

Université de Montréal

Caractérisation de la pseudocapacitance d'électrodes de RuO<sub>2</sub> dans un  
liquide ionique échangeur de protons

Par

Anne-Laure Pont

11806079

Département de Chimie  
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M. Sc.)  
en chimie

Décembre 2006

© Anne-Laure Pont, 2006



cd  
3  
US4  
2007  
V.037

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation de la pseudocapacitance d'électrodes de RuO<sub>2</sub> dans un  
liquide ionique échangeur de protons

présenté par :  
Anne-Laure Pont

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Antonella Badia  
présidente-rapporteuse

Dominic Rochefort  
directeur de recherche

Karen Waldron  
membre du jury

Accepté le :

## RÉSUMÉ

L'étude menée lors de cette maîtrise a permis de démontrer pour la première fois que la pseudocapacitance a lieu pour une électrode  $\text{RuO}_2$  dans un liquide ionique échangeur de protons. Pour cela, le comportement électrochimique du  $\text{RuO}_2$  préparé par décomposition thermique est étudié dans l'acide sulfurique, dans un liquide ionique protique, PTFA(2-méthylpyridine et acide trifluoroacétique), et dans un liquide ionique aprotique, ( $\text{EMIBF}_4$ ), et comparé par voltammétrie cyclique. Le mécanisme de charge de l'électrode dans le PTFA est un mécanisme couplé impliquant protons et électrons, similaire à celui déjà rencontré en milieu aqueux pour une électrode de  $\text{RuO}_2$  de forme cristalline. La fenêtre de potentiel peut être augmentée de 900 mV dans le liquide ionique protique par rapport à  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , permettent ainsi une augmentation de l'énergie stockée par la capacité. La capacitance spécifique trouvée dans le PTFA est de 107 F/g comparé à 37 F/g dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les changements de composition de surface de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  aux limitations de la fenêtre de potentiel atteinte par le matériau dans l'acide sulfurique et dans le PTFA sont recherchés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Aucun changement dans l'état d'oxydation du ruthénium n'est mis en évidence dans les deux milieux. Dans le PTFA, on suppose que la fenêtre de potentiel est limitée par l'oxydation de l'électrolyte. Ces résultats suggèrent que l'étude pourra s'élargir à d'autres liquides ioniques protiques possédant des potentiels d'oxydation plus élevés afin d'augmenter l'énergie stockée par l'électrode.

Mots clés : Pseudocapacitance, Liquide ionique protique, Dioxyde de ruthénium, Capacité électrochimique, XPS.

## ABSTRACT

We have showed for the first time that pseudocapacitance can occur for an RuO<sub>2</sub> electrode of crystalline form in a protic ionic liquid. We have studied and compared the electrochemical behaviour of thermally prepared RuO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in a proton exchange ionic liquid, PTFA (2-methylpyridine and trifluoroacetic acid), and in an aprotic ionic liquid, (EMIBF<sub>4</sub>), by cyclic voltammetry. The mechanism of charge in PTFA, a coupled proton-electron transfer, is similar to that already observed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The capacitance in the protic ionic liquid is found to be 107 F/g compared to 37 F/g in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The potential window of stability is enhanced by 900 mV vs. aqueous media, thereby allowing an increase of the energy stored in the protic ionic liquid.

Surface composition changes in RuO<sub>2</sub> material have been investigated by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) at the potential limits, both in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and in PTFA. No change in the oxidation state of RuO<sub>2</sub> is observed in both electrolytes. We can deduce that the potential window is limited by hydrogen evolution at cathodic potentials. In PTFA, we can suppose that the anodic potential is limited by electrolyte oxidation. These results suggest the use of other protic ionic liquids with higher anodic potential limits in order to enhance the energy stored by the electrode.

**Keywords:** Pseudocapacitance, Dioxide ruthenium, Protic ionic liquid, Electrochemical capacitor, XPS.

## Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des abréviations.....	xiv
Remerciements.....	xvi
<b>Chapitre 1. Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1. Généralités.....	1
1.1.1. Besoins en énergie.....	1
1.1.2. Les véhicules électriques.....	2
1.1.3. Autres applications des supercapacités .....	4
1.2. Les capacités électrochimiques .....	4
1.2.1. Définition .....	4
1.2.2. Les capacités de double couche électrique.....	7
1.2.3. Les pseudocapacités .....	10
1.2.4. Les pseudocapacités de RuO <sub>2</sub> .....	11
1.3. Les liquides ioniques.....	15
1.3.1. Définition .....	17
1.3.2. Différentes sortes de liquides ioniques .....	18
1.3.2.1. Les liquides ioniques aprotiques .....	18
1.3.2.2. Les liquides ioniques protiques : acide/base de Brønsted.....	21
1.3.3. Applications aux systèmes électrochimiques.....	23

1.3.3.1.	Les batteries au lithium .....	23
1.3.3.2.	Les cellules photoélectrochimiques (PEC) .....	24
1.3.3.3.	Les piles à combustible .....	24
1.3.3.4.	Les capacités de double couche .....	26
1.4.	Objectifs de l'étude .....	28

## **Chapitre 2. Matériel et méthodes.....31**

2.1.	Électrodes .....	31
2.1.1.	Préparation des électrodes de RuO <sub>2</sub> .....	31
2.1.2.	Électrodes de platine et de carbone vitreux.....	32
2.1.3.	Électrodes de référence .....	33
2.1.4.	Contre-électrode.....	34
2.2.	Préparation du liquide ionique PTFA .....	34
2.3.	Instrumentation .....	36
2.3.1.	Montage de la cellule électrochimique hors boîte à gant.....	36
2.3.2.	Montage de la cellule électrochimique en boîte à gants .....	37
2.3.3.	La voltammétrie cyclique.....	37
2.3.3.1.	Principe .....	37
2.3.3.2.	Conditions expérimentales .....	38
2.3.4.	Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS).....	40
2.3.4.1.	Principe .....	40
2.3.4.2.	Conditions expérimentales .....	42
2.3.4.3.	Analyse des résultats .....	43

## **Chapitre 3. Caractérisation par voltammétrie cyclique.....45**

3.1.	Caractérisation de l'électrode de RuO <sub>2</sub> en milieu aqueux.....	45
3.2.	Caractérisation du liquide ionique échangeur de protons PTFA .....	47
3.2.1.	Etude de comportement électrochimique avec des électrodes de platine et carbone vitreux.....	47
3.2.2.	Présence d'eau dans le liquide ionique PTFA .....	51
3.2.3.	Choix du liquide ionique PTFA comme électrolyte pour les supercapacités de RuO <sub>2</sub>	54



3.3.	Caractérisation de l'électrode de RuO <sub>2</sub> dans le liquide ionique protique PTFA..	56
3.4.	Caractérisation de l'électrode de RuO <sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique (EMIBF <sub>4</sub> ) .....	60
3.5.	Conclusion .....	62

#### **Chapitre 4. Caractérisation du mécanisme de charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le liquide ionique échangeur de protons.....64**

4.1.	Principe de charge de l'électrode de RuO <sub>2</sub> en milieu aqueux et dans PTFA.....	64
4.1.1.	Influence de la vitesse de balayage. ....	64
4.1.2.	Détermination de la charge relative à la partie la plus accessible de l'électrode, q <sub>0</sub> . ....	67
4.1.3.	Détermination de la charge relative à la partie la moins accessible de l'électrode, q <sub>i</sub> . ....	69
4.2.	Comparaison des q <sub>t</sub> et q <sub>0</sub> dans le PTFA et dans l'acide sulfurique à 25 °C.....	70
4.3.	Effet de la température sur la charge de l'électrode de RuO <sub>2</sub> . ....	73
4.4.	Effet de la proportion d'acide dans le PTFA sur la charge de l'électrode de RuO <sub>2</sub> . 76	
4.5.	Effet de la concentration en protons dans l'électrolyte. ....	77
4.6.	Conclusion. ....	79

#### **Chapitre 5. Étude de la composition de surface d'électrodes de RuO<sub>2</sub> par XPS.....81**

5.1.	But des analyses par XPS.....	81
5.2.	Etude des électrodes de RuO <sub>2</sub> fraîchement préparées.....	85
5.2.1.	Analyse d'un spectre à basse résolution .....	85
5.2.2.	Analyse des spectres à haute résolution .....	88
5.2.2.1.	Énergie de liaison de C1s/Ru3d .....	89
5.2.2.2.	Énergie de liaison de Ru 3p <sub>3/2</sub> .....	91
5.2.2.3.	Énergie de liaison de O1s.....	92
5.3.	Etude des électrodes après traitement dans l'acide sulfurique.....	94
5.3.1.	Limites de la fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique.....	94
5.3.2.	Comparaison des énergies de liaison de Ru 3p <sub>3/2</sub> .....	97

5.3.3.	Comparaison de l'énergie de liaison de O 1s.....	98
5.4.	Etude des électrodes après traitement dans le PTFA .....	105
5.4.1.	Limites de la fenêtre de potentiel dans le PTFA.....	105
5.4.2.	Comparaison de l'énergie de liaison Ru 3p <sub>3/2</sub> .....	108
5.4.3.	Comparaison de l'énergie de liaison O 1s .....	109
5.5.	Conclusion .....	114
	<b>Conclusion et travaux futurs.....</b>	<b>116</b>
	<b>Références.....</b>	<b>120</b>
	<b>Annexes Chapitre 5.....</b>	<b>xvii</b>

## Liste des figures

1.1. Graphique de Ragone.....	5
1.2. Voltammogramme d'une capacité électrochimique de carbone <sup>4</sup> en milieu aqueux et en milieu organique.....	6
1.3. Modèle de la double couche.....	7
1.4. Présence des états d'oxydation dans le voltammogramme cyclique du RuO <sub>2</sub> (a)VC schématique (b) VC obtenu pour une électrode de RuO <sub>2</sub> préparée par décomposition thermique dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25°C.....	13
1.5. Transfert de proton d'un acide à une base de Brønsted.....	21
1.6. Imidazole-HTFSI.....	25
2.1. Electrode de RuO <sub>2</sub> .....	32
2.2. Formation du PTFA (2-méthylpyridine/acide trifluoroacétique) en proportion 1:2.....	35
2.3. Montage de la cellule électrochimique.....	36
2.4. Application du potentiel en voltammétrie cyclique.....	38
2.5. Principe de base de la spectroscopie de photo-électron X.....	40
3.1. Comportement de l'électrode de RuO <sub>2</sub> en milieu acide sulfurique 0,1M.....	45
3.2. Comportement électrochimique d'une électrode de carbone vitreux dans le PTFA.....	48
3.3. Comportement électrochimique de l'électrode de platine dans le PTFA.....	48
3.4. Comportement d'une électrode de platine dans le PTFA pour différents balayages de potentiel.....	51
3.5. (a)Comportement du PTFA après conservation à l'atmosphère pendant 5 jours. (b)Agrandissement de la zone correspondant à la réduction des protons.....	52

3.6. Conductivités pour différents ratios de mélanges acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine et acide triflique/ 2-méthylpyridine.....	55
3.7. Comparaison du comportement électrochimique de l'électrode de RuO <sub>2</sub> dans le liquide ionique et en milieu aqueux.....	56
3.8. Mécanisme de transport de Grotthus dans l'eau.....	59
3.9. Mécanisme « vehicle-type ».....	59
3.10. Comparaison du comportement électrochimique de l'électrode de RuO <sub>2</sub> dans EMIBF <sub>4</sub> par rapport à PTFA.....	60
4.1. Variation de la charge de l'électrode de RuO <sub>2</sub> préparée par décomposition thermique en fonction de la vitesse de balayage.....	65
4.2. Image MEB d'une électrode de RuO <sub>2</sub> fraîchement préparée.....	66
4.3. Détermination de la charge correspondant à la partie la plus accessible de l'électrode de RuO <sub>2</sub> .....	68
4.4. Détermination de la charge totale de l'électrode de RuO <sub>2</sub> .....	69
5.1. Phénomènes à la limitation de la fenêtre de potentiel pour une électrode de RuO <sub>2</sub> dans le PTFA.....	82
5.2. Survol d'une électrode de RuO <sub>2</sub> fraîchement préparée.....	85
5.3. Agrandissement du survol pour la région Al et Cl 2p.....	87
5.4. Spectre haute-résolution de la région Ru3d/Cl1s.....	89
5.5. Spectre haute résolution de la région Ru 3p <sub>3/2</sub> .....	91
5.6. Spectre haute résolution de la région O1s.....	93
5.7. (a) Balayage anodique d'une électrode de RuO <sub>2</sub> dans l'acide sulfurique 0,1M (b) Traitement appliqué à l'électrode de RuO <sub>2</sub> à 1,23 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes .....	95

5.8. (a) Balayage cathodique d'une électrode de $RuO_2$ dans l'acide sulfurique 0,1M (b) Traitement appliqué à l'électrode de $RuO_2$ à -0,4 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes .....	96
5.9. Comparaison des régions $Ru\ 3p_{3/2}$ pour les 3 électrodes traitées électrochimiquement dans $H_2SO_4$ 0,1M.....	97
5.10. Comparaison du spectre O1s (a) avant traitement électrochimique (b) après traitement à 1,23V vs Ag/AgCl dans $H_2SO_4$ 0,1M.....	99
5.11. (a) Balayage anodique de l'électrode de $RuO_2$ dans le PTFA (b) Traitement appliqué à l'électrode de $RuO_2$ à 1,9 V vs AgQRE dans le PTFA pendant 30 minutes.....	106
5.12. (a) Balayage cathodique de l'électrode de $RuO_2$ dans le PTFA (b) Traitement appliqué à l'électrode de $RuO_2$ à -0,8 V vs AgQRE dans le PTFA pendant 30 minutes.....	107
5.13. Comparaison des régions $Ru\ 3p_{3/2}$ pour les 3 électrodes traitées électrochimiquement dans le PTFA.....	109
5.14. Comparaison du spectre O 1s (a) avant traitement électrochimique (b) après traitement à 1,9 V vs AgQRE dans le PTFA.....	110
5.15. Traitement électrochimique appliqué à l'électrode de $RuO_2$ à 0,9 V vs Ag/AgCl dans $H_2SO_4$ pendant 30 minutes.....	xviii
5.16. Traitement électrochimique appliqué à l'électrode de $RuO_2$ à 1,3 V vs AgQRE dans le PTFA pendant 30 minutes.....	xviii
5.17. Région O1s pour le traitement à -0,4 V vs Ag/AgCl dans $H_2SO_4$ (a) Avant traitement (b) Après traitement.....	xix
5.18. Région O1s pour le traitement à -0,8 V vs AgQRE dans PTFA (a) Avant traitement (b) Après traitement.....	xx

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1.1. Principaux cations et anions composant les liquides ioniques.....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 1.2. Exemples de liquides ioniques aprotiques couramment utilisés et leurs propriétés<sup>16</sup>.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 1.3. Limitations de la fenêtre de potentiel de liquides ioniques aprotiques couramment utilisés<sup>16</sup>.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau 1.4. Caractéristiques de certains liquides ioniques protiques<sup>30</sup>.....</i>	<i>22</i>
<i>Tableau 1.5. Applications des LI aux capacités de double couche.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau 2.1. Quantités d'acide/base utilisées lors de la préparation. ....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau 4.1 : Comparaison de la charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> pour différents électrolytes à différentes températures. ....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau 5.1. Assignment des pics du survol de l'électrode de RuO<sub>2</sub>.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 5.2. Calculs des ratios O/Ru3p<sub>3/2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M.....</i>	<i>101</i>
<i>Tableau 5.3. Fraction de O<sub>x</sub> sur O(total)/Ru 3p<sub>3/2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M. ....</i>	<i>103</i>
<i>Tableau 5.4. Calculs des ratios O/Ru3p<sub>3/2</sub> dans PTFA.....</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 5.5. Fraction de O<sub>x</sub> sur O(total)/Ru 3p<sub>3/2</sub> dans le PTFA.....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 5.6. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région Ru 3d/C 1s d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée.....</i>	<i>xix</i>

*Tableau 5.7. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région Ru 3p<sub>3/2</sub> d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée. ....xix*

*Tableau 5.8. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région O1s d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée. ....xix*

## Liste des abréviations

A : aire de surface

Å : angstrom

BET : Brunauer-Emmett-Teller (Isotherme)

C : capacitance

cP : centipoise

DEMS : Differential Electrochemical Mass Spectrometry

$E^\circ$  : potentiel standard

ENH : électrode normale d'hydrogène

ESR : résistance équivalente

eV : électronvolt

ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)

LI : liquide ionique

MEB : Microscopie électronique à balayage

PAC : pile à combustible

PEC : cellule photoélectrochimique

ppm : partie par million

PTFA : picoline-acide trifluoroacétique

PTFE : polytétrafluoroéthylène

QRE : quasi reference electrode

RTIL: Room Temperature Ionic Liquid



**SOFC : pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)**

**T : température**

**VC : voltammogramme cyclique**

**wt.% : pourcentage en masse**

**XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayon X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)**

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Dominic Rochefort, pour la confiance et les conseils qu'il m'a apportés lors de ces deux années de maîtrise. Ce fut un vrai honneur d'être sa « première étudiante ». Je le remercie également pour l'opportunité qu'il m'a donnée de présenter mes résultats de recherche dans une conférence d'envergure internationale.

Je remercie Suzie Poulin pour son aide et ses bons conseils lors des analyses de surface effectuées au laboratoire XPS de l'école polytechnique de Montréal.

Les expériences en boîte à gants n'auraient pas pu s'effectuer sans l'aide de Béatrice Garcia. Son expérience dans le domaine des liquides ioniques m'a été très utile et je la remercie pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier particulièrement Sophie Sébilo pour le travail qu'elle a effectué dans notre labo à l'occasion d'un stage. Son aide me fut précieuse.

Je n'oublierai pas les membres du groupe Rochefort avant longtemps : Karine, Georgiana, Candice, Fatma, Laure, Fadil, Doudou et Mathieu. Ce fut un très grand plaisir de travailler avec eux. Merci pour votre bonne humeur et les excellents moments passés ensemble. Je tiens également à ajouter à ces remerciements Marie-Christine et Vy, membres du groupe Waldron et par conséquent nos « voisines de corridor ».

Enfin ma dernière pensée s'adresse à ma famille et mes amis en France. Je ne peux que les remercier pour le soutien qu'ils m'ont apporté malgré la distance nous séparant, et tout particulièrement mes parents pour m'avoir toujours encouragée quelque soient mes choix.

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1. Généralités

#### 1.1.1. Besoins en énergie

L'utilisation et le stockage d'énergie est un enjeu majeur dans notre société actuelle.

Actuellement, les combustibles fossiles permettent de fournir 80% de la consommation mondiale d'énergie tandis que l'énergie nucléaire représente 7% de cette consommation et les énergies renouvelables 13%. D'ici 50 ans, la population mondiale devrait atteindre 9 milliards d'êtres humains, rendant le besoin d'énergie plus que préoccupant<sup>1</sup>.

L'épuisement progressif à long terme des combustibles fossiles, représentant à l'heure actuelle la principale source d'énergie, ainsi que les nombreux problèmes environnementaux liés à leur utilisation (gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique : dioxyde de carbone, méthane, oxyde nitreux, etc) a nécessité

l'émergence de nouvelles technologies de l'énergie, communément appelées les énergies renouvelables, parmi lesquelles figurent les systèmes hydroélectriques, les cellules photovoltaïques, les systèmes éoliens.

Le protocole de Kyoto, signé en 1997, visant à diminuer la production de gaz à effets de serre et lutter contre le réchauffement planétaire a permis d'inciter la plupart des gouvernements occidentaux à considérer l'utilisation d'énergies renouvelables non-polluantes et à soutenir la recherche dans les différents secteurs touchés par le besoin en énergie.

L'un des secteurs principalement concerné est le transport où le développement de véhicules électriques et hybrides a augmenté considérablement ces dernières années.

### 1.1.2. Les véhicules électriques

Le principe de ces véhicules réside dans le fait qu'une batterie permet de fournir de l'électricité à l'ensemble de traction du véhicule. L'enjeu majeur dans le développement de véhicules électriques est de trouver des batteries répondant à diverses exigences de performance : une puissance massique élevée, un long cycle de vie, de faibles coûts, la recyclabilité, la simplicité d'entretien, un usage inoffensif pour l'environnement, une recharge rapide, une autodécharge faible.

Les premiers véhicules à être commercialisés étaient des véhicules équipés de batteries plomb-acide, présentant des prix avantageux<sup>2</sup>. Les batteries Nickel-Cadmium

sont actuellement largement utilisées étant donné leurs performances supérieures aux batteries plomb-acide et malgré un coût plus élevé.

Les batteries les plus performantes à l'heure actuelle sont les batteries au lithium (permettant de stocker, à volume et à poids équivalent, 3 à 4 fois plus d'énergie que les batteries classiques). L'utilisation de nanotechnologie dans ce secteur conduit à des améliorations du point de vue de la vitesse de recharge et du coût. De plus, ces batteries nécessitent très peu d'entretien et permettent un recyclage dans des conditions respectueuses de l'environnement.

Les piles à combustible (PAC) font également l'objet de nombreuses études à l'heure actuelle même si leur commercialisation comme source d'énergie dans les véhicules électriques ne semble pas possible avant plusieurs années. Ce système est basé sur un principe électrochimique permettant de transformer l'énergie chimique en énergie électrique tout comme les batteries. La différence majeure réside dans le fait que les réactifs producteurs d'énergie proviennent de sources extérieures dans les PAC tandis qu'ils sont régénérés lors de la recharge dans les batteries. Les PAC possèdent des caractéristiques similaires aux batteries classiques (longévité, émission nulle, etc). Leur avantage principal peut s'observer dans leur autonomie de plus de 250 km pour un ravitaillement de quelques minutes contrairement aux batteries exigeant une recharge de plus de 20 minutes à très forte puissance pour le même parcours<sup>2</sup>.

Les batteries et PAC présentent cependant le désavantage majeur de se dégrader rapidement à haute puissance. C'est pourquoi le besoin de trouver un système permettant

une décharge à haute puissance pour l'accélération et la récupération d'énergie au freinage se fait ressentir. Les capacités électrochimiques possèdent ces caractéristiques. Dans ce contexte, elles permettent de jouer une fonction d'égalisation de charge, en d'autres termes une puissance d'appoint pour les véhicules électriques lorsque couplées aux batteries électriques ou aux PAC.

### 1.1.3. Autres applications des supercapacités

L'utilisation des capacités électrochimiques ne se retrouve pas seulement dans les véhicules électriques. On en trouve des applications dans les domaines industriels<sup>3</sup> (robotique, automatisation), informatiques (mémoires de soutien pour ordinateurs et télécommunication) ou encore pour des applications photovoltaïques telles que pour stocker l'énergie produite par la pile photovoltaïque et la libérer la nuit.

Les utilisations de ce type de mécanisme sont assez larges et peuvent trouver des applications dans de nombreux autres domaines où le stockage à haute densité d'énergie est nécessaire à haute puissance.

## 1.2. Les capacités électrochimiques

### 1.2.1. Définition

Les capacités électrochimiques sont des intermédiaires entre les condensateurs et les batteries, pouvant stocker une densité d'énergie plus élevée que les capacités diélectriques et délivrer une puissance plus importante que les batteries classiques. Leur principe est le même qu'un condensateur classique hormis le fait que les deux plaques

conductrices (électrodes) dans le premier cas sont plongées dans un électrolyte (pour les capacités de double couche). La figure 1.1, appelée graphique de Ragone, représente les performances de divers systèmes de stockage et conversion d'énergie en termes de puissance et d'énergie spécifique.

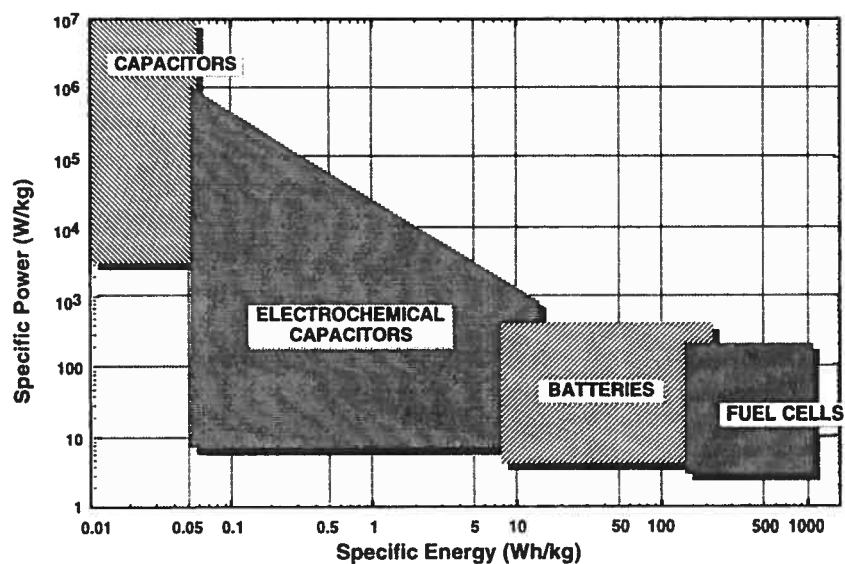


Figure 1.1. Graphique de Ragone (reproduit de la référence 4)

Le principe du stockage de l'énergie électrique est connu depuis 1745<sup>3</sup>, dictée par la loi de l'énergie de Gibbs,  $G$  en joule, à une différence de voltage  $V$  en volt entre deux plaques de charge  $+q$  et  $-q$  en coulomb :

$$G = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} qV \quad (1.1)$$

Dans ce cas, l'énergie électrique accumulée par la capacité,  $C$  en F, est équivalente à l'énergie de Gibbs  $G$ .

