux restants occupent des sites tétraédriques localisés au-dessus et au-dessous du plan des feuillettes, ce qui explique l'augmentation du paramètre de maille c. Petrov *et al.* [230] ont par ailleurs synthétisé des formes ordonnées et désordonnées de la phase LSH Co(OH)(NO₃)*H₂O par hydrolyse d'une solution de nitrate de Co(II) avec une solution mixte NaHCO₃-NH₄OCONH₂ (carbamate d'ammonium) à différentes températures. Les deux composés sont monocliniques (P2₁/c ; a=17.757(7) Å, b=3.142(2) Å, c=14.188(4) Å, β=113.55(2)° pour le composé désordonné), isostructuraux avec Zn(OH)(NO₃)*H₂O et présentant des enchaînements d'octaèdres parallèles à la direction [010] mais présentent quelques modifications de paramètres de maille et de défauts (P2₁/c ; a=17.933(3) Å, b=3.1435(9) Å, c=14.250(3) Å, β=114.80(3)° pour le composé ordonné).

L'hydroxynitrate à base de cuivre noté par la suite LSHCu de composition $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ cristallise dans deux systèmes cristallins, orthorhombique ($P2_12_12_1$) et monoclinique ($P2_1/m, P2_1$). Pour ces deux formes cristalline, il existe un analogue naturel, la Gerhardtite et la Rouaite [232]. Dans les deux cas, la structure est composée de feuillets octaédriques d'hydroxyde de cuivre très déformés en raison de l'effet Jahn-Teller du Cu et dans lesquels une partie des ions hydroxyle ($x = 0,5$) sont remplacés par des atomes d'oxygène et des anions nitrate qui se trouvent donc liés aux feuillets par liaisons iono-covalentes. La différence entre les deux formes porte sur l'orientation des anions nitrate dans l'espace interlamellaire, libre (désordonnée) dans le cas de la phase orthorhombique et contrainte dans le cas de la forme monoclinique. La phase monoclinique est considérée comme étant une phase métastable mais généralement observée car favorisée d'un point de vue cinétique représentée sur la **Figure 92a**.

L'hydroxynitrate de zinc (LZH) de composition $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ correspond à un empilement hexagonal de feuillets d'hydroxyde de zinc dans lesquels un quart des sites octaédriques sont vacants remplacés par deux sites tétraédriques placés au-dessus et au-dessous de chaque site vacant (**Figure 92b**). Deux sites tétraédriques, un au-dessus et un au-dessous du feuillet, sont disponibles si l'un des sites octaédriques est vacant. L'ion Zn(II) en coordination tétraédrique est entouré par 3 ions OH^- et une molécule d'eau présente dans l'espace interlamellaire conduisant à la formule détaillée suivante $\text{Zn}_3(\text{octa})\text{Zn}_2(\text{tetra})(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [234].

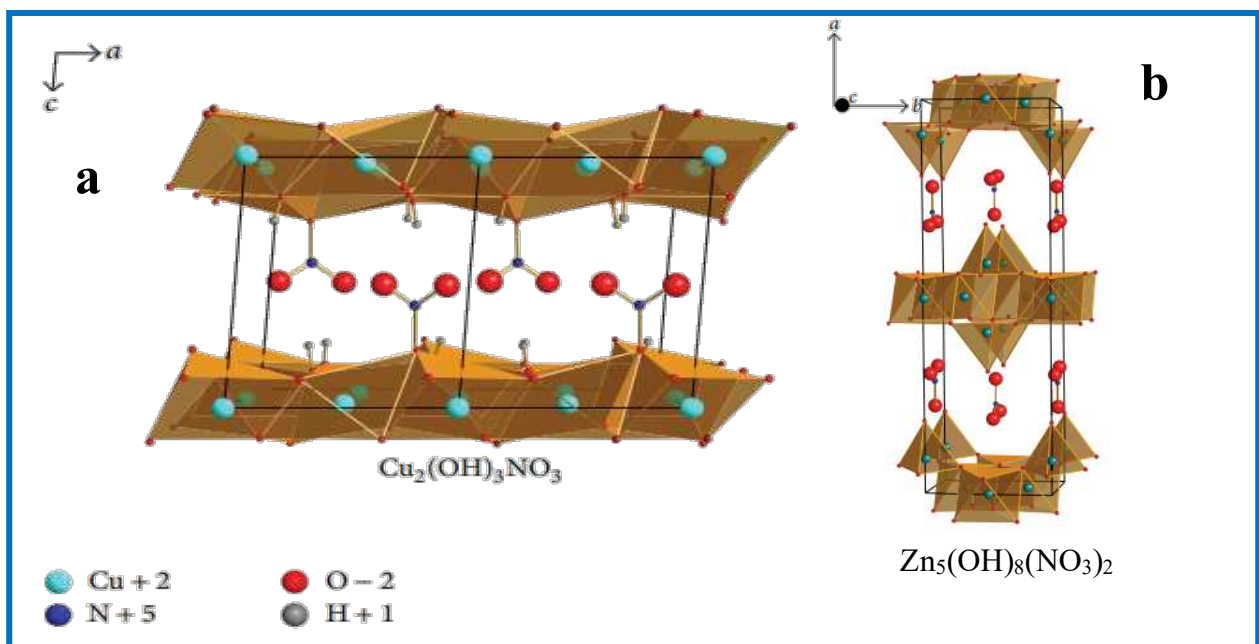


Figure 92 : Représentations des phases hydroxynitrates (a) de cuivre Rouaite et (b) de zinc extrait de [234]

D'autres études ont montré la possibilité de mélanger deux types de cations divalents au sein des phases LSH. Meyn *et al.* ont ainsi synthétisé diverses phases mixtes telles que NiZn, CoZn, CoCu et indiquent que dans ces cas la différence entre les rayons ioniques des éléments ne doit pas excéder 0.05 Å [235] (**Tableau 28**).

Tableau 28 : Les rayons ioniques des différentes phases LSH mixtes synthétisées par Meyn [231]

Cations (II)	Rayons (Å)	Différence (Å)
Zn ; Co	0.74 ; 0.72	0.02
Zn ; Ni	0.74 ; 0.69	0.05
Zn ; Cu	0.74 ; 0.72	0.02
Ni ; Cu	0.69 ; 0.72	0.03
Co ; Cu	0.72 ; 0.72	0.00

Les phases LSH peuvent également accueillir des molécules organiques. L'intercalation de molécules organiques du type alkyl sulfonate dans des phases mixtes ZnNi, ZnCo, ZnCu et NiCu LSH a aussi été rapportée par Meyn *et al.* et conduit à une augmentation de l'espace interlamellaire proportionnelle à la longueur de chaîne [235]. Taibi *et al.* ont obtenu des résultats semblables en partant d'une phase LSH au nickel [236] (**Figure 93**). D'autres travaux menés par Rabu *et al.* relatent l'intercalation de molécules de type oligothiophène ou de complexes métalliques au sein de phases LSH de type cuivre, nickel et cobalt pour obtenir des matériaux lamellaires multifonctionnels [237].

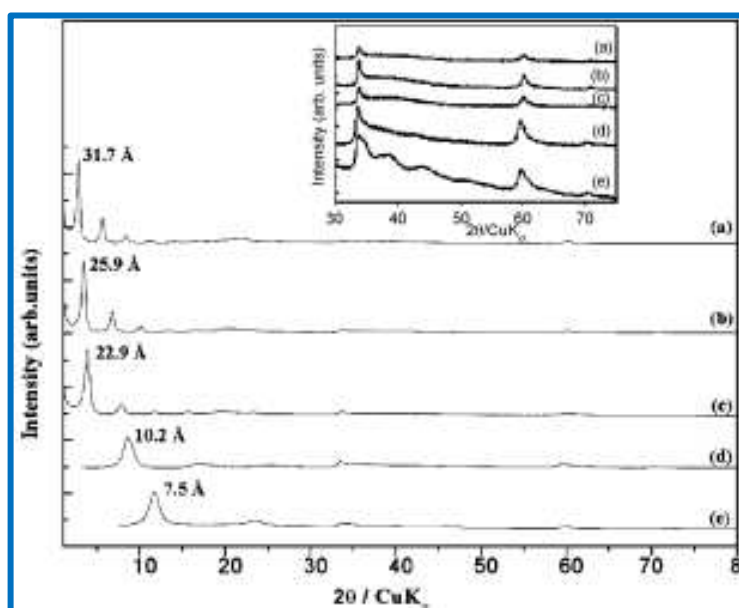


Figure 93 : Diffractogrammes des phases LSH-Ni- $C_nH_{2n+1}SO_3$: (a) $n=18$, (b) $n=14$, (c) $n=10$, (d) LSH-Ni-Acétate et (e) LSH-Ni- NO_3 extrait de [235]

Comme pour les phases HDL, l'intercalation de molécules électroactives au sein des phases LSH peut être envisagée et sera traitée dans les parties suivantes.

I.2. Utilisation des LSH à base de Cu(II)

Les travaux présentés ici porteront sur l'intérêt en électrochimie de l'hydroxynitrate de cuivre (LSHCu). Cette composition a été moins étudiée que les phases au nickel et cobalt qui elles sont largement décrites pour des applications en tant qu'électrodes de systèmes électrochimiques [238,239], pour leur comportement magnétique [240] ou bien encore pour leurs propriétés photo-physiques [241]. Néanmoins, il a été montré que l'hydroxynitrate de cuivre(II) possède un intérêt pour des applications dans les airbags des véhicules en tant qu'oxydant [242], comme précurseur [243] dans la préparation du semi-conducteur de type p-CuO pour diverses applications dans la catalyse hétérogène [244], les capteurs de gaz [245], les batteries lithium-ion [246,247] et les batteries de puissance [247–249]. Par exemple, Zhiyu *et al.* ont utilisé cette phase pour la synthèse de CuO sur un substrat de cuivre métallique engendrant des capacités de 450 à 650 mAh/g à 0,5-2 C et une rétention de capacité maximale sur 100 cycles [243]. Ces quelques études montrent clairement le potentiel de l'hydroxynitrate de cuivre mais aussi la nécessité d'approfondir le niveau des connaissances sur la synthèse de ces matériaux ainsi que sur les processus électrochimiques mis en œuvre afin d'améliorer leurs performances.

II. Synthèses des phases LSH cuivre

Les voies de synthèse les plus utilisées pour la préparation des phases LSH sont la méthode sel/oxyde (SO) et la précipitation à partir d'une solution alcaline (AP). Plus récemment et en partie grâce à nos travaux, il a été montré que les phases LSHCu pouvaient également être préparées par hydrolyse de l'urée (Urea), méthode ultrasons (US) et traitement hydrothermal par micro-ondes (MWHT) [250]. La **Figure 94** ci-dessous recense ces différentes approches qui seront décrites, dans le détail, dans les sous parties correspondantes.

Les caractéristiques des échantillons et les conditions de synthèse sont résumées dans le **Tableau 29**. Il convient de noter que les deux dernières méthodes, US et MWHT ont été très peu utilisées pour la synthèse de matériaux LSH jusqu'à présent et nos résultats sont donc assez nouveaux. La formation de phases LSHCu a été confirmée dans tous les cas notamment par l'analyse de la diffraction des rayons X, complétée par des caractérisations par

Analyse thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage et des isothermes d'adsorption/désorption.

Tableau 29 : Caractéristiques de synthèses et morphologiques des phases LSHCu

Méthode Code	Sels	Base	Conditions de synthèse						Caractéristiques des phases			
			(Salt) (Base)	Agitation	Atm	T (°C)	Durée /agitation	Rdt ^a (wt %)	Morphologie/Taille MEB	S _{BET} (m ² /g)	Lz/Lxy (nm)	
SO	CuO-Cu(NO ₃) ₂	No	0.2M - 0.25 M	O	N ₂	RT	4 weeks	92	Irregular rod-like. 2µm long-1µm broad	1.4	194/132	
AP0,1M-no ageing- RT	Cu(NO ₃) ₂	NaOH	0.1M 0.1M	O	N ₂	RT	2min	37	Undefined/broken plates. 200nm-1µm	17.5	28/34	
AP0,1M-1day- RT	-	-	-	-	-	RT	2min/1day	54	Undefined plates. 1µm	13.3	33/41	
AP0,1M-4days- RT	-	-	-	-	-	RT	2min/4days	60	Mixture of small/broken <1µm + large plates 2µm + tiny crystal bits<100nm	10.0		
	-	-	-	-	-	40	2min/4days	63	Well dispersed plates, undefined shape. 2µm	10.0	41/44	
AP0,1M-4days-40°C	-	-	-	-	-	RT	2min/4days	59	Very small platelets <100nm	6.7		
UreaReflux	Cu(NO ₃) ₂	Urée	0.2M 0.5M	O	N ₂	80	2H	83	Broken pieces of very wide plates. 20µm in-plane/5µm thick	1.8	183/77	
UreaHT	-	-	-	N	Auto clave	-	-	27	Radial growth of thick and large plates	1.1	187/54	
US30min	Cu(NO ₃) ₂	Urée	0.2M 0.5M	N	Ar degas.	RT	30min	7	Well defined rectangular/rhombic plates. 5-10 µm in-plane, <1µm thick	1.5	138/51	
US150min	-	-	-	-	-	-	150min	42		1.8	134/74	
US240min	-	-	-	-	-	-	240min	54	Large and thick discs. 5-15µm diam., 2 µm thick	<1	172/89	
MWHT30 min-80°C	Cu(NO ₃) ₂	Urée	0.2M 0.5M	O	Air	80	30min	5	Mixture of small/broken <5µm + large rectangular plates 10-20µm	2.6	64/42	
MWHT 60 min-80°C	-	-	-	-	-	80	60min	2	Very well defined rectangular rhombic platelets 10-20µm	3.1	74/70	
MWHT240 min-80°C	-	-	-	-	-	80	240min	8		<1	150/75	
MWHT30 min-100°C	-	-	-	-	-	100	30min	5	10-30µm	1.3	206/86	

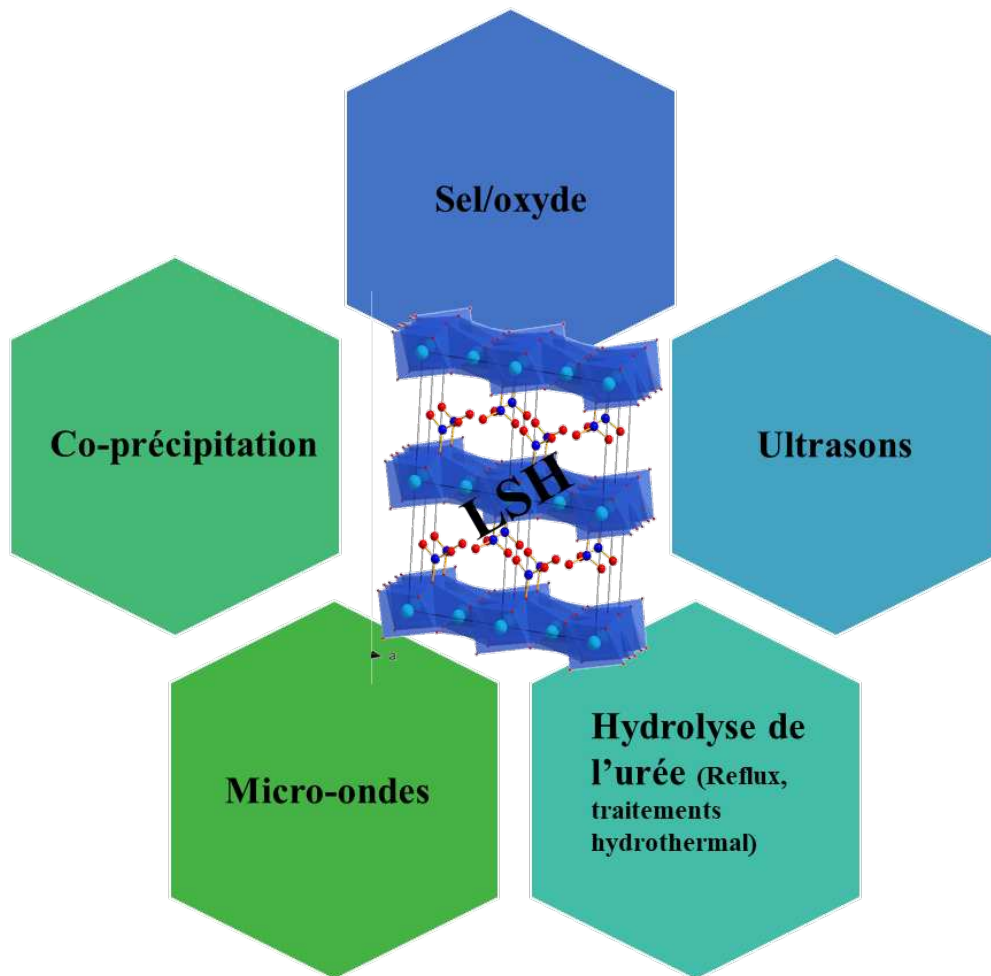


Figure 94 : Schéma représentant les différentes voies de synthèse des phases LSH rapportées dans la littérature

II.1. Synthèse par la méthode sel/oxyde (Salt Oxide SO)

La synthèse des phases LSH par la voie sel/oxyde a été décrite par Meyn [235] et le protocole que nous avons appliqué pour préparer la phase LSHCu est le suivant : une solution contenant 15,9 g (0,2 M) d'oxyde de cuivre CuO et 60,4 g (0,25M) de nitrate de cuivre trihydraté $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparée et laissée sous agitation, sous azote, pendant quatre semaines ; le solide obtenu est centrifugé, lavé trois fois et séché à 40°C. La grande pureté et la cristallinité de l'échantillon ont permis un affinement Rietveld des données de diffraction des rayons X sur poudre ; la structure affinée est similaire à celle du minéral Rouaite décrite par Effenberger [228] dans le groupe d'espace $P2_1$ avec les paramètres de maille reportés sur la **Figure 95**.

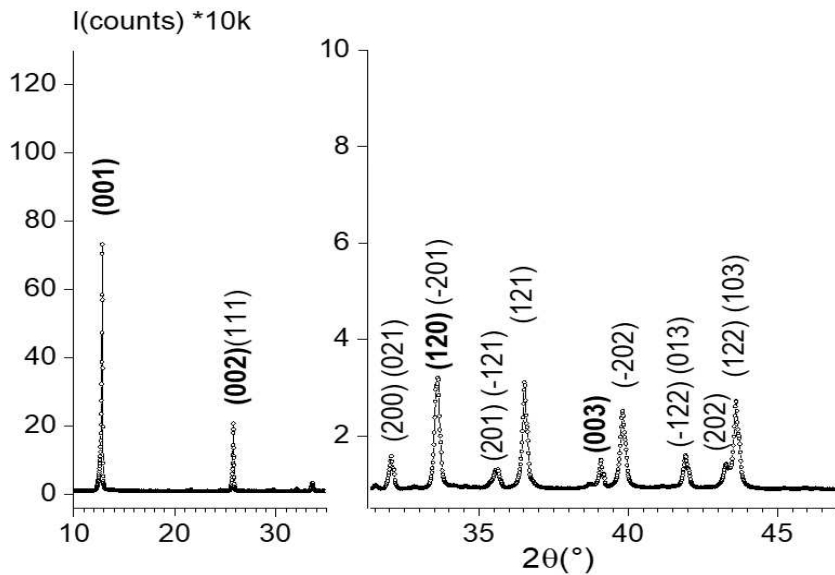


Figure 95 : Diagramme X de la phase LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde

Comme indiqué précédemment, les ions Cu(II) au sein des feuillets possèdent une coordination octaédrique. On distingue deux sites pour les ions Cu(II) notés Cu₁ et Cu₂. Dans le cas de Cu₁, l'environnement octaédrique est formé par 4 groupements hydroxyles dans le plan équatorial et deux atomes d'oxygène dans les positions axiales appartenant à deux anions nitrate présents dans l'interfeuillelet soit 4+2 ; les atomes de cuivre occupant le site Cu₂ sont coordonnés à 5 groupements OH et un atome d'oxygène O-NO₂ en position axiale. Comme le montre les distances issues de l'affinement Rietveld reportées dans le **Tableau 30** et sur la **Figure 96**, ces environnements octaédriques sont déformés en raison de l'effet Jahn-Teller (l'atome cuivre étant un(3d⁹)) ce qui conduit à une déformation du feuillet [228].

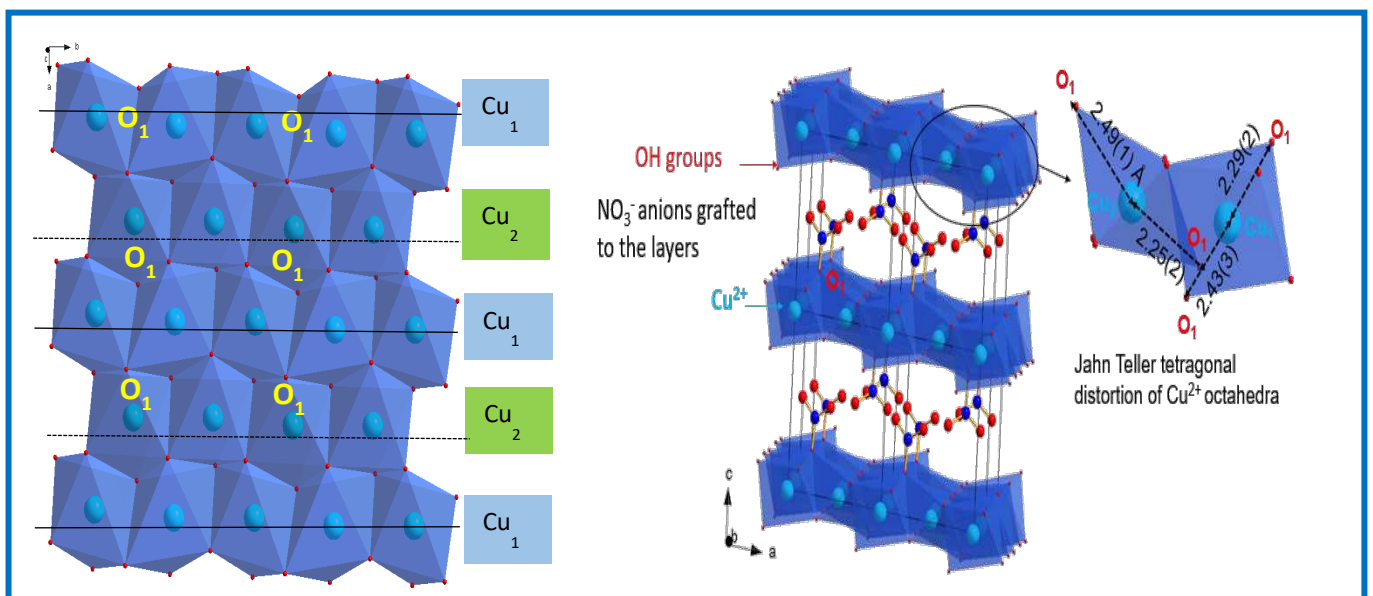
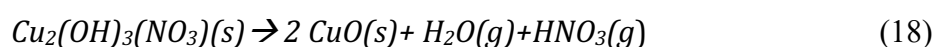


Figure 96 : Représentation de la phase hydroxynitrate de cuivre monoclinique

Tableau 30: Caractéristiques structurales de la phase LSHCu obtenue par la méthode sel/oxyde déterminées par affinement Rietveld

Paramètres de maille	a = 5.60150(6) Å b = 6.08243(7) Å c = 6.93384(5) Å	$\beta = 94.6707(9)^\circ$		
Positions atomiques	Atomes	x	y	z
	Cu ₁	-0.002(2)	-0.008(1)	0.995(1)
	Cu ₂	0.506(1)	0.234(1)	-0.0032(5)
	N	0.2279	0.2549	0.4084
	OH ₁	0.857(2)	0.248(6)	0.864(1)
	OH ₂	0.323(4)	-0.030(3)	0.865(2)
	OH ₃	-0.328(4)	-0.041(3)	-0.885(2)
	O ₁	0.208(2)	0.246(7)	0.2234(2)
	O ₂	0.3987	0.1679	0.4916
	O ₃	-0.0761	-0.1404	-0.4968
Distances (Å)	Cu-OH/O	Cu ₁ -OH ₁	1.94(4)	
			1.94(4)	
		Cu ₁ -OH ₂	2.11(3)	
		Cu ₁ -OH ₃	2.07(2)	
		Cu ₁ -O ₁	2.45(3)	
		Cu ₁ -O ₁	2.36(3)	
		Cu ₂ -OH ₁	2.24(1)	
	Cu ₂ -OH ₂	2.08(2)		
	Cu ₂ -OH ₃	2.06(2)		
	Cu ₂ -O ₁	1.83(2)		
	Cu ₂ -O ₁	2.38(1)		
N-O	N-O ₁	1.280(2)		
	N-O ₂	1.19931(1)		
	N-O ₃	1.26109(1)		
Angles (°)	OH-M-OH hors plan	OH ₁ -Cu ₁ -OH ₁	177(3)	
		OH ₂ -Cu ₂ -OH ₂	176(1)	
	dans le plan	OH ₂ -Cu ₁ -OH ₃	171(2)	
		O ₁ -Cu ₁ -O ₁	180(2)	
		OH ₃ -Cu ₂ -OH ₃	173(1)	
		OH ₁ -Cu ₂ -O ₁	162(1)	

L'analyse thermique de l'hydroxynitrate de cuivre présentée ci-dessous (**Figure 97b**) indique une décomposition en oxyde de cuivre se produisant en une seule étape à 400°C comme attendu [251] :



La perte de masse théorique observée est de 33,40 % en masse, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique de 33,74 % en masse. L'analyse par spectroscopie infrarouge (**Figure**

97a) est aussi en accord avec les données de la littérature [252] : Les groupes hydroxyle de la structure sont présents dans la gamme de vibration caractéristique de l'élongation de la liaison O-H entre 3200-3600 cm^{-1} . Les pics à 1045, 1343, 1375 et 1426 cm^{-1} peuvent être attribués aux modes vibrationnels des ions nitrate (NO_3^-), dont l'interaction avec les feuillets hydroxyde est mise en évidence par l'apparition de modes d'élongations symétriques et asymétriques de NO_3^- à 1426 et 1343 cm^{-1} . La bande à 1045 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation N-O d'un groupement NO_2 . Les trois bandes de vibrations entre 675 et 878 cm^{-1} sont typiques des déformations des liaisons Cu-O-H et dépendent du degré de liaison avec l'hydrogène.

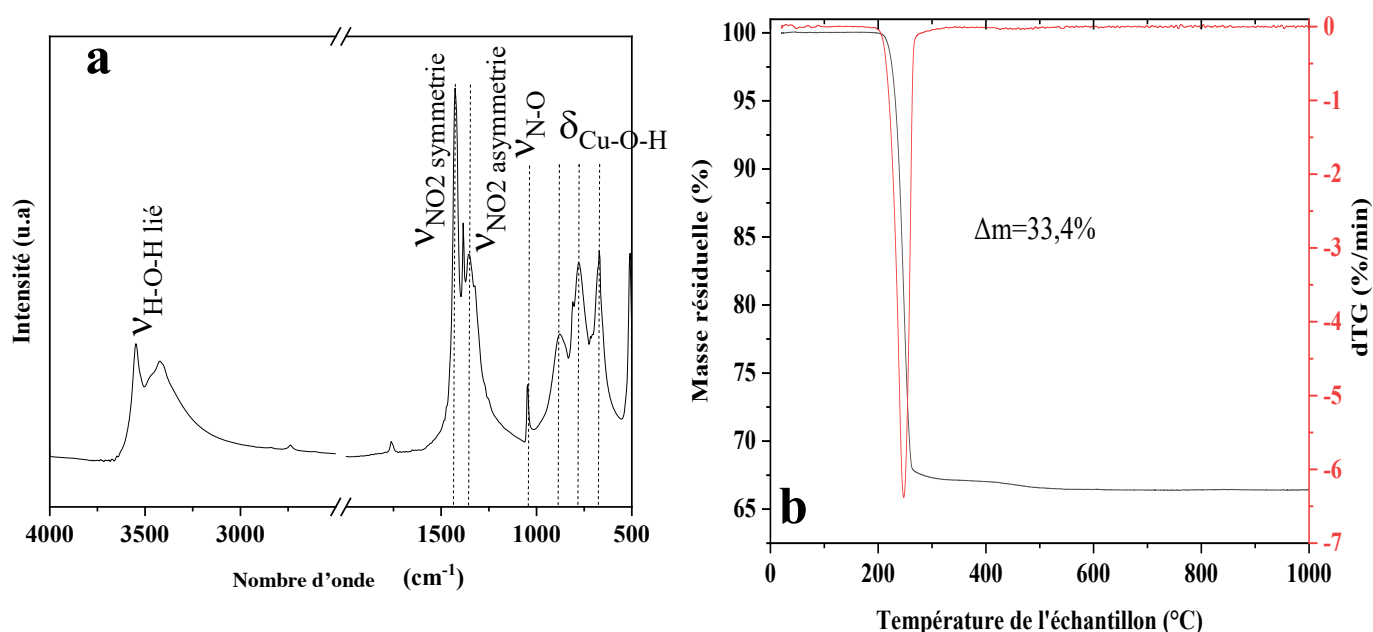


Figure 97 : (a) Spectre infrarouge et (b) Thermogramme de la phase LSHCu synthétisée par méthode sel/oxyde

L'observation des échantillons en microscopie électronique à balayage, combinées à une analyse EDX montrent des particules homogènes en taille de dimensions micrométriques en forme de bâtonnets indiquant une croissance dans la direction de l'empilement (**Figure 98a,c**) plutôt que dans le plan des feuillets hydroxydes comme attendu pour une structure lamellaire selon les lois cristallographiques. Cette croissance plutôt inhabituelle des composés lamellaires peut être attribuée à des conditions de sursaturation maintenues constantes grâce à la libération continue d'ions Cu^{2+} issus de la dissolution progressive de CuO [253]. Ces conditions expliquent également le rendement très élevé du produit obtenu par cette méthode, supérieur à 90 % en masse, associé à une très bonne pureté. L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption (**Figure 98b**) indiquent la présence d'une faible surface spécifique (1,4 m^2/g) liée à l'absence de porosité.

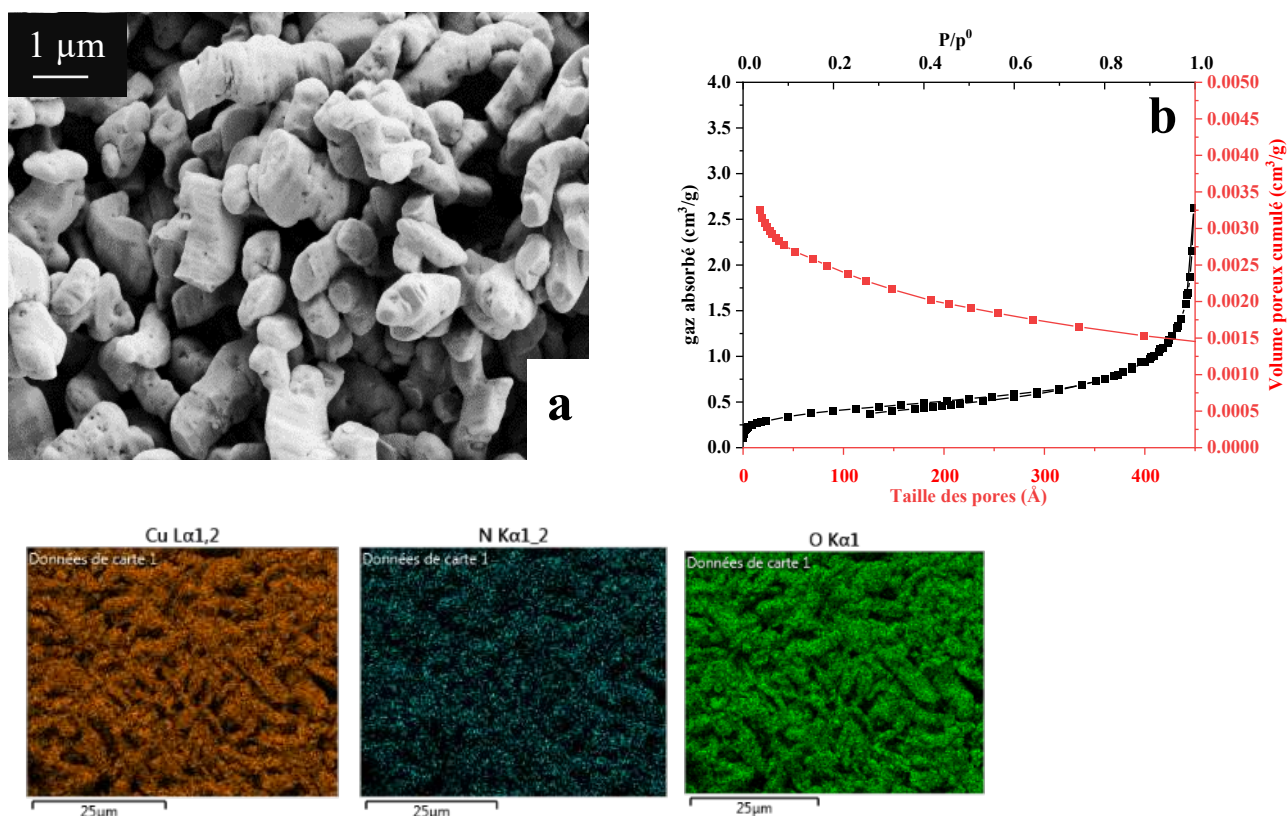


Figure 98 : (a) Image microscopie électronique à balayage de la phase LSH cuivre synthétisée par méthode sel/oxyde avec un grossissement $\times 10K$; (b) Isothermes d'adsorption et désorption d'azote et volume poreux déduit par BJH; (c) Cartographie EDX des éléments Cu, N et O

II.2. Synthèse par la méthode précipitation (Alcaline Precipitation : AP)

La synthèse par précipitation d'une solution de sels par une solution de soude pour l'obtention de phases LSH est une méthode largement utilisée offrant de nombreux paramètres ajustables tels que le pH, la concentration des réactifs, la vitesse d'addition des solutions [254]. Ici, 50 mL de solution de nitrate de cuivre trihydraté (0,1M ou 1M) et 50 mL de solution d'hydroxyde de sodium (0,1M ou 1M) ont été ajoutés simultanément dans un réacteur de 1L contenant 200 mL d'eau déionisée à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 10 mL/min sans contrôle de pH sous azote à température ambiante ou à 40°C ce qui correspond à une addition rapide réalisée en 5 minutes. La suspension obtenue est maintenue sous azote à température ambiante ou à 40°C pendant 4 jours, 1 jour ou sans mûrissement. Ensuite, le solide est lavé trois fois à l'eau et séché à 40°C dans une étuve. Dans le cas présent, l'addition rapide en quelques minutes des réactifs à 0,1M a conduit à la formation de plaquettes bien dispersées de taille submicronique avec des contours légèrement indentés (**Figure 99**). Après 96 heures de mûrissement, la présence à la fois de très petites particules et de plaquettes beaucoup plus grandes ($> 1 \mu\text{m}$) suggère l'intervention d'un processus de mûrissement d'Ostwald avec la dissolution lente des petites plaquettes au profit des plus grandes [255]. Les rendements

massiques mesurés confirment ce mécanisme avec la valeur la plus basse obtenue pour AP_{0,1M-no ageing-RT} et augmente avec la durée de mûrissement. L'application d'une température de 40°C permet d'accélérer ce processus conduisant à des particules homogènes de taille micrométrique et possédant une meilleure cristallinité comme le montre la comparaison des données de diffraction des rayons X. D'autre part, l'utilisation d'une solution de soude NaOH plus concentrée *i.e.* 1M favorise la formation de nombreux petits nucléi en raison d'une augmentation rapide du pH expliquant l'observation de nombreux cristaux de taille nanométrique ~100 nm moins bien cristallisés comme le montre la largeur des pics de diffraction (**Figure 100**). Les données de diffraction des rayons X indiquent également la présence d'impuretés, que nous n'avons pas réussi à identifier et qui ne disparaissent pas lors du mûrissement ni lors du traitement thermique. Finalement, le rendement maximal obtenu pour ces deux concentrations de NaOH est pratiquement le même, de l'ordre de 60 %, mais avec de nettes différences en termes de cristallinité et de pureté. Un affinement Rietveld a été réalisé pour les phases préparées avec une solution de soude 0,1M et pour différents temps de mûrissements présenté **Figure 101**.

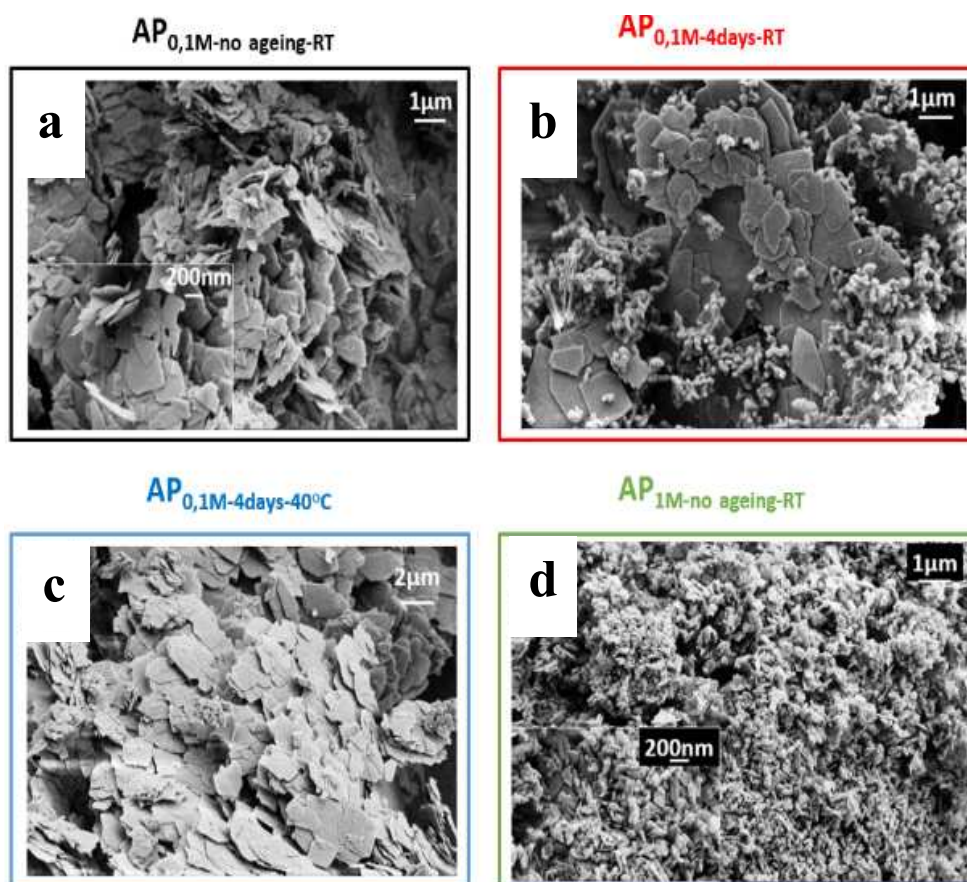


Figure 99 : Images de microscopie électronique à balayage des phases LSHCu synthétisées par méthode AP sous différentes conditions : (a) 0.1M-sans mûrissement -T°amb ; (b) 0.1M-4jours-T°amb ; (c) 0.1M-4jours-40°C, (d) 1M-sans mûrissement -T°amb

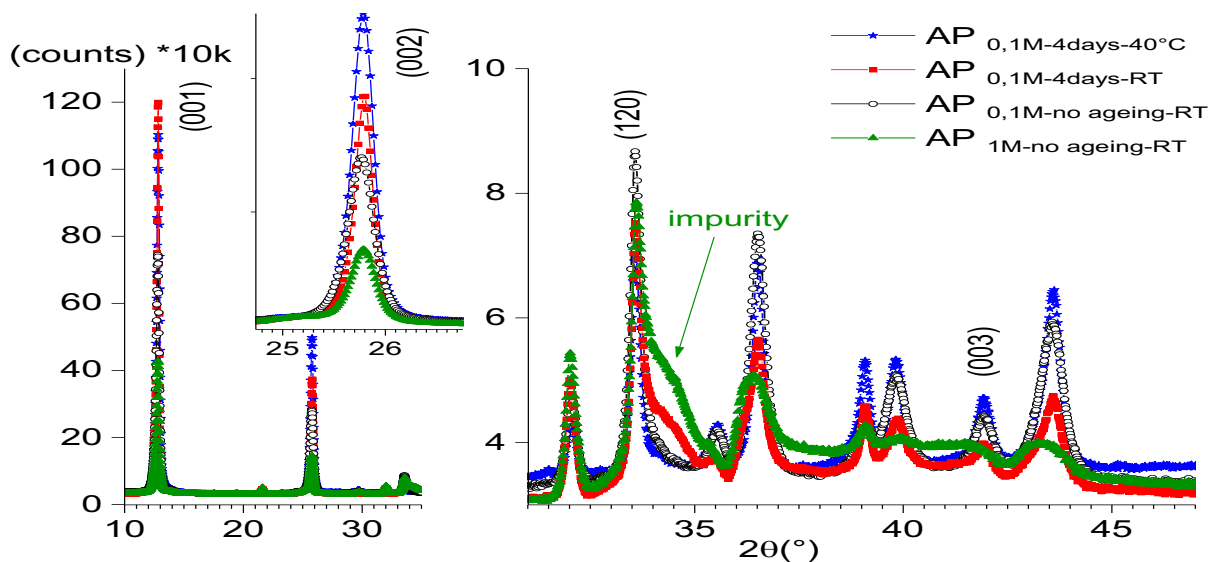


Figure 100 : Diagrammes X des phases LSHCu synthétisées par méthode AP sous différentes conditions : 0.1M-sans mûrissement $T^{\circ}\text{amb}$; 0.1M-4jours- $T^{\circ}\text{amb}$; 0.1M-4jours- 40°C , 1M-sans mûrissement - $T^{\circ}\text{amb}$

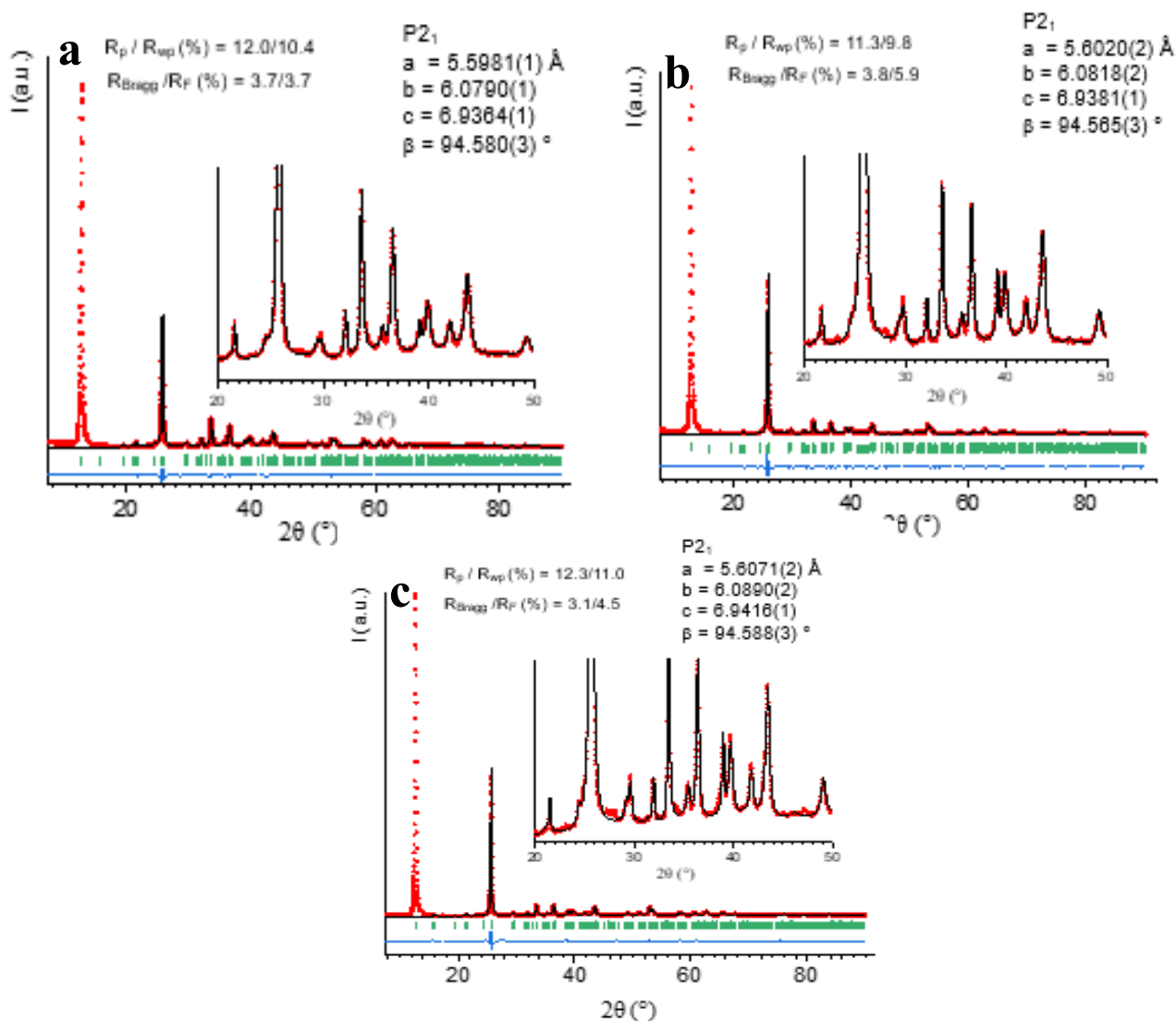
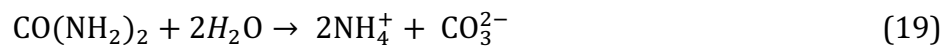


Figure 101 : Affinements Rietveld des phases LSHCu (a) AP 0.1M-no ageing-RT, (b) AP 0.1M-1day-RT, (c) AP 0.1M-4day-RT

II.3. Synthèse par hydrolyse de l'urée

II.3.A. Décomposition thermique de l'urée par voie hydrothermale où à reflux et reflux (Uréa_{HT} et Uréa_{Reflux})

Une troisième méthode, la précipitation contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée, a été appliquée et l'utilisation de cette méthode pour les matériaux LSH est moins fréquente que les deux précédentes. L'urée, base de Bronsted très faible ($pK_b=13,8$), se décompose au-dessus de 70 °C d'abord en formant du cyanate d'ammonium (NH_4CNO) puis en s'hydrolysant en carbonate d'ammonium [256] :



Cette hydrolyse régule le pH, entre 7 et 9 en fonction de la température appliquée, et conduit à la précipitation du cation métallique sous la forme hydroxyde. Dans le cas présent, l'hydrolyse de l'urée à 80°C a été réalisée soit sous reflux dans un bain d'huile (Urea_{Reflux}), soit par traitement hydrothermal dans un autoclave en acier inoxydable (Urea_{HT}). Dans les conditions de concentration appliquées ici, nous avons pu vérifier par analyses de la diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge notamment que les anions carbonate issus de l'hydrolyse de l'urée n'entrent pas en compétition avec les anions nitrate et ces derniers sont ceux effectivement intercalés dans la phase LSH. En revanche, l'analyse de la diffraction des rayons X (**Figure 102**) révèle la présence d'une phase de type malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ dans des proportions faibles (0,53% et 2,06 %). Comme cela a été montré dans le cas des matériaux HDL, l'hydrolyse progressive de l'urée sous l'effet de la température permet une nucléation lente favorable à la croissance de grandes plaquettes [256]. Dans le cas présent, des plaquettes de plusieurs dizaines de microns avec un contour net ont été obtenues sous reflux à 80°C en seulement 2 heures (**Figure 103**). Par traitement hydrothermal, les plaquettes sont disposées de manière cylindrique vraisemblablement autour d'un germe commun conduisant à une morphologie radiale avec un diamètre de cylindre d'environ 15-20 microns. Cette forte anisotropie des particules donne lieu à un phénomène d'orientation préférentielle sur les diagrammes X enregistrés en configuration Bragg-Brentano avec des réflexions basales (001) très intenses par rapport aux autres réflexions, par exemple la réflexion (120) donc des plaquettes en majorité positionnées parallèlement à la surface. Ce phénomène est nettement visible pour l'échantillon obtenu par reflux qui montre également une meilleure cristallinité

avec des pics très étroits et rendement supérieur à 80 %. Le rendement est considérablement réduit par voie hydrothermale, inférieur à 30 % et l'analyse de la diffraction des rayons X indique par ailleurs la présence de CuO (6.27%) ; ceci peut en partie s'expliquer par l'absence d'agitation dans le réacteur autoclave utilisé et un temps de chauffe restreint.

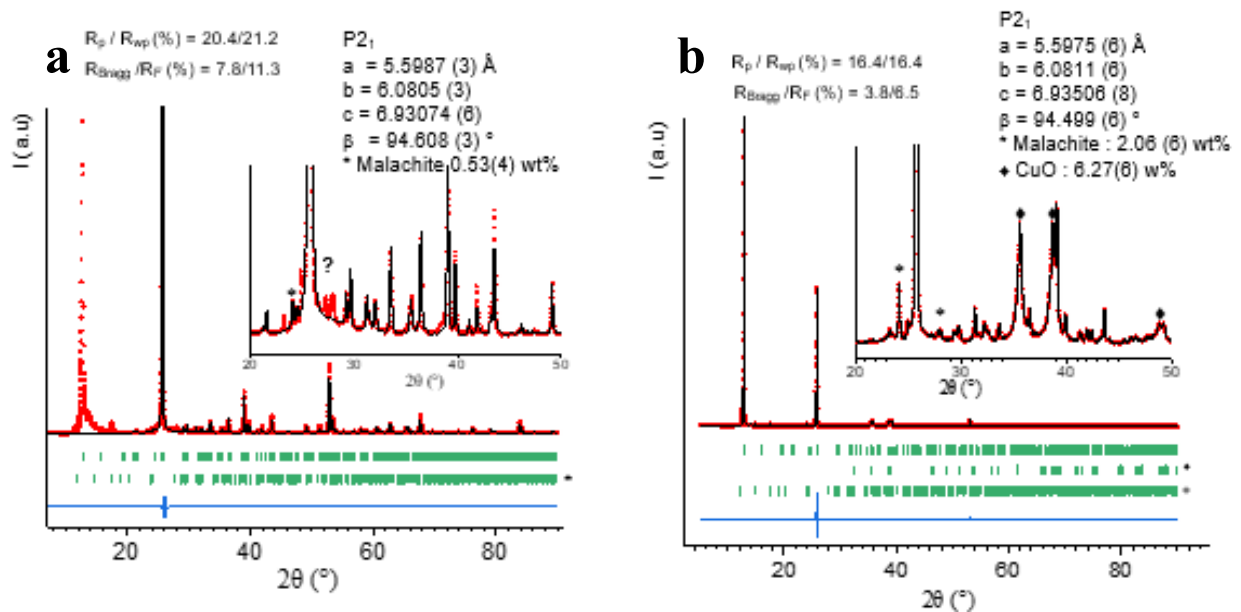


Figure 102 : Affinements Rietveld des phases LSHCu obtenues par décomposition thermique de l'urée (a) à reflux Urea_{Reflux} et (b) par voie hydrothermale Urea_{HT}

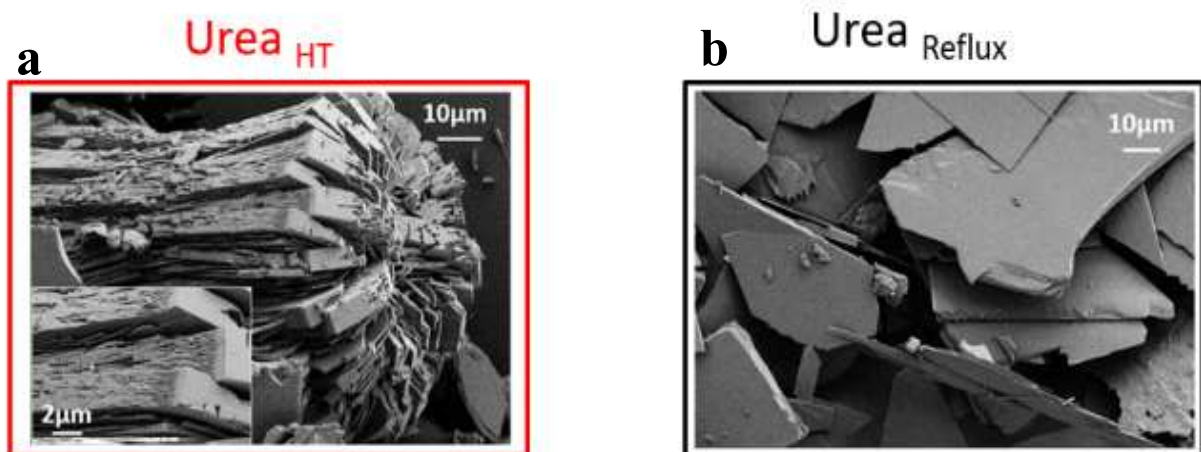


Figure 103 : Images de microscopie électronique à balayage des phases LSH-Cu obtenues par décomposition thermique de l'urée (a) à reflux Urea_{Reflux} et (b) par voie hydrothermale Urea_{HT}

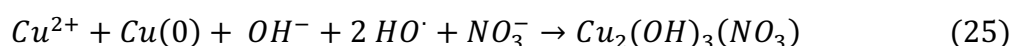
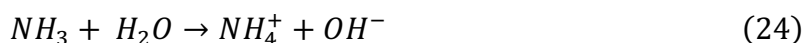
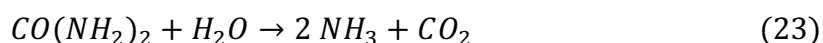
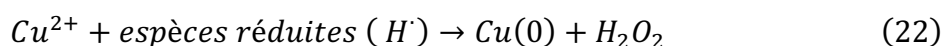
II.3.B. Synthèse assistée par ultrasons (US)

Depuis une vingtaine d'années, la sonochimie fait l'objet de nombreuses recherches comme outil pour mener des réactions dans des conditions éco-compatibles.

La sonochimie repose sur le phénomène de cavitation acoustique : un liquide soumis à un champ ultrasonore de 20 kHz à 1 MHz (ultrasons de puissance) se dilate et crée des bulles

qui grossissent puis implosent. Le temps d'implosion est de l'ordre de la microseconde et le phénomène résultant induit des conditions locales de température et de pression très élevées. Chaque bulle est ainsi comparable à un réacteur dans lequel les éléments volatils dissous dans le liquide viennent se loger et réagissent, tandis que les composés non volatils en solution réagissent dans la couche de liquide entourant la bulle. Ainsi, en solution aqueuse, des radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$ sont produits au cœur de la bulle par rupture homolytique de molécules d'eau qui peuvent ensuite mener à la formation de H_2 en phase gaz et de H_2O_2 en solution capables de réagir avec tout composé organique et inorganique situé à proximité.[257] [258] [259]

Ainsi, grâce à la production de ces espèces radicalaires et aux cycles de vie très courts des bulles de cavitation, des matériaux de formes et natures diverses peuvent être synthétisés par sonochimie. Dans le cas des phases LSH, la synthèse par voie sonochimique et a été très peu utilisée. On peut citer les travaux de Wang *et al.* [260] qui rapportent la synthèse par ultrasons des composites Cu_2O (nanoparticules)/ $Cu_2(OH)_3NO_3$ (feuilletés) en partant de cuivre métallique sous la forme de poudre et de nitrate de cuivre ($CuNO_3$) comme précurseurs. La poudre de cuivre métallique Cu^0 réagit avec les ions Cu^{2+} pour former Cu_2O , qui est ensuite converti en $Cu_2(OH)_3NO_3$. Anandan *et al.* ont aussi synthétisés par ultrasons à forte intensité (20 KHz, 100 W/cm²) la phase $Cu_2(OH)_3NO_3$ en partant de sels de cuivre nitrate d'urée et d'un agent réducteur : le polyvinylpyrrolidone (PVP). Les auteurs proposent un mécanisme de formation de la phase LSHCu détaillé ci-dessous [261] Le mécanisme prend en compte les radicaux primaires ($H\cdot$ et $OH\cdot$) générés par la sonolyse des molécules d'eau. Les espèces réduites permettent la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique $Cu(0)$. L'hydrolyse progressive de l'urée (réservoir de base) assistée par la sonication génère du CO_2 et des ions hydroxyde. $Cu(0)$ réagit ensuite avec Cu^{2+} , NO_3^- , et OH^- pour générer $Cu_2(OH)_3NO_3$.



Le protocole que nous avons appliqué est celui de la synthèse par hydrolyse de l'urée, sono-assistée grâce à l'utilisation d'une sonde ultrasonore (Vibra-Cell™ 75041 équipée d'une micro-pointe conique de 21 mm) de basse fréquence 20 kHz et relativement basse intensité ultrasonore 21 W. cm⁻² comparée à celle utilisée par les auteurs précédemment. Les conditions

de synthèse de départ sont donc identiques à celles de la synthèse par hydrolyse de l'urée soit 3 g d'urée (0,05 mol) dissout dans 80 mL d'une solution de nitrate de cuivre trihydraté à 0,2 M. La solution est ensuite agitée pendant 1h sous argon puis irradiée à différents temps 30 min, 150 min, 240 min. Le précipité obtenu est centrifugé puis lavé trois fois et séché à 40°C.

La formation de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ est accélérée, observée par seulement 3 minutes d'irradiation. Nous n'avons pas détecté la présence de cuivre métallique ; on peut donc penser que les conditions ultrasonores appliquées ici ne conduisent pas à la formation d'espèces radicalaires. Néanmoins, les points chauds générés par l'implosion des bulles ont permis une nucléation et une cristallisation homogènes de larges plaquettes rectangulaires très bien définies de quelques microns (**Figure 104**) avec quelques sites d'intercroissance visibles. Il est intéressant de noter qu'en augmentant le temps d'irradiations, les plaquettes rectangulaires s'empilent tel un processus de frittage conduisant à de très grands disques d'un diamètre d'environ dix microns et d'une épaisseur de quelques microns ($\text{US}_{240\text{min}}$). Cette forme en disque peut être attribuée à une érosion consécutive à des chocs interparticulaires ; les particules seraient accélérées par les ondes de choc émises lors de l'implosion des bulles [262]. Le rendement de synthèse augmente également de manière significative avec le temps d'irradiation, atteignant des valeurs comparables à la méthode AP après un temps d'irradiation de 150 min mais avec une cristallinité beaucoup plus élevée.

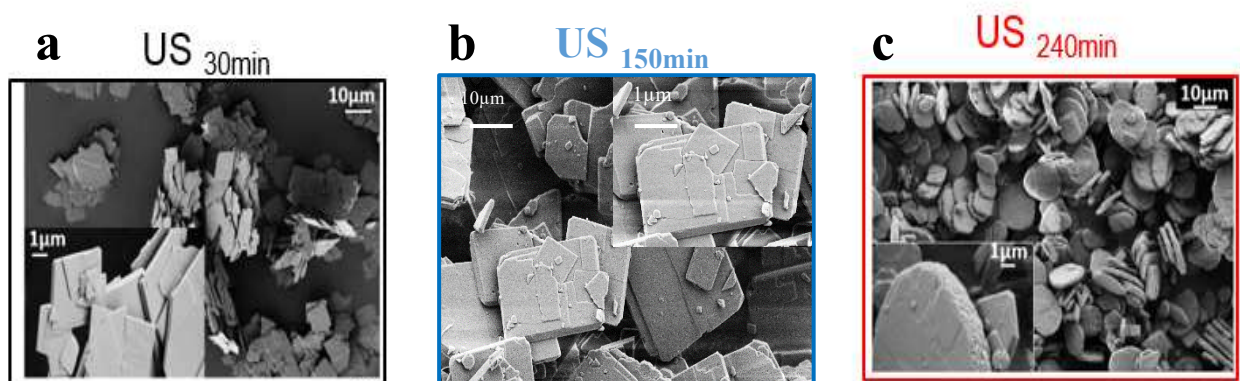


Figure 104 : Images de microscopie électronique à balayage des phases synthétisées par hydrolyse de l'urée assistée par ultrasons (a) $\text{US}_{30\text{min}}$, (b) $\text{US}_{150\text{min}}$ et (c) $\text{US}_{240\text{min}}$

Un affinement Rietveld des diagrammes X a pu être réalisé et qui confirme la qualité des produits obtenus même à des temps d'irradiation courts. Des pics supplémentaires de faible intensité sont cependant observés aux alentours de $28^\circ(2\theta)$, qui n'ont pas pu être identifiés.

