

# Apports et limitations de la stratégie du greffage pour le stockage de l'électricité

## L'union complexe d'une molécule et d'un carbone

Corentin Benoit, Daniel Bélanger et Charles Cougnon

### Résumé

Depuis plus de deux décennies, les dispositifs de stockage électrochimiques de l'électricité ont entamé leur révolution organique. Pseudo-supercondensateurs, supercondensateurs redox et dispositifs hybrides « tout organiques » ont déjà conquis les communautés scientifique et industrielle, même si des efforts importants restent à faire pour améliorer leurs performances et leur stabilité afin de pouvoir les intégrer de manière permanente à des structures de longue durée de vie (aéronautique, automobile, bâtiment, etc.). Une stratégie récente consiste à greffer de petites molécules électroactives à la surface de carbones activés. L'assemblage de ces éléments génériques hautement modulables conduit à un très grand nombre de combinaisons possibles et des règles doivent être respectées pour que le greffage soit bénéfique. Cet article présente les apports et les limitations de la stratégie du greffage et se conclut sur une alternative originale au greffage des molécules sur le carbone.

### Mots-clés

**Supercondensateurs, dispositifs hybrides, stockage de l'énergie, liant redox.**

### Abstract

**Contributions and limitations of the chemical grafting for energy storage: the difficult marriage of molecules and carbons**

For over two decades, the electrochemical storage of electricity has embarked upon its organic revolution. Pseudo-supercapacitors, redox supercapacitors and fully organic hybrid systems have already won the scientific and industrial communities, although further efforts are needed regarding their energy density and stability in order to be integrated into structures having a long service life (aeronautic, automotive, building industry, etc.). A recent strategy consists in grafting fast redox-active small molecules to a porous carbon network. Assembling these generic modular elements to infinity yields a wide range of possible combinations and specific rules must be followed in order to ensure that this grafting is beneficial. This article presents the contributions and limitations of grafting and concludes with a novel alternative to the grafting on carbon.

### Keywords

**Supercapacitors, hybrid systems, energy storage, redox binder.**

L'intégration des énergies renouvelables comme sources d'énergies primaires pour la production d'électricité impose une bonne maîtrise des flux énergétiques afin de corriger l'intermittence des énergies éolienne et photovoltaïque. Dans ce contexte, le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'électricité est un élément essentiel au succès de cette transition énergétique [1].

Le diagramme de Ragone montré à la figure 1 permet de comparer les performances des différents dispositifs de stockage en termes de densité d'énergie et de puissance. Parmi les dispositifs de stockage électrochimiques existants, les batteries se caractérisent par une grande densité d'énergie, permettant d'assurer l'alimentation d'un système électrique dans la durée, mais souffrent d'une faible puissance. À l'inverse, les condensateurs ont une faible densité d'énergie, mais conservent l'avantage d'une grande puissance liée au stockage purement électrostatique des charges. Dans les supercondensateurs électrochimiques, le stockage électrostatique est maximisé et des performances intermédiaires entre celles des condensateurs diélectriques et des batteries sont obtenues. Cependant, la difficulté à réunir ensemble puissance et énergie laisse vacant un large domaine du diagramme de Ragone, devenu la cible de nouveaux systèmes dont font partie les supercondensateurs redox.

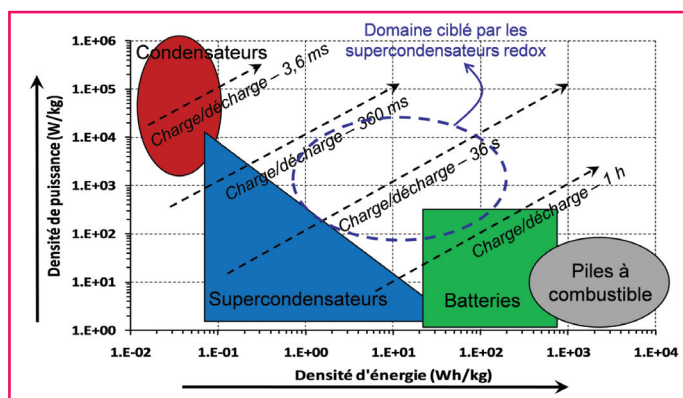


Figure 1 - Diagramme de Ragone.