Une autre caractéristique importante concernant les capacités et les batteries est la densité de puissance  $P$  en W/kg donnée par :

$$P = \frac{V^2}{4ESR \times M} \quad (1.2)$$

Avec ESR, la résistance équivalente en  $\Omega$  correspondant aux deux électrodes en série et M, la masse totale des deux électrodes en kg.

Leur avantage majeur est une haute réversibilité caractérisée par un voltammogramme de forme rectangulaire, tout à fait symétrique dans un cas idéal, lors d'un balayage de potentiel (voir figure 1.2).

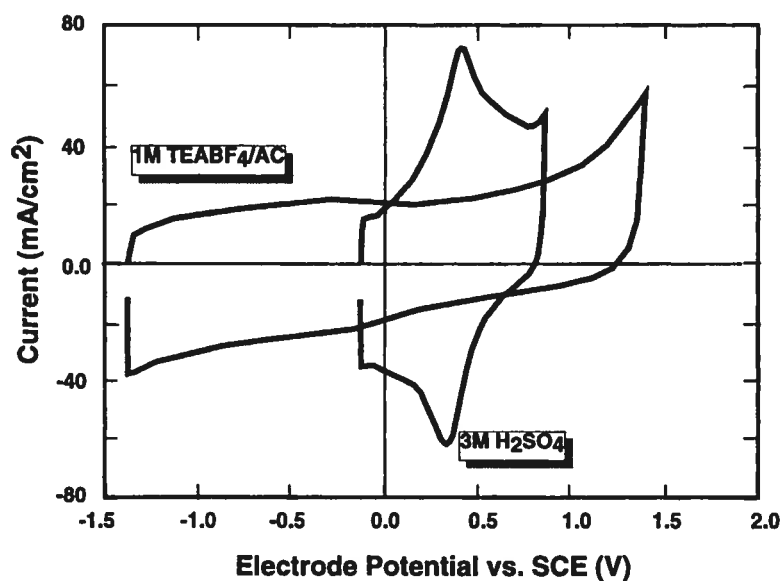


Figure 1.2. Voltammogramme d'une capacité électrochimique de carbone en milieu aqueux et en milieu organique (reproduit de la référence 4)

Les capacités électrochimiques sont généralement regroupées en deux catégories : les capacités de double couche et les pseudocapacités.



### 1.2.2. Les capacités de double couche électrique

La charge de la capacité électrochimique est basée sur un phénomène électrostatique à l'interface électrode-électrolyte, appelé phénomène de double couche. Lorsque l'électrode est reliée à la borne positive, elle est chargée positivement et les ions à sa surface sont de charge opposée (en l'occurrence négative). Inversement pour l'anode, celle-ci étant chargée négativement, sa surface est chargée positivement comme l'indique la figure 1.3. En s'éloignant de l'interface électrode-électrolyte on rencontre la couche diffuse et les charges sont alors réparties de manière plus homogène dans l'électrolyte.

Ces types de capacité électrochimique vont posséder une large fenêtre de potentiel étant donné l'importante stabilité des matériaux employés, de manière générale à base de carbone. Dans ce cas, la fenêtre de potentiel est limitée principalement par la décomposition de l'électrolyte.

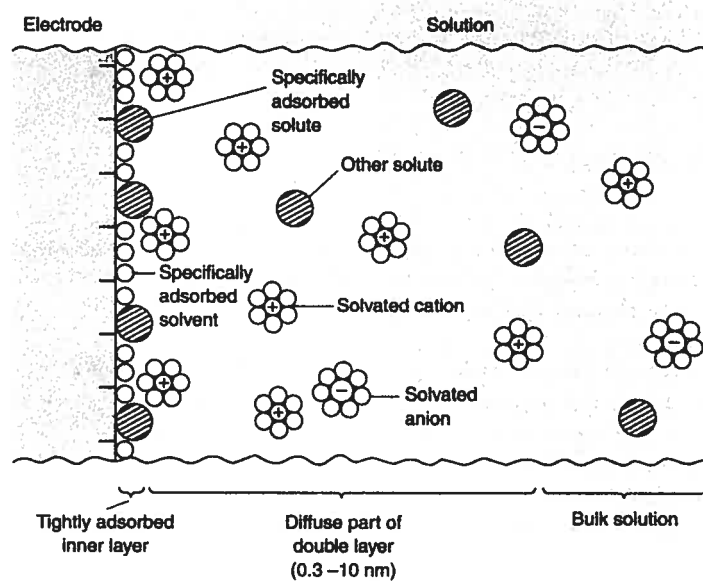


Figure 1.3. Modèle de la double couche (reproduit de la référence 5)

L'avantage principal des capacités à base de carbone (carbone activé, poudre de graphite, nanotubes de carbone...)³ est un faible coût ainsi qu'une haute capacitance et un cycle de vie élevé pouvant atteindre 100 000 cycles⁶. Leur haute capacitance spécifique s'explique par le fait que leur importante aire de surface et la nature poreuse du carbone facilite l'accumulation des espèces ioniques de l'électrolyte à la surface de l'électrode et leur intercalation dans le matériau d'électrode⁷ résultant dans une capacitance de double couche possédant une densité d'énergie plus élevée. La cyclabilité, quant à elle, reste élevée due au processus de charge non faradique. Il n'y a aucun échange d'électrons donc aucun changement d'oxydation du matériau d'électrode ce qui explique la haute stabilité des capacités de carbone.

La capacitance C peut être calculée⁴ grâce à l'équation 1.3 :

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r}{d} \quad (1.3)$$

où A représente l'aire de surface de l'électrode,

$\epsilon_0$ \* le champ électrique de la double couche³ de l'ordre de  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m,

$\epsilon_r$  une constante diélectrique estimée à 10 pour l'eau dans la double couche,

et d l'épaisseur de la double couche, de l'ordre de 5-10 Å pour des électrolytes concentrés.

Grâce à ces valeurs, on peut trouver une capacitance spécifique de :

$$\frac{C}{A} = \frac{(8,85 \cdot 10^{-12}) \times (10)}{5 \cdot 10^{-10}} = 0,177 F / m^2 = 17,7 \mu F / cm^2$$

Ce type de capacité possède de manière générale des capacitances<sup>8</sup> de l'ordre de  $10\text{-}30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  (ordre de grandeur retrouvé grâce à l'équation 1.3), ou de  $100\text{-}300 \text{ F/g}$  en utilisant des carbones activés ayant une aire de surface spécifique de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . On peut voir la grande différence d'énergie avec les condensateurs traditionnels dont les capacitances sont de l'ordre du  $\text{mF}$  ou  $\mu\text{F}$ .

Les électrolytes les plus couramment utilisés avec cette sorte de capacités sont à la fois des électrolytes aqueux tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ , pouvant atteindre des fenêtres de potentiel de l'ordre de  $1\text{ V}$  ainsi que des électrolytes organiques atteignant des fenêtres de potentiel supérieures à  $3\text{ V}$ . Les électrolytes organiques vont ainsi aboutir à une énergie stockée par le système plus importante étant donné que la fenêtre de potentiel atteinte est proportionnelle à l'énergie emmagasinée par l'électrode (voir équation 1.1). Cependant ils possèdent une résistance plus importante que les électrolytes aqueux (d'ordre général 50 fois supérieure à celle d'un électrolyte aqueux<sup>4</sup>). Comme mentionné dans l'équation 1.2, la résistance du système (ESR) est inversement proportionnelle à la puissance du système. Ainsi les électrolytes organiques permettent d'atteindre une énergie plus importante que les électrolytes aqueux mais une puissance moins élevée.

Récemment les capacités de double couche de carbone ont donné de bons résultats dans des sels fondus à température ambiante, encore appelés liquides ioniques, à base de lithium et d'acétamide<sup>9</sup>, dont nous développerons les caractéristiques un peu plus loin.

### 1.2.3. Les pseudocapacités

Le principe de fonctionnement des pseudocapacités, encore appelées supercapacités, est très proche de celui des batteries. Il est basé sur un échange d'électrons à travers l'interface électrode-électrolyte, ce qui le distingue du principe des capacités de double couche. L'échange d'électrons va entraîner un changement dans l'état d'oxydation du matériau d'électrode ou bien encore sur un principe d'électrosorption des espèces de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Le phénomène de charge est alors faradique contrairement aux capacités électrochimiques de double couche.

Le stockage d'énergie par pseudocapacitance se retrouve dans les capacités à base d'oxydes métalliques ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ...), de films de polymère (polyaniline, polythiophènes...) ou encore des systèmes où les espèces rédox sont solubles ( $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{VO}^{2+}$ )<sup>3</sup>. Leur principal avantage par rapport aux capacités de double couche réside dans l'augmentation d'un facteur de 10 de la capacitance qui peut alors se situer dans une gamme de 100 à 400  $\mu\text{F cm}^{-2}$ .

La limitation majeure de ce genre de système est la fenêtre de potentiel pouvant être atteinte qui est directement proportionnelle à l'énergie accumulée (équation 1.1). De manière générale, les films d'oxydes métalliques nécessitent la présence de petits ions (protons) en milieu aqueux pour leur fonctionnement et sont ainsi limités par la fenêtre de potentiel des électrolytes aqueux. Ceci n'est cependant pas vérifié dans le cas des

électrodes de  $\text{MnO}_2$  dont la fenêtre de potentiel est limitée à 0,6V étant donné la dissolution du matériau.

Le stockage d'énergie des films de polymères conducteurs est basé, tout comme les supercapacités à base d'oxyde métallique, sur un processus faradique. Ces films sont nettement moins coûteux que les supercapacités de  $\text{RuO}_2$ , ou encore  $\text{IrO}_2$ , mais ils possèdent une stabilité et une durée de vie beaucoup moins élevée que ceux-ci. Ce type de supercapacités ne sera pas étudié ici mais le lecteur peut se référer aux références 10 et 11 pour plus de détails.

#### 1.2.4. Les pseudocapacités de $\text{RuO}_2$

L'oxyde de ruthénium fut considéré comme matériel pour le stockage d'énergie pour la première fois en 1971 par Trasatti et Buzzanca<sup>12</sup>. Ce matériau présente la plus haute capacitance spécifique, pouvant atteindre sous forme de poudre formée à 150°C jusqu'à 750 F/g<sup>13</sup>. Les films de  $\text{RuO}_2$  peuvent être formés de deux façons : électrochimiquement ou par décomposition thermique de  $\text{RuCl}_3$  à haute température.

Le principe de stockage d'énergie grâce au  $\text{RuO}_2$  préparé par chauffage entre 300 et 500°C exige la présence de protons comme le montre l'équation suivante<sup>14</sup> :



où  $\delta$  est compris entre 0 et 2. Le mécanisme de charge du  $\text{RuO}_2$  implique en fait une succession d'équations d'oxydoréduction réversibles sur une gamme de potentiel de 1,4 V.

Le principal avantage des électrodes de  $\text{RuO}_2$  est de donner une capacitance quasiment constante sur une gamme de potentiel de l'ordre de 1,4V. On peut alors observer sur le voltammogramme d'oxyde de ruthénium de forme cristalline (voir figure 1.4) trois pics correspondant aux trois états d'oxydation du ruthénium lors du balayage de potentiel. Il a été avancé par Conway<sup>3</sup> que ces états d'oxydation correspondaient successivement aux  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ , et probablement également au  $\text{Ru}^{\text{VI}}$ .

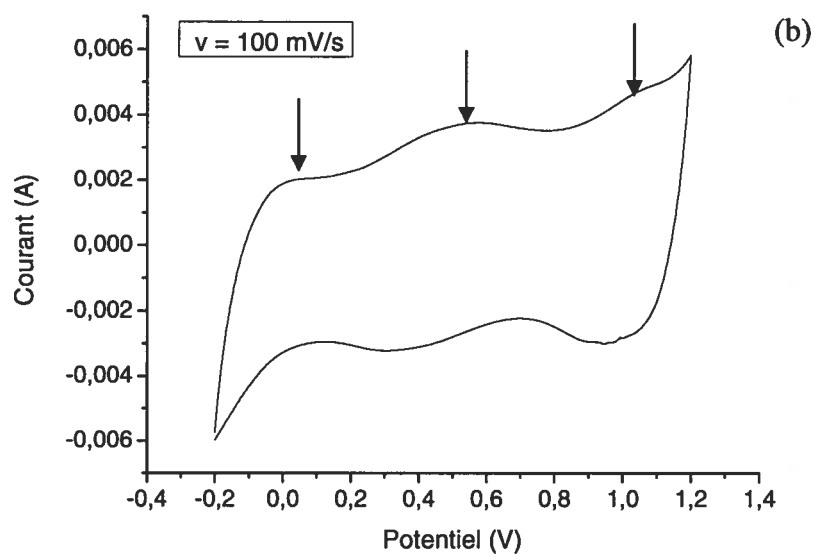
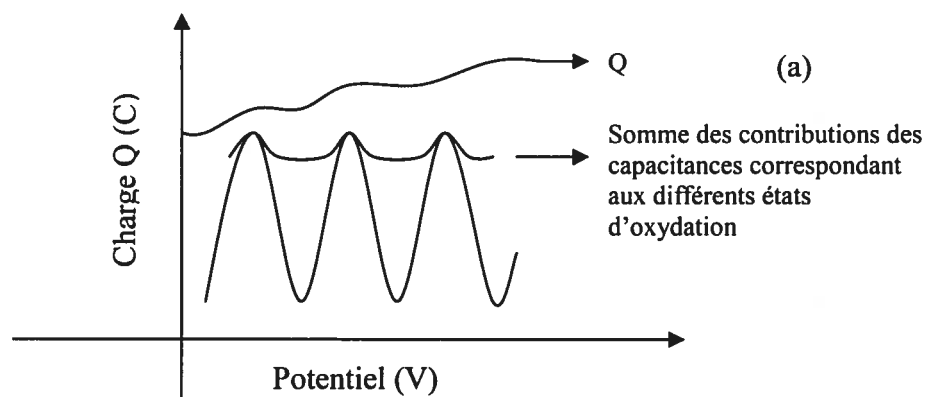


Figure 1.4. Présence des états d'oxydation dans le voltammogramme cyclique du  $\text{RuO}_2$   
 (a) VC schématique (b) VC obtenu pour une électrode de  $\text{RuO}_2$  préparée par  
 décomposition thermique dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $25^\circ\text{C}$

En comparaison avec la figure 1.2 représentant le VC d'une capacité de carbone, les courants obtenus pour le  $\text{RuO}_2$  sont beaucoup plus importants que ceux pour le

carbone. De plus les pics correspondant aux processus faradiques dans le RuO<sub>2</sub> sont absents du VC du carbone.

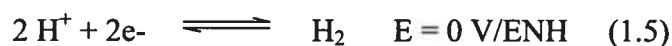
La capacité de double couche est également à tenir en compte dans la charge accumulée par le RuO<sub>2</sub> et constituerait 10 % de la charge accumulée par le matériau<sup>2</sup> dans le cas d'une forme hydratée, forme possédant une haute aire de surface.

Le fonctionnement des capacités de RuO<sub>2</sub> exige la présence de protons et n'est possible jusqu'à présent que dans un milieu aqueux acide, l'acide sulfurique étant l'électrolyte le plus couramment utilisé. L'objet de ce mémoire consiste à étendre l'étude de ces capacités dans des liquides ioniques dont les propriétés sont détaillées au paragraphe 1.3.

#### 1.2.5. Choix de l'électrolyte

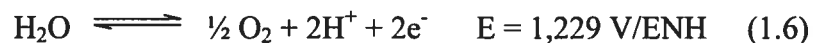
Comme l'indique l'équation 1.1, la densité d'énergie est directement dépendante de la fenêtre de potentiel. Ainsi, l'élargissement de la fenêtre de potentiel est un des enjeux dans l'amélioration des propriétés des capacités électrochimiques. Celles-ci peuvent être utilisées aussi bien dans des électrolytes aqueux que dans des électrolytes organiques. Les électrolytes aqueux présentent une limitation de la fenêtre de potentiel due à la décomposition électrochimique de l'eau.

Ainsi aux potentiels cathodiques a lieu la réduction des protons :





Et aux potentiels anodiques un dégagement d'oxygène :



Les électrolytes organiques possèdent une fenêtre de potentiel pouvant atteindre 2 à 3V.

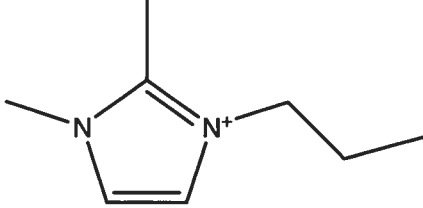
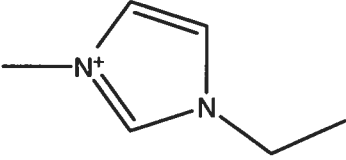
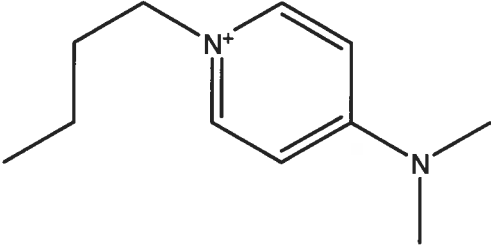
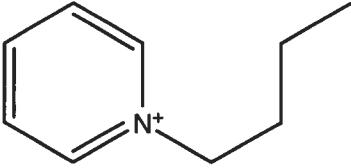
La température d'utilisation est également un facteur déterminant étant donné que les électrolytes aqueux ne peuvent être utilisés à des températures supérieures à 100°C et que les électrolytes organiques peuvent s'enflammer à haute température.

Les liquides ioniques présentent des avantages majeurs en tant qu'électrolyte permettant de contourner les limitations citées ci-dessus.

### 1.3. Les liquides ioniques

Les principaux cations et anions mentionnés dans ce paragraphe sont répertoriés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. Principaux cations et anions composant les liquides ioniques

Nom	Structure
DMPI: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium	
EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium	
DMABP: p-dimethylamino-N-butylpyridinium	
BP: N-butylpyridinium	
TFSI: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$

### 1.3.1. Définition

Les liquides ioniques ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années notamment dans le domaine de l'électrochimie. Ce sont des liquides à température ambiante composés exclusivement d'ions. On peut les trouver dans la littérature sous différentes appellations : liquide ionique à température ambiante (RTIL : Room Temperature Ionic Liquid), sel fondu à basse température ou encore sel fondu à température ambiante.

Leurs propriétés<sup>15</sup>, entre autres en tant qu'électrolyte, en font des candidats adéquats pour parer certains désavantages des électrolytes classiques :

- ◆ Un point de fusion bas permettant l'utilisation des liquides ioniques sur une large gamme de température.
- ◆ Un caractère non-volatile leur conférant une stabilité thermique.
- ◆ Une composition faite exclusivement d'ions menant à une haute densité ionique ainsi qu'une bonne conductivité.
- ◆ Une stabilité chimique et électrochimique importante.

### 1.3.2. Différentes sortes de liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) peuvent être classés en deux divisions, les liquides ioniques aprotiques et les liquides ioniques protiques, selon qu'ils présentent des protons mobiles ou non.

#### 1.3.2.1. Les liquides ioniques aprotiques

La plupart des LI étudiés jusqu'à ce jour sont des LI aprotiques. Dans les années 1970, ce sont les sels à base de chloroaluminate ( $\text{AlCl}_3$ ) qui ont connu le plus d'intérêt auprès des chercheurs. Ils ont été combinés avec de nombreux cations organiques tels que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI), le N-butylpyridinium (BP), ou triazolium<sup>15</sup>. Cependant, ces sels présentent un problème de stabilité étant donné leur sensibilité à l'humidité.

Récemment, ce sont des sels à base d'anions fluorés qui ont connu un développement grandissant étant donné leur meilleure stabilité à l'air comparé aux sels à base d'anions chloroaluminate. Le tableau 1.2 donne des exemples des LI couramment trouvés dans la littérature ainsi que certaines de leurs propriétés<sup>15</sup>.

Tableau 1.2. Exemples de liquides ioniques aprotiques couramment utilisés et leurs propriétés<sup>16</sup>

Cation	Anion	Fenêtre de potentiel (V)	Conductivité (mS/cm)	Viscosité (cP)	Réf.
DMPI	AlCl <sub>3</sub>	2,2 à 4,7	n.d.	n.d.	17
EMI	AlCl <sub>3</sub>	2,6 à 4,4	n.d.	n.d.	18
DMABP	AlCl <sub>3</sub>	2,1 à 2,6	n.d.	n.d.	19
BP	AlCl <sub>3</sub>	1,9 à 3,6	n.d.	n.d.	20, 21
DMPI	TFSI	4,2 à 5,2	n.d.	n.d.	22, 23
EMI	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	4,3-4,4	8,6	45	24
EMI	BF <sub>4</sub>	4,4-4,6	14	25,7	25
EMI	TFSI	4,1-4,6	8,8	34	24
BMI	PF <sub>6</sub>	3,7	1,4	312	26

On peut observer que de manière générale la conductivité des liquides ioniques aprotiques se situe entre 1 et 15 mS/cm, valeur relativement faible comparativement à un électrolyte aqueux composé d'acide sulfurique (30 wt.%) dans l'eau dont la conductivité est de l'ordre de 730 mS/cm. Ceci est directement relié à l'importante viscosité des liquides ioniques. Le transport des ions (H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) est en effet très rapide dans l'eau et relié au mécanisme de Grotthuss qui sera discuté plus loin. Les valeurs de conductivité trouvées pour les liquides ioniques aprotiques sont cependant comparables à celles généralement observées pour les électrolytes organiques.

La fenêtre de potentiel pouvant être atteinte par les liquides ioniques va dépendre directement des espèces en solution ainsi que de l'électrode de travail utilisée.

Tableau 1.3. Limitations de la fenêtre de potentiel de liquides ioniques aprotiques couramment utilisés<sup>16</sup>

Liquides ioniques	Potentiel limitant cathodique	Potentiel limitant anodique	$\Delta E$ (V)	Electrode de travail	Réf.
EMIBF <sub>4</sub>	-2,1 vs Ag/AgCl(fil)	2,2 vs Ag/AgCl(fil)	2,3	Pt	27
EMICF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-1,8 vs I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,3 vs I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,1	Pt	24
EMITFSI	-1,8 vs I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,5 vs I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,3	Pt	24
BMIPF <sub>6</sub>	-1,1 vs fil Ag	2,1 vs fil Ag	3,2	Pt	28
BPBF <sub>4</sub>	-1 vs Ag/AgCl(fil)*	2,4 vs Ag/AgCl(fil)*	3,4	Pt	27

\* Fil d'argent plongé dans une solution AgCl

Suivant les cations constituant le LI, le potentiel de réduction n'est pas le même (voir tableau 1.3). Le cation EMI est par exemple oxydé à un potentiel d'environ -2V vs Al/Al<sup>3+</sup>, le cation DMPI à un potentiel de -2,5V vs Al/Al<sup>3+</sup> et le cation BP à un potentiel de -1,2V vs Al/Al<sup>3+</sup>. De manière générale, la réduction du cation est observée aux potentiels cathodiques tandis que l'oxydation de l'anion est observée aux potentiels anodiques. Ainsi le choix d'un LI va dépendre en grande partie du matériau d'électrode utilisé et de sa stabilité électrochimique sur une certaine gamme de potentiel. De plus la présence d'impuretés est un facteur primordial à prendre en considération lors de la détermination de la fenêtre de potentiel d'un liquide ionique.

### 1.3.2.2. Les liquides ioniques protiques : acide/base de Brønsted

Les LI protiques ont suscité peu d'intérêt par le passé bien que ceux-ci étaient déjà connus au début du siècle sous la forme  $\text{EtHNNO}_3$ <sup>29</sup>. L'émergence de sels fondus appelés acide/base de Brønsted et leur application notamment en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible ont augmenté l'intérêt porté aux LI protiques. Ceux-ci sont obtenus en couplant une large variété d'amine tertiaire à divers acides par un processus très simple. Le cation est formé par le transfert d'un proton de l'acide de Brønsted à la base de Brønsted comme le montre la figure 1.5.