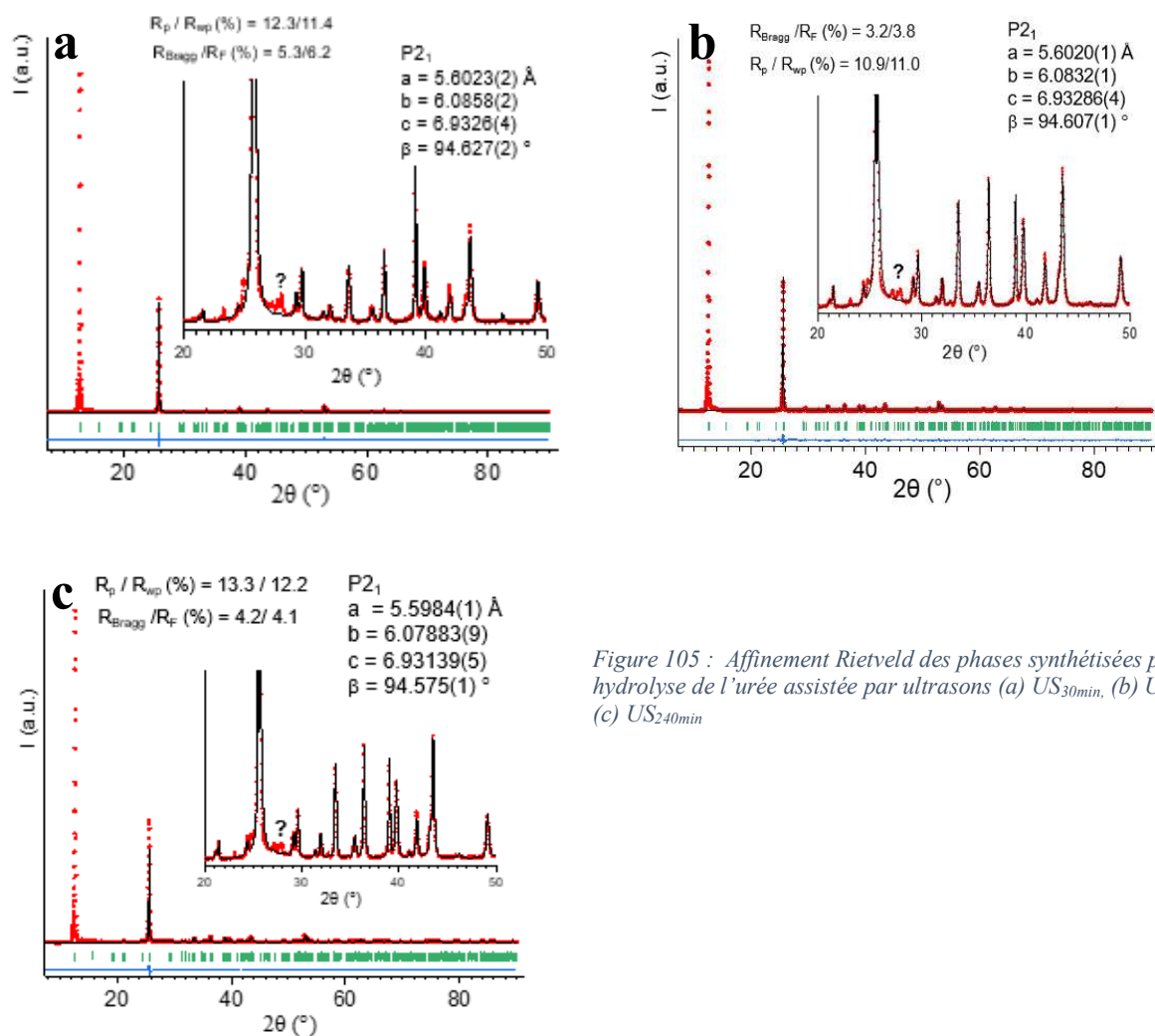


Figure 105 : Affinement Rietveld des phases synthétisées par hydrolyse de l'urée assistée par ultrasons (a) US_{30min}, (b) US_{150min} et (c) US_{240min}

II.3.C. Synthèse par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (MWHT)

La dernière méthode appliquée a été le traitement hydrothermal par micro-ondes (MWHT). Comme déjà signalé dans la littérature, la nucléation et la croissance cristalline peuvent être, toutes deux, considérablement accélérées en combinant le chauffage diélectrique par micro-ondes et les conditions hydrothermales en raison d'un chauffage en masse uniforme, d'une solubilité et d'une réactivité accrues des réactifs [263]. Deux mécanismes sont impliqués dans le chauffage du milieu par des micro-ondes. Tout d'abord, la présence d'un champ électromagnétique provoque un alignement des dipôles présents dans la solution. Le champ étant alternatif, les dipôles oscillent ce qui provoque des mouvements de friction au sein de la solution et des pertes diélectriques qui conduisent à une élévation de la température. D'autre part, les ions en solution peuvent également se déplacer sous l'influence du champ et les collisions entraînées par ces mouvements provoquent de la chaleur. Cette méthode de chauffage permet d'obtenir des rampes de température plus rapides que les méthodes conventionnelles

(voie hydrothermale par autoclave ou reflux par exemple) [264]. Par exemple Komarneni *et al.* relève, pour la synthèse d'hydroxyapatite, une cristallisation complète ainsi qu'une dispersion de taille de particules très faible à 100 °C au bout de 5 min pour la synthèse micro-onde et 480 min pour la synthèse hydrothermale conventionnelle soit quasiment un facteur 100 [265].

Jusqu'à présent, cette méthode n'a jamais été appliquée pour la synthèse des LSH ; les seules études disponibles concernent les modifications post-synthèse des LSH assistées par micro-ondes [266]. Les raisons sont probablement les mêmes que celles rapportées dans le cas des phases HDL pour lesquelles ce mode de synthèse assistée par micro-ondes a été testé, à savoir la formation de ZnO lorsque des cations Zn^{2+} sont impliqués dans un état d'oxydation élevé pour les cations métalliques [267]. Dans le cas présent, le cuivre est à son degré d'oxydation maximal Cu^{2+} et l'analyse de la diffraction des rayons X confirme la formation de phases LSHCu pures à 80°C dès le temps d'irradiation le plus court de 30 minutes (**Figure 106**). La même solution utilisée pour la synthèse ultrasons est introduite dans un tube en verre de 80 mL irradié par micro-ondes à une puissance de 300W à l'aide d'un four micro-ondes Discover® SP-D 80 pendant 30, 60 ou 240 minutes à différentes températures (80 ou 100°C) ; la pression atteinte est d'environ 200 psi. Pour une température inférieure (60°C) la formation de la phase LSHCu n'a pas été observée.

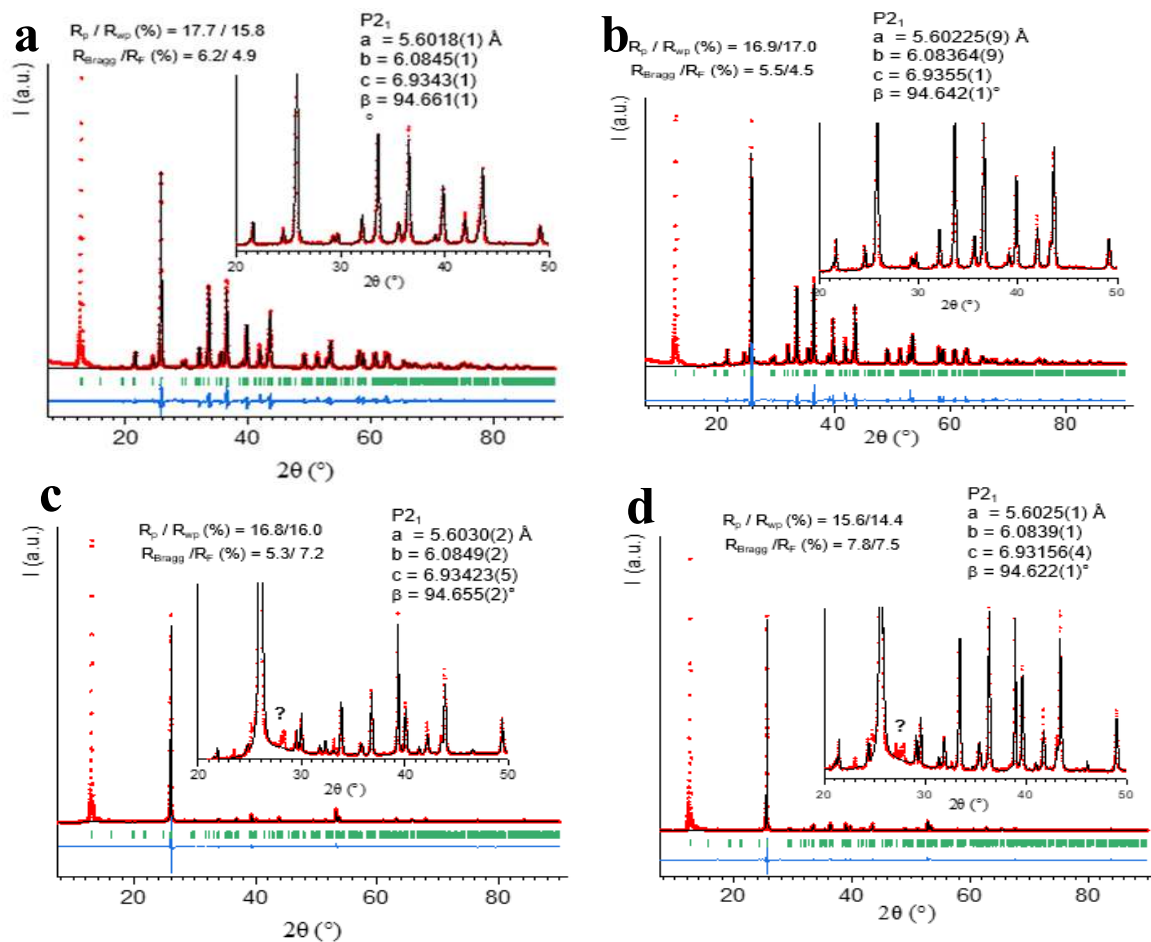


Figure 106 : Affinement Rietveld des phases préparées par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (a)MWHT_{30 min-80°C}, (b)MWHT_{60 min-80°C}, (c)MWHT_{240 min-80°C} et (d) MWHT_{30 min-100°C}

De très grandes plaquettes d'une épaisseur submicronique et de dimensions dans le plan de plusieurs microns sont observées en microscopie électronique à balayage (**Figure 107**). L'épaisseur des plaquettes augmente lorsque l'on augmente le temps d'irradiation et à 100°C celles-ci sont plus uniformes en taille. L'analyse de la diffraction des rayons X indique cependant la présence de pics de diffraction supplémentaires non identifiés de faible intensité aux alentours de 28°(2θ) comme dans le cas du traitement aux ultrasons. On notera cependant, que les rendements de synthèse sont très faibles, inférieurs à 10 % en masse. Ce rendement dépend bien entendu des conditions expérimentales à savoir la puissance du micro-ondes, le volume et l'agitation du réacteur, la température, le temps de traitement, également l'homogénéité du champ électromagnétique. Il serait donc nécessaire d'optimiser ces conditions mais ceci dépasse le cadre initial de l'étude.

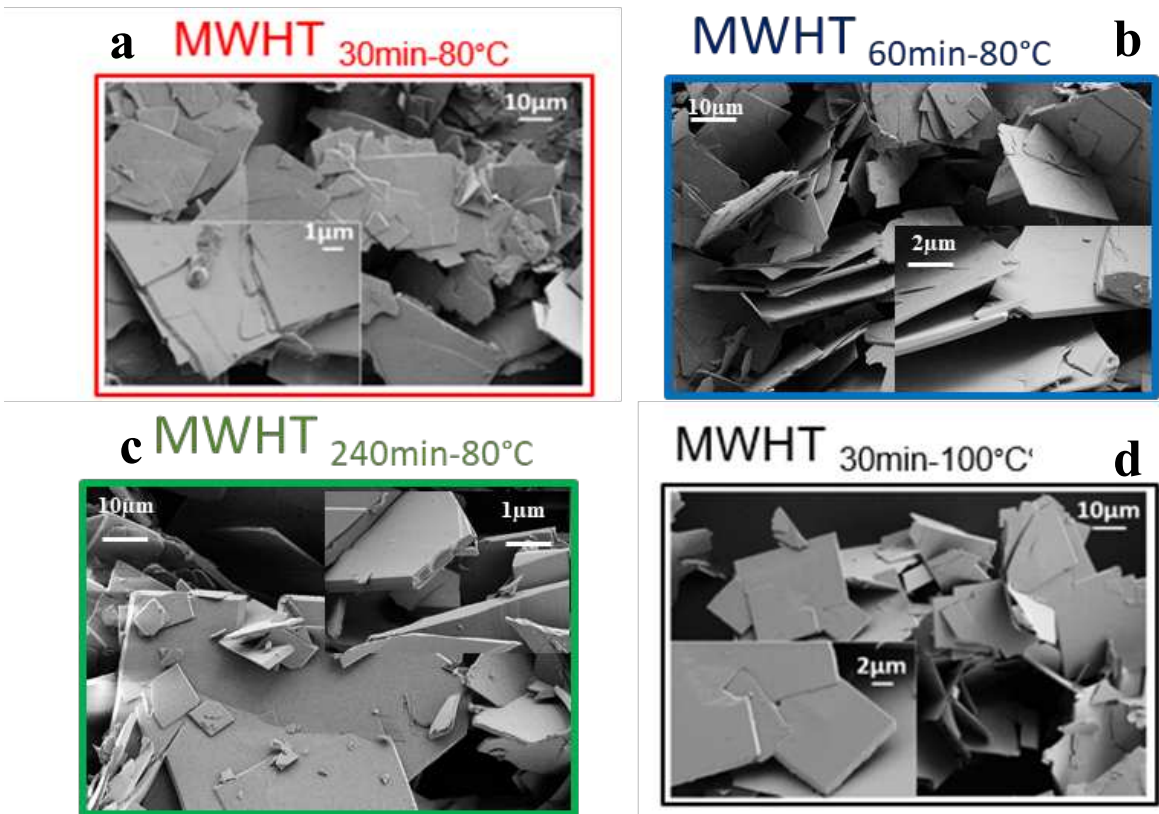


Figure 107 : Images de microscopie électronique à balayage des phases préparées par hydrolyse de l'urée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (a)MWHT 30 min-80°C , (b)MWHT 60 min-80°C, (c) MWHT 240 min-80°C et (d) MWHT 30 min-100°C

II.4. Impact du mode de synthèse sur la structure et la microstructure

Comme indiqué précédemment, la phase LSH est connue pour se présenter sous deux formes polymorphes, les formes orthorhombique ($P2_12_12_1$) et monoclinique ($P2_1, P2_1/m$) qui font référence aux minéraux cristallins Gerhardtite et Rouaite, respectivement [227,235]. La principale différence entre les deux structures réside dans l'orientation des anions nitrate dans l'espace interlamellaire contrainte pour le polymorphe monoclinique et libre dans le cas du polymorphe orthorhombique. Le polymorphe monoclinique est considéré comme une phase métastable et la formation de cette phase est préférentiellement observée en synthèse en laboratoire pour des raisons cinétique [232]. Ces deux polymorphes sont assez difficiles à distinguer sur la base des diagrammes X, une différence notable concerne toutefois le deuxième pic le plus intense à environ $25,77^\circ(2)$ qui, dans le cas du polymorphe monoclinique, résulte de la contribution de deux réflexions (hkl) : (002) et (111), conduisant à un pic de diffraction asymétrique (**Figure 108**). La formation du polymorphe monoclinique a été confirmée par les données de diffraction des rayons X pour toutes les méthodes de synthèses. Pour la plupart des échantillons, il a été possible d'effectuer des affinements structuraux à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre par la méthode de Rietveld. Les paramètres de maille affinés (**Tableau 31**), les positions atomiques (**Tableau 32**) et les principales distances et angles (**Tableau 33**) sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Quelques remarques peuvent être

faites pour certains échantillons et tout d'abord pour les échantillons AP_{1M} pour lequel aucun affinement n'a pu être réalisé, ni même un affinement de profil, en raison d'une importante anisotropie du profil des pics de diffraction et de la présence d'une composante amorphe qui n'a pas pu être identifiée mais que l'on suppose être un oxy-hydroxyde de cuivre. Pour les échantillons obtenus par hydrolyse de l'urée, les anions carbonate issus de l'hydrolyse de l'urée conduisent à la formation de Malachite Cu₂(OH)₂CO₃ en petite quantité < 2 % en masse et par ailleurs, l'application du traitement hydrothermal conduit à la formation de CuO jusqu'à 6 % en masse.

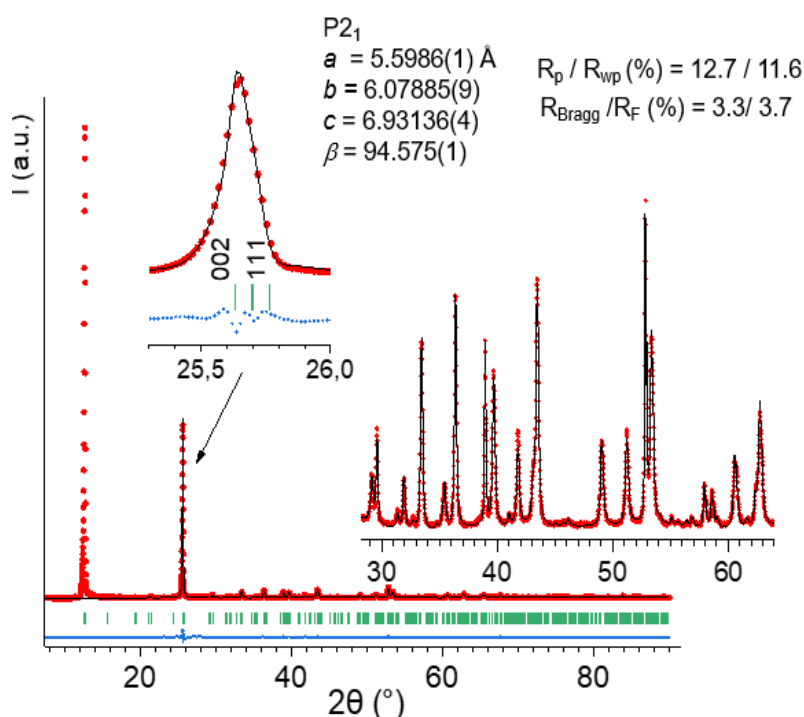


Figure 108 : Diffractogrammes sur poudre et affinement de la phase LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde, diagramme X expérimental (en rouge), diagramme X calculé (en noir), Bragg réflexions (en vert), et la différence de profil (en bleu)

Pour les échantillons SO, US et MHWT, les thermogrammes sont semblables à ceux rapportés dans la littérature avec une décomposition se produisant en une seule étape autour de 260°C produisant du CuO et conduisant à une perte de masse totale entre 32-34% très proche de celle attendue théorique de 33,8% [251]. En revanche, pour les échantillons d'urée et d'AP, les courbes diffèrent.

Ceci est dû en premier lieu à la présence de CuO comme le montre la diffraction des rayons X pour l'échantillon Urea_{HT} [268]. Une perte de poids supplémentaire pour AP et Urea_{Reflux} de 4-5% observée autour de 550°C indique la présence d'une phase supplémentaire, probablement amorphe car non détectée ni identifiée par diffraction des rayons X comme discuté précédemment. (Figure 109b)

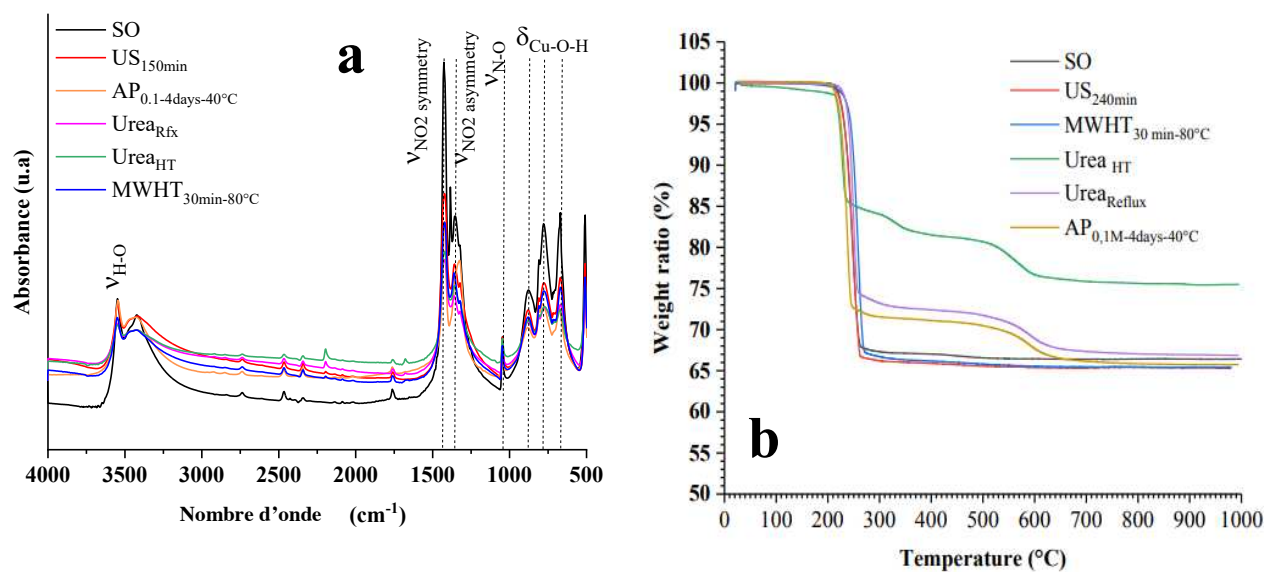


Figure 109 : (a) Spectre infrarouge et (b) Thermogramme des phases LSHCu synthétisées selon différentes méthodes

Tableau 31 : Paramètres de maille et des longueurs de cohérence obtenus par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes

P2 ₁	SO	AP _{0.1M-no ageing-RT}	AP _{0.1M-1day-RT}	AP _{0.1M-4days-40°C}	Urea Reflux	Urea HT
Paramètres de maille	$a = 5.60150(6) \text{ \AA}$ $b = 6.08243(7) \text{ \AA}$ $c = 6.93384(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.6707(9)^\circ$	5.5981(1) \AA 6.0790(1) 6.9364(1) 94.580(3) $^\circ$	5.6020(2) 6.0818(2) 6.9381(1) 94.565(3)	5.6071(2) 6.0890(2) 6.9416(1) 94.588(3)	5.5987(3) 6.0805(3) 6.93074(6) 94.608(3)	5.5975(6) 6.0811(6) 6.93506(8) 94.499(6)
Malachite (wt%)					0.53(4)	2.06(6)
CuO (wt%)						6.27(6)
R _p / R _{wp} (%)	14.3 / 11.4	12.0 / 10.4	11.3 / 9.8	12.3 / 11.0	20.4 / 21.2	16.4 / 16.4
R _{Bragg} / R _F (%)	7.4 / 7.9	3.7 / 3.7	3.8 / 5.9	3.1 / 4.5	7.8 / 11.3	3.8 / 6.5
L ₀₀₂	1934 \AA	279	333	415	1854	2023
L ₁₂₀	1323 \AA	345	394	443	616	520
Taille moyenne apparente (anisotropie)	1040 \AA (405)	197 (77)	207 (91)	240 (97)	888 (369)	789 (496)

P2₁	US 30 min	US 150 min	US 240 min	MWHT_{30 min}-80°C	MWHT_{60 min}-80°C	MWHT_{240 min}-80°C	MWHT_{30 min}-100°C
Paramètres de maille	5.6023(2) Å 6.0858(2) Å 6.9326(4) Å 94.627(2)°	5.6020(1) 6.0832(1) 6.93286(4) 94.607(1)	5.5984(1) 6.07883(9) 6.93139(5) 94.575(1)	5.6018(1) Å 6.0845(1) 6.9343(1) 94.661(1)°	5.60225(9) 6.08364(9) 6.9355(1) 94.642(1)	5.6030(2) 6.0849(2) 6.93423(5) 94.655(2)	5.6025(1) 6.0839(1) 6.93156(4) 94.622(1)
R _p / R _{wp} (%)	12.3 / 11.4	10.9 / 11.0	13.3 / 12.2	17.7 / 15.8	16.9 / 17.0	16.8 / 16.0	15.6 / 14.4
R _{Bragg} / R _F (%)	5.3 / 6.2	3.2 / 3.8	4.2 / 4.1	6.2 / 4.9	5.5 / 4.5	5.3 / 7.2	7.8 / 7.5
L ₀₀₂ L ₁₂₀	1385 Å 524 Å	1378 788	1779 993	644 508	751 740	1574 773	2184 867
Taille moyenne apparente (anisotropie)	500 (203) Å	529 (212)	586 (275)	449 (92)	613 (89)	767 (242)	840 (329)

Tableau 32 : Positions atomiques obtenues par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes

Echantillons	Atomes	B_{iso} (Å²)	x	y	z		
SO	Cu ₁	1.5	-0.002(2)	-0.008(1)	0.995(1)		
	Cu ₂	1.5	0.506(1)	0.234(1)	-0.0032(5)		
	N	4.4	0.2279	0.2549	0.4084		
	OH ₁	0.8	0.857(2)	0.248(6)	0.864(1)		
	OH ₂	0.8	0.323(4)	-0.030(3)	0.865(2)		
	OH ₃	0.8	-0.328(4)	-0.041(3)	-0.885(2)		
	O ₁	0.4	0.208(2)	0.246(7)	0.2234(2)		
	O ₂	3.4	0.3987	0.1679	0.4916		
	O ₃	3.4	-0.0761	-0.1404	-0.4968		
AP 0.1M-no ageing-RT			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.002(2)	-0.008(1)	0.995(1)		
AP 0.1M-1day-RT			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.008(2)	-0.007(4)	0.9901(9)		
AP 0.1M-4day-40°C			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.006(3)	-0.006(2)	0.993(1)		
Urea Reflux			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.009(9)	-0.002(6)	0.999(4)		
Urea HT			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.006(9)	-0.03(2)	0.999(6)		
US 30 min			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.002(2)	-0.002(4)	0.9924(7)		
US 150 min			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.007(3)	-0.005(2)	0.996(1)		
US 240 min			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.001(2)	-0.008(2)	0.995(1)		
MWHT_{30 min}-80°C			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.009(2)	-0.012(2)	0.998(2)		
MWHT_{60 min}-80°C			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.008(2)	-0.011(2)	0.999(2)		
MWHT_{240 min}-80°C			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.013(4)	-0.000(5)	1.003(1)		
MWHT_{30 min}-100°C			x	y	z		
	Cu ₁	1.5	-0.003(3)	-0.005(3)	0.995(1)		
			x	y	z		
			Cu ₂	1.5	0.512(1)	0.242(3)	-0.0013(5)

Tableau 33 : Principales distances et angles obtenus par affinement Rietveld pour l'ensemble des phases LSH-Cu préparées selon différentes méthodes

			SO	AP 0.1M-no ageing-RT	AP 0.1M-1day-RT	AP 0.1M-4days-40°C	Urea Reflux	Urea HT	
Distances (Å)		Cu ₁ -OH ₁	1.94(4) 1.94(4)	1.95(1) 1.90(1)	1.86(1) 1.99(1)	1.87(1) 1.98(1)	1.88(4) 1.98(4)	2.0(1) 1.8(1)	
		Cu ₁ -OH ₂ Cu ₁ -OH ₃	2.11(3) 2.07(2)	2.04(1) 2.08(1)	2.08(1) 2.05(1)	2.08(1) 2.05(1)	2.13(5) 2.02(5)	2.1(1) 2.0(1)	
		Cu ₁ -O ₁ Cu ₁ -O ₁	2.45(3) 2.36(3)	2.40(1) 2.46(1)	2.41(1) 2.46(1)	2.39(1) 2.49(1)	2.35(4) 2.52(4)	2.45(9) 2.42(9)	
		Cu-OH/O	Cu ₂ -OH ₁	2.24(1)	2.259(5)	2.264(6)	2.264(6)	2.26(2)	2.27(4)
		Cu ₂ -OH ₂	2.08(2) 1.92(2)	2.04(1) 1.94(1)	2.266(6) 2.06(1)	2.07(1) 1.91(1)	2.25(4) 1.74(3)	2.03(9) 1.9(1)	
		Cu ₂ -OH ₃	2.06(2) 1.83(2)	2.06(1) 1.83(1)	2.07(1) 1.92(1)	2.07(1) 1.83(1)	2.21(4) 1.72(3)	2.0(1) 1.90(9)	
		Cu ₂ -O ₁	2.38(1)	2.395(5)	2.385(6)	2.389(6)	2.39(1)	2.37(3)	
		N-O	N-O ₁ N-O ₂ N-O ₃	1.280(2) 1.19931(1) 1.26109(1)	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260
Angles (°)	OH-M-OH out of plane	OH ₁ -Cu ₁ -OH ₁ OH ₂ -Cu ₂ -OH ₂	177(3) 176(1)	176.5(5) 175.4(4)	177.0(5) 175.9(4)	178.2(5) 176.0(4)	177(1) 171(1)	174(4) 177(4)	
	in plane	OH ₂ -Cu ₁ -OH ₃ O ₁ -Cu ₁ -O ₁ OH ₃ -Cu ₂ -OH ₃ OH ₁ -Cu ₂ -O ₁	171(2) 180(2) 173(1) 162(1)	173.0(5) 176.0(3) 173.1(4) 161.6(1)	169.2(4) 172.3(3) 172.3(4) 162.4(2)	169.0(6) 172.7(4) 171.7(4) 162.9(2)	168(2) 172(1) 163(1) 161.2(7)	177(4) 179(3) 174(4) 163(1)	

		US 30 min	US ₁₅₀ min	US ₂₄₀ min	MWHT _{30 min} -80°C	MWHT _{60 min} -80°C	MWHT _{240 min} -80°C	MWHT _{30 min} -100°C	
Distances (Å)		Cu ₁ -OH ₁	1.87(2) 1.99(2)	1.87(1) 1.98(1)	1.90(1) 1.95(1)	1.91(1) 1.94(1)	1.91(1) 1.94(1)	1.87(3) 2.00(3)	1.88(2) 1.98(2)
		Cu ₁ -OH ₂ Cu ₁ -OH ₃	2.05(1) 2.10(1)	2.10(1) 2.03(1)	2.06(1) 2.06(1)	2.12(1) 2.01(1)	2.11(1) 2.02(1)	2.16(3) 1.99(3)	2.08(2) 2.06(2)
		Cu ₁ -O ₁ Cu ₁ -O ₁	2.35(1) 2.52(2)	2.36(1) 2.50(1)	2.37(1) 2.49(1)	2.39(1) 2.47(1)	2.38(1) 2.48(1)	2.34(2) 2.54(2)	2.36(1) 2.50(2)
		Cu ₂ -OH ₁	2.27(1)	2.258(7)	2.268(5)	2.27(5)	2.263(5)	2.26(1)	2.267(8)
		Cu ₂ -OH ₂	2.17(2) 1.81(1)	2.11(1) 1.87(1)	2.08(1) 1.904(9)	2.09(1) 1.89(1)	2.10(1) 1.88(1)	2.15(3) 1.84(2)	2.13(2) 1.84(2)
		Cu ₂ -OH ₃	2.14(2) 1.77(1)	2.09(1) 1.81(1)	2.09(1) 1.802(9)	2.09(1) 1.814(9)	2.07(1) 1.831(9)	2.11(3) 1.80(2)	2.10(2) 1.83(2)
		Cu ₂ -O ₁	2.37(1)	2.388(6)	2.382(4)	2.383(5)	2.383(5)	2.37(1)	2.375(7)
		N-O ₁ N-O ₂ N-O ₃	1.280(2) 1.19931(1) 1.26109(1)	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260	1.279 1.199 1.260
Angles (°)	OH ₁ -Cu ₁ -OH ₁ OH ₂ -Cu ₂ -OH ₂	177.4(9) 174.4(8)	178.8(7) 175.5(6)	178.7(5) 175.0(4)	176.9(5) 175.7(4)	177.4(5) 176.4(4)	175(1) 175(1)	179.3(9) 176.3(8)	
	OH ₂ -Cu ₁ -OH ₃ O ₁ -Cu ₁ -O ₁ OH ₃ -Cu ₂ -OH ₃ OH ₁ -Cu ₂ -O ₁	167.7(6) 172.2(6) 167.3(8) 163.1(3)	168.6(6) 172.9(5) 170.0(6) 163.2(2)	170.0(4) 174.2(4) 171.6(4) 162.0(1)	170.9(4) 174.3(4) 171.0(4) 162.9(1)	170.6(5) 174.3(4) 170.4(4) 163.7(1)	166(1) 171.6(8) 168(1) 163.9(5)	168.7(8) 173.1(6) 164.2(3) 162.9(1)	

Les analyses des isothermes d'adsorption/désorption permettent d'apporter des informations complémentaires sur les propriétés texturales des matériaux synthétisés. Les isothermes d'adsorption/désorption indiquent la formation de matériaux non poreux avec une très petite surface spécifique limitée à la surface externe des particules ; aucune boucle d'hystérésis attribuable à des mésopores interparticulaires n'a été détectée. Les légères différences observées proviennent uniquement des différences de taille des particules et de leur état de dispersion/agrégation. Ainsi, la surface spécifique des échantillons AP composés de petites particules bien dispersées est plus grande ($\sim 10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$) que celle mesurée pour les autres séries d'échantillons ($< 3 \text{ m}^2/\text{g}$) présentant des particules beaucoup plus grosses. Les échantillons les plus cristallins tels que $\text{US}_{240\text{min}}$, $\text{MWHT}_{240\text{min-}80^\circ\text{C}}$ ne présentent pas de surface spécifique mesurable avec l'équipement utilisé.

Les différences de cristallinité entre les échantillons ont pu être caractérisées davantage par l'analyse du profil des raies de diffraction qui permet de déterminer la taille des domaines cristallins individuels au sein des particules. Ainsi les longueurs de cohérence selon différentes directions cristallographiques ont été évaluées. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux directions [001] et [120], reflétant l'ordre structural le long de la direction d'empilement (L_z) et dans le plan des feuillets hydroxyde (L_{xy}), respectivement. Les valeurs sont reportées dans le

Tableau 29 indiquent d'abord la formation de particules primaires (domaines de cohérence) de taille nanométrique allant de 25 à 200 nm environ. Par conséquent, les particules de taille submicronique observées par microscopie électronique à balayage doivent être considérées comme des particules secondaires polycristallines résultant de la croissance par agrégation orientée des nanoparticules primaires. On peut également noter que les grandes particules observées par microscopie électronique à balayage sont constituées de grands domaines cristallins.

Des différences intéressantes sont observées concernant l'anisotropie de forme des domaines cristallins pouvant être évaluée par le rapport L_z/L_{xy} . À première vue, on pourrait s'attendre à ce que les similitudes dans la morphologie des particules proviennent de domaines cristallins de forme similaire : $L_z/L_{xy} < 1$ pour les plaquettes et $L_z/L_{xy} > 1$ pour les particules en forme de bâtonnet. Ceci est le cas pour les particules SO et AP avec une valeur de L_z/L_{xy} de 1,6 pour les particules SO en forme de bâtonnet et comprise entre 0,8 et 1,0 (quasiment isotrope) pour les plaquettes AP. En revanche, pour les autres séries d'échantillons affichant des valeurs L_z/L_{xy} de 1,6 à 3,5 ; la croissance n'a pas lieu dans la direction attendue *i.e.* la direction

d'empilement des feuillets mais dans la direction latérale. La croissance cristalline a donc lieu majoritairement selon les plans cristallographique (0kl) de plus forte densité atomique.

III. Electrochimie des phases LSH synthétisées

III.1. Etude en voltammétrie cyclique (VC)

Le comportement électrochimique de tous les échantillons de LSH dont les synthèses sont précisées dans les paragraphes précédents a été étudié par voltammétrie cyclique (VC) en utilisant une configuration à trois électrodes dans une solution aqueuse d'acétate de sodium NaCH_3COOH 1M comme électrolyte et une large fenêtre de potentiel de [-1,2 V à 1 V] vs. Ag/AgCl (et contre électrode en platine) afin de suivre toutes les transformations subies par le matériau. Une centaine de cycles consécutifs répétés ont été enregistrés pour chaque échantillon avec des déplacements de pics redox significatifs et des différences dans la surface du pic indiquant des changements importants lors du cyclage. Même si quelques différences sont visibles en fonction de la méthode de synthèse, les courbes de voltammétrie cyclique sont assez similaires pour tous les échantillons et typiques de comportements faradiques avec des réactions redox rapides (**Figure 110**). Les pics redox du cuivre sont clairement observés au premier cycle attribués aux couples Cu(II)/Cu(I) et Cu(I)/Cu(0) comme rapporté dans la littérature [269]. Comme pour les matériaux HDL et d'autres matériaux lamellaires, l'oxydation/réduction réversible des cations dans les feuillets d'hydroxyde implique des changements dans l'espace interlamellaire avec une possible migration des anions interlamellaires et l'intercalation des sels anioniques de l'électrolyte [109]. Sous l'action de ces réactions, une délamination des feuillets hydroxydes peut également se produire.

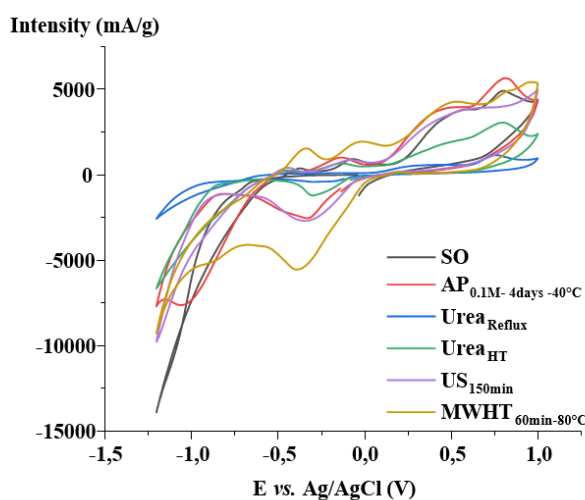


Figure 110 : Voltammétries cyclique au premier cycle pour les échantillons LSHCu préparés par différentes voies de synthèse à 10mV/s dans 1M NaCH_3COOH

Tout d'abord, les courbes de voltammétrie cyclique du premier cycle se réfèrent à la composition de départ, c'est-à-dire à la phase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$. Les courbes de voltammétrie cyclique au premier cycle ont été réalisées à une vitesse de 10 mV/s pour des échantillons représentatifs de chaque mode de synthèse et les capacités directes ont été déterminées et sont données dans la **Figure 111**. Ces valeurs expérimentales peuvent être comparées à la capacité théorique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$. Ainsi, en supposant un transfert de deux électrons, en raison de la capacité du Cu^{2+} à se réduire en Cu^0 métallique, la capacité théorique attendue est de 223 mAh/g. La capacité la plus élevée au 1^{er} cycle est observée pour les échantillons AP avec une valeur de 197 mAh/g pour $\text{AP}_{0,1\text{M-4days-40}^\circ\text{C}}$ qui correspond à 88% de la capacité théorique de la phase LSHCu (**Figure 111**). Ainsi, le pourcentage d'atomes de cuivre affectés par le processus électrochimique varie de 88% pour $\text{AP}_{0,1\text{M-4days-40}^\circ\text{C}}$ à 25% pour SO. Des valeurs de capacité pour les méthodes ultrasons et micro-ondes, d'environ 100 mAh/g sont mesurées.

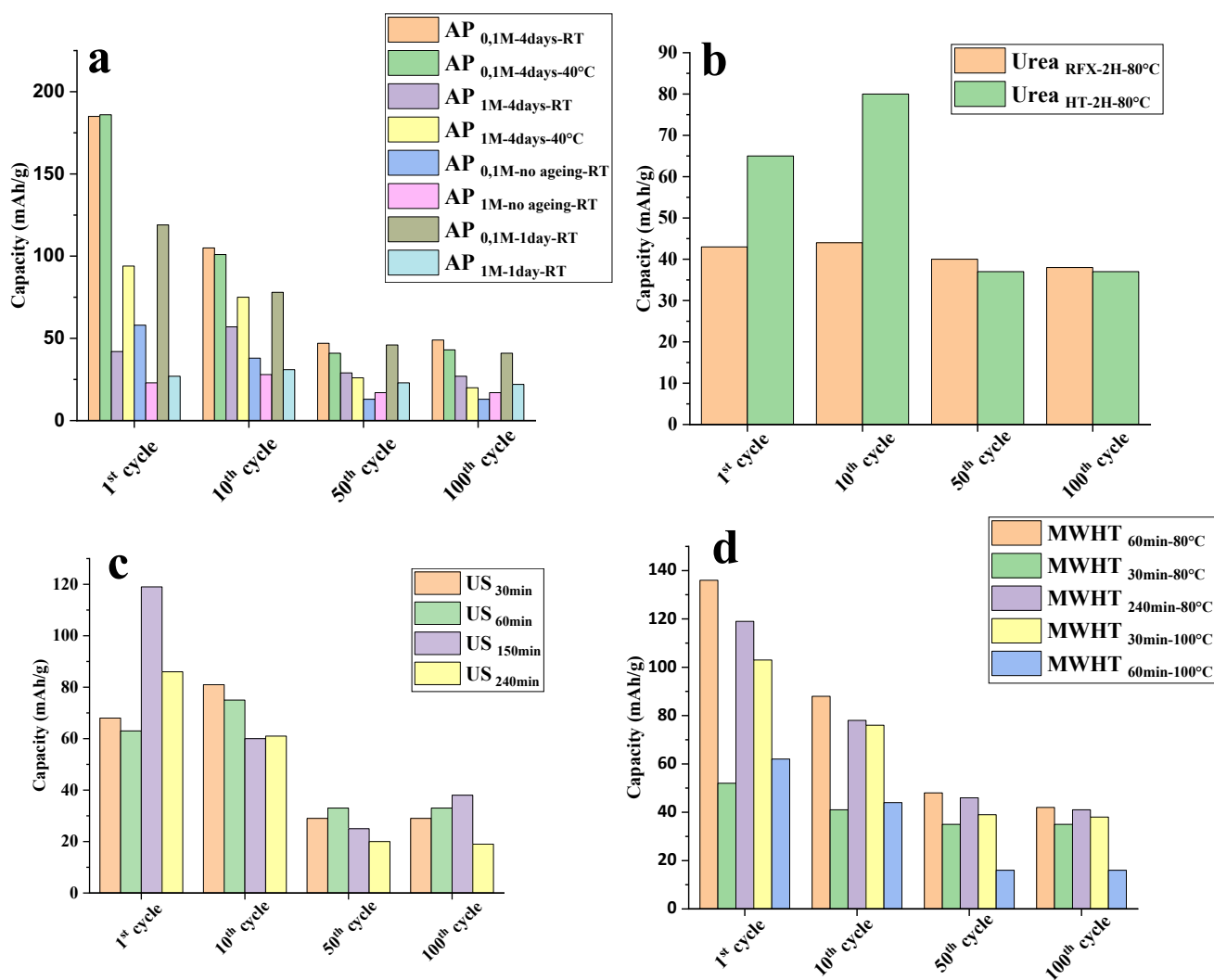


Figure 111 : Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle et de la synthèse utilisée (a) AP, (b) Urée, (c) US et (d) MWHT

Comme les capacités au premier cycle (Q_1) peuvent être liées à la taille des domaines cristallins déterminés dans les parties précédentes (**Figure 112**). Les données sont comparées au rapport L_z/L_{xy} , et les matériaux peuvent être divisés en trois groupes : ceux bien cristallisés à la fois dans le plan et dans la direction d'empilement conduisant à un rapport L_z/L_{xy} entre 1 et 2 et (L_z, L_{xy}) > 100 nm (Groupe 1) ; ceux qui sont également bien cristallisés mais davantage dans la direction d'empilement conduisant à un rapport $L_z/L_{xy} > 2$ et (L_z) > 100 nm, (L_{xy}) < 100 nm (Groupe 2), et enfin ceux qui sont beaucoup moins cristallisés avec de petits domaines cohérents en particulier dans la direction d'empilement conduisant à un rapport $L_z/L_{xy} < 1$ et (L_z, L_{xy}) < 50 nm (Groupe 3). Il apparaît clairement que les capacités sont beaucoup plus élevées pour le Groupe 3 indiquant une influence de la taille et de la morphologie des nanostructures sur les propriétés électrochimiques des LSH. L'effet bénéfique de la nanostructuration sur les sites de surface actifs pour des performances électrochimiques supérieures a été relaté dans de nombreuses études [270]. De plus, la morphologie de la nanostructure 2D des particules AP conduit au rapport surface/volume le plus élevé, fournissant ainsi une interface plus grande avec l'électrolyte. La corrélation du rapport L_z/L_{xy} avec Q_1 suggère également que l'ordre d'empilement pourrait avoir un effet défavorable sur les propriétés électrochimiques. En effet, des longueurs de cohérence élevées selon l'axe d'empilement stabilisent la structure lamellaire (Groupe 2) et entraînent probablement une diffusion gênée dans l'espace interlamellaire empêchant ainsi les réactions d'intercalation et de désintercalation des anions de l'électrolyte au cours du processus électrochimique (Groupe 1 et 2) [271].

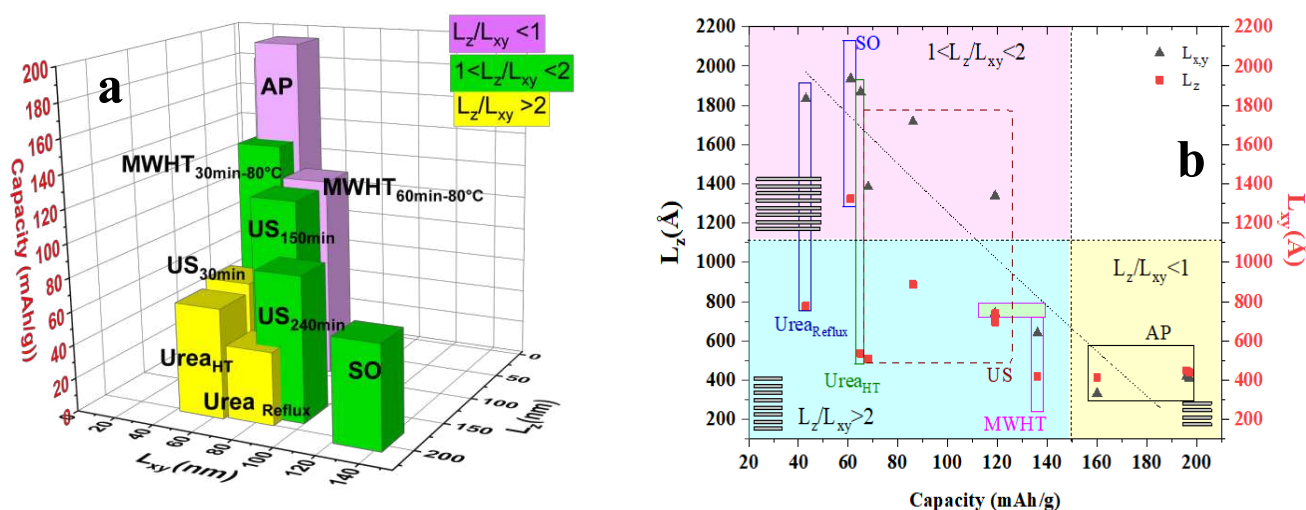


Figure 112 : Evolution de la capacité spécifique en fonction des longueurs de cohérence en vue (a) 3D et (b) 2D

Les mesures de voltammétrie cyclique menées jusqu'au centième cycle montrent l'influence de la taille des particules sur la stabilité de la capacité et l'apparition de la

transformation de phase (**Figure 113**). Ainsi, les petites particules telles que les particules AP montrent une perte rapide de capacité dès les premiers cycles (80 % de perte de capacité après 100 cycles pour AP) tandis que les particules plus grandes montrent une diminution de capacité plus graduelle. Pourtant, après 100 cycles, tous les échantillons tendent vers la même capacité d'environ 40 mAh/g. Une hypothèse serait que les petites particules avec une grande surface fournissent plus de sites actifs qui en retour accélèrent la transformation de phase. A cela s'ajoute un broyage électrochimique des bords des particules vers le cœur. La même transformation de phase se produit dans tous les échantillons pendant le cycle électrochimique, mais elle est retardée en fonction de la taille des particules. Les échantillons US et MWHT appartenant au groupe 1 avec un rapport L_z/L_{xy} compris entre 1 et 2 et présentant de grandes tailles de particules peuvent représenter un bon compromis entre la capacité et la stabilité au cyclage en conservant respectivement jusqu'à 30% et 40% de leur capacité d'origine après 100 cycles.

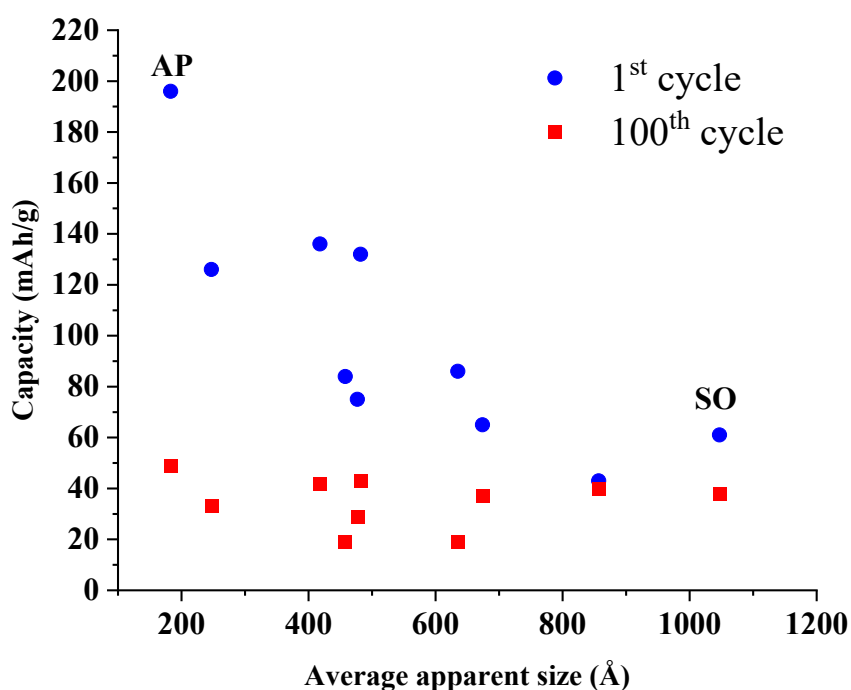


Figure 113 : Evolution de la capacité spécifique au premier et au 100^{ème} cycle en fonction de la taille moyenne apparente

En variant la vitesse de balayage, l'évolution du rapport Q/Q_{max} (avec Q_{max} la capacité obtenue à 1mV/s) (**Figure 114**), permet de distinguer l'impact de la morphologie des particules sur la capacité. Ces données indiquent clairement que le processus électrochimique n'est pas purement contrôlé par la surface et que la réaction électrochimique est limitée par la diffusion. En effet, des vitesses de balayage élevées (50 mV/s), entraînent moins de 10% de Q_{max} quel que soit le mode de synthèse. L'échantillon AP fournit 93% de Q_{max} à 10mV/s en comparaison avec

l'échantillon SO à 62%. C'est une conséquence directe de la morphologie et de la nanostructuration initiale.

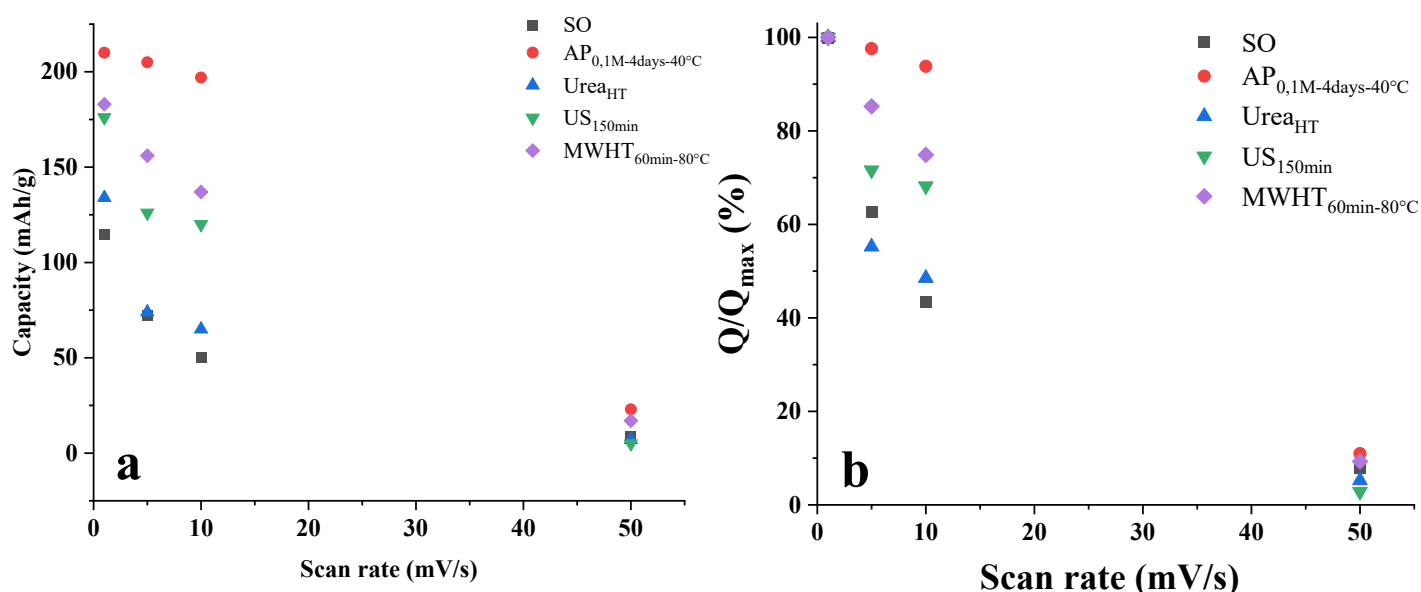


Figure 114 : (a) Evolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de cyclage et (b) Evolution de Q/Q_{max} en fonction de la vitesse de cyclage

IV. Analyse post mortem des électrodes (focus sur la méthode SO)

Une fois les corrélations établies entre les différentes synthèses, conférant des propriétés structurales aux phases synthétisées, et les valeurs de capacité spécifique, il est important de suivre le matériau au cours du cyclage pour expliquer cette diminution de capacité. Cette partie portera sur l'étude de la phase synthétisée par la méthode sel/oxyde.

IV.1. Suivi par EXAFS/XANES

Les spectres d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K du Cu ont été enregistrés au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA. Les électrodes ont été récupérées après cyclage, lavées, et mises en forme avec du graphite. Les spectres XANES ont été normalisés et les signaux EXAFS extraits avec le logiciel Fastosh, en simulant la région avant et après seuil avec une fonction linéaire et un polynôme de degré 4 respectivement. La présence d'un préseuil au premier et cinquième cycle de la **Figure 115** indique un changement d'environnement de l'atome de cuivre. Ce phénomène est associé par la diminution d'intensité du pic au niveau du seuil. L'épaulement présent au 100^{ème} cycle indique que l'environnement du cuivre a changé ainsi que son degré d'oxydation. En effet l'étude menée par Gaur *et al.* [272] a montré un même décalage des spectres d'absorption pour un mélange Cu₂O/CuO.

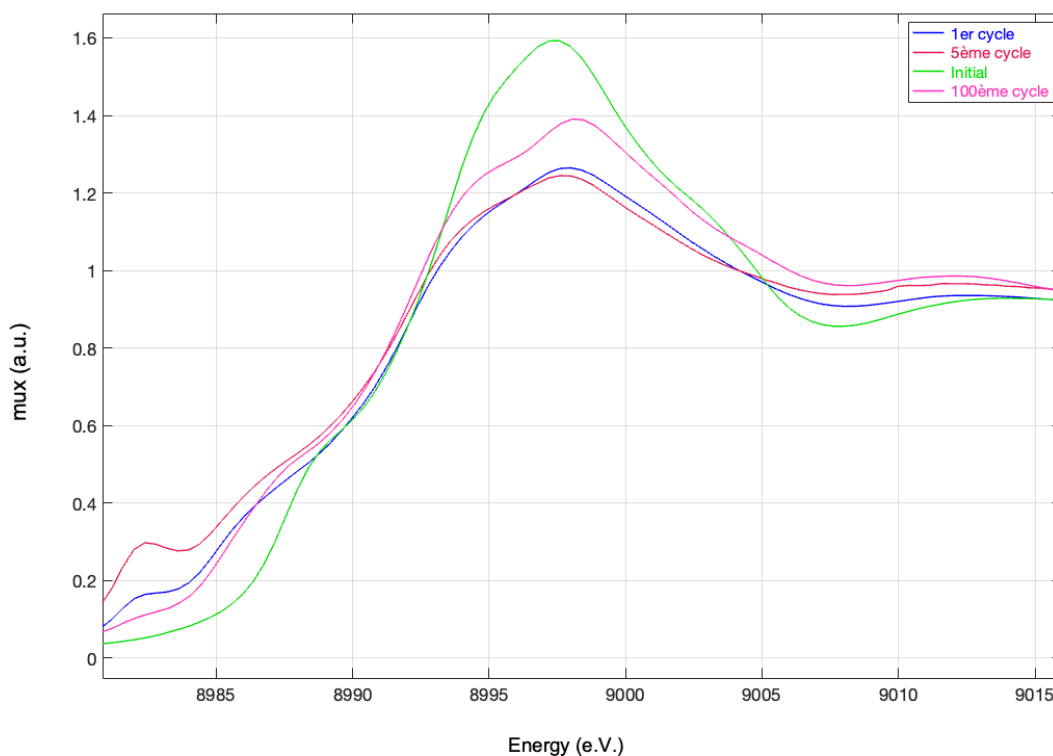


Figure 115 : Analyse XANES de la phase LSHCu initiale, au premier, au cinquième et au 100^{ème} cycle

La transformée de Fourier de l'analyse EXAFS (**Figure 116**) montre initialement des feuillets bien ordonnés et plans car les pics présents à 6 Å et 8.5 Å sont le résultat des processus de focussing et de superfocussing provenant de la contribution atome absorbeur Cu à celui rétrodiffuseur à $2a$ et $3a$, respectivement, a étant la distance métal-métal. Le premier pic correspond aux liaisons Cu-O et le second aux liaisons Cu-Cu. La variation de distances engendrée par l'effet Jahn-Teller entraîne la présence de pic large dont il est difficile d'extraire la contribution de chaque liaison.

Au premier et au cinquième cycle un dédoublement du pic ainsi qu'un raccourcissement caractéristique de la liaison Cu-Cu est observé. Le feuillet est aussi déformé car le phénomène de focussing est moins fort et les distances Cu-O sont aussi légèrement impactées. Toutes ces observations traduisent un changement du matériau de départ vers une autre phase ou mélange de phases.

Enfin au centième cycle, une forme plus cristallisée est observée avec une seule distance Cu-Cu plus faible que celle du matériau initial. De même la distance Cu-O est légèrement plus courte que pour le matériau initial.

L'analyse XANES/EXAFS a permis de mettre en évidence un changement de degré d'oxydation au cours du cyclage ainsi qu'un changement d'environnement des atomes de cuivre. Cette modification de la distance des liaisons nous indique que le matériau LSHCu de

départ a évolué vers un mélange de phase au centième cycle. Pour cela une analyse PDF a été réalisée pour déterminer les composants de l'électrode au centième cycle.

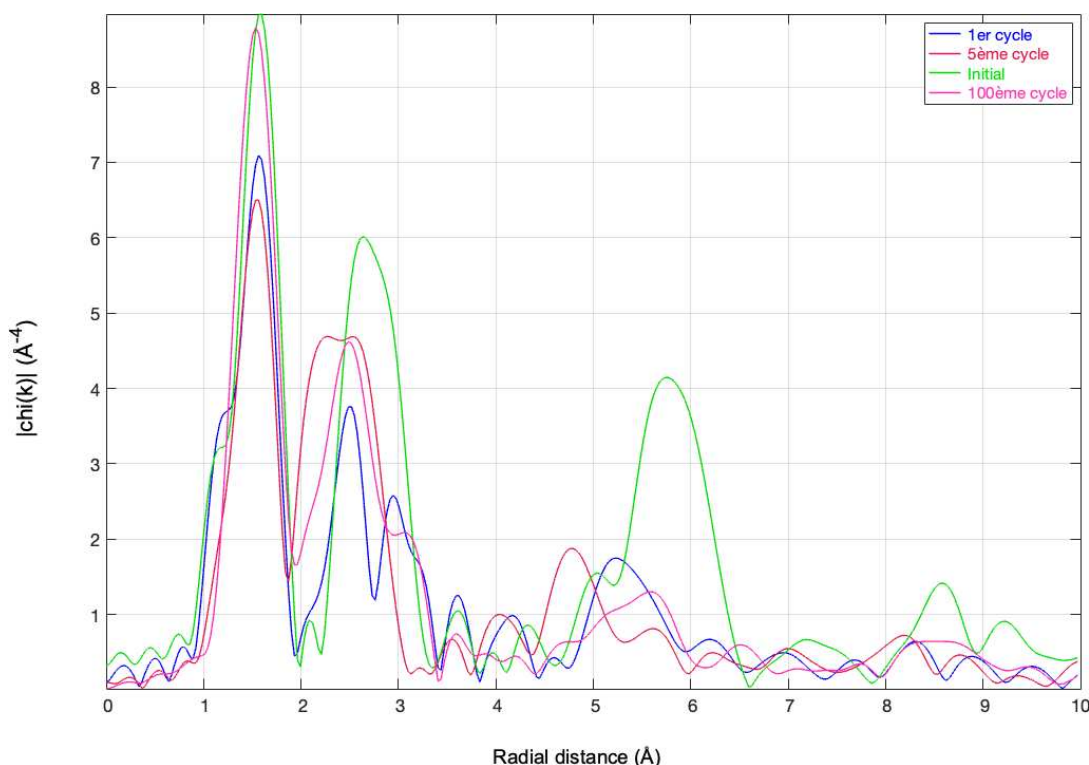


Figure 116 : Transformée de Fourier de l'analyse EXAFS pour la phase LSHCu initiale au premier, au cinquième et au 100^{ème} cycle

IV.2. Suivi par analyse PDF

IV.2.A. Description de la méthode

L'analyse de la fonction de distribution de paires a été réalisée sur la phase LSH obtenue par la voie sel/oxyde et sur les électrodes après cyclage. Les échantillons ont été placés dans un capillaire en verre (0,7 mm de diamètre) et analysés par un diffractomètre Panalytical Empyrean équipé d'un détecteur solide GaliPIX3D, d'un miroir focalisant et à la longueur d'onde de l'argent ($K_{\alpha 1} = 0.5594214 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 0.5638120 \text{ \AA}$) ; les fonctions de distribution de paires réduites $G(r)$ ont été extraites pour un vecteur de diffusion $Q_{\max} = 21.4 \text{ \AA}^{-1}$ à l'aide du logiciel Highscore Plus. Expérimentalement, la PDF s'obtient à partir d'un diffractogramme sur poudre et en réalisant la transformée de Fourier présentée par l'équation ci-contre :

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ \quad (26)$$

où $\rho(r)$ est la densité de paires microscopique et $S(Q)$ est la fonction de structure totale c'est-à-dire l'intensité diffusée normalisée. L'obtention de $S(Q)$ à partir des données de

diffraction X nécessite d'effectuer en premier lieu un ensemble de corrections pour éliminer toutes les contributions incohérentes (Compton) et inélastiques (fluorescence), le signal provenant de l'environnement (porte échantillon, diffusion de l'air), ainsi que les effets de l'absorption et de la diffusion multiple. Le diagramme X est ensuite normalisé par le facteur de diffusion moyen de l'échantillon. On obtient ainsi $S(Q)$ puis la fonction $Q [S(Q) - 1]$ est transformée de Fourier selon l'équation. La PDF peut également être calculée à partir d'un modèle structural :

$$Gc(r) = \frac{1}{r} \sum \sum \left[\frac{b_i b_j}{b^2} \delta(r - r_{ij}) - 4\pi r \rho_0 \right] \quad (27)$$

dans laquelle la somme est réalisée sur l'ensemble des atomes contenus dans le modèle structural, séparés par une distance r_{ij} , b_i est le pouvoir diffusant de l'atome i , b^2 est le facteur de diffusion moyen de l'échantillon et ρ_0 est la densité numérique du composé (nombre d'atomes par unité de volume).