## Les supercondensateurs électrochimiques : un stockage purement physique de l'électricité

Dans les supercondensateurs électrochimiques, l'accumulation électrostatique de charges électriques opposées s'effectue au niveau de la double couche électrochimique

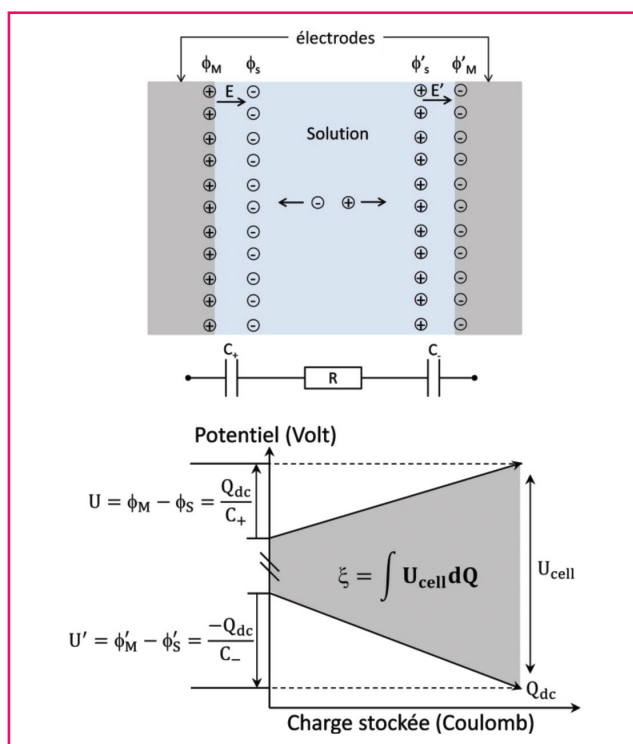


Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un condensateur électrochimique (notions de charge, de capacité et d'énergie électrostatique).

qui se développe aux interfaces électrode/électrolyte des électrodes positive et négative (figure 2). Un supercondensateur électrochimique est donc constitué de deux condensateurs à double couche électrochimique placés en série. La charge électrique injectée par polarisation dans chaque électrode solide est compensée par une charge « miroir » accumulée en solution par les ions (cations ou anions). L'accumulation purement électrostatique d'une charge  $Q$  à la surface des électrodes est proportionnelle à la différence de potentiel  $U$  dans la double couche électrochimique et la constante de proportionnalité représente la capacité ( $Q = C \times U$ ). Cette différence de potentiel correspond au travail à effectuer contre le champ électrique  $E$  pour transporter une unité de charge à travers la double couche, et la capacité peut être identifiée à l'efficacité avec laquelle ce travail est réalisé pour un matériau donné ; elle est proportionnelle à la surface d'électrode soumise au champ électrique et augmente lorsque les charges contraires sont plus proches. Les supercondensateurs électrochimiques combinent donc les avantages de la faible distance de séparation des charges dans la double couche électrochimique (de 0,5 à 1 nm) avec la très grande surface spécifique des carbones activés couramment utilisés comme matériaux d'électrodes pour cette application [2]. L'énergie d'un supercondensateur, notée  $\xi$ , correspond au travail accompli pour le charger. En vertu du principe de superposition, cette énergie correspond à la somme des énergies électrostatiques de toutes les paires de charges en interaction pour une différence de potentiel donnée et est représentée par l'aire de la surface hachurée sur la figure 2. Dans le cas d'un supercondensateur idéal, l'énergie requise pour le charger est égale à l'énergie récupérée lors de la décharge.

Le stockage purement électrostatique de la charge électrique permet d'atteindre de très grandes densités de puissance en raison de la bonne réversibilité du processus de

stockage en surface où les électrons de Fermi sont en plus faible interaction coulombienne avec les noyaux des atomes. En revanche, ces dispositifs restent limités en énergie en raison des faibles différences de potentiel accessibles dans les électrolytes liquides.