*Figure 1.5. Transfert de proton d'un acide à une base de Brønsted*

Ce processus est réversible et la reformation d'une molécule d'acide dépend de l'énergie libre de transfert de proton. Lorsque cette énergie libre de transfert est faible, des molécules d'acide peuvent facilement se reformer et le LI possède une faible conductivité ainsi qu'une haute pression de vapeur. En revanche, lorsque l'écart d'énergie pour le transfert de proton est importante le LI obtenu est un sel fondu et ce pour des températures allant jusqu'à 300°C<sup>30</sup>. Ceci est observé avec des LI protiques formés à partir de « superacides » tels que HTFSI, l'acide triflique et  $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  où l'augmentation de température ne permet pas la reformation avant la dégradation de la base.

Les propriétés des LI protiques sont relativement similaires à celles des LI aprotiques.

Tableau 1.4. Caractéristiques de certains liquides ioniques protiques<sup>30</sup>

Base de Brönsted*	Acide de Brönsted*	Viscosité (cP) à 25°C	Conductivité (mS/cm) à 25°C	T <sub>b</sub> (°C)
$\alpha$ -picoline	Acide trifluoroacétique	25,1	3	175
	Acide Formique	2,4	10	125
	Acide triflique	100	0,1	450**

\* Mélange en proportion (1:1)

\*\* Valeur estimée car la décomposition thermique survient avant l'ébullition

Les propriétés présentées dans le tableau 1.4 montrent que les mélanges étudiés possèdent des avantages différents. Ainsi le mélange  $\alpha$ -picoline/acide formique a une bonne conductivité ainsi qu'une faible viscosité à 25°C, cependant sa température d'ébullition est limitée à 125°C. Le mélange  $\alpha$ -picoline/acide trifluoroacétique quant à lui possède une conductivité et une viscosité proche de celles des liquides ioniques aprotiques à base de sel d'éthylméthylimidazole. De plus sa gamme d'utilisation en température peut être plus avantageuse étant donné sa température d'ébullition de 175 °C. Ceci en fait un bon candidat en tant qu'électrolyte.



### 1.3.3. Applications aux systèmes électrochimiques

Les nombreux avantages des LI tels que leur large fenêtre de potentiel ou bien encore le fait qu'ils soient à la fois solvant et électrolyte, en font des électrolytes de choix pour de multiples applications dans les systèmes électrochimiques. La gamme de combinaisons possibles de cations et anions pour former un liquide ionique permet de modifier la chimie de ces milieux afin de les adapter à divers systèmes électrochimiques.

#### 1.3.3.1. Les batteries au lithium

Jusqu'à présent, l'utilisation d'électrolytes organiques pour les batteries ion-lithium posait des problèmes sécuritaires dus à la décomposition de l'électrolyte et aux réactions à l'interface électrode/électrolyte qui augmentaient la température de la batterie<sup>15</sup>. De plus les électrolytes organiques contiennent des solvants organiques volatiles tels que le propylènedicarbonat, le diméthylcarbonat et le diméthoxyéthane qui peuvent causer une explosion de la batterie lors de l'augmentation de pression à haute température. Ces électrolytes sont inflammables à l'air et nécessitent donc l'herméticité de la batterie. Même si la batterie peut rester fermée à température élevée, le matériau actif de l'électrode positive se décompose à une température d'environ 200°C et fournit de l'oxygène en présence de solvant organique.

L'utilisation de LI dans les batteries au lithium semble être une alternative aux problèmes d'instabilité thermique de ces batteries étant donné les propriétés énoncées au paragraphe 1.3.1. Ils ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années mais il

n'a pas encore été possible de trouver un liquide ionique qui posséderait à la fois une stabilité électrochimique importante ainsi qu'une conductivité équivalente à celle des électrolytes organiques habituellement utilisés. L'une des améliorations de ces liquides semble possible grâce à l'ajout d'additifs dans le liquide ionique<sup>15</sup> qui permettent d'augmenter la conductivité du milieu.

### 1.3.3.2. Les cellules photoélectrochimiques (PEC)

Les cellules photoélectrochimiques permettent la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Son avantage majeur réside dans un faible coût comparativement aux semi-conducteurs conventionnels qui nécessitent une haute qualité de matériel semi-conducteur<sup>15</sup>. Le problème majeur de l'utilisation de cellules PEC est le même que celui rencontré lors du fonctionnement des batteries ion-lithium, c'est-à-dire le danger issu de l'utilisation de solvants volatiles. Les électrolytes organiques ont l'avantage de fournir une mobilité rapide du matériel actif et de maintenir un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte. Les LI permettent de contourner le problème d'inflammabilité des solvants organiques. En revanche leur importante viscosité devient un problème pour l'utilisation dans les cellules PEC car elle limite la mobilité des ions dans l'électrolyte<sup>15</sup>.

### 1.3.3.3. Les piles à combustible

La pile à combustible est basée, tout comme les batteries, sur la production d'électricité à partir d'une réaction électrochimique. Les industriels cherchent à développer un véhicule électrique fonctionnant à partir de membranes conductrices de

protons. Le problème majeur dans l'utilisation de membranes à base de polymère conductrice de protons comme électrolyte pour les PAC réside dans la limitation d'utilisation de la gamme de température car la membrane doit rester hydratée afin de garantir un bon fonctionnement<sup>15</sup>. Les membranes habituellement utilisées à base de ionomère perfluorinate telles que le nafion souffre en effet d'une diminution d'efficacité drastique pour des températures supérieures à 100 °C, le nafion ne résistant pas à l'évaporation de l'eau.

L'utilisation de nouveaux électrolytes à base de LI conducteurs de protons devient alors une solution adéquate afin de contourner le problème d'utilisation de la PAC à haute température grâce à la propriété de non volatilité des LI. De tels LI sont appelés acide-base de Brønsted, comme vu au paragraphe 1.3.2.2. Ces électrolytes possèdent un proton mobile et peuvent donc être utilisés comme électrolyte conducteur de protons pour les PAC sur une large de gamme de température. L'imidazole a reçu beaucoup d'intérêt pour la conception des LI conducteurs de protons car cette molécule montre une haute conductivité protonique due au fait que l'imidazole possède à la fois un groupement donneur et un groupement accepteur de protons, favorisant le transport des protons.

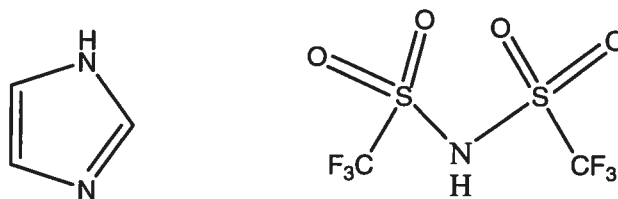


Figure 1.6. Imidazole-HTFSI

Il a notamment été démontré par Noda et coll<sup>31</sup> que le mélange imidazole-HTFSI (figure 1.6) montrait que ce mélange était liquide à température ambiante pour certains ratios et stable sur une large gamme de température. Les mécanismes de transport de protons dans les liquides ioniques protiques seront développés dans le chapitre 3.

#### 1.3.3.4. Les capacités de double couche

Plusieurs caractéristiques sont requises afin d'obtenir un électrolyte adéquat pour le fonctionnement des capacités de double couche. La première consiste à trouver un électrolyte montrant une haute capacitance de double couche  $C$  pour une électrode donnée, la capacitance étant proportionnelle à l'énergie stockée par l'électrode (voir l'équation 1.1). Le deuxième facteur intervenant est la fenêtre de potentiel atteignable avec l'électrolyte car la puissance de la capacité est proportionnelle à la fenêtre de potentiel au carré (voir l'équation 1.2). C'est pourquoi on recherche un électrolyte possédant une importante stabilité électrochimique pour un matériel d'électrode donné. La résistance interne de la capacité va également jouer un rôle sur la perte d'énergie. Il faut donc trouver un électrolyte possédant une haute conductivité. Ces différentes exigences font ainsi des LI des candidats idéaux pour l'application en tant qu'électrolyte aux capacités de double couche. Le tableau 1.5 donne un aperçu de quelques exemples d'utilisation de LI avec des capacités de double couche de carbone.

Tableau 1.5. Applications des LI aux capacités de double couche

Electrode-Electrolyte	$\Delta E$ (V)	Nombre de cycles	C (F.g <sup>-1</sup> )	T (°C)	Réf.
Fibre de carbone/ EMI(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	2	5	25	n.d.	32
		1000	25	n.d.	
		5000	20,8	n.d.	
Carbone noir EMIAICl <sub>4</sub>	4	n.d.	3,8	25	33
		n.d.	6,3	52	
		n.d.	7,5	82	

Ces résultats montrent qu'il faut trouver le LI permettant d'obtenir un bon compromis entre une large fenêtre de potentiel et une haute capacitance.

Les électrolytes les plus couramment utilisés dans l'application aux capacités de double couche étaient jusqu'à présent les sels à base d'éthylméthylimidazole (EMI) qui présentaient une fenêtre de potentiel relativement étroite. Les dernières recherches ont permis d'élargir cette fenêtre en remplaçant le cation EMI par le diéthylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium (DEME<sup>+</sup>)<sup>34</sup>. Une capacité de double couche utilisant du DEMEBF<sub>4</sub> a montré d'excellents résultats de stabilité thermique et peut fonctionner à des températures pouvant atteindre 150°C. La fenêtre de potentiel alors atteinte est d'environ 6V. La réduction du cation DEME<sup>+</sup> a lieu à -3,5V étant donné qu'il n'est pas constitué de cycle aromatique qui limiterait la fenêtre de potentiel vers les potentiels cathodiques (voir tableau 1.3 pour le potentiel de réduction des cations EMI et BMI). Le problème majeur pour les capacités de double couche reste lors de l'utilisation à faible

température où une chute importante de conductivité est observée. De nombreuses recherches sont concentrées sur ce sujet à l'heure actuelle.

#### 1.4. Objectifs de l'étude

Comme nous venons de le voir, les moyens d'améliorer le fonctionnement des capacités électrochimiques peuvent se situer au niveau du matériau d'électrode en lui-même, véhiculeur d'électrons (par exemple par l'augmentation de l'aire de surface active notamment par des synthèses de nanostructuration du matériau) ou alors au niveau de l'électrolyte, véhiculeur d'ions.

En ce qui concerne une amélioration de l'électrolyte, l'élargissement de la fenêtre de potentiel est un des facteurs principalement concernés. Les supercapacités de RuO<sub>2</sub> particulièrement, nécessitant la présence de protons afin de fonctionner, ne pouvaient être utilisées jusqu'à présent seulement dans l'acide sulfurique générant ainsi une limitation de la fenêtre de potentiel à 1,4 V et une utilisation à des températures inférieures à 100°C. Leur haute capacité spécifique en fait un matériau de choix pour l'application aux pseudocapacités malgré leur coût relativement élevé.

Le but de cette étude était de démontrer que la pseudocapacitance se produisait à la surface d'une électrode de RuO<sub>2</sub> dans un sel fondu à température ambiante conducteur de protons.

Les LI, comme mentionné plus haut, possèdent d'une part une fenêtre de potentiel nettement plus élevée que celle des milieux aqueux et d'autre part peuvent être utilisés sur des gammes de température plus étendues. De plus, la forte concentration en protons du liquide ionique protique permettrait d'assurer un bon processus d'oxydo-réduction du matériel d'électrode, basé sur un mécanisme couplé de transfert protons-électrons.

Le comportement électrochimique d'électrodes de  $\text{RuO}_2$  préparées par décomposition thermique a été étudié dans un liquide ionique protique, le PTFA (picoline-acide trifluoroacétique) et comparé par diverses méthodes au comportement d'une part dans l'acide sulfurique et d'autre part dans un liquide ionique aprotique,  $\text{EMIBF}_4$ .

Les méthodes de caractérisation utilisées pour définir et comparer le comportement des électrodes de  $\text{RuO}_2$  dans ces différents électrolytes sont :

- ◆ La voltammétrie cyclique qui a permis de caractériser le comportement électrochimique des électrodes de  $\text{RuO}_2$  préparées à haute température dans les différents électrolytes étudiés.
- ◆ La charge voltammétrique grâce à laquelle nous avons pu caractériser le mécanisme de charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans le liquide ionique échangeur de protons.

- ◆ L'étude de la composition de surface des électrodes de RuO<sub>2</sub> par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) fraîchement préparées et après un traitement à potentiel extrême. Ces analyses ont permis de caractériser les phénomènes limitant la fenêtre de potentiel du système électrode-électrolyte à la fois en milieu aqueux et dans le PTFA.

Le travail accompli lors de cette maîtrise a permis de démontrer que la pseudocapacitance était possible pour une électrode de RuO<sub>2</sub> dans un liquide ionique échangeur de protons.



## CHAPITRE 2

### MATERIEL ET METHODES

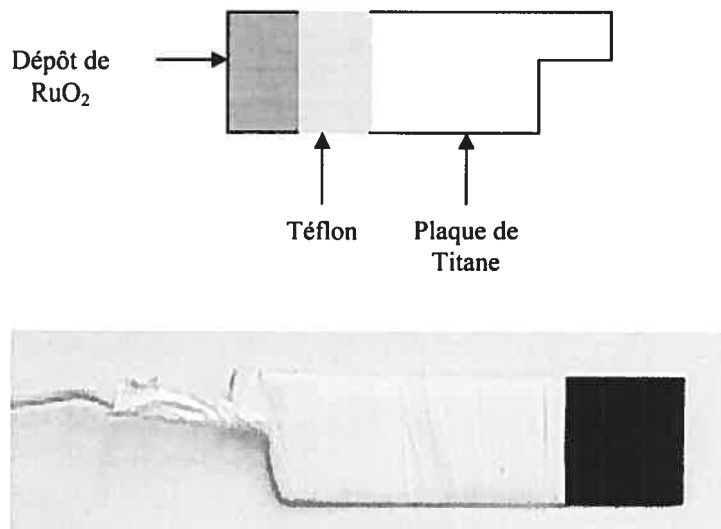
Ce chapitre résume les méthodes de fabrication des électrodes de  $\text{RuO}_2$  et de préparation des différents électrolytes testés sur ces électrodes. Les procédures de caractérisation électrochimique ainsi que de composition de surface du système électrode-électrolyte étudié sont détaillées.

#### 2.1. Électrodes

##### 2.1.1. Préparation des électrodes de $\text{RuO}_2$

Les films de  $\text{RuO}_2$  sont obtenus par décomposition thermique du  $\text{RuCl}_3$  (Aldrich) à l'air à une température de  $400^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Une solution aqueuse de  $\text{RuCl}_3$  0,1M est préalablement préparée et appliquée en une couche mince à l'aide d'un pinceau sur une plaque de titane (99,7 %, Aldrich), découpée comme présenté à la figure 2.1. La fine couche de matériau déposée est séchée au « heatgun » avant la mise au four afin d'évaporer l'eau résiduelle et ainsi permettre le dépôt d'une couche plus uniforme.

L'opération est répétée huit fois jusqu'à obtention d'une masse de matériel électroactif de l'ordre de 3 mg.



*Figure 2.1. Electrode de  $\text{RuO}_2$*

Lors de la caractérisation électrochimique, les électrodes sont recouvertes d'un film de PTFE (Aldrich) afin de ne plonger en solution que la partie recouverte de matériau électroactif (voir figure 2.1).

### 2.1.2. Électrodes de platine et de carbone vitreux

Des électrodes de type inerte sont utilisées comme électrodes de travail afin caractériser le LI protique PTFA et le LI aprotique EMIBF<sub>4</sub> (97 %, Aldrich), une électrode en carbone vitreux (Bioanalytical systems,  $A=0,071 \text{ cm}^2$ ) ainsi qu'une électrode de platine (Bioanalytical Systems,  $A=0,018 \text{ cm}^2$ ). Elles sont préalablement polies à l'aide d'une pâte de diamant de 1  $\mu\text{m}$  (Buehler) et la finition est assurée

par polissage avec une pâte d'alumine de 0,05  $\mu\text{m}$  (Buehler). Les électrodes sont ensuite rincées au bain à ultrasons (Branson 1510) pendant 15 minutes pour enlever toute trace d'alumine.

### 2.1.3. Électrodes de référence

Lors des tests électrochimiques réalisés dans l'acide sulfurique 0,1M, une électrode de référence de Ag/AgCl (Bioanalytical Systems) dans NaCl 3M est utilisée (0,197 V par rapport à ENH à 25°C, 0,192 V par rapport à ENH à 35°C, 0,181 V par rapport à ENH à 40°C, 0,171 V par rapport à ENH à 50°C). L'électrode est conservée entre chaque expérience dans une solution de chlorure de sodium saturée afin de maintenir son potentiel électrochimique.

Lors des tests réalisés en présence de sels fondus, un fil d'argent (99,99 %, Aldrich) est utilisé en tant que référence (électrode nommée par la suite AgQRE). Ces électrodes de référence ont été fabriquées par l'atelier du département. Des fils d'argent sont scellés dans du verre laissant dépasser environ 4 cm de fil d'argent. Le contact électrique entre le fil d'argent et une tige de cuivre relié ensuite au potentiostat est assuré par une soudure à l'étain.

Contrairement aux électrodes de type Ag/AgCl qui ont un potentiel connu, le potentiel d'un fil d'argent dépendra de la composition du milieu. Le potentiel du fil d'argent doit donc être mesuré afin de comparer les phénomènes rédox observés dans le liquide ionique et dans l'acide sulfurique où l'électrode d'Ag/AgCl est utilisée comme

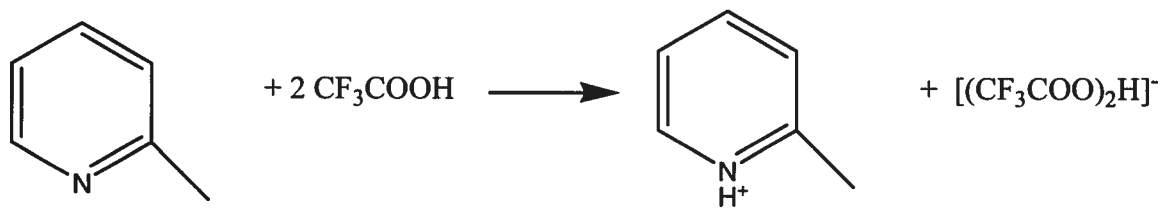
référence. Ce potentiel est déduit de la position des pics correspondant à la réduction d'oxydes à la surface de l'électrode de platine ( $E^\circ = 0,77$  /ENH) dans le LI (voir figure 3.4 au chapitre 3). Le potentiel trouvé est alors de + 0,33V vs Ag/AgCl. Les fils d'argent sont nettoyés à l'acide nitrique concentré (69%, Aldrich) et rincés abondamment à l'eau milliQ afin de conserver approximativement le même potentiel de référence entre chaque mesure.

#### 2.1.4. Contre-électrode

La contre-électrode utilisée pour toutes les expériences de voltammétrie cyclique est un fil de platine (99,9 %, Aldrich, diamètre = 0,25 mm) d'une surface d'environ 8 cm<sup>2</sup>.

#### 2.2. Préparation du liquide ionique PTFA

Le liquide ionique échangeur de protons est formé par addition lente d'acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COOH obtenu chez Alfa Aesar) au 2-méthylpyridine (encore connu sous le nom de  $\alpha$ -picoline, obtenu chez Alfa Aesar) sous agitation. Le mélange est laissé reposé pendant une heure puis chauffé sous vide à une température d'environ 70°C pendant 48h afin de retirer l'eau résiduelle provenant de l'acide trifluoroacétique dans le mélange.



*Figure 2.2. Formation du PTFA (2-méthylpyridine/acide trifluoroacétique) en proportion 1:2*

Des ratios équivalents de PTFA de 1:1 et 1:2 (acide : base) sont préparés (voir tableau 2.1) et utilisés comme électrolyte.

*Tableau 2.1. Quantités d'acide/base utilisées lors de la préparation*

	Densité	Volume Ratio 1 : 1	Volume Ratio 1 : 2
Acide trifluoroacétique 99%	0,943	19,5 mL	32 mL
2-méthylpyridine 98%	1,493	25,2 mL	21 mL

Entre chaque utilisation, le PTFA est conservé sous vide afin de limiter la présence d'eau dans le liquide.

## 2.3. Instrumentation

### 2.3.1. Montage de la cellule électrochimique hors boîte à gant

La cellule utilisée est une cellule thermostatée à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence adaptée au milieu dans lequel est effectuée la mesure (voir paragraphe 2.1.3) et une contre-électrode. Un bain thermostaté (Isotemp 3016H, Fisher Scientific) permet de contrôler la température en tout temps. Ce montage est utilisé pour les mesures de charge voltammétrique à différentes températures (Chapitre 4). Le potentiostat utilisé hors boîte à gant est un PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

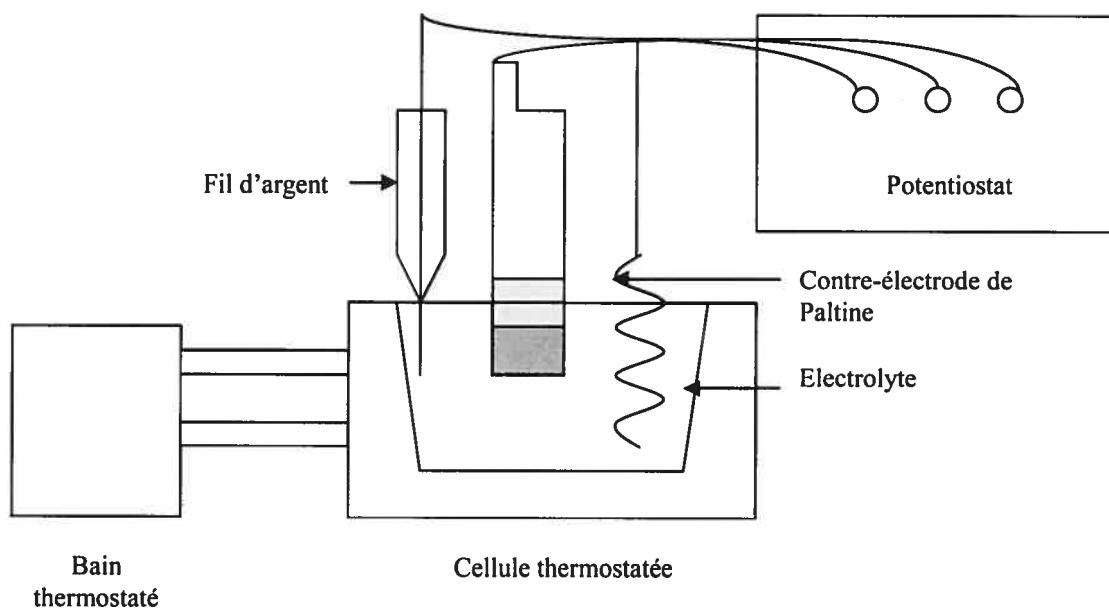


Figure 2.3. Montage de la cellule électrochimique

### 2.3.2. Montage de la cellule électrochimique en boîte à gants

Les liquides ioniques peuvent être très sensibles à l'humidité. Leur manipulation doit donc se faire sous atmosphère inerte. Dans le cas du PTFA, la présence d'eau peut affecter l'électrochimie du milieu mais ne cause aucune dégradation du PTFA. Un montage de cellule électrochimique, équivalent à celui présenté à la figure 2.3, est utilisé sous boîte à gants pour la caractérisation électrochimique des liquides ioniques EMIBF<sub>4</sub> et PTFA. Un potentiostat (PGSTAT 30, Autolab) placé à l'extérieur de la boîte à gants et relié par des connections électriques à la cellule située dans la boîte à gants permet d'acquérir les voltammogrammes.

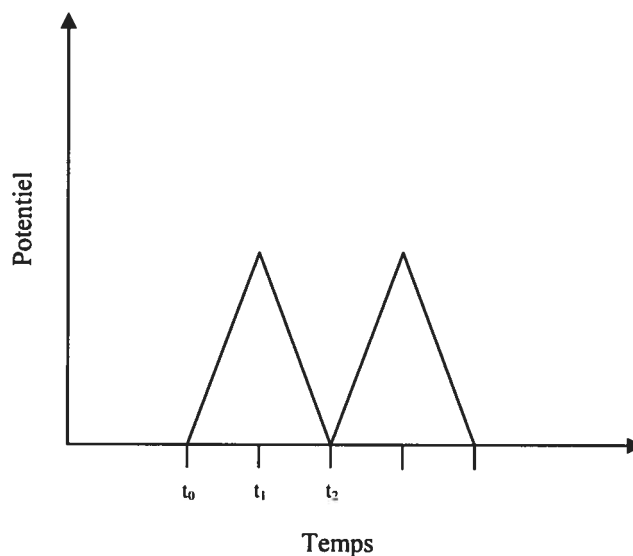
### 2.3.3. La voltammétrie cyclique

#### 2.3.3.1. Principe

La première technique à être utilisée afin de caractériser notre système électrode-électrolyte est la voltammétrie cyclique qui constitue une des méthodes les plus répandues et les plus utilisées en électrochimie. Elle permet de caractériser les phénomènes (faradiques ou non-faradiques) ayant lieu à l'interface électrode-électrolyte lorsqu'un voltage est imposé au système.