Cette fonction présente des pics pour des valeurs de r correspondant à des distances interatomiques dans le modèle, l'intensité de ces pics étant proportionnelle au produit des facteurs de diffusion des atomes b_i, b_j formant la paire. L'ensemble des contributions de toutes les paires d'atomes s'ajoutent. Le programme PDFgui software a été utilisé pour simuler à partir d'un modèle structural périodique les fonctions de distribution de paires de la phase LSHCu dans le groupe d'espace $P2_1$.

IV.2.B. Analyses PDF de LSHCu synthétisée par la méthode sel/oxyde

Les changements de structure se produisant au cours du cyclage ont été étudiés par l'analyse de la fonction de distribution des paires de rayons X effectuée sur l'échantillon de SO récupéré après 1, 10, 100 et 500 cycles complets dans l'état stable de décharge (0V) (**Figure 117**). La PDF, en tant que technique de diffusion totale, sonde à la fois les phases cristallines et amorphes et constitue un outil intéressant pour l'étude de l'évolution structurale des matériaux d'électrode. En utilisant le logiciel PDFgui, nous avons pu extraire des informations structurales locales quantitatives.

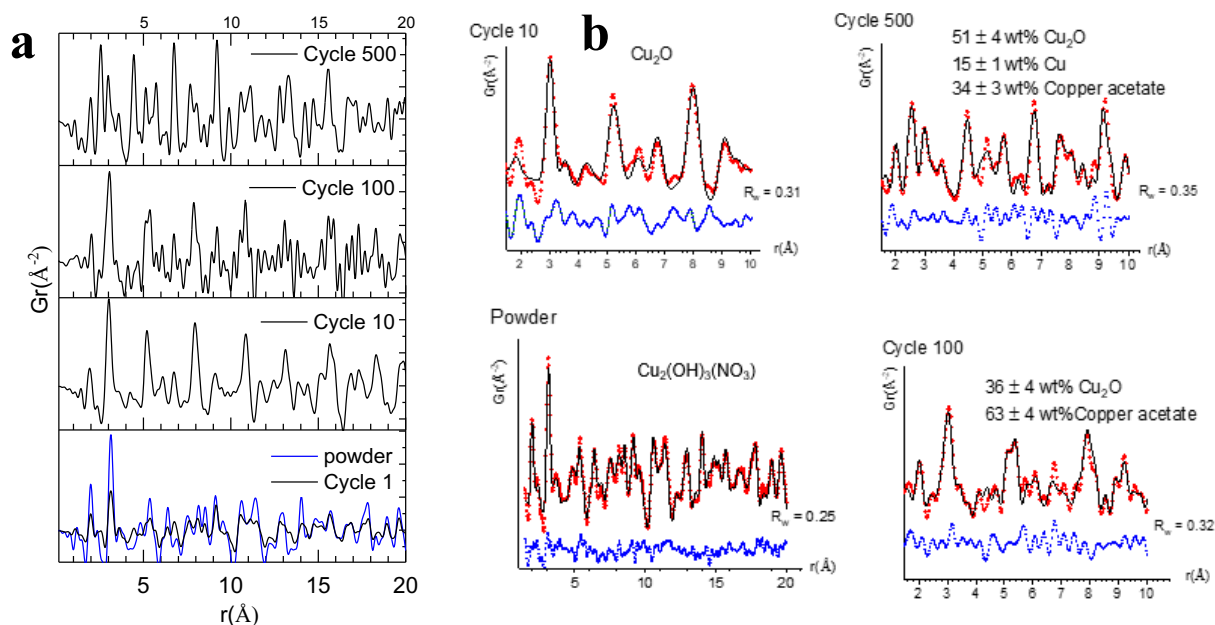
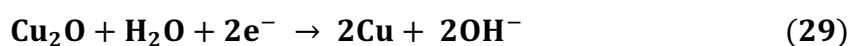
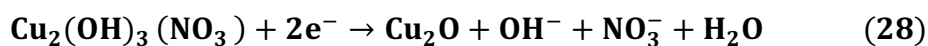


Figure 117 : Données PDF des matériaux d'électrodes pour l'échantillon SO après 1, 10, 100 et 500 cycles par voltammétrie cyclique. (b) Ajustement de la structure locale $1.5 < r < 10 \text{\AA}$: les données expérimentales sont en rouge, les ajustements sont en noirs et la différence est en dessous en bleu.

Dans un premier temps, afin de s'assurer de la cohérence des mesures, la poudre LSHCu et le composite LSHCu+C+PFTE ont été analysés. Ils présentent tous les deux la même signature PDF. Par la suite, il a ainsi été montré que la phase LSHCu subit rapidement une transformation en oxyde cuivreux Cu_2O (cycle 10). Ensuite, la réaction de $\text{Cu(I)}_2\text{O}$ dans l'électrolyte acétate peut facilement expliquer la formation de l'acétate monohydrate de cuivre(II) $\text{Cu(II)}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme observé au cycle 100 et également la formation de Cu(0) clairement visible au cycle 500. Les compositions des matériaux d'électrode en % en masse déduites de la modélisation PDF sont les suivantes : 100 % Cu_2O (cycle 10), 36 % Cu_2O - 64 % acétate de Cu (cycle 100) et 51 % Cu_2O - 15 % Cu - 34 % acétate de Cu (cycle 500).

De plus, la variation des valeurs de pH a également été enregistrée au cours des cycles (**Figure 118a**). Les valeurs de pH mesurées aux potentiels de -1.2, 0 et 1 V vs. Ag/AgCl sur des cycles successifs de voltammétrie cyclique pour l'échantillon SO sont placées sur le diagramme de Pourbaix du Cu- H_2O -acétate (**Figure 118b**). La position des données permet de mieux comprendre les transformations du matériau et les résultats PDF. En gardant à l'esprit que le système solide est hétérogène, et composé de domaines plus ou moins exposés aux processus électrochimiques, il est possible de s'écarter de l'idéalité du diagramme de Pourbaix, tout en proposant des mécanismes de transformations. Tout d'abord, il est intéressant de noter que la stabilité de la phase LSHCu dans l'acétate de sodium 1M pH à 8,2 a été vérifiée sur une période de 24 h (**Figure 119**). Après 10 cycles, la phase est dissoute puis précipite en oxyde cuivreux. Cette première transformation est favorisée par l'augmentation du pH suite à la libération du groupe hydroxyle dans la solution. Ensuite, pour un potentiel négatif, la réduction en cuivre

métallique est observée. A -1.23V, la réduction des molécules d'eau se produit accompagnée d'une libération d'espèces OH⁻. Ce dégagement d'hydrogène diminue avec le nombre de cycles, probablement en raison de la passivation du cuivre, ou bien il n'y a plus de formation de cuivre.



En oxydation, la transformation du cuivre métallique en oxyde cuivreux est observée en premier lieu à -0.2V *vs.* Ag/AgCl). La transformation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique (attendue selon le diagramme de Pourbaix) dans la gamme de potentiel comprise entre 0,15 et 1 V n'a pas été observée. Après quelques dizaines de cycles, en particulier au 50^{ème} cycle, une nouvelle phase apparaît qui est l'acétate de Cu(II)₂(O₂CCH₃)₄.2H₂O. Dès lors, un parallèle peut s'établir entre nos résultats et l'étude rapportée par Karantonis *et al.* sur l'oxydation anodique du cuivre [269]. La formation d'oxyde cuivreux à la surface de l'électrode a été suivie d'une dissolution importante principalement dans la région de potentiel où les feuillettes de monoxyde de Cu(II) sont susceptibles de se former. Il a également été établi que le rôle des ions acétate n'est pas limité à l'ajustement du pH mais qu'ils sont également impliqués dans la formation d'acétate de cuivre basique Cu(II)₂(O₂CCH₃)₄.2H₂O comme prédit par Karantonis.

En revenant aux courbes de voltammétrie cyclique (**Figure 120**), au 100^{ème} cycle, on observe deux pics de réduction (-0,5 V et -0,88 V) et deux pics d'oxydation (-0,62 V et -0,44 V) qui peuvent être attribués aux transitions Cu(0)/Cu(I) et Cu(I)/Cu(II). Au 250^{ème} cycle, une augmentation nette des pics de densité de courant cathodique et deux anodique à -0,23 V et -0,55 V indique un changement dans la proportion des phases. Au 500^{ème}, un seul pic redox réversible est mesuré à -0,25 V et -0,52 V attribuant la transition Cu(II)/Cu(I). La perte de capacité est importante pendant les 50 premiers cycles et se stabilise ensuite autour de 40 mAh/g. Cette diminution de capacité est la conséquence directe de la transformation de phase ainsi que du broyage électrochimique. De plus, une partie du matériau transformé en Cu métal n'est plus soumise à des processus redox réversibles et passe en solution. Enfin, indépendamment de la méthode de synthèse de la phase LSHCu, les valeurs de capacité similaires observées au 100^{ème} cycle, toutes autour de 40 mAh/g, suggèrent fortement un mélange de phases similaire, c'est-à-dire [(Cu₂(OAc)₄.2H₂O)_{1-x-y}(Cu)_x(Cu₂O)_y]. Après un

nombre élevé de cycles, le broyage électrochimique est susceptible d'annihiler les différences microstructurales et morphologiques initiales.

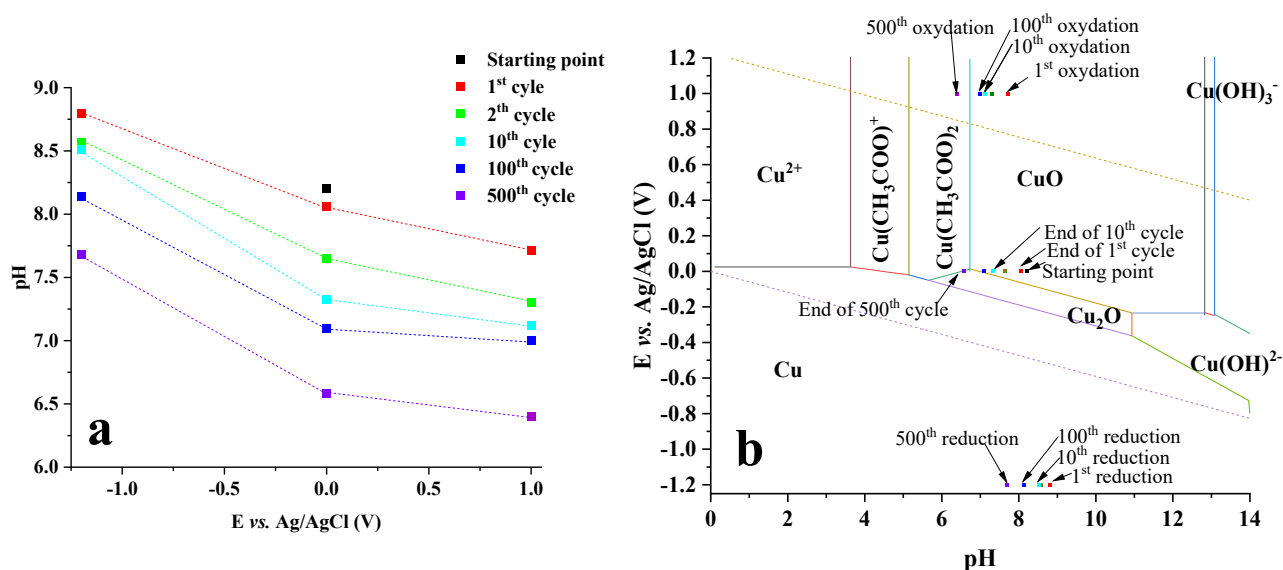


Figure 118 : Evolution du pH de l'électrolyte en fonction du nombre de cycle et à des potentiels de -1.2V, 0V et 1V et (b) Diagramme de Pourbaix théorique du cuivre dans une solution d'acétate de sodium à 1M

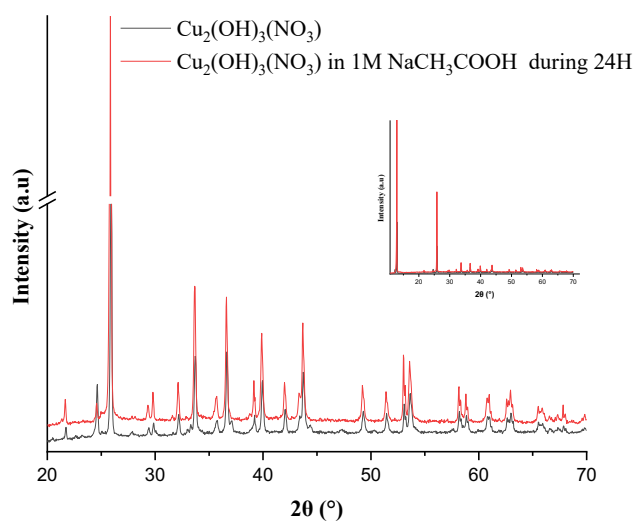


Figure 119 : Diffractogrammes X de la phase LSHCu après 24H dans NaCH₃COOH 1M en OCV

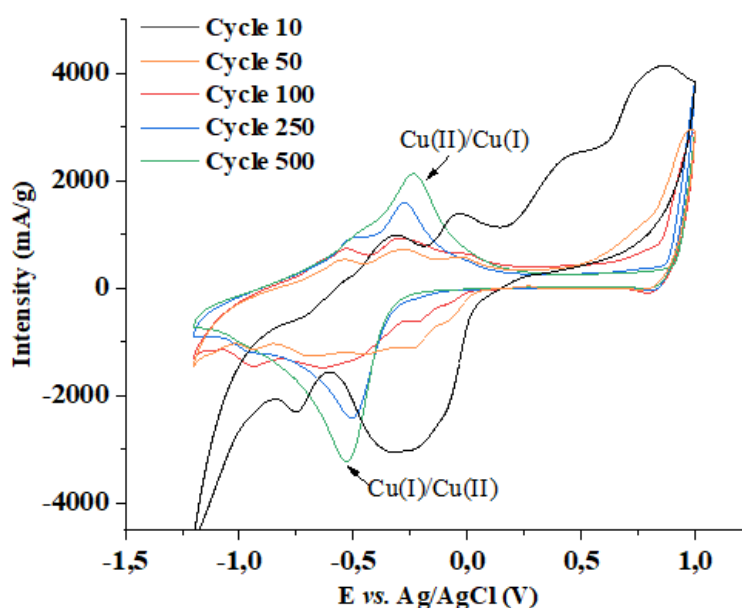


Figure 120 : Voltamogrammes de la phase LSHCu synthétisée par la méthode SO à différents cycles à 10mV/s dans l'acétate de sodium 1M

VI. Intercalation de molécules électroactives au sein des phases LSH

L'intercalation de molécules électroactives au sein des feuillets LSH a été envisagée du fait des interactions iono-covalentes décrites dans la littérature [237]. L'intercalation de ces molécules identiques à celles du chapitre précédent est réalisée par échange anionique à partir de la phase SO en suivant le protocole établi par Meyn pour l'intercalation d'alkyl sulfonate [235]. 150 mg de phase LSHCu-NO₃ sont dispersés dans 5 mL d'eau déionisée. Le mélange est ajouté à une solution à 0,1 M contenant la molécule à intercaler à 70°C pendant 48H sous agitation et sous N₂. Puis, la solution est centrifugée et le solide récupéré et re-dispersé dans 5 mL d'une solution à 0,1M contenant la molécule à intercaler à 70°C pendant 48H sous agitation et sous N₂. Après 96 H total d'échange, la solution est centrifugée, lavée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 40°C. L'intercalation a aussi été menée à partir d'une phase zinc (LZH) selon le même mode opératoire.

VI.1. Intercalation au sein de la phase LSHCu

L'intercalation de ces molécules a été démontrée par diffraction des rayons X avec une augmentation de la distance interlamellaire : 23,3 Å pour le dodecyl sulfate (DS), 26,3 Å pour AQS et 14,3 Å pour l'AQDS (**Figure 121**). La spectroscopie infrarouge confirme la présence

de ces molécules dans les phases synthétisées. Le mode d'intercalation de ces molécules est représenté pour la phase LSHCu-AQDS sur la **Figure 122**. Les zones de fortes densités électroniques représentent les feuillets. Il est aussi possible de discerner les têtes sulfonates de la molécules d'AQDS engendrant un effet pilier incliné entre les feuillets expliquant un arrangement monocouche et la faible valeur de l'espace relevé. Pour la molécule de DS un arrangement bicouche est privilégié en comparant la distance de l'espace interlamellaire et la taille de la molécule. Pour la molécule d'AQS un arrangement bicouche interpénétré est déduit par affinement, augmentant la distance entre les feuillets à 26,3 Å (**Figure 123**). Toutes ces matrices sont testées en électrochimie par voltammétrie cyclique.

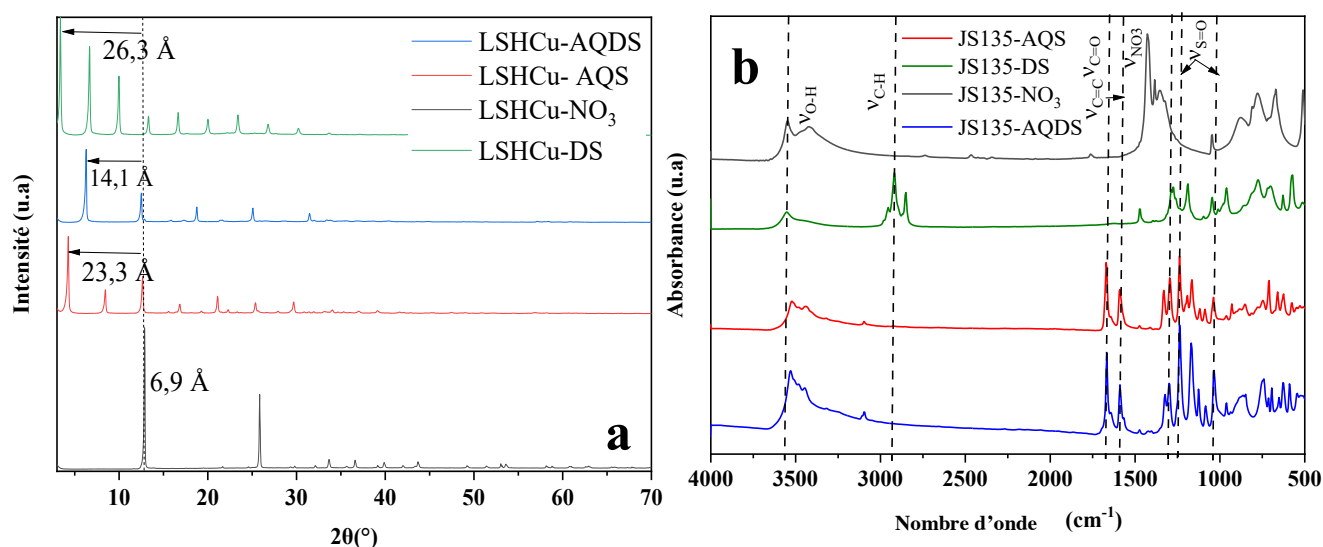


Figure 121 : (a) Diffractogrammes X et (b) spectre infrarouge des phases LSHCu - AQS, -DS, -AQDS et -NO₃

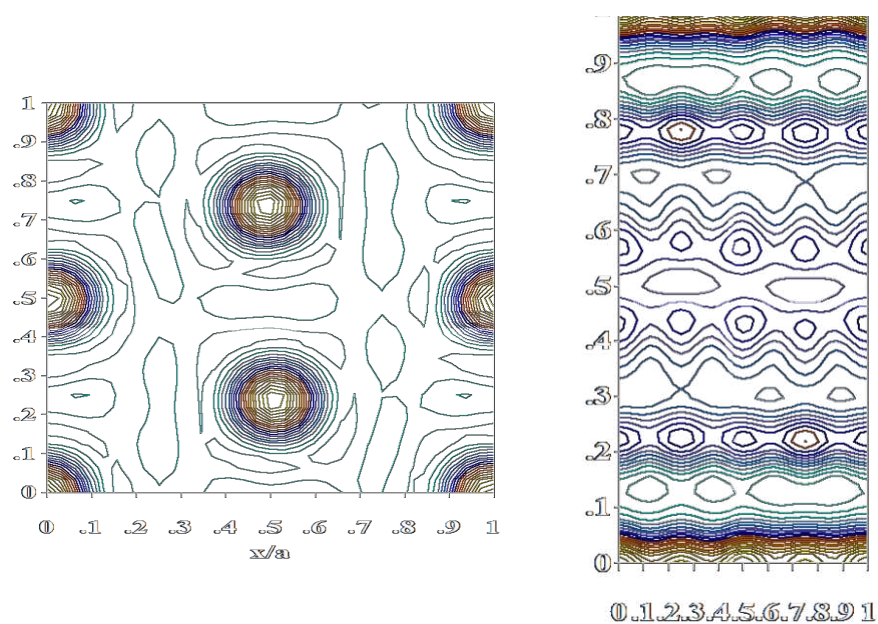


Figure 122 : Cartographie 1D des densités électroniques de la phase LSHCu-AQDS

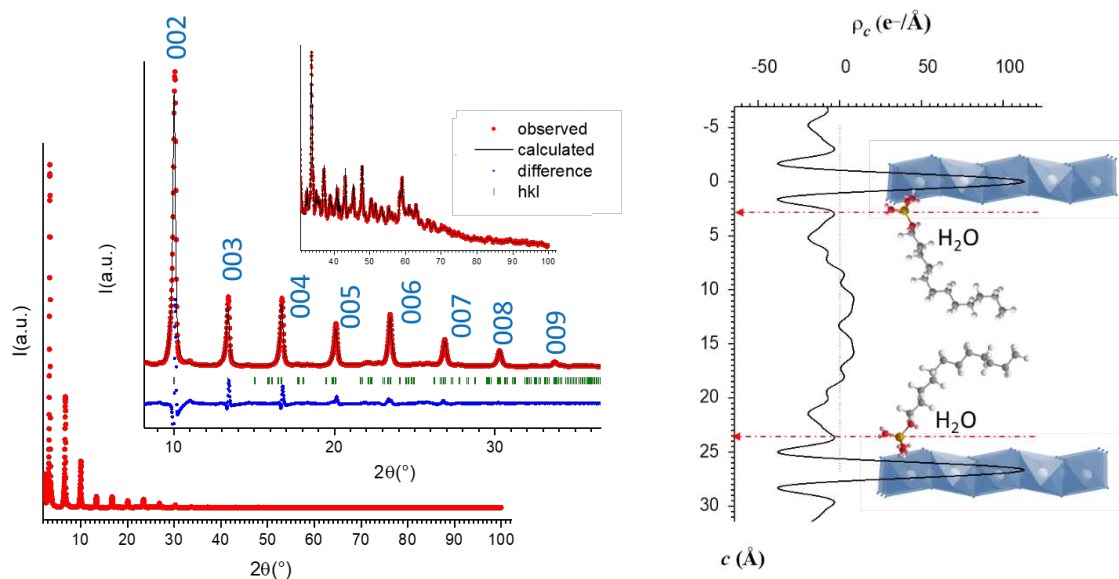


Figure 123 : Affinement et représentation de la phase LSHCu-AQS

Les images de microscopie électronique à balayage indiquent par comparaison avec la phase avant échange, que l'intercalation des molécules au sein de la matrice LSHCu entraîne une certaine désagrégation de la phase hybride. Il est aussi remarquable de noter une dispersion importante en termes de taille de plaquette avec des tailles de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres. Les pourcentages atomiques déduits de l'analyse EDX confirment une intercalation totale de la molécule d'anthraquinone sulfonate (rapport atomique Cu/S égal à 2) (Figure 124)

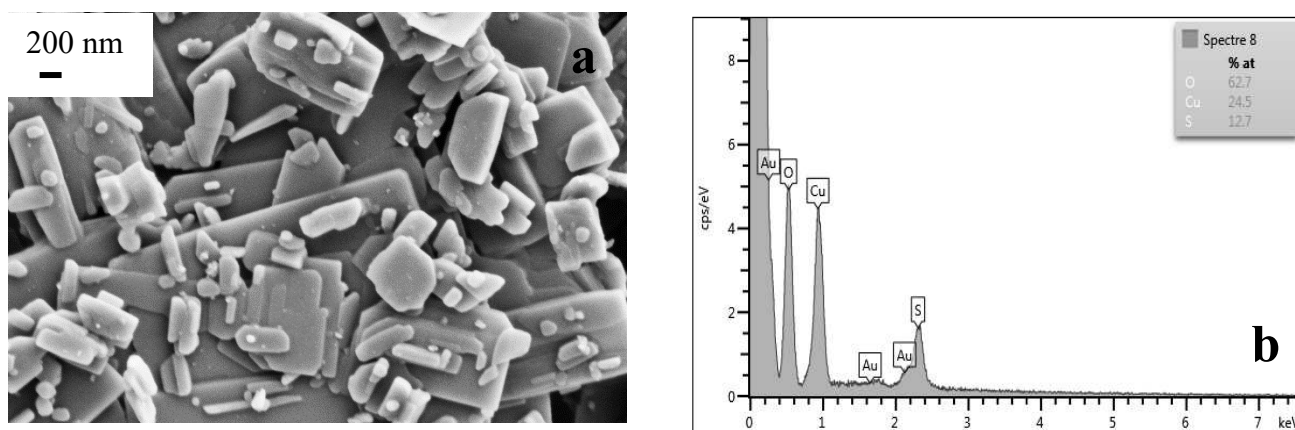


Figure 124 : Image de microscopie électronique à balayage de la phase LSHCu-AQS x20K et (b) EDX de cette même phase

Les allures des voltammétries cyclique sont semblables à celles obtenues pour l'intercalation de ces mêmes molécules au sein des phases HDL comme vu au chapitre précédent (**Figure 125**). Une vitesse de cyclage de 10 mV/s semble être trop élevée au premier cycle pour avoir une réponse complète des molécules intercalées. Cependant des capacités expérimentales bien plus importantes au premier cycle sont obtenues, jusqu'à 165 mAh/g en réduction pour la phase LSHCu-AQDS comparées aux valeurs obtenues pour les phases HDL. La capacité théorique, calculée pour 2 électrons échangés, pour la phase contenant l'AQDS est de 148 mAh/g et 133 mAh/g pour celle contenant l'AQS. La valeur expérimentale supérieure à la valeur théorique relevée pour la phase LSHCu-AQDS pourrait être due à l'implication du cuivre du feuillet (pic redox visibles sur la voltammétrie cyclique de LSHCu-DS où DS est électrochimiquement inactif) dans les processus redox ou de l'AQDS adsorbé à la surface de la phase LSH. Pour la phase intercalée par le DS, les intensités des réactions électrochimiques sont faibles, inférieures à celles obtenues pour la phase nitrate. Ceci montre la difficulté de diffusion de l'électrolyte au sein de la matrice LSH du fait de la longue chaîne alkyle hydrophobe de cette molécule. Enfin, les capacités relevées au cours du cyclage diminuent dès le second cycle, preuve que la liaison iono-covalente entre feuillet et molécule interfeuillet des phases LSH n'est pas assez forte pour contrecarrer la migration des molécules électroactives hors de leur structure d'accueil.

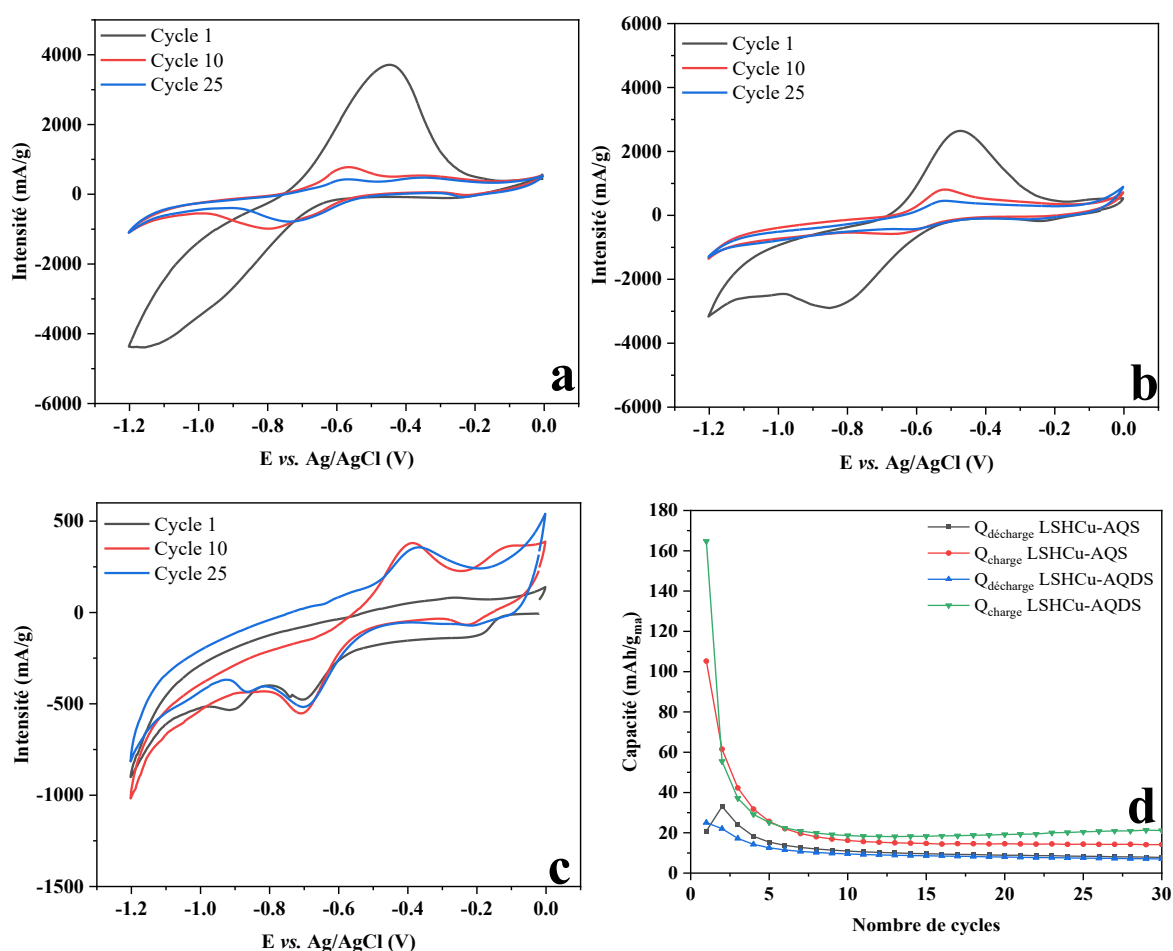


Figure 125 : Voltammogrammes de la phase (a) LSHCu-AQS, (b) LSHCu-AQDS, (c) LSHCu-DS, et (d) capacités correspondantes dans NaCH_3COOH 1M à 10 mV/s

VI.2. Intercalation au sein de la phase LZH

La synthèse de phases hydroxyde simple au zinc (LZH) a été réalisée pour l'intercalation de molécules électroactives. Le choix du feuillet zinc a été établi du fait de sa stabilité électrochimique dans la plage de potentiel choisie (identique aux phases HDL MgAl choisies dans le chapitre précédent). L'intercalation de ces molécules a été réalisée suivant le même protocole que pour leur intercalation entre les feuillets LSHCu. L'intercalation des molécules d'AQS, d'AQDS et de Riboflavin-5'-phosphate engendre, comme attendu, l'augmentation de la distance interfeuillet analysée par des diagrammes X. Les valeurs des distances basales conduisent aux mêmes conclusions en termes de mode d'intercalation pour la famille des anthraquinones (monocouche pour l'AQDS et bicouche pour l'AQS) et d'un arrangement bicouche pour la molécule de RF (**Figure 126**). Cependant la présence d'oxyde de zinc est relevée, preuve de la faible stabilité de cette phase en milieu aqueux et à une température de 70°C. Malgré cette impureté, non électrochimiquement active, les phases sont testées en voltammétrie cyclique.

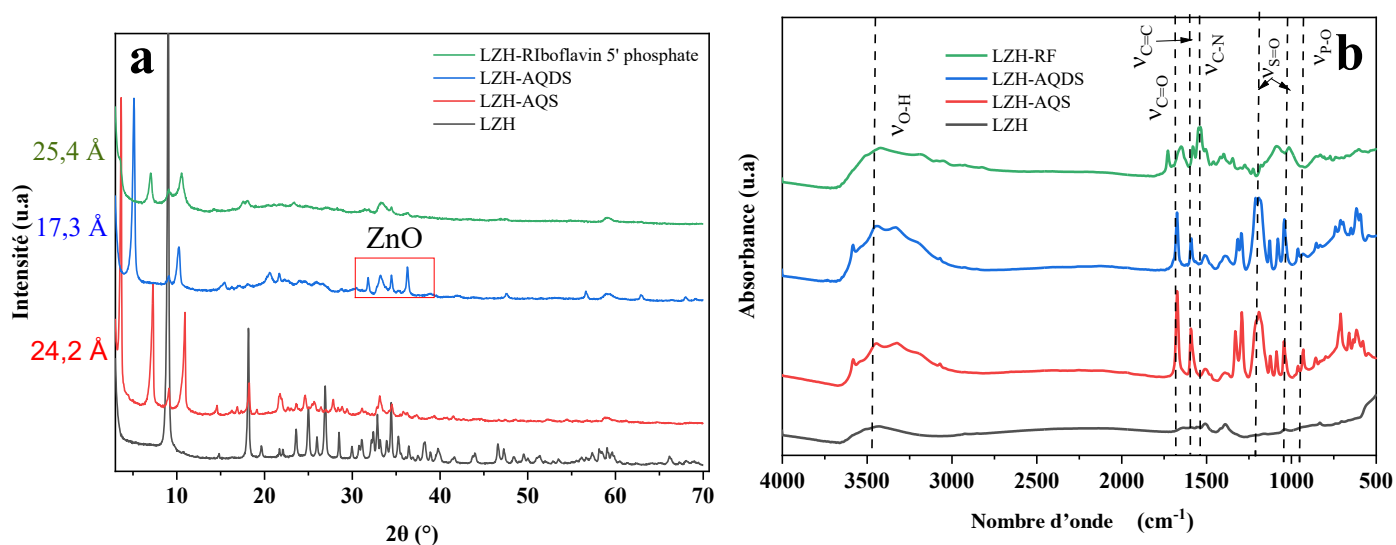


Figure 126 : (a) Diagrammes X des phases LZH intercalées par des molécules électroactives et (b) Spectres infrarouge de ces phases

Les voltammétries cyclique indiquent les processus redox des molécules intercalées dans la plage de potentiel choisie (**Figure 127**). Les valeurs théoriques calculées pour le transfert de deux électrons sont respectivement de 51,7 mAh/g, 64,7 mAh/g et de 39,1 mAh/g pour les phases LZH-AQS, LZH-AQDS, LZH-RF. Les valeurs de capacités expérimentales relevées indiquent que la capacité maximale est atteinte pour les phases AQS et RF. L'écart supérieur de capacité expérimentale comparée avec la valeur de la capacité théorique indique la présence de molécules adsorbées en surface du matériaux. Pour la phase LZH-AQDS, la configuration

engendrée par l'intercalation de la molécule d'AQDS empêche le passage aux anions de l'électrolyte au sein du feuillet et la valeur de la capacité n'est due qu'aux molécules adsorbées en surface. La présence de la phase ZnO en grande quantité (non déduite ici) est aussi un facteur important sur la capacité massique calculée. Cependant l'expulsion des molécules intercalées engendrent encore ici une diminution rapide de la capacité au même titre que pour les phases HDL et LSHCu.

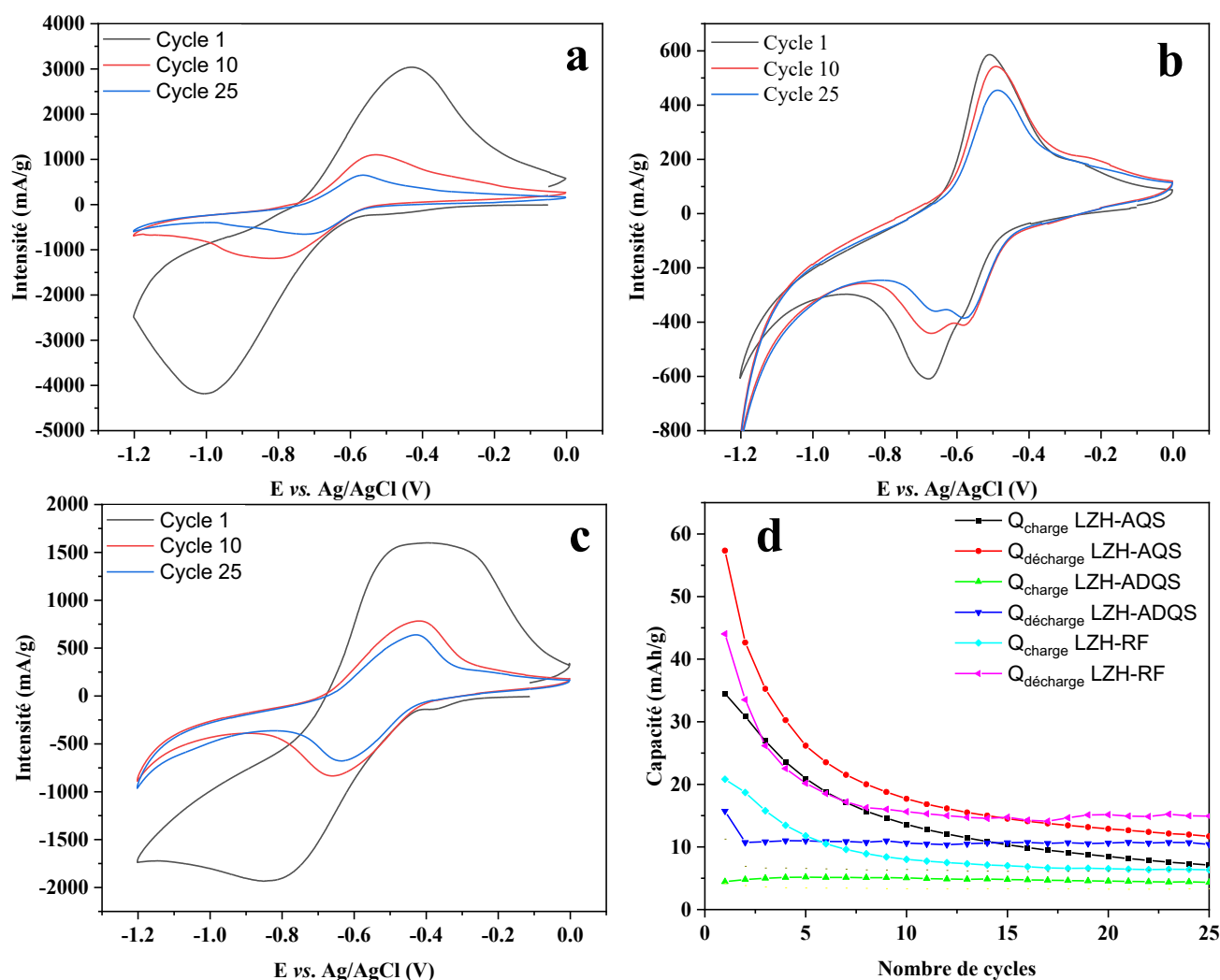


Figure 127 : Voltammogrammes des phases (a) LZH-AQS, (b) LZH-AQDS, (c) LZH-RF et (d) évolution de la capacité sur [-1.2;0]V à 10 mV/s dans $NaCH_3COOH$ en fonction du nombre de cycle

VI. Traitement thermique « à basse température » des phases LSH

VI.A. Traitement thermique des phases LSHCu

Dans le même objectif que pour les phases HDL intercalées *i.e.* augmenter les interactions feuillets-MO, un traitement thermique de 12H sous air est réalisé sur les phases LSHCu-NO₃ synthétisée par la voie SO et LSHCu-AQS. Les échantillons ont été traités

thermiquement à 100°C, 200°C, 300°C et 600°C. Les diagrammes X post-traitements indiquent l'apparition d'oxyde de cuivre à partir de 200°C pour les deux composés déjà interprétée par analyse thermogravimétrique précédemment de la phase nitrate (**Figure 128**). Cependant, une différence entre les deux phases est repérée lors d'un traitement à 100°C. En effet, la première raie de diffraction est décalée vers les plus grandes valeurs en 2θ pour la phase nitrate et l'effet contraire est remarqué pour la phase intercalée AQS. Généralement, lors d'un traitement thermique sur des phases lamellaires, un phénomène de rétraction de l'espace interlamellaire est observé ce qui correspond aux résultats présentés pour la phase nitrate [273,274]. Pour la phase AQS, le léger décalage vers une valeur plus élevée de l'espace interlamellaire pourrait être attribué à un réarrangement de la molécule [275].

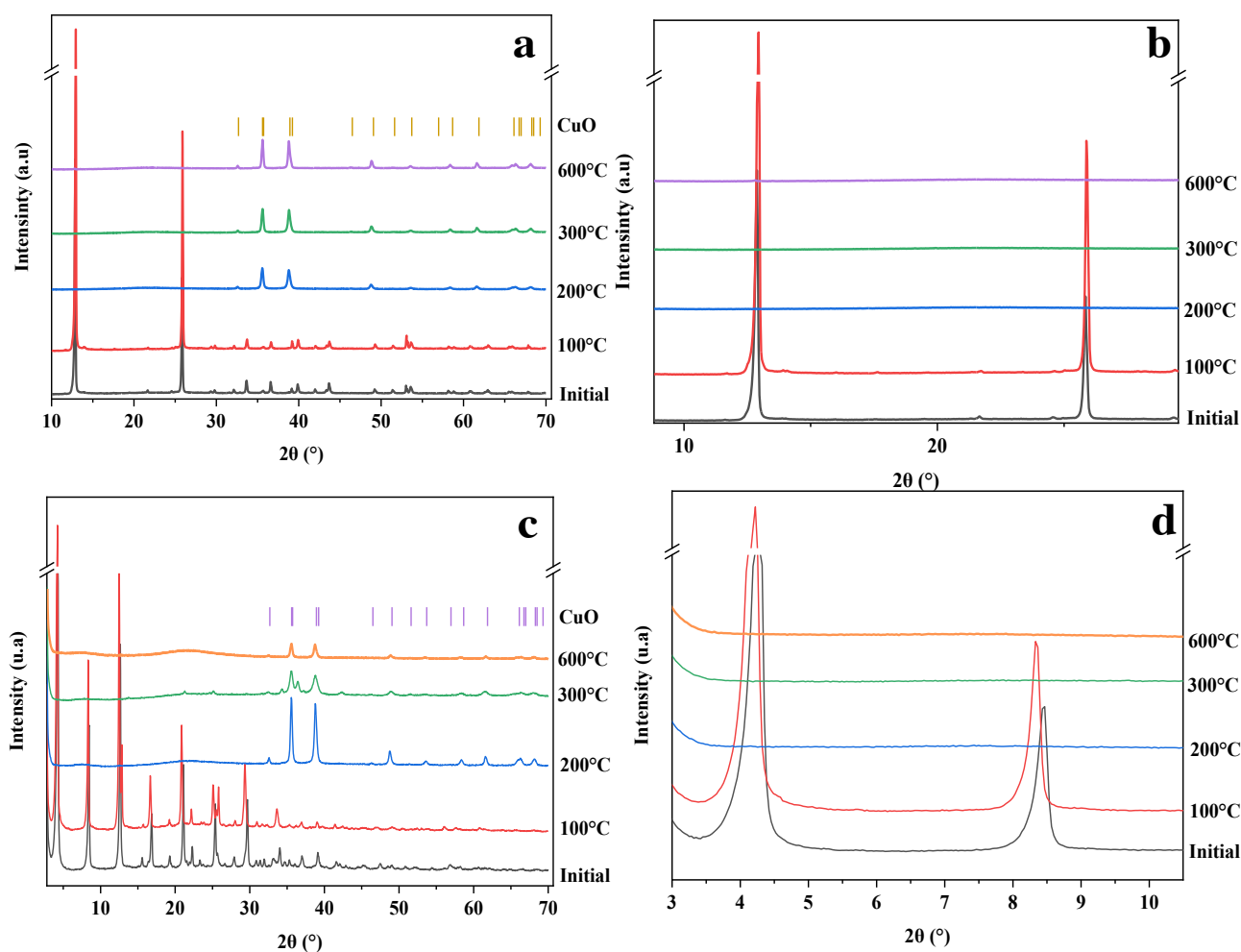


Figure 128 : Diffraction de la phase LSHCU-NO₃ traitée thermiquement (a) entre 10 et 70° (b) zoom sur la partie 9 à 30° et (c) de la phase LSHCu-AQS traitée thermiquement entre 3 et 70° (d) zoom sur la partie 3 à 11°

Les clichés de microscopie électronique à balayage (**Figure 129**) de la phase nitrate traitée à 600°C indique que la morphologie du CuO est la même que celle de la phase LSHCu

synthétisée par la méthode sel/oxyde. Pour la phase intercalée par l'AQS, la morphologie plaquettaire est conservée après un traitement à 100°C et laisse place à une phase CuO composée de particules de taille nanométrique après un traitement à 600°C. Toutes ces phases sont testées en voltammétrie cyclique dans le NaCH₃COOH (1M) à 10 mV/s.

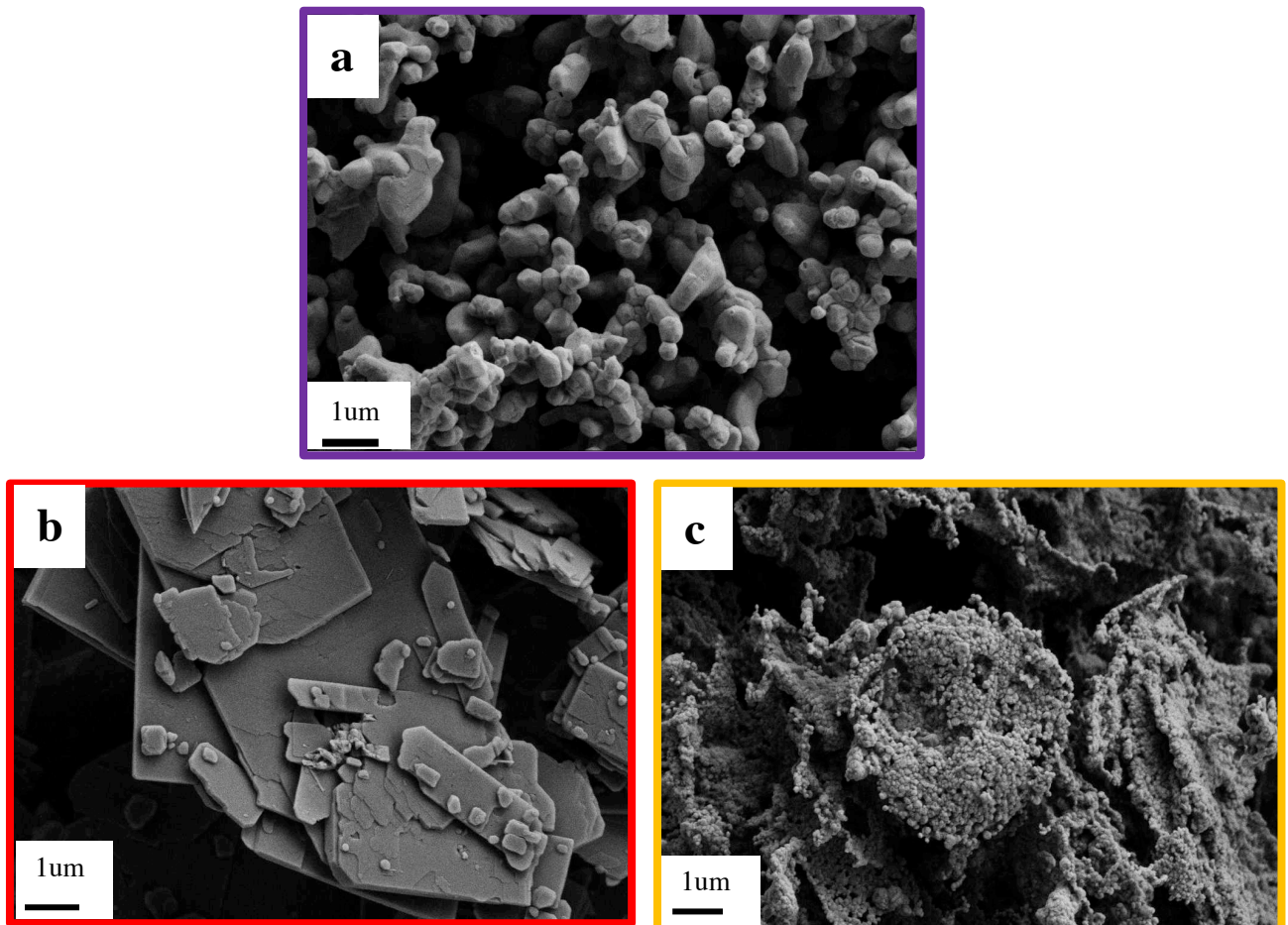
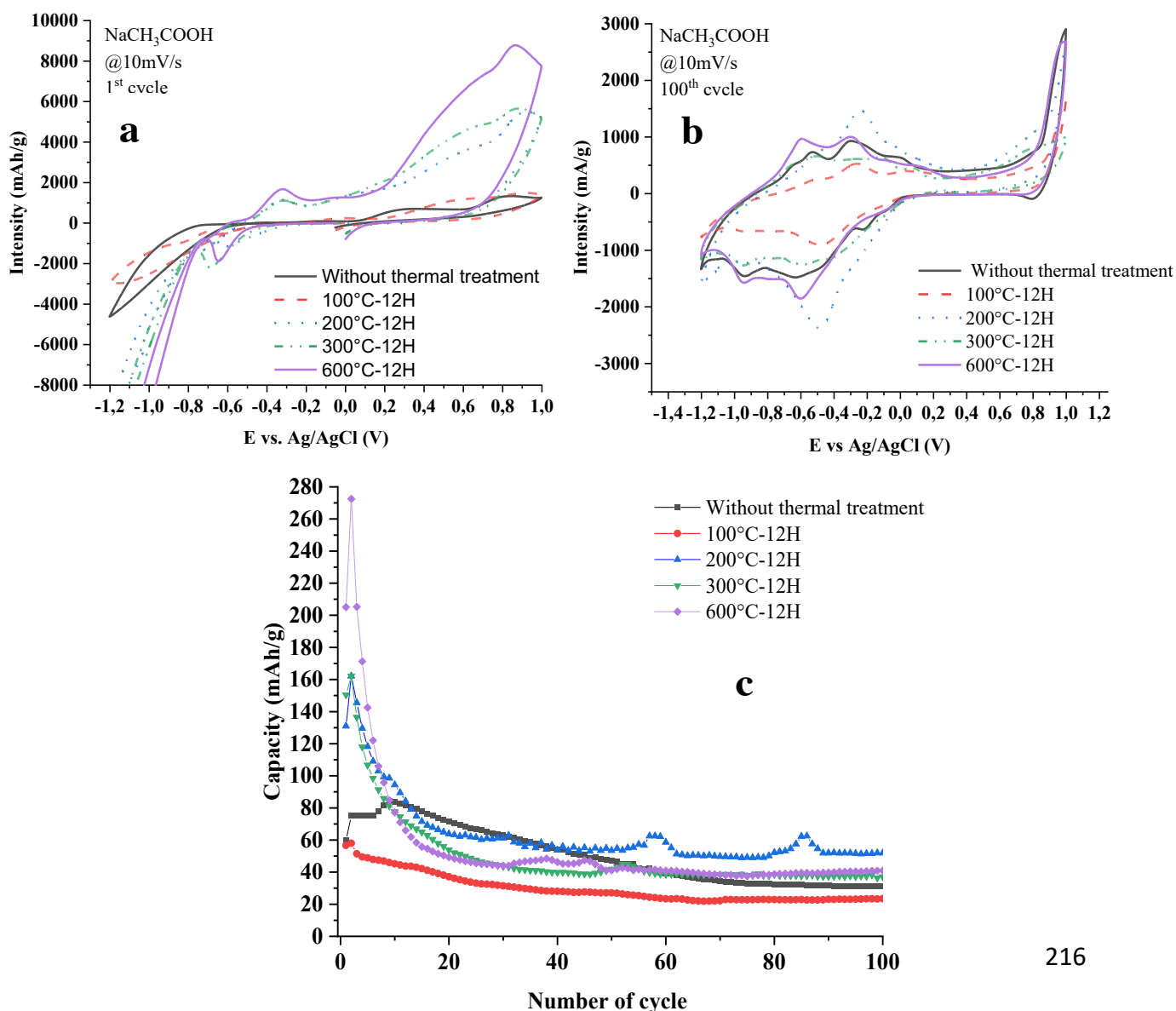


Figure 129 : Images de microscopie électronique à balayage de la phase LSHCu-NO₃ (a) traitée à 600°C pendant 12H, de la phase LSHCu-AQS (a) traitée à 100°C et (c) traitée à 600°C pendant 12H

Les voltammétries cyclique indiquent des phénomènes en oxydation plus intenses au premier cycle pour les phases LSHCu-NO₃ traitées thermiquement (**Figure 130a,b ,c**). D'autre part la présence de CuO est un facteur important car le phénomène de réduction de l'eau se déroule à des potentiels plus faibles que pour la phase LSHCu-NO₃ pure. Ces deux phénomènes impliquent une capacité plus élevée au premier cycle pour l'échantillon traité à 600°C (transformation en CuO) qui atteint une valeur de 200 mAh/g. La présence de CuO possédant une capacité théorique plus élevée (674 mAh/g pour un transfert à 2 électrons) que la phase LSHCu-NO₃ explique cet écart de capacité au premier cycle. L'écart de capacité entre la phase initiale et celle traitée à 100°C pourrait être due à la contraction de l'espace interlamellaire

prouvée par diffraction des rayons X empêchant ainsi l'accès de de l'électrolyte à l'espace interfeuillet. Au cours du cyclage, les mêmes processus redox que ceux étudiés dans la première partie du chapitre apparaissent et la forme de la voltammétrie cyclique au 100^{ème} cycle indique un composé identique entre les phases intercalées ou non.

Pour la phase LSHCu-AQS, les pics redox propres à la molécule sont visibles jusqu'à une température de 200°C. A 300°C seul le pic de la réduction de cette molécule est toujours visible tandis qu'à 600°C seuls les pics redox du CuO sont présents. Les valeurs de capacités relevées au premier cycle augmentent avec la température du traitement thermique notamment entre la phase initiale et la phase traitée à 100°C (élargissement de l'espace interlamellaire repéré en diffraction des rayons X facilitant le passage de l'électrolyte). Pour les températures de 200°C et 300°C, la phase LSHCu n'existe plus et la capacité plus importante est une conséquence de la présence conjointe d'AQS libre et de CuO. Au cours du cyclage les capacités diminuent très rapidement jusqu'à une valeur stable de 10 mAh/g au 25^{ème} cycle (**Figure 130d,e**).



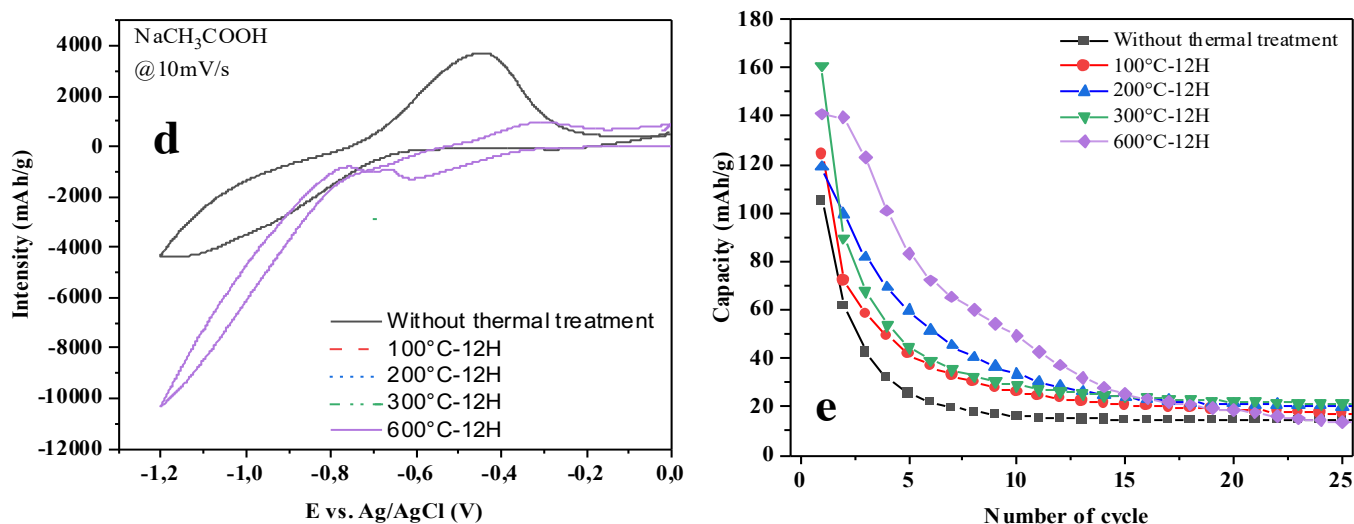


Figure 130 : Voltamogrammes de la phase LSHCu-NO₃ traitée thermiquement dans NaCH₃COOH 1M entre -1.2 et 1V (a) au premier cycle, (b) au centième cycle et (c) évolution de la capacité correspondante. (d) Voltamogrammes de la phase LSHCu-AQS traitée thermiquement dans NaCH₃COOH 1M entre -1.2 et 0V (e) évolution de la capacité en réduction correspondante

VI.A. Traitement thermique des phases LZH-AQS

Les mêmes traitements thermiques ont été réalisés sur les phases LZH-AQS. A partir de 200°C, la présence de ZnO ainsi qu'une perte de cristallinité de la phase est observée (**Figure 131a**) [276]. Cependant, comme pour la phase LSHCu-AQS, la molécule d'AQS est préservée et les transitions redox sont observables en voltammétrie cyclique (**Figure 131b**). Les capacités déduites sont meilleures pour les phases traitées à 200°C et 300°C avec des valeurs de 93 mAh/g et 69 mAh/g respectivement (**Figure 131c**). Cette augmentation de capacité par rapport à la phase non traitée peut être une conséquence de la meilleure accessibilité de l'AQS engendrée par la destruction de la phase LZH en ZnO ou à une contribution électrochimique de Zn. A 400°C, en plus de la phase ZnO cristallisée, la molécule d'AQS a été dégradée comme le prouve la signature redox en voltammétrie cyclique engendrant une capacité de 9 mAh/g. Malgré les efforts opérés pour augmenter la force des liaisons entre le feuillet LZH et la molécule d'AQS, une perte de capacité très rapide pour toutes phases est observée sensiblement identique à celle d'une phase HDL-AQS ou LSHCu-AQS entre 15 et 20 mAh/g au 30^{ème} cycle.