## Les supercondensateurs redox : un stockage physique et chimique de l'électricité

Afin de concilier la puissance des supercondensateurs et l'énergie des batteries, une nouvelle stratégie consiste à introduire à la surface du matériau capacitif des fonctions redox qui sont le lieu d'échanges électroniques au niveau moléculaire [3]. De cette façon, le matériau et les molécules électroactives introduites en surface par imprégnation ou greffage fonctionnent en tandem pour améliorer les performances du dispositif. Depuis le début des années 1990, la stratégie de greffage a fait l'objet d'un intérêt croissant, même si un nombre encore limité de molécules a été immobilisé pour des applications stockage de l'électricité. Pour l'essentiel, les molécules immobilisées sont des dérivés dihydroxybenzènes ou quinones et la majorité des matériaux composites carbone-molécules actuellement testés sont préparés par greffage d'unités de type catéchol (dihydroxybenzène) ou anthraquinone [4]. En effet, le couple redox quinone/dihydroquinone a fait l'objet d'une attention particulière, car il présente en général une bonne réversibilité électrochimique, permettant la charge et la décharge complètes et rapides du dispositif, et échange deux électrons, permettant d'augmenter la densité d'énergie stockée au niveau des molécules. Toutefois, le transfert concerté d'électrons et de protons limite leur utilisation aux milieux protiques. L'énolisation chimique ou électrochimique de ces composés constitue alors une réaction clé pour étendre leur électroactivité aux électrolytes organiques.

## Greffage de molécules électroactives à la surface du carbone : apports et limitations de la stratégie de greffage

Outre le choix du couple redox introduit, les performances des supercondensateurs redox à base de matériaux composites carbone-molécules dépendent directement de l'efficacité de l'étape de greffage. Différentes procédures de greffage ont été appliquées à 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 [5]. 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  $1 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-3}$  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 % [6].

La texture du substrat carboné, et notamment la distribution de sa porosité, joue également un rôle déterminant sur les performances des dispositifs, impliquant que la capacité totale de ces systèmes n'est pas uniquement corrélée à la surface spécifique du carbone et au taux de greffage.

En particulier, il est clairement démontré que la microporosité (diamètre de pore moyen < 2 nm) des carbones activés exalte la capacité, tandis que les mésopores (diamètre de pore moyen compris entre 2 et 50 nm) améliorent le transport des ions dans la structure poreuse des carbones.

Ainsi, avec une sélection appropriée de la molécule et/ou du substrat carboné, la stratégie de greffage offre des potentialités intéressantes pour le stockage de l'électricité. La combinaison d'un carbone possédant une distribution de porosité étendue et d'une molécule électroactive de faible poids moléculaire échangeant réversiblement deux électrons permet de doubler la capacité spécifique totale d'un carbone activé par l'addition d'une contribution faradique au stockage électrostatique de la charge électrique dans la double couche. Par ailleurs, une cinétique rapide de la réaction électrochimique de surface permet de maintenir une bonne puissance. Cette approche présente donc une grande modularité en permettant d'ajuster à façon le poids moléculaire des groupes redox de surface, ainsi que le nombre et le potentiel des électrons échangés au niveau des molécules.

Malgré un apport indéniable, la stratégie de greffage montre également des limitations. En effet, bien que la capacité spécifique totale des matériaux composites carbone-molécules soit toujours supérieure à la capacité des carbones non modifiés, le greffage de molécules s'accompagne très souvent d'une diminution des performances intrinsèques du carbone, telle que la capacité de double couche et la résistance au transport des ions dans la microstructure du carbone [7]. Bien que les études sur le sujet soient rares, il a été démontré que la texture des carbones activés était profondément affectée par le greffage de molécules sur leur surface. Des travaux récents ont montré que les carbones microporeux étaient particulièrement sensibles au greffage et qu'une faible quantité de molécules suffisait à produire une diminution importante de la surface spécifique, tout particulièrement lorsque l'ultramicroporosité contribue pour une part importante de la porosité [8]. Pour cette raison, la porosité des carbones doit être adaptée à la stratégie de greffage afin que le substrat carboné conserve une grande surface accessible aux ions de l'électrolyte. Ces limitations peuvent devenir préjudiciables dans les électrolytes organiques où la conductivité ionique est plus faible que dans les électrolytes aqueux [9].

Enfin, ces matériaux souffrent encore d'une trop mauvaise stabilité pour pouvoir être commercialisés. Il est actuellement admis que la stratégie de greffage ne permet pas de maintenir des gains de capacité significatifs après 100 000 cycles de charge-décharge, là où les supercondensateurs peuvent être cyclés plus d'un million de fois.