Une tension est appliquée à l'électrode de travail immergée dans une solution et on mesure la réponse en courant de l'électrode. La tension appliquée varie linéairement par rapport à l'électrode de référence sur une gamme de potentiel préalablement choisie

en fonction des phénomènes que l'on souhaite étudier. Une fois le potentiel de commutation atteint, la direction du balayage s'inverse jusqu'à atteindre à nouveau le potentiel de départ et ainsi de suite pendant le nombre de cycles souhaité.



*Figure 2.4. Application du potentiel en voltammétrie cyclique.*

Comme vu précédemment en introduction, les pseudocapacités de  $\text{RuO}_2$  montrent un comportement totalement réversible caractérisé par un voltammogramme de forme quasi rectangulaire. Les expériences de voltammétrie cyclique nous permettent ainsi de vérifier ce comportement caractéristique.

### 2.3.3.2. Conditions expérimentales

Avant chaque expérience, on laisse barboter la solution pendant 15 minutes sous azote afin d'éviter toute trace d'oxygène en solution qui pourrait influencer les mesures.



Pour la caractérisation des LI protique et aprotique (respectivement PTFA et EMIBF<sub>4</sub>), des voltammogrammes des électrodes de RuO<sub>2</sub> sont enregistrés à 25°C à des vitesses de balayage de 10, 20 et 50 mV/s.

Pour le calcul de charge voltammétrique, les voltammogrammes des électrodes de RuO<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M, dans le PTFA (1:1), ainsi que dans le PTFA (1:2), sont enregistrés à 4 températures différentes : 25, 35, 50 et 90 °C pour des vitesses de balayage de 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 50, 100, 150, 250 mV/s. Le calcul de la charge est fait pour les différentes vitesses de balayage et différentes températures sur la même échelle de potentiel, soit de 0,1V à 1,1V vs Ag/AgCl (le changement de potentiel de l'électrode de référence suivant la température est pris en compte dans les calculs). On intègre le courant correspondant à cette échelle de potentiel grâce à l'équation suivante :

$$Q = \frac{\int_{0,1V}^{1,1V} i dV}{v} \quad (2.1)$$

où Q est la charge totale de l'électrode en C,

I est le courant en A,

dV est la différence de potentiel sur laquelle l'intégration est faite en V,

v est la vitesse de balayage en V/s.

Lors des calculs de charge, l'intégration du courant est toujours faite entre 0,1 et 1,1 V vs Ag/AgCl.

## 2.3.4. Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS)

### 2.3.4.1. Principe

La spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS) est une méthode mise au point par le physicien suédois K. Siegbahn au début des années 1980. Cette méthode est d'une grande puissance puisqu'elle permet d'analyser la surface d'un échantillon en fournissant à la fois des informations sur la composition élémentaire ainsi que l'état d'oxydation des éléments chimiques constituant l'échantillon analysé.

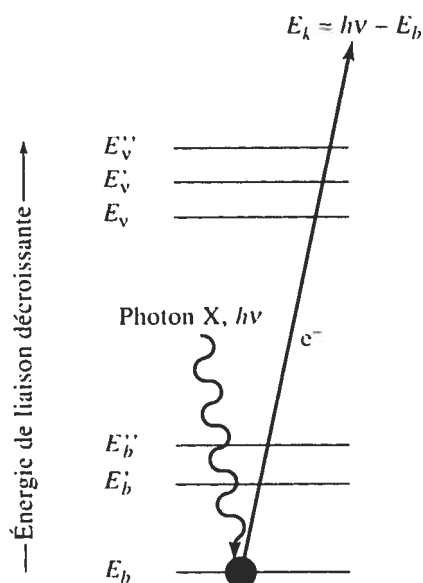


Figure 2.5. Principe de base de la spectroscopie de photoélectron X (reproduit de la référence 35).

Une source de rayons X permet d'émettre un photon monochromatique X d'énergie  $h\nu$  qui va bombarder la surface de l'échantillon et permettre alors d'éjecter un

électron (voir figure 2.5). Un spectromètre d'électrons mesure alors l'énergie cinétique  $E_c$  de l'électron émis. L'énergie de liaison de l'électron  $E_l$  peut alors être déduite par l'équation suivante :

$$E_l = h\nu - E_c - w \quad (2.2)$$

où  $w$  représente le *travail d'extraction* du spectromètre et permet de corriger les effets de l'environnement électrostatique dans lequel l'électron est émis.

L'énergie de liaison d'un électron est spécifique d'un élément chimique et de l'orbitale d'où il a été émis. Un spectre XPS reporte le nombre d'électrons émis (parfois appelé taux de comptage) en fonction de l'énergie de liaison de ces électrons. Il est alors facile de trouver la composition élémentaire de l'échantillon analysé. De plus, l'énergie de liaison va également dépendre de l'environnement chimique d'un élément, en d'autres termes de son état d'oxydation. Les analyses XPS peuvent ainsi permettre de déterminer l'état d'oxydation d'un élément dans un matériau.

La méthode XPS permet les analyses de surface<sup>36</sup>. Les électrons émis lors du processus de photoémission illustré à la figure 2.6 ont une forte probabilité de rentrer en collision avec d'autres électrons lors de leur circulation dans le matériel aboutissant ainsi à une perte d'énergie. Bien que les photons d'excitation pénètrent profondément dans le matériau, les photoélectrons ne peuvent s'échapper qu'à des distances très faibles de la surface (appelées « libre parcours moyen » des électrons), de l'ordre de 20 Å. Notre but étant d'étudier les changements d'état d'oxydation en surface après traitement électrochimique, l'XPS s'avère être une technique de choix.

### 2.3.4.2. Conditions expérimentales

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre ESCALAB MKII muni d'une source monochromatique (Mg,  $K\alpha = 1253,6$  eV et Al,  $K\alpha = 1486,6$  eV). Ces éléments, qui possèdent des raies  $K\alpha$  nettement plus étroites que celles d'éléments plus lourds, sont choisis pour obtenir une meilleure résolution. L'analyseur est un spectromètre d'électrons SCU et le détecteur un channeltron (multiplicateur d'électrons). Le logiciel d'acquisition utilisé est le programme ECLIPSE. Dans un premier temps, les spectres à faible résolution sont enregistrés (survol) à des intervalles de 1.0 eV afin d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon. Les spectres haute résolution pour les régions particulières, C1s/Ru3d, Ru3p, O1s, sont ensuite enregistrés à des intervalles de 0,05 eV. Les mesures sont effectuées à un voltage compris entre 14 et 15 kV et un courant de 20mA.

Le XPS est une technique qui opère à ultra haut vide afin de minimiser les collisions entre les photoélectrons éjectés du matériau et les molécules de l'air. Les mesures effectuées dans notre cas sont des mesures ex-situ, c'est-à-dire que les électrodes sont transférées dans la chambre d'analyse à ultra haut vide après traitement électrochimiques à atmosphère.

Dans un premier temps, les analyses des électrodes de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparées sont effectuées après que chaque électrode ait été rincée à l'eau milli-Q. Les mêmes électrodes ont ensuite été traitées (application d'un certain potentiel dans un

milieu donné grâce au potentiostat) puis rincées à l'eau milli-Q avant d'être introduites dans l'ESCALAB MKII.

#### 2.3.4.3. Analyse des résultats

Les spectres à basse résolution vont nous permettre de vérifier la composition de la surface des électrodes et ainsi détecter l'éventuelle présence d'impuretés tandis que les spectres enregistrés à haute résolution vont nous permettre d'effectuer l'analyse quantitative d'oxyde par rapport au ruthénium.

L'enveloppe totale des spectres obtenus peut parfois contenir plusieurs contributions. Certains éléments ont en effet des énergies de liaison très proches et les pics correspondant vont alors se superposer (voir figure 5.5 pour le Ru 3d/C 1s). De plus, dans le cas d'un même élément, les pics correspondant à différents états d'oxydation se trouvent à des énergies de liaison proches et il est alors nécessaire de procéder à la déconvolution de l'enveloppe totale du spectre (voir figure 5.7 pour le spectre O 1s).

Les déconvolutions des spectres haute résolution sont effectuées grâce au logiciel ORIGIN 7.5. Dans un premier temps, la ligne de base est soustraite grâce à la méthode de Shirley<sup>37</sup>. La méthode de Shirley est une fonction mathématique qui permet de ramener chaque spectre à une ligne de base commune. Les spectres sont ensuite décomposés en plusieurs contributions afin de reconstituer le spectre expérimental. L'oxyde de ruthénium étant un conducteur métallique, des formes de courbe

asymétriques<sup>38</sup> ont été attribuées pour les pics correspondants aux composantes Ru 3d<sub>5/2</sub> et 3d<sub>3/2</sub> ainsi qu'à O 1s. Les autres composantes sont déconvoluées suivant un modèle de type Gaussien-Lorentzien. Par exemple, le spectre O 1s sera décomposé en 3 contributions : la composante à plus basse énergie est attribuée à l'oxygène lié au ruthénium (O<sup>2-</sup>), la seconde au OH<sup>-</sup> et la troisième aux molécules H<sub>2</sub>O adsorbées à la surface de l'électrode. Une analyse détaillée de ces spectres sera faite au chapitre 6.

Une fois les spectres déconvolués, les proportions en surface des espèces O<sup>2-</sup>/Ru peuvent être calculées grâce à l'équation suivante :

$$\frac{C_O}{C_{Ru}} = \frac{A_{O1s} / S_{O1s}}{A_{Ru3p3/2} / S_{Ru3p3/2}} \quad (2.3)$$

où A correspondant à l'aire du pic

S correspondant au facteur de sensibilité

avec S<sub>O 1s</sub> = 2.93

et S<sub>Ru 3p3/2</sub> = 6.78

Cette approximation peut être faite en supposant que la surface analysée est homogène.

## CHAPITRE 3

### CARACTERISATION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE

#### 3.1. Caractérisation de l'électrode de RuO<sub>2</sub> en milieu aqueux

La première étape après la conception par décomposition thermique des électrodes de RuO<sub>2</sub> est la validation de la fiabilité des électrodes par voltammétrie cyclique dans l'acide sulfurique 0,1M, milieu aqueux dans lequel les pseudocapacités de RuO<sub>2</sub> sont généralement utilisées, afin de comparer avec des résultats déjà obtenus auparavant<sup>13, 38</sup>.

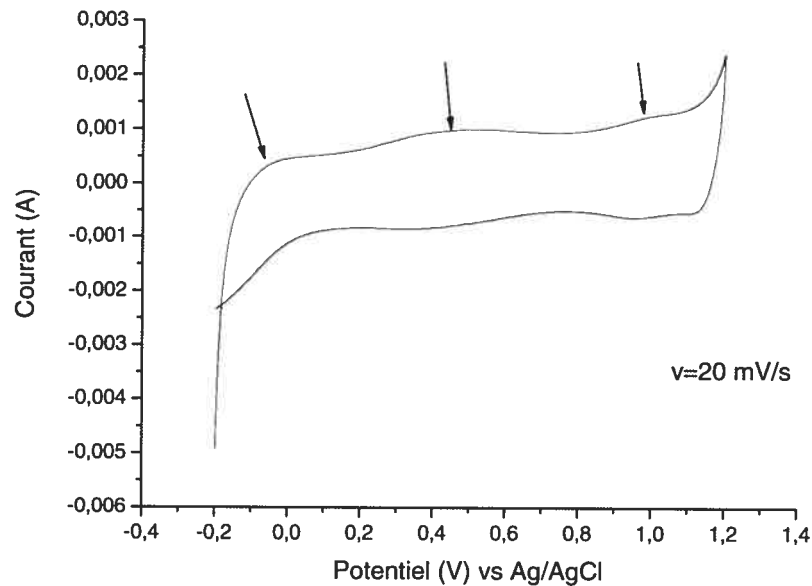


Figure 3.1. Comportement de l'électrode de RuO<sub>2</sub> en milieu acide sulfurique 0,1M

Le voltammogramme cyclique (figure 3.1) montre un comportement rectangulaire caractéristique des pseudocapacités de  $\text{RuO}_2$  en milieu aqueux sur une échelle de potentiel de 1,4 V déjà démontré auparavant par Trasatti et al<sup>39</sup>. La forme quasi-symétrique du voltammogramme indique un comportement réversible de l'oxyde de ruthénium sur cette échelle de potentiel. La fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique est très certainement limitée par la décomposition de l'eau, c'est-à-dire la réaction de dégagement d'oxygène aux potentiels anodiques et la réaction de dégagement d'hydrogène aux potentiels cathodiques (voir équations 1.5 et 1.6). Cette hypothèse sera vérifiée par la suite dans le chapitre 5 par des analyses XPS.

Suivant la température et la méthode de préparation des films de  $\text{RuO}_2$ , le matériau obtenu peut présenter une différence de cristallinité qui va alors influencer le mécanisme de charge de l'électrode, en d'autres termes l'intercalation et la migration des protons à l'intérieur du matériau d'électrode<sup>40</sup>. Ainsi les films de  $\text{RuO}_2$  préparés par décomposition thermique à haute température présenteront une plus grande cristallinité contrairement aux oxydes de ruthénium hydratés. Cette forme de  $\text{RuO}_2$  hydraté mise au point par Zheng et al<sup>41</sup> permet une protonation plus importante du matériau et aboutit à des capacitances de l'ordre de 720 F/g pour des matériaux d'électrode préparés à des températures d'environ 150°C. Ceci est dû principalement au fait que le matériau  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  est plus facilement accessible aux protons que le  $\text{RuO}_2$  anhydre. En effet dans une forme purement cristalline du  $\text{RuO}_2$ , la structure est assez rigide et permet difficilement un réarrangement. Ceci a déjà été prouvé pour l'intercalation des ions Li dans une matrice de carbone. Un plus grand nombre d'ions Li peuvent ainsi s'insérer dans un système désordonné que dans une structure de graphite<sup>42</sup>.



On peut observer sur le voltammogramme des pics, indiqués par les flèches, correspondant aux changements réversibles dans l'état d'oxydation du ruthénium. Le mécanisme de charge impliqué est un processus d'oxydo-réduction appelé « double-injection »<sup>43</sup>. Son principe réside dans une succession d'échanges d'électrons et de protons entre le matériau d'électrode et l'électrolyte (équation 1.1). Les états d'oxydation du ruthénium impliqués dans ce mécanisme sont le  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  et  $\text{Ru}^{4+}$ . A 0V le ruthénium se retrouve sous la forme  $\text{Ru}^{2+}(\text{OH})_2$  tandis qu'à 1,4V il se trouve sous la forme  $\text{Ru}^{4+}\text{O}_2$ .

Dans notre cas, les électrodes de  $\text{RuO}_2$  ont été préparées à haute température (400°C) à partir du précurseur  $\text{RuCl}_3$  et présentent une combinaison de structure cristalline et amorphe<sup>43</sup>. C'est pourquoi les pics correspondant aux changements d'état d'oxydation du ruthénium (figure 1.3) sont observables contrairement aux analyses de  $\text{RuO}_2$  amorphe où la capacitance résultera d'une « moyenne » de capacitance. Dans le cas d'un cristal unique, des pics maxima sont observés. La position de ses pics ainsi que la forme du VC change légèrement suivant la face du cristal exposé.

### 3.2. Caractérisation du liquide ionique échangeur de protons PTFA

#### 3.2.1. Etude de comportement électrochimique avec des électrodes de platine et carbone vitreux

Le comportement électrochimique du liquide ionique échangeur de protons PTFA est étudié par voltammétrie cyclique grâce à des électrodes de carbone vitreux et

platine. Ces expériences sont menées en atmosphère inerte afin d'éviter au maximum la contamination du liquide ionique par l'eau. A cette fin, le liquide ionique est synthétisé dans un contenant sous vide et transporté de cette façon jusqu'à la boîte à gants.

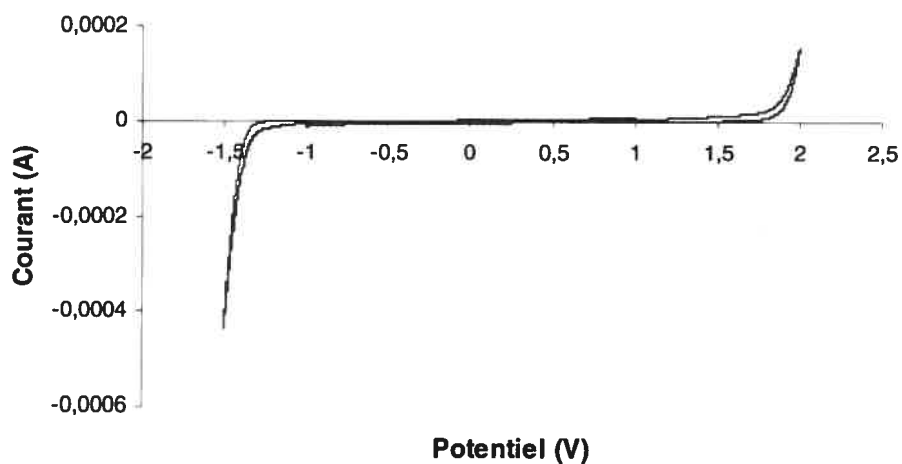


Figure 3.2. Comportement électrochimique d'une électrode de carbone vitreux dans le PTFA

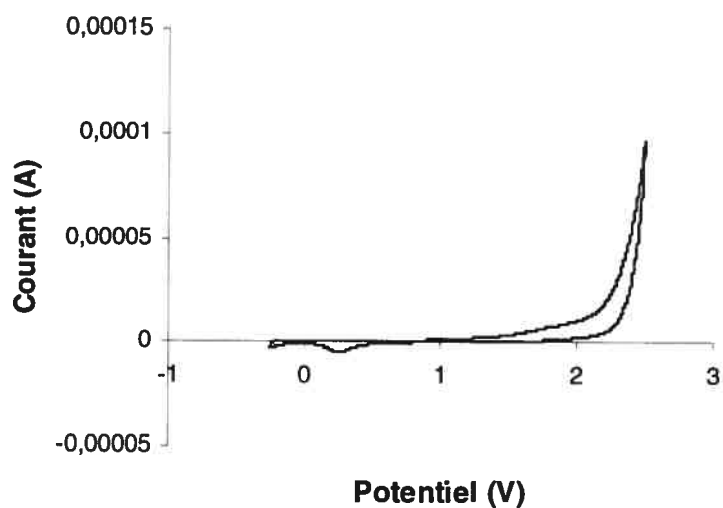


Figure 3.3. Comportement électrochimique de l'électrode de platine dans le PTFA

Le balayage du courant s'effectue à partir d'une région où seul le courant de double couche est observable (c'est-à-dire à environ 0V) jusqu'à la rencontre de la limite de la fenêtre de potentiel.

Comme prévu, les fenêtres de potentiel pouvant être atteintes dans le liquide ionique sont nettement supérieures à celles atteintes dans un milieu aqueux, limitées par la décomposition de l'eau ainsi que par celles atteintes dans un solvant organique, limitées par la réduction et l'oxydation du solvant lui-même. Avec l'électrode de platine, la différence de potentiel s'élève à environ 3V tandis qu'avec l'électrode de carbone vitreux elle est de 3,5V. Cette observation peut amener à supposer que l'augmentation de la fenêtre de potentiel mènera à une augmentation de l'énergie stockée par l'électrode de RuO<sub>2</sub> (équation 1.1).

Cependant la fenêtre de potentiel atteinte dans le liquide ionique protique est plus faible que celle pouvant être atteinte par certains liquides ioniques aprotiques, souvent supérieure à 4V (voir tableau 1.2). Ceci est dû entre autre au fait que la fenêtre de potentiel dans le liquide ionique protique est limitée vers les potentiels cathodiques par la réduction des protons. En effet, lors du balayage vers les potentiels négatifs, des bulles caractéristiques d'un dégagement d'hydrogène sont observées à l'électrode de travail.

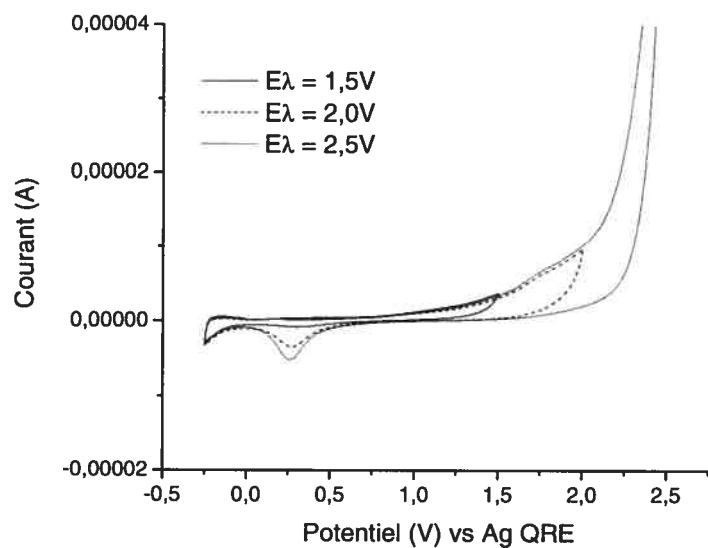
Aux potentiels anodiques, on peut supposer que l'oxydation de l'acide trifluoroacétique ou bien encore du 2-méthylpyridine, acide et base de Brønsted contenus dans le PTFA, limite la fenêtre de potentiel. Des études par DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry), une technique permettant de suivre

les produits formés à la surface d'une électrode de travail en temps réel, pourront être menées afin de déterminer lequel de ces deux produits subit l'oxydation aux potentiels anodiques.

La réaction de dégagement d'hydrogène suggère que les protons sont disponibles pour réagir électrochimiquement. La disponibilité des protons dans le PTFA est mise en évidence par des CV enregistrés pour une électrode de platine dans le PTFA, présentés à la figure 3.4.

Le potentiel limite de changement de direction de balayage ( $E_{\lambda}$ ) est augmenté de 1,5 à 2,5V. Le comportement de l'électrode de platine dans le PTFA est similaire à celui de la même électrode en milieu aqueux avec les zones d'adsorption/désorption de l'hydrogène et de formation/réduction des oxydes de surface de l'électrode de platine. Lorsque le cyclage est augmenté à des potentiels élevés, la formation des oxydes de surface est plus importante et le courant correspondant à leur réduction augmente. La région d'adsorption/désorption de l'hydrogène située entre -0,25 et 0V vs AgQRE présente cependant une structure moins fine qu'en milieu aqueux dû au fait que le PTFA contient des espèces organiques qui sont adsorbées à la surface de l'électrode.

L'ensemble de ces observations montrent bien que l'électrode de platine dans le PTFA a un comportement similaire à une électrode de platine en milieu protoné. On peut donc affirmer que les protons présents dans le PTFA sont disponibles pour réagir électrochimiquement.



*Figure 3.4. Comportement d'une électrode de platine dans le PTFA pour différents balayages de potentiel.*

### 3.2.2. Présence d'eau dans le liquide ionique PTFA

Lors d'expériences faites hors boîte à gants, avec un liquide ionique conservé plusieurs jours à atmosphère, la présence d'eau est indiscutable.