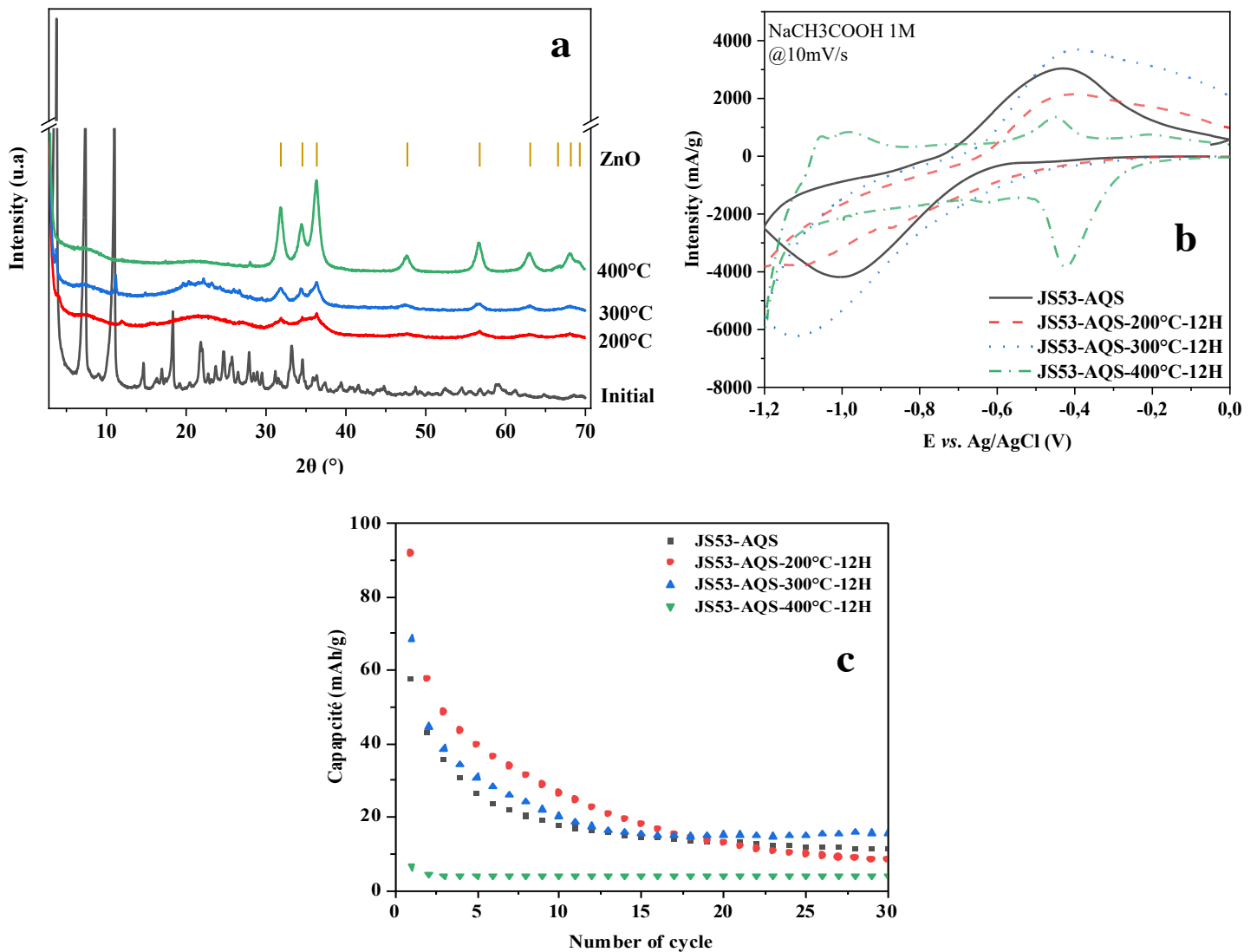


Figure 131 : (a) Diffractogrammes de la phase LZH-AQS traitée thermiquement, (b) Voltamogrammes de la phase LZH-AQS dans NaCH₃COOH à 10 mV/s sur [-1.2;0] V et (c) évolution de la capacité correspondante

VII. Conclusions

Dans cette étude, nous avons d'abord exploré différentes méthodes de synthèse de la phase Cu₂(OH)₃(NO₃), dont deux, à savoir les méthodes US et MWHT, originales et jamais rapportées dans littérature. Des effets significatifs de la taille, la nanostructure et la morphologie des particules ont fait l'objet d'une étude approfondie incluant la détermination des longueurs de cohérence structurale le long de la direction d'empilement (L_z) et dans le plan des feuillets (L_{xy}). Dans un deuxième temps, l'activité électrochimique de chacune des phases LSHCu a été examinée par voltammétrie cyclique et montre clairement un effet bénéfique de la nanostructuration sur les capacités mesurées lors des premiers cycles, comme celles

enregistrées pour des particules AP nanostructurées submicroniques présentant les plus petits domaines cristallins où près de 90% des cations Cu(II) électroactifs sont impliqués dans le processus redox à deux électrons conférant une capacité totale de 197 mAh/g sur la plage de potentiel élargie de [-1,2 ; 1]V vs. Ag/AgCl. Il a également été démontré que l'ordre d'empilement a un effet négatif sur les propriétés électrochimiques, en limitant l'accès de l'électrolyte à l'espace interlamellaire. D'autre part, la stabilité au cyclage est plus dépendante de la taille des particules et pour cette raison, les échantillons US et MWHT formés de domaines cristallins nanométriques mais agglomérés en particules de taille micrométrique peuvent représenter un bon compromis entre capacité et cyclabilité. La perte de capacité est principalement attribuée à des transformations de phase successives en Cu₂O, Cu métal et acétate de cuivre (II) comme le montre les analyses EXAFS/XANES et PDF effectuées sur les matériaux d'électrode après cyclage. Le cyclage sur une fenêtre élargie de potentiel et compte tenu des degrés d'oxydation du Cu impliqués, tout ceci contribue probablement à un broyage électrochimique, ce qui explique pourquoi tous les échantillons tendent vers la même capacité d'environ 40 mAh/g après le 100^{ème} cycle quel que soit leur morphologie initiale.

De plus, l'intercalation de molécules électroactives du type anthraquinone ou riboflavine a été menée sur des matrices LSHCu et LZH. Les capacités obtenues au premier cycle sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les phases HDL. Cependant l'expulsion des molécules de l'espace interlamellaire engendrant une rapide diminution de la capacité, identique à celle relevée pour les phases HDL, indique que les liaisons « iono-covalentes » entre le feuillet et les MO ne sont pas assez fortes pour éviter leur migration sous l'effet des changements de charges induits par les processus électrochimiques. Un traitement thermique opéré sur ces phases n'a pas permis l'amélioration des propriétés de cohésion structurale ni les performances électrochimiques.

Chapitre V : Utilisation de LSHCu pour la synthèse de chalcogénure CuS

I. Introduction

Les sulfures de métaux (M_xS_y) de transition, tels que FeS_2 , VS_2 , MoS_2 , WS_2 , CoS_2 , CuS , ZnS , NiS , NiS_2 suscitent un intérêt dans de nombreux domaines de recherche, notamment dans le domaine de l'énergie (**Figure 132**) pour des applications en tant que batteries de puissance, cellules solaires, batteries lithium-ion [277] [278]. En raison de leurs caractéristiques optiques, magnétiques et électriques, utilisés seuls ou combinés avec d'autres matériaux pour préparer des nanocomposites, les sulfures de métaux (MS) possèdent une meilleure conductivité que les oxydes métalliques. En effet, l'électronégativité plus faible de l'élément soufre par rapport à celle de l'atome d'oxygène facilite le transfert d'électrons dans la structure du sulfure comparée à celle de l'oxyde métallique [279,280].

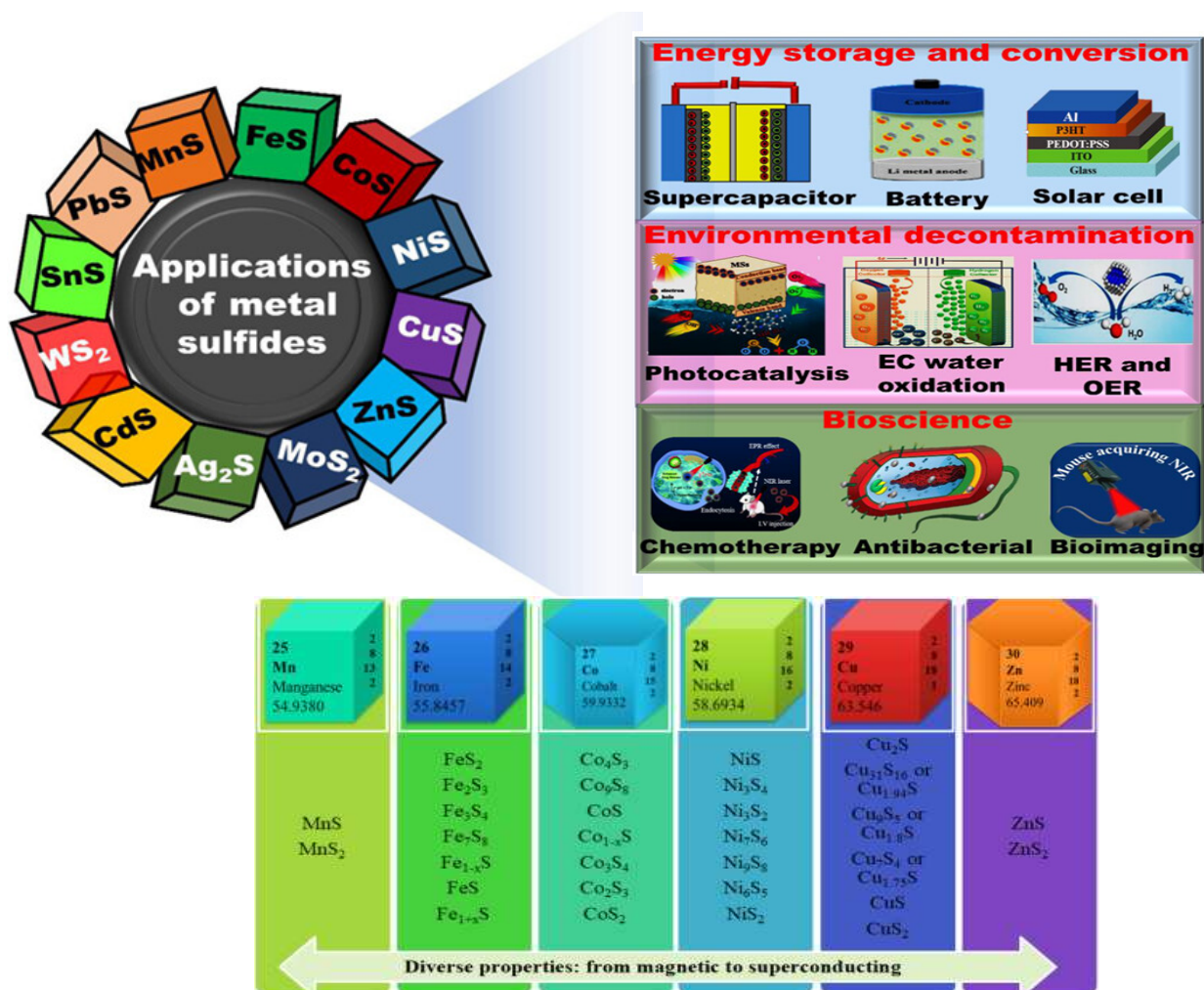


Figure 132 : Versatilité de composition des MS et leurs applications extrait de [277] et [278]

D'un point de vue structural, les MS sont divisés en deux catégories :

- MS_2 ($M = Mo, W$) : constitué de feuillets (S-M-S) où un plan d'atomes métalliques est inséré entre deux plans d'atomes de soufre ; les feuillets s'empilent stabilisés par des interactions de type Van der Waals. On distingue 3 modes d'empilement, 1T, 2H et 3R où le chiffre indique le nombre de couches dans la maille et la lettre sa symétrie tétragonale, hexagonale et rhomboédrique respectivement. Les feuillets MS_2 peuvent être exfoliés en mono-feuillet, présentant alors la même conductivité qu'un feuillet purement métallique. En particulier, la conductivité de la phase 1T est environ 10^5 fois (10^4 S/m) plus élevée que la phase 2H, ce qui la rend plus compétitive pour les applications électrochimiques. De plus ces phases possèdent une grande surface spécifique ainsi qu'une forte densité de sites actifs en bordure des feuillets (**Figure 133b**) [281],
- M_xS_y ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, \text{etc.}$) où les cations métalliques sont liés aux atomes de soufre adjacents par liaisons covalentes (**Figure 133a**). Dans certains cas, les structures des M_xS_y sont assez similaires à celles des oxydes correspondants (par exemple, le MnO cubique et le polymorphe le plus stable du MnS ont la même structure, mais des caractéristiques chimiques et fonctionnelles très différentes). D'autre part, il existe plusieurs autres oxydes et sulfures qui, bien que caractérisés par la même stœchiométrie, présentent de grandes différences structurales. Par exemple, c'est le cas du Cu(II), l'oxyde tenorite et le sulfure correspondant covellite (*i.e.* CuO vs. CuS) bien que caractérisés par la même stœchiométrie 1:1 ils présentent des arrangements structuraux très différents, ce dernier composé présentant également des liaisons disulfure S-S et sera détaillé plus précisément dans les parties suivantes. En outre, certains systèmes de chalcogénures de métaux de transition sont caractérisés par un écart faible (comme dans le cas de ZnS) ou important par rapport à la stœchiométrie formelle attendue. Dans le cas du ZnS, les écarts par rapport à la stœchiométrie 1:1 résultent d'un désordre du réseau provenant de la présence, en faibles concentrations, de lacunes. Cette variabilité de la stœchiométrie est rendue possible par la présence de défauts structuraux natifs intégrés dans le réseau cristallin. En tant que matériaux d'électrode, les M_xS_y sont impliqués dans des réactions redox à plusieurs électrons, qui présentent généralement des capacités élevées [282].

De plus, en raison de leur synthèse facilement réalisable en laboratoire, de leur bonne conductivité électrique, de leur rentabilité, de leur faible électronégativité, de leur comportement semi-conducteur et de leur activité redox, les sulfures métalliques, en particulier les sulfures de métaux de transition, ont été très largement étudiés comme

matériaux d'électrodes de batterie de puissance [283,284]. Les capacités spécifiques de Ni_xS_y et Co_xS_y sont deux fois supérieures à celles de leurs homologues oxydes [285]. Simultanément, les MS présentent généralement des activités électrochimiques intéressantes grâce à leurs états de valence plus complexes et aux dimensions liées à une morphologie contrôlable plus importantes de leur réseau cristallin. En termes de stabilité thermique et de stabilité mécanique, les MS peuvent présenter des propriétés supérieures aux autres matériaux d'électrode [286].

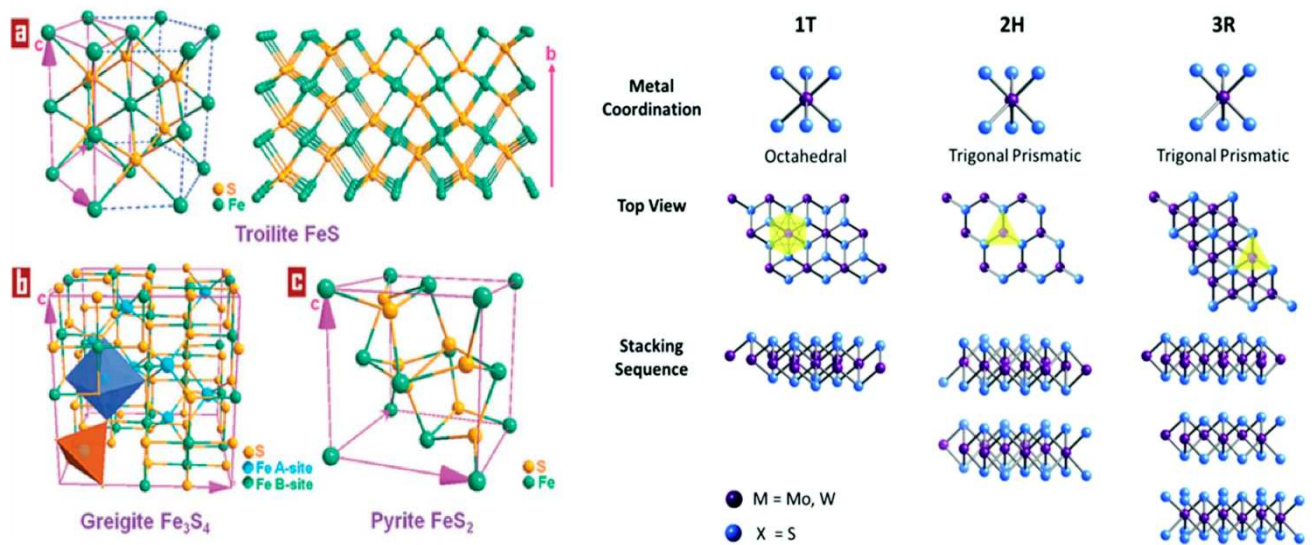
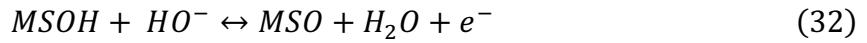


Figure 133 : Représentation des différentes structures des MS (a) phases fer du type M_xS_y , extrait de [282] et (b) phase MoS_2 extrait de [283]

Cependant, en dehors des avantages susmentionnés, certains problèmes sont associés aux sulfures métalliques, en raison de la nature isolante du soufre pouvant être responsable de la faible stabilité cyclique à long terme de l'électrode. Les fluctuations des distances entre atomes et l'expansion volumique des sulfures sous réactions électrochimiques les rendent thermodynamiquement instables, et l'oxydation ainsi que la nature volatile des sulfures métalliques en milieu acide et du H_2S formé sont aussi des freins potentiels pour leurs applications dans un dispositif réel [287].

En général, les réactions électrochimiques réversibles d'oxydoréduction des MS sont à peu près les mêmes que celles des oxydes dans un milieu alcalin. Les produits de décharge des MS sont des espèces sulfo-hydroxydes qui une fois déchargées sont converties en sulfoxyde. Les réactions possibles sont présentées ci-dessous :



II. Potentiel électrochimique des sulfures de métaux

II.1. Famille des M_xS_y

II.1.A. Les sulfures de cobalt

Les sulfures de cobalt présentent différentes compositions telles que CoS, Co₉S₈, CoS₂ et Co₃S₄ (**Figure 134**), avec d'excellentes propriétés électrochimiques qui en font de bons candidats comme matériaux d'électrode pour des applications en batterie de puissance [288]. La nanostructuration ainsi que la morphologie de ces phases ont été étudiées pour augmenter leurs propriétés. Ainsi, Peng *et al.* ont rapporté la synthèse hydrothermale de la phase CoS₂ possédant des mésopores de 2 à 5 nm de diamètre permettant d'obtenir une capacité spécifique de 180 mAh/g à une densité de courant de 1 A/g dans KOH (2 M) [289]. Tian *et al.* ont montré que l'exfoliation de la phase CoS conduit à une amélioration évidente par rapport à l'échantillon original, avec une capacité spécifique passant de 47 mAh/g à 69 mAh/g à une densité de courant de 1 A/g dans Na₂SO₄ (0,5 M) [290].

De plus, la combinaison de sulfure de cobalt avec du carbone conducteur est une autre approche courante pour améliorer les propriétés conductrices de ces matériaux d'électrode. Shi *et al.* ont rapporté la préparation d'un réseau hybride 3D CoS/graphène sur une mousse de Ni par électrodéposition. Une capacité spécifique de 526 mAh/g à 1 A/g ainsi qu'une rétention de capacité de 82% à 20 A/g ont été obtenues dans KOH (2M) [291]. L'assemblage avec du graphène dans une batterie de puissance (carbone activé en électrode négative) a permis d'obtenir une fenêtre de potentiel de 1,6 V avec une densité d'énergie de 29 Wh/kg à une densité de puissance de 800 W/kg. Dans la même optique, Mao *et al.* ont élaboré un composite 3D Co₉S₈@S-rGO par voie hydrothermale sur mousse de nickel présentant une capacité de 301 mAh/g à 1 A/g dans KOH (3M). La morphologie poreuse obtenue conduit à une densité

d'énergie élevée de 39,5 Wh/kg à une densité de puissance de 260 W/kg dans un système complet (carbone activé en électrode négative) dans KOH (6M) [292].

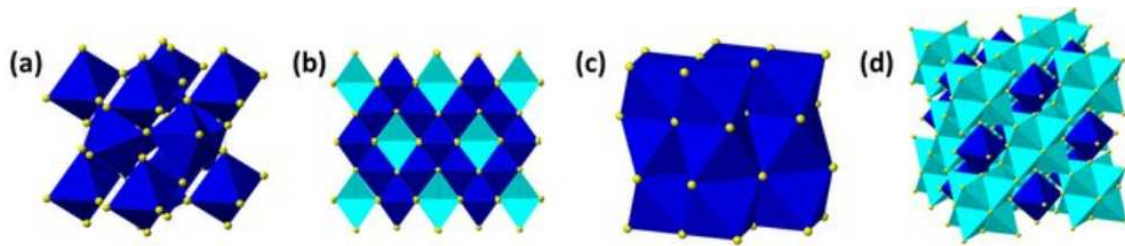


Figure 134 : Structures des différents Co_xS_y (a) CoS_2 , (b) Co_3S_4 , (c) CoS et (d) Co_9S_8 extrait [288]

II.1.B. Les sulfures de nickel

Comme pour les sulfures de cobalt, les sulfures de nickel peuvent exister sous différentes formes telles que NiS (deux polymorphes α - et β -), NiS_2 , Ni_3S_2 , Ni_3S_4 , Ni_7S_6 et Ni_9S_8 [293], [294]. Les effets de nanostructuration, de morphologie et de porosité ont aussi été étudiés dans le cas de NiS. Harish *et al.* ont préparé des microsphères de β -NiS à partir de nanofeuillets de α -NiS par l'intermédiaire de la triéthylonamine (TEA) assistée par voie hydrothermale [295]. Une capacité de 168 mAh/g à 0,5 A/g ainsi qu'une rétention de 93% après 2000 cycles ont ainsi été obtenues. Ensuite, un assemblage complet β -NiS//AC a fourni une densité d'énergie de 35,07 Wh/kg sur une fenêtre de potentiel de 1,5 V. Zhang *et al.* ont montré les différences engendrées par la morphologie de la phase β -NiS avec des structures solides mésoporeuses présentant des surfaces spécifiques élevées ($< 400 \text{ m}^2/\text{g}$). L'obtention de morphologies variées en forme de corail, d'oursin, de flocon et de rose des sables a permis d'atteindre des capacités variables respectivement de 145, 113, 245 et 336 mAh/g à 1 A/g dans KOH (6 M) [296]. Les assemblages β -NiS//AC présentent une densité d'énergie de 42 Wh/kg à 1 440 W/kg. Outre les phases classiques NiS, la phase Ni_3S_2 , est un matériau d'électrode prometteur. En effet, en raison d'un nombre importante de liaisons Ni-Ni, ce matériau présente un comportement métallique intrinsèque. Par ailleurs, diverses nanostructures peuvent être obtenues par des voies chimique. Par exemple, Huo *et al.* [297] ont synthétisé des réseaux de nanofeuillets de Ni_3S_2 sur de la mousse de Ni présentent une capacité spécifique de 190 mAh /g à 2 A/g dans KOH (6 M), ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage. Chen *et al.* [73] ont réalisé des réseaux de nanofeuillets de Ni_3S_2 formant un film uniforme d'une épaisseur d'environ 700 nm, en contact avec un substrat en mousse de nickel [298]. Ce matériau soutient des densités d'énergie élevées de 50 Wh/kg, avec une capacité de 240 mAh/g et une rétention de capacité de 90 % après 20 000 cycles dans NaOH (1M). L'assemblage Ni_3S_2 //AC affiche une densité d'énergie de 202 Wh/kg à une densité de puissance de 1,7 kW/kg (dans un électrolyte PVA-

KOH électrolyte quasi-solide). Pour compenser l'agglomération et l'instabilité des matériaux Ni_xS_y et améliorer leurs propriétés conductrices, des composites avec du carbone ont été étudiés. Par exemple, Wang *et al.* ont construit une nanostructure 3D composée de nanoparticules de Ni_3S_2 et de nanotubes de carbone (CNT) sur mousse de nickel, via une méthode d'électrodéposition combinée à un traitement de recuit. Le réseau conducteur ainsi préparé permet d'améliorer la performance électrochimique en fournissant plus de chemins pour le transfert de charge. L'assemblage complet Ni_3S_2 -CNT//AC correspondant a atteint une densité d'énergie de 75,2 Wh/kg à une densité de puissance de 2416 W/kg avec une excellente rétention de capacité de 90,6 % après 10 000 cycles dans KOH (2 M) [299].

II.1.C. Les autres sulfures de métaux

D'autres métaux peuvent être aussi utilisés pour la formation de sulfures. Parmi les différentes compositions stœchiométriques des sulfures de fer, la pyrite FeS_2 a fait l'objet d'une grande attention en tant que matériau d'électrode potentiel en raison de son abondance, de sa bonne conductivité et de ses nombreux sites actifs électrochimiques [300]. Par exemple, Venkateshalu *et al.* ont synthétisé de la pyrite FeS_2 par une méthode solvothermale. La phase synthétisée présente une capacité spécifique de 33 mAh/g et 43 mAh/g 1 A/g dans Na_2SO_4 (1M) et KOH (3,5 M) respectivement. [301]. En outre, FeS_2 a aussi été utilisé comme électrode négative, montrant de bonnes propriétés électrochimiques. Zardkhoshoui *et al.* ont étudié une morphologie « rose des sables » sur mousse de nickel présentant une capacité spécifique de 90 mAh/g avec 47 % de rétention à 20 A/g. En outre, le système complet $NiCo_2Se_4//FeS_2$ a montré une densité d'énergie de 78,68 Wh/kg à une densité de puissance de 800 W/kg sur une fenêtre de potentiel de 1,6 V dans PVA-KOH (gel) [302].

D'autres sulfures, synthétisés à partir de Mn, Cd, Mo, W, Zn etc, ainsi que des phases combinant plusieurs cations métalliques, ont aussi été étudiés mais ne seront pas présentés ici. [284]

II.2. Sulfures de cuivre Cu_xS_y et composites dérivés

La préparation des composés Cu_xS_y , est moins coûteuse que celles des autres sulfures de métaux de transition cités précédemment et peut être réalisée dans des conditions de réaction plus douces [303]. Ils se comportent généralement comme des semi-conducteurs de type p avec une bande interdite de 1,2-2,4 eV en raison de l'influence des électrons 3d, ce qui a motivé leur

utilisation dans plusieurs applications comme la dégradation photocatalytique [304], les batteries Li-ion [304], les catalyseurs pour la réaction de réduction du CO₂ [305] et les cellules solaires [306]. En outre, les sulfures de cuivre possèdent une conductivité électronique élevée (CuS $\sim 10^{-3}$ S/cm), une capacité de charge spécifique théorique importante (CuS ~ 560 mAh/g, 280 mAh/g pour 2 ou 1 électrons échangés respectivement), des structures cristallines ouvertes associées à des états d'oxydation variables ; tous ces critères font de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications de stockage d'énergie. Théoriquement, les sulfures de cuivre peuvent présenter des capacités spécifiques élevées ainsi qu'une conductivité électronique et une capacité de stockage de charges supérieures à celles des composés oxydes analogues. Par exemple, des études électrochimiques comparatives entre les « nanorods » d'oxyde de cuivre et les nanorubans de sulfure de cuivre obtenus par des processus hydrothermaux identiques montrent des propriétés de stockage en charge et une stabilité électrochimique globale bien meilleures pour les sulfures [307]. Les auteurs relèvent une augmentation de la capacité spécifique de 79 à 308 mAh/g entre une phase CuO et une phase CuS. En outre, les sulfures de cuivre présentent une faible solubilité en milieu aqueux par rapport aux oxydes correspondants permettant leur utilisation en électrolyte aqueux. Les dérivés Cu_xS_y (x = 1- 2) présentent une grande variété de phases métastables et mixtes avec des emplacements d'atomes de cuivre différents en fonction de la composition. Différentes formes de sulfures de cuivre existent naturellement, à savoir le minéral Villamanite (CuS₂), pouvant être considéré comme un système « riche en soufre », la Covellite (CuS) système « mixte », tandis que la Yarrowite (Cu_{1.12}S), la Spinkopite (Cu_{1.39}S), Gerite (Cu_{1.6}S), Anilite (Cu_{1.75}S), Digenite (Cu_{1.8}S), Djurleite (Cu_{1.95}S), Chalcocite (Cu₂S) tous considérés comme systèmes « riches en cuivre », respectivement (**Figure 135**). Les formes CuS, Cu₂S et Cu_{1.75}S sont les plus étudiées, en raison de leur structure cristalline stable et de leur synthèse facilement réalisable en conditions de laboratoire.

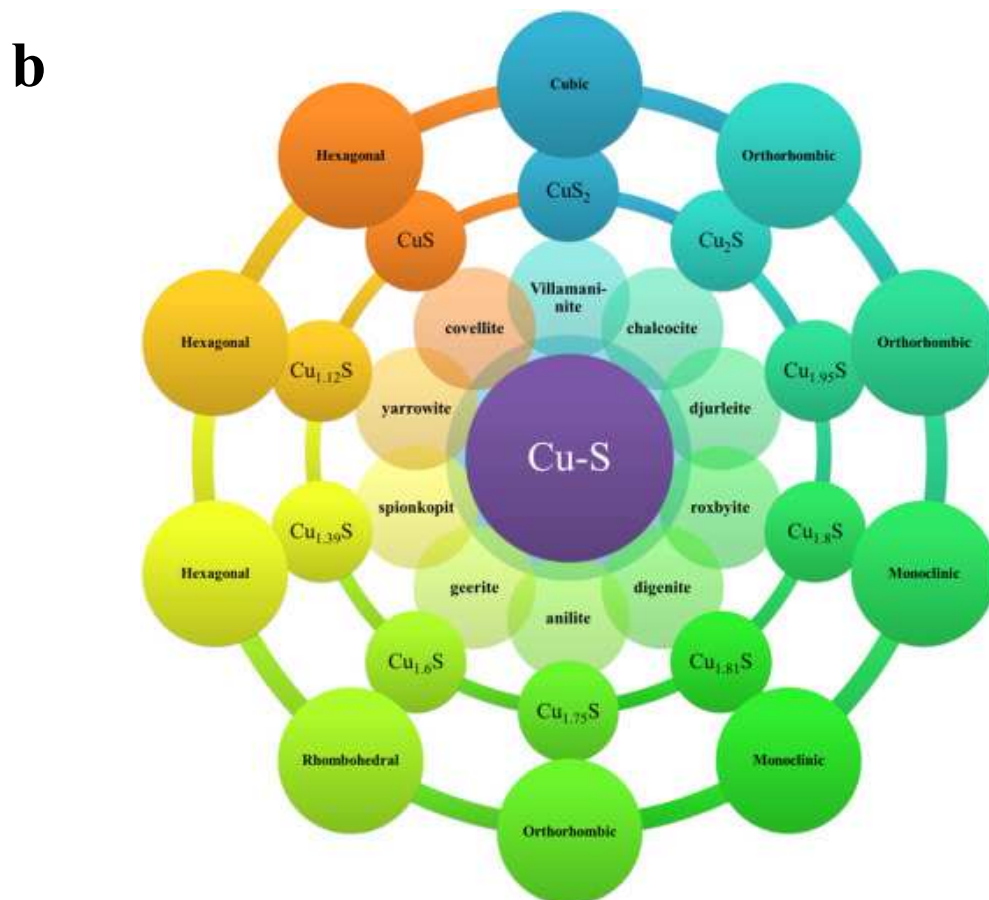
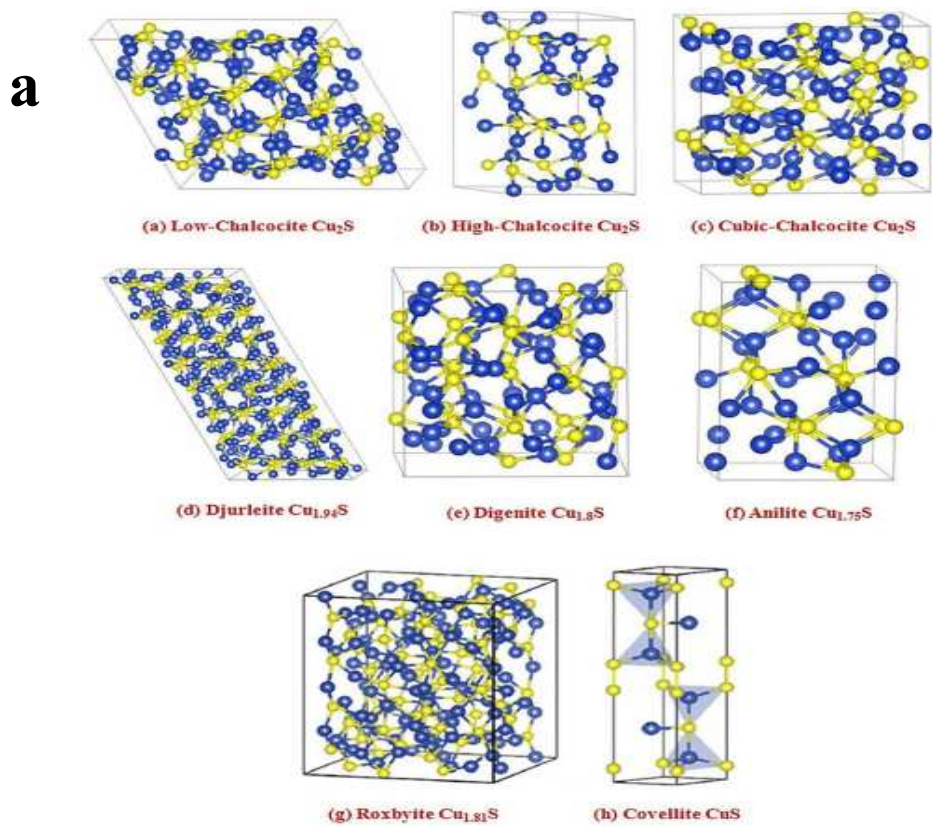


Figure 135 : (a) Représentation des structures des différents polymorphes de Cu_xS_y extrait de [277] et (b) Liste des phases Cu_xS_y avec $1 < x < 2$ et $y = 1$ ou 2 extrait de [282]

Tableau 34 : Tableau récapitulatif des différentes formes de CuS relevées dans la littérature

Composite	Précurseurs	Voie de synthèse	Morphologie	Electrolyte	Capacité spécifique (mAh/g) ΔV (V)	Rétention	Références
CuS/3D graphène	Nitrate de cuivre trihydrate, thioacetamide	Basse température dépôt en bain chimique	Rose des sables	KOH (3M)	41.5 0.5	95% (5000 cycles)	[309]
CuS/GO	Acétate de cuivre monohydrate, thiourée	Hydrothermal	Nano particules	KOH (3M)	38.2 0.6	70% (5000 cycles)	[310]
CuS/rGO	Chlorure de cuivre, thiourée	Solvothermal	CuS polygone dispersé sur rGO nanofeuillet	KOH (6M)	262.8 1.0	89% (5000 cycles)	[311]
CuS/rGO	Cuivre chlorure, thiourée	Hydrothermal	Hexagonale	KOH (3M)	22.8	97% (5000 cycles)	[312]
CuS/GO nanofeuillet	Acétate de cuivre hydrate, thiourée	Solvothermal	Nanoplaquettes	KOH (6M)	83.0 0.5	80% (2000 cycles)	[313]
CuS/mesoporous carbonized clothes	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Electrodéposition	Nanofeuillet	PVA-KOH soft gel-polymère	779.3 0.6	89.8% (10000 cycles)	[308]
CuS-CC	Sulfate de cuivre pentahydrate, thioacetamide	Solvothermal	Nanoflocons	KOH (3M)	59.3 1.0	75.1% (5000 cycles)	[314]
Sphère-CuS/rGo	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Sphères creuses	KOH (6M)	386.3 1.1	96.2% (1200 cycles)	[307]
CuS/PPy	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Sphère	KCl (1M)	118.6 1.0	88% (1000 cycles)	[315]
CuS/MWCNT	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Plaquettes lamellaires	KOH (6M)	471.8 0.6	90% (600 cycles)	[306]

En particulier, CuS ($\text{Cu}^{+}_{2/3}$; $\text{Cu}^{2+}_{1/3}$) de type covellite cristallise dans une maille hexagonale dans le groupe d'espace P63/mmc. Les atomes de Cu se distribuent sur deux sites différents en fonction de leur état d'oxydation : deux tiers des atomes de Cu possèdent un degré d'oxydation +2 et adoptent une géométrie typique de coordination plan carrée déformée ; le tiers restant au degré d'oxydation +1 présente une coordination trigonale plan. Parallèlement, les atomes de soufre apparaissent sous deux formes : 1/3 sous la forme sulfure S_2^- en coordinence bipyramide trigonale et les deux autres tiers sous la forme disulfure (S^--S^-) dans lesquels deux atomes de soufre sont liés entre eux par une liaison covalente. Ces atomes sont disposés en couches et la structure résulte de la succession alternée des couches S_2 et $\text{CuS}_3-\text{CuS}_3$ (**Figure 136**) [308].

Pour le stockage électrochimique, plusieurs tentatives ont été faites pour explorer CuS en tant que matériau de cathode pour les batteries lithium-ion en raison de sa bonne conductivité électronique et des réactions redox ; celles-ci mettent en jeu une capacité spécifique théorique de 280 mAh/g ou 561 mAh/g pour un ou deux électrons engagés respectivement. Cependant, le volume de maille de CuS pur change pendant le cyclage en raison des distorsions structurales, ce qui entraîne une mauvaise stabilité [309]. Il est donc nécessaire de contrôler la morphologie de CuS en l'associant à du carbone conducteur électronique ou un sous-produit carbonisé pour garder le contact électrique et ainsi conserver les performances en batterie de puissance [310]. Par exemple, des composites avec du carbone et du sulfure de cuivre, tels que l'oxyde de graphène réduit ou les nanotubes de carbone multi-parois, ont été fabriqués permettant d'augmenter la capacité spécifique à 779,3 mAh/g, 386,3 mAh/g, 471,8 mAh/g respectivement [311–313].

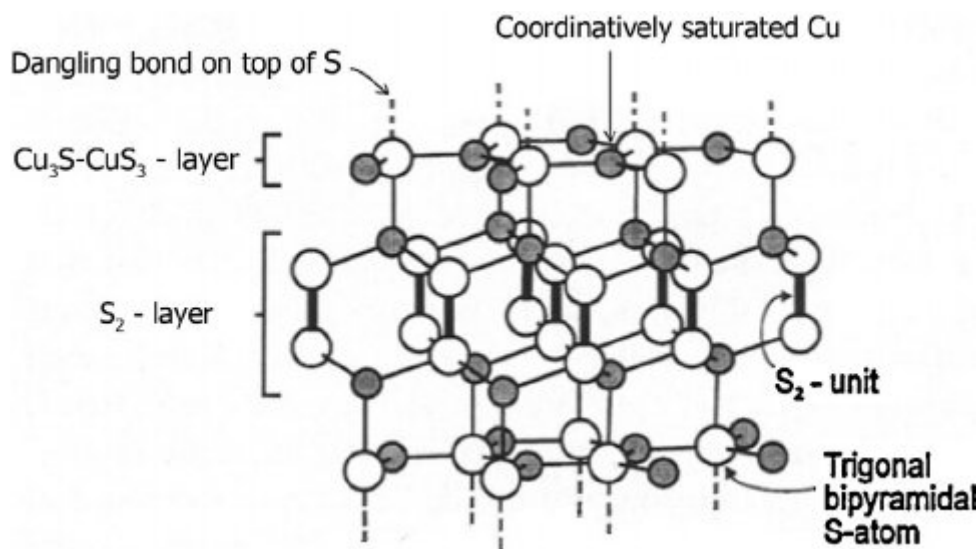


Figure 136 : Structure de CuS covellite extrait de [305]

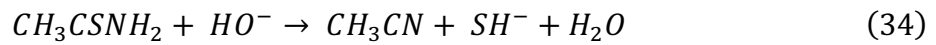
Tableau 35 : Récapitulatif des composites CuS-carbone relevés dans la littérature

Composite	Précurseurs	Voie de synthèse	Morphologie	Electrolyte	Capacité spécifique (mAh/g) ΔV (V)	Rétention	Références
CuS/3D graphène	Nitrate de cuivre trihydrate, thioacetamide	Basse température dépôt en bain chimique	Rose des sables	KOH (3M)	41.5 0.5	95% (5000 cycles)	[314]
CuS/GO	Acétate de cuivre monohydrate, thiourée	Hydrothermal	Nano particules	KOH (3M)	38.2 0.6	70% (5000 cycles)	[315]
CuS/rGO	Chlorure de cuivre, thiourée	Solvothermal	CuS polygone dispersé sur rGO nanofeuillet	KOH (6M)	262.8 1.0	89% (5000 cycles)	[316]
CuS/rGO	Cuivre chlorure, thiourée	Hydrothermal	Hexagonale	KOH (3M)	22.8	97% (5000 cycles)	[317]
CuS/GO nanofeuillet	Acétate de cuivre hydrate, thiourée	Solvothermal	Nanoplaquettes	KOH (6M)	83.0 0.5	80% (2000 cycles)	[318]
CuS/mesoporous carbonized clothes	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Electrodéposition	Nanofeuillet	PVA-KOH soft gel-polymère	779.3 0.6	89.8% (10000 cycles)	[313]
CuS-CC	Sulfate de cuivre pentahydrate, thioacetamide	Solvothermal	Nanoflocons	KOH (3M)	59.3 1.0	75.1% (5000 cycles)	[319]
Sphère-CuS/rGo	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Sphères creuses	KOH (6M)	386.3 1.1	96.2% (1200 cycles)	[312]
CuS/PPy	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Sphère	KCl (1M)	118.6 1.0	88% (1000 cycles)	[320]
CuS/MWCNT	Nitrate de cuivre trihydrate, thiourée	Solvothermal	Plaquettes lamellaires	KOH (6M)	471.8 0.6	90% (600 cycles)	[311]

II.3. Synthèse des phases M_xS_y

II.3.A Synthèse classique à partir de sels métalliques

Les phases M_xS_y et en particulier celles au cuivre sont synthétisées à partir d'une solution cationique saline chauffée en présence d'une source de soufre, le plus souvent de l'urée ou un de ces dérivés (thiourée). Les précurseurs, leurs concentrations, le temps et le mode de synthèse jouent un rôle primordial sur la morphologie des phases synthétisées. Le mécanisme de formation peut être résumé par les réactions suivantes :



Le **Tableau 36** reprend les différents protocoles de synthèse rapportés et les morphologies des phases CuS associés. Une grande variété de morphologie a ainsi été obtenue, telles que des nanoplaquettes [321], des nano-aiguilles [322], des nanofeuillets [323], des nanofils [324], des roses des sables [325], des microsphères [326] et des nanosphères [327] (**Tableau 36**). Par exemple, Huang *et al.* ont rapporté plusieurs morphologies de CuS plaquettaire grâce à l'utilisation des surfactants dodécyl sulfate de sodium (SDS) et bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Les phases obtenues présentent un comportement purement faradique avec une capacité spécifique de 38,2 et 63,2 mAh/g sur 0,6 V respectivement, ce qui fournit une architecture unique (espacement des feuillettes) pour le transport de charge et la diffusion de l'électrolyte [328]. Raj *et al.* ont synthétisé des nanoplaquettes de CuS par traitement thermique qui ont fourni une capacité spécifique de 18,3 mAh/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s avec une densité d'énergie et de puissance de 6,23 Wh/kg et de 1,75 kW/kg à 3 A/g [321]. Des capacités intéressantes ont été obtenues avec les structures en feuillettes [323], en forme de rose des sables [325] et en nanosphère [327], atteignant respectivement 138,8 mAh/g, 215,6 mAh/g et 135,7 mAh/g.

La meilleure capacité de 215,6 mAh/g a été obtenue par voie solvothermale associée à une morphologie en rose des sables des particules de CuS synthétisées mais sur une large plage de potentiel de 1,6 V permettant de voir les transitions Cu(II) en Cu(I) puis en Cu(0) (deux électrons sont donc mis en jeu ici) [325].

Tableau 36 : Protocole de synthèse des phases CuS

Composite	Précurseurs	Morphologie	Electrolyte	Capacité spécifique (mAh/g)	Rétention	Références
				ΔV (V)		
	Basse					
Sulfate de cuivre pentahydrate, thioacetamide	température dépôt en bain chimique	Nanoplaquettes	LiClO ₄ (1M)	18.3 0.9	86.1% (100 cycles)	[321]
CNT@SiO ₂ @CuSilicat, Na ₂ S	Hydrothermal	Nanoaiguilles	KOH (2M)	16.9 0.5	100% (1000 Cycles)	[322]
Nitrate de cuivre trihydrate, Ethylène glycol, CTAB	Solvothermal	Nanofeuillets	KOH (6M)	63.2 0.6	60% (500 cycles)	[323]
Nitrate de cuivre trihydrate, Ethylène glycol, SDS	Solvothermal	Nanofeuillets	KOH (6M)	38.7 0.6	62% (500cycles)	[323]
Nitrate de cuivre trihydrate, Ethylène glycol, thiourée	Solvothermal	Nanofeuillets	KOH (6M)	138.8 0.6	75.4% (500 cycles)	[323]
	Oxydation					
Feuillet de cuivre, ammonium persulfate, Na ₂ S	chimique & Basse T° dépôt en bain chimique	Nanofils	NaOH (1M)	42.3 0.5	87% (5000 cycles)	[324]
Nitrate de cuivre trihydrate, Ethylène glycol, thiourée	Solvothermal	Rose des sables	KOH (2M)	215.6 1.6	80% (1000 cycles)	[325]
[Bmim] ₂ Cu ₂ Cl, thiourée	Solvothermal	Microsphères	KOH (2M)	32.9 0.6	74% (3000 cycles)	[326]
Copolymère Pluronic P123, Chlorure de cuivre dihydrate, thiourée	Solvothermal	Nano sphères	KOH (6M)	135.7 0.6	91% (2000 cycles)	[327]

II.3.B. Synthèse à partir de phases HDL ou LSH

II.3.B.a. Etude antérieures : synthèse par voie thermique

La synthèse de phases M_xS_y à partir de phases HDL a déjà été réalisée par Stimpfling *et al* [329]. Ce concept original est basé sur la carbonisation à haute température d'assemblage

HDL-MO conférant aux composites et répliques de carbone obtenus des propriétés électrochimiques intéressantes. Grâce à la substitution de cations électrochimiquement actifs dans les feuillets HDL, une série de composites a été préparée en intercalant l'acide 2-acrylamido-2 méthyl-1-propanesulfonate (AMPS) dans les matrices Zn_2Al , $Co_2Al_{0,5}Fe_{0,5}$ et Ni_2Al . Les phases calcinées présentent différents oxydes tels que ZnO, NiO, CoO mais aussi des sulfures tels que $ZnAl_2S_4$, ZnS, NiS, Ni_3S_2 , Co_8FeS_8 avant lixiviation acide. Selon la procédure de carbonisation et de lixiviation acide, les comportements électrochimiques ont été caractérisés dans divers électrolytes aqueux. La combinaison du comportement capacitif du carbone et de la réponse pseudo-capacitive provenant de sa surface fonctionnalisée (**Figure 137**), ainsi que les réactions d'oxydoréduction résultant des particules inorganiques présentes ont été étudiées sur une fenêtre de potentiel optimisée de 1,2 V dans Na_2SO_3 (1 M) et une capacité de de 43 mAh/g à un régime de C/3.

Les résultats de cette étude ouvrent une nouvelle voie pour la synthèse du composite carbone-CuS. En faisant le parallèle avec les phases précédemment synthétisées, notamment les phases MgCuAl-AQS ou LSHCu-AQS, un traitement thermique à haute température pourrait conduire à la création de phases carbone-CuS.

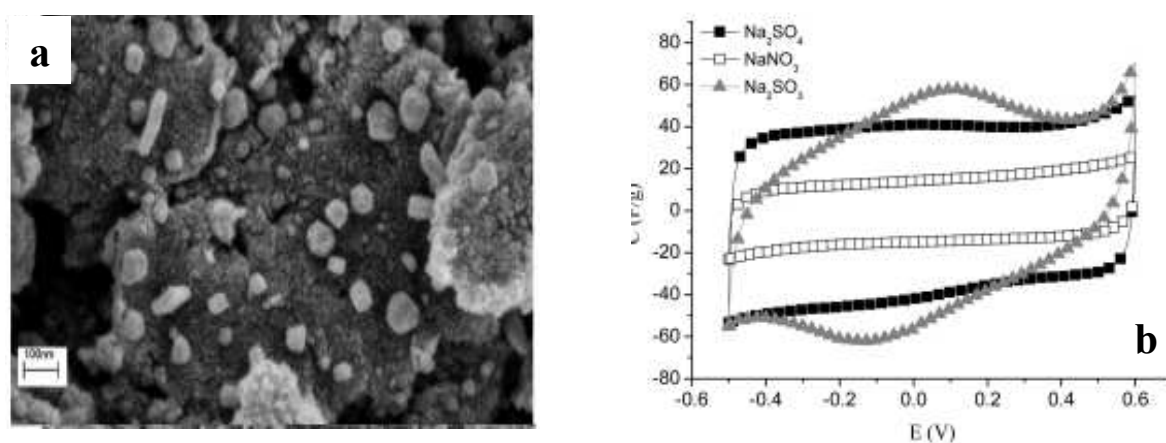


Figure 137 : (a) Image de microscopie électronique à balayage de la phase Ni_2Al -AMPS calcinée à $600^\circ C$ et (b) Voltamogrammes de la phase $Co_2Fe_{0,5}Al_{0,5}$ calcinée à $600^\circ C$ dans différents électrolytes à 2 mV/s extrait de [329]

II.3.B.b. Synthèse par traitement chimique

La synthèse de phases CuS à partir de phases LSHCu intercalées par le dodécylsulfate a déjà été rapportée par Nethravathi *et al.* pour des applications dans le domaine de la photocatalyse [330]. L'exfoliation des hydroxydes lamellaires a déjà permis l'obtention d'oxydes métalliques nanostructurés mais très peu de chalcogénures. Les auteurs relatent que l'exfoliation des feuillets par l'intercalation de DS suivi d'un traitement micro-onde en présence

de thiourée dans le butanol, aboutie à la synthèse de nanoparticules de CuS. Les clichés de microscopie électronique à transmission indiquent la formation d'agrégats de nanoparticules mal définis. Le mécanisme de formation de ces agrégats poreux est schématisé ci-dessous (**Figure 138**). Lors du chauffage par micro-ondes, les nanofeuillets d'hydroxyde de cuivre subissent simultanément une déshydroxylation et une sulfuration grâce au soufre libéré lors de la décomposition de la thiourée. La déshydroxylation rapide des couches d'hydroxyde donne lieu à un réseau poreux de nanoparticules de taille uniforme avec une surface spécifique de 14 m²/g. A notre connaissance, il s'agit de la seule étude rapportée jusqu'à présent sur la synthèse de CuS à partir de phase lamellaire combinant un traitement chimique et thermique.

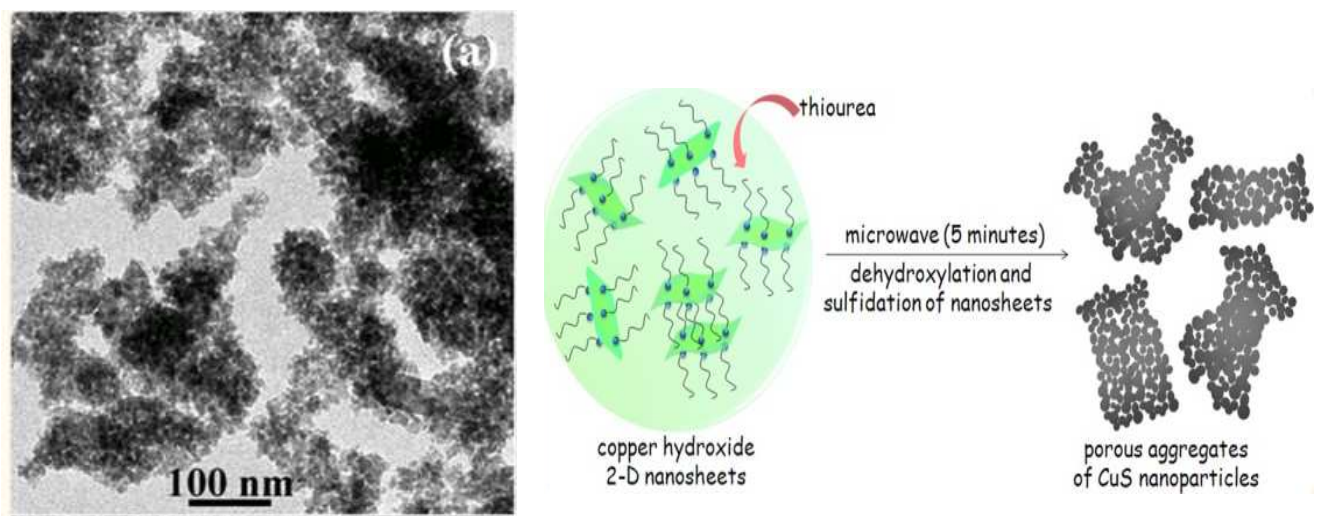


Figure 138 : Cliché de microscopie électronique à transmission de la phase CuS et (b) mécanisme associé de formation décrit par Nethravathi et al. extrait de [327]

III. Synthèse à partir des phases lamellaires LSHCu – post traitement thermique ou chimique

III.1. Synthèse par décomposition thermique des phases

En s'inspirant des travaux de Stimpfling [329], un traitement thermique des phases au cuivre et LSHCu-NO₃ et LSHCu-AQS a été réalisé. Il convient de préciser que la phase LSHCu-NO₃ utilisée est celle obtenue par la méthode sel/oxyde du *Chapitre IV*. Préalablement, une étude par diffraction des rayons X en température in situ (DRX-HTK) (**Figure 139**) sous azote a permis d'établir la nature des espèces pouvant apparaître par traitement thermique de ces phases. Ainsi, pour la phase LSHCu-NO₃, la présence de l'oxyde Cu(II)O est observée dès 200°C ; à partir de 800°C, celui-ci se transforme en Cu₂(I)O qui devient la phase majoritaire à 900°C. Pour la phase LSHCu-AQS, la formation de l'oxyde de cuivre Cu(II)O et sa réduction

en Cu_2O sont relevées aux mêmes températures que pour la phase nitrate. La principale différence entre ces deux phases précurseurs est la présence, de cuivre métallique détectée par diffraction des rayons X dès 400°C preuve d'une atmosphère plus réductrice en présence de l'AQS. En effet, les gaz issus de la décomposition des phases sont plus réducteurs pour la phase LSHCu-AQS que pour la phase LSHCu- NO_3 . Pour la phase nitrate NO_2 et NO sont produits dès 300°C engendrant la transition Cu(II) en Cu(I) lorsque la température dépasse 800°C alors que pour la phase AQS la transition Cu(II) en Cu(0) est observée. L'hypothèse avancée est que, lors de la production de NO_2 et NO du O_2 est libéré, entraînant la possible réoxydation des espèces cuivre (atmosphère moins réductrice) alors que pour la phase AQS aucun gaz n'est créé car la molécule d'AQS étant stable jusqu'à 400°C . Pour la phase AQS du SO_2 est produit mais à des températures plus élevées (environ 800°C). La production de SO_2 engendre aussi la production de O_2 qui permet la réoxydation d'une partie du cuivre métallique à 800°C et donc la présence de Cu_2O à cette température.

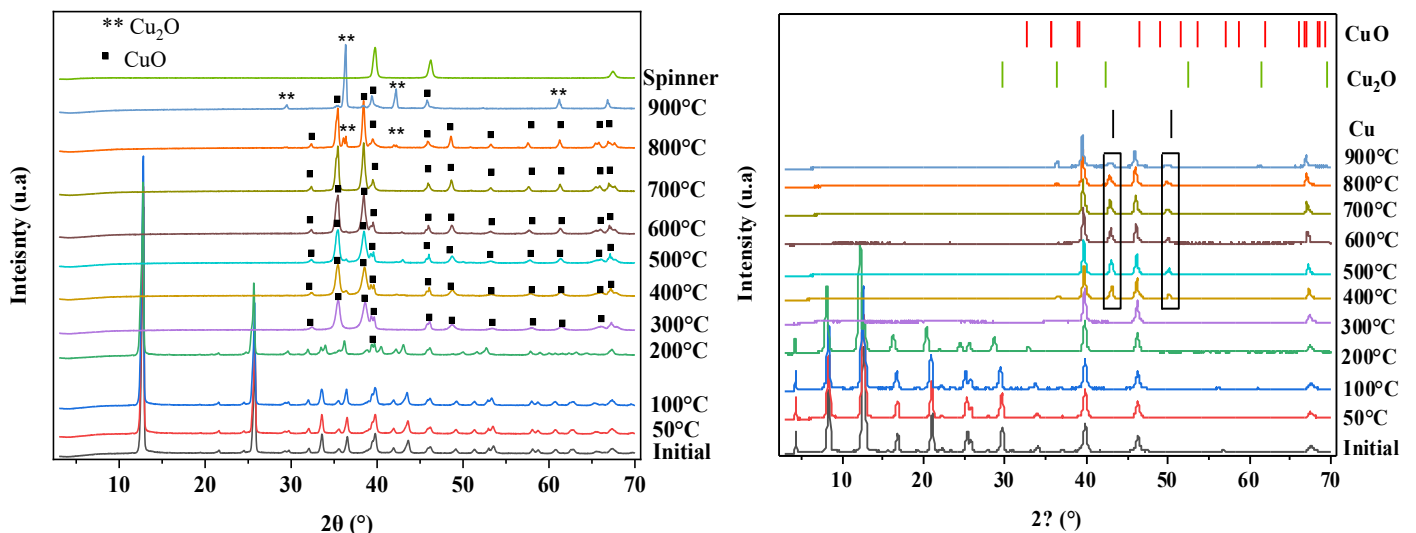


Figure 139 : Suivi in situ en température par diffraction des rayons X (en chambre HTK) de la décomposition thermique des phases (a) LSHCu- NO_3 et (b) LSHCu-AQS sous atmosphère d'azote

On notera que les enregistrements HTK n'ont pas été réalisés exactement dans les mêmes conditions que les traitements thermiques (aller-retour et paliers en température intermédiaires ; $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et redescente à 25°C entre chaque température). Les traitements thermiques ont été menés sous azote pendant 4H dans un four tubulaire ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Néanmoins, les résultats sont identiques à savoir que la présence d'antraquinone sulfonate entraîne une atmosphère plus réductrice du milieu conduisant à une rapide conversion de $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ sans passer par la forme Cu(I) . L'analyse par diffraction des rayons X par ailleurs n'indique pas la présence de sulfure de cuivre (Figure 140).

Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent que pour la phase nitrate traitée à 600 °C, il y a une certaine conservation de la morphologie de la phase de départ correspondant ici à de l'oxyde de cuivre relevé en diffraction des rayons X. Un traitement à 900°C conduit à des particules de taille micrométrique recouvertes de nanoparticule de cuivre métallique. Pour la phase intercalée par l'AQS, des îlots de CuO recouvrent une structure poreuse de carbone comme démontré par Stimpfling auparavant (une analyse EDX pourrait confirmer cela) et à 900°C des nanoparticules de cuivre métallique sont visibles recouvrant la quasi-totalité de la surface poreuse (**Figure 141**).

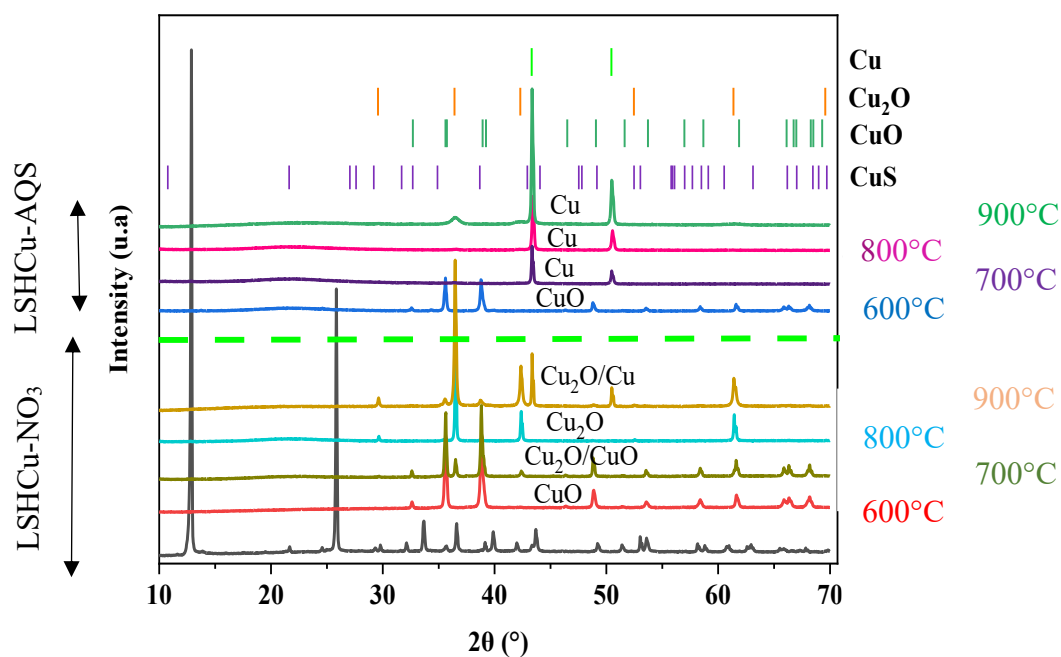


Figure 140 : Diagrammes X des phases LSHCu-NO₃ et LSHCu-AQS après un traitement thermique en four tubulaire pendant 4 H sous azote

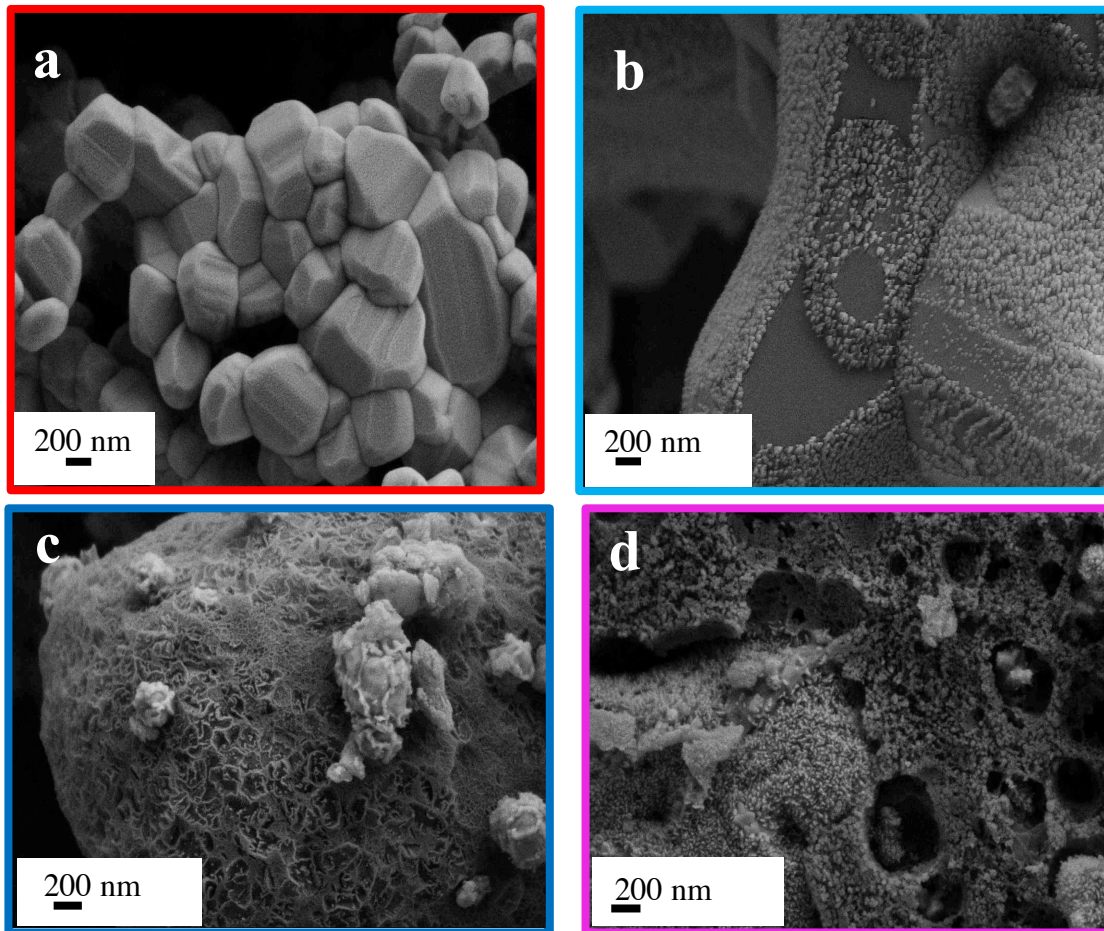


Figure 141 : Images de microscopie électronique à balayage des phases (a) LSHCu-NO₃-600°C, (b) LSHCu-NO₃-900°C, (c) LSHCu-AQS-600°C et (d) LSHCu-AQS-900°C, voir diagrammes X correspondants de la Figure 139

III.2. Synthèse par traitement chimique

III.2.A. Réaction solvothermale dans l'éthylène glycol

Comme évoqué dans la première partie, de nombreuses voies chimiques pour la synthèse de CuS peuvent être appliquées en partant de sels de cuivre. Une des voies les plus utilisées est la voie solvothermale en présence de thiourée en milieu éthylène glycol réducteur [319]. La thiourée est utilisée comme source de soufre mais aussi comme complexant du cuivre [331] pouvant activer le processus de synthèse du CuS. Ces conditions ont été reprises ici partant de la phase LSHCu-NO₃. Ainsi, 0,1915 g de la phase LSHCu-NO₃ sont dispersés dans 13 mL d'eau dé-ionisée à l'aide d'ultrasons pendant 20 minutes. Ensuite, x g (selon le ratio $R = n_{\text{thiourée}}/n_{\text{LSH}}$) de thiourée sont dissous dans 10 mL d'éthylène glycol, puis ajoutés à la dispersion sous agitation. La suspension d'abord bleutée commence à se transformer en précipité noir. Le mélange obtenu est placé dans un autoclave à différents temps et températures. Le produit final est récupéré après centrifugation et lavage dans un mélange eau/éthanol 50/50 en volume.