## Greffage de molécules électroactives sur le liant organique

Pour contourner les limitations de la stratégie de greffage, nous avons proposé d'utiliser le liant organique comme plateforme pour le greffage afin d'augmenter la capacité spécifique totale tout en préservant les bonnes propriétés du carbone et en minimisant la charge en matière inactive (figure 3).

En effet, les électrodes de carbone sont préparées le plus souvent à partir d'un mélange contenant la poudre de carbone, un agent de conduction et un polymère organique comme liant pour conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques. Dans ces dispositifs, le liant ne participe pas au stockage de la charge électrique et peut être considéré comme une masse « morte » qui réduit d'autant la capacité

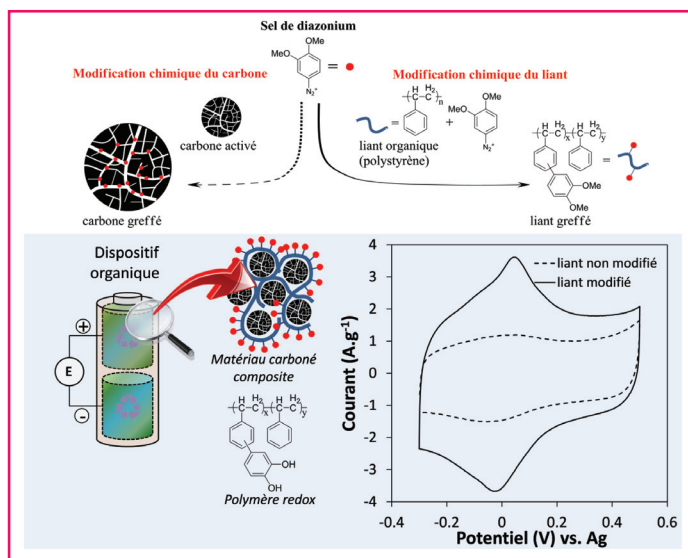


Figure 3 - Utilisation d'un liant organique modifié comme matière active pour le stockage de l'électricité.

gravimétrique. Une approche pour améliorer les performances électrochimiques des dispositifs sans réduire la capacité de double couche du carbone, ni augmenter la résistance ionique par obstruction d'une fraction de la microporosité, consiste à reconsidérer le liant organique comme matériau actif pour le stockage en greffant les molécules électroactives sur les chaînes du polymère. Dans cette nouvelle approche, le polymère redox joue à la fois le rôle de liant (propriétés mécaniques) et de matière active (propriétés électriques). Cette stratégie originale a été démontrée avec un liant polystyrène préalablement modifié par réaction avec un sel de diazonium produit *in situ* [10].

Selon le constituant (liant ou carbone) de l'électrode utilisé comme plateforme pour le greffage, l'électrode modifiée présente des performances électrochimiques très différentes.

La figure 3 montre un voltammogramme cyclique obtenu avec le liant modifié. Le profil courant-potential montre clairement une enveloppe faradique, mais il est remarquable que le courant soit supérieur sur tout le domaine de potentiel parcouru, suggérant une augmentation du courant capacitif. La charge spécifique totale, déterminée par intégration du voltammogramme cyclique, est multipliée par 2,5 avec le liant modifié. Ce résultat est d'autant plus surprenant que le liant n'est présent qu'à 10 % en masse, contre 80 % de carbone. Il ressort donc des calculs que la charge stockée au niveau des molécules greffées sur le liant ne permet pas d'expliquer seule l'augmentation de la charge totale obtenue avec le liant modifié. L'essentiel de la charge supplémentaire est capacitive, comme le suggère l'augmentation du courant à des potentiels où les molécules ne sont pas électroactives. Puisque la capacité de double couche d'un carbone est directement liée à l'accessibilité de la porosité aux ions de l'électrolyte, il semble que le liant modifié améliore la mouillabilité du carbone. Différentes expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

## Conclusion

La stratégie de greffage consiste à fixer de façon permanente de petites molécules électroactives à la surface d'un matériau capacitif, empêchant ainsi la perte de matière active



par dissolution dans les électrolytes liquides et réduisant du même coup les phénomènes d'autodécharge spontanée. Cette approche modulaire permet de construire un matériau hybride sur mesure en fonction de l'application visée. En théorie, il est possible d'ajuster le nombre et le potentiel des électrons échangés, la masse moléculaire des groupes redox de surface et le taux de greffage, ainsi que la texture du carbone et sa densité. Mais cette extrême souplesse oblige à faire des compromis pour que l'union d'une molécule et d'un carbone soit optimale, et des efforts importants restent à faire pour améliorer l'intégration des molécules aux matériaux carbonés. L'utilisation d'un liant redox semble être une alternative prometteuse au greffage du carbone, puisqu'il permet de réconcilier la molécule et le carbone en maintenant une bonne capacité spécifique totale, une plus grande surface accessible aux ions de l'électrolyte et une faible résistance au transport des ions dans la porosité du carbone.