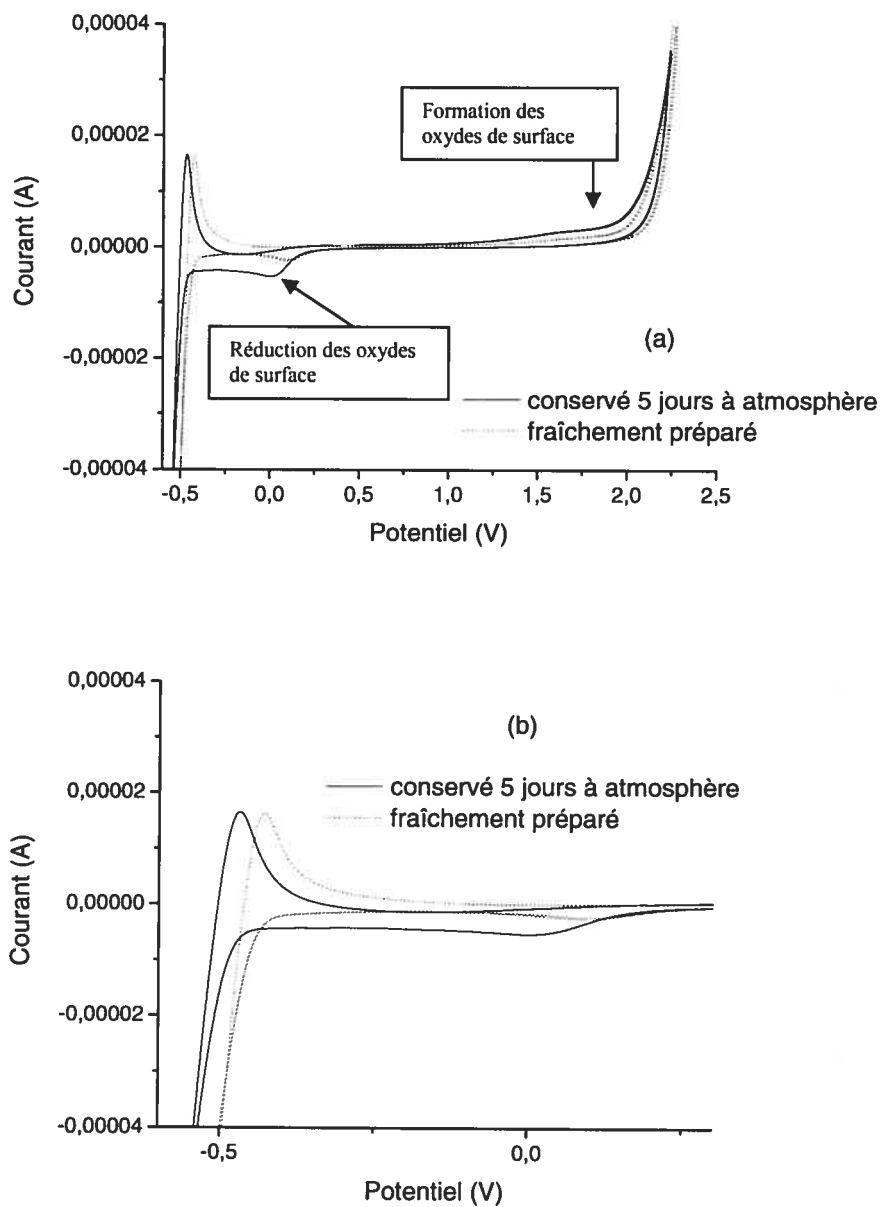


Figure 3.5. (a) Comportement du PTFE après conservation à l'atmosphère pendant

5 jours

(b) Agrandissement de la zone correspondant à la réduction des protons

La figure 3.5 permet de comparer le comportement d'une électrode de platine dans le PTFA fraîchement préparé et dans le même liquide ionique après conservation pendant 5 jours à atmosphère. Aucune différence au niveau de la fenêtre de potentiel n'est notable, le léger décalage de potentiel étant dû à l'électrode de référence composé du fil d'argent (figure 3.5.a). Le potentiel du fil d'argent va en effet varier suivant le milieu dans lequel il se trouve contrairement à une électrode de référence Ag/AgCl (voir paragraphe 2.1.3), dont le potentiel est constant. Après 5 jours de conservation du liquide ionique à atmosphère, de l'eau est présente dans le PTFA et le potentiel du fil d'argent en est alors modifié.

On peut remarquer au niveau des potentiels cathodiques (figure 3.5.b) que les courants correspondants à la fois à la formation et à la réduction des oxydes de surface sur le platine est nettement plus important dans le PTFA conservé 5 jours à atmosphère. Ceci indique une quantité plus élevée d'eau dans le LI, la formation des oxydes de surface du platine résultant de l'hydrolyse de l'eau<sup>44</sup>.

Il a été démontré à plusieurs reprises que des impuretés d'eau et d'oxygène demeurent dans les liquides ioniques même dans des échantillons de grande pureté<sup>15</sup>. Un des effets se trouve au niveau du déplacement des potentiels limitant la fenêtre électrochimique du liquide ionique pouvant atteindre jusqu'à 2V. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque la quantité d'eau résiduelle dans le LI atteint 3 wt% diminuant nettement la fenêtre de potentiel. Mais l'effet majeur de la contamination par l'eau se trouve sur la conductivité du liquide ionique. En effet il a été démontré<sup>45</sup> que l'augmentation de la teneur en eau dans le liquide ionique permettait d'augmenter la

conductivité du milieu. Ainsi la contamination en eau du PTFA va influencer la conductivité du liquide.

Ces résultats montrent bien l'importance de remettre le LI sous vide entre chaque manipulation afin de minimiser au maximum la contamination de l'eau lors du contact entre le LI et l'air.

Une étude plus détaillée de la teneur en eau dans le PTFA et l'effet sur l'élargissement de la fenêtre de potentiel pourrait être faite par des dosages de Karl-Fisher. Ce type de dosage permet de quantifier les résidus d'eau de l'ordre du ppm dans une substance.

### 3.2.3. Choix du liquide ionique PTFA comme électrolyte pour les supercapacités de RuO<sub>2</sub>

Comme déjà mentionné en introduction les capacités de RuO<sub>2</sub> nécessitent la présence de protons afin de fournir de la pseudocapacitance. Jusqu'à présent leur utilisation n'était possible qu'en milieu aqueux. L'utilisation d'un liquide ionique échangeur de protons semble alors une solution de choix afin de parer les désavantages rencontrés avec les électrolytes aqueux. Une étude menée par Noda et al<sup>31</sup> montre que des LI à base de 2-méthylpyridine semblent être de bons candidats en tant qu'électrolyte pour les applications électrochimiques. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.3. Un mélange acide formique/2-méthylpyridine possède une conductivité relativement élevée (10 mS/cm) comparée à d'autres mélanges à base de 2-



méthylpyridine (3 mS/cm pour le mélange acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine) cependant les températures d'ébullition reportées pour ce mélange sont relativement faibles (125 °C) comparées à celles du mélange acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine (175 °C). Quant au mélange acide triflique/2-méthylpyridine, sa conductivité reste trop faible pour en faire un candidat intéressant (0,1 mS/cm). Les propriétés du PTFA (combinaison de la 2-méthylpyridine et de l'acide trifluoroacétique) comparées aux autres LI protiques semblent être les plus intéressantes pour une application avec les pseudocapacités de RuO<sub>2</sub>.

Les calculs de conductivités pour différents ratios du mélange acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine nous permettent de choisir les proportions adéquates pour un bon électrolyte (voir figure 3.6).

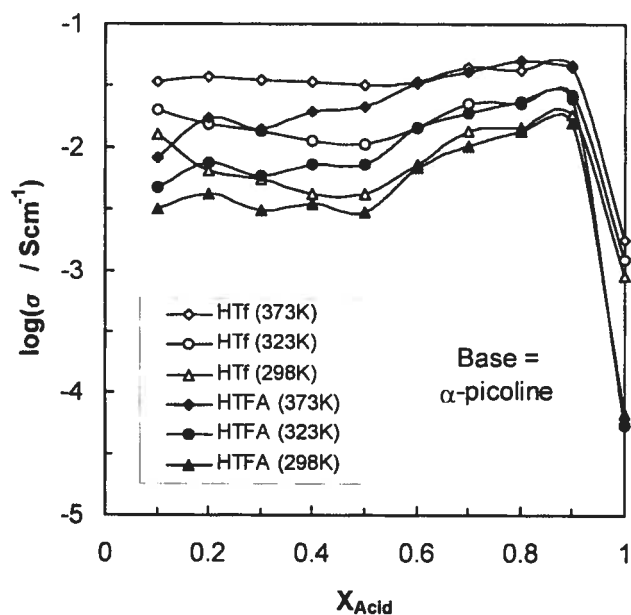
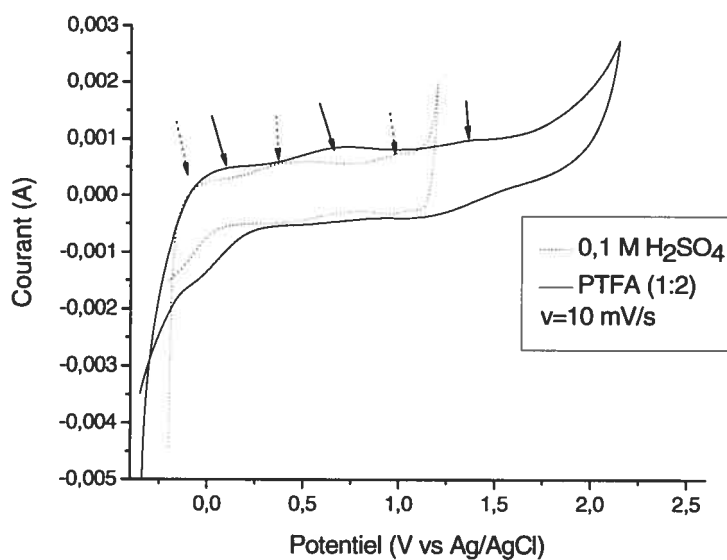


Figure 3.6. Conductivités pour différents ratios de mélanges acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine et acide triflique/ 2-méthylpyridine (reproduction de la référence 30)

La viscosité atteinte pour un mélange 1:2 est d'environ 8 mS/cm tandis que celle pour un mélange 1:1 est de l'ordre de 3 mS/cm. Ainsi un mélange 1:2 d'acide trifluoroacétique/2-méthylpyridine a été étudié en priorité lors de nos expériences.

### 3.3. Caractérisation de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le liquide ionique protique PTFA

Le comportement électrochimique de l'électrode de RuO<sub>2</sub> est à présent étudié dans le liquide ionique échangeur de protons.



*Figure 3.7. Comparaison du comportement électrochimique de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le liquide ionique et en milieu aqueux*

La forme rectangulaire caractéristique du comportement pseudocapacitif de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  est observée dans le PTFA (figure 3.7). Le comportement dans le LI semble similaire à celui déjà reportée dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Des pics sont mis en évidence correspondant aux changements d'état d'oxydation du ruthénium. La présence de ces pics démontre que l'échange de protons entre le matériau d'électrode et l'électrolyte a bien lieu et ainsi que **la pseudocapacitance des électrodes de  $\text{RuO}_2$  est possible dans un liquide ionique échangeur de protons**. En effet, si les pics sont observables, il doit y avoir des transitions rédox comme expliqué plus tôt (voir équation 1.4). Donc la présence des protons dans le LI semble permettre le mécanisme de double-insertion électrons-protons. Lors d'études précédentes<sup>46</sup> d'électrodes de  $\text{RuO}_2$  sur support de titane préparées par décomposition thermique du  $\text{RuCl}_3$ , il a été démontré que la charge dans des électrolytes ne contenant pas de protons ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , etc) était attribuée à la double couche principalement. Les auteurs reportaient également que la capacitance correspondant à la double couche était de l'ordre de  $7,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (pour une surface « réelle »), ce qui correspond bien aux valeurs trouvées habituellement pour la double couche (voir paragraphe 1.2.2). De plus les CV présentés dans cette étude ne montraient pas de pics caractéristiques de pseudocapacitance.

Ainsi le mécanisme d'oxydo-réduction ne semble pas impliquer les cations autres que les protons présents dans l'électrolyte. Cette hypothèse sera vérifiée plus loin grâce à des expériences dans un liquide aprotique où dans ce cas le cation ne permet pas la pseudocapacitance.

Trois différences majeures sont observées dans le PTFA comparé au milieu aqueux :

- ◆ Les pics correspondant aux changements d'état d'oxydation sont déplacés vers les potentiels positifs comparés à ceux observés en milieu aqueux. Cette observation peut être expliquée par la viscosité élevée du PTFA déterminée à 25 mPa.s par M. Yoshizawa et al<sup>30</sup>.
- ◆ L'utilisation du PTFA permet l'élargissement de la fenêtre de potentiel comme attendu d'environ 900 mV. Comme déjà mentionné dans l'introduction (équation 1.1), la fenêtre de potentiel étant proportionnelle à l'énergie emmagasinée par l'électrode lors de la charge, l'utilisation du PTFA permet d'augmenter l'énergie stockée par la supercapacité.
- ◆ Le processus de réversibilité à l'inversion du sens de balayage de potentiel est plus lent dans le PTFA que dans l'acide sulfurique prouvant que la mobilité des ions dans le liquide ionique, responsable du déplacement des protons, est inférieure à celle de l'acide sulfurique. Le processus de double-insertion est ainsi plus difficile dans le PTFA.

Le déplacement des protons dans un milieu aqueux est basé sur le mécanisme de Grotthus<sup>47</sup> qui est un mécanisme rapide assurant ainsi une bonne conductivité du milieu grâce au déplacement des protons d'une molécule d'eau à l'autre par le biais des ponts hydrogène (voir figure 3.8).

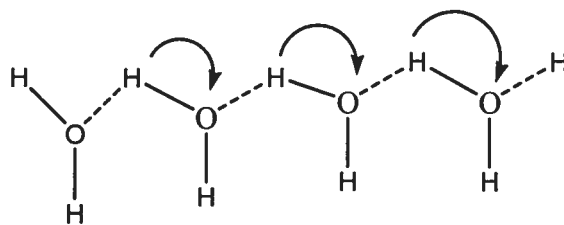


Figure 3.8. Mécanisme de transport de Grotthuss dans l'eau<sup>47</sup>

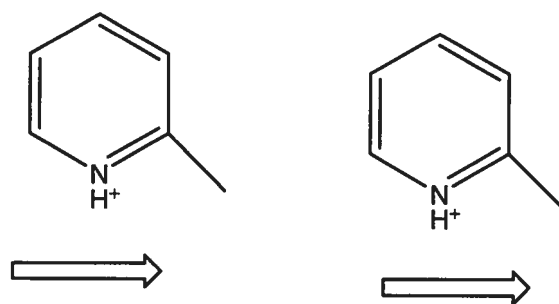


Figure 3.9. Mécanisme « véhicule-type »<sup>15</sup>

Dans le PTFA, le déplacement des protons est principalement dû au mécanisme de type véhicule. Dans ce mécanisme, les protons sont transportés en solution par le biais des cations basiques comme montré à la figure 3.9. Les protons liés aux molécules de 2-méthylpyridine suite à la formation du PTFA (figure 2.2) se déplacent en solution à la vitesse des cations basiques. Ainsi dans un milieu possédant une plus importante viscosité, le déplacement des ions basiques porteurs de protons est ralenti comparativement au milieu aqueux où le transfert rapide des protons se fait par déplacement de protons d'une molécule à une autre. Il a été reporté par Xu et Angell<sup>47</sup> que la bonne conductivité des liquides ioniques échangeurs de protons était due à leur haute ionicité et mobilité. Il est difficile jusqu'à présent de déterminer l'importance des mécanismes (véhicule et Grotthuss) qui interviennent dans le déplacement des protons

dans le PTFA. Cependant, il a été montré<sup>48</sup> que le liquide ionique protique EMIF.2,3HF donnait une conductivité d'environ 100 mS/cm à 25°C, comparable à celle de certains électrolytes aqueux (7,7 M de LiCl par exemple). On peut donc supposer que le mécanisme de Grotthus est impliqué dans les déplacements des protons dans ce LI pour pouvoir atteindre des conductivités aussi élevées. Cependant, la conductivité du PTFA étant dix fois moins élevée, il est difficile de penser qu'un mécanisme de Grotthus soit impliqué dans le déplacement des protons en solution.

### 3.4. Caractérisation de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique (EMIBF<sub>4</sub>)

L'étude du comportement électrochimique de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique (EMIBF<sub>4</sub>, figure 3.10) va nous permettre de confirmer que la pseudocapacitance ne peut pas avoir lieu sans proton pour l'électrode de RuO<sub>2</sub>.

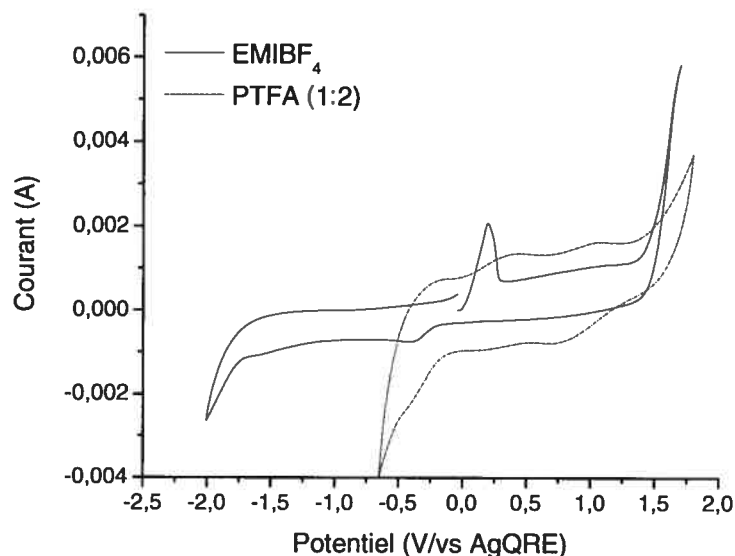


Figure 3.10. Comparaison du comportement électrochimique de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans EMIBF<sub>4</sub> par rapport à PTFA ( $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Le CV enregistré pour l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le liquide ionique aprotique EMIBF<sub>4</sub> présente une fois de plus une forme rectangulaire caractéristique d'un comportement capacitif comme montré à la figure 3.10.

Les pics correspondant aux changements d'état d'oxydation du ruthénium présents à la fois dans l'acide sulfurique et dans le PTFA sont absents dans le EMIBF<sub>4</sub>. Ceci prouve que seule la capacité relative à la charge de la double couche est présente dans le EMIBF<sub>4</sub>. De plus les courants observés pour l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le EMIBF<sub>4</sub> sont beaucoup plus faibles que ceux observés dans le PTFA.

La capacité correspondant à la charge de l'électrode est calculée<sup>49</sup> à partir du courant moyen mesuré ( $i = 3,9 \times 10^{-4}$  A) au potentiel de 0,5 V, à la vitesse de balayage ( $v$ ) de 0,020 V/s suivant l'équation suivante :

$$C = i/m \times v \quad (3.1)$$

où  $m$  est la masse de matériau électroactif RuO<sub>2</sub>

La capacitance obtenue est alors de 6,5 F/g. Comparé à la capacitance de la même électrode dans le PTFA d'une valeur de 107 F/g (voir chapitre 4), on peut affirmer que la capacitance trouvée dans le EMIBF<sub>4</sub> n'est due qu'au phénomène non-faradique. Aucune pseudocapacitance résultant d'un processus faradique mettant en jeu les cations du liquide ionique aprotique ne se produit dans ce milieu.

Le liquide ionique aprotique EMIBF<sub>4</sub> a été à de nombreuses reprises étudié comme électrolyte pour les capacités de double couche<sup>50</sup>. Sa conductivité a été évaluée à 13 mS.cm<sup>-1</sup> tandis que sa viscosité est de 43 mPa.s. La capacitance correspondante a été évaluée à 10,6 μF.cm<sup>-2</sup> à 25° C pour une électrode à goutte de mercure. Des expériences

actuellement en cours afin de déterminer la surface BET des électrodes de RuO<sub>2</sub> permettront d'établir une corrélation avec les résultats trouvés dans la littérature.

On remarque également que la fenêtre de potentiel dans le EMIBF<sub>4</sub> est plus large que dans le PTFA. La limite cathodique est déplacée d'environ 1,3 V vers les potentiels négatifs. Ceci est attribué au fait que la fenêtre de potentiel n'est plus limitée par le dégagement d'hydrogène dans le EMIBF<sub>4</sub> (aucun proton n'étant présent dans le liquide) mais par la réduction du cation EMI<sup>+</sup>.

Les pics observés sur le voltammogramme des électrodes de RuO<sub>2</sub> dans le EMIBF<sub>4</sub> (figure 3.10) sont attribués à des impuretés présentes dans la solution lors de sa réception. Ceci a été vérifié ultérieurement à la surface d'une électrode de platine dans le même électrolyte grâce à l'observation d'un pic au même potentiel sur le CV (non montré).

### 3.5. Conclusion

Les différentes expériences de voltammétrie cyclique menées dans ce chapitre ont permis de caractériser le liquide ionique protique PTFA préalablement préparé ainsi que les électrodes de RuO<sub>2</sub>.

Le liquide ionique protique PTFA possède un comportement électrochimique proche des liquides ioniques couramment étudiés dans la littérature et les électrodes de RuO<sub>2</sub> préparées par décomposition thermique présente les caractéristiques similaires à des électrodes de forme cristalline de RuO<sub>2</sub>.



Il a pu être possible de mettre en évidence pour la première fois le comportement pseudocapacitif d'électrodes de  $\text{RuO}_2$  préparées par décomposition thermique dans un liquide ionique protique conducteur de protons grâce à la présence de pics caractéristiques du changement d'état d'oxydation du ruthénium lors de la charge de l'électrode et la comparaison avec le comportement de la même électrode dans un liquide ionique aprotique.

Le chapitre 4 va permettre de décrire le mécanisme de charge impliqué dans la pseudocapacitance mise en évidence dans ce chapitre.

## CHAPITRE 4

### CARACTERISATION DU MECANISME DE CHARGE DE L'ELECTRODE DE RuO<sub>2</sub> DANS LE LIQUIDE IONIQUE ECHANGEUR DE PROTONS

#### 4.1. Principe de charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> en milieu aqueux et dans PTFA.

##### 4.1.1. Influence de la vitesse de balayage.

Comme établi par Trasatti et al<sup>12</sup>, la charge voltammétrique d'une électrode de RuO<sub>2</sub> de forme cristalline dans une solution d'acide sulfurique est fonction de la vitesse de balayage.

Des expériences de voltammétrie cyclique sont menées à différentes vitesses de balayage pour l'électrode de RuO<sub>2</sub> à la fois dans l'acide sulfurique et dans le PTFA comme montré par la figure 4.1. La variation de la charge de l'électrode dans l'acide

sulfurique en fonction de la vitesse de balayage est similaire aux résultats obtenus précédemment pour un matériau de structure cristalline<sup>14</sup>.

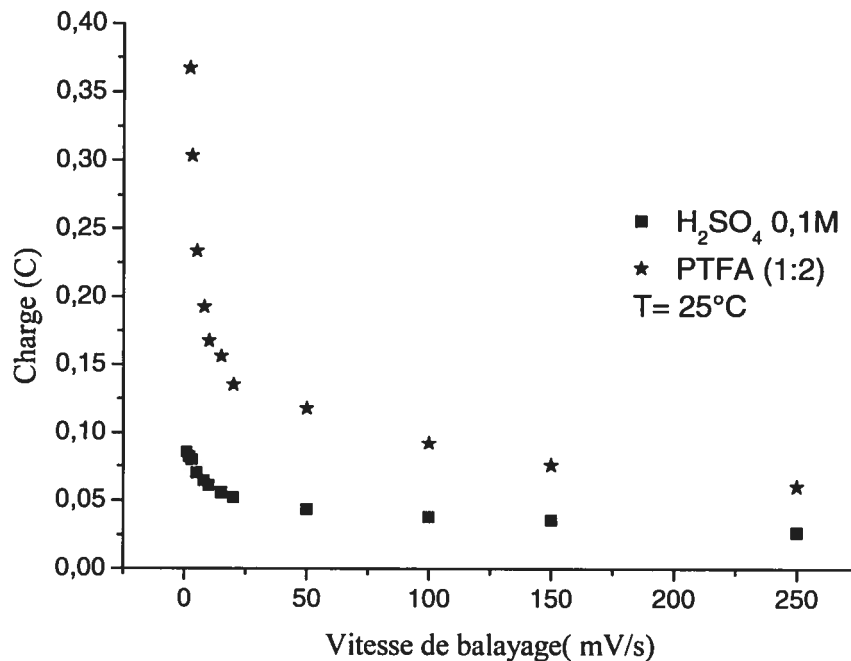
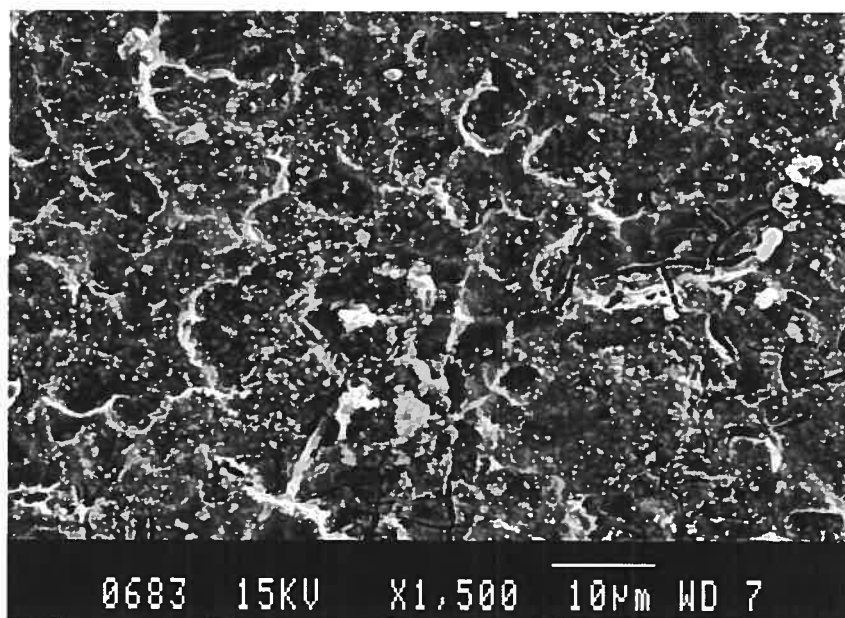


Figure 4.1. Variation de la charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> préparée par décomposition thermique en fonction de la vitesse de balayage.