Les diagrammes X indiquent la présence de deux phases après 4H de réaction à 180°C : la phase Covellite CuS (bâtonnet orange) et la phase Cu_{1.84}S Digenite (bâtonnet bleus) pour tous les ratios R thiourée /LSHCu indiquant la présence de conditions trop réductrices (**Figure 142a**). La présence de la phase de départ LSHCu-NO₃ (plaquettaire) est aussi relevée pour les faibles ratios (R < 2). Les clichés de microscopie électronique à balayage appuient cela, en montrant plusieurs morphologies pour le ratio 5 auxquelles s'ajoute la structure plaquettaire de la LSHCu-NO₃ pour le ratio 0,5 (**Figure 142d et e**). La diminution du degré d'oxydation du cuivre peut être une conséquence des différents paramètres appliqués tels que la température, le milieu réactionnel, la source de soufre et de cuivre ou le mode de synthèse. Certains travaux rapportés dans la littérature indiquent la difficulté d'obtenir des phases CuS pures et que différents facteurs doivent être étudiés pour aboutir à une phase unique. En effet Pejjai *et al.* ont ainsi montré que la pureté de dépend du ratio Cu/S, de la source de soufre ainsi que de la température appliquée. Nous avons donc étudié chacun de ces paramètres à commencer par la durée du traitement pour un ratio R=3 [332]. Nous avons constaté qu'une durée de 1H n'est pas suffisante pour que la phase précurseur réagisse entièrement comme le montre les analyses par diffraction des rayons X. Après 3 H, la présence conjointe des deux phases déterminées avant (covellite et digenite) est relevée et la cristallinité des phases augmente avec la durée du traitement hydrothermal (**Figure 142b**). Une autre idée a donc été de diminuer la température du traitement à 150°C puis 120°C pour le ratio R=0,5, R=1 et R=2. Pour un traitement de 4H à ces températures, soit la phase précurseur n'a pas totalement réagi (pour les faibles ratios) soit les deux phases sont observées pour la plus faible température (R=2) (**Figure 142c**).

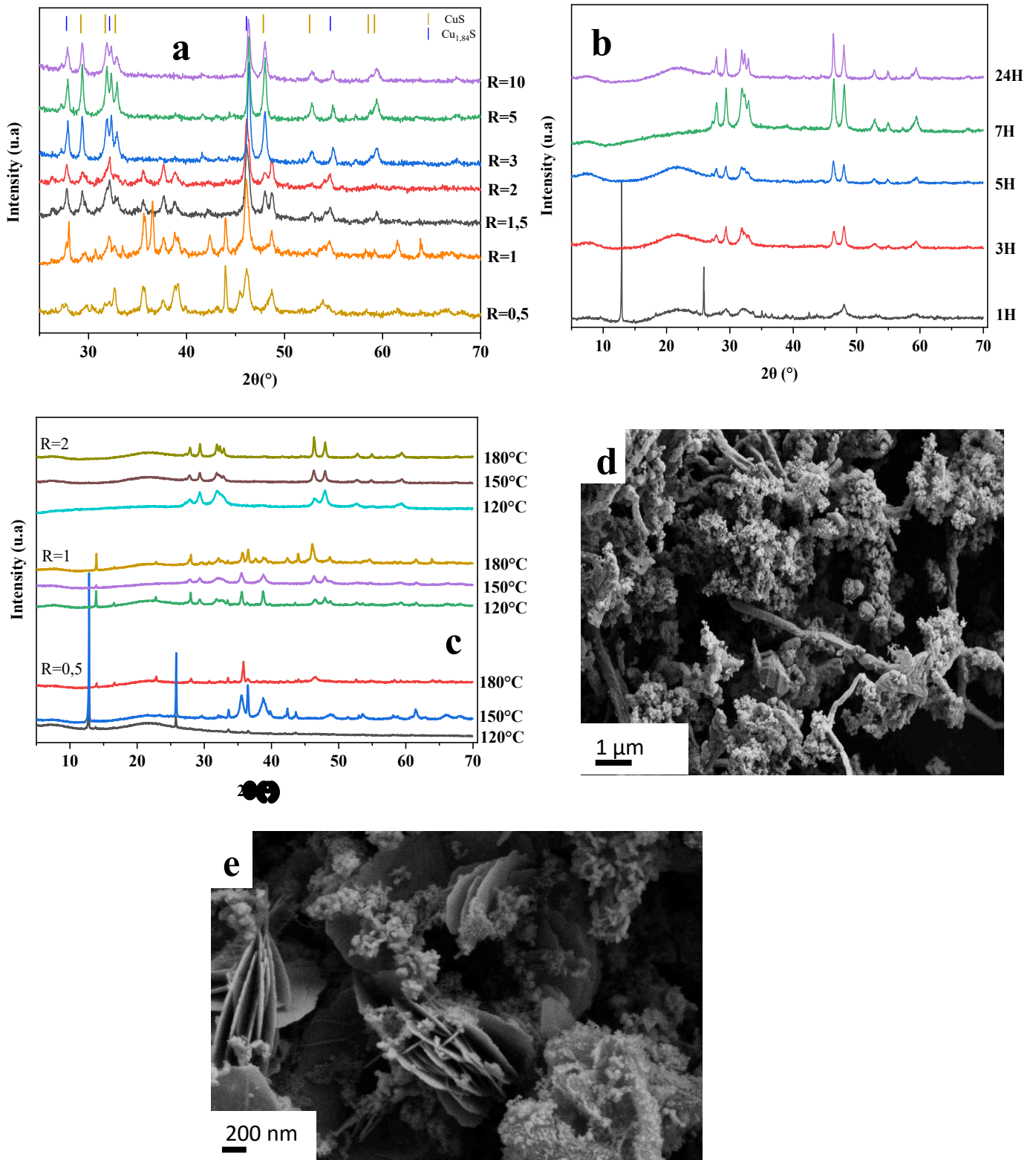


Figure 142 : Diagrammes X des phases obtenues (a) en condition solvothermale pendant 4H à 180°C avec différents ratios $R = n_{\text{thiouurée}}/n_{\text{LSH}}$, (b) à 180°C avec $R=3$ avec différents temps de traitement, (c) avec différents ratios et températures par voie solvothermale. Images de microscopie électronique à balayage de la phase (d) $R=5$ -180°C-24H et (e) $R=0,5$ -180°C-24H

L'éthylène glycol est un agent réducteur qui permet notamment la formation de particules métalliques à partir de phases HDL [333] et dans le cas présent il permet la réduction du Cu(II) en Cu(I). Le milieu réactionnel a donc été modifié en se plaçant en solution aqueuse

pour limiter cette conversion. Une autre approche a consisté en l'utilisation d'une nouvelle source de soufre qui est la L-cystéine possédant une température de décomposition à 260°C (vs. 180°C pour la thiourée) qui peut être diminuée en autoclave. Pour toutes ces conditions, les phases covellite et digénite sont observées avec aussi la présence résiduelle de la phase précurseur pour le plus faible ratio (R=0,5). En effet, la L-cystéine a déjà été utilisée comme source de soufre et agent réducteur dans la littérature pour réduire le cuivre en solution afin de former des films de CuInS₂ [334] et le changement de milieu n'a pas abouti à rendre ce milieu moins réducteur vis-à-vis du cuivre.

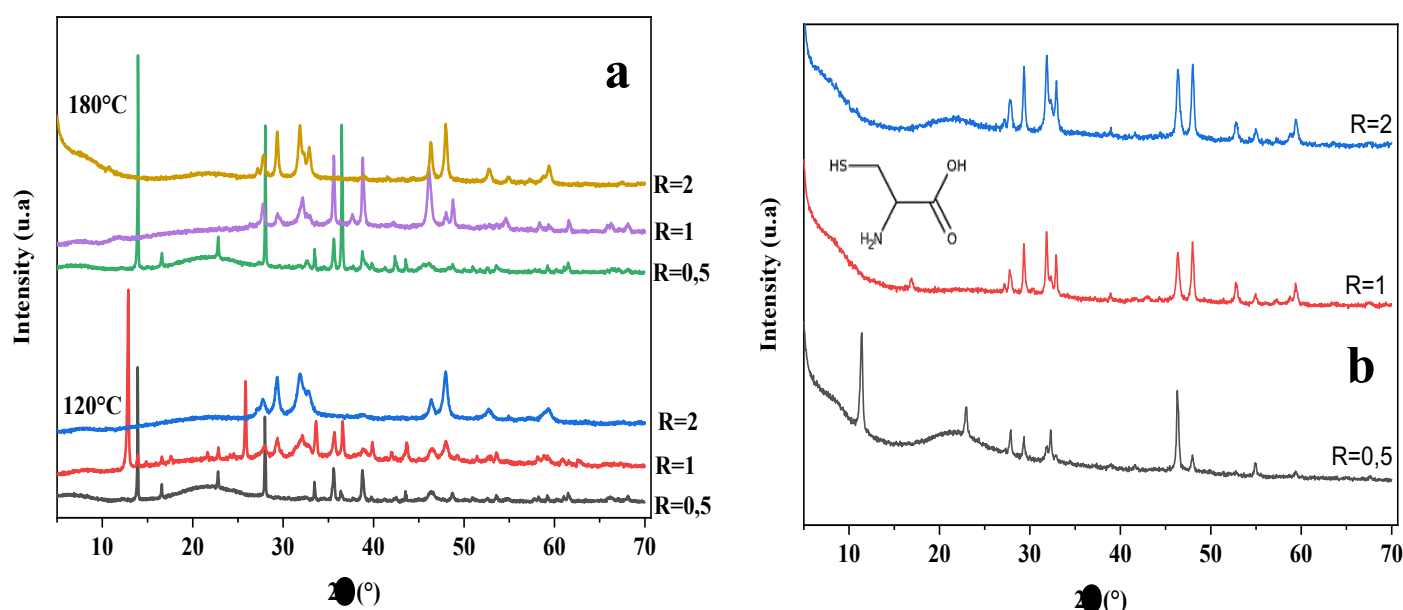


Figure 143 : Diagrammes X des phases obtenues en condition solvothermale (a) en présence de thiourée dans H₂O et (b) en présence de L-cystéine dans H₂O à 180°C

III.2.B. Synthèse en milieu aqueux (MA)

Le protocole utilisé ici s'inspire de celui utilisé par Pejjai *et al.* [332] pour la synthèse de CuS à partir de sels chlorure et sulfate. 0,025 mol de Cu₂(OH)₃(NO₃) sont dispersés dans 50 ml d'eau dé-ionisée et maintenu sous agitation pendant 20 minutes. 1 ml de triéthanolamine (C₆H₁₅NO₃) (TEA) et 2 ml d'alcool isopropylique (IPA) sont ensuite ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes à différentes températures (de 5°C à 90°C) contrôlées par un bain thermostatique Julabo-F12. Ces deux réactifs permettent la création d'un complexe Cu(TEA)²⁺. Ces complexations vont intervenir dans le mécanisme car si le Cu est complexé, il est alors moins disponible pour former la phase CuS ou il faudra chauffer davantage ou bien la réaction sera plus lente. Enfin, 150 ml d'une solution aqueuse de thiourée 0,050 mol (1:2) sont introduits et le pH a été ajusté à 10 en ajoutant NaOH (0,5 M). Le précipité est récupéré par centrifugation (à différents temps) à 4500 rpm pendant 5 minutes, lavé trois fois avec de l'eau

et de l'éthanol et séché à 60°C pendant 24 H. Les diagrammes X des produits obtenus indiquent la formation de phases de « type CuS » avec des cristallinités différentes et un effet de la température sur la cinétique de formation. Cependant les intensités des pics de diffraction ne correspondent pas avec ceux de la covellite stœchiométrique ce qui nous laisse à penser que nous sommes dans le cas de phases non-stœchiométriques présentant des lacunes de type Cu_{1-x}S . Des mesures en ICP, CHNS et PDF sont en cours pour déterminer les compositions exactes des produits synthétisés. Pour la suite nous garderons la notation CuS pour désigner ces phases. De plus, un temps de synthèse très long (> 360 minutes) est nécessaire pour obtenir la phase à 5°C (la phase précurseur est encore visible à ce temps et à cette température). A température ambiante (22°C), la formation de la phase CuS se déroule en 10 minutes et est quasiment instantanée pour les températures de 70°C et 90°C. La cristallinité des échantillons est aussi améliorée en augmentant la température cependant la faible intensité des pics, leur largeur et le faible rapport signal/bruit suggèrent la présence d'une composante amorphe.

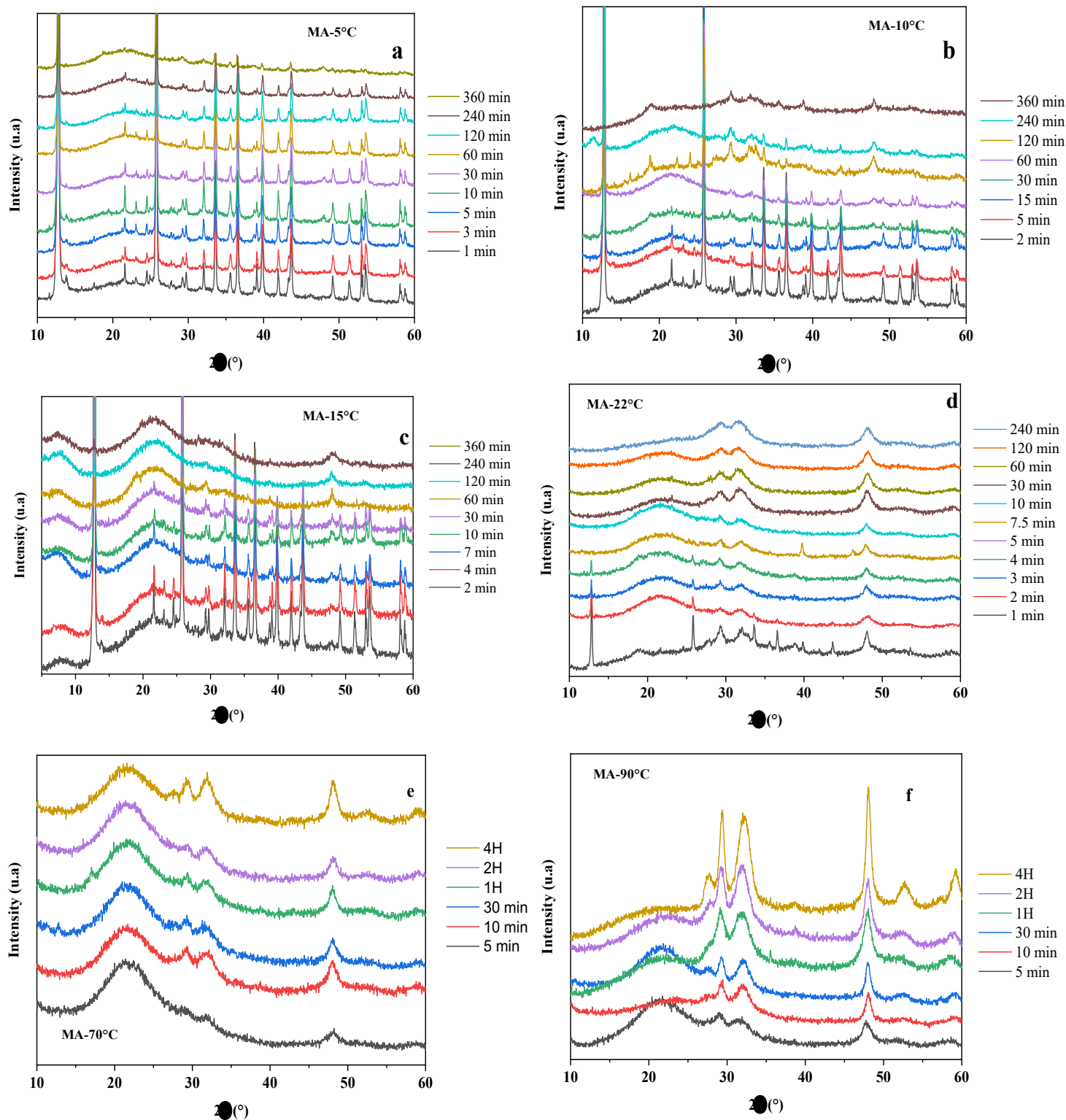


Figure 144 : Diagrammes X des produits obtenus par MA à (a) 5°C, (b) 10°C, (c) 15°C, (d) 22°C, (e) 70°C et (f) 90°C

III.2.C. Synthèse en milieu alcool assistée par micro-ondes (MW)

La synthèse de CuS à partir de phase LSHCu par voie micro-ondes s'inspire du protocole de Nethravathi *et al.* [330]. La phase LSHCu-NO₃ ou LSHCu-DS (0,2 g) est mise en suspension dans 80 ml de 1-butanol par ultrasons pendant 1 heure à température ambiante. Ensuite, 0,1 g de thiourée est ajouté puis les mélanges ont été irradiés sous micro-ondes à une puissance de

300 W (micro-onde Discover® SP-D 80, autoclaves de 80 mL, pression de 290 psi). Différents temps et températures ont été appliqués. Le précipité noir obtenu est isolé par centrifugation, lavé avec un mélange d'eau et d'éthanol 50/50 en volume et séché à l'étuve à 60°C pendant 24 H. Des différences notables sont observées en fonction du précurseur utilisé. Ainsi la phase CuS est obtenue plus rapidement et à des températures moins élevées partant de LSHCu-DS. Un traitement de seulement 1 H à 80 °C est nécessaire et la transformation est quasiment instantanée pour une température de 150°C. Ce constat est certainement lié au fait que les feuillets LSHCu soient plus espacés avec les molécules de DS entre eux et permettent donc une conversion plus rapide.

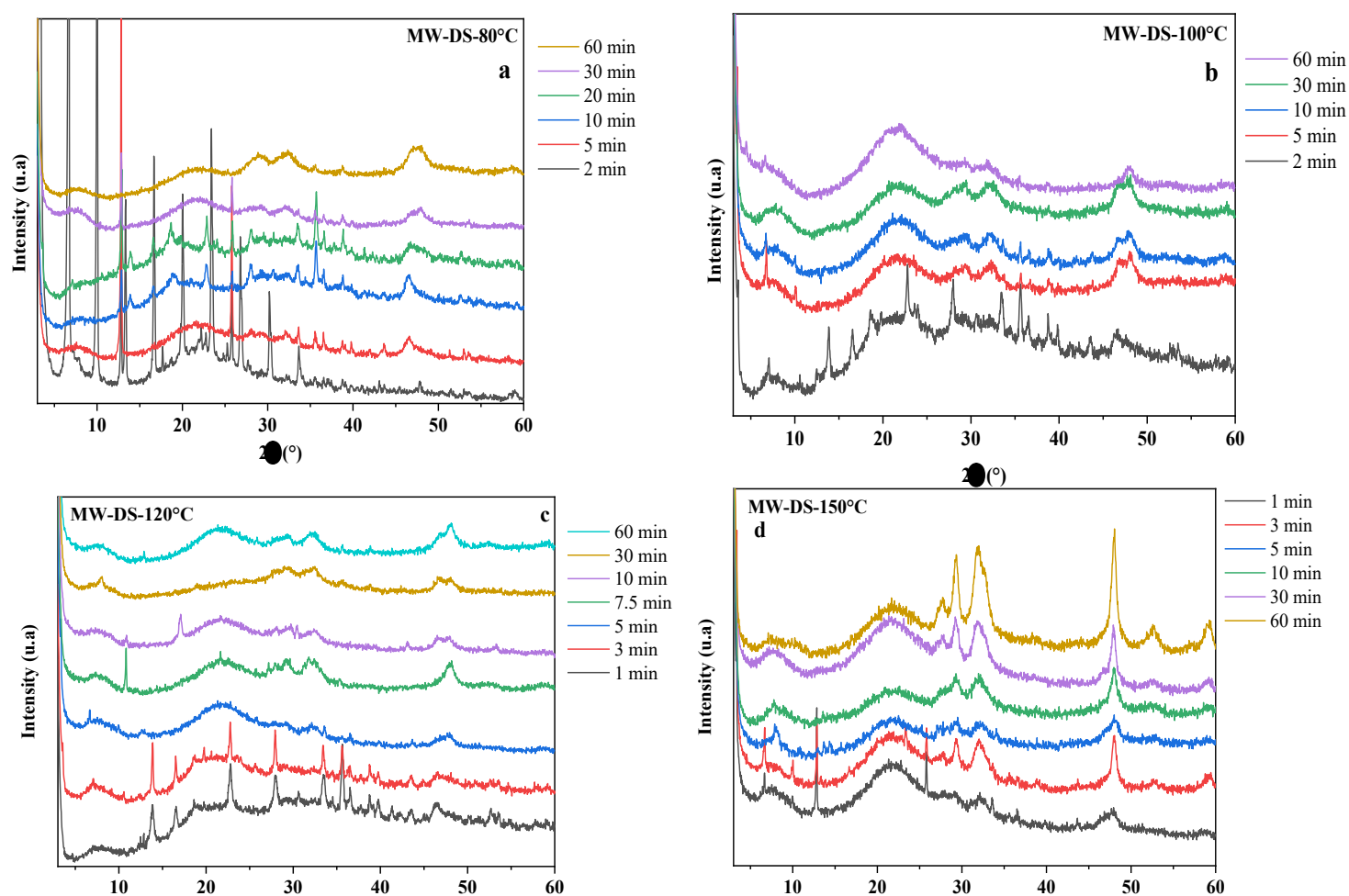


Figure 145 : Diagrammes X des produits obtenus par MW-DS à (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 120°C, et (d) 150°C

Pour la synthèse à partir de la phase nitrate, les temps de synthèse sont plus longs et une température d'au moins 120°C pendant 4 H est nécessaire pour observer la formation de la

phase CuS (**Figure 146**). Les différences constatées en fonction des protocoles appliqués et des variables de synthèse seront discutées plus précisément dans la partie suivante.

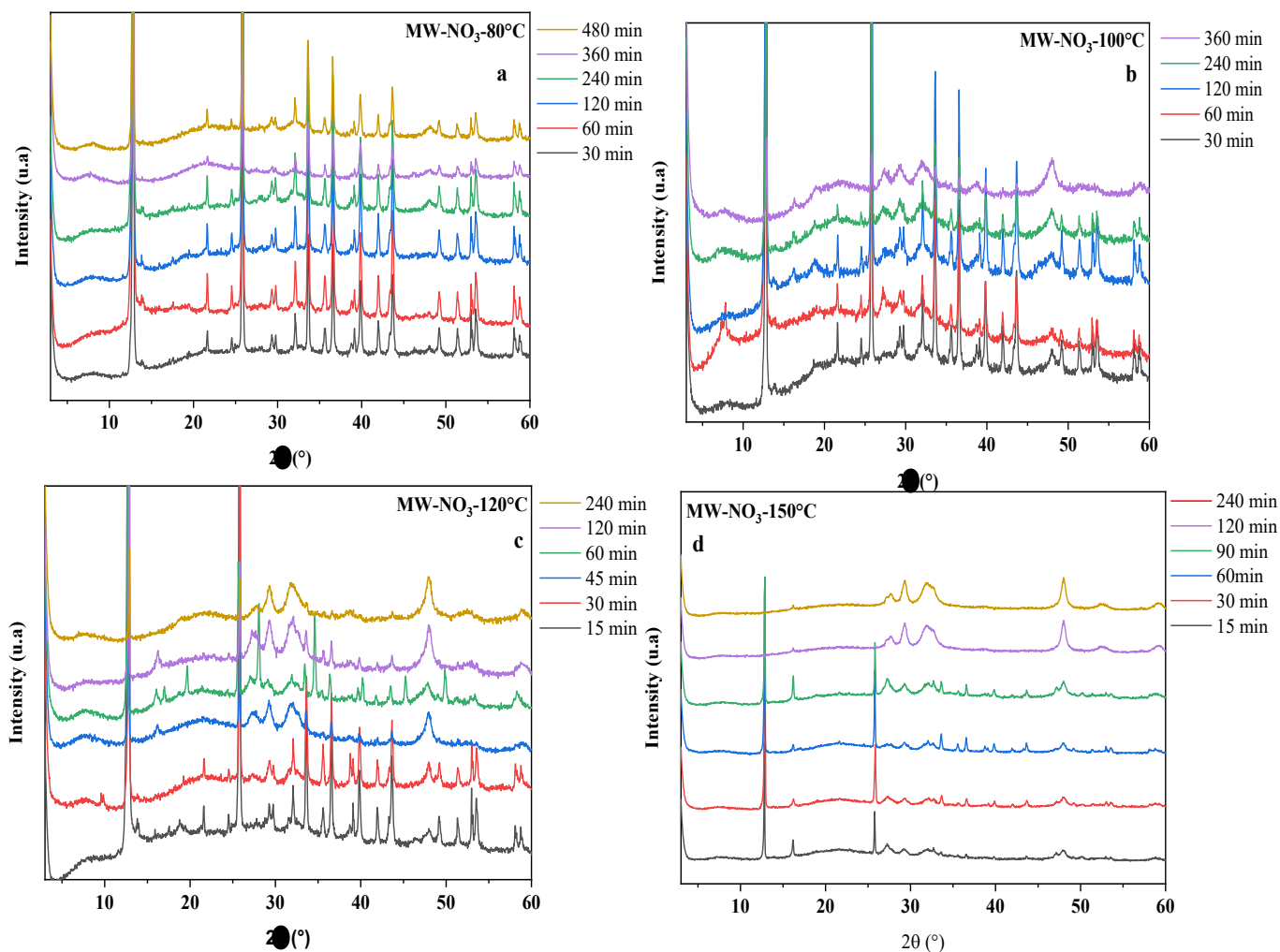


Figure 146 : Diagrammes X des produits obtenus par traitement micro-ondes partant de la phase LSH-Cu NO₃ à (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 120°C et (d) 150°C

III.2.D. Effet du mode de synthèse sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et thermodynamiques

Les différents diagrammes X des phases sont comparés à celui de la covellite synthétique CuS (**Figure 147**). Ce chalcogénure cristallise avec une structure hexagonale dans le groupe spatial P6₃/mmc avec les paramètres de maille $a = 3.77 \text{ \AA}$ et $c = 16.42 \text{ \AA}$. Tous les pics de diffraction peuvent être attribués à la covellite (CuS), c'est-à-dire : $2\theta = 27.6, 29.2, 32.1, 47.9, 52.7$ et 59.3° correspondant aux indices de Miller (101), (102), (103), (110), (108) et (116), respectivement [335]. Cependant l'intensité de certains pics varie en fonction de la température appliquée pour le même temps de synthèse et comme évoqué précédemment et les intensités ne sont pas respectées. La température est donc un facteur important pour que la phase

lamellaire LSHCu réagisse complètement et produise du CuS. Pour la méthode MA, la cristallinité du CuS est largement améliorée par la température et un temps de réaction plus long (**Figure 144**). Il en est de même pour la voie micro-ondes avec une température de 80°C suffisante pour observer la formation du CuS et à 100°C, l'intensité des pics de diffraction du CuS augmente. On note cependant pour cette méthode des différences en fonction de la nature de la phase LSH-Cu. Après un traitement d'une heure aux micro-ondes à 150°C partant de la phase LSHCu-NO₃, la réaction n'est pas complète. Le fait que l'irradiation par micro-ondes est plus efficace pour les structures ouvertes telles que les LSHCu intercalées par des tensioactifs que pour les assemblages en couches compacts composés d'anions nitrate intercalés est due à une meilleure accessibilité des feuillets dans le cas du composé LSHCu-DS ; les feuillets étant plus espacés avec les DS qu'avec l'anion nitrate. Il est nécessaire d'appliquer une température de 150 °C pendant au moins 120 minutes pour voir disparaître totalement la phase LSHCu-NO₃ (**Figure 147**).

Pour les deux réactions donnant du CuS, les images de microscopie électronique à balayage montrent des nanoplaquettes agglomérées en rose des sables et une taille des particules (plaquette individuelle) dépendante de la température et du temps de réaction (**Figure 148**, **Figure 149**, **Figure 150**). La conservation de la forme lamellaire initiale suggère une transformation structurale "douce" de type pseudo-topochimique [336]. La transformation pseudo-topochimique (ou germination de surface) est bien connue pour la transformation à l'état solide, en particulier pour produire des silices micellaires (MTS) comme le MCM-41 amorphe à partir de particules de silice ayant la même morphologie, en utilisant une solution alcaline pour dissoudre la silice et la reprécipiter autour de micelles de tensioactifs pour produire des structures MTS ordonnées (template) [337]. Ce type de transformation, décrit comme un mécanisme de croissance à l'interface solide/solution contrôlé par la vitesse de dissolution des précurseurs, a également été utilisé pour la synthèse de zéolithe [338] d'hydroxydes doubles lamellaires [339] ou de FePO₄ [340]. En comparaison avec la méthode MA, les particules obtenues par MW sont plus petites, ce qui est en accord avec l'intensité relative des pics de diffraction entre les deux procédés. Les différences de taille obtenues sont dues à des conditions de sursaturation différentes (concentration des espèces dissoutes ici correspondant à la vitesse de dissolution de la phase LSH-Cu) en fonction du protocole. En sursaturation élevée, la nucléation des cristaux domine la croissance des cristaux, provoquant l'apparition de cristaux plus petits. Ces résultats nous amènent à comparer les cinétiques de formation pour ces deux protocoles.

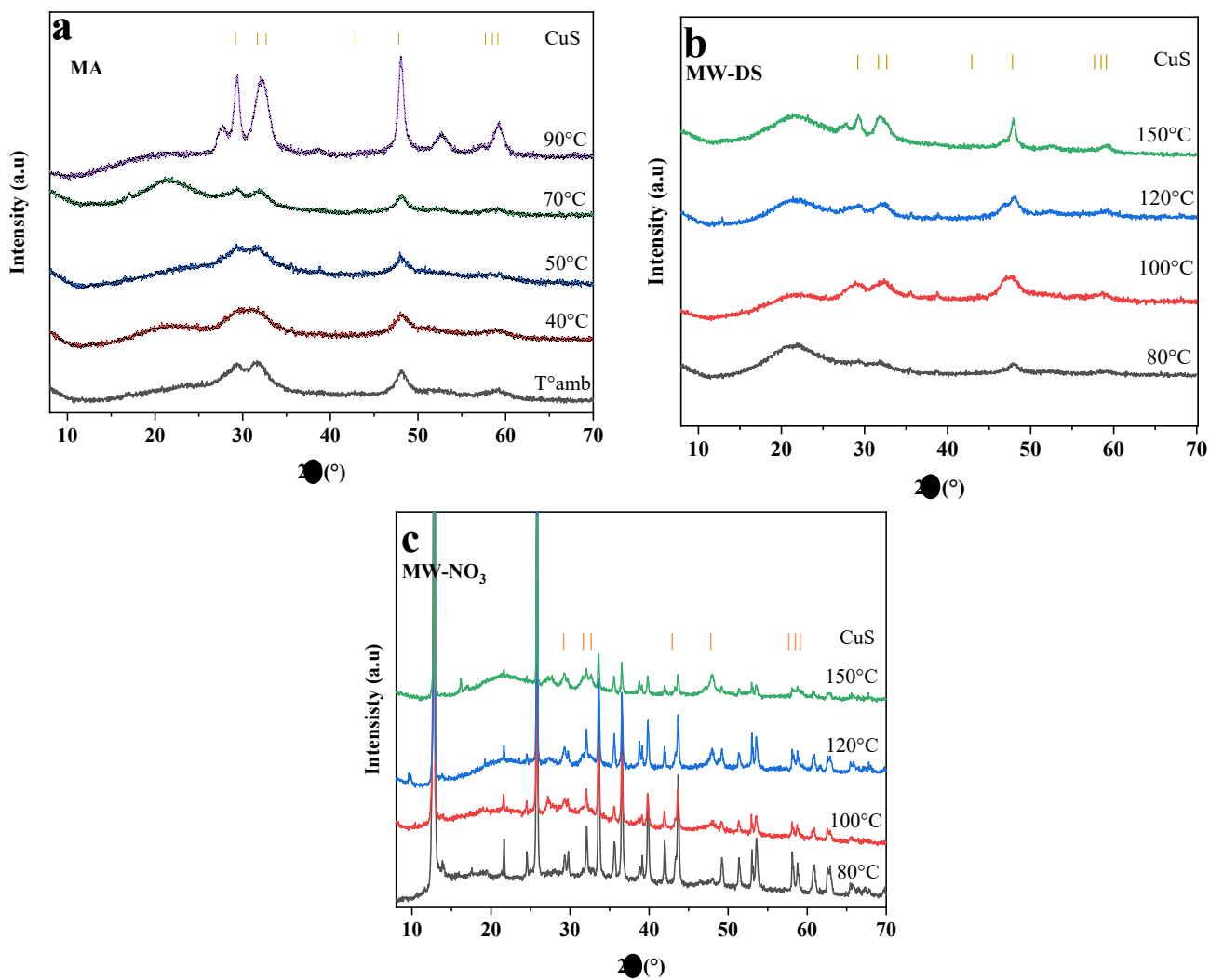


Figure 147 : Diagrammes X des produits obtenus par (a) MA à différentes températures pendant 4 H, (b) MW-DS à différentes températures pendant 1H et (c) MW-NO₃ à différentes températures pendant 1H

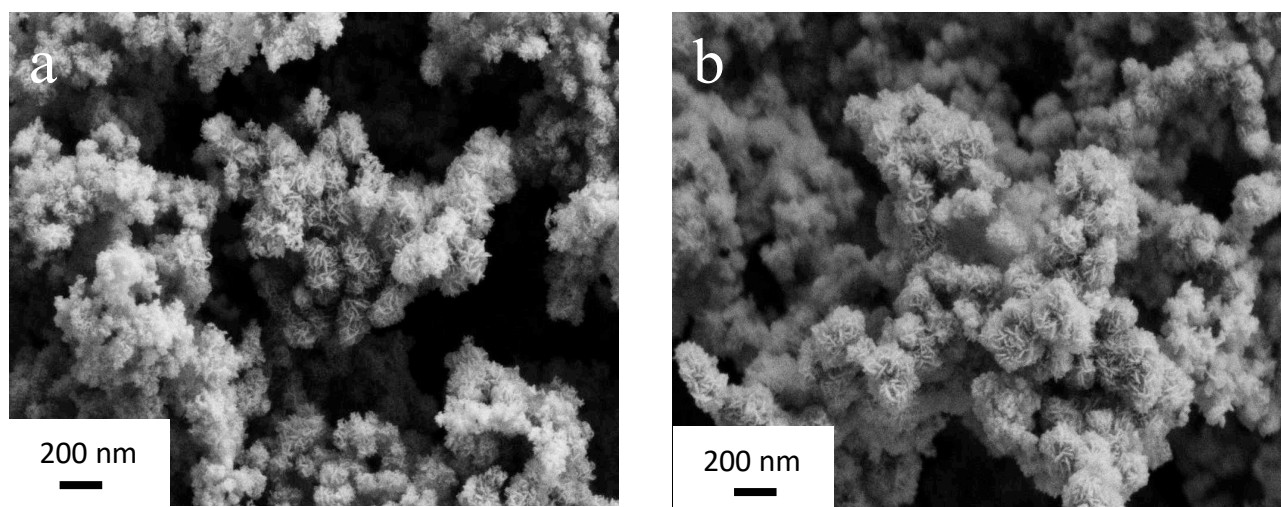


Figure 148 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres obtenues par la méthode MA (a) MA-70°C-1H et (b) MA-90°C-1H

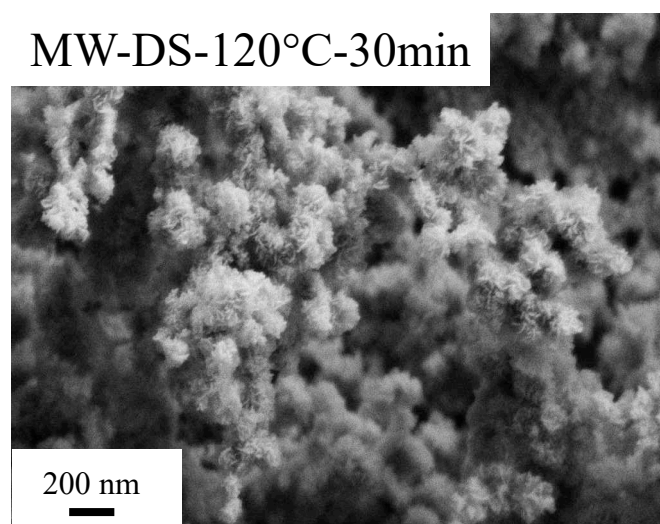
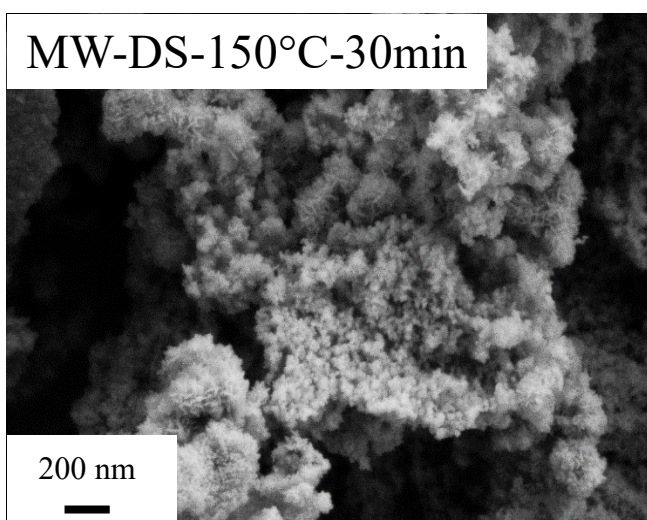
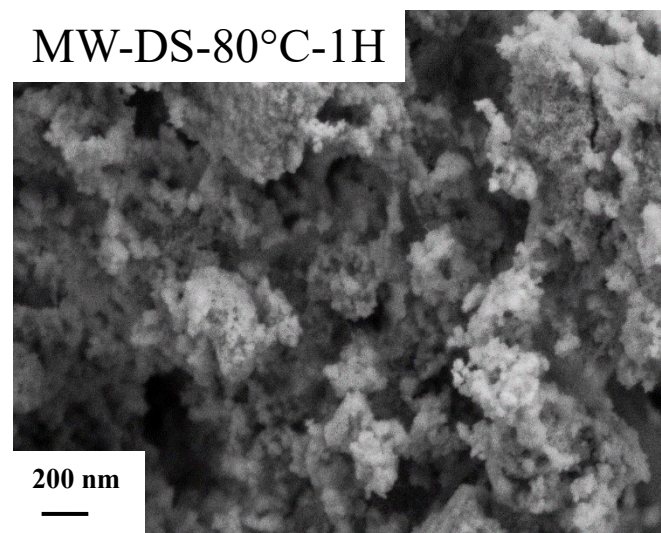
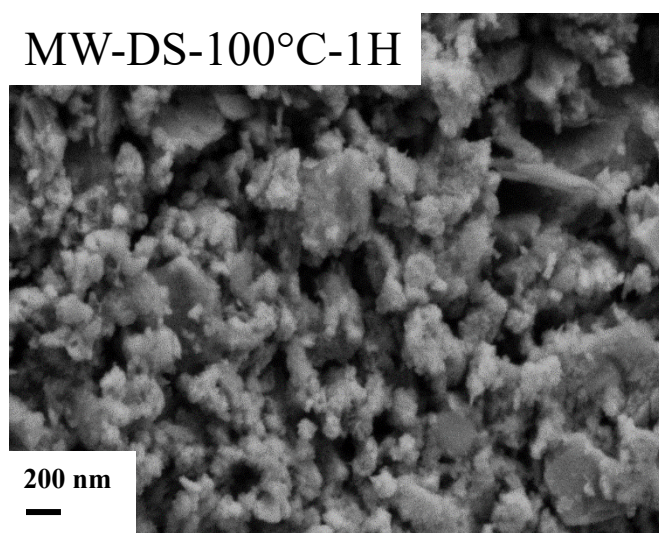
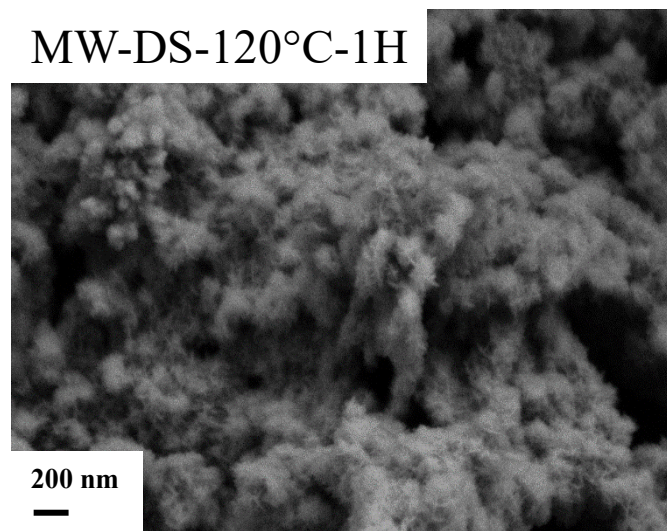
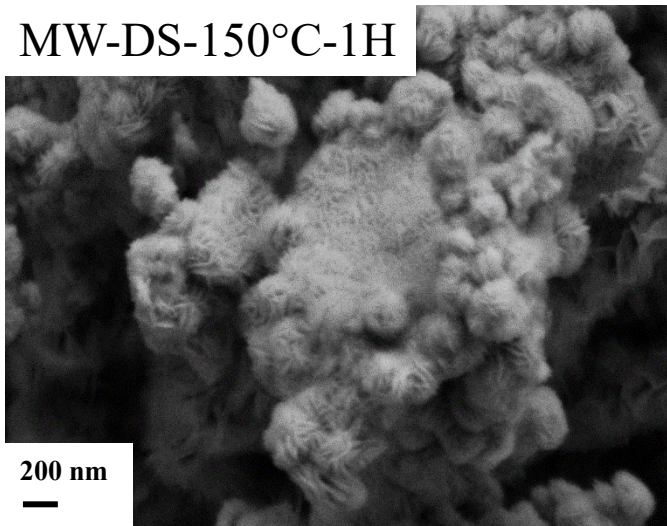


Figure 149 : Images de microscopie électronique à balayage des produits obtenus par traitement micro-ondes partant de la phase LSHCu-DS à différentes températures et temps

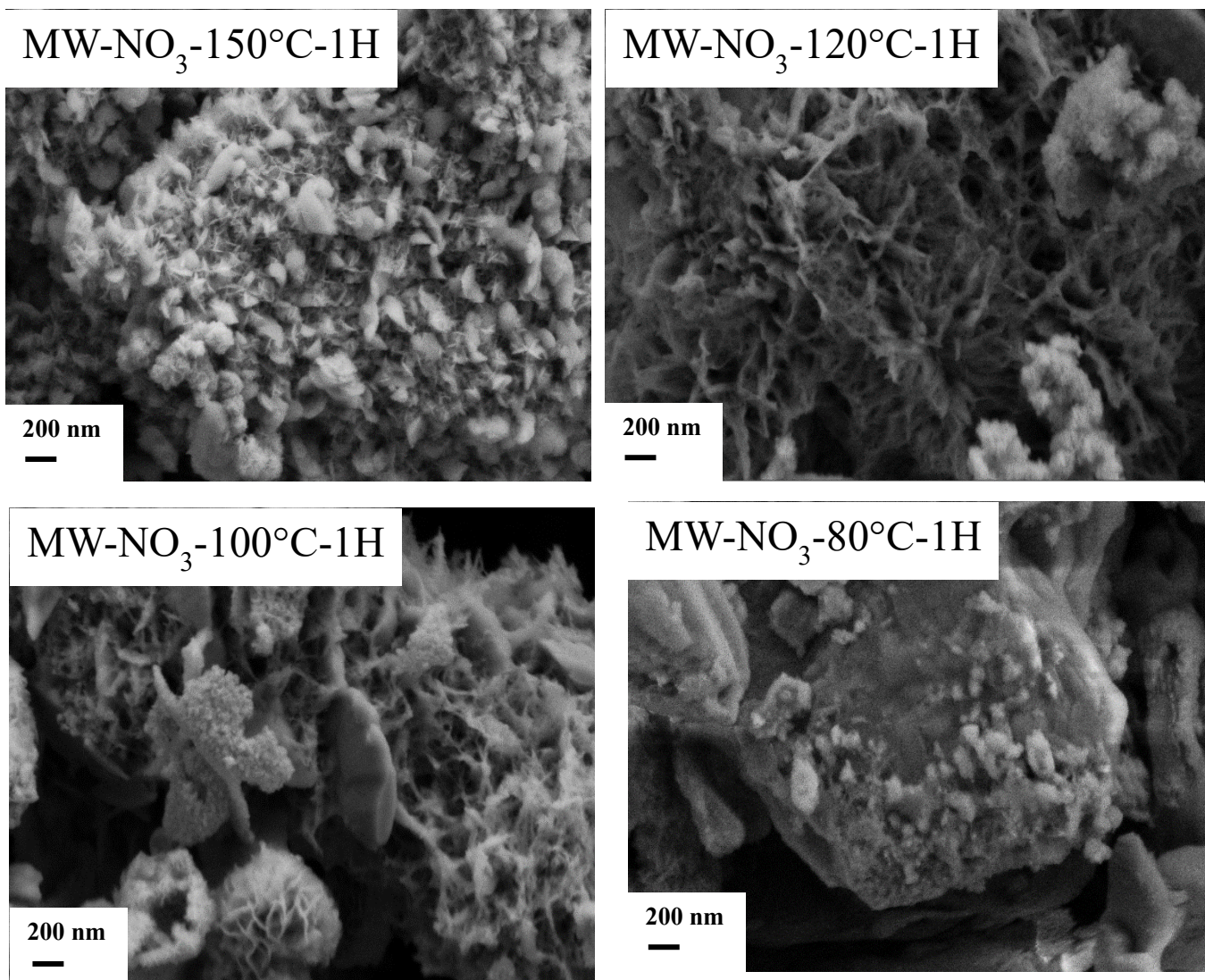


Figure 150 : Images de microscopie électronique à balayage des poudres obtenues par la méthode MW-NO₃ à différentes températures pendant 1H

IV. Etude des cinétiques de transformation

Afin de comprendre plus en détail et suivre le processus de conversion entre les phases LSH et CuS, différents modèles classiques d'interprétation des cinétiques des réactions à l'état solide peuvent être envisagés, basés sur différentes hypothèses de nucléation et de croissance : un modèle diffusif dépendant de la dimension, une dissolution/précipitation ou des modèles du premier ordre pour lesquels le taux de conversion dépend de la concentration ou des fractions restantes des réactifs [341]. Ces modèles de cinétique ont été appliqués à plusieurs reprises à la compréhension de la transformation structurale impliquant des phases plaquettaires comme les phases HDL ou LSH [342,343]. En travaillant sur les intensités intégrées par une fonction pseudo Voigt des deux pics de diffraction notifiés (110) pour la phase CuS et (120) pour les

phases LSH, il est possible d'évaluer le taux d'avancement α des réactions d'apparition de la phase CuS et de disparition des phases LSH respectivement (**Figure 151**). Les courbes d'avancement se croisent à la valeur de $\alpha = 0,5$ quel que soit le protocole ce qui confirme le caractère direct de la transformation sans passer par un intermédiaire réactionnel et que la phase CuS se forme au fur et à mesure que la phase LSH est consommée (**Figure 152**). Le temps de demi réaction $t_{1/2}$ en revanche varie en fonction du protocole appliqué et de la composition de la phase LSH précurseur. Pour la synthèse MA, moins d'une minute est nécessaire pour atteindre 50 % de conversion ($t_{1/2}$) à 22°C. En augmentant la température à 70°C et 90°C, la réaction est quasi instantanée. Pour étudier le mécanisme de conversion, il est donc nécessaire d'abaisser la température à l'aide d'un bain thermostatique réfrigéré pour accéder à des temps de conversion plus long. Le même constat peut être fait pour le protocole MW-DS pour lequel des températures de 120°C et 150°C conduisent à une réaction spontanée ($t_{1/2} < 3$ min). Une température plus basse de 80°C permet de d'augmenter $t_{1/2}$ à 20 minutes. Ces résultats indiquent que la transformation est fortement dépendante de la température ainsi que de la nature de la phase LSH-Cu précurseur. En effet, pour le traitement par micro-ondes (MW) à une température de 150°C, le temps de demi-réaction est de 30 min partant de la phase LSHCu-NO₃ (total de la réaction = 2 heures pour une transformation complète) alors qu'il n'est que de 1 min (5 min pour une transformation complète) partant de la phase LSHCu-DS. À 80 °C, l'écart entre les valeurs de $t_{1/2}$ est encore plus important.

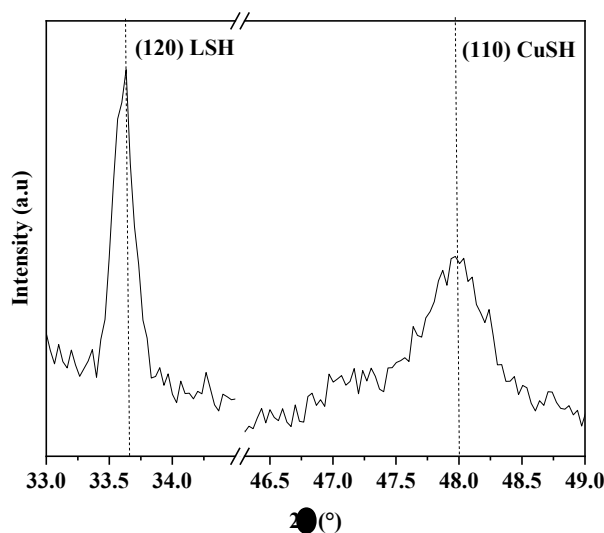


Figure 151 : Pics de diffraction sélectionnés pour les phases LSH (120) et CuS (110) pour le calcul des taux d'avancement

La modélisation de la courbe de variation de l'avancement de la réaction de formation du CuS en fonction du temps $\alpha_{\text{CuS}} = f(t)$ et à une température donnée par le modèle cinétique

générique dit de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) qui prend en compte à la fois l'étape de nucléation et celle de la croissance des cristaux :

$$\alpha_{\text{CuS}} = 1 - \exp(-k(t - t_0)^n) \quad (37)$$

où k rend compte de la vitesse de grossissement des germes et de la vitesse de nucléation et n l'exposant d'Avrami est caractéristique du mode de croissance de la phase ; de façon empirique, plusieurs correspondances ont été données entre n , la cinétique de nucléation, la géométrie et le moteur de la croissance (croissance à une, deux ou trois dimensions, limitée ou non par la diffusion) et t_0 le temps d'induction.

En pratique, un ajustement par une fonction affine des données expérimentales est souvent réalisé permettant de déterminer les valeurs de k (ordonnée à l'origine) et n (pente) : $\ln(-\ln(1 - \alpha_{\text{CuS}})) = \ln k - n \ln(t - t_0)$ (**Figure 153**).

Par ailleurs la détermination des valeurs de k à différentes températures permet d'appliquer la formule d'Arrhenius afin d'extraire l'énergie d'activation E_a :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (38)$$

où k , E_a , A , R et T correspondent respectivement à la constante de vitesse, à l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), au facteur pré-exponentiel, à la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et à la température (K)

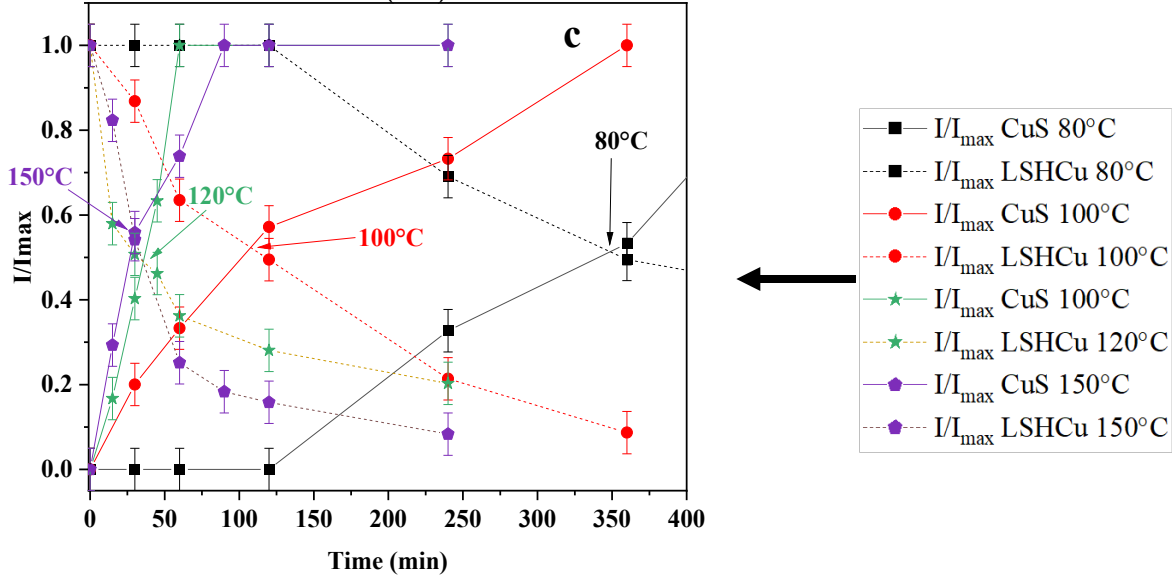
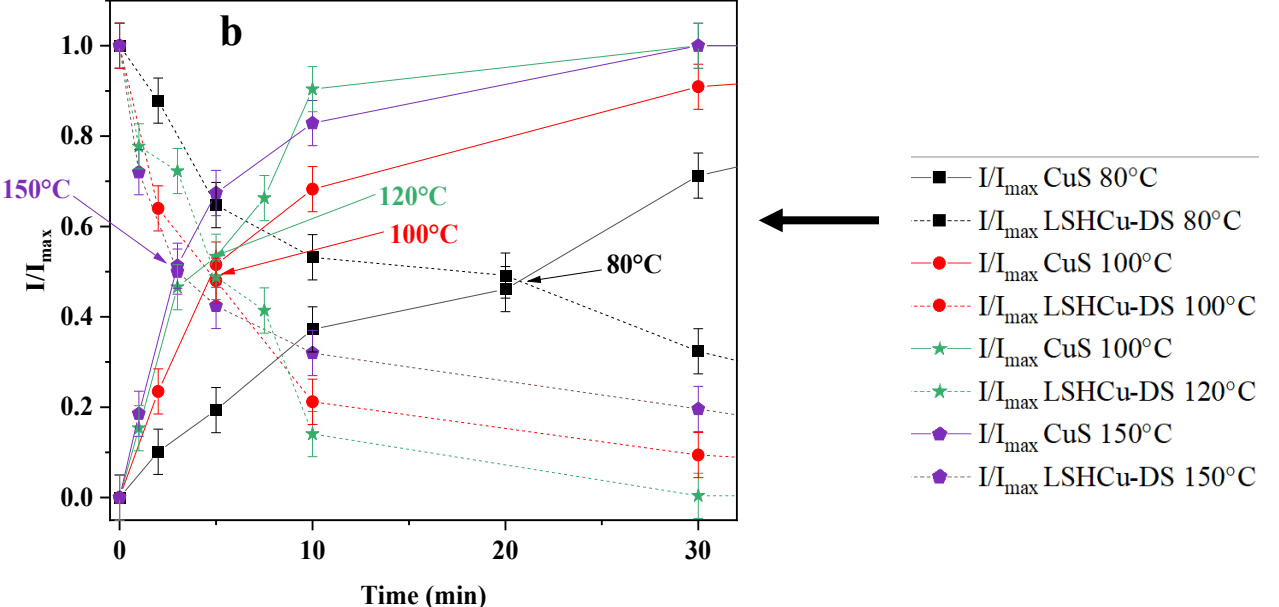
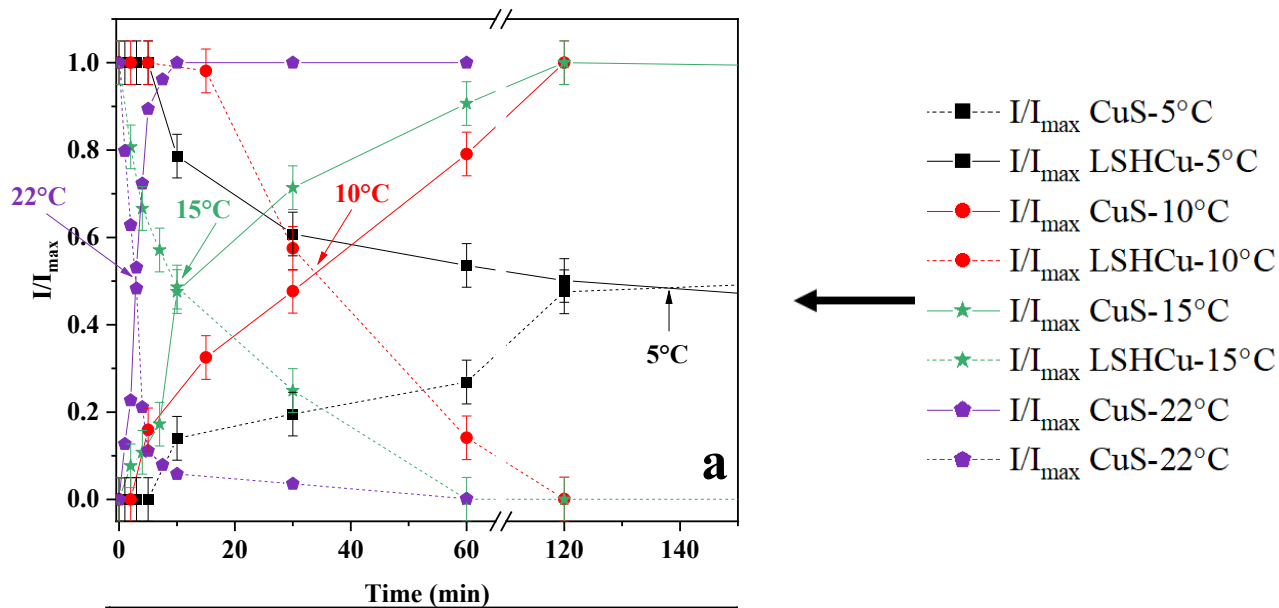


Figure 152 : Evolution du rapport des intensités intégrées (I/I_{max}) des pics de diffraction (110) et (120) des phases CuS et LSHCu en fonction du temps pour (a) MA, (b) MW-DS et (c) MW-NO₃

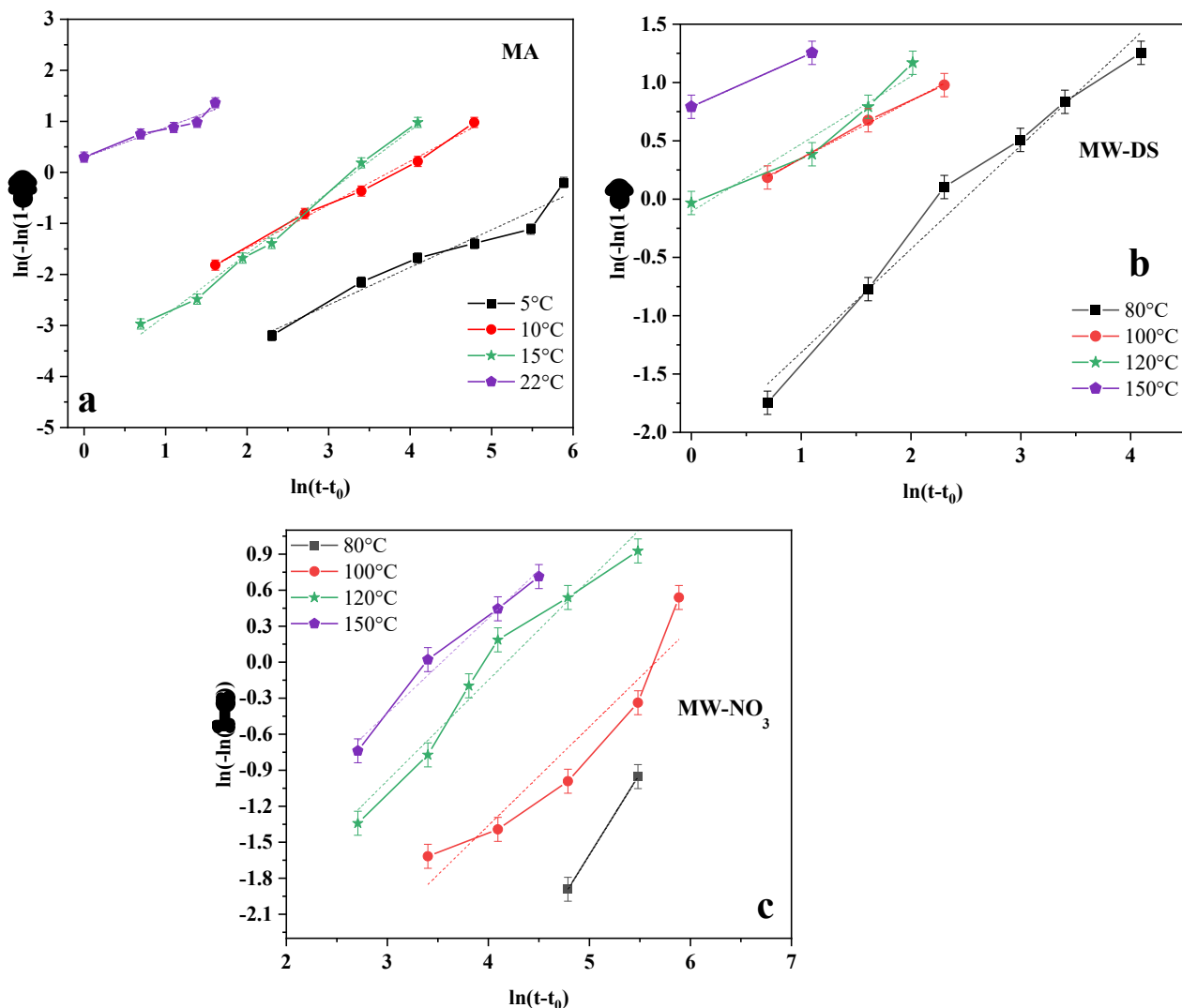


Figure 153 : Application du modèle JMAK aux données d'avancement de la réaction de formation du CuS obtenues dans le cas des différents protocoles

Les valeurs du nombre d'Avrami (n) obtenues par ajustement des courbes d'avancement par le modèle JMAK pour toutes les synthèses et températures sont reportées dans le **Tableau 38**. La plupart des valeurs de n sont inférieures à 1, s'écartant ainsi de la valeur attendue de 1 pour un système lamellaire ; cela indique un processus complexe contrôlé par la diffusion [344]. L'expression de l'exposant d'Avrami peut être décomposée comme suit :

$$n = a + b * c \quad (39)$$

Avec a l'indice de nucléation, b représente la dimensionnalité de la croissance et c l'indice de croissance. Le tableau suivant présente les différentes valeurs de ces trois paramètres et leurs significations [345].