## Références

- [1] Brousse T., Morcrette M., Accumulateurs et supercondensateurs, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 58.
- [2] Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, **2008**, 7, p. 845.
- [3] Conway B.E., Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, p. 1539.
- [4] 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, p. 3788.
- [5] Assresahegn B.D., Brousse T., Bélanger D., Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems, *Carbon*, **2015**, 92, p. 362.
- [6] Lebègue E., *Greffage de molécules électroactives sur carbones activés pour le stockage électrochimique de l'énergie*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, **2013**.
- [7] Isikli S., Lecea M., Ribagorda M., Carreño M.C., Díaz R., Influence of quinone grafting via Friedel-Crafts reaction on carbon porous structure and supercapacitor performance, *Carbon*, **2014**, 66, p. 654.
- [8] Pognon G., Brousse T., Bélanger D., Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors, *Carbon*, **2011**, p. 1340.
- [9] Lebègue E., Benoit C., Brousse T., Gaubicher J., Cougnon C., Effect of the porous texture of activated carbons on the electrochemical properties of molecule-grafted carbon products in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2289.
- [10] Benoit C., Demeter D., Bélanger D., Cougnon C., A redox-active binder for electrochemical capacitor electrodes, *Angew. Chem.*, **2016**, 128, p. 5404.



C. Benoit



C. Cougnon



D. Bélanger

**Corentin Benoit** est étudiant en thèse et **Charles Cougnon** (auteur correspondant), chargé de recherche CNRS, au Laboratoire Moltech-Anjou à l'Université d'Angers\*.

**Daniel Bélanger** est professeur à l'Université du Québec à Montréal (UQAM)\*\*.

\* Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, F-49045 Angers Cedex.

Courriels : corentin.benoit@univ-angers.fr ; charles.cougnon@univ-angers.fr  
 \*\* Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succ. Centre-ville, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8.  
 Courriel : belanger.daniel@uqam.ca

# Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Energie

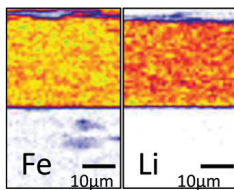
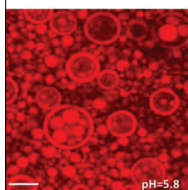
nanosciences & innovation

nimbe

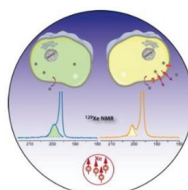


NIMBE est une Unité Mixte de Recherche CEA-CNRS, spécialisée dans la conception, le façonnage et l'analyse de **la matière de l'échelle du micron à l'échelle nanométrique**, ainsi que la compréhension des mécanismes physico-chimiques et leurs synergies à ces échelles. L'ensemble de ces approches est appliqué en priorité aux grands enjeux sociétaux que sont les (nano)matériaux pour la gestion durable de l'énergie, le traitement de l'information, l'environnement, le diagnostic biomédical, le patrimoine...

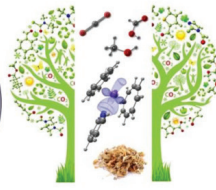
## Nanomatériaux



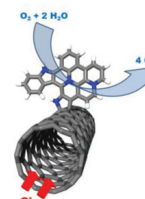
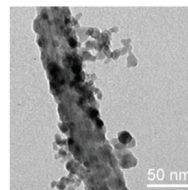
## Microfluidique



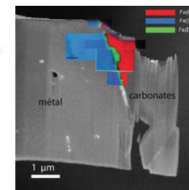
## Catalyse



## Nanocaractérisation



## Imagerie



## Energies alternatives

## Biocapteurs

## Electronique

## Durabilité

NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette cedex

<http://iramis.cea.fr/nimbe/>

université  
PARIS-SACLAY