D'après l'hypothèse de Trasatti et al<sup>12</sup>, la totalité du matériel d'électrode est impliquée dans la charge de l'électrode. La charge voltammétrique va ainsi dépendre des sites accessibles du matériau actif sur l'électrode pour l'échange de protons entre l'électrode et l'électrolyte.

Comme on peut observer sur la figure 4.1, la dépendance entre la charge de l'électrode et la vitesse de balayage montre bien l'existence de sites moins accessibles dans le matériau d'électrode tels que des fissures, des cavités et « grain boundaries »<sup>51</sup>

créés lors de la préparation de l'électrode par chauffage à haute température (voir figure 4.2). Ainsi la charge calculée pour la charge du  $\text{RuO}_2$  diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. A haute vitesse de balayage, les protons n'ont pas le temps de migrer jusqu'aux sites les moins accessibles du matériau d'électrode tandis qu'à faible vitesse de balayage l'échange de protons devient possible entre ces sites moins disponibles et l'électrolyte.



*Figure 4.2. Image MEB d'une électrode de  $\text{RuO}_2$  fraîchement préparée.*

A la suite de ces diverses observations, Trasatti et al.<sup>12</sup> ont conclu que la charge voltammétrique de l'électrode était une somme de deux composantes reliées à la charge d'une partie plus accessible de l'électrode et à une charge moins accessible comme donné dans l'équation 4.1:

$$q_T = q_o + q_i \quad (4.1)$$

avec  $q_T$  la charge totale,  $q_o$  la charge de la partie la plus accessible,  $q_i$  la charge de la partie la moins accessible.

L'allure de la variation de la charge totale de l'électrode  $\text{RuO}_2$  en fonction de la vitesse de balayage dans le PTFA est similaire à celle observée dans l'acide sulfurique hormis le fait que de plus importantes valeurs sont obtenues à faibles vitesses de balayage pour la charge totale de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans le LI.

#### 4.1.2. Détermination de la charge relative à la partie la plus accessible de l'électrode, $q_o$ .

La charge  $q$  est une fonction du temps de diffusion, donc si la diffusion semi-infinie est assumée,  $q$  peut être exprimée de la façon suivante :

$$q = q_o + \text{const}(1/\sqrt{v}) \quad (4.2)$$

Avec  $q$  la charge de l'électrode,

$q_o$  est équivalente à la charge relative à la surface la plus accessible,

$\text{const}$  représente une constante,

et  $v$  la vitesse de balayage.

Comme observé à la figure 4.3, la charge  $q$  varie linéairement par rapport à  $v^{-1/2}$  pour de hautes vitesses de balayage.

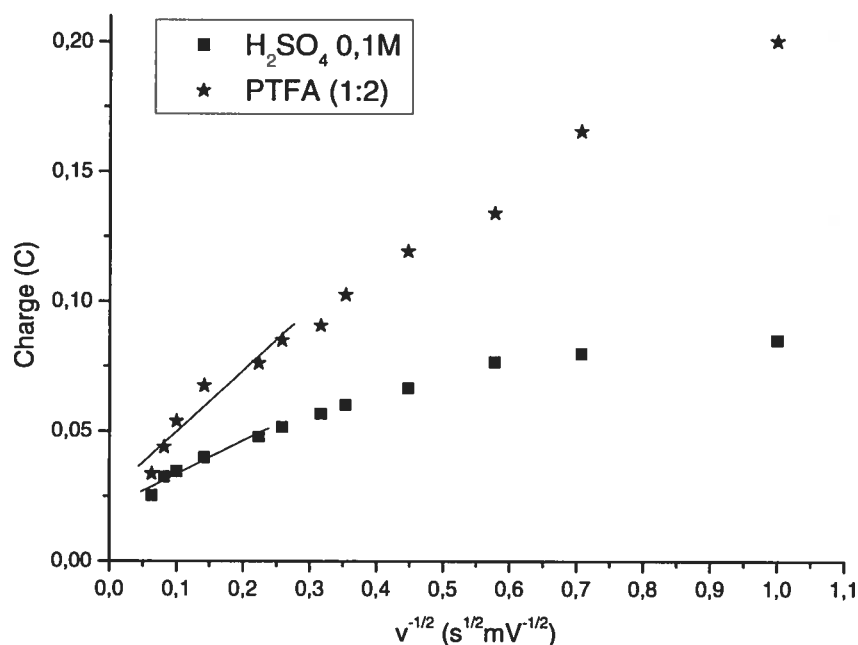


Figure 4.3. Détermination de la charge correspondant à la partie la plus accessible de l'électrode de RuO<sub>2</sub>.

Ainsi la charge correspondant à l'échange de protons entre la surface de l'électrode et l'électrolyte peut être déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la droite à de hautes vitesses de balayage, c'est à dire à  $1/\sqrt{v}=0$ .

L'existence d'un plateau pour les plus faibles vitesses de balayage est observable dans l'acide sulfurique traduisant le fait que la totalité du matériau a été chargée à partir d'une certaine vitesse de balayage (à partir d'une valeur de  $1/\sqrt{v} = 0,55$ ). Ce plateau n'est pas observable dans le PTFA certainement dû à la viscosité du milieu et donc à la diffusion lente des protons dans le milieu. Il aurait fallu étendre l'étude à des vitesses de balayage encore inférieures à 1 mV/s afin d'observer ce plateau. Des mesures à des

vitesses aussi lentes sont longues à acquérir et ne sont pas indispensables ici pour la détermination de  $q_0$ .

#### 4.1.3. Détermination de la charge relative à la partie la moins accessible de l'électrode, $q_i$ .

Puisque  $q$  varie linéairement avec  $1/\sqrt{v}$ , on peut s'attendre à ce que  $1/q$  varie linéairement avec la racine carrée de  $v$ .

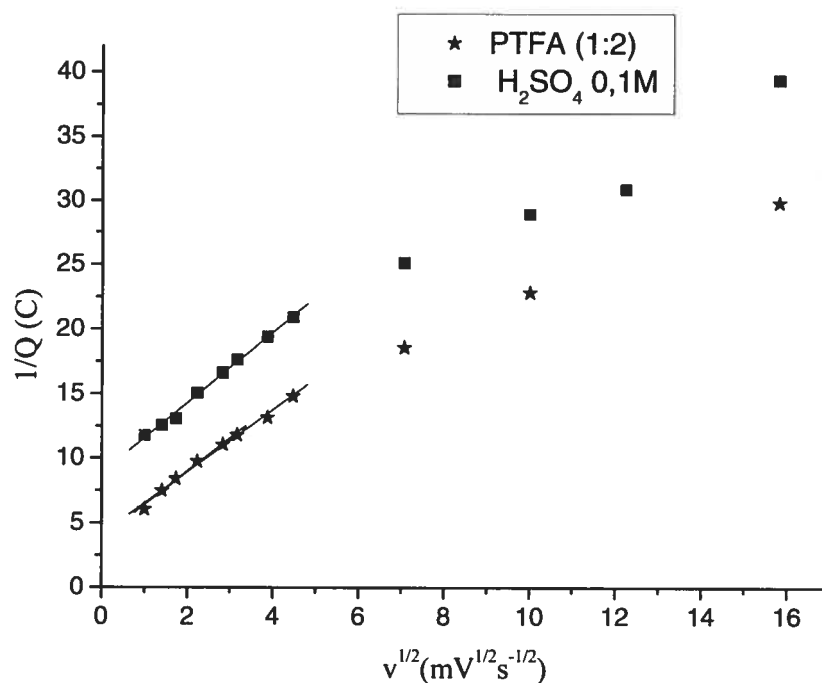


Figure 4.4. Détermination de la charge totale de l'électrode de  $RuO_2$ .

La figure 4.4 est obtenue à partir de la figure 4.3 après changement des axes.

La tendance obtenue à la figure 4.4 suit l'équation suivante :

$$1/q = (1/q_T) + const' \sqrt{v} \quad (4.3)$$

Avec  $q$  la charge de l'électrode,  $q_T$  est équivalent à la charge totale de l'électrode,  $const'$  représente une constante et  $v$  la vitesse de balayage.

Par extrapolation à des vitesses de balayage équivalente à 0 mV/s, on obtient alors  $q_T$  équivalent à la charge totale de l'électrode. En effet pour des vitesses de balayage tendant vers 0 mV/s, les protons ont assez de temps pour migrer jusque dans les parties les moins accessibles du matériau d'électrode. En d'autres termes, à temps infini, tous les sites accessibles participent à la charge. On peut alors obtenir la charge relative à la partie la moins accessible de l'électrode en soustrayant la charge totale par la charge en surface  $q_0$ , déterminée préalablement.

Pour les expériences menées à la fois dans l'acide sulfurique ainsi que dans le PTFA, la tendance obtenue suit l'équation 4.3 mentionnée plus haut. On peut donc déjà déduire de ces résultats que le mécanisme de charge dans le PTFA est en partie similaire à celui déjà observé pour une électrode de  $\text{RuO}_2$  de structure cristalline dans l'acide sulfurique<sup>14</sup>.

#### 4.2. Comparaison des $q_t$ et $q_0$ dans le PTFA et dans l'acide sulfurique à 25 °C.

Afin de caractériser davantage le mécanisme de charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans le PTFA, les charges  $q_T$  et  $q_0$  ont été calculées en faisant varier différents paramètres : la température des électrolytes, la proportion d'acide dans le PTFA. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.1.



*Tableau 4.1 : Comparaison de la charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub><sup>a</sup> pour différents électrolytes à différentes températures*

T (°C)	PTFA (1:1)		PTFA (1:2)		Acide sulfurique 0,1M	
	q <sub>T</sub> (C)	q <sub>o</sub> (C)	q <sub>T</sub> (C)	q <sub>o</sub> (C)	q <sub>T</sub> (C)	q <sub>o</sub> (C)
25	0.27	0.050	0.32	0.053	0.11	0.065
35	0.40	0.084	0.38	0.072	0.11	0.072
50	0.48	0.13	0.52	0.066	0.12	0.075
75	0.81	0.15	0.84	0.078	0.19	0.10

<sup>a</sup>Les calculs de charge sont reportés pour une même électrode de RuO<sub>2</sub>, dont la masse de matériau actif a été déterminée après la conception (masse=3 mg). L'erreur relative sur ces mesures est estimée à 5%.

A 25°C, la comparaison de la charge totale stockée par l'électrode de RuO<sub>2</sub> montre que la charge totale q<sub>T</sub> obtenue dans le liquide ionique échangeur de protons est environ trois fois supérieure à celle obtenue dans l'acide sulfurique (0,32 C dans PTFA par rapport à 0,11 C dans l'acide sulfurique). Rapporté à la masse de matériau actif de l'électrode, on obtient une capacitance de 107 F/g dans le PTFA contre 37 F/g dans l'acide sulfurique. L'augmentation de capacitance obtenue dans le PTFA peut être facilement expliquée par une plus forte concentration de protons dans ce milieu composé uniquement d'ions. En effet, la concentration en protons calculée pour le PTFA (1:1) est d'environ 8M comparée à une concentration de 0,1M dans l'acide sulfurique. La capacitance n'est alors plus limitée par un manque de protons dans l'électrolyte étant donné qu'ils sont disponibles en grande quantité pour réagir avec le matériau actif. On vérifiera plus loin l'effet d'une augmentation de concentration en protons en milieu aqueux afin de tenter une corrélation avec la concentration des protons dans le PTFA.

Les valeurs de capacitance obtenues dans les deux milieux sont relativement faibles par rapport à celles précédemment obtenues pour des matériaux amorphes, reportées à environ 700 F/g pour une préparation du matériau d'électrode par un procédé sol-gel à des températures basses<sup>41</sup>. Mais ces valeurs sont similaires à celles obtenues au préalable pour des électrodes RuO<sub>2</sub> de structure cristalline en milieu aqueux<sup>13,41</sup>.

En ce qui concerne la charge  $q_0$  relative à la charge de la partie la plus accessible de l'électrode, les valeurs obtenues pour le ratio  $q_0/q_T$  en milieu aqueux ainsi que dans le PTFA (1:2) sont assez différents. Un ratio de 0,59 est observé dans l'acide sulfurique pour un ratio de 0,17 dans le PTFA. Cette observation peut être reliée une fois de plus à la viscosité du liquide ionique. En effet les protons atteignent avec plus de difficultés la surface de l'électrode étant donné qu'ils sont véhiculés dans l'électrolyte par les cations basiques se déplaçant plus lentement dû à leur volume (voir section 3.3). Le déplacement des protons dans l'acide sulfurique est rapide car au contraire basé sur le transfert de protons d'une molécule à l'autre (mécanisme de Grotthus figure 3.8). Dans ce cas, les sites rédox du RuO<sub>2</sub> sont atteints plus rapidement et la capacitance obtenue à des temps courts (pour des vitesses de balayage importantes) est plus élevée en milieu aqueux que dans le PTFA.

#### 4.3. Effet de la température sur la charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub>.

Il a été reporté par Conway<sup>3</sup> que l'augmentation de la température du milieu pouvait avoir plusieurs effets sur un système électrode-électrolyte, le plus important de ces effets étant reliés à la conductivité de l'électrolyte. Cette caractéristique du milieu est directement dépendante de la performance du système. La conductivité dépend de la viscosité de l'électrolyte ainsi que du degré de dissociation de l'électrolyte. De manière générale, la conductivité du milieu va augmenter avec la température.

Egalement d'après Conway<sup>3</sup>, l'augmentation de température causerait une diminution de la capacitance de double couche. L'entropie électrostatique de la double couche va avoir tendance à augmenter lorsque la température augmente comme le montre l'équation 4.4, où G représente l'énergie électrostatique de Gibbs.

$$S = -\frac{dG}{dT} \quad (4.4)$$

Avec l'augmentation de la température, l'orientation des ions dans la double couche sera désordonnée. L'épaisseur de la double couche sera ainsi affectée par la température et va augmenter lorsque la température augmente comme dans le cas de substance à l'état condensé. Ceci aboutira à une diminution de la capacitance spécifique reliée à la double couche. Cet effet est cependant modéré et a été attribué<sup>3</sup> à une diminution de la capacitance de l'ordre de 10-15 % pour des électrodes de mercure à des températures supérieures à 60°C.

Comme observé dans le tableau 4.1, une augmentation de la température de 25 à 75 °C dans l'acide sulfurique mène à une augmentation de la charge stockée par l'électrode de 0,11 C à 0,19 C.

L'effet de l'augmentation de la température dans le PTFA est encore plus marqué. A 25°C, on obtient une charge de 0,32 C comme mentionné plus tôt tandis qu'à 75 °C on atteint 0,84 C. En ramenant cette valeur à la masse de matériau actif, on obtient une capacitance de 280 F/g à 75°C (comparativement à 107 F/g à 25 °C). L'effet direct de l'augmentation de la température de l'électrolyte est la diminution de la viscosité du milieu. Il a été reporté par Noda et al<sup>31</sup> que la conductivité du PTFA (1/1) à 75°C est équivalente à 16 mS/cm tandis que la viscosité est de 4,47 cP au lieu de 3 mS/cm et de 25,1 cP à 25°C. La conductivité du milieu ayant augmenté, les protons transportés par les cations basiques (voir figure 3.7) atteindront plus rapidement la surface de l'électrode de travail. Comme mentionné plus haut, la capacitance reliée à la double couche aurait tendance à diminuer lorsque la température augmente. On peut donc attribuer l'effet d'augmentation de capacitance principalement à la pseudocapacitance et ainsi à la cinétique du transfert de charge.

En fait, l'augmentation de la conductivité du milieu devrait influencer la charge des parties les plus accessibles de l'électrode. En effet, pour des conductivités plus importantes, les protons atteindront plus rapidement la surface de l'électrode et donc les sites rédox du RuO<sub>2</sub> aussi bien dans l'acide sulfurique que dans le PTFA. En revanche, en ce qui concerne la charge totale, la conductivité n'a pas tant d'influence. Etant donné que la charge totale est calculée à des temps infinis pour lesquels la diffusion des protons

n'a pas d'influence, les valeurs trouvées devraient être similaires à 25°C comme à 75°C. Ceci est peut être dû une fois de plus au fait que l'on n'a pas élargi les mesures de capacitance à des vitesses de balayage inférieures à 1mV/s. La viscosité du PTFA étant élevée, il serait intéressant d'effectuer des tests à très faibles vitesses de balayage pour comparer les capacitances obtenues.

Une autre étude menée par Kötz et al<sup>52</sup> reporte le comportement de capacités électrochimiques de double couche déjà commercialisées sur le marché. La variation de température entre 25 et 70 °C n'a montré aucun effet notable sur la capacitance de double couche. Cette observation confirme encore une fois que seule la pseudocapacitance est affectée par l'augmentation de température.

Il serait intéressant d'élargir l'étude à de faibles températures. En effet, un des enjeux majeurs des recherches de ces dernières années est de trouver un électrolyte pouvant être utilisé à basse température tel que -20°C et moins. Des études ont déjà été menées pour des applications pour les batteries ion-lithium<sup>53</sup> et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)<sup>54</sup>. Mais on sait déjà qu'à d'aussi faibles températures la résistance du milieu est importante et la capacitance résultante amplement diminuée.

Les autres effets mentionnés par Conway<sup>3</sup> sur l'effet de la température sont les taux d'autodécharge qui augmentent considérablement avec la température. Le courant d'autodécharge suit une relation d'Arrhénius donc celui-ci va augmenter avec la température aboutissant à une décharge plus rapide du système. On peut également observer une dégradation des matériaux et donc la diminution du cycle de vie du

système, la décomposition de l'électrolyte, etc. De plus amples détails peuvent être obtenus dans la référence 3.

Il ne faut pas oublier de souligner que l'augmentation de température va diminuer fortement la résistance de l'électrolyte et donc augmenter la puissance pouvant être atteinte par le système (voir équation 1.2).

#### 4.4. Effet de la proportion d'acide dans le PTFA sur la charge de l'électrode de $\text{RuO}_2$ .

Le PTFA a été préparé avec des proportions différentes d'acide, (1:2) et (1:1), afin de vérifier l'effet de ces proportions sur la charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$ .

A 25°C, les valeurs de charge totale et externe obtenues sont relativement similaires pour les deux mélanges étudiés avec des valeurs supérieures d'environ 19 % pour la charge totale et 6 % pour la charge externe  $q_0$  dans le mélange (1:2) par rapport au mélange (1:1). Les valeurs similaires pour la charge externe peuvent être attribuées au fait que la conductivité du milieu reste relativement similaire à celle du PTFA (1:1) et l'accessibilité des protons par rapport à la surface du matériau électroactif reste inchangée. En ce qui concerne la charge totale, l'augmentation observée dans le PTFA (1:2) peut cette fois-ci être reliée à une concentration plus importante en protons. Comme une concentration plus importante en protons est disponible, davantage de sites rédox du  $\text{RuO}_2$  seront susceptibles de réagir avec les protons de l'électrolyte.

A des températures plus élevées, les tendances observées sont plus difficilement interprétables. A 75 °C, la tendance pour la charge totale reste similaire tandis que la valeur de charge externe obtenue dans le PTFA (1:1) est cette fois-ci deux fois plus importante que celle obtenue dans le PTFA (1:2). Ceci est d'autant plus inexplicable que les valeurs de conductivité déterminées préalablement dans la littérature<sup>30</sup> sont d'environ 25 mS/cm pour le PTFA (1:2) et d'environ 16 mS/cm dans le PTFA (1:1) à 75°C.

On peut se demander alors si la concentration en protons équivalente dans le milieu a une réelle influence sur le mécanisme de charge de l'électrode ou si à partir d'une certaine valeur cette concentration n'a plus d'effet. De plus, les protons étant transportés dans le PTFA par les anions, la proportion de picoline ajouté au mélange n'aurait-elle pas une aussi grande importance que la concentration en protons dans le milieu ?

La proportion des espèces dans le PTFA tout au long de la charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> pour ces différents mélanges n'est par ailleurs pas totalement connue et est actuellement sous investigation dans nos laboratoires notamment grâce à des expériences de spectroscopie infrarouge in-situ.

#### 4.5. Effet de la concentration en protons dans l'électrolyte.

Après avoir calculé que la proportion en protons dans un mélange (1:1) en PTFA était équivalente à une concentration en protons de 8M (calculée à partir de la densité de

l'acide trifluoroacétique et de son volume dans le mélange), on a trouvé que l'équivalence de la concentration en protons dans l'acide sulfurique 3M était de 6M (calculée en tenant compte des pKa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1<sup>er</sup> pKa de dissociation complète et 2<sup>e</sup> pKa de dissociation partielle).

Les mêmes expériences que précédemment ont été menées afin de déterminer la charge totale de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans l'acide sulfurique 3M (une concentration de 3M en protons étant trop élevée).

Les résultats obtenus ne sont que partiellement exploitables étant donné l'instabilité du système lors des mesures. On obtient une grande dispersion des mesures due à la forte concentration en protons dans la solution aqueuse.

A 25°C, la charge totale obtenue pour l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans l'acide sulfurique 3M est de 0,15 C tandis qu'à 75°C elle est de 0,44 C. En comparaison avec les résultats obtenus dans le tableau 4.1, ces valeurs sont intermédiaires entre celles calculées pour l'acide sulfurique 0,1M et celles obtenues dans le PTFA. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que malgré une forte concentration en protons en solution, il s'agit toujours d'une solution aqueuse contrairement au PTFA où aucun solvant n'est présent. Ainsi il est expliqué par Xu et Angell<sup>47</sup> que pour les solutions aqueuses fortement concentrées l'interaction entre les ions de charge opposée combinée à l'effet de la constante diélectrique du solvant cause une diminution de la mobilité des ions dans le milieu. De telles observations avaient déjà été faites par Subramanian et al<sup>38</sup>. Les valeurs de capacitances obtenues pour une électrode de RuO<sub>2</sub> anhydre variaient entre 62 et 58



F/g dans un milieu d'acide sulfurique de concentration variant entre 0,5 et 2,5 M. Les auteurs ont alors attribués cette tendance au fait que l'origine de la capacitance résultait de la pseudocapacitance et non de la charge de la double couche, la concentration de protons en solution n'ayant pas d'effet sur la charge de l'électrode.

Ainsi l'augmentation de la pseudocapacitance de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le PTFA serait attribuée davantage au fait que les liquides ioniques ne sont composés essentiellement d'ions et que le transport des protons est assuré par les anions du milieu plutôt qu'à une plus grande concentration en protons dans le milieu.

#### 4.6. Conclusion.

Ce chapitre nous a permis de montrer que le mécanisme de charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le PTFA présente un mécanisme similaire à celui observé en milieu aqueux.

Les valeurs de charge calculées en suivant la méthode de Trasatti<sup>12</sup> ont montré une augmentation des valeurs de capacitance dans le PTFA attribuables à la plus grande concentration en ions (à la fois cations et anions) dans le milieu.

L'utilisation du liquide ionique protique à haute température est également un avantage non négligeable puisque la capacitance obtenue à 75°C dans le PTFA (1:2) est presque trois fois supérieure à celle obtenue à 25°C.

La composition du liquide ionique, notamment une fois que l'échange de protons a eu lieu avec le matériau actif, reste à élucider et est actuellement à l'étude dans nos laboratoires comme mentionné à la section 4.4. Ces études pourront aider à expliquer davantage l'effet de la proportion d'acide dans le PTFA sur la charge du  $\text{RuO}_2$ .