Tableau 37 : Significations des différents indices décrivant l'exposant d'Avrami pour une transformation solide

Indices	Significations
$a=0$	Vitesse de nucléation nulle : nucléation instantanée
$a=1$	Vitesse de nucléation sporadique constante
$0 < a < 1$	Diminution de la vitesse de nucléation
$1 < a$	Augmentation de la vitesse de nucléation
$b=1$	1D
$b=2$	2D
$b=3$	3D
$c=1/2$	Croissance par diffusion
$c=1$	Croissance par mouvement d'une frontière

Dans le cas de $n=1$ la nucléation est instantanée (tous les germes apparaissent en même temps) et la géométrie de croissance par diffusion est en 2D ($a=0$, $b=2$, $c=1$) ou alors la nucléation possède une vitesse décroissante et la géométrie de croissance par diffusion est en 1D ($a=0,5$, $b=1$, $c=1/2$). Ces deux scénarii peuvent coexister. Pour les valeurs de n inférieures à 1, une nucléation instantanée avec une géométrie de croissance 1D par diffusion est priorisée.

Les valeurs du paramètre k (**Figure 154**) augmentent en fonction de la température et s'avèrent dépendre de la phase LSH-Cu précurseur. Il est intéressant de noter que des valeurs de k , beaucoup plus élevées pour les LSHCu-DS que pour la phase LSHCu-NO₃, ne conduisant pas à des énergies d'activation très différentes mais égales puisque les courbes sont parallèles (**Figure 154d**). Une valeur de l'énergie d'activation pour la conversion des plaquettes LSHCu → CuS de 70 kJ/mol est ainsi obtenue à la fois pour les phases LSHCu-DS et LSHCu-NO₃. En revanche, pour la méthode MA, la valeur de l'énergie d'activation obtenue est de 250 kJ/mol soit quatre fois plus élevée que celle relevée pour la méthode MW. La diminution de l'énergie d'activation avec la voie MW par rapport à une voie de synthèse classique et à une synthèse par ultrasons a été rapportée pour la synthèse rapide de particules cubiques d'oxyde de cuivre [346]. Également dans le cas de phases lamellaires, une énergie d'activation de 27 kJ/mol a été déterminée associée au mécanisme de diffusion de Li dans la γ -gibbsite [347] et une valeur de 145 kJ/mol concernant la conversion de la phase LZH en phase HDL ZnAl en présence de polyéther sulfone (PES) et d'acétate d'Al(hydroxyle) [342]. Les réactifs jouent aussi un rôle sur cette différence d'énergie d'activation. Pour la méthode MA, deux complexants du cuivre (TEA

et thiourée) sont utilisés ce qui entraîne une destruction de la matrice LSHCu plus rapide mais aussi une plus lente formation de CuS (car il est nécessaire de décomplexer avant de faire réagir avec la source de soufre). Il est donc nécessaire d'avoir une énergie d'activation plus importante dans ce cas-là pour la synthèse par MW ou seule la thiourée joue ce rôle de complexant et source de soufre.

Par conséquent, le traitement par micro-ondes réduit le temps de synthèse ainsi que l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction se produise. Sous le champ électromagnétique généré par les micro-ondes, il est connu que les particules entrent en collision, générant des points chauds qui accélèrent la cinétique de la réaction (et pourraient accélérer la dissolution de la phase LSH) comme montré dans le *Chapitre IV*. Sachant que le traitement par micro-ondes nécessite la même énergie pour activer thermiquement la réaction, les valeurs brutes obtenues pour les paramètres cinétiques peuvent paraître très éloignées des valeurs réelles : elles doivent être expliquées par le terme A qui représente l'ordonnée à l'origine et qui est le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius. L'hypothèse habituelle est que ce facteur A est indépendant de la température et dans la théorie de l'état de transition, c'est-à-dire l'équation d'Eyring (Eq.40), il contient un terme d'entropie d'activation tandis que l'énergie d'activation E_a est liée à l'enthalpie [346]. L'ordonnée à l'origine est différente et indique un changement d'entropie (seul ΔS^+ est variable dans l'expression de l'ordonnée à l'origine : $\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^+}{R}$) plus important pour LSHCu-DS que pour la phase LSHCu-NO₃ alors que leurs pentes sont semblables (enthalpie identique). Ce terme entropique plus grand peut être interprété comme un désordre plus important dans le premier cas, plus propice à la transformation (**Figure 154d**). En ce qui concerne la phase LSH précurseur, LSHCu-DS offre plus de possibilités que la phase nitrate pour que les espèces diffusent et réagissent dans son espace interlamellaire plus grand, diminuant ainsi le temps de départ de la réaction pour que la transformation se produise, alors que l'énergie d'activation (enthalpie d'activation) pour réaliser cette réaction est la même pour les deux gabarits (car cela reste un feuillet LSHCu).

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^+}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^+}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (40)$$

avec k la constante de vitesse de la réaction, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température, R la constante des gaz parfaits, ΔS^+ l'entropie d'activation et ΔH^+ l'enthalpie de formation

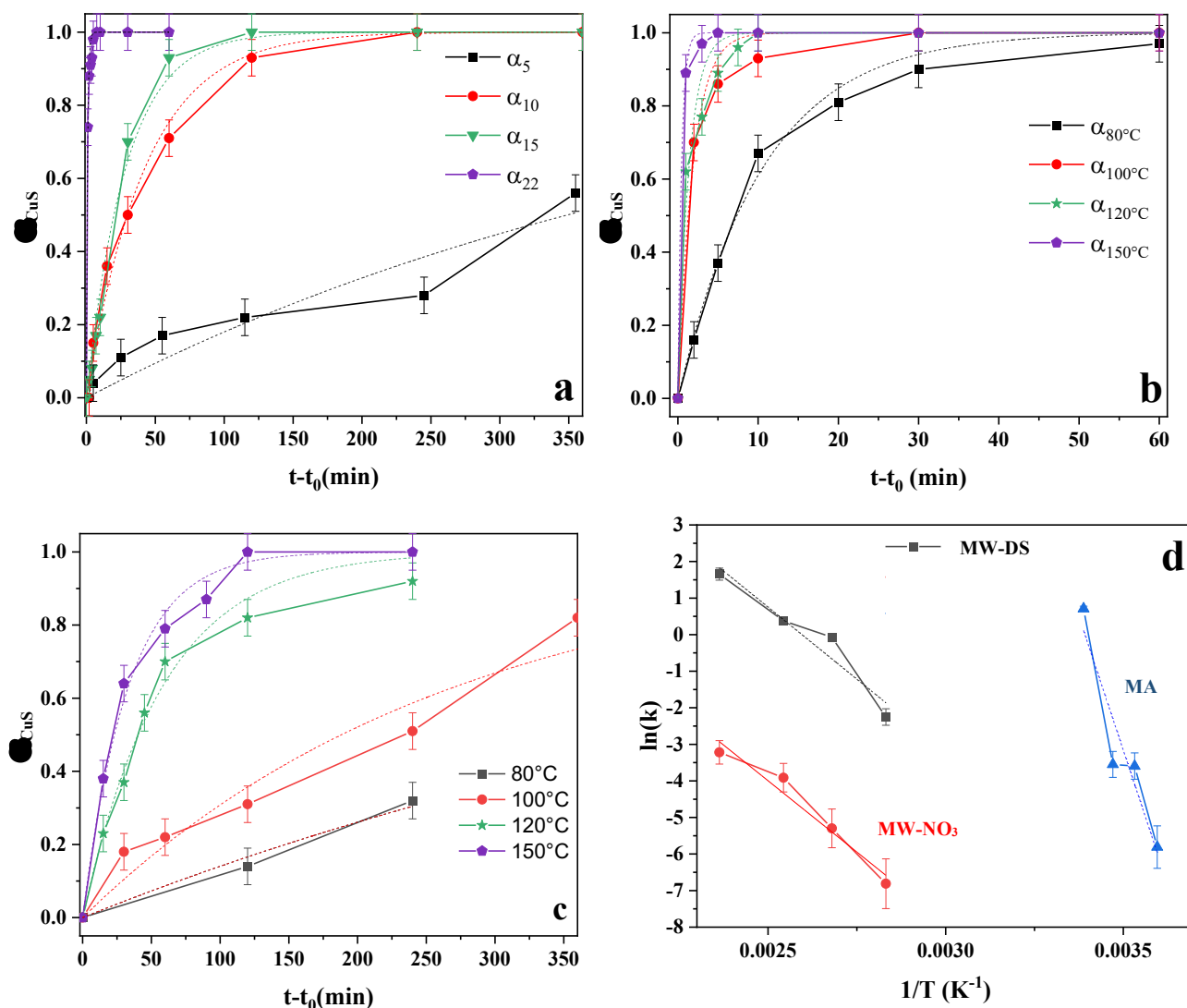
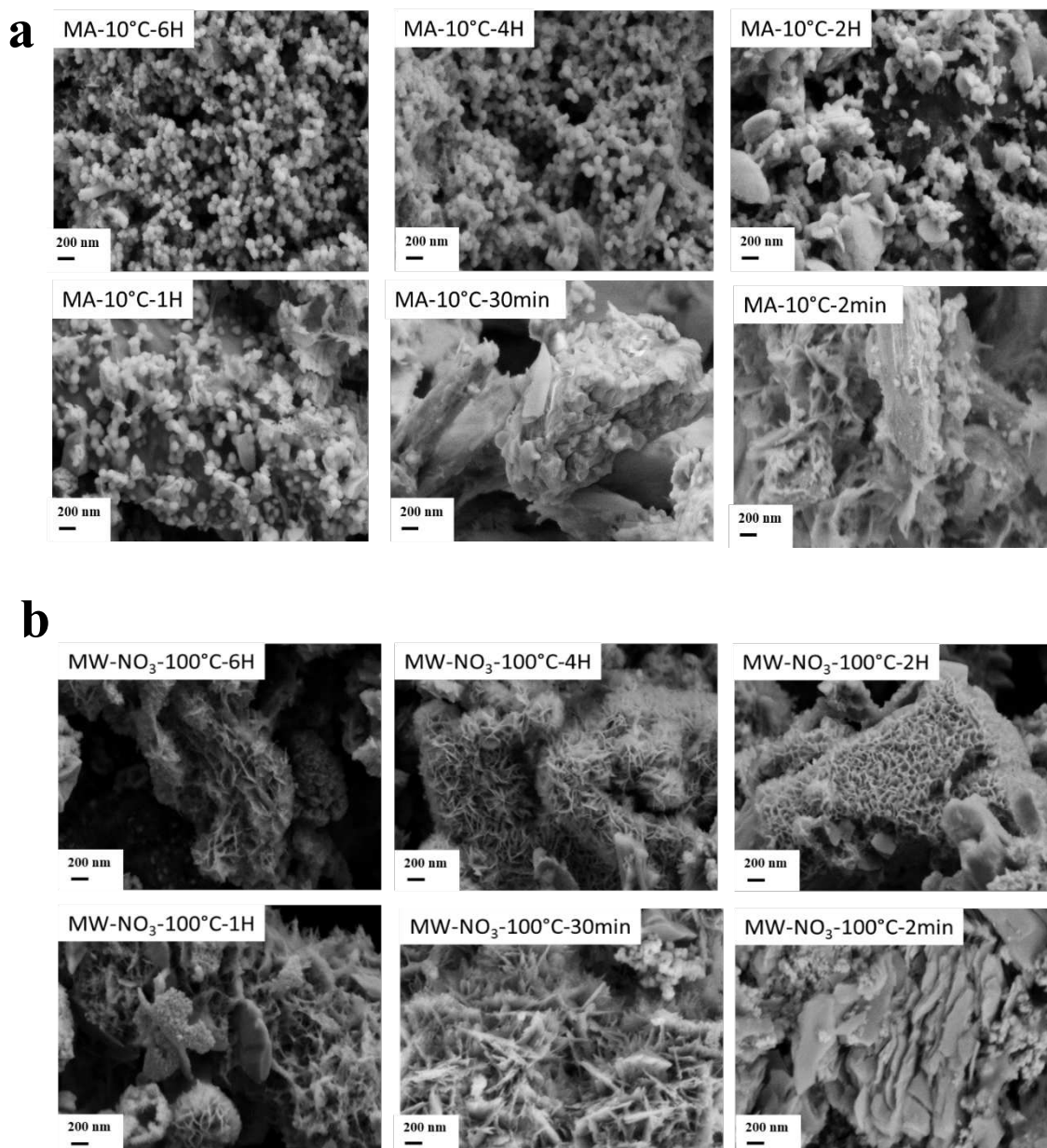


Figure 154 : Evolution de α_{CuS} en fonction de $(t-t_0)$ pour (a) MA, (b) MW-DS, (c) MW-NO₃ et (d) Evolution de $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ permettant la détermination de l'énergie d'activation

Les images de microscopie électronique à balayage confirment un comportement de type pseudo-topochimique de la transformation entre les deux composés (**Figure 156**). Pour le protocole MA, les plaquettes agglomérées de la phase LSHCu-NO₃ sont d'abord séparées, puis des particules se développent à leur surface. Les particules ont une forme sphérique avec une distribution de taille relativement homogène d'environ 50 nm. En zoomant, on constate que ces sphères nanométriques sont composées de feuillets, l'ensemble ressemblant à des fleurs de mimosa (**Figure 156a**). Pour les protocoles MW, réalisés en milieu butanol, un phénomène d'exfoliation est attendu comme rapporté dans le cas des hydroxydes [348]. Le processus d'exfoliation est facilité par la présence de DS dans l'espace interlamellaire, ce qui explique pourquoi la réaction est plus rapide pour les phases intercalées avec du DS. Pour le MW-DS,

les particules de CuS apparaissent en seulement 5 minutes ; leur taille augmente avec le temps de synthèse, conduisant à des plaquettes de taille nanométrique avec une structure en rose des sables (**Figure 156c**). Des différences de morphologies sont aussi constatées en fonction de la phase LSH-Cu précurseur dans le cas de la synthèse MW. La taille des plaquettes primaires bien que nanométrique est plus importante que celles des autres protocoles ; ces dernières s'agglomèrent entre elles pour former des agrégats de taille micrométrique. (**Figure 156b**)



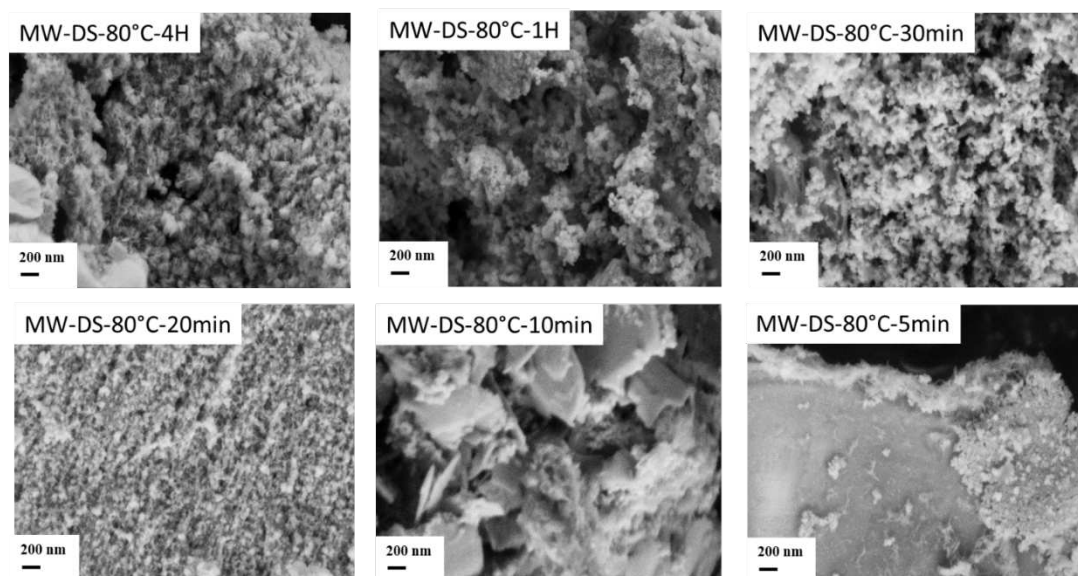
C

Figure 156 : Images de microscopie électronique à balayage des produits obtenus par (a) MA-10°C, (b) MW-NO₃, (c) MW-DS à différents temps de synthèse

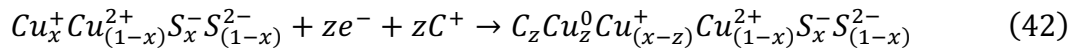
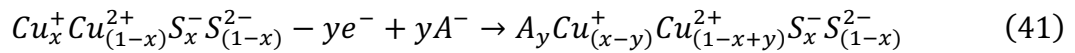
Tableau 38 : Récapitulatif des valeurs de n , k (Avrami) et de l'énergie d'activation E_a (Arrhenius) issues des études cinétiques précédentes

Protocoles	Temperature (°C)	n	k	E_a (kJ/mol)
MA	5	0.7	0.003	250 ± 50
	10	0.9	0.027	
	15	1.2	0.028	
	22	0.6	2.03	
MW-DS	80	0.9	0.11	70 ± 10
	100	0.5	0.93	
	120	0.6	1.47	
MW-NO ₃	150	0.4	5.23	70 ± 10
	80	1.4	0.001	
	100	0.9	0.005	
	120	0.8	0.02	
	150	0.8	0.04	

V. Propriétés électrochimiques des phases synthétisées

V.1. Etude des propriétés en demi-cellule

Le CuS est composé de type $Cu^+_x Cu^{2+}_{(1-x)} S^-_x S^{2-}_{(1-x)}$ avec $x= 2/3$: il est alors possible d'oxyder Cu^+ en Cu^{2+} en balayant d'abord le potentiel vers des valeurs plus élevées ou de réduire Cu^+ en Cu^0 (ou Cu^{2+} en Cu^+) en commençant d'abord vers un potentiel plus bas comme suit (en adoptant une oxydoréduction des cations pour les deux réactions électrochimiques) :



Avec A^- l'anion et C^+ le cation de la solution électrolytique

En commençant en oxydation, la capacité théorique de CuS à oxyder la quantité totale de Cu^+ dans Cu^{2+} est de 187 mAh/g, c'est-à-dire lorsque $y = x$, qui est identique en commençant par la réduction, en réduisant la quantité totale de Cu^+ dans Cu^0 , c'est-à-dire lorsque $z = x$. La possibilité de réduire Cu^{2+} en Cu^0 est envisageable, à moins que ces deux processus électrochimiques ne soient séparés. En considérant les deux réactions électrochimiques, la valeur d'équilibre coulombienne entre la première oxydation et la première réduction est la teneur en Cu^+ .

Lors de l'oxydation, CuS présente un comportement de type faradique rapide dans la gamme de potentiel comprise entre -0,2 et 0,8 V (vs. Ag/AgCl), mais avec une efficacité coulombienne relativement faible, comme le montre la différence prononcée d'intensité entre la vague d'oxydation de réduction. Ceci indépendamment du protocole utilisé. Les voltammétries cyclique présentées dans la **Figure 159** indiquent que la réaction est largement irréversible pendant la première oxydation, dégradant très probablement l'électrolyte et formant une SEI puisqu'une intensité aussi importante n'est pas récupérée après le premier cycle mais aussi combinée à une dégradation du CuS. Après trois cycles, les voltammétries cyclique sont stabilisées et les pics redox de $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^+$ sont situés à 0,05 V et 0,30 V (vs. Ag/AgCl) respectivement en réduction et en oxydation. Les valeurs de capacités enregistrées au cours du troisième cycle après stabilisation sont de 66 mAh/g pour les deux matériaux MA et MW-DS-120°C-30min (**Tableau 17**). Cette valeur ne représente que 35 % de la capacité théorique, ce qui indique une dégradation du matériau au cours des deux premiers cycles.

Par ailleurs, de meilleures capacités semblent pouvoir être obtenues pour les particules ayant une surface spécifique plus élevée ($> 20 \text{ m}^2/\text{g}$). Pour le protocole MW-DS, les plus petites particules et les moins cristallisées, révèlent les meilleures capacités après le 3^{ème} cycle. Cette tendance est également observée pour la phase commerciale qui est composée de grosses particules bien cristallisées comme le montrent les clichés de microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X (**Figure 157**) (mais qui atteint une capacité maximale de 9 mAh/g après trois cycles). Même si les analyses des isothermes d'adsorption/désorption montrent une faible voire une absence de porosité pour la plupart des échantillons, une nette différence est observée en termes de surface spécifique associée à un état dispersé. Les échantillons synthétisés par le modèle lamellaire présentent une surface spécifique de 10 à $20 \text{ m}^2/\text{g}$, bien supérieure à celle du CuS commercial (**Figure 158**). La forme des isothermes d'adsorption/désorption indique plutôt une augmentation de la porosité granulaire avec une très faible part de microporosité. En faisant varier la vitesse de balayage et en traçant l'évolution de la capacité, il est possible de distinguer les processus électrochimiques se déroulant uniquement à la surface et ceux qui sont limités par la diffusion. Expérimentalement, le rapport Q/Q_{max} est tracé en utilisant Q_{max} avec la vitesse de balayage la plus lente de $0,5 \text{ mV/s}$. Sa variation indique une diminution prononcée de la capacité en augmentant la vitesse de balayage puisqu'à des vitesses de balayage rapides (5 mV/s), moins de 60% de Q_{max} reste conservé (**Figure 159d**). Ce résultat souligne que la réaction d'oxydoréduction ne se produit pas uniquement à la surface des particules mais implique également une diffusion à l'intérieur des particules.

Pour toutes les synthèses, la capacité diminue rapidement et la perte de capacité est uniquement due à la transformation du matériau de départ, comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage couplé EDX qui prouvent l'intégrité des additifs de carbone et de PTFE (**Figure 160**). Afin de suivre l'évolution du matériau au cours du cycle et la perte de capacité qui en résulte, le suivi PDF des électrodes post-mortem devra être effectué sur MW-DS- 120°C -30min.

Tableau 39 : Récapitulatif des capacités relevées en voltammétrie cyclique de quelques phases CuS étudiées au premier et vingtième cycle

	Q_{charge} (mAh/g) 3 rd cycle*	$Q_{\text{discharge}}$ (mAh/g) 3 rd cycle*	C. Efficiency (%)	Q_{charge} (mAh/g) 20 th cycle*	$Q_{\text{discharge}}$ (mAh/g) 20 th cycle*	C.Efficiency (%)
MA-70°C-1H	67	34	51	13	10	77
MA-90°C-1H-	66	31	47	9	7	78
MW-DS-120°C- 30min	66	32	48	8	7	88
MW-DS-120°C- 60min	39	27	70	10	9	90
MW-DS-150°C- 30min	45	26	58	8	6	75
MW-DS-150°C- 60min	51	25	49	7	6	85
CuS-CG	9	7	78	2	1	50

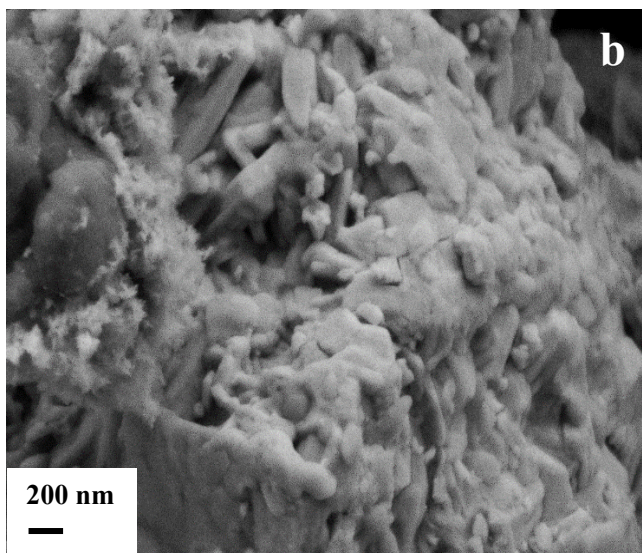
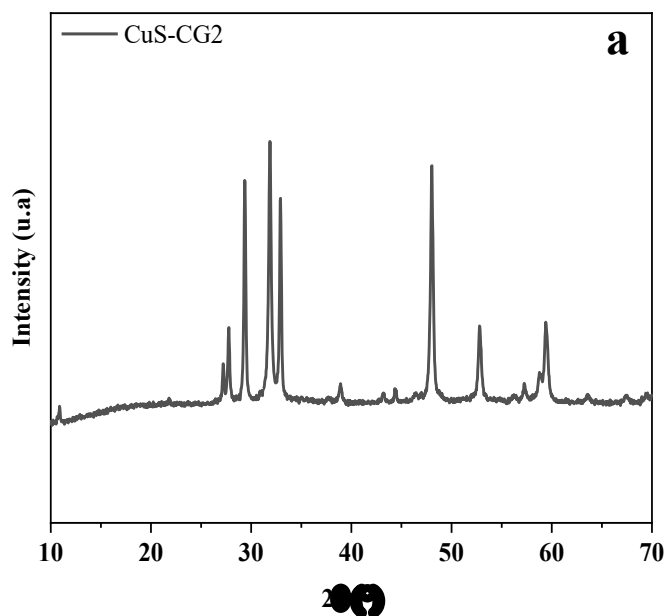


Figure 157 : (a) Diagramme X et (b) Image de microscopie électronique à balayage de la phase commerciale CuS

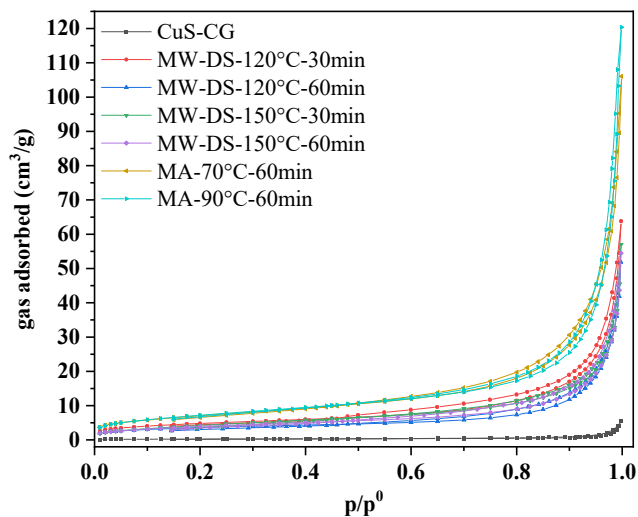


Figure 158 : Analyses adsorption/désorption BET des phases synthétisées et du grade commercial

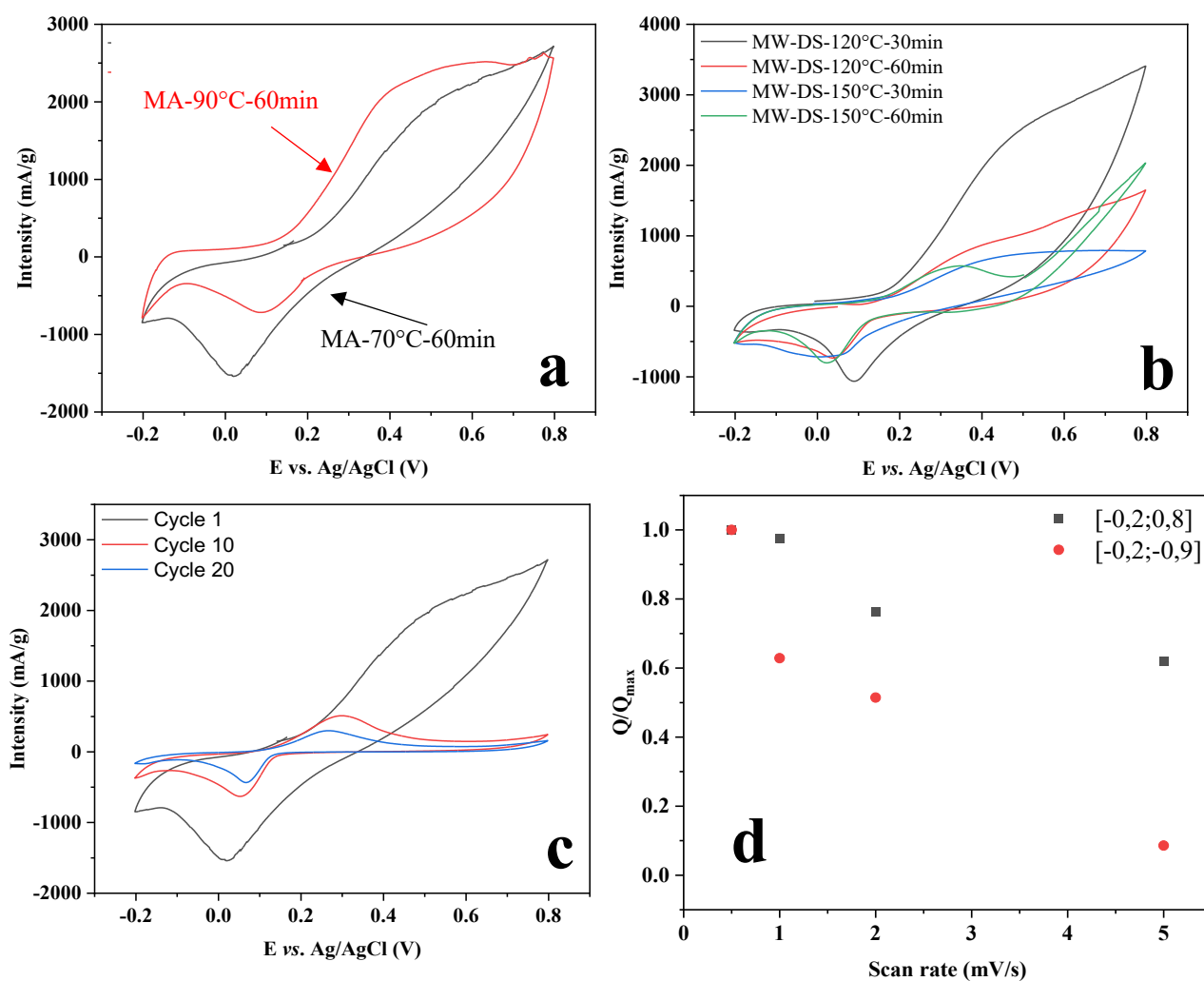


Figure 159 : Voltammogrammes au premier cycle dans NaCH_3COOH (1M) à 2 mV/s (a) MA-1H à 71°C et 90°C, (b) MW-DS à différents temps et températures. Evolution des Voltammogrammes au premier, 10^{ème} et 20^{ème} cycle pour (c) MA-1H-70°C et (d) Q/Q_{max} de la phase MW-DS-120°C-30min en fonction de la page de potentiel imposée

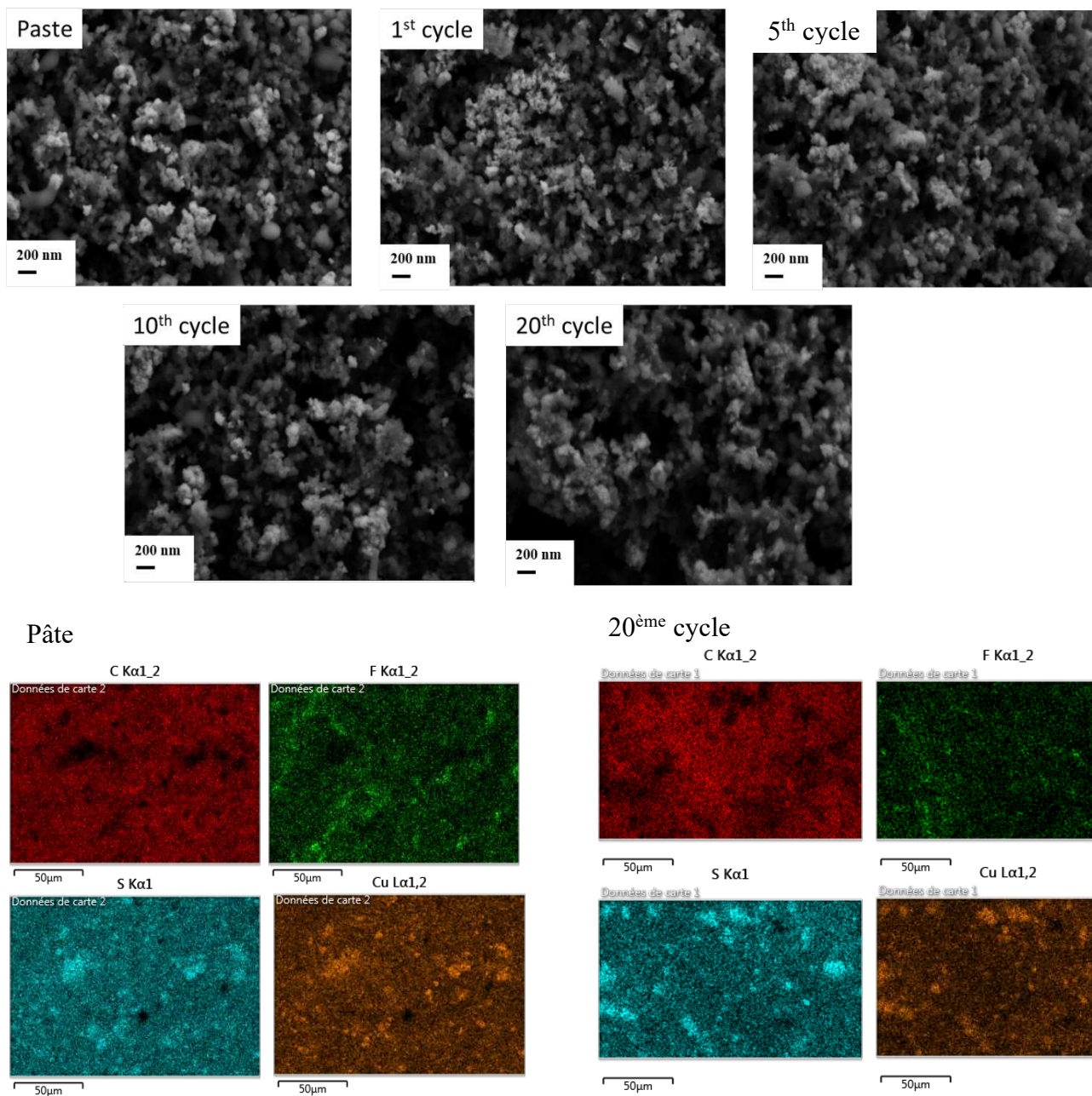


Figure 160 : Images des composites MW-DS-60min-120°C et EDX des phases initiales et à 20 cycles dans NaCH_3COOH (1M) à 2 mV/s sur $[-0.2 ; 0.8]$ V

V.2. Etude des propriétés en cellule complète

En appliquant une plus grande plage de potentiel entre -0,9 V et 0,8 V (vs. Ag/AgCl), la réduction de Cu(I) en Cu(0) peut se produire comme souligné précédemment. Dans le cas du MW-DS-120°C-30min, une réponse redox est observée à faible potentiel (**Figure 161a**). Cette transformation redox est liée à la transformation de Cu(II) en Cu(I) entre $[-0,2 ; 0,8]$ V (vs. Ag/AgCl) puis celle de Cu(I) en Cu(0) sur la plage de potentiel entre $[-0,9 ; -0,2]$ V (vs.

Ag/AgCl). Sur la plage de potentiel totale [-0,9 ; 0,8] V (vs. Ag/AgCl), le réservoir d'électrons issus des réactions redox du cuivre n'est pas le même que pour les plages de potentiel précédentes, les réactions d'oxydoréduction peuvent s'opérer en cascade. En effet Cu(II) peut être réduit en Cu(I) puis en Cu(0) à faible potentiel ce qui explique les différences d'intensités et de positionnement des pics redox. La **Figure 161a** compare, au troisième cycle, le comportement cyclique du CuS dans les deux domaines de potentiel distincts afin de vérifier la possibilité d'utiliser ce même matériau aux deux électrodes.

Une cellule symétrique complète a été assemblée en prenant soin d'équilibrer la charge dans les deux électrodes, c'est-à-dire une capacité en mAh (déduite des deux tests de demi-cellule) à l'électrode négative équivalente à celle de l'électrode positive et, par conséquent, une optimisation des quantités de CuS à chaque électrode. Les matériaux d'électrodes sont d'abord cyclés dans des demi-cellules (deux cycles) sur leurs plages de potentiel correspondantes pour être passivés et stabilisés, puis placés face à face dans un système complet. Pour examiner les performances électrochimiques, les réactions redox sont mises en évidence par voltammétrie cyclique linéaire à 0,2 mV/s.

Le potentiel de l'électrode de travail est imposé sur [0.05 ; 0.8] V (vs. Ag/AgCl) et une vitesse de cyclage de 0.2 mV/s est imposée, en portant une attention particulière aux inversions de polarités possibles (**Figure 161b**). En effet, une première oxydation à l'électrode positive est imposée entre le potentiel de circuit ouvert jusqu'à 0,8 V (vs. Ag/AgCl) et, simultanément, le potentiel à la contre-électrode négative descend à -0,45 V (vs. Ag/AgCl), donnant lieu à une tension de cellule $\Delta E = 0,8 - (-0,45) = 1,25$ V en fin de charge (**Figure 161c**). La capacité en charge au premier cycle est seulement de 48 mAh/g. En comparaison avec les tests de demi-cellule, cette capacité plus faible est probablement liée au fait que la gamme de potentiel choisie soit plus restreinte et ne permette pas de récupérer l'ensemble du processus d'oxydoréduction de l'électrode positive, qui est centré autour de 0,1 V. Il est clair que la capacité diminue lors d'un cycle à 0,2 mV/s ainsi qu'en augmentant la vitesse de balayage. À une vitesse de cyclage plus élevée de 50 mV/s, la capacité reste stable, mais avec 5 mAh/g récupérée. Lorsque la vitesse de balayage est à nouveau ralentie à 2 mV/s, la capacité spécifique de 7 mAh/g est également retrouvée pour ce régime (**Figure 161d**). Cela indique que CuS possède une aptitude modérée à supporter une vitesse de balayage élevée en raison de son processus redox limité par la diffusion, en particulier dans la partie à faible potentiel correspondant à l'activité de l'électrode négative comme indiqué par la variation du rapport Q/Q_{\max} (**Figure 159d**).

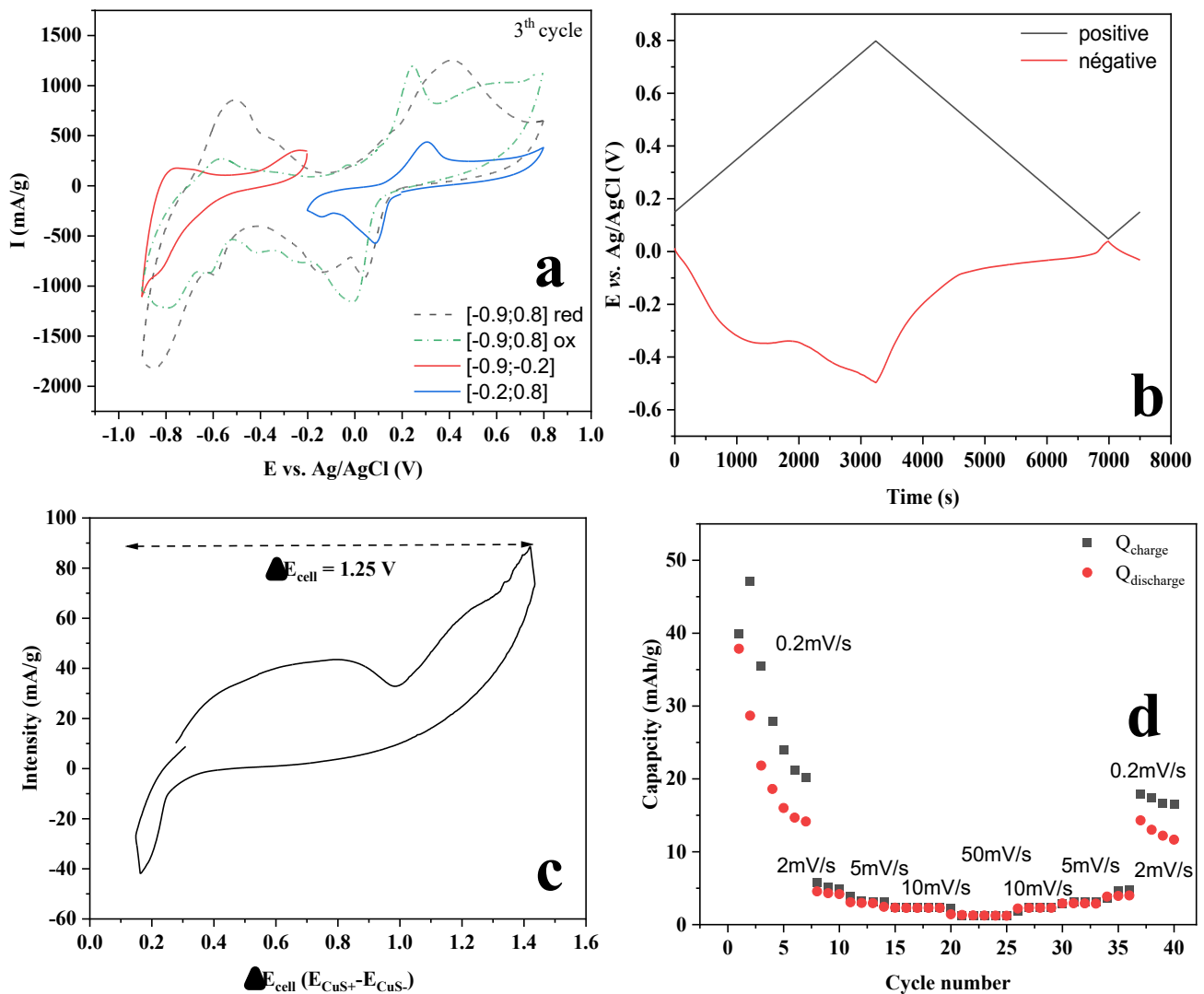


Figure 161 : Voltammogramme au troisième cycle de la phase MW-DS-120°C-30min dans NaCH_3COOH (1M) sur $[-0.9 ; 0.8]$ V (noir) en partant en réduction, $[-0.9 ; 0.8]$ V (vert) en partant en oxydation, $[-0.9 ; -0.2]$ V (rouge), $[-0.2 ; 0.8]$ V (bleu) ; (b) Evolution du potentiel des deux électrodes de la cellule complète en fonction du temps, (c) Voltammogramme de la cellule complète et (d) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et de la vitesse de cyclage

VI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exploré la possibilité d'utiliser les matrices LSH à base de cuivre comme précurseur pour la synthèse du chalcogénure de type Cu_{1-x}S . Différentes synthèses ont alors été mises en place par traitement thermique et chimique de ces phases. Tout d'abord la synthèse par voie thermique sous azote a été utilisée sur les phases LSHCu intercalées par l'AQS, la source de soufre étant apporté in-situ par l'anion intercalé. Les résultats indiquent la présence d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique et non pas la phase CuS attendue. Dès lors, la synthèse par voie chimique a donc été employée. Le premier protocole réside en l'utilisation d'un milieu éthylène glycol réducteur et de thiourée (servant de

complexant et de source de soufre) en présence de la phase précurseur LSHCu-NO₃. Différentes conditions de synthèse (temps, température, rapport Cu/S, source de soufre) ont été testées aboutissant à la même conclusion : un mélange de phases CuS avec Cu₂S est obtenu. Le milieu éthylène glycol semble être trop réducteur pour la phase précurseur utilisée. Le second protocole (MA) consiste en l'utilisation d'un milieu aqueux, de thiourée, de TEA (source de soufre et complexant) et d'alcool isopropylique en présence de la phase précurseur LSHCu-NO₃. A des températures élevées (70°C et 90°C) la réaction quasi-instantanée forme la phase CuS. Le dernier protocole s'appuie sur un traitement des phases LSHCu-NO₃ (MW-NO₃) et LSHCu-DS (MW-DS) par micro-ondes en milieu butanol (exfoliant) et en présence de thiourée. Le temps de synthèse dépend de la température appliquée, du gabarit utilisé mais aussi des agents complexant et sources de soufre. Dès lors, une étude cinétique sur les deux derniers protocoles a été réalisée en s'appuyant sur les modèles JMAK et Arrhenius. La transformation pseudo-topochimique, observée par microscopie électronique à balayage, est plus rapide avec le traitement par micro-ondes (MW) que par la méthode MA et l'énergie d'activation nécessaire est quatre fois plus faible pour que la réaction se produise. En effet la nature des réactifs et pas uniquement de la phase LSHCu joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de formation. La complexation du cuivre peut augmenter la barrière énergétique, comme démontré avec la méthode MA qui utilise deux complexants (TEA+thiourée); une Ea plus élevée qu'avec la méthode MW qui utilise seulement la thiourée est obtenue. En outre les degrés d'avancement calculés à partir des diagrammes X indiquent que l'apparition de phase CuS et la disparition de la phase LSHCu sont simultanées d'où une germination et croissance en surface comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage. La modélisation utilisant le modèle d'Avrami indiquent des valeurs de n inférieures ou proches de 1 (si l'on considère l'erreur sur ces valeurs), on serait donc dans le cas d'une germination instantanée (tous les germes apparaissent en même temps) et d'une géométrie de croissance par diffusion 1D. En comparant les résultats avec le modèle d'Eyring, il est possible de conclure que le gabarit LSHCu-DS offre plus de possibilités de réaction que la phase nitrate équivalente pour que les espèces diffusent et réagissent dans son espace interlamellaire plus grand (le terme entropique est plus important). Cela engendre aussi un temps de départ de la réaction plus court pour que la transformation démarre, alors que l'énergie (enthalpie d'activation) est la même pour les deux modèles. Enfin certaines phases testées en voltammétrie cyclique ont montré des capacités supérieures au grade commercial. Une capacité de 66 mAh/g est relevée au troisième cycle montrant l'effet de la nanostructuration. Cependant cette capacité décroît très rapidement au cours du cyclage due à la transformation du matériau de départ. Enfin un système complet en

prenant le même matériau CuS en tant qu'électrode négative et positive a été assemblé. La capacité engendrée par la cellule complète système est de 48 mAh/g en charge à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s.

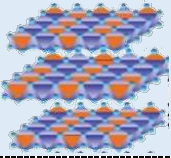
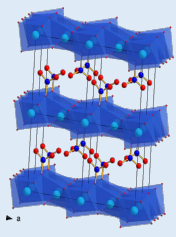
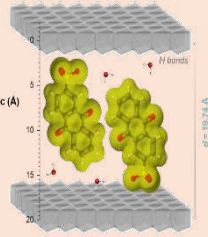
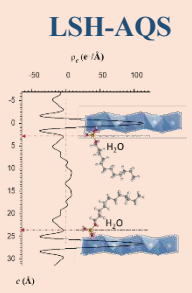
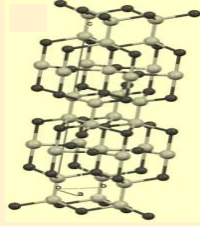
Conclusions et Perspectives

L'objectif des travaux présentés ici portait sur le développement de nouveaux matériaux d'électrodes de batterie de puissance en utilisant les phases de type hydroxydes lamellaires. Ces phases avaient déjà été étudiées pour de telles applications et avaient montré un potentiel intéressant en électrolyte aqueux pour des compositions au Cobalt et Nickel. Or, le cahier des charges dicté par la société EDF, nous contraint à nous affranchir de ces éléments utilisés en batteries Lithium-ion et dont la disponibilité pourrait poser problème, et de se tourner vers d'autres compositions de matrices. Des molécules électroactives greffées sur du carbone sont aussi utilisées en tant qu'électrodes. Cependant, les pertes de ces molécules au cours du cyclage entraînent une diminution des capacités.

Le premier chapitre de cette thèse a permis de rappeler les différents matériaux utilisés dans les systèmes électrochimiques de stockage d'énergie et de positionner les matériaux hydroxydes lamellaires en tant qu'électrode dans cette étude bibliographique.

Une attention particulière a été portée sur deux types de phases lamellaires : les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les hydroxydes simples lamellaires (LSH) à base de cuivre (**Tableau 40**). Dans un premier temps l'étude des phases HDL a permis de mettre en évidence la difficulté d'incorporation du cuivre au sein des feuillets aboutissant à la création d'oxydes pour les teneurs les plus élevées notamment pour les rapports divalent/trivalent $(\text{MgCu})/\text{Al} > 3$ ou encore pour les rapports divalent/divalent $\text{Cu}/\text{Mg} > 2$. Les propriétés électrochimiques testées par voltammétrie cyclique de ces phases n'ont pas abouti à des valeurs de capacités suffisantes sur les plages de potentiel applicables dans un système complet. Les valeurs de capacités inférieures à 20 mAh/g ont ainsi été mesurées sur une plage de potentiel étendue de -1.2 V à 1 V dans NaCH_3COOH (1M) à 10 mV/s. Cependant la composition MgCuAl-Cl , semble la plus stable électrochimiquement mais aussi la plus aisée à synthétiser sans impuretés. Une étude plus approfondie sur la structure de la phase MgCuAl-Cl , faisant varier différents paramètres de synthèse (vitesse d'addition, la concentration en sels ou en encore le volume du réacteur) a été menée. Des différences notables ont été remarquées sur les capacités au premier cycle, montrant l'impact de la morphologie, de l'empilement des plaquettes et des défauts surfaciques conduisant à une capacité de 20 mAh/g. Mais les capacités (atteignables inférieures à 10 mAh/g pour la majorité de synthèses) sur une plage de potentiel élargie ne sont cependant pas suffisantes pour le cahier des charges et diminuent au cours du temps, preuve d'une modification possible au cours du cyclage. L'effet Jahn-Teller du cuivre diminue certainement la stabilité structurale du feuillet.

Tableau 40 : Tableau récapitulatif des phases synthétisées et des résultats obtenus

	Chapitres	Synthèses et caractérisations	Compréhension	Propriétés & Performances
Utilisation de la charpente	II	<p>HDL-Cu</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Etude des différents ratios M(II)/M(III) & M(II)/M(II) ✓ Etude des conditions de synthèse sur la morphologie 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ [-1.2 V ; 1 V] à 10 mV/s NaCH₃COOH (1M) → Q < 20 mAh/g ✓ Effet Jahn-Teller → oxyde de cuivre
	IV	<p>LSH-Cu</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Modes de synthèse originaux : MW & US ✓ Nanostructuration et taille des particules ✓ PDF/EXAFS : Etude de l'évolution du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ [-1.2 V ; 1 V] à 10 mV/s NaCH₃COOH (1M) → Q = 197 mAh/g ✓ US & MW bon compromis ✓ Diminution de Q < 40 mAh/g → mélange Cu, Cu₂O, Cu(OAc)
Utilisation de l' espace interfeuillelet	III	<p>HDL-AQS</p>  <p>HDL-MO MO=AQDS,FCm/FCd,RF, Alloxazines</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mode d'intercalation ✓ Operando UV/Visible : processus électrochimique ✓ Liquides ioniques 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Q_{théo} atteint au 1^{er} cycle ✓ Electroneutralité → migration des espèces → diminution de Q ✓ Premier montage asymétrique 100% HDL-MO ✓ Q=30 mAh/g & 90% de rétention dans Pyr₁₃TFSI
	IV	<p>LSH-AQS</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mode d'intercalation ✓ Traitements thermiques 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Q_{théo} atteint au 1^{er} cycle ✓ Electroneutralité → migration des espèces → diminution de Q ✓ Pas d'impact du traitement thermique
Utilisation du gabarit	V	<p>CuS</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Modes de synthèse et phases précurseurs : cinétique de l'état solide ✓ PDF : Etude de l'évolution du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Morphologie rose des sables ✓ Q > Q_{commercial} ✓ Montage symétrique Q = 48 mAh/g ✓ Modification du matériau

Dans un second temps, l'intercalation de molécules électroactives a été réalisée au sein de la matrice HDL de type Mg_2Al stable électrochimiquement. La possibilité d'intercalation d'un large panel de molécules électroactives anioniques telles que les anthraquinones, les alloxazines et les ferrocènes démontre l'intérêt des phases HDL pour ce type d'application. Les mesures électrochimiques ont montré de très bons résultats au premier cycle en électrolyte aqueux notamment pour les phases Mg_2Al -AQS (environ 100 mAh/g à 10 mV/s), Mg_2Al -FCm (environ 60 mAh/g à 1 mV/s) atteignant les capacités théoriques attendues. Cependant pour toutes ces phases, une perte rapide de la capacité est observée. Les processus redox au niveau des MO provoquent leur expulsion lors de la réduction, démontrée dans le cas de l'AQS à l'aide de mesures UV/Visible, et leur remplacement par l'anion de l'électrolyte lors de l'oxydation. Le mode d'intercalation ainsi que le groupement d'accroche jouent un rôle prépondérant dans les capacités obtenues. En outre, les meilleurs résultats en cyclage ont été obtenus pour les phases contenant la Riboflavin-5'-phosphate (15 mAh/g au 100^{ème} cycle) cependant, la perte de capacité, liée aux mêmes phénomènes que cités précédemment est relevée. L'intercalation de molécules électroactives au sein de phases HDL contenant des cations cuivre a aussi été réalisée, des capacités en charge plus élevées au premier cycle (environ 160 mAh/g à 2 mV/s) ont été observées mais de par la faible stabilité du feuillet engendrée par les réactions redox du cuivre, le processus de relargage des molécules est exalté au cours du cyclage. Disposant de phases Mg_2Al HDL intercalées par des molécules électroactives se comportant comme une électrode positive (FCm) ou négative (RF), une cellule complète uniquement HDL (HDL-FCm//HDL-RF) a pu être construite et a permis d'obtenir une capacité de 7 mAh/g au premier cycle dans $NaCH_3COOH$ 1M à 10 mV/s. Par la suite, afin d'améliorer les propriétés électrochimique, l'utilisation d'un liquide ionique : le $Py_{13}TFSI$ a été testé. Une rétention de capacité supérieure à 90% a été relevée pour la phase ferrocène-dicarboxylate ainsi que pour l'AQS avec des valeurs de capacités aux alentours de 30 mAh/g pour ces deux phases à un régime de décharge de 1C. Cependant, l'étude portant sur les liquides ioniques doit être prolongée pour mieux comprendre les phénomènes engendrés et l'influence des propriétés de conduction et de viscosité doivent aussi être étudiées.

D'autre part, la synthèse de phase LSH au cuivre a aussi été étudiée. Différentes méthodes de synthèse de la phase $Cu_2(OH)_3(NO_3)$, dont deux, à savoir les méthodes Ultrasons (US) et Micro-ondes (MWHT), originales et jamais rapportées dans littérature jusqu'à présent ont été mises au point. Des effets significatifs de la taille, la nanostructure et la morphologie des particules ont fait l'objet d'une étude approfondie incluant la détermination des longueurs de cohérence structurale le long de la direction d'empilement (L_z) et dans le plan des feuillets

(L_{xy}). Dans un deuxième temps, l'activité électrochimique de chacune des phases LSHCu a été examinée par voltammétrie cyclique et montre clairement un effet bénéfique de la nanostructuration sur les capacités mesurées lors des premiers cycles. Une valeur de 197 mAh/g en charge sur la plage de potentiel élargie de [-1,2 ; 1] V vs. Ag/AgCl a été relevée. A contrario, il a également été démontré qu'un fort empilement de plaquettes a un effet négatif sur les propriétés électrochimiques, en limitant l'accès de l'électrolyte à l'espace interlamellaire. D'autre part, la stabilité au cyclage est plus dépendante de la taille des particules, et pour cette raison, les échantillons US et MWHT formés de domaines cristallins nanométriques mais agglomérés en particules de taille micrométrique, peuvent représenter un bon compromis entre capacité et cyclabilité. La perte de capacité est principalement attribuée à des transformations de phases successives en Cu₂O, Cu métal et acétate de cuivre (II) comme le montre les analyses EXAFS/XANES et PDF effectuées sur les matériaux d'électrode après cyclage. Le cyclage sur une fenêtre élargie de potentiel et compte tenu des degrés d'oxydation du Cu impliqués, tout ceci contribue probablement à un broyage électrochimique, ce qui explique pourquoi tous les échantillons tendent vers la même capacité d'environ 40 mAh/g après le 100^{ème} cycle quel que soit leur morphologie initiale. De plus, l'intercalation de molécules électroactives du type anthraquinone ou riboflavine a été menée sur des matrices LSHCu et LZH. Les capacités obtenues au premier cycle sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les phases HDL. Cependant l'expulsion des molécules de l'espace interlamellaire engendrant une rapide diminution de la capacité, est identique à celle relevée pour les phases HDL.

Enfin, dans le dernier chapitre nous avons exploré la possibilité d'utiliser les matrices LSH à base de cuivre comme précurseur pour la synthèse de CuS. Ce matériau permet de répondre théoriquement à la capacité fixée par EDF (capacité théorique de 280 mAh/g pour un électron échangé). La synthèse par voie thermique sous azote a été utilisée sur les phases LSHCu intercalées par l'AQS et les résultats indiquent une présence d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique et non la phase CuS attendue. Dès lors, la synthèse par voie chimique a été employée. Le premier protocole réside en l'utilisation d'un milieu éthylène glycol et de thiourée en présence de la phase précurseur LSHCu-NO₃. Différentes conditions de synthèse (temps, température, rapport Cu/S, source de soufre) ont été testées aboutissant à la même conclusion : un mélange entre la phase CuS et Cu₂S est obtenu. Le second protocole (MA) consiste en l'utilisation d'un milieu aqueux, de thiourée, de TEA et d'isopropylalcool en présence de la phase précurseur LSHCu-NO₃. Le dernier protocole s'appuie sur un traitement des phases LSHCu-NO₃ (MW-NO₃) et LSHCu-DS (MW-DS) par micro-ondes en milieu butanol et en

présence de thiourée. Le temps de synthèse dépend de la température appliquée mais aussi du gabarit utilisé. Dès lors, une étude cinétique sur les deux derniers protocoles a été réalisée en s'appuyant sur le modèle JMAK, Arrhenius et Eyring permettant de déterminer l'énergie d'activation ainsi que les termes thermodynamiques. La transformation pseudomorphique, observée par microscopie électronique à balayage, s'est avérée plus rapide avec le traitement par micro-ondes (MW) que par la méthode MA et l'énergie d'activation nécessaire est quatre fois plus faible pour que la réaction se produise. Certaines phases ont été testées en voltammétrie cyclique et ont montré des capacités supérieures au grade commercial avec une capacité de 66 mAh/g relevée au troisième cycle montrant l'effet de la nanostructuration mais décroît très rapidement au cours du cyclage due à la transformation et au broyage électrochimique du matériau de départ. Enfin un système complet engendrant une capacité de 48 mAh/g en prenant le même matériau CuS en tant qu'électrode négative et positive a été assemblé.

En conclusion, des phases hybrides comme les HDL-MO anticipées dans le projet ANR ont été étudiées et d'autres l'ont été au fil de l'eau, un peu comme solution de repli ou par sérendipité, ou un peu des deux, et ont permis de revisiter la chimie très riche du cuivre avec les phases hydroxydes simples LSH, hydroxydes doubles HDL, l'oxyde CuO et le sulfure CuS à travers des réactions topochimiques originales.

Annexes

Annexe I. La diffraction des rayons X (DRX) et affinement de profil

I.1. Principe

La diffraction des rayons X sur poudre permet de caractériser les matériaux polycristallins et d'apporter de nombreuses informations telles que la structure cristalline (nature et position des atomes, mode de réseau, paramètre de maille), le pourcentage de chaque phases présentes ainsi que la microstructure (taille des cristallites, micros déformations de la maille et l'orientation préférentielle). Cette méthode s'appuie sur le principe de diffusion des photons X. La relation de Bragg relie l'angle de diffraction d'une famille de plan (hkl) à la distance interréticulaire entre deux plans de la même famille. Ainsi, pour une incidence donnée, seules les cristallites dont les plans (hkl) correspondant à l'angle de déviation 2θ seront en conditions de diffraction de Bragg. Dans le cas idéal, les faisceaux diffractés par l'échantillon se présentent sous la forme de cônes de diffraction dont les rayons sont proportionnels à la d_{hkl} de la famille de plan considérée. Ainsi, chaque famille de plans en condition de Bragg mènera à la formation de son propre cône de diffraction formant un angle 2θ avec le faisceau incident permettant ainsi de remonter la famille de ce plan. Or, en réalité, l'orientation des cristallites n'est pas aléatoire et ces anisotropies engendrent des variations d'intensité (c'est ce que l'on appelle l'orientation préférentielle). L'analyse des intensités des pics, de la position des raies, du profil des raies ainsi que du fond continu permet de déterminer la nature ainsi que la structure du matériau.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (43)$$

où θ représente l'angle du faisceau incident et réfléchi, d la distance interréticulaire entre une même famille de plans (hkl) λ est la longueur d'onde des rayons X entrant et n est un entier qui est généralement fixé à 1.

La position des raies de diffraction informe sur le système cristallin ainsi que sur les paramètres de la phase étudiée L'intensité des raies de diffraction permet d'obtenir les informations sur l'arrangement structural et dépend de nombreux paramètres comme présenté ci-dessous :

$$I_{(hkl)} = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \frac{1}{\mu} \left(\frac{e^2}{c^2 m_e} \right)^2 \frac{J_{(h,k,l)}}{V_e^2} Lp |F_{(h,k,l)}|^2 \quad (44)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé, l_s : la hauteur de la fente du détecteur, R la distance échantillon-détecteur, μ coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon, e la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron, c célérité de la lumière, $j_{(h,k,l)}$ la multiplicité de la réflexion h , V_c le volume de la maille unitaire, L_p le facteur de Lorentz polarisation tenant compte de la différence de temps mis par les nœuds du réseau réciproque pour traverser la sphère d'Ewald en fonction de leur éloignement par rapport à l'origine ainsi qu'une éventuelle polarisation du faisceau de rayons X lors de sa diffraction sur une famille de plans (hkl) et $F_{(h,k,l)}$ le facteur de structure décrivant la nature ainsi que la position des atomes.

Les paramètres de forme des raies décrivant la fonction du profil de diffraction $\Omega(2\theta)$, c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de diffraction 2θ dépendent des effets dus à l'instrumentation ainsi qu'au matériau étudié. Le profil de raies utilisé pour l'affinement structural et réalisé à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt TCH (Thompson-Cox-Hastings) comprenant deux contributions, gaussienne $G_{(2\theta,H)}$ et lorentzienne $L_{(2\theta,H)}$ [349].

$$\Omega(2\theta) = x L_{(2\theta,H)} + (1 - x) G_{(2\theta,H)} \quad (45)$$

La valeur de x définit la forme du pic, si $x=1$ la fonction est une lorentzienne pure, H correspond à la fonction de Caglioti qui est une représentation simple de l'élargissement des pics de diffraction.

I.2. Analyse de la microstructure

L'étude du profil de raie apporte une information complémentaire à l'analyse structurale de l'échantillon. En effet, les caractéristiques physiques des échantillons, que sont la taille des domaines de diffraction et la déformation de la périodicité du cristal, entraînent un élargissement des raies de diffraction. La taille des cristallites représente les dimensions de la cristallite moyenne (moyenne de l'ensemble des cristallites diffractantes). Une cristallite est un volume diffractant de manière cohérente c'est-à-dire que le réseau cristallin est le même sur l'ensemble du volume de la cristallite et s'apparente donc à un domaine monocristallin. Quant à la microdéformation, il s'agit d'une mesure de variation relative de la dimension de la maille cristalline autour d'une valeur moyenne. L'élargissement des raies dû à la taille des domaines de diffraction $\langle L \rangle$ ainsi qu'aux déformations η est dépendante des deux relations suivantes

$$\beta_L^{(taille)}(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle L \rangle \cos(\theta)} \quad (46)$$

$$\beta_G^{(déformation)}(2\theta) = \eta \cdot \tan(\theta) \quad (47)$$

où $\beta_L^{(taille)}(2\theta)$ et $\beta_G^{(déformation)}(2\theta)$ sont les largeurs intégrales de la raie (hkl) relatives à chaque effet, λ est la longueur d'onde et θ l'angle de diffraction. Du fait du comportement différent en $(1/\cos\theta)$ pour la taille et en $(\tan\theta)$ pour la déformation, les contributions induites par les effets de taille et de déformation peuvent être distingués.

Pour étudier les effets de taille de domaines et de déformations, il est nécessaire d'isoler l'élargissement dû aux paramètres expérimentaux grâce à l'enregistrement d'un matériau étalon tel que le LaB₆. Une fois ce paramètre ajusté, le logiciel Fullprof a été utilisé [350]. L'élargissement des raies de diffraction est étudié en utilisant des modèles tridimensionnels de taille et de déformation tels que les harmoniques sphériques pour la détermination de la taille des cristallites et le modèle quadratique de Stephens pour les déformations. FullProf utilise la fonction Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings. Cette fonction est composée d'une partie Gaussienne et d'une partie Lorentzienne dont les élargissements propres sont pondérés à la largeur totale du pic. Les valeurs de $\beta_L^{(taille)}(2\theta)$ et de $\beta_G^{(déformation)}(2\theta)$ relevées rendront compte de la taille des domaines et des déformations selon le plan (hkl) considéré.

I.3. Affinement Rietveld

L'affinement Rietveld a été utilisé comme pour affiner les paramètres structuraux et la quantification des phases cristallines des phases synthétisées. La méthode d'affinement Rietveld, basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction, utilise une technique de minimisation de type moindre carré permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental. L'intensité est ensuite calculée, en tout point i , à partir de l'équation suivante :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} * Lp_{\Phi k} * Op_{\Phi k} * M * |F_{\Phi k}|^2 * \Omega_{i\Phi k} \quad (48)$$

Y_{bi} est l'intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$; S_Φ est le facteur d'échelle pour la phase Φ ; jk est le facteur de multiplicité de la $k^{i\text{ème}}$ réflexion ; $L_{p\Phi k}$ est le facteur de Lorentz-Polarisation ; $O_{\Phi k}$ est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle ; M est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro absorption ; $|F_{\Phi k}|$ est le facteur de structure ; $\Omega_{i\Phi k}$ décrit la fonction de profil des pics appelée Pseudo-Voigt ; l'expression dépend de l'étude réalisée.

La qualité d'un affinement de profil type Rietveld est définie à l'aide de plusieurs facteurs de confiance : le facteur R_p de profil où y_{iobs} et y_{icalc} sont les intensités observée et calculée, au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme,

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}} \quad (49)$$

le facteur R_{wp} de profil pondéré avec $w_i = 1/\sigma_i^2$, w_i est le poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme et σ_i est la variance associée à l'observation y_i ,

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

le facteur R_{exp} de confiance espéré où N et P sont respectivement le nombre de points de mesure et le nombre de paramètres affinés,

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

le " goodness-of-fit " χ^2

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (52)$$

I.4. Exemple d'une phase HDL Zn₂Al-Cl

Le diffractogramme X caractéristique d'une phase HDL Zn₂Al-Cl est présenté en **Figure 163**. Ce dernier montre une raie du plan (00*l*) (ici 003) très intense à bas θ , ainsi que

les harmoniques caractéristiques de cette même famille de plans (00*l*). L'indexation des pics est en général réalisée dans le groupe d'espace R-3m, maille hexagonale, correspondant à un polytype 3R₁. Le paramètre *c* de la maille hexagonale est donc $c = 3d_{003}$. La distance interlamellaire dépend de la dimension et de l'orientation des anions, et de la quantité d'eau intercalée. Le paramètre de maille *a*, dépendant du rayon des cations ainsi que du taux de substitution *x* des cations divalents par des cations trivalents ; il peut être déduit de la position de la raie (110) et selon l'équation suivante : $a = 2d_{110}$.

Dans le cas de nos échantillons, la diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode Cu ($\lambda K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'Celerator.

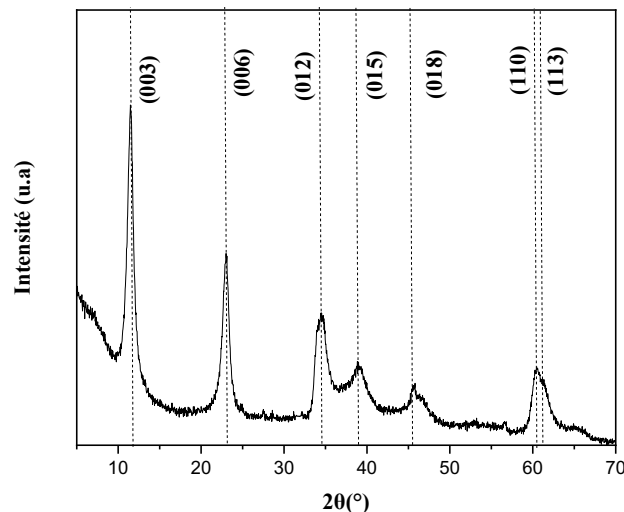


Figure 163 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé HDL du Zn₂Al-Cl synthétisé par la méthode de coprécipitation

Des expériences de diffraction des rayons X en température (HTK) sous air ont aussi été effectuées afin d'observer le comportement en température des phases HDL synthétisées. L'échantillon est placé sur un ruban en platine qui confère des pics caractéristiques en diffraction des rayons X (* sur les DRX HTK présentées dans le manuscrit). Une rampe de température de 5°C/min suivie d'une stabilisation d'une heure à la température d'acquisition a été utilisée avec un retour à la température ambiante entre chaque montée en température.

Annexe II. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge est une technique basée l'absorption de radiations provoquant des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule. Cette technique permet l'identification des espèces anioniques présentes dans le domaine interlamellaire ainsi que d'identifier la nature des interactions existantes entre le feuillet et les anions intercalés. Les modes de vibration des phases HDL, dans le cas d'une distribution ordonnée des charges au sein du feuillet, correspondant à un groupe facteur D_{3d} . Le domaine d'acquisition des spectres est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge ci-dessous (**Figure 164**), spectre pour une matrice $\text{Zn}_2\text{Al-Cl}$, est caractéristique des phases HDL. La région comprise entre 450 et 1100 cm^{-1} représente les bandes de vibration des liaisons de type Métal-Hydroxyle du feuillet, couplés aux modes de libration des molécules d'eau interfoliaires. Par ailleurs, cette zone spectrale permet de contrôler la présence de la phase HDL, mais également d'impuretés faiblement cristallisées comme oxyhydroxydes de métaux par exemple [351]. La région entre 1100 et 2100 cm^{-1} est représentative des anions intercalés car c'est dans cette zone que la majorité des groupements propres aux molécules organiques comme C=O, S=O, C-N etc.. se situent. La présence de ces bandes de vibrations indique la présence de l'anion et son intercalation est prouvée par un déplacement des bandes de vibrations, cela a été mis en évidence par des travaux sur les phases carbonates [352], ainsi que sur l'intercalation d'ions hexacyanoferrate [353]. En effet, la symétrie des anions intercalés diffère de leur symétrie libre de par la présence de nombreuses liaisons hydrogènes.

Enfin, la large bande observée au-dessus de 2500 cm^{-1} est caractéristique de l'étirement de la liaison Oxygène-Hydrogène des groupements hydroxyles du feuillet ainsi que des molécules d'eau intercalées. Cette dernière zone est difficile à appréhender car les groupements hydroxyles du feuillet sont fortement perturbés par la proximité de l'anion intercalé. De plus, la présence d'eau entre les feuillets qui interagit à la fois avec les anions et avec le feuillet. La présence d'un fort réseau hydrogène exalte les bandes d'absorption dans cette gamme spectrale puisque cela conduit à une importante augmentation du coefficient d'absorption engendrant donc des bandes larges, avec de multiples épaulements, dont les intensités ne reflètent pas les quantités d'espèces [354] [355]. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés en mode transmission en diluant les échantillons (2 mg) dans du KBr (198 mg), mis en forme sous forme de pastilles, avec un spectromètre Nicolet 5700 de Thermo Scientific, sur le domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

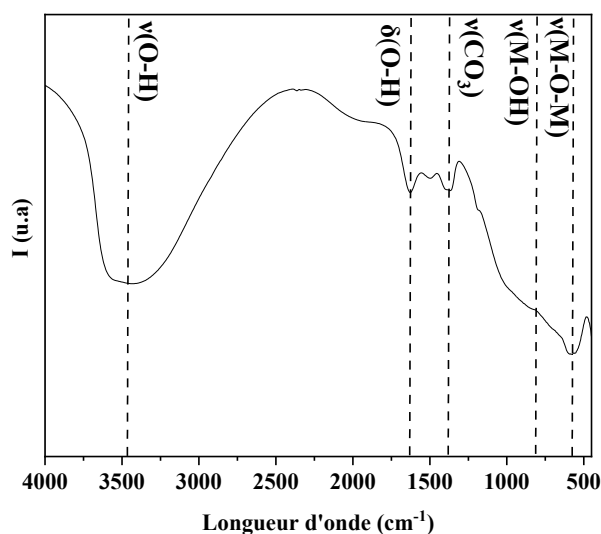


Figure 164 : Spectre Infrarouge d'une phase HDL Zn₂Al-Cl

Annexe III. Couplage Analyse thermogravimétrique (ATG) – Spectrométrie de masse (SM)

Le comportement thermique des HDL est caractérisé par des pertes de masses successives visibles en ATG. La première perte de masse, en dessous de 200°C, correspond à la perte des molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuillet. A partir de 200°C intervient la déshydroxylation de feuillet puis la décomposition de l'anion intercalé qui peut être observée jusqu'à 800°C (tout dépend de l'espèce anionique intercalée). Le résidu à haute température est un mélange d'oxyde, oxyde du cation divalent et un oxyde double très souvent de type spinelle.

La spectrométrie de masse permet d'identifier la nature chimique des molécules via l'analyse des spectres de masse. Dans le cas présent, les molécules en phase gaz issues de l'ATG sont introduites dans la chambre d'ionisation où elles seront ionisées et fragmentées. Puis les ions formés ou fragments sont triés selon leur rapport masse-sur-charge par un analyseur et comptés à l'aide d'un détecteur. Un logiciel enregistre les intensités des fragments en fonction de leur rapport masse-sur-charge, ou unités de masse atomique (AMU en anglais), sous la forme d'histogrammes appelés spectres de masse. La combinaison de ces deux techniques permet de corréler pertes de masse et espèces chimiques.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique SETSYS Evolution de Setaram 92, sous air (20 mL.min⁻¹) dans la plage de température de 25-900 °C avec une rampe de température linéaire de 5 °C/min. Cet équipement est couplé à un spectromètre de masse (MS) Balzers.

Annexe IV. Analyses BET

L'analyse BET permet de déterminer la surface spécifique ainsi que la taille des pores des phases synthétisées par adsorption d'azote. La classification de Sing [185] est la plus utilisée pour les phases HDL non modifiés. Les isothermes sont du type II-III (HDL non poreux ou microporeux) et IV-V (HDL mésoporeux, présence d'hystérèse). Les valeurs des surfaces spécifiques sont déduites de l'équation linéarisée BET ci-dessous :

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{P}{P^\circ} \quad (53)$$

$$D'où S_{BET} = \frac{V_m N_a s}{V_M a}$$

avec V_m le volume de gaz adsorbé pour former une monocouche saturée par gramme d'adsorbant, P/P° la pression relative du gaz, P° la pression de vapeur saturante du gaz, V le volume de gaz adsorbé, N_a la constante d'Avogadro, s la surface des espèces gazeuses adsorbées (0.162 nm² pour N₂) et V_M le volume molaire du gaz (22,414 L pour N₂).

Le modèle utilisé pour évaluer la distribution de la taille des pores et le volume poreux est le modèle BJH sur la branche de désorption [356]. Les surfaces ont été déterminées à partir de l'analyse BET des isothermes d'adsorption d'azote enregistrés à 77 K avec un appareillage un Micrometrics ASAP 2020.

Annexe V. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Lors d'une analyse de microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDX). L'analyse dispersive en énergie EDX permet d'obtenir une analyse quantitative ou qualitative, suivant les conditions, des éléments chimiques dans un échantillon solide et dans un volume micrométrique (une sphère de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres), en comptant le nombre de photons X émis par ce dernier pendant un temps déterminé quand il est bombardé par un faisceau d'électrons. Les images de microscopie électronique à balayage ont été enregistrées en utilisant un microscope électronique à émission de champ JSM-7500F fonctionnant à une tension d'accélération de 3

KV et des grossissements de x500, x1000, x5000 et x10000. Les échantillons à analyser ont été déposés sur des scotchs doubles faces adhésifs en carbone conducteur puis métallisés par une fine couche d'or. L'analyse de microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX permet de vérifier l'homogénéité des échantillons ainsi que de dresser une cartographie élémentaire.

Annexe VI. Analyses ICP-OES

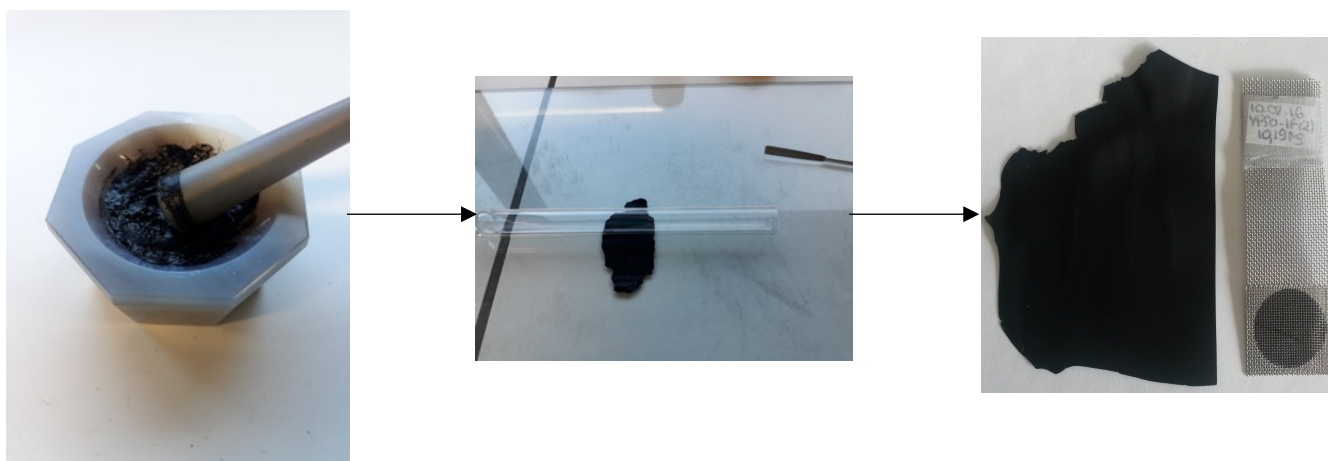
L'ICP-OES, abréviation de "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", est une technique analytique plasma à couplage inductif permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaires. L'analyse d'échantillon par ICP est composée de plusieurs étapes. Premièrement, l'échantillon solide doit être mis en solution grâce à un acide fort, ou à un mélange d'acides forts par microondes, on parle alors de minéralisation. Dans notre étude les échantillons ont été minéralisés selon le protocole suivant : 10 mg ou 50 mg d'HDL dans 2 mL d'HCl et 6 mL d'HNO₃ dans un micro-ondes à 230°C pendant 30 minutes (10°C/min, 1500W). La préparation est ensuite rediluée dans de l'eau déionisée et introduite par vaporisation au plasma d'argon, puis placée à très hautes températures. Ces excitations thermiques entraînent des phénomènes d'ionisation et de séparation des éléments. Les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est dans ce cas analysée par plusieurs monochromateurs, permettant ainsi de caractériser et de doser chaque élément selon les analyseurs utilisés. Préalablement au passage des échantillons, des solutions étalons sont préparées à partir d'un mélange d'élément chimique afin d'établir une courbe de calibration. Les éléments analysés au cours des travaux de thèse sont principalement Mg ($\lambda = 279,553$ nm ; 0,007 $\mu\text{g/L}$), Zn ($\lambda = 205,548$ nm ; 0,08 $\mu\text{g/L}$), Al ($\lambda = 167,019$ nm ; 0,09 $\mu\text{g/L}$), Cu ($\lambda = 327,395$ nm ; 0,18 $\mu\text{g/L}$), Fe ($\lambda = 238,204$ nm ; 0,09 $\mu\text{g/L}$) et P ($\lambda = 177,434$ nm ; 1,9 $\mu\text{g/L}$) : entre parenthèses les limites de détection en positionnement axial aux longueurs d'onde considérées. Les mesures ont été réalisées avec un Agilent 5800 ICP-OES.

Annexe VII. Analyses CHNS

Les analyses CHNS sont réalisées en complément des mesures ICP pour déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre des phases synthétisées. Les échantillons sont préparés dans un creuset en étain auxquels est ajouté un oxydant tel que le V_2O_5 en proportion égale. L'échantillon est alors carbonisé à $900^\circ C$ et les éléments oxydés et/ou réduits sont analysés par chromatographie gazeuse. L'azote, le carbone, l'hydrogène et le soufre sont détectés respectivement sous forme de : N_2 , CO_2 , H_2O et SO_2 . L'oxygène est détecté sous forme de monoxyde de carbone. Les pourcentages de carbone, hydrogène, azote et soufre sont déterminés grâce à une droite d'étalonnage réalisée pour chaque élément avec du BBOT (2,5-Bis (5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl) thiophene , 6,1 N%, 72,53 C%, 6,09 H%, 7,44 S%) et des duplicats voire triplicats sont réalisés. L'appareillage utilisé est un Flashmart 2000 CHNS/O.

Annexe VIII. Préparation des électrodes

Dans l'optique de tester les propriétés électrochimiques des poudres synthétisées, ces dernières doivent être mises en forme via un procédé d'obtention d'électrodes auto-supportées. Pour réaliser cela, le matériau de type HDL est mélangé avec du carbone conducteur (PUREBLACK® grade 205-110 carbone SUPERIOR GRAPHITE Co. Chicago, IL, US, $45 \text{ m}^2/\text{g}$) et un liant polymère PTFE selon la répartition massique suivante 60%/30%/10%, dans de l'éthanol. Le choix des proportions est tel que la conduction doit être suffisante au sein de l'électrode. L'addition d'une grande quantité de noir de carbone s'explique par le fait que les matériaux de type HDL sont des matériaux très peu conducteurs. Ces pourcentages pourront être adaptés par la suite afin d'obtenir les propriétés optimales. La solution est mélangée et chauffée à $60^\circ C$ afin d'évaporer l'éthanol. La pâte obtenue est modelée pour favoriser l'homogénéisation des composants puis est laminée à froid pour obtenir une feuille d'environ 0,15 cm d'épaisseur. Les électrodes sont alors découpées en pastille de 10 mm de diamètre puis pressées sur un collecteur de courant en grille inox (316 L, 0,160 mm, Saulas) pendant une minute à $4 \text{ t}/\text{cm}^2$. La masse par unité de surface est comprise entre 5 et $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$.



Mélange HDL/LSH +
Carbone + PTFE dans
les proportions
souhaitées

Étalement de la pâte à
l'aide d'un tube en
verre

Découpe + pressage sur
une grille d'acier de la
pâte

Figure 165 : Protocole de préparation standard d'une électrode en vue de tests électrochimiques

Annexe IX. Tests électrochimiques

Les tests électrochimiques en voltammétrie cyclique ont été réalisés en montage à trois électrodes (électrode de travail : cf partie précédente ; électrode de référence : Ag/AgCl dans KCl saturé et contre électrode en platine) à l'aide d'un potentiostat VMP3 de la marque Biologic et traités avec le logiciel EC-Lab. Cette technique permet de sonder une plage de potentiel pour l'électrode de travail et d'obtenir une réponse en courant. L'énergie stockée au cours des processus électrochimiques mis en jeu est alors l'aire sous la courbe $I = f(E)$. Les valeurs de capacité déduites sont données en mAh/g_{HDL}.

Références

1. EIA , US Energy Information Administration International Outlook 2021 with Projections to 2050 2021.
2. Stevens, P. *Le stockage de l'électricité, Un défi pour la transition énergétique*; Lavoisier.; ISBN 978-2-7430-2301.
3. Multon, B.; BEN AHMED, H. Le Stockage Stationnaire d'énergie Électrique : Pourquoi et Comment ? *La Revue 3 E. I* **2007**, pp.6-16.
4. La consommation d'électricité en chiffres Available online: <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/le-developpement-durable/la-consommation-d-electricite-en-chiffres> (accessed on 23 February 2021).
5. éCO2mix - La consommation d'électricité en France Available online: <https://www.rte-france.com/eco2mix/la-consommation-delectricite-en-france> (accessed on 21 September 2023).
6. Pavel, I.; Faucheux, I. Ingénieur général des mines. 57.
7. Dib, G. Thermodynamic simulation of compressed air energy storage systems. 199.
8. Badel, A. Superconducting Magnetic Energy Storage Haute Température Critique comme Source Impulsionnelle. 191.
9. CEA Le stockage stationnaire de l'énergie Available online: <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/renouvelables/essentiel-sur-stockage-stationnaire-energie.aspx> (accessed on 23 February 2021).
10. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials* **2008**, 7, 845–854, doi:10.1038/nmat2297.
11. Serway, R.A.; Moses, C.J.; Moyer, C.A. *Modern Physics*; Cengage Learning, 2004; ISBN 978-1-111-79437-8.
12. Zukalová, M.; Kalbáč, M.; Kavan, L.; Exnar, I.; Graetzel, M. Pseudocapacitive Lithium Storage in TiO₂(B). *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1248–1255, doi:10.1021/cm048249t.
13. Bouty, E. H. HELMHOLTZ. - Studien \”uber Electriche Grenzschichten (Études Sur Les Couches Électriques Limites); Ann. Der Physik, Nouvelle Série, t. VII, p. 337; 1879. *J. Phys. Theor. Appl.* **1879**, 8, 376–382, doi:10.1051/jphystap:018790080037600.
14. Gouy, M. Sur La Constitution de La Charge Électrique à La Surface d'un Électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, 9, 457–468, doi:10.1051/jphystap:019100090045700.
15. Chapman, D.L. LI. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, 25, 475–481, doi:10.1080/14786440408634187.
16. Stern, O. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, 30, 508–516, doi:<https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
17. Grahame, D.C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* **1947**, 41, 441–501, doi:10.1021/cr60130a002.
18. Jiang, Y.; Song, Y.; Li, Y.; Tian, W.; Pan, Z.; Yang, P.; Li, Y.; Gu, Q.; Hu, L. Charge Transfer in Ultrafine LDH Nanosheets/Graphene Interface with Superior Capacitive Energy Storage Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 37645–37654, doi:10.1021/acsami.7b09373.
19. Liang, H.; Lin, J.; Jia, H.; Chen, S.; Qi, J.; Cao, J.; Lin, T.; Fei, W.; Feng, J. Hierarchical NiCo-LDH@NiOOH Core-Shell Heterostructure on Carbon Fiber Cloth as Battery-like

- Electrode for Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2018**, *378*, 248–254, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.046.
20. Brisse, A.-L.; Stevens, P.; Toussaint, G.; Crosnier, O.; Brousse, T. Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices. *Materials (Basel)* **2018**, *11*, 1178, doi:10.3390/ma11071178.
 21. Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J.W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5185–A5189, doi:10.1149/2.0201505jes.
 22. Coustan, Laura Matériaux Pseudo-Capacitifs Pour Supercondensateurs Flexibles, Montpellier, 2015.
 23. Thissandier, F.; Gentile, P.; Pauc, N.; Brousse, T.; Bidan, G.; Sadki, S. Tuning Silicon Nanowires Doping Level and Morphology for Highly Efficient Micro-Supercapacitors. *Nano Energy* **2014**, *5*, 20–27, doi:10.1016/j.nanoen.2014.01.005.
 24. Wei, Q.; Wu, Y.; Li, S.; Chen, R.; Ding, J.; Zhang, C. Spent Lithium Ion Battery (LIB) Recycle from Electric Vehicles: A Mini-Review. *Science of The Total Environment* **2023**, *866*, 161380, doi:10.1016/j.scitotenv.2022.161380.
 25. Zhang, W.-J. Structure and Performance of LiFePO₄ Cathode Materials: A Review. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2962–2970, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.113.
 26. Birol, D.F. World Energy Outlook 2022.
 27. Gannett, C.N.; Melecio-Zambrano, L.; Theibault, M.J.; Peterson, B.M.; Fors, B.P.; Abruña, H.D. Organic Electrode Materials for Fast-Rate, High-Power Battery Applications. *Materials Reports: Energy* **2021**, *1*, 100008, doi:10.1016/j.matre.2021.01.003.
 28. Choi, J.; Yang, M.; Kim, S.-K. Pseudocapacitive Organic Catechol Derivative-Functionalized Three-Dimensional Graphene Aerogel Hybrid Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *Applied Surface Science* **2017**, *422*, 316–320, doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.004.
 29. Zhang, X.; Liu, H.; Liang, C.; Ren, F.; Zhao, J.; Wang, T.; Zhong, R.; Zhang, D.; Zhu, H. Preparation of Uniform and Highly Dispersed Magnetic Copper Ferrite Sub-Micron Sized Particles Regulated by Short-Chain Surfactant with Catechol Structure: Dual-Functional Materials for Supercapacitor and Dye Degradation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *870*, 114199, doi:10.1016/j.jelechem.2020.114199.
 30. Han, Y.-K.; Jin, C.-S. Computational Screening of Electroactive Indolequinone Derivatives as High-Performance Active Materials for Aqueous Redox Flow Batteries. *Current Applied Physics* **2018**, *18*, 1507–1512, doi:10.1016/j.cap.2018.09.007.
 31. Pineda Flores, S.D.; Martin-Noble, G.C.; Phillips, R.L.; Schrier, J. Bio-Inspired Electroactive Organic Molecules for Aqueous Redox Flow Batteries. 1. Thiophenoquinones. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21800–21809, doi:10.1021/acs.jpcc.5b05346.
 32. Yu, M.; McCulloch, W.D.; Huang, Z.; Trang, B.B.; Lu, J.; Amine, K.; Wu, Y. Solar-Powered Electrochemical Energy Storage: An Alternative to Solar Fuels. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2766–2782, doi:10.1039/C5TA06950E.
 33. Lebègue, E. Greffage de Molécules Électroactives Sur Carbones Activés Pour Le Stockage Électrochimique de l'énergie. These de doctorat, Nantes, 2013.
 34. Xu, Y.; Wen, Y.-H.; Cheng, J.; Cao, G.-P.; Yang, Y.-S. A Study of Tiron in Aqueous Solutions for Redox Flow Battery Application. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 715–720, doi:10.1016/j.electacta.2009.09.031.

35. Wedege, K.; Dražević, E.; Konya, D.; Bentien, A. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. *Sci Rep* **2016**, *6*, 39101, doi:10.1038/srep39101.
36. Pognon, G.; Cougnon, C.; Mayilukila, D.; Bélanger, D. Catechol-Modified Activated Carbon Prepared by the Diazonium Chemistry for Application as Active Electrode Material in Electrochemical Capacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3788–3796, doi:10.1021/am301284n.
37. Touzé, E.; Gohier, F.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Cougnon, C. Improvement of Electrochemical Performances of Catechol-Based Supercapacitor Electrodes by Tuning the Redox Potential via Different-Sized O-Protected Catechol Diazonium Salts. *Electrochimica Acta* **2018**, *265*, 121–130, doi:10.1016/j.electacta.2018.01.115.
38. Algharaibeh, Z.; Pickup, P.G. An Asymmetric Supercapacitor with Anthraquinone and Dihydroxybenzene Modified Carbon Fabric Electrodes. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 147–149, doi:10.1016/j.elecom.2010.11.036.
39. Lin, K.; Gómez-Bombarelli, R.; Beh, E.; Tong, L.; Chen, Q.; Valle, A.; Aspuru-Guzik, A.; Aziz, M.; Gordon, R. A Redox-Flow Battery with an Alloxazine-Based Organic Electrolyte. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16102, doi:10.1038/nenergy.2016.102.
40. Lin, K.; Gómez-Bombarelli, R.; Beh, E.S.; Tong, L.; Chen, Q.; Valle, A.; Aspuru-Guzik, A.; Aziz, M.J.; Gordon, R.G. A Redox-Flow Battery with an Alloxazine-Based Organic Electrolyte. *Nature Energy* **2016**, *1*, 1–8, doi:10.1038/nenergy.2016.102.
41. Navalpotro, P.; Palma, J.; Anderson, M.; Marcilla, R. High Performance Hybrid Supercapacitors by Using Para-Benzoquinone Ionic Liquid Redox Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2016**, *306*, 711–717, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.103.
42. Miao, X.; Zhang, X.; Chen, S.; Liu, Y.; Chen, Y.; Lin, J.; Chen, Q.; Zhang, Y. Dual-Redox Enhanced Supercapacitors with Sodium Anthraquinone-2-Sulfonate and Potassium Bromide. *Electrochimica Acta* **2021**, *374*, 137889, doi:10.1016/j.electacta.2021.137889.
43. Comte, A.L.; Chhin, D.; Gagnon, A.; Retoux, R.; Brousse, T.; Bélanger, D. Spontaneous Grafting of 9,10-Phenanthrenequinone on Porous Carbon as an Active Electrode Material in an Electrochemical Capacitor in an Alkaline Electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6146–6156, doi:10.1039/C4TA05536E.
44. Ding, Y.; Zhang, C.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Yu, G. Molecular Engineering of Organic Electroactive Materials for Redox Flow Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 69–103, doi:10.1039/C7CS00569E.
45. Zhou, C.; Gao, T.; Liu, Q.; Wang, Y.; Xiao, D. Preparation of Quinone Modified Graphene-Based Fiber Electrodes and Its Application in Flexible Asymmetrical Supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2020**, *336*, 135628, doi:10.1016/j.electacta.2020.135628.
46. Yang, B.; Hooper-Burkhardt, L.; Wang, F.; Surya Prakash, G.K.; Narayanan, S.R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1371–A1380, doi:10.1149/2.1001409jes.
47. An, N.; Zhang, F.; Hu, Z.; Li, Z.; Li, L.; Yang, Y.; Guo, B.; Lei, Z. Non-Covalently Functionalizing a Graphene Framework by Anthraquinone for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23942–23951, doi:10.1039/C4RA16092D.

48. Boota, M.; Chen, C.; Bécuwe, M.; Miao, L.; Gogotsi, Y. Pseudocapacitance and Excellent Cyclability of 2,5-Dimethoxy-1,4-Benzoquinone on Graphene. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2586–2594, doi:10.1039/C6EE00793G.
49. Boota, M.; Chen, C.; Van Aken, K.L.; Jiang, J.; Gogotsi, Y. Organic-Inorganic All-Pseudocapacitive Asymmetric Energy Storage Devices. *Nano Energy* **2019**, *65*, 104022, doi:10.1016/j.nanoen.2019.104022.
50. Rabti, A.; Raouafi, N.; Merkoçi, A. Bio(Sensing) Devices Based on Ferrocene–Functionalized Graphene and Carbon Nanotubes. *Carbon* **2016**, *108*, 481–514, doi:10.1016/j.carbon.2016.07.043.
51. Claremont, D.J.; Penton, C.; Pickup, J.C. Potentially-Implantable, Ferrocene-Mediated Glucose Sensor. *Journal of Biomedical Engineering* **1986**, *8*, 272–274, doi:10.1016/0141-5425(86)90095-6.
52. Ali, G.A.M.; Megiel, E.; Ciecior, P.; Thalji, M.R.; Romański, J.; Algarni, H.; Chong, K.F. Ferrocene Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as Supercapacitor Electrodes. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *318*, 114064, doi:10.1016/j.molliq.2020.114064.
53. Batterjee, S.M.; Marzouk, M.I.; Aazab, M.E.; El-Hashash, M.A. The Electrochemistry of Some Ferrocene Derivatives: Redox Potential and Substituent Effects. *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 291–297, doi:10.1002/aoc.414.
54. Balducci, A.; Belanger, D.; Brousse, T.; Long, J.W.; Sugimoto, W. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1487–A1488, doi:10.1149/2.0851707jes.
55. Li, X.; Du, D.; Zhang, Y.; Xing, W.; Xue, Q.; Yan, Z. Layered Double Hydroxides toward High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 15460–15485, doi:10.1039/C7TA04001F.
56. Liu, X.-M.; Zhang, Y.-H.; Zhang, X.-G.; Fu, S.-Y. Studies on Me/Al-Layered Double Hydroxides (Me = Ni and Co) as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3137–3141, doi:10.1016/j.electacta.2004.02.028.
57. Daud, M.; Kamal, M.S.; Shehzad, F.; Al-Harhi, M.A. Graphene/Layered Double Hydroxides Nanocomposites: A Review of Recent Progress in Synthesis and Applications. *Carbon* **2016**, *104*, 241–252, doi:10.1016/j.carbon.2016.03.057.
58. Khorshidi, M.; Asadpour, S.; Sarmast, N.; Dinari, M. A Review of the Synthesis Methods, Properties, and Applications of Layered Double Hydroxides/Carbon Nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *348*, 118399, doi:10.1016/j.molliq.2021.118399.
59. Malak-Polaczyk, A.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E. Carbon/Layered Double Hydroxide (LDH) Composites for Supercapacitor Application[†]. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 3346–3351, doi:10.1021/ef901505c.
60. Rabu, P.; Angelov, S.; Legoll, P.; Belaiche, M.; Drillon, M. Ferromagnetism in Triangular Cobalt(II) Layers: Comparison of Cobalt Dihydroxide and Cobalt Nitrate Hydroxide (Co₂(NO₃)(OH)₃). *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2463–2468, doi:10.1021/ic00063a043.
61. Brisse, Anne-Laure Nouveaux Matériaux d'électrodes Négatives de Supercondensateur Hybride En Milieu Aqueux, Nantes, 2018.
62. Nocchetti, M.; Costantino, U. *Progress in Layered Double Hydroxides: From Synthesis to New Applications*; Series on Chemistry, Energy and the Environment; WORLD SCIENTIFIC, 2022; Vol. 08; ISBN 9789811240607.

63. Hochstetter, C. Untersuchung Über Die Zusammensetzung Einiger Mineralien. *Journal für Praktische Chemie* **1842**, 27, 375–378, doi:https://doi.org/10.1002/prac.18420270156.
64. Mills, S.J.; Christy, A.G.; Génin, J.-M.R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the Hydrotalcite Supergroup: Natural Layered Double Hydroxides. *Mineral. mag.* **2012**, 76, 1289–1336, doi:10.1180/minmag.2012.076.5.10.
65. Treadewell, W.D.; Bernasconi, Ed. Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander. *Helv. Chim. Acta* **1930**, 13, 500–509, doi:10.1002/hlca.19300130409.
66. Feitknecht, W.; Gerber, M. Zur Kenntnis Der Doppelhydroxyde Und Basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *HCA* **1942**, 25, 131–137, doi:10.1002/hlca.19420250115.
67. Allmann, R. The Crystal Structure of Pyroaurite. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1968**, 24, 972–977, doi:10.1107/S0567740868003511.
68. Ingram, L.; Taylor, H.F.W.; Ingram, L.; On, H.F.W.T. *Z N e Hardman.*; 1967;
69. Brindley, G.W.; Kikkawa, S. A Crystal-Chemical Study of Mg,Al and Ni,N-Hydroxy-Perchlorates and Hydroxycarbonates. 8.
70. Dietmann, K.; Linke, T.; Trujillano; Rives, V. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* **2019**, 3, 89, doi:10.3390/chemengineering3040089.
71. Miyata, S.; Kumura, T. Synthesis of New Hydrotalcite-like Compounds and Their Physico-Chemical Properties. *Chem. Lett.* **1973**, 2, 843–848, doi:10.1246/cl.1973.843.
72. Taylor, H.F.W. *Crystal Structures of Some Double Hydroxides Minerals*; Vol. 39;.
73. Reichle, W.T.; Kang, S.Y.; Everhardt, D.S. The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *Journal of Catalysis* **1986**, 101, 352–359, doi:10.1016/0021-9517(86)90262-9.
74. Carrado, K.A.; Kostapapas, A.; Suib, S.L. Layered Double Hydroxides (LDHs). *Solid State Ionics* **1988**, 26, 77–86, doi:10.1016/0167-2738(88)90018-5.
75. Kuma, K.; Paplawsky, W.; Gedin, B.; Arrhenius, G. Mixed-Valence Hydroxides as Bioorganic Host Minerals. *Origins Life Evol Biosphere* **1989**, 19, 573–601, doi:10.1007/BF01808119.
76. Kooli, F.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Mg-Zn-Al-CO₃ and Zn-Cu-Al-CO₃ Hydrotalcite-like Compounds: Preparation and Characterization. *J Mater Sci* **1995**, 30, 4591–4597, doi:10.1007/BF01153066.
77. Porta, P.; Morpurgo, S. Cu/Zn/Co/Al/Cr-Containing Hydrotalcite-Type Anionic Clays. *Applied Clay Science* **1995**, 10, 31–44, doi:10.1016/0169-1317(95)00019-Z.
78. Valente, J. Electrochemical Characterization of Carbon Paste Electrodes Modified with MgZnGa and ZnGaAl Hydrotalcite-like Compounds. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**.
79. Velu, S.; Suzuki, K.; Hashimoto, S.; Satoh, N.; Ohashi, F.; Tomura, S. The Effect of Cobalt on the Structural Properties and Reducibility of CuCoZnAl Layered Double Hydroxides and Their Thermally Derived Mixed Oxides. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, 2049–2060, doi:10.1039/B101599K.
80. WANG, L.-G.; SHI, W.; YAO, P.; NI, Z.-M.; LI, Y.; LIU, J. Microstructure and Jahn-Teller Effect of Cu-Zn-Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2012**, 28, 58–64.

81. Iyi, N.; Kurashima, K.; Fujita, T. Orientation of an Organic Anion and Second-Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 583–589, doi:10.1021/cm0105211.
82. Lee, J.H.; Chang, J.; Cha, J.-H.; Jung, D.-Y.; Kim, S.S.; Kim, J.M. Anthraquinone Sulfonate Modified, Layered Double Hydroxide Nanosheets for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 8296–8299, doi:10.1002/chem.201000703.
83. Prévot, V.; Forano, C.; Besse, J.P. Hybrid Derivatives of Layered Double Hydroxides. *Applied Clay Science* **2001**, *18*, 3–15, doi:10.1016/S0169-1317(00)00025-9.
84. Furukawa, Y.; Tadanaga, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Evaluation of Ionic Conductivity for Mg–Al Layered Double Hydroxide Intercalated with Inorganic Anions. *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 185–187, doi:10.1016/j.ssi.2010.05.032.
85. Kuroda, Y.; Miyamoto, Y.; Hibino, M.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Tripodal Ligand-Stabilized Layered Double Hydroxide Nanoparticles with Highly Exchangeable CO₃²⁻. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2291–2296, doi:10.1021/cm400846k.
86. Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Fine Tuning between Organic and Inorganic Host Structure: New Trends in Layered Double Hydroxide Hybrid Assemblies. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3628–3642, doi:10.1039/B505014F.
87. Bubniak, G.A.; Schreiner, W.H.; Mattoso, N.; Wypych, F. Preparation of a New Nanocomposite of Al_{0.33}Mg_{0.67}(OH)₂(C₁₂H₂₅SO₄)_{0.33} and Poly(Ethylene Oxide). *Langmuir* **2002**, *18*, 5967–5970, doi:10.1021/la011748d.
88. Zhang, K.; Xu, Z.P.; Lu, J.; Tang, Z.Y.; Zhao, H.J.; Good, D.A.; Wei, M.Q. Potential for Layered Double Hydroxides-Based, Innovative Drug Delivery Systems. *Int J Mol Sci* **2014**, *15*, 7409–7428, doi:10.3390/ijms15057409.
89. H. Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
90. Kang, H.R.; da Costa Fernandes, C.J.; da Silva, R.A.; Constantino, V.R.L.; Koh, I.H.J.; Zambuzzi, W.F. Mg-Al and Zn-Al Layered Double Hydroxides Promote Dynamic Expression of Marker Genes in Osteogenic Differentiation by Modulating Mitogen-Activated Protein Kinases. *Adv Healthc Mater* **2018**, *7*, doi:10.1002/adhm.201700693.
91. Lin, Y.; Wang, J.; Evans, D.G.; Li, D. Layered and Intercalated Hydrotalcite-like Materials as Thermal Stabilizers in PVC Resin. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67*, 998–1001, doi:10.1016/j.jpics.2006.01.016.
92. Becker, C.M.; Gabbardo, A.D.; Wypych, F.; Amico, S.C. Mechanical and Flame-Retardant Properties of Epoxy/Mg–Al LDH Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 196–202, doi:10.1016/j.compositesa.2010.11.005.
93. Jagtap, A.; Wagle, P.G.; Jagtiani, E.; More, A.P. Layered Double Hydroxides (LDHs) for Coating Applications. *J Coat Technol Res* **2022**, *19*, 1009–1032, doi:10.1007/s11998-022-00624-y.
94. Dumas, E.; Laforest, V. Adsorption de PCB par des phases HDL organomodifiées. **2012**, 10.
95. Laipan, M.; Fu, H.; Zhu, R.; Sun, L.; Steel, R.M.; Ye, S.; Zhu, J.; He, H. Calcined Mg/Al-LDH for Acidic Wastewater Treatment: Simultaneous Neutralization and Contaminant Removal. *Applied Clay Science* **2018**, *153*, 46–53, doi:10.1016/j.clay.2017.12.002.
96. Rocha, M.A.; Petersen, P.A.D.; Teixeira-Neto, E.; Petrilli, H.M.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Constantino, V.R.L. Layered Double Hydroxide and Sulindac Coiled and Scrolled Nanoassemblies for Storage and Drug Release. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 16419–16436, doi:10.1039/C5RA25814F.

97. Sohrabi, H.; Arbabzadeh, O.; Falaki, M.; Majidi, M.R.; Han, N.; Yoon, Y.; Khataee, A. Electrochemical Layered Double Hydroxide (LDH)-Based Biosensors for Pesticides Detection in Food and Environment Samples: A Review of Status and Prospects. *Food and Chemical Toxicology* **2022**, *164*, 113010, doi:10.1016/j.fct.2022.113010.
98. Mochane, M.J.; Magagula, S.I.; Sefadi, J.S.; Sadiku, E.R.; Mokhena, T.C. Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review. *Crystals* **2020**, *10*, 612, doi:10.3390/cryst10070612.
99. Zhang, Y.; Xue, S.; Yan, X.; Gao, H.-L.; Gao, K. Preparation and Electrochemical Properties of Cobalt Aluminum Layered Double Hydroxide/Carbon-Based Integrated Composite Electrode Materials for Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2023**, *442*, 141822, doi:10.1016/j.electacta.2023.141822.
100. Sahoo, D.P.; Das, K.K.; Mansingh, S.; Sultana, S.; Parida, K. Recent Progress in First Row Transition Metal Layered Double Hydroxide (LDH) Based Electrocatalysts towards Water Splitting: A Review with Insights on Synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *469*, 214666, doi:10.1016/j.ccr.2022.214666.
101. Song, F.; Hu, X. Exfoliation of Layered Double Hydroxides for Enhanced Oxygen Evolution Catalysis. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4477, doi:10.1038/ncomms5477.
102. Tang, Y.; Liu, Q.; Dong, L.; Wu, H.B.; Yu, X.-Y. Activating the Hydrogen Evolution and Overall Water Splitting Performance of NiFe LDH by Cation Doping and Plasma Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *266*, 118627, doi:10.1016/j.apcatb.2020.118627.
103. Tarhini, A.; Aguirre-Araque, J.; Guyot, M.; Costentin, C.; Rogez, G.; Chardon-Noblat, S.; Prevot, V.; Mousty, C. Behavior of Iron Tetraphenylsulfonato Porphyrin Intercalated into LDH and LSH as Materials for Electrocatalytic Applications. *Electrocatalysis* **2023**, *14*, 111–120, doi:10.1007/s12678-022-00778-8.
104. Shan, D.; Cosnier, S.; Mousty, C. Layered Double Hydroxides: An Attractive Material for Electrochemical Biosensor Design. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3872–3879, doi:10.1021/ac030030v.
105. Mousty, C.; Prévot, V. Hybrid and Biohybrid Layered Double Hydroxides for Electrochemical Analysis. *Anal Bioanal Chem* **2013**, *405*, 3513–3523, doi:10.1007/s00216-013-6797-1.
106. Mousty, C.; Forano, C.; Fleutot, S.; Dupin, J.-C. Electrochemical Study of Anionic Ferrocene Derivatives Intercalated in Layered Double Hydroxides: Application to Glucose Amperometric Biosensors. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 399–408, doi:10.1002/elan.200804407.
107. Farhat, H.; Célier, J.; Forano, C.; Mousty, C. Evaluation of Hierarchical Glucose Oxidase/Co₃Mn-CO₃ LDH Modified Electrodes for Glucose Detection. *Electrochimica Acta* **2021**, *376*, 138050, doi:10.1016/j.electacta.2021.138050.
108. Rohit, R.C.; Jagadale, A.D.; Shinde, S.K.; Kim, D.-Y. A Review on Electrodeposited Layered Double Hydroxides for Energy and Environmental Applications. *Materials Today Communications* **2021**, *27*, 102275, doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102275.
109. Taviot-Guého, C.; Vialat, P.; Leroux, F.; Razzaghi, F.; Perrot, H.; Sel, O.; Jensen, N.D.; Nielsen, U.G.; Peulon, S.; Elkaim, E.; et al. Dynamic Characterization of Inter- and Intralamellar Domains of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides upon Electrochemical Oxidation. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7793–7806, doi:10.1021/acs.chemmater.6b03061.

110. Duquesne, E.; Betelu, S.; Seron, A.; Ignatiadis, I.; Perrot, H.; Debiemme-Chouvy, C. Tuning Redox State and Ionic Transfers of Mg/Fe-Layered Double Hydroxide Nanosheets by Electrochemical and Electrogravimetric Methods. *Nanomaterials (Basel)* **2020**, *10*, E1832, doi:10.3390/nano10091832.
111. Young, M.J.; Kiryutina, T.; Bedford, N.M.; Woehl, T.J.; Segre, C.U. Discovery of Anion Insertion Electrochemistry in Layered Hydroxide Nanomaterials. *Sci Rep* **2019**, *9*, 2462, doi:10.1038/s41598-019-39052-1.
112. Duquesne, E. Investigation of the electrochemical properties of layered double hydroxides: operando advanced analysis of ionic transfer mechanisms.
113. Vialat, P.; Leroux, F.; Mousty, C. Electrochemical Properties of Layered Double Hydroxides Containing 3d Metal Cations. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19*, 1975, doi:10.1007/s10008-014-2671-0.
114. Gao, Z.; Wang, J.; Li, Z.; Yang, W.; Wang, B.; Hou, M.; He, Y.; Liu, Q.; Mann, T.; Yang, P.; et al. Graphene Nanosheet/Ni²⁺/Al³⁺ Layered Double-Hydroxide Composite as a Novel Electrode for a Supercapacitor. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3509–3516, doi:10.1021/cm200975x.
115. Scavetta, E.; Tonelli, D.; Giorgetti, M.; Nobili, F.; Marassi, R.; Berrettoni, M. AC Impedance Study of a Synthetic Hydrotalcite-like Compound Modified Electrode in Aqueous Solution. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1347–1355, doi:10.1016/S0013-4686(02)00847-2.
116. Vialat, P.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Villemure, G.; Mousty, C. Insights into the Electrochemistry of (Co_xNi_(1-x))₂Al–NO₃ Layered Double Hydroxides. *Electrochimica Acta* **2013**, *107*, 599–610, doi:10.1016/j.electacta.2013.06.033.
117. Roto, R.; Villemure, G. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Electrodes Modified with Thin Films of Ni₂Al₂Cl Layered Double Hydroxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *527*, 123–130, doi:10.1016/S0022-0728(02)00834-3.
118. Barral, G.; Maximovitch, S.; Njanjo-Eyoke, F. Study of Electrochemically Formed Ni(OH)₂ Layers by EIS. *Electrochimica Acta* **1996**, *41*, 1305–1311, doi:10.1016/0013-4686(95)00451-3.
119. Barral, G.; Njanjo-Eyoke, F.; Maximovitch, S. Characterisation of the Passive Layer and of Hydroxide Deposits of Nickel by Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 2815–2828, doi:10.1016/0013-4686(95)00274-1.
120. Hu, M.; Ji, X.; Lei, L.; Lu, X. The Effect of Cobalt on the Electrochemical Performances of Ni–Al Layered Double Hydroxides Used in Ni–M(H) Battery. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *578*, 17–25, doi:10.1016/j.jallcom.2013.04.156.
121. Scavetta, E.; Mignani, A.; Prandstraller, D.; Tonelli, D. Electrosynthesis of Thin Films of Ni, Al Hydrotalcite Like Compounds. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4523–4529, doi:10.1021/cm071132v.
122. Abellán, G.; Carrasco, J.; Coronado, E.; Romero, J.; Varela, M. Alkoxide-Intercalated CoFe-Layered Double Hydroxides as Precursors of Colloidal Nanosheet Suspensions: Structural, Magnetic and Electrochemical Properties. *Journal of Materials Chemistry* **2014**, doi:10.1039/c3tc32578d.
123. Shao, M.; Ning, F.; Zhao, J.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X. Hierarchical Layered Double Hydroxide Microspheres with Largely Enhanced Performance for Ethanol Electrooxidation. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3513–3518, doi:10.1002/adfm.201202825.

124. Zhang, C.; Zhang, L.; Liu, Q.; Ding, Y.; Cheng, L.; Wu, M.; Li, Z. Enhanced Interfacial Electron Transfer by Constructing NiCo-LDH Hollow Nanocages Decorated N-Doped Graphene Quantum Dots Heterojunction for High-Performance Supercapacitors. *Applied Surface Science* **2022**, *602*, 154352, doi:10.1016/j.apsusc.2022.154352.
125. Liu, Z.; Yu, C.; Han, X.; Yang, J.; Zhao, C.; Huang, H.; Qiu, J. CoMn Layered Double Hydroxides/Carbon Nanotubes Architectures as High-Performance Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem* **2016**, *3*, doi:10.1002/celec.201600223.
126. Demourgues-Guerlou, L.; Delmas, C. Effect of Iron on the Electrochemical Properties of the Nickel Hydroxide Electrode. *Journal of the Electrochemical Society; (United States)* **1994**, *141:3*, doi:10.1149/1.2054797.
127. Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Electrochemical Behavior of the Manganese-Substituted Nickel Hydroxides. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 561, doi:10.1149/1.1836480.
128. Wang, H.; Tang, Z.; Liu, Y.; Lee, C. Synthesis and Behavior of Al-Stabilized α -Ni(OH)₂. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, *19*, 170–175, doi:10.1016/S1003-6326(08)60247-2.
129. Gao, X.; Wang, P.; Pan, Z.; Claverie, J.P.; Wang, J. Recent Progress in Two-Dimensional Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Supercapacitors. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1226–1254, doi:10.1002/cssc.201902753.
130. Mousty, C.; Leroux, F. LDHs as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor. *NANOTECH* **2012**, *6*, 174–192, doi:10.2174/187221012803531556.
131. Gao, X.; Lei, L.; Hu, M.; Qin, L.; Sun, Y. Structure, Morphology and Electrochemical Performance of Zn-Doped [Ni₄Al(OH)₁₀]OH. *Journal of Power Sources* **2009**, *191*, 662–668, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.055.
132. Hu, M.; Gao, X.; Lei, L.; Sun, Y. Behavior of a Layered Double Hydroxide under High Current Density Charge and Discharge Cycles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7448–7455, doi:10.1021/jp808715z.
133. Lei, L.; Hu, M.; Gao, X.; Sun, Y. The Effect of the Interlayer Anions on the Electrochemical Performance of Layered Double Hydroxide Electrode Materials. *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 671–676, doi:10.1016/j.electacta.2008.07.004.
134. Mavis, B.; Akinc, M. Three-Component Layer Double Hydroxides by Urea Precipitation: Structural Stability and Electrochemistry. *Journal of Power Sources* **2004**, *134*, 308–317, doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.056.
135. Zhang, X.; Wen, Z.; Zhu, X.; Lin, B.; Zhang, J.; Huang, S. Characterization of LiNi₂/3Mn₁/3O₂ Prepared from NiMn Layered Double Hydroxide. *Materials Letters* **2006**, *60*, 1470–1474, doi:10.1016/j.matlet.2005.11.048.
136. Wu, Q.; Li, X.; Yan, M.; Jiang, Z. Electrochemical Properties of Submicro-Sized Layered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 878–882, doi:10.1016/j.elecom.2003.08.011.
137. Lu, Y.; Wei, M.; Yang, L.; Li, C. Synthesis of Layered Cathode Material Li[CoxMn_{1-x}]O₂ from Layered Double Hydroxides Precursors. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180*, 1775–1782, doi:10.1016/j.jssc.2007.04.001.
138. Ni, C.-S.; Liu, S.-F.; Lee, J.-F.; Pao, C.-W.; Chen, J.-L.; Chen, H.-Y.; Huang, J.-H. Binder-Free NiCoFe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Flexible Energy Storage

- Devices with High-Rate-Retention Characteristics. *Electrochimica Acta* **2021**, *384*, 138415, doi:10.1016/j.electacta.2021.138415.
139. Vialat, P.; Mousty, C.; Taviot-Gueho, C.; Renaudin, G.; Martinez, H.; Dupin, J.-C.; Elkaim, E.; Leroux, F. High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 4831–4842, doi:10.1002/adfm.201400310.
 140. Chen, G.; Liaw, S.S.; Li, B.; Xu, Y.; Dunwell, M.; Deng, S.; Fan, H.; Luo, H. Microwave-Assisted Synthesis of Hybrid $\text{CoNi}_{1-x}(\text{OH})_2$ Nanosheets: Tuning the Composition for High Performance Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2014**, *251*, 338–343, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.070.
 141. Pourfarzad, H.; Shabani-Nooshabadi, M.; Ganjali, M.; Kashani, H. Synthesis of Ni–Co–Fe Layered Double Hydroxide and Fe_2O_3 /Graphene Nanocomposites as Actively Materials for High Electrochemical Performance Supercapacitors. **2019**, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2019.05.122.
 142. Li, H.; Gao, Y.; Wang, C.; Yang, G. A Simple Electrochemical Route to Access Amorphous Mixed-Metal Hydroxides for Supercapacitor Electrode Materials. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1401767, doi:10.1002/aenm.201401767.
 143. Wang, H.; Gao, Q.; Hu, J. Asymmetric Capacitor Based on Superior Porous Ni–Zn–Co Oxide/Hydroxide and Carbon Electrodes. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3017–3024, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.059.
 144. Lien, C.-H.; Hu, C.-C.; Hsu, C.-T.; Wong, D.S.-H. High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consisting of Ni–Co–Cu Oxy-Hydroxide Nanosheets and Activated Carbon. *Electrochemistry Communications* **2013**, *34*, 323–326, doi:10.1016/j.elecom.2013.07.032.
 145. Lipka, S.M.; Miller, J.R.; Xiao, T.D.; Dai, J. Asymmetric Electrochemical Supercapacitor and Method of Manufacture Thereof 2008.
 146. Zhang X, Su L. Electrochemical Capacitor Used in Large Current Charge/Discharge Condition. 2009.
 147. Genin JM, C. R. Oxide Hydroxide Salts Synthesized as Layered Double Hydroxides for Use as Electrodes for Electric Energy Storage Devices. 2008.
 148. Wang, Y.; Dou, H.; Wang, J.; Ding, B.; Xu, Y.; Chang, Z.; Hao, X. Three-Dimensional Porous MXene/Layered Double Hydroxide Composite for High Performance Supercapacitors. *J POWER SOURCES* **2016**, *327*, 221–228, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.07.062.
 149. Wang, J.; You, J.; Li, Z.; Yang, P.; Jing, X.; Zhang, M. Capacitance Performance of Porous Nickel Electrode Modified with Co/Al Hydrotalcite. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *624*, 241–244, doi:10.1016/j.jelechem.2008.09.011.
 150. Li, X.; Yu, L.; Wang, G.; Wan, G.; Peng, X.; Wang, K.; Wang, G. Hierarchical NiAl LDH Nanotubes Constructed via Atomic Layer Deposition Assisted Method for High Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2017**, *255*, 15–22, doi:10.1016/j.electacta.2017.09.155.
 151. Wang, J.; Song, Y.; Li, Z.; Liu, Q.; Zhou, J.; Jing, X.; Zhang, M.; Jiang, Z. *In Situ* Ni/Al Layered Double Hydroxide and Its Electrochemical Capacitance Performance. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 6463–6467, doi:10.1021/ef101150b.
 152. Yu, D.; Wu, B.; Ran, J.; Ge, L.; Wu, L.; Wang, H.; Xu, T. An Ordered ZIF-8-Derived Layered Double Hydroxide Hollow Nanoparticles-Nanoflake Array for High Efficiency Energy Storage. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 16953–16960, doi:10.1039/C6TA07032A.