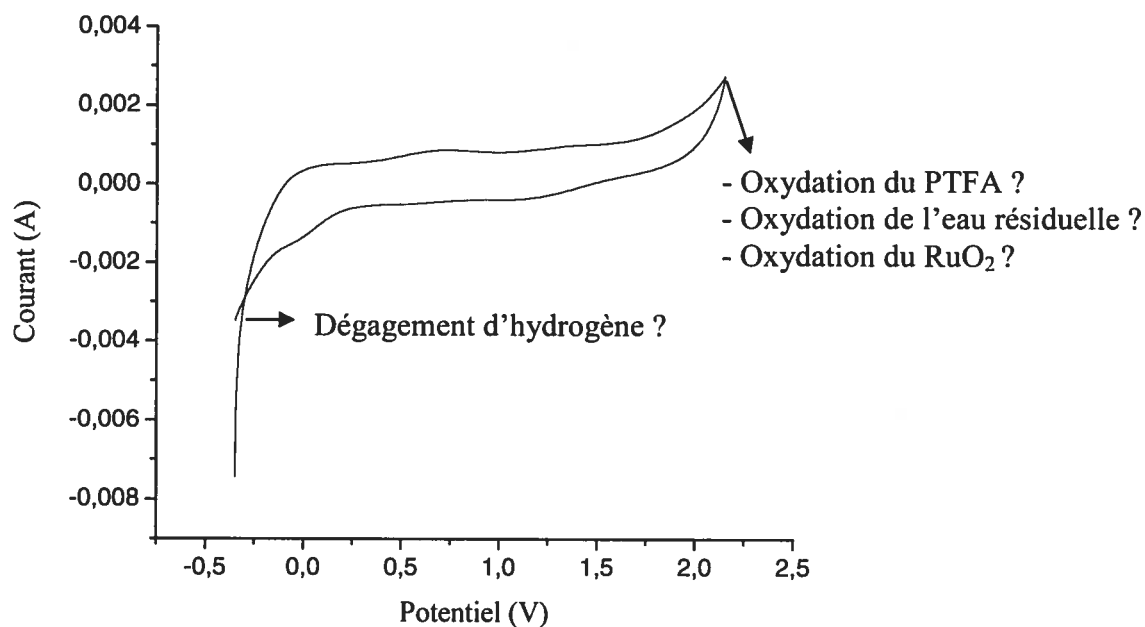
## CHAPITRE 5

### ETUDE DE LA COMPOSITION DE SURFACE D'ELECTRODES DE RuO<sub>2</sub> PAR XPS

#### 5.1. But des analyses par XPS

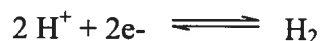
De manière générale, la fenêtre de potentiel atteinte par un système électrode/électrolyte va être limitée soit par le matériau d'électrode lui-même, soit par l'électrolyte.

Les analyses XPS vont nous permettre de déterminer si les réactions de limitation de la fenêtre de potentiel définies par une augmentation subite de courant sont causées par des réactions avec l'électrolyte ou par la réduction ou oxydation de matériau d'électrode (voir figure 5.1). Ces mesures seront faites pour les deux types d'électrolytes. On pourrait penser en effet que le RuO<sub>2</sub> s'oxyde en RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à haut potentiel tel que supérieur à 2,0 V.



*Figure 5.1. Phénomènes à la limitation de la fenêtre de potentiel pour une électrode de  $RuO_2$  dans le PTFA*

Dans l'acide sulfurique, on peut supposer qu'aux potentiels cathodiques la fenêtre de potentiel est limitée par la réduction des protons, soit un dégagement d'hydrogène.

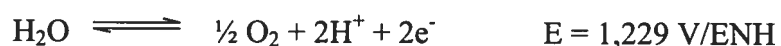


En milieu aqueux, le potentiel thermodynamique de cette réaction est de 0 V/ENH. Avec une électrode de  $RuO_2$ , la surtension étant de 60 mV<sup>55</sup>, le potentiel de l'équation 5.1 devient -60 mV /ENH.

La concentration des protons étant relativement importante dans l'acide sulfurique et un dégagement gazeux étant observé à la surface de l'électrode pour des

potentiels négatifs, on peut en déduire que la fenêtre de potentiel de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans l'acide sulfurique est limitée aux potentiels cathodiques par la réduction des protons.

En ce qui concerne la limite anodique de la fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique, on peut supposer qu'elle est limitée par la décomposition électrochimique de l'eau donnée par l'équation 5.2.



Les analyses XPS vont nous permettre de vérifier qu'aucun changement dans l'état d'oxydation du ruthénium ne se produit à la limite cathodique de la fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique.

Un diagramme de Pourbaix pourrait nous donner une bonne indication des potentiels d'oxydation du RuO<sub>2</sub>. Ce sont des diagrammes qui en fonction du potentiel et du pH donnent l'espèce prédominante d'un élément. Le diagramme de Pourbaix du ruthénium a été établi par De Zoubov et Pourbaix<sup>56</sup> et peut être consulté dans la référence 56.

Ce diagramme montre avant toute chose que le ruthénium est un métal noble étant donné que son domaine de stabilité ressemble à celui de l'eau. Il reste cependant un métal moins noble que le platine.

En présence d'oxygène, l'état le plus stable pour le ruthénium est + 4 sauf dans des solutions fortement alcalines où l'état le plus stable est + 6. Le RuO<sub>2</sub> anhydre est

stable en solution acide et d'après Pourbaix et De Zoubov<sup>56</sup> ne se dissout en  $\text{RuO}_4^{2-}$  qu'après fusion avec une substance alcaline.

Les études des électrodes de  $\text{RuO}_2$  par XPS vont ainsi nous permettre d'établir l'état d'oxydation du ruthénium après traitement de ces mêmes électrodes aux potentiels limites de la fenêtre de potentiel en milieu aqueux et dans le PTFA. La détermination du pH d'une solution aqueuse est basée sur la notion de pKa et donc sur le transfert de protons d'un acide à l'eau. Cependant il n'existe pas encore de méthode pour évaluer le « pouvoir d'acidité » du PTFA et ainsi prévoir le comportement du  $\text{RuO}_2$  dans ce milieu à des potentiels « extrêmes ».

La technique XPS est une technique très puissante souvent combinée à l'électrochimie. C'est une technique d'analyse de surface (3 à 5 nm) qui convient tout à fait à l'électrochimie où les phénomènes électrochimiques sont également des procédés de surface. L'XPS permet la détermination fiable des états d'oxydation des éléments présents et de connaître sous quelle forme les éléments sont présents (comme pour l'oxygène sous forme  $\text{O}^{2-}$  dans le  $\text{RuO}_2$ , adsorbé à la surface de l'électrode sous forme  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ). Cette technique a souvent été utilisée pour l'analyse des changements de surface du  $\text{RuO}_2$ <sup>37,57</sup>.

Pour déterminer si des changements dans l'état d'oxydation du  $\text{RuO}_2$  ont lieu, on procède dans un premier temps à une analyse qualitative par XPS au niveau du déplacement des énergies de liaison. On effectue ensuite une analyse quantitative qui va nous permettre de déterminer les ratios O/Ru en mesurant les aires sous les courbes.

## 5.2. Etude des électrodes de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparées

### 5.2.1. Analyse d'un spectre à basse résolution

Les pics présents sur le survol à basse résolution (figure 5.2) sont caractéristiques de ceux trouvés habituellement pour le RuO<sub>2</sub><sup>37,58,59</sup>. L'attribution de chaque pic est faite dans le tableau 5.1. Le pic du carbone 1s (énergie de liaison = 284,6 eV) n'est pas directement visible sur le spectre de survol, étant confondu avec le spectre global correspondant au Ru 3d. Une déconvolution de l'enveloppe du spectre est alors nécessaire afin d'analyser cette partie du spectre (voir paragraphe 5.2.2.1).

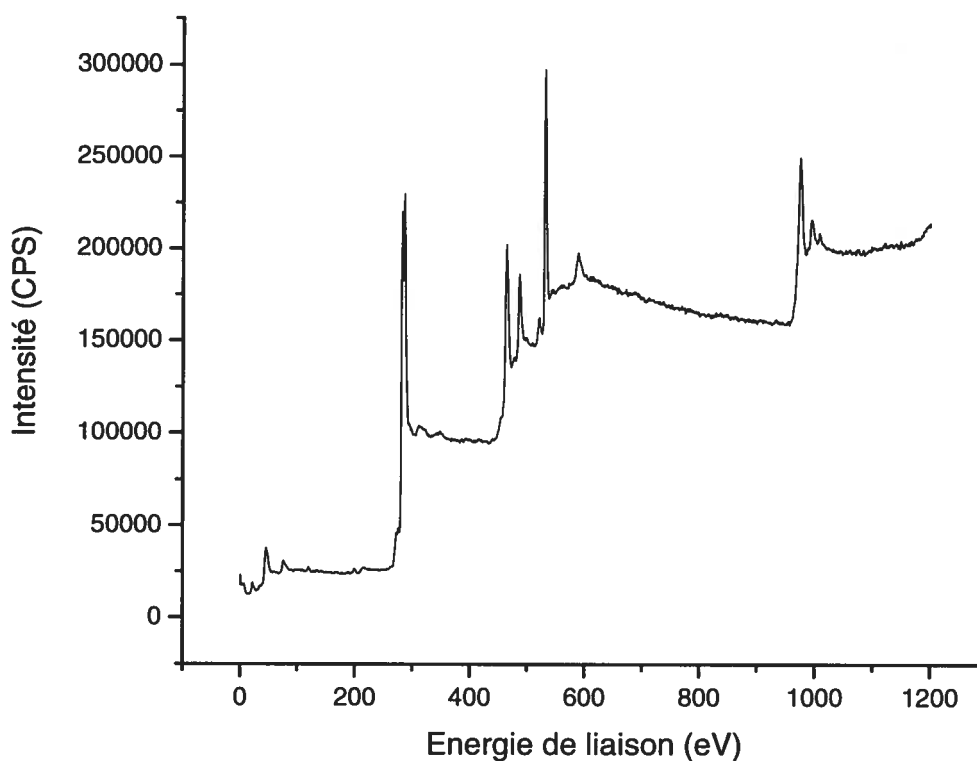


Figure 5.2. *Survol d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée*

*Tableau 5.1. Attribution des pics du survol de l'électrode de RuO<sub>2</sub>*

<b>Energie de liaison (eV)</b>	<b>Attribution</b>
45,6	Ru 4p <sub>3/2</sub>
76,1	Ru 4s
281,3	Ru 3d <sub>5/2</sub>
285,5	Ru 3d <sub>3/2</sub>
463,2	Ru 3p <sub>3/2</sub>
485,8	Ru 3p <sub>1/2</sub>
588,8	Ru 3s
530,1	O 1s
974,5	O (Auger)
994,4	O (Auger)
119,4	Al 2s (très faible)
198,8	Cl 2p(très faible)



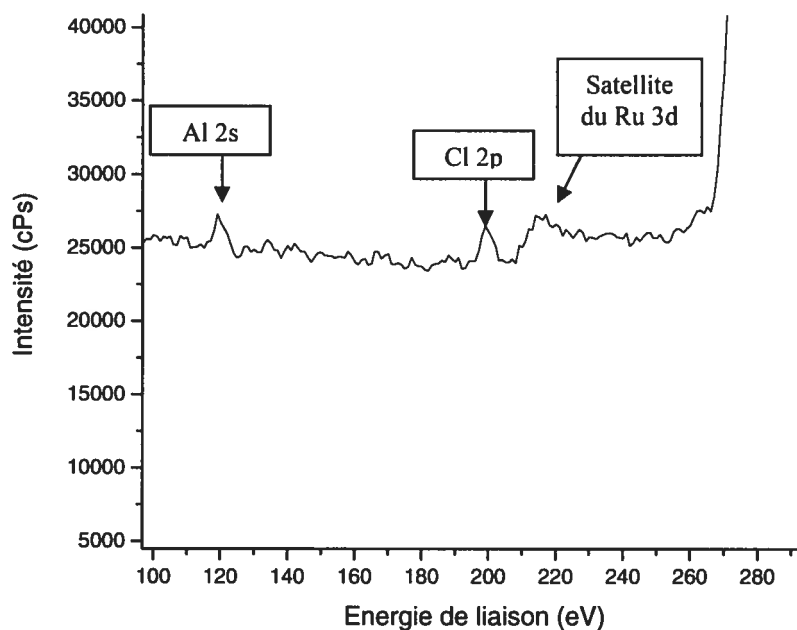


Figure 5.3. Agrandissement du survol pour la région Al et Cl 2p

La figure 5.3 représente un agrandissement de la région correspondant aux énergies de liaison de l'aluminium 2s et du chlore 2p. La présence de chlore est sans aucun doute reliée à la méthode de préparation du  $\text{RuO}_2$  à partir du précurseur  $\text{RuCl}_3$ . La présence d'aluminium quant à elle peut être attribuée à la contamination des échantillons ou de la chambre de préparation ou d'analyse du système XPS utilisé. Bien que le pic à 119,4 eV soit difficilement attribuable à un autre élément que l'aluminium, l'identité de ce pic ne peut être confirmée puisque la position du pic de Al 2p se trouve à 75 eV, ce qui correspond au pic du Ru 4s. Les pics d'impuretés sont de très faible intensité et ne vont avoir aucune incidence sur les calculs de proportion d'oxyde dans le matériau.

On peut également observer sur la figure 5.3 un pic satellite du pic du Ru 3d. Ce pic à plus basse énergie peut être observé dans le cas d'échantillon solide dans un processus de photoémission direct. Le pic observé provient du remplissage d'un niveau d'énergie non rempli qui se trouve sous un niveau rempli dans le cas d'un trou de cœur<sup>60</sup>.

Les pics satellites à haute énergie ont déjà été observés dans les spectres XPS des métaux de transition<sup>61</sup>. Le processus de photoémission en XPS implique trois étapes : l'excitation de photoélectron, le transport du photoélectron depuis l'intérieur du solide jusqu'à la surface puis l'émission du photoélectron dans le vide. Lors du transport de l'électron jusqu'à la surface, des pertes d'énergie dû à une diffusion inélastique peuvent subsister résultant en un processus satellite (« shake process ») aboutissant à des pics satellites à plus haute énergie de liaison (car plus basse énergie cinétique). Pour plus d'informations, le lecteur pourra se reporter à la référence 61.

### 5.2.2. Analyse des spectres à haute résolution

Les spectres haute résolution des régions C1s/Ru 3d, Ru 3p<sub>3/2</sub> et O 1s sont à présent analysés pour chaque électrode fraîchement préparée afin de déterminer la proportion d'oxyde dans le ruthénium. Le but est de déterminer l'aire sous le pic afin de calculer les ratios de concentration avec l'équation 2.3.

### 5.2.2.1. Énergie de liaison de C1s/Ru3d

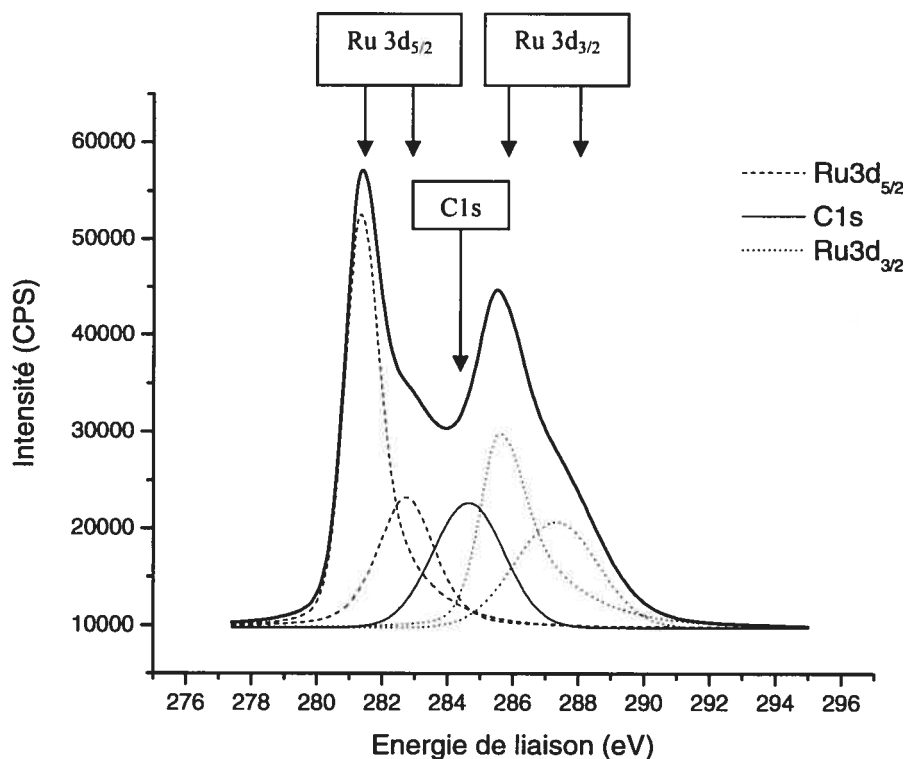


Figure 5.4. Spectre haute-résolution de la région Ru3d/C1s

La forme pour le spectre Ru3d/C1s est similaire à celle déjà observée auparavant pour le RuO<sub>2</sub><sup>37,58</sup>.

Comme mentionné dans le chapitre 2, les déconvolutions des spectres sont faites afin de faire apparaître les différentes contributions des diverses espèces sous l'enveloppe totale du spectre. Le RuO<sub>2</sub> anhydre étant un métal conducteur, une asymétrie dans la forme du pic est observée. Cette asymétrie est due à l'interaction d'un trou positif créé lors du processus de photoémission avec les électrons de conduction et a

déjà été observée sur le spectre XPS de différents métaux dont l'oxyde d'iridium<sup>62,63</sup> où les formes des pics Ir 4f et O 1s subissent cette asymétrie attribuée à la réponse masquée (« many-body screening ») des électrons de conduction 5d. Ainsi une forme asymétrique a été attribuée aux contributions Ru 3d<sub>5/2</sub> et Ru 3d<sub>3/2</sub> correspondant aux pics à 281,3 et 285,5 eV respectivement. La contribution des autres composantes est représentée par une fonction Gaussienne-Lorentzienne.

La figure 5.4 montre que la région Ru 3d du RuO<sub>2</sub> est caractérisée par la présence de 5 pics : une paire de pics étroits à 281,3 et 285,5 eV correspondant au doublet spin-orbite, Ru 3d<sub>5/2</sub> et Ru 3d<sub>3/2</sub>. Ces pics sont séparés par 4,2 eV ce qui correspond bien à la valeur attendue de 4,1 eV. Une contrainte est appliquée lors de la déconvolution du spectre pour conserver un ratio de surface de 0,67±0,02 entre les composantes spin-orbitales à basse énergie proche du ratio statistique<sup>64</sup> attendu de 0,67. Les largeurs à mi-hauteur pour les pics correspondants au Ru 3d<sub>3/2</sub> sont plus larges que ceux du Ru 3d<sub>5/2</sub>. Ces valeurs sont reportées en annexe.

Le pic à 284,6 eV quant à lui correspond sans aucun doute au C 1s et est défini par une fonction gaussienne.

Les pics plus larges à plus haute énergie (282,7 et 287,3 eV) sont des pics satellites du doublet spin-orbite. L'origine des composantes à haute énergie et à basse énergie pour le Ru 3d<sub>5/2</sub> a été discutée par de nombreux auteurs. Certains auteurs<sup>58</sup> pensent que ces pics sont dus à la présence de deux états d'oxydation distincts Ru (IV) et Ru (VI) (situé proche de la surface du matériau). Cependant la forme RuO<sub>3</sub> du

ruthénium n'est pas connue comme étant stable. D'autres<sup>65</sup> ont avancé l'hypothèse que les composantes spin-orbitales à haute énergie correspondent au « final-state effect ».

### 5.2.2.2. Énergie de liaison de Ru 3p<sub>3/2</sub>

Le spectre obtenu à la figure 5.5 correspond à ceux déjà obtenus dans la littérature pour le RuO<sub>2</sub><sup>57</sup>. La forme du pic est toujours assumée comme étant asymétrique. La largeur du pic est maintenue constante pour l'analyse des différentes électrodes fraîchement préparées, soit à une valeur de  $4,7 \pm 0,2$  eV.

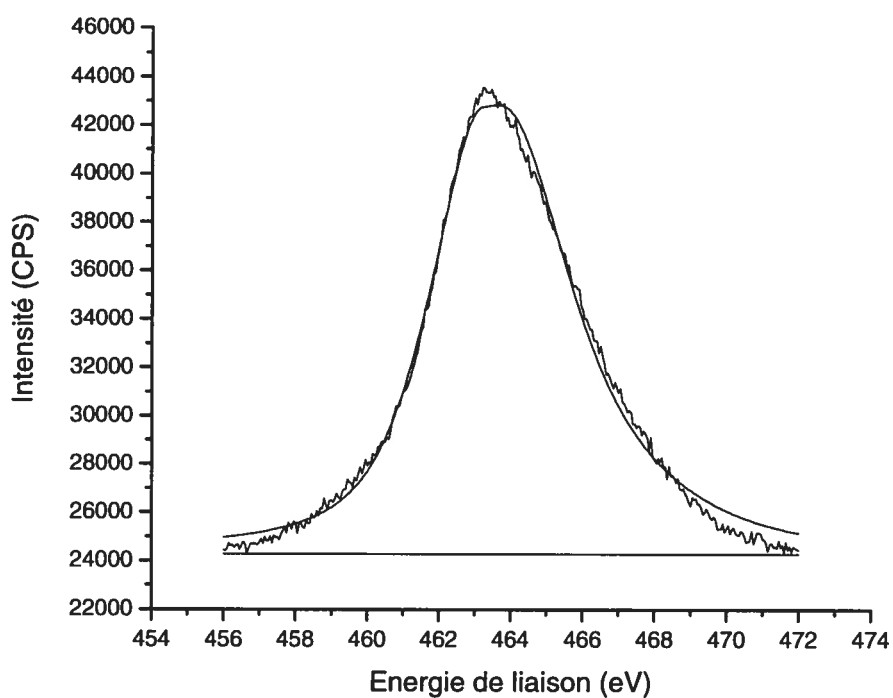


Figure 5. 5. Spectre haute résolution de la région Ru 3p<sub>3/2</sub>

Aucune présence de Ti 2p, habituellement situé à 458 eV n'est visible sur le spectre, ce qui démontre une couche suffisamment épaisse de RuO<sub>2</sub> pour prévenir une contribution du support de titane aux mesures électrochimiques.

### 5.2.2.3. Énergie de liaison de O1s

La figure 5.6 présentant le spectre haute résolution de la région O 1s met en évidence la présence de trois contributions dans l'enveloppe du spectre : à 530,1 eV, on retrouve la contribution pour les espèces correspondant aux oxygènes liés au ruthénium (O<sup>2-</sup>). La forme du pic pour cette contribution est une nouvelle fois assumée asymétrique comme expliqué plus haut. À 531,7 eV, on retrouve la contribution des espèces OH<sup>-</sup> adsorbées à la surface de l'électrode et à 533,4 eV les espèces H<sub>2</sub>O.

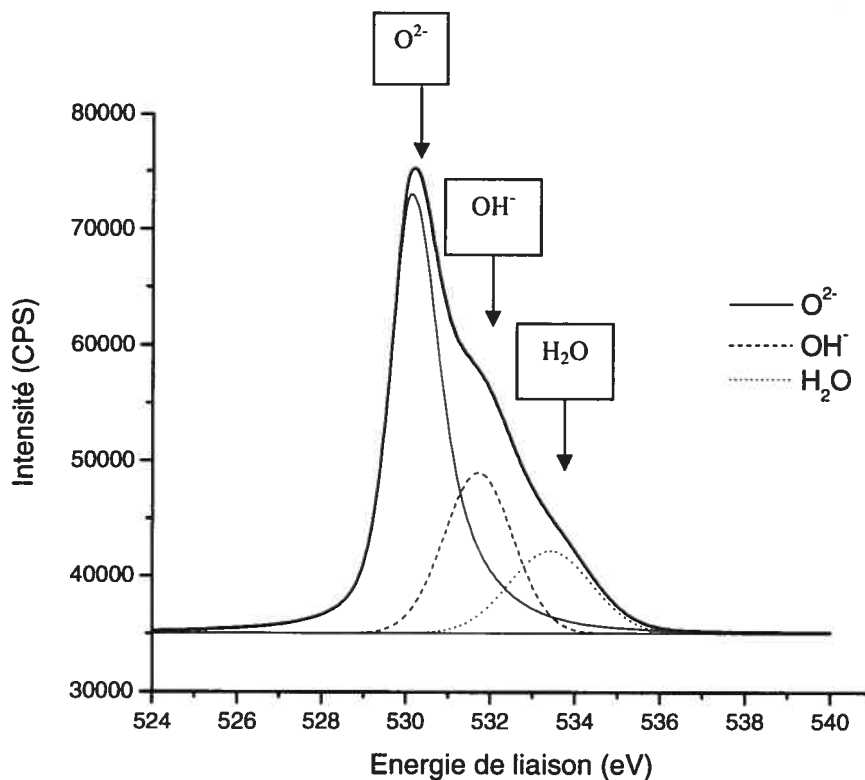


Figure 5.6. Spectre haute résolution de la région O 1s

Les six électrodes fraîchement préparées présentent des caractéristiques identiques quant aux interprétations qualitatives des survols et des spectres à haute résolution.