153. Xiao, Y.; Su, D.; Wang, X.; Wu, S.; Zhou, L.; Sun, Z.; Wang, Z.; Fang, S.; Li, F. Ultrahigh Energy Density and Stable Supercapacitor with 2D NiCoAl Layered Double Hydroxide. *Electrochimica Acta* **2017**, *253*, 324–332, doi:10.1016/j.electacta.2017.09.033.
154. Ma, K.; Cheng, J.P.; Liu, F.; Zhang, X. Co-Fe Layered Double Hydroxides Nanosheets Vertically Grown on Carbon Fiber Cloth for Electrochemical Capacitors. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *679*, 277–284, doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.059.
155. Jagadale, A.D.; Guan, G.; Li, X.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Abudula, A. Ultrathin Nanoflakes of Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide with High Reversibility for Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2016**, *306*, 526–534, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.097.
156. Li, M.; Cheng, J.P.; Liu, F.; Zhang, X.B. 3D-Architected Nickel–Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide Composite for High-Performance Supercapacitor. *Chemical Physics Letters* **2015**, *640*, 5–10, doi:10.1016/j.cplett.2015.10.003.
157. Taviot-Guého, C.; Prévot, V.; Forano, C.; Renaudin, G.; Mousty, C.; Leroux, F. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703868, doi:10.1002/adfm.201703868.
158. Wang, X.; Li, Z.; Zhang, J.; Yan, H.; Wang, C.; Wu, F.; Tian, A.; Hong, X.; Dong, W.; Yang, S. Effect of Average Interlayer Spacing on Capacitance of NiMn Layered Double Hydroxide. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *398*, 125618, doi:10.1016/j.cej.2020.125618.
159. Lv, L.; Xu, K.; Wang, C.; Wan, H.; Ruan, Y.; Liu, J.; Zou, R.; Miao, L.; Ostrikov, K. (Ken); Lan, Y.; et al. Intercalation of Glucose in NiMn-Layered Double Hydroxide Nanosheets: An Effective Path Way towards Battery-Type Electrodes with Enhanced Performance. *Electrochimica Acta* **2016**, *216*, 35–43, doi:10.1016/j.electacta.2016.08.149.
160. Wang, C.; Zhang, X.; Xu, Z.; Sun, X.; Ma, Y. Ethylene Glycol Intercalated Cobalt/Nickel Layered Double Hydroxide Nanosheet Assemblies with Ultrahigh Specific Capacitance: Structural Design and Green Synthesis for Advanced Electrochemical Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 19601–19610, doi:10.1021/acsami.5b03176.
161. Zha, D.; Sun, H.; Fu, Y.; Ouyang, X.; Wang, X. Acetate Anion-Intercalated Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets Supported on Ni Foam for High-Performance Supercapacitors with Excellent Long-Term Cycling Stability. *Electrochimica Acta* **2017**, *236*, 18–27, doi:10.1016/j.electacta.2017.03.108.
162. Pan, Q.; Zheng, F.; Deng, D.; Chen, B.; Wang, Y. Interlayer Spacing Regulation of NiCo-LDH Nanosheets with Ultrahigh Specific Capacity for Battery-Type Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 56692–56703, doi:10.1021/acsami.1c19320.
163. Xiao, Y.; Su, D.; Wang, X.; Wu, S.; Zhou, L.; Fang, S.; Li, F. Layered Double Hydroxides with Larger Interlayer Distance for Enhanced Pseudocapacitance. *Sci. China Mater.* **2018**, *61*, 263–272, doi:10.1007/s40843-017-9138-1.
164. Mousty, C.; Vieille, L.; Cosnier, S. Laccase Immobilization in Redox Active Layered Double Hydroxides: A Reagentless Amperometric Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, *22*, 1733–1738, doi:10.1016/j.bios.2006.08.020.
165. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauvière, S.; Forano, C.; Besse, J.-P. Delamination and Restacking of Layered Double Hydroxides. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 105–112, doi:10.1039/b002955f.

166. Monteiro, B.; Gago, S.; Paz, F.A.A.; Bilborrow, R.; Gonçalves, I.S.; Pillinger, M. Investigation of Layered Double Hydroxides Intercalated by Oxomolybdenum Catecholate Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8674–8686, doi:10.1021/ic800420a.
167. Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. In *Developments in Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Eds.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp. 1021–1095.
168. Prasanna, S.V.; Kamath, P.V. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6315–6320, doi:10.1021/ie9004332.
169. Dong, L.; Yan, L.; Hou, W.-G.; Liu, S.-J. Synthesis and Release Behavior of Composites of Camptothecin and Layered Double Hydroxide. *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, *183*, 1811–1816, doi:10.1016/j.jssc.2010.05.035.
170. Seida, Y.; Nakano, Y. Removal of Humic Substances by Layered Double Hydroxide Containing Iron. *Water Research* **2000**, *34*, 1487–1494, doi:10.1016/S0043-1354(99)00295-X.
171. Iglesias, L.; Walther, C.; Medina, F.; Hölzer, A.; Neumann, A.; Lozano-Rodríguez, M.J.; Álvarez, M.G.; Torapava, N. A Comprehensive Study on Iodine Uptake by Selected LDH Phases via Coprecipitation, Anionic Exchange and Reconstruction. *J Radioanal Nucl Chem* **2016**, *307*, 111–121, doi:10.1007/s10967-015-4285-0.
172. Prevot, V.; Tokudome, Y. 3D Hierarchical and Porous Layered Double Hydroxide Structures: An Overview of Synthesis Methods and Applications. *J Mater Sci* **2017**, *52*, 11229–11250, doi:10.1007/s10853-017-1067-9.
173. Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co–Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4872–4880, doi:10.1021/ja0584471.
174. Ping Xu, Z.; S. Braterman, P. High Affinity of Dodecylbenzene Sulfonate for Layered Double Hydroxide and Resulting Morphological Changes. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 268–273, doi:10.1039/B207540G.
175. Gu, Z.; Wu, A.; Li, L.; Xu, Z.P. Influence of Hydrothermal Treatment on Physicochemical Properties and Drug Release of Anti-Inflammatory Drugs of Intercalated Layered Double Hydroxide Nanoparticles. *Pharmaceutics* **2014**, *6*, 235–248, doi:10.3390/pharmaceutics6020235.
176. Fleutot, S.; Dieudonné, B.; Dupin, J.C.; Renaudin, G.; Martinez, H. Thermal Behaviors and Grafting Process of LDH/Benzene Derivative Hybrid Systems. *Thermochimica Acta* **2012**, *538*, 1–8, doi:10.1016/j.tca.2012.02.029.
177. Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305–311, doi:10.1346/CCMN.1983.0310409.
178. Pauling, L. THE SIZES OF IONS AND THE STRUCTURE OF IONIC CRYSTALS. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 765–790, doi:10.1021/ja01402a019.
179. Naseem, S.; Gevers, B.; Boldt, R.; J. Labuschagné, F.J.W.; Leuteritz, A. Comparison of Transition Metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) Containing Tri-Metal Layered Double Hydroxides (LDHs) Prepared by Urea Hydrolysis. *RSC Advances* **2019**, *9*, 3030–3040, doi:10.1039/C8RA10165E.
180. Li, D.; Cai, Y.; Ding, Y.; Li, R.; Lu, M.; Jiang, L. Layered Double Hydroxides as Precursors of Cu Catalysts for Hydrogen Production by Water-Gas Shift Reaction. *International*

- Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10016–10025, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.183.
181. Figueiredo, M.P.; Cunha, V.R.R.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Nakamae, M.N.; Kang, Y.R.; Souza, R.B.; Martins, A.M.C.R.P.F.; Koh, I.H.J.; Constantino, V.R.L. Iron-Based Layered Double Hydroxide Implants: Potential Drug Delivery Carriers with Tissue Biointegration Promotion and Blood Microcirculation Preservation. *ACS Omega* **2018**, *3*, 18263–18274, doi:10.1021/acsomega.8b02532.
 182. Fuentes, E.M.; da Costa Faro, A.; de Freitas Silva, T.; Assaf, J.M.; Rangel, M. do C. A Comparison between Copper and Nickel-Based Catalysts Obtained from Hydrotalcite-like Precursors for WGS. *Catalysis Today* **2011**, *171*, 290–296, doi:10.1016/j.cattod.2011.03.082.
 183. Chmielarz, L.; Kuśtrowski, P.; Rafalska-Łasocha, A.; Dziembaj, R. Influence of Cu, Co and Ni Cations Incorporated in Brucite-Type Layers on Thermal Behaviour of Hydrotalcites and Reducibility of the Derived Mixed Oxide Systems. *Thermochimica Acta* **2002**, *395*, 225–236, doi:10.1016/S0040-6031(02)00214-9.
 184. Mrad, R.; Cousin, R.; Poupin, C.; Aboukaïs, A.; Siffert, S. Propene Oxidation and NO Reduction over MgCu–Al(Fe) Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite-like Compounds. *Catalysis Today* **2015**, *257*, 98–103, doi:10.1016/j.cattod.2015.02.020.
 185. Sing, K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619, doi:10.1351/pac198557040603.
 186. Johnston, A.-L.; Lester, E.; Williams, O.; Gomes, R.L. Understanding Layered Double Hydroxide Properties as Sorbent Materials for Removing Organic Pollutants from Environmental Waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105197, doi:10.1016/j.jece.2021.105197.
 187. Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. Textural Properties of Layered Double Hydroxides: Effect of Magnesium Substitution by Copper or Iron. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 275–284, doi:10.1016/S1387-1811(01)00387-0.
 188. Wu, L.; Peng, B.; Li, Q.; Wang, Q.; Yan, X.; Li, K.; Lin, Q. Effects of Cu²⁺ Incorporation on ZnAl-Layered Double Hydroxide. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 5293–5302, doi:10.1039/D0NJ00278J.
 189. Tabti, H.A.; Adjdir, M.; Ammam, A.; Mdjahed, B.; Guezzen, B.; Ramdani, A.; Bendeddouche, C.K.; Bouchikhi, N.; Chami, N. Facile Synthesis of Cu-LDH with Different Cu/Al Molar Ratios: Application as Antibacterial Inhibitors. *Res Chem Intermed* **2020**, *46*, 5377–5390, doi:10.1007/s11164-020-04268-8.
 190. Sertsova, A.A.; Subcheva, E.N.; Yurtov, E.V. Synthesis and Study of Structure Formation of Layered Double Hydroxides Based on Mg, Zn, Cu, and Al. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2015**, *60*, 23–32, doi:10.1134/S0036023615010167.
 191. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173–301, doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
 192. Qu, J.; He, X.; Chen, M.; Hu, H.; Zhang, Q.; Liu, X. Mechanochemical Synthesis of Cu-Al and Methyl Orange Intercalated Cu-Al Layered Double Hydroxides. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *191*, 173–180, doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.055.

193. Kolitsch, U.; Giester, G.; Pippinger, T. The Crystal Structure of Cualstibite-1M (Formerly Cyanophyllite), Its Revised Chemical Formula and Its Relation to Cualstibite-1T. *Miner Petrol* **2013**, *107*, 171–178, doi:10.1007/s00710-012-0252-4.
194. Rao, M.M.; Reddy, B.R.; Jayalakshmi, M.; Jaya, V.S.; Sridhar, B. Hydrothermal Synthesis of Mg–Al Hydrotalcites by Urea Hydrolysis. *Materials Research Bulletin* **2005**, *40*, 347–359, doi:10.1016/j.materresbull.2004.10.007.
195. Faour, A.; Prévot, V.; Taviot-Gueho, C. Microstructural Study of Different LDH Morphologies Obtained via Different Synthesis Routes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71*, 487–490, doi:10.1016/j.jpcs.2009.12.018.
196. Sun, X.; Neuperger, E.; Dey, S.K. Insights into the Synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Part 1. Optimization and Controlled Synthesis of Chloride-Intercalated LDH. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *459*, 264–272, doi:10.1016/j.jcis.2015.07.073.
197. Tichit, D.; Layrac, G.; Gérardin, C. Synthesis of Layered Double Hydroxides through Continuous Flow Processes: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *369*, 302–332, doi:10.1016/j.cej.2019.03.057.
198. Mousty, C.; Therias, S.; Forano, C.; Besse, J.-P. Anion-Exchanging Clay-Modified Electrodes: Synthetic Layered Double Hydroxides Intercalated with Electroactive Organic Anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *374*, 63–69, doi:10.1016/0022-0728(94)03346-3.
199. Tang, X.; Li, H.; Du, Z.; Ng, H.Y. Spontaneous Modification of Graphite Anode by Anthraquinone-2-Sulfonic Acid for Microbial Fuel Cells. *Bioresource Technology* **2014**, *164*, 184–188, doi:10.1016/j.biortech.2014.05.010.
200. Hanna, O.; Malka, D.; Luski, S.; Brousse, T.; Aurbach, D. Aqueous Energy Storage Device Based on LiMn₂O₄ (Spinel) Positive Electrode and Anthraquinone-Modified Carbon-Negative Electrode. *Energy Technology* **2019**, *7*, 1900589, doi:10.1002/ente.201900589.
201. Gallmetzer, J.M.; Kröll, S.; Werner, D.; Wielend, D.; Irimia-Vladu, M.; Portenkirchner, E.; Sariciftci, N.S.; Hofer, T.S. Anthraquinone and Its Derivatives as Sustainable Materials for Electrochemical Applications – a Joint Experimental and Theoretical Investigation of the Redox Potential in Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 16207–16219, doi:10.1039/D2CP01717B.
202. Pameté, E.; Gorska, B.; Ratajczak, P.; Béguin, F. Hybrid Capacitor with Anthraquinone-Grafted Carbon as a Battery-Type Electrode Operating in a Low pH Aqueous Salt Solution. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13548–13557, doi:10.1039/D0TA03158E.
203. Stainless Steel as an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation in Alkaline Solution - ScienceDirect Available online: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319915302640> (accessed on 6 April 2023).
204. Moujahid, E.M.; Besse, J.-P.; Leroux, F. Synthesis and Characterization of a Polystyrene Sulfonate Layered Double Hydroxide Nanocomposite. In-Situ Polymerization vs. Polymer Incorporation. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3324–3330, doi:10.1039/B205837P.
205. Troutier-Thuilliez, A.-L.; Taviot-Guého, C.; Cellier, J.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. Layered Particle-Based Polymer Composites for Coatings: Part I. Evaluation of Layered Double Hydroxides. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64*, 182–192, doi:10.1016/j.porgcoat.2008.09.021.

206. Platek, A.; Frackowiak, E.; Fic, K. Specific Carbon/Iodide Interactions in Electrochemical Capacitors Monitored by EQCM Technique. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14*, doi:10.1039/d0ee03867a.
207. Malinauskas, A. Electrochemical Study of Riboflavin Adsorbed on a Graphite Electrode: ELEKTROCHEMINIS RIBOFLAVINO, ADSORBUOTO ANT GRAFITO ELEKTRODO, TYRIMAS. *Chemija* **2008**, *19*, 1–3.
208. Malinauskas, A.; Ruzgas, T.; Gorton, L. Tuning the Redox Potential of Riboflavin by Zirconium Phosphate in Carbon Paste Electrodes. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1999**, *49*, 21–27, doi:10.1016/S0302-4598(99)00061-6.
209. Singh, R.; Rathore, D.; Pandey, C.M.; Geetanjali; Srivastava, R. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Riboflavin. *Analytical Chemistry Letters* **2018**, *8*, 653–664, doi:10.1080/22297928.2018.1498018.
210. Orita, A.; Verde, M.G.; Sakai, M.; Meng, Y.S. A Biomimetic Redox Flow Battery Based on Flavin Mononucleotide. *Nat Commun* **2016**, *7*, 13230, doi:10.1038/ncomms13230.
211. Pereira, A.C.; Santos, A. de S.; Kubota, L.T. Electrochemical Behavior of Riboflavin Immobilized on Different Matrices. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *265*, 351–358, doi:10.1016/S0021-9797(03)00477-6.
212. Wang, S.; Qiu, P.; Xue, Z.; Zhang, C.; Li, Y.; Dai, Y.; Yu, J. Mitochondrial Bioenergy Transformation: The Discharge/Charge Reaction of Vitamin B2 in Lithium-Ion Batteries. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99*, 3613–3622, doi:10.1021/acs.jchemed.2c00524.
213. Sekar, P.; Vasanthakumar, P.; Shanmugam, R.; Kumar, S.S.; Agnoli, S.; Deepak, R.J.; Murugan, K.; Bhuvanesh, N.; Karvembu, R. Green Synthesis of a Redox-Active Riboflavin-Integrated Ni-MOF and Its Versatile Electrocatalytic Applications towards Oxygen Evolution and Reduction, and HMF Oxidation Reactions. *Green Chem.* **2022**, *24*, 9233–9244, doi:10.1039/D2GC02939A.
214. Liang, Q.; Chen, F.; Wang, S.; Ru, Q.; He, Q.; Hou, X.; Su, C.; Shi, Y. An Organic Flow Desalination Battery. *Energy Storage Materials* **2019**, *20*, 203–207, doi:10.1016/j.ensm.2018.11.006.
215. Kalita, B.; Dutta, P.; Sen Sarma, N. Riboflavin Based Conjugated Biomolecule for Ultrasensitive Detection of Nitrophenols. *RSC Advances* **2021**, *11*, 28313–28319, doi:10.1039/D1RA04403F.
216. Abe, M.; Kyogoku, Y.; Kitagawa, T.; Kawano, K.; Ohishi, N.; Takai-Suzuki, A.; Yagi, K. Infrared Spectra and Molecular Association of Lumiflavin and Riboflavin Derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1986**, *42*, 1059–1068, doi:10.1016/0584-8539(86)80020-4.
217. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, 2009; ISBN 978-0-470-40587-1.
218. Therias, S.; Lacroix, B.; Schöllhorn, B.; Mousty, C.; Palvadeau, P. Electrochemical Study of Ferrocene and Nitroxide Derivatives Intercalated in Zn–Cr and Zn–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *454*, 91–97, doi:10.1016/S0022-0728(98)00273-3.
219. Zhan, T.; Song, Y.; Li, X.; Hou, W. Electrochemical Sensor for Bisphenol A Based on Ionic Liquid Functionalized Zn-Al Layered Double Hydroxide Modified Electrode. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *64*, 354–361, doi:10.1016/j.msec.2016.03.093.

220. Zhan, T.; Guo, Y.; Xu, L.; Zhang, W.; Sun, W.; Hou, W. Electrochemistry and Electrocatalysis of Myoglobin Intercalated in Mg₂Al–Cl Layered Double Hydroxide and Ionic Liquid Composite Material. *Talanta* **2012**, *94*, 189–194, doi:10.1016/j.talanta.2012.03.018.
221. Nakagaki, S.; Machado, G.S.; Stival, J.F.; Henrique dos Santos, E.; Silva, G.M.; Wypych, F. Natural and Synthetic Layered Hydroxide Salts (LHS): Recent Advances and Application Perspectives Emphasizing Catalysis. *Progress in Solid State Chemistry* **2021**, *64*, 100335, doi:10.1016/j.progsolidstchem.2021.100335.
222. Arizaga, G.G.C.; Satyanarayana, K.G.; Wypych, F. Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1143–1162, doi:10.1016/j.ssi.2007.04.016.
223. Louër, D. Analyse des profils de raies de diffraction des rayons X d'un hydroxynitrate de nickel non stoechiométrique. *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *13*, 319–324, doi:10.1016/0022-4596(75)90146-2.
224. Louër, M.; Louër, D.; Grandjean, D.; Weigel, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. III. Etude structurale des nitrates basiques Zn(OH)₂.Zn(NO₃)₂.2H₂O et Ni(OH)₂.Ni(NO₃)₂.2H₂O. *Acta Cryst B* **1973**, *29*, 1707–1710, doi:10.1107/S0567740873005303.
225. Rajamathi, M.; Kamath, P.V. Urea Hydrolysis of Cobalt(II) Nitrate Melts: Synthesis of Novel Hydroxides and Hydroxynitrates. *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 901–906, doi:10.1016/S1466-6049(01)00090-3.
226. Biswick, T.; Jones, W.; Pacuła, A.; Serwicka, E. Synthesis, Characterisation and Anion Exchange Properties of Copper, Magnesium, Zinc and Nickel Hydroxy Nitrates. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 49–55, doi:10.1016/j.jssc.2005.09.040.
227. Bovio, B.; Locchi, S. Crystal Structure of the Orthorhombic Basic Copper Nitrate, Cu₂(OH)₃NO₃. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1982**, *12*, 507–517, doi:10.1007/BF01160904.
228. Effenberger, H. Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dikupfer(II)-trihydroxi-nitrates Cu₂(NO₃)₂(OH)₃. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1983**, *165*, 127–136, doi:10.1524/zkri.1983.165.14.127.
229. Shi, M.; Cui, M.; Kang, L.; Li, T.; Yun, S.; Du, J.; Xu, S.; Liu, Y. Porous Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ Nano-Sheets for Supercapacitors: Facile Synthesis and Excellent Rate Performance at High Mass Loadings. *Applied Surface Science* **2018**, *427*, 678–686, doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.012.
230. Petrov, K.; Zotov, N.; Garcia-Martinez, O.; Rojas, R. Preparation and X-Ray Diffraction Characterization of Two Modifications of the Cobalt Hydroxide Nitrate Co(OH)NO₃ · H₂O. *Journal of Solid State Chemistry* **1992**, *101*, 145–153, doi:10.1016/0022-4596(92)90210-M.
231. Behrens, M.; Girgsdies, F. Structural Effects of Cu/Zn Substitution in the Malachite–Rosasite System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 919–927, doi:10.1002/zaac.201000028.
232. Yoder, C.H.; Bushong, E.; Liu, X.; Weidner, V.; McWilliams, P.; Martin, K.; Lorgunpai, J.; Haller, J.; Schaeffer, R.W. The Synthesis and Solubility of the Copper Hydroxyl Nitrates: Gerhardtite, Rouaite and Likasite. *Mineralogical Magazine* **2010**, *74*, 433–440, doi:10.1180/minmag.2010.074.3.433.

233. Markov, L.; Petrov, K.; Petkov, V. On the Thermal Decomposition of Some Cobalt Hydroxide Nitrates. *Thermochimica Acta* **1986**, *106*, 283–292, doi:10.1016/0040-6031(86)85140-1.
234. Ramesh, T.; Madhu, T. Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co). *International Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 1–11, doi:10.1155/2015/536470.
235. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1209–1215, doi:10.1021/ic00059a030.
236. Taibi, M.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fiévet, F.; Molinié, P.; Drillon, M. Layered Nickel Hydroxide Salts: Synthesis, Characterization and Magnetic Behaviour in Relation to the Basal Spacing. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3238–3244, doi:10.1039/B204087E.
237. Rabu, P.; Delahaye, E.; Rogez, G. Hybrid Interfaces in Layered Hydroxides: Magnetic and Multifunctional Superstructures by Design. *Nanotechnology Reviews* **2015**, *4*, 557–580, doi:10.1515/ntrev-2015-0017.
238. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797–828, doi:10.1039/C1CS15060J.
239. Deng, W.; Ji, X.; Chen, Q.; E. Banks, C. Electrochemical Capacitors Utilising Transition Metal Oxides : An Update of Recent Developments. *RSC Advances* **2011**, *1*, 1171–1178, doi:10.1039/C1RA00664A.
240. Rogez, G.; Massobrio, C.; Rabu, P.; Drillon, M. Layered Hydroxide Hybrid Nanostructures: A Route to Multifunctionality. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1031–1058, doi:10.1039/C0CS00159G.
241. Demel, J.; Lang, K. Layered Hydroxide–Porphyrin Hybrid Materials: Synthesis, Structure, and Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 5154–5164, doi:10.1002/ejic.201200400.
242. Schmid, H.; Eisenreich, N. Investigation of a Two-Stage Airbag Module with Azide-Free Gas Generators. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2000**, *25*, 230–235, doi:10.1002/1521-4087(200011)25:5<230::AID-PREP230>3.0.CO;2-#.
243. Wang, Z.; Su, F.; Madhavi, S.; Wen Lou, X. CuO Nanostructures Supported on Cu Substrate as Integrated Electrodes for Highly Reversible Lithium Storage. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1618–1623, doi:10.1039/C0NR00827C.
244. Switzer, J.A.; Kothari, H.M.; Poizot, P.; Nakanishi, S.; Bohannan, E.W. Enantiospecific Electrodeposition of a Chiral Catalyst. *Nature* **2003**, *425*, 490–493, doi:10.1038/nature01990.
245. Kim, H.; Jin, C.; Park, S.; Kim, S.; Lee, C. H₂S Gas Sensing Properties of Bare and Pd-Functionalized CuO Nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *161*, 594–599, doi:10.1016/j.snb.2011.11.006.
246. High Aspect Ratio Electrospun CuO Nanofibers as Anode Material for Lithium-Ion Batteries with Superior Cycleability | The Journal of Physical Chemistry C Available online: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp3053949> (accessed on 7 February 2023).
247. Zhang, Z.; Chen, H.; She, X.; Sun, J.; Teo, J.; Su, F. Synthesis of Mesoporous Copper Oxide Microspheres with Different Surface Areas and Their Lithium Storage Properties. *Journal of Power Sources* **2012**, *217*, 336–344, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.088.
248. Eyele-Mezui, S.; Vialat, P.; Higy, C.; Bourzami, R.; Leuvre, C.; Parizel, N.; Turek, P.; Rabu, P.; Rogez, G.; Mousty, C. Electrocatalytic Properties of Metal Phthalocyanine

- Tetrasulfonate Intercalated in Metal Layered Simple Hydroxides (Metal: Co, Cu, and Zn). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13335–13342, doi:10.1021/acs.jpcc.5b02985.
249. Dubal, D.P.; Dhawale, D.S.; Salunkhe, R.R.; Jamdade, V.S.; Lokhande, C.D. Fabrication of Copper Oxide Multilayer Nanosheets for Supercapacitor Application. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *492*, 26–30, doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.149.
250. Sarmet, J.; Taviot-Gueho, C.; Thirouard, R.; Leroux, F.; Douard, C.; Gaalich, I.; Brousse, T.; Toussaint, G.; Stevens, P. Electrochemical Behavior of Morphology-Controlled Copper (II) Hydroxide Nitrate Nanostructures. *Crystal Growth & Design* **2023**, doi:10.1021/acs.cgd.2c01468.
251. Schildermans, I.; Mullens, J.; Van der Veken, B.J.; Yperman, J.; Franco, D.; Van Poucke, L.C. Preparation and Thermal Decomposition of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. *Thermochimica Acta* **1993**, *224*, 227–232, doi:10.1016/0040-6031(93)80172-7.
252. Aguirre, J.; Giraldo, O.; Gutiérrez, A. Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, doi:10.1590/S0103-50532011000300019.
253. Muramatsu, K.; Jimba, M.; Yamada, Y.; Wada, H.; Shimojima, A.; Kuroda, K. Anisotropic Crystal Growth of Layered Nickel Hydroxide along the Stacking Direction Using Amine Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8490–8497, doi:10.1021/acs.inorgchem.2c00421.
254. Henrist, C.; Traina, K.; Hubert, C.; Toussaint, G.; Rulmont, A.; Cloots, R. Study of the Morphology of Copper Hydroxynitrate Nanoplatelets Obtained by Controlled Double Jet Precipitation and Urea Hydrolysis. *Journal of Crystal Growth* **2003**, *254*, 176–187, doi:10.1016/S0022-0248(03)01145-X.
255. Wagner, C. Theorie Der Alterung von Niederschlägen Durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1961**, *65*, 581–591, doi:10.1002/bbpc.19610650704.
256. Hibino, T.; Ohya, H. Synthesis of Crystalline Layered Double Hydroxides: Precipitation by Using Urea Hydrolysis and Subsequent Hydrothermal Reactions in Aqueous Solutions. *Applied Clay Science* **2009**, *45*, 123–132, doi:10.1016/j.clay.2009.04.013.
257. Fiche n° 33 : La sonochimie, une chimie sans réactifs - p135 - N°397-398 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF Available online: <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/fiche-n-33-la-sonochemie-une-chimie-sans-reactifs-p135-n397-398/> (accessed on 24 May 2023).
258. Qu'est-ce que la sonochimie ? - p11 - N°410 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF Available online: <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/quest-ce-que-la-sonochemie-p11-n410/> (accessed on 24 May 2023).
259. Mason, T.; Lorimer, J. *Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*; 2002; ISBN 978-3-527-30205-5.
260. Wang, S.; Zhang, X.; Pan, L.; Zhao, F.-M.; Zou, J.-J.; Zhang, T.; Wang, L. Controllable Sonochemical Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ Composites toward Synergy of Adsorption and Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *164*, 234–240, doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.033.
261. Anandan, S.; Wu, J.J.; Ashokkumar, M. Sonochemical Synthesis of Layered Copper Hydroxy Nitrate Nanosheets. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 3389–3391, doi:10.1002/cphc.201500629.
262. Prozorov, T.; Prozorov, R.; Suslick, K.S. High Velocity Interparticle Collisions Driven by Ultrasound. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13890–13891, doi:10.1021/ja049493o.

263. Zhu, Y.-J.; Chen, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6462–6555, doi:10.1021/cr400366s.
264. Tinat, L. Synthèses Assistées Par Micro-Ondes et Lumière de Nanomatériaux Pour La Catalyse. These de doctorat, Sorbonne université, 2019.
265. Komarneni, S.; Katsuki, H. Nanophase Materials by a Novel Microwave-Hydrothermal Process. *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 1537–1543, doi:10.1351/pac200274091537.
266. Palamarciuc, O.; Delahaye, E.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Post-Synthesis Modification of Layered Simple Hydroxides. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2016–2023, doi:10.1039/C3NJ01231J.
267. Benito, P.; Labajos, F.M.; Rives, V. Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81*, 1459–1471, doi:10.1351/PAC-CON-08-07-01.
268. GANESH, M. Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous CuO and Its Application to CO₂ Capture. *Asian Journal of Chemistry* **2013**, *25*, 9941–9944, doi:10.14233/ajchem.2013.15666.
269. Karantonis, A.; Gerostathi, I.M.; Bourbos, E.; Kouloumbi, N. Corrosion and Passivity of Copper in Basic Solutions of Acetate Ions. *Chemical Engineering Transactions* **2014**, *41*, 295–300, doi:10.3303/CET1441050.
270. Huang, B.; Wang, W.; Pu, T.; Li, J.; Zhu, J.; Zhao, C.; Xie, L.; Chen, L. Two-Dimensional Porous (Co, Ni)-Based Monometallic Hydroxides and Bimetallic Layered Double Hydroxides Thin Sheets with Honeycomb-like Nanostructure as Positive Electrode for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *532*, 630–640, doi:10.1016/j.jcis.2018.08.019.
271. Hadler-Jacobsen, J.; Schnell, S.K. The Importance of Stacking and Coordination for Li, Na, and Mg Diffusion and Intercalation in Ti₃C₂T₂ MXene. *Advanced Materials Interfaces* **2022**, *9*, 2200014, doi:10.1002/admi.202200014.
272. (PDF) A Comparative Study of the Methods of Speciation Using X-Ray Absorption Fine Structure Available online: https://www.researchgate.net/publication/261214604_A_Comparative_Study_of_the_Methods_of_Speciation_Using_X-ray_Absorption_Fine_Structure (accessed on 9 February 2023).
273. Maegawa, K.; Zhang, F.; Johnson, Q.; Jitianu, M.; Kian Tan, W.; Kawamura, G.; Matsuda, A.; Jitianu, A. Control of Micro- and Nanostructures of Layered Double Hydroxides by Hydrothermal Treatment. *Crystal Growth & Design* **2023**, *23*, 2128–2137, doi:10.1021/acs.cgd.2c01124.
274. Wright, C.M.R.; Ruengkajorn, K.; Kilpatrick, A.F.R.; Buffet, J.-C.; O'Hare, D. Controlling the Surface Hydroxyl Concentration by Thermal Treatment of Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7842–7850, doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00582.
275. Ma, R.; Liang, J.; Liu, X.; Sasaki, T. General Insights into Structural Evolution of Layered Double Hydroxide: Underlying Aspects in Topochemical Transformation from Brucite to Layered Double Hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19915–19921, doi:10.1021/ja310246r.
276. Gordeeva, A.; Hsu, Y.-J.; Jenei, I.Z.; Brant Carvalho, P.H.B.; Simak, S.I.; Andersson, O.; Häussermann, U. Layered Zinc Hydroxide Dihydrate, Zn₅(OH)₁₀·2H₂O, from Hydrothermal Conversion of ε-Zn(OH)₂ at Gigapascal Pressures and Its Transformation

- to Nanocrystalline ZnO. *ACS Omega* **2020**, *5*, 17617–17627, doi:10.1021/acsomega.0c02075.
277. Gao, Y.; Zhao, L. Review on Recent Advances in Nanostructured Transition-Metal-Sulfide-Based Electrode Materials for Cathode Materials of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132745, doi:10.1016/j.cej.2021.132745.
 278. Barik, R.; Ingole, P.P. Challenges and Prospects of Metal Sulfide Materials for Supercapacitors. *Current Opinion in Electrochemistry* **2020**, *21*, 327–334, doi:10.1016/j.coelec.2020.03.022.
 279. Khalid, S.; Khan, Y.; Ahmed, E.; Nawaz, S.; Khalid, N.R.; Ahmed, W. Chapter 16 - Transition Metal Sulfides for Supercapacitors. In *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*; Ahmed, W., Booth, M., Nourafkan, E., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2021; pp. 407–445 ISBN 978-0-12-821346-9.
 280. Jamal, F.; Rafique, A.; Moeen, S.; Haider, J.; Nabgan, W.; Haider, A.; Imran, M.; Nazir, G.; Alhassan, M.; Ikram, M.; et al. Review of Metal Sulfide Nanostructures and Their Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 7077–7106, doi:10.1021/acsanm.3c00417.
 281. Samy, O.; Zeng, S.; Birowosuto, M.D.; El Moutaouakil, A. A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges. *Crystals* **2021**, *11*, 355, doi:10.3390/cryst11040355.
 282. Gross, S.; Vittadini, A.; Dengo, N. Functionalisation of Colloidal Transition Metal Sulphides Nanocrystals: A Fascinating and Challenging Playground for the Chemist. *Crystals* **2017**, *7*, 110, doi:10.3390/cryst7040110.
 283. Iqbal, M.F.; Ashiq, M.N.; Zhang, M. Design of Metals Sulfides with Carbon Materials for Supercapacitor Applications: A Review. *Energy Technology* **2021**, *9*, 2000987, doi:10.1002/ente.202000987.
 284. Abdel Maksoud, M.I.A.; Fahim, R.A.; Shalan, A.E.; Abd Elkodous, M.; Olojede, S.O.; Osman, A.I.; Farrell, C.; Al-Muhtaseb, A.H.; Awed, A.S.; Ashour, A.H.; et al. Advanced Materials and Technologies for Supercapacitors Used in Energy Conversion and Storage: A Review. *Environ Chem Lett* **2021**, *19*, 375–439, doi:10.1007/s10311-020-01075-w.
 285. Geng, P.; Zheng, S.; Tang, H.; Zhu, R.; Zhang, L.; Cao, S.; Xue, H.; Pang, H. Transition Metal Sulfides Based on Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1703259, doi:10.1002/aenm.201703259.
 286. Rui, X.; Tan, H.; Yan, Q. Nanostructured Metal Sulfides for Energy Storage. *Nanoscale* **2014**, *6*, 9889–9924, doi:10.1039/C4NR03057E.
 287. Deng, Q.; Liu, X.; Li, Z.; Fan, H.; Zhang, Y.; Yang, H.Y. Cobalt-Nickel Bimetallic Sulfide (NiS₂/CoS₂) Based Dual-Carbon Framework for Super Sodium Ion Storage. *Journal of Colloid and Interface Science* **2023**, *633*, 480–488, doi:10.1016/j.jcis.2022.11.083.
 288. Alokayli, S.; Ranaweera, C.K.; Wang, Z.; Siam, K.; Kahol, P.K.; Tripathi, P.; Srivastava, O.N.; Gupta, B.K.; Mishra, S.R.; Perez, F.; et al. Nanostructured Cobalt Oxide and Cobalt Sulfide for Flexible, High Performance and Durable Supercapacitors. *Energy Storage Materials* **2017**, *8*, 68–76, doi:10.1016/j.ensm.2017.05.006.
 289. Peng, S.; Li, L.; Tan, H.; Cai, R.; Shi, W.; Li, C.; Mhaisalkar, S.G.; Srinivasan, M.; Ramakrishna, S.; Yan, Q. MS₂ (M = Co and Ni) Hollow Spheres with Tunable Interiors for High-Performance Supercapacitors and Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2155–2162, doi:10.1002/adfm.201303273.

290. Tian, Y.; Ma, Y.; Sun, R.; Zhang, W.; Liu, H.; Liu, H.; Liao, L. Enhanced Electrochemical Performance of Metallic CoS-Based Supercapacitor by Cathodic Exfoliation. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1411, doi:10.3390/nano13081411.
291. Shi, J.; Li, X.; He, G.; Zhang, L.; Li, M. Electrodeposition of High-Capacitance 3D CoS/Graphene Nanosheets on Nickel Foam for High-Performance Aqueous Asymmetric Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 20619–20626, doi:10.1039/C5TA04464B.
292. Mao, X.; Wang, Z.; Kong, W.; Wang, W. Nickel Foam Supported Hierarchical Co₉S₈ Nanostructures for Asymmetric Supercapacitors. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1142–1148, doi:10.1039/C6NJ02800D.
293. Wang, Y.-T.; He, X.-F.; He, G.-Y.; Meng, C.; Chen, X.-M.; Li, F.-T.; Zhou, Y. A Critical Review on Nickel Sulfide-Based Electrode Materials for Supercapacitors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2022**, *0*, 1–17, doi:10.1080/10408436.2022.2078276.
294. Pothu, R.; Bolagam, R.; Wang, Q.-H.; Ni, W.; Cai, J.-F.; Peng, X.-X.; Feng, Y.-Z.; Ma, J.-M. Nickel Sulfide-Based Energy Storage Materials for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Rare Met.* **2021**, *40*, 353–373, doi:10.1007/s12598-020-01470-w.
295. Harish, S.; Naveen, A.N.; Abinaya, R.; Archana, J.; Ramesh, R.; Navaneethan, M.; Shimomura, M.; Hayakawa, Y. Enhanced Performance on Capacity Retention of Hierarchical NiS Hexagonal Nanoplate for Highly Stable Asymmetric Supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2018**, *283*, 1053–1062, doi:10.1016/j.electacta.2018.06.161.
296. Zhang, Y.; Zhang, J.; Ding, D.; Gao, Y. Controllable Synthesis of Three-Dimensional β -NiS Nanostructured Assembly for Hybrid-Type Asymmetric Supercapacitors. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 487, doi:10.3390/nano10030487.
297. Huo, H.; Zhao, Y.; Xu, C. 3D Ni₃S₂ Nanosheet Arrays Supported on Ni Foam for High-Performance Supercapacitor and Non-Enzymatic Glucose Detection. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15111, doi:10.1039/C4TA02857K.
298. Chen, J.S.; Guan, C.; Gui, Y.; Blackwood, D.J. Rational Design of Self-Supported Ni₃S₂ Nanosheets Array for Advanced Asymmetric Supercapacitor with a Superior Energy Density. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 496–504, doi:10.1021/acsami.6b14746.
299. Wang, Y.-F.; Zhao, S.-X.; Yu, L.; Zheng, X.-X.; Wu, Q.-L.; Cao, G.-Z. Design of Multiple Electrode Structures Based on Nano Ni₃S₂ and Carbon Nanotubes for High Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7406–7414, doi:10.1039/C9TA00517J.
300. Wang, Y.; Zhang, M.; Ma, T.; Pan, D.; Li, Y.; Xie, J.; Shao, S. A High-Performance Flexible Supercapacitor Electrode Material Based on Nano-Flowers-like FeS₂/NSG Hybrid Nanocomposites. *Materials Letters* **2018**, *218*, 10–13, doi:10.1016/j.matlet.2018.01.135.
301. Venkateshalu, S.; Goban Kumar, P.; Kollu, P.; Jeong, S.K.; Grace, A.N. Solvothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Phase Pure Pyrite FeS₂ for Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta* **2018**, *290*, 378–389, doi:10.1016/j.electacta.2018.09.027.
302. Mohammadi Zardkhouei, A.; Hosseiny Davarani, S.S.; Asgharinezhad, A.A. Designing Graphene-Wrapped NiCo₂Se₄ Microspheres with Petal-like FeS₂ toward Flexible Asymmetric All-Solid-State Supercapacitors. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4274–4282, doi:10.1039/C9DT00009G.

303. Majumdar, D. Recent Progress in Copper Sulfide Based Nanomaterials for High Energy Supercapacitor Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *880*, 114825, doi:10.1016/j.jelechem.2020.114825.
304. Chen, Q.; Wu, S.; Xin, Y. Synthesis of Au–CuS–TiO₂ Nanobelts Photocatalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Antibiotic Oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *302*, 377–387, doi:10.1016/j.cej.2016.05.076.
305. Shao, P.; Ci, S.; Yi, L.; Cai, P.; Huang, P.; Cao, C.; Wen, Z. Hollow CuS Microcube Electrocatalysts for CO₂ Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2593–2598, doi:10.1002/celc.201700517.
306. Mousavi-Kamazani, M.; Zarghami, Z.; Salavati-Niasari, M. Facile and Novel Chemical Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism of Copper Sulfide (Cu₂S, Cu₂S/CuS, CuS) Nanostructures for Increasing the Efficiency of Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2096–2108, doi:10.1021/acs.jpcc.5b11566.
307. Patil, A.M.; Lokhande, V.C.; Ji, T.; Lokhande, C.D. New Design of All-Solid State Asymmetric Flexible Supercapacitor with High Energy Storage and Long Term Cycling Stability Using m-CuO/FSS and h-CuS/FSS Electrodes. *Electrochimica Acta* **2019**, *307*, 30–42, doi:10.1016/j.electacta.2019.03.108.
308. Nduna, M.K.; Lewis, A.E.; Nortier, P. A Model for the Zeta Potential of Copper Sulphide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *441*, 643–652, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.10.024.
309. Jiang, K.; Chen, Z.; Meng, X. CuS and Cu₂S as Cathode Materials for Lithium Batteries: A Review. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 2825–2840, doi:10.1002/celc.201900066.
310. Samdhyam, K.; Chand, P.; Anand, H.; Saini, S. Development of Carbon-Based Copper Sulfide Nanocomposites for High Energy Supercapacitor Applications: A Comprehensive Review. *Journal of Energy Storage* **2022**, *46*, 103886, doi:10.1016/j.est.2021.103886.
311. Huang, K.-J.; Zhang, J.-Z.; Xing, K. One-Step Synthesis of Layered CuS/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites for Supercapacitor Electrode Material with Ultrahigh Specific Capacitance. *Electrochimica Acta* **2014**, *149*, 28–33, doi:10.1016/j.electacta.2014.10.079.
312. Huang, K.-J.; Zhang, J.-Z.; Liu, Y.; Liu, Y.-M. Synthesis of Reduced Graphene Oxide Wrapped-Copper Sulfide Hollow Spheres as Electrode Material for Supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 10158–10167, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.152.
313. Jin, K.; Zhou, M.; Zhao, H.; Zhai, S.; Ge, F.; Zhao, Y.; Cai, Z. Electrodeposited CuS Nanosheets on Carbonized Cotton Fabric as Flexible Supercapacitor Electrode for High Energy Storage. *Electrochimica Acta* **2019**, *295*, 668–676, doi:10.1016/j.electacta.2018.10.182.
314. Tian, Z.; Dou, H.; Zhang, B.; Fan, W.; Wang, X. Three-Dimensional Graphene Combined with Hierarchical CuS for the Design of Flexible Solid-State Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2017**, *237*, 109–118, doi:10.1016/j.electacta.2017.03.207.
315. Singhal, R.; Thorne, D.; LeMaire, P.K.; Martinez, X.; Zhao, C.; Gupta, R.K.; Uhl, D.; Scanley, E.; Broadbridge, C.C.; Sharma, R.K. Synthesis and Characterization of CuS, CuS/Graphene Oxide Nanocomposite for Supercapacitor Applications. *AIP Advances* **2020**, *10*, 035307, doi:10.1063/1.5132713.
316. Zhao, T.; Yang, W.; Zhao, X.; Peng, X.; Hu, J.; Tang, C.; Li, T. Facile Preparation of Reduced Graphene Oxide/Copper Sulfide Composite as Electrode Materials for

- Supercapacitors with High Energy Density. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *150*, 60–67, doi:10.1016/j.compositesb.2018.05.058.
317. BoopathiRaja, R.; Parthibavarman, M.; Prabhu, S.; Ramesh, R. A Facile One Step Hydrothermal Induced Hexagonal Shaped CuS/rGO Nanocomposites for Asymmetric Supercapacitors. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *26*, 3507–3513, doi:10.1016/j.matpr.2019.06.006.
 318. Li, X.; Zhou, K.; Zhou, J.; Shen, J.; Ye, M. CuS Nanoplatelets Arrays Grown on Graphene Nanosheets as Advanced Electrode Materials for Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Science & Technology* **2018**, *34*, 2342–2349, doi:10.1016/j.jmst.2018.06.013.
 319. Zhou, W.; Miao, J.; Yan, X.; Li, Y.; Zhu, Y.; Zhang, W.; Zhang, M.; Zhu, W.; Javed, M.S.; Pan, J.; et al. Boosted Electrochemical Performance of CuS Anchored on Carbon Cloth as an Integrated Electrode for Quasi-Solid-State Flexible Supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *897*, 115610, doi:10.1016/j.jelechem.2021.115610.
 320. Peng, H.; Ma, G.; Sun, K.; Mu, J.; Wang, H.; Lei, Z. High-Performance Supercapacitor Based on Multi-Structural CuS@polypyrrole Composites Prepared by in Situ Oxidative Polymerization. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3303–3307, doi:10.1039/C3TA13859C.
 321. Justin Raj, C.; Kim, B.C.; Cho, W.-J.; Lee, W.-G.; Seo, Y.; Yu, K.-H. Electrochemical Capacitor Behavior of Copper Sulfide (CuS) Nanoplatelets. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *586*, 191–196, doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.056.
 322. Zhu, T.; Xia, B.; Zhou, L.; Lou, X.W. (David) Arrays of Ultrafine CuS Nanoneedles Supported on a CNT Backbone for Application in Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7851–7855, doi:10.1039/C2JM30437F.
 323. Huang, K.-J.; Zhang, J.-Z.; Fan, Y. One-Step Solvothermal Synthesis of Different Morphologies CuS Nanosheets Compared as Supercapacitor Electrode Materials. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *625*, 158–163, doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.137.
 324. Hsu, Y.-K.; Chen, Y.-C.; Lin, Y.-G. Synthesis of Copper Sulfide Nanowire Arrays for High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2014**, *139*, 401–407, doi:10.1016/j.electacta.2014.06.138.
 325. Peng, H.; Ma, G.; Mu, J.; Sun, K.; Lei, Z. Controllable Synthesis of CuS with Hierarchical Structures via a Surfactant-Free Method for High-Performance Supercapacitors. *Materials Letters* **2014**, *122*, 25–28, doi:10.1016/j.matlet.2014.01.173.
 326. Zhang, J.; Feng, H.; Yang, J.; Qin, Q.; Fan, H.; Wei, C.; Zheng, W. Solvothermal Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical CuS Microspheres from a Cu-Based Ionic Liquid Precursor for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21735–21744, doi:10.1021/acsami.5b04452.
 327. Heydari, H.; Moosavifard, S.E.; Shahraki, M.; Elyasi, S. Facile Synthesis of Nanoporous CuS Nanospheres for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26*, 762–767, doi:10.1016/j.jechem.2017.03.007.
 328. Theerthagiri, J.; Karuppasamy, K.; Durai, G.; Rana, A.U.H.S.; Arunachalam, P.; Sangeetha, K.; Kuppusami, P.; Kim, H.-S. Recent Advances in Metal Chalcogenides (MX; X = S, Se) Nanostructures for Electrochemical Supercapacitor Applications: A Brief Review. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 256, doi:10.3390/nano8040256.
 329. Stimpfling, T.; Leroux, F. Supercapacitor-Type Behavior of Carbon Composite and Replica Obtained from Hybrid Layered Double Hydroxide Active Container. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 974–987, doi:10.1021/cm901860y.

330. Nethravathi, C.; R., R.N.; Rajamathi, J.T.; Rajamathi, M. Microwave-Assisted Synthesis of Porous Aggregates of CuS Nanoparticles for Sunlight Photocatalysis. *ACS Omega* **2019**, *4*, 4825–4831, doi:10.1021/acsomega.8b03288.
331. Doona, C.J.; Stanbury, D.M. Equilibrium and Redox Kinetics of Copper(II)–Thiourea Complexes. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3210–3216, doi:10.1021/ic9502077.
332. Pejjai, B.; Reddivari, M.; Kotte, T.R.R. Phase Controllable Synthesis of CuS Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method: Effect of Copper Precursors on the Properties of CuS. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *239*, 122030, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122030.
333. Kooli, F.; Rives, V.; Jones, W. Reduction of Ni²⁺–Al³⁺ and Cu²⁺–Al³⁺ Layered Double Hydroxides to Metallic NiO and CuO via Polyol Treatment. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2231–2235, doi:10.1021/cm970391p.
334. Frank, A.; S. Wochnik, A.; Bein, T.; Scheu, C. A Biomolecule-Assisted, Cost-Efficient Route for Growing Tunable CuInS₂ Films for Green Energy Application. *RSC Advances* **2017**, *7*, 20219–20230, doi:10.1039/C6RA27294K.
335. Ohmasa, M.; Suzuki, M.; Takéuchi, Y. A Refinement of the Crystal Structure of Covellite, CuS. *Mineralogical Journal* **1977**, *8*, 311–319, doi:10.2465/minerj.8.311.
336. Li, C.; Moliner, M.; Corma, A. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15330–15353, doi:10.1002/anie.201711422.
337. Galarneau, A.; Iapichella, J.; Bonhomme, K.; Di Renzo, F.; Kooyman, P.; Terasaki, O.; Fajula, F. Controlling the Morphology of Mesostructured Silicas by Pseudomorphic Transformation: A Route Towards Applications. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1657–1667, doi:10.1002/adfm.200500825.
338. Einicke, W.-D.; Uhlig, H.; Enke, D.; Gläser, R.; Reichenbach, Ch.; Ebbinghaus, S.G. Synthesis of Hierarchical Micro/Mesoporous Y-Zeolites by Pseudomorphic Transformation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *437*, 108–112, doi:10.1016/j.colsurfa.2012.12.024.
339. Liao, L.; Zheng, K.; Zhang, Y.; Li, X.; Jiang, D.; Liu, J. Self-Templated Pseudomorphic Transformation of ZIF into Layered Double Hydroxides for Improved Supercapacitive Performance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *622*, 309–318, doi:10.1016/j.jcis.2022.04.088.
340. Joseph, J.; Iftexhar, S.; Srivastava, V.; Fallah, Z.; Zare, E.N.; Sillanpää, M. Iron-Based Metal-Organic Framework: Synthesis, Structure and Current Technologies for Water Reclamation with Deep Insight into Framework Integrity. *Chemosphere* **2021**, *284*, 131171, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131171.
341. Khawam, A.; Flanagan, D.R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17315–17328, doi:10.1021/jp062746a.
342. Stimpfling, T.; Langry, A.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. In Situ Platelets Formation into Aqueous Polymer Colloids: The Topochemical Transformation from Single to Double Layered Hydroxide (LSH–LDH) Uncovered. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *462*, 260–271, doi:10.1016/j.jcis.2015.10.010.
343. O’Hare, D.; Evans, J.S.O.; Fogg, A.; O’Brien, S. Time-Resolved, in Situ X-Ray Diffraction Studies of Intercalation in Lamellar Hosts. *Polyhedron* **2000**, *19*, 297–305, doi:10.1016/S0277-5387(99)00359-9.
344. Blázquez, J.S.; Romero, F.J.; Conde, C.F.; Conde, A. A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to

- Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations. *physica status solidi (b)* **2022**, 259, 2100524, doi:10.1002/pssb.202100524.
345. Shirzad, K.; Viney, C. A Critical Review on Applications of the Avrami Equation beyond Materials Science. *Journal of The Royal Society Interface* **2023**, 20, 20230242, doi:10.1098/rsif.2023.0242.
346. Haque, E.; Kim, C.M.; Jung, S.H. Facile Synthesis of Cuprous Oxide Using Ultrasound, Microwave and Electric Heating: Effect of Heating Methods on Synthesis Kinetics, Morphology and Yield. *CrystEngComm* **2011**, 13, 4060–4068, doi:10.1039/C0CE00920B.
347. Williams, G.R.; Rees, N.H.; O'Hare, D. Incorporation of Phosphorus Oxyacids into Layered Double Hydroxides. *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1229–1238, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.019.
348. Mao, N.; Zhou, C.H.; Tong, D.S.; Yu, W.H.; Cynthia Lin, C.X. Exfoliation of Layered Double Hydroxide Solids into Functional Nanosheets. *Applied Clay Science* **2017**, 144, 60–78, doi:10.1016/j.clay.2017.04.021.
349. Thompson, P.; Cox, D.E.; Hastings, J.B. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography* **1987**, 20, 79–83, doi:10.1107/S0021889887087090.
350. FullProf / LLB Available online: https://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_intro_ref.htm (accessed on 4 May 2023).
351. Das, S.; Hendry, M.J. Application of Raman Spectroscopy to Identify Iron Minerals Commonly Found in Mine Wastes. *Chemical Geology* **2011**, 290, 101–108, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.09.001.
352. Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions? *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6905–6913, doi:10.1021/ic025542r.
353. Prasad, B.E.; Dinamani, M.; Vishnu Kamath, P.; Mehta, S.H. Hexacyanoferrate (III) as an Electroactive Probe for the Investigation of the Interlayer Basicity of the Layered Double Hydroxide (LDH) of Mg with Al. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 348, 216–218, doi:10.1016/j.jcis.2010.04.038.
354. Gregoire, P.B. Thèse présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'université de Lorraine. **2012**, 320.
355. Carteret, C. Mid- and Near-Infrared Study of Hydroxyl Groups at a Silica Surface: H-Bond Effect. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13300–13308, doi:10.1021/jp9008724.
356. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373–380, doi:10.1021/ja01145a126.

Production scientifique

Articles Scientifique :

- Sarmet, J.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Gerlach, P.; Douard, C.; Brousse, T.; Toussaint, G.; Stevens, P. Interleaved Electroactive Molecules into LDH Working on Both Electrodes of an Aqueous Battery-Type Device. *Molecules* **2023**, *28*, 1006. <https://doi.org/10.3390/molecules28031006>
- Sarmet, J.; Taviot-Gueho, C.; Thirouard, R.; Leroux, F.; Douard, C.; Gaalich, I.; Brousse, T.; Toussaint, G.; Stevens, P. Electrochemical Behavior of Morphology-Controlled Copper (II) Hydroxide Nitrate Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 4, 2634–2643. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01468>
- Gerlach, P.; Douard, C.; Gaalich, I.; Sarmet, J.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Stevens, P.; Toussaint, G.; Brousse, T. Intercalated Organic Redox -active Anions for Enhanced Capacity of Layered Double Hydroxides. *J. Electrochem. Soc.* **2023**, *170*, 070505, [10.1149/1945-7111/ace006](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ace006)
- Sarmet, J.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Gerlach, P.; Douard, C.; Brousse, T.; Toussaint, G.; Stevens, P. Understanding copper sulfide formation from layered template and their use as power electrode materials in aqueous electrolyte. *J. Solid State Chem.* **2023**, en cours de publication

Communications Scientifique :

- Communication scientifique au congrès de l'International Society of Electrochemistry (ISE), Prague, Août 2022
- Communication scientifique au congrès du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI), Biarritz, Mars 2023
- Communication scientifique et poster au congrès de l'International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC), Nancy, Juin 2023 : **1^{er} Prix du poster**
- Communication scientifique demi-journée de l'Institut de Chimie (ICCF) et de l'Ecole doctorale des Sciences fondamentales (EDSF), 2021-2023

Résumé

Le scénario médian pour la demande d'électricité mondiale se base sur une hausse de 35% de la demande. Il est donc nécessaire de développer des nouveaux moyens de stockage de l'énergie pour réguler par exemple les tensions de réseaux engendrées par cette demande exponentielle.

Le travail de thèse présenté ici porte sur le développement de nouveaux dispositifs avancés de l'énergie : les batteries de puissance. Il est le fruit d'un consortium entre les différents acteurs du projet financé par l'ANR « LaDHy » que sont, l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), l'Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) et la société EDF. Actuellement, les dispositifs existants sont composés de matériaux toxiques, non renouvelables et onéreux (cobalt, lithium) ne répondant pas aux critères de chimie verte prônés par la société. Combinés avec la raréfaction des ressources ainsi que les crises géopolitiques, l'enjeu du développement de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie est un des points stratégiques importants. L'objectif porté par ce projet est de développer des batteries de puissance en milieu aqueux à base de matériaux lamellaires du type Hydroxydes doubles ou simples lamellaires (HDL ou LSH). Ces derniers possèdent de nombreux avantages comme une versatilité de composition des feuillets et de l'espace interfeuille, une faible toxicité, synthétisables en laboratoire par chimie douce, un faible coût de synthèse, reproductible et un scale-up possible). L'étude de ces phases pour le stockage électrochimique a déjà été appréhendée mais les pistes encore non explorées restent encore nombreuses comme celle de l'utilisation de nouveaux cations électrochimiquement actifs ou bien celle qui consiste à intercaler une espèce redox entre les feuillets. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des différents modes de stockage de l'énergie, leurs fonctionnements, compositions, avantages et inconvénients. Dans le second chapitre, la possibilité d'utiliser les HDL à base de cuivre en tant que matériaux d'électrodes sera étudiée. Après une introduction bibliographique, différentes compositions et paramètres de synthèse seront testés. Les caractéristiques électrochimiques des matériaux d'électrodes seront décrites et comparées en fonction de leur morphologie, de leur taille, ainsi que de leur porosité. Il s'agira aussi de mieux comprendre les changements structuraux intervenant au cours du cyclage engendrant des pertes de capacité. Dans le troisième chapitre, l'intercalation de molécules électroactives au sein des phases HDL du type Mg-Al et Zn-Al non électrochimiquement actives a été réalisée. L'objectif de cette partie sera d'intercaler des molécules possédant un potentiel redox applicable en tant qu'électrode positive ou négative. L'étude des phénomènes électrochimique en milieu aqueux, de relargage ainsi que sa compréhension seront analysés. La première cellule complète à deux électrodes composites HDL-molécule organique sera réalisée en électrolyte aqueux et de nouveaux électrolytes, tels que les liquides ioniques seront testés par l'équipe de l'IMN. Dans un quatrième chapitre, l'impact de différents modes de synthèse sur les propriétés électrochimiques des hydroxydes simples lamellaire (LSH) au cuivre sera étudié. L'impact de la morphologie et la nanostructuration sur les capacités au premier cycle et au cours du cyclage seront étudiés ainsi que les changements de structures et de phases par une approche une nouvelle fois multi-techniques. De plus l'étude de l'intercalation des molécules électroactives au sein des phases HDL sera menée. Enfin, dans le dernier chapitre, les phases LSH au cuivre comme gabarit pour la synthèse de CuS seront analysées par une étude sur les cinétiques de transformation. Les phases issues de ces synthèses seront testées en électrochimie et seront comparées aux valeurs relevées dans la littérature et aux grades commerciaux.

Abstract

The median scenario for global electricity demand is based on a 35% increase in demand. It is therefore necessary to develop new means of energy storage to regulate, for example, the network tensions generated by this exponential demand. This thesis presented here focuses on the development of new advanced energy devices: power batteries. It is the fruit of a consortium between the various participants in the ANR-funded "LaDHy" project, namely the Clermont-Ferrand Institute of Chemistry (ICCF), the Nantes Jean Rouxel Materials Institute (IMN) and EDF. Nowadays, existing devices are made from toxic, non-renewable and expensive materials (cobalt, lithium) that do not meet the green chemistry criteria advocated by society. Combined with the increasing scarcity of resources and geopolitical crises, the development of new materials for energy storage is a key strategic issue. The aim of this project is to develop power batteries in aqueous media based on layered materials such as double or single layered hydroxides (LDH or LSH). These materials have a number of advantages as versatility of composition of the layers and the inter-layer space, low toxicity, can be synthesized in the laboratory using soft chemistry, low cost of synthesis, reproducible and scale-up possible. These phases have already been studied for electrochemical storage, but there are still many unexplored ways, such as the use of new electrochemically active cations or the intercalation of a redox species between the layers. The first chapter is devoted to a literature review of the various energy storage methods, their how it works, their composition, advantages and disadvantages.

In the second chapter, the possibility of using copper-based LDHs as electrode materials will be studied. After a bibliographical introduction, different compositions and synthesis parameters will be tested. The electrochemical characteristics of the electrode materials will be described and compared as a function of their morphology, size and porosity. The aim will also be to gain a better understanding of the structural changes that occur during cycling, leading to capacity losses. In the third chapter, the intercalation of electroactive molecules within non-electrochemically active LDH phases of the Mg-Al and Zn-Al type was carried out. The aim of this part will be to intercalate molecules with a redox potential that can be used as a positive or negative electrode. The study of electrochemical phenomena in an aqueous medium, as well as the release and its understanding, will be analyzed. The first complete two-electrode LDH-organic molecule composite cell will be produced in an aqueous electrolyte and new electrolytes, such as ionic liquids, will be tested by the IMN team. In a fourth chapter, the impact of different synthesis methods on the electrochemical properties of copper layered simple hydroxides (LSH) will be studied. The impact of morphology and nanostructuring on the capacities at first cycle and during cycling will be studied as well as the changes in structures and phases using a multi-technics approach. In addition, the intercalation of electroactive molecules within HDL phases will be studied. Finally, in the last chapter, the copper LSH phases used as a template for the synthesis of CuS will be analyzed by means of a study of the transformation kinetics. The phases resulting from these syntheses will be tested electrochemically and compared with values reported in the literature and with commercial grades.