La méthode employée ici est une méthode ex-situ, c'est pourquoi l'étape de transfert des électrodes après le traitement électrochimique à la chambre d'analyse est une étape critique. Il a déjà été vérifié par des auteurs opérant le même type de technique<sup>57</sup> qu'aucun changement dans la position des pics du ruthénium n'avait lieu lors du transfert. Cependant la surface de l'électrode reste réactive et très sensible à l'oxygène lors de ce transfert. Ceci expliquerait pourquoi les résultats obtenus au tableau 5.2 présentent des différences majeures pour les électrodes fraîchement préparées. Les

résultats ainsi obtenus sont différents de ceux trouvés lors d'une étude précédente<sup>37</sup> où une seule électrode était utilisée pour les différents traitements et une méthode in situ avait permis l'acquisition des résultats.

### 5.3. Etude des électrodes après traitement dans l'acide sulfurique

#### 5.3.1. Limites de la fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique.

En premier lieu, un balayage vers les potentiels positifs est appliqué à une des électrodes dans l'acide sulfurique 0,1M afin de déterminer la valeur de potentiel limitant la borne anodique de la fenêtre de potentiel (figure 5.7).



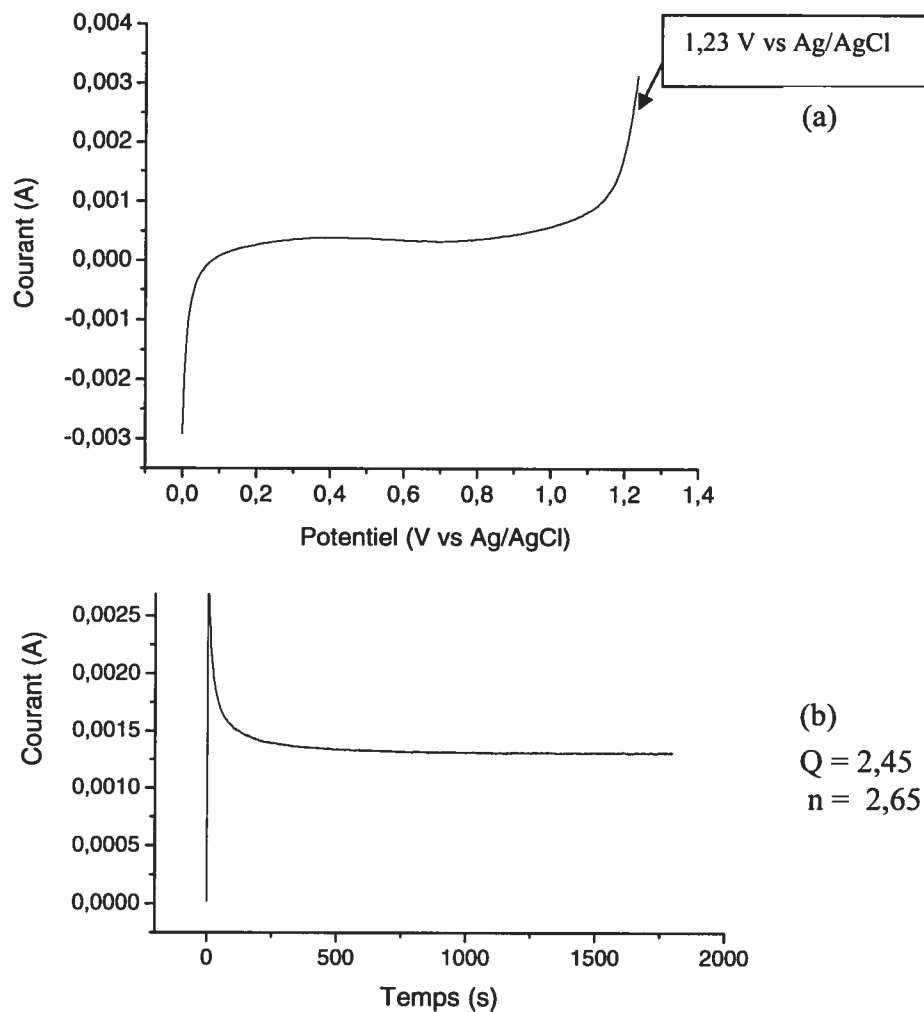


Figure 5.7. (a) Balayage anodique d'une électrode de  $\text{RuO}_2$  dans l'acide sulfurique 0,1M  
(b) Traitement appliqué à l'électrode de  $\text{RuO}_2$  à 1,23 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes

La figure 5.7 indique le potentiel à appliquer à l'électrode afin de déterminer s'il y a un changement dans l'état d'oxydation du matériau pour ce potentiel. Le potentiel trouvé de 1,23 V vs Ag/AgCl est appliqué à l'électrode pendant 30 minutes (figure 5.8 (b)). Grâce à la loi de Faraday et la charge calculée à partir de l'intégration du courant sur le chronoampérogramme, on trouve qu'un échange de 2,65 électrons par unité de  $\text{RuO}_2$  (calculé à partir de la masse de  $\text{RuO}_2$  sur l'électrode) a lieu lors de l'expérience.

Ceci correspond aux électrons échangés lors du processus de charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  (voir équation 1.4). La même expérience est menée cette fois-ci vers les potentiels cathodiques comme le montre la figure 5.8.

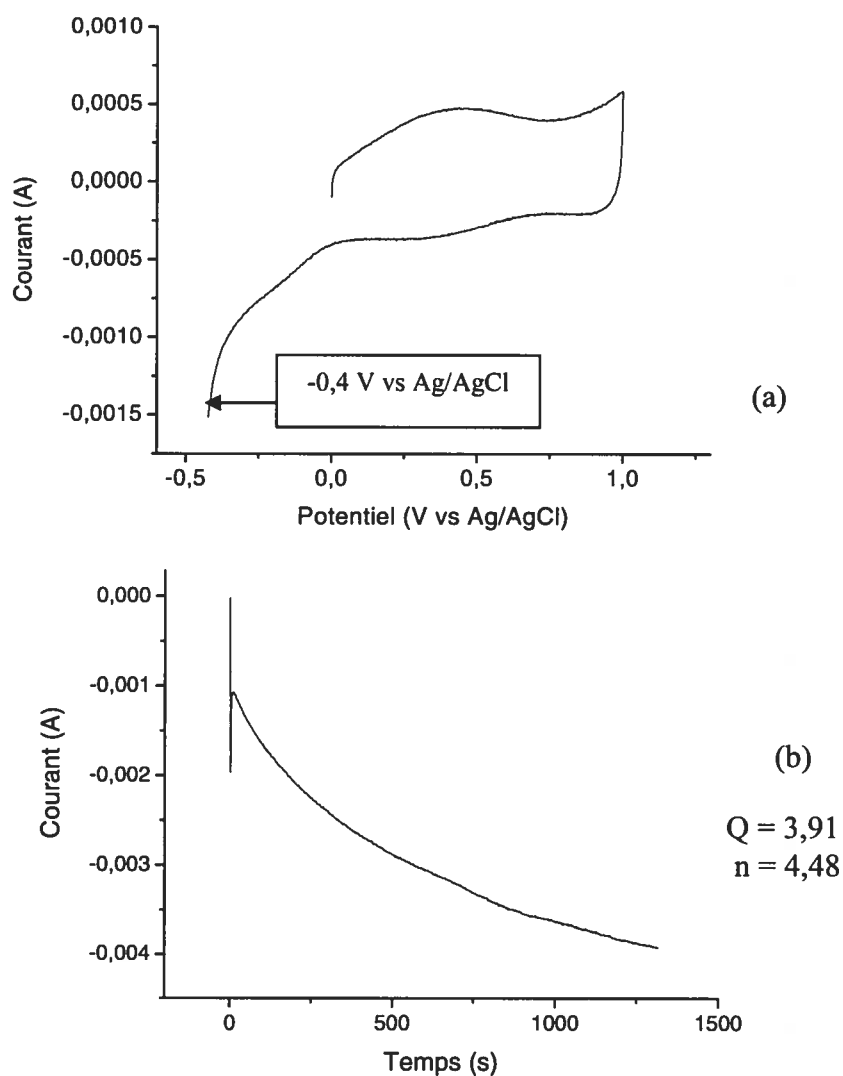
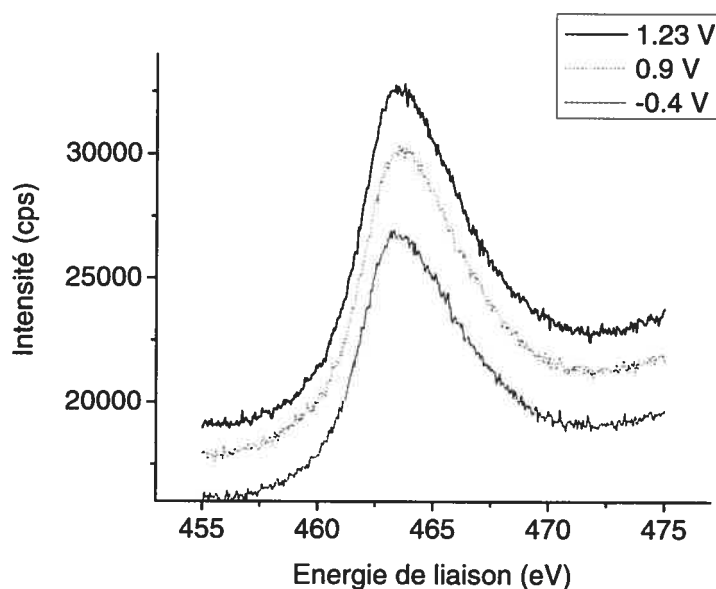


Figure 5.8. (a) Balayage cathodique d'une électrode de  $\text{RuO}_2$  dans l'acide sulfurique 0,1M (b) Traitement appliqué à l'électrode de  $\text{RuO}_2$  à -0,4 V vs Ag/AgCl pendant 30 minutes

Un potentiel de  $-0,4$  V vs Ag/AgCl est appliqué pendant 30 minutes à une autre électrode (voir figure 5.8 (b)). De la même façon que précédemment, la charge et le nombre d'électrons échangés sont calculés. Un échange de 4,48 électrons correspond au processus de charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  mais également à la réaction de dégagement d'hydrogène aux potentiels cathodiques.

Une dernière électrode est utilisée afin de servir de point de comparaison. Le potentiel appliqué à cette électrode est de  $0,9$  V vs Ag/AgCl (traitement présenté en annexe) car on sait qu'à ce potentiel, seuls des changements d'oxydation réversibles du matériau ont lieu.

### 5.3.2. Comparaison des énergies de liaison de Ru $3p_{3/2}$



*Figure 5.9. Comparaison des régions Ru  $3p_{3/2}$  pour les 3 électrodes traitées électrochimiquement dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M*

Les spectres obtenus pour la région Ru 3p<sub>3/2</sub> pour les 3 électrodes sont relativement similaires (voir figure 5.9), ce qui laisse supposer aucun changement dans l'état d'oxydation du ruthénium après traitement électrochimique aux potentiels limites.

Pour vérifier cette hypothèse, les spectres O 1s de l'électrode ayant subi le traitement à 1,23 V vs Ag/AgCl sont comparés avant et après traitement électrochimique.

### 5.3.3. Comparaison de l'énergie de liaison de O 1s

La figure 5.10 montre une différence au niveau des spectres O1s avant et après traitement électrochimique, principalement au niveau de la contribution des espèces OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O.

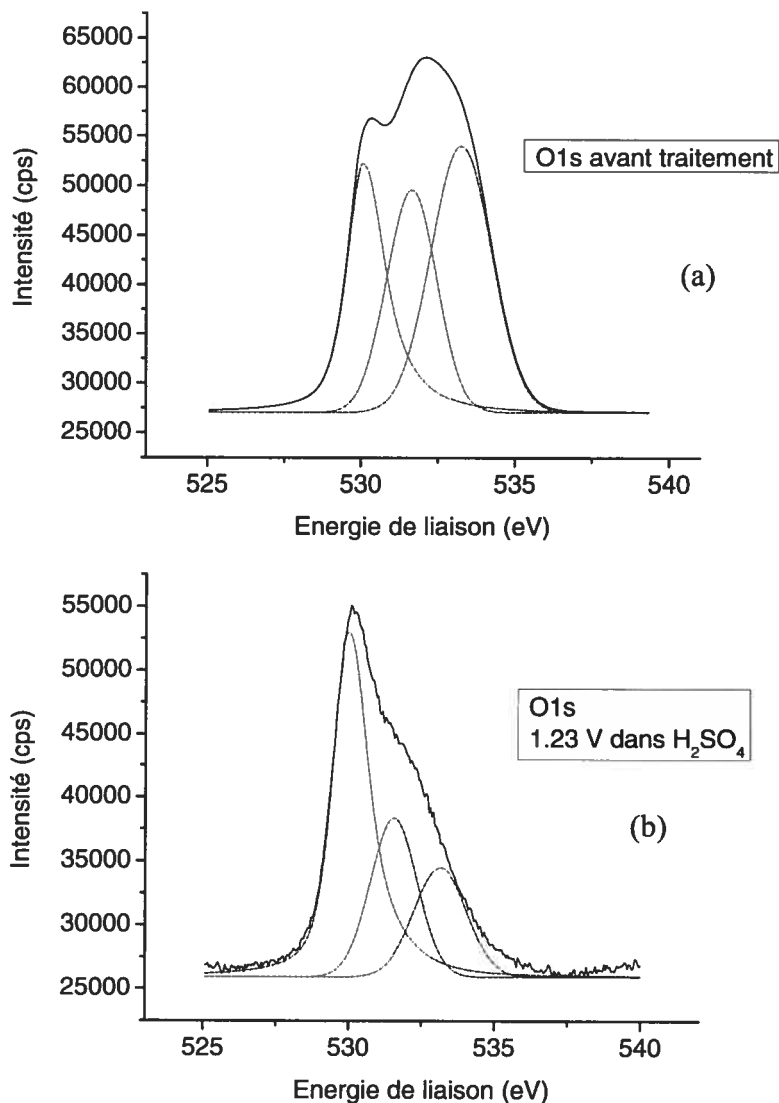


Figure 5.10. Comparaison du spectre O1s (a) avant traitement électrochimique (b) après traitement à 1,23V vs Ag/AgCl dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M

Les calculs de proportion  $O^{2-}/Ru\ 3p_{3/2}$ , présentés au tableau 5.2, pour cette électrode sont vérifiés. On obtient un ratio de 1,91 avant traitement, tandis qu'après traitement ce ratio est de 1,82. La différence entre les deux ratios étant minime (différence de 5% correspondant à la marge d'erreur sur les mesures), on peut affirmer qu'aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu au potentiel de 1,23 V vs Ag/AgCl et

que la fenêtre de potentiel aux potentiels anodiques est limitée par le dégagement d'oxygène (voir l'équation 5.2).

Les différences avant et après traitement électrochimique au niveau de la proportion des espèces  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  entre les deux spectres peut s'expliquer par le fait qu'après le traitement électrochimique à 1,23 V vs Ag/AgCl la surface de l'électrode a été « nettoyée » et les espèces alors adsorbées avant le traitement électrochimique ont disparu de la surface de l'électrode.

Les mêmes conclusions peuvent être faites en ce qui concerne la limite cathodique de la fenêtre de potentiel. La comparaison des spectres O1s montre encore une fois une différence au niveau des espèces adsorbées à la surface de l'électrode avant traitement qui sont ensuite dissoutes en solution après traitement à -0,4 V vs Ag/AgCl (voir Annexe). Ainsi on peut supposer que la fenêtre de potentiel aux potentiels cathodiques est limitée par la réduction des protons (voir équation 5.1).

L'aire correspondant à la contribution de  $\text{O}^{2-}$ , de  $\text{OH}^-$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  est calculée pour chacune des trois électrodes afin de déterminer le ratio  $\text{O}^{2-}/\text{Ru } 3p_{3/2}$ ,  $\text{OH}^-/\text{Ru } 3p_{3/2}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru } 3p_{3/2}$  (tableau 5.2).

Tableau 5.2. Calculs des ratios O/Ru<sub>3p<sub>3/2</sub></sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M

Electrodes		Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3
Ratio				
O <sup>2-</sup> /Ru 3p <sub>3/2</sub>	Avant traitement	2,12	2,13	1,91
	Après traitement	1,50	1,58	1,82
OH <sup>-</sup> /Ru 3p <sub>3/2</sub>	Avant traitement	2,21	2,08	1,77
	Après traitement	1,01	1,11	0,87
H <sub>2</sub> O/Ru 3p <sub>3/2</sub>	Avant traitement	2,83	2,66	2,55
	Après traitement	1,09	0,83	0,67
O(total) /Ru 3p <sub>3/2</sub>	Avant traitement	7,17	6,88	6,23
	Après traitement	3,52	3,51	3,36

Electrode 1 : -0,4 V vs Ag/AgCl

Electrode 2 : 0,9 V vs Ag/AgCl

Electrode 3 : 1,23 V vs Ag/AgCl

Une erreur de 5% a été estimée sur ces mesures.

On remarque tout de suite que les résultats obtenus pour les différentes électrodes fraîchement préparées sont assez différents malgré une même méthode de préparation. Les ratios  $O(\text{total})/Ru\ 3p_{3/2}$  varient de 6,23 à 7,17 pour les trois électrodes fraîchement préparées.

Etant donné que les électrodes fraîchement préparées présentaient des différences flagrantes au niveau des calculs de ratios  $O/Ru\ 3p_{3/2}$  (tableau 5.2) avant traitement, on a rapporté au tableau 5.3 la fraction de  $O_x$  (c'est-à-dire  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ) sur le ratio  $O(\text{total})/Ru\ 3p_{3/2}$ , afin de pouvoir procéder à une comparaison plus judicieuse.



Tableau 5.3. Fraction de  $O_x$  sur  $O(\text{total})/\text{Ru } 3p_{3/2}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M.

Electrodes		Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3
$O^{2-}$	Avant traitement	0,29	0,31	0,31
	Après traitement	0,43	0,45	0,54
$OH^-$	Avant traitement	0,31	0,30	0,28
	Après traitement	0,29	0,32	0,26
$H_2O$	Avant traitement	0,39	0,39	0,41
	Après traitement	0,31	0,24	0,20

Electrode 1 : -0,4 V vs Ag/AgCl

Electrode 2 : 0,9 V vs Ag/AgCl

Electrode 3 : 1,23 V vs Ag/AgCl

Grâce à ces calculs, on trouve bien des valeurs de proportion d'oxyde ( $O^{2-}$ ) équivalentes dans la gamme d'erreur attendue pour les trois électrodes fraîchement préparées (0,29 à 0,31).

On peut commencer par comparer les valeurs obtenues à 0,9V et à 1,23V, la mesure à 0,9V servant de référence, étant donné qu'à ce potentiel seules les réactions réversibles de charge du  $\text{RuO}_2$  se produisent. On remarque alors dans les deux cas une augmentation de valeurs correspondantes à la forme  $\text{O}^{2-}$ . Ces résultats signifieraient que la proportion d'oxyde dans le matériau augmente. Dans le cas de l'oxydation du  $\text{RuO}_2$  en  $\text{RuO}_4^{2-}$ , la proportion d'oxyde aurait diminuée après traitement et si les espèces  $\text{RuO}_4^{2-}$  sont solubles dans l'électrolyte elles se seraient dissoutes au moment de l'application de potentiel. Indéniablement l'oxydation du  $\text{RuO}_2$  n'a pas eu lieu au potentiel de 1,23 V vs Ag/AgCl. Cependant l'augmentation de la proportion d'oxyde n'est pas explicable. Pour vérifier que les espèces  $\text{RuO}_4^{2-}$  ne sont pas dissoutes dans l'électrolyte (ce qui d'ailleurs n'était pas visible lors des traitements effectués), on pourrait effectuer des mesures d'absorption atomique ou bien encore par ICP-AES.

En ce qui concerne la proportion de l'espèce  $\text{OH}^-$ , on devrait observer à bas potentiel (-0,4V vs Ag/AgCl) une augmentation de cette espèce dû au fait que les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont adsorbés à la surface de l'électrode, comme déjà observé ailleurs<sup>37</sup>. Cette augmentation devrait s'accompagner d'une diminution de la proportion d'oxyde. Ce n'est pas le cas ici. Les ratios correspondants à l'eau adsorbée à la surface de l'électrode diminuent après traitement ce qui renforce l'idée comme quoi la surface de l'électrode est « nettoyée » après application d'un potentiel dans l'acide sulfurique.

#### 5.4. Etude des électrodes après traitement dans le PTFA

La même étude est effectuée mais cette fois-ci dans le PTFA afin de déterminer les phénomènes limitant la fenêtre de potentiel.

##### 5.4.1. Limites de la fenêtre de potentiel dans le PTFA

Comme le montre la figure 5.11, un balayage anodique de l'électrode permet de déterminer le potentiel limite de 1,9 V vs AgQRE. Ce potentiel est appliqué à la même électrode pendant 30 minutes.

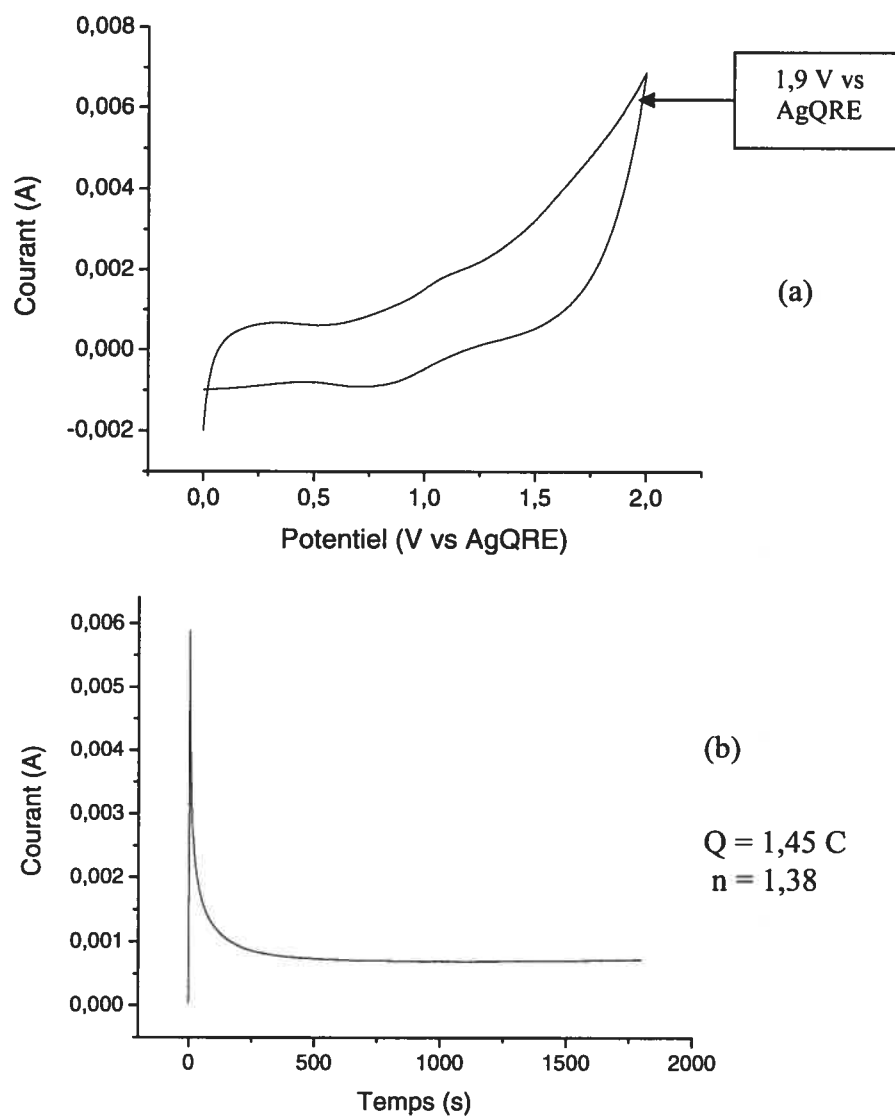


Figure 5.11. (a) Balayage anodique de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans le PTFA

(b) Traitement appliqué à l'électrode de  $\text{RuO}_2$  à 1,9 V vs AgQRE dans le PTFA pendant 30 minutes

On trouve un échange de 1,38 électrons correspondant au processus de charge de l'électrode de  $\text{RuO}_2$ . Un potentiel de 1,3 V vs AgQRE est appliqué à une électrode de

$\text{RuO}_2$  pendant 30 minutes afin de servir de référence. Le traitement appliqué est présenté en annexe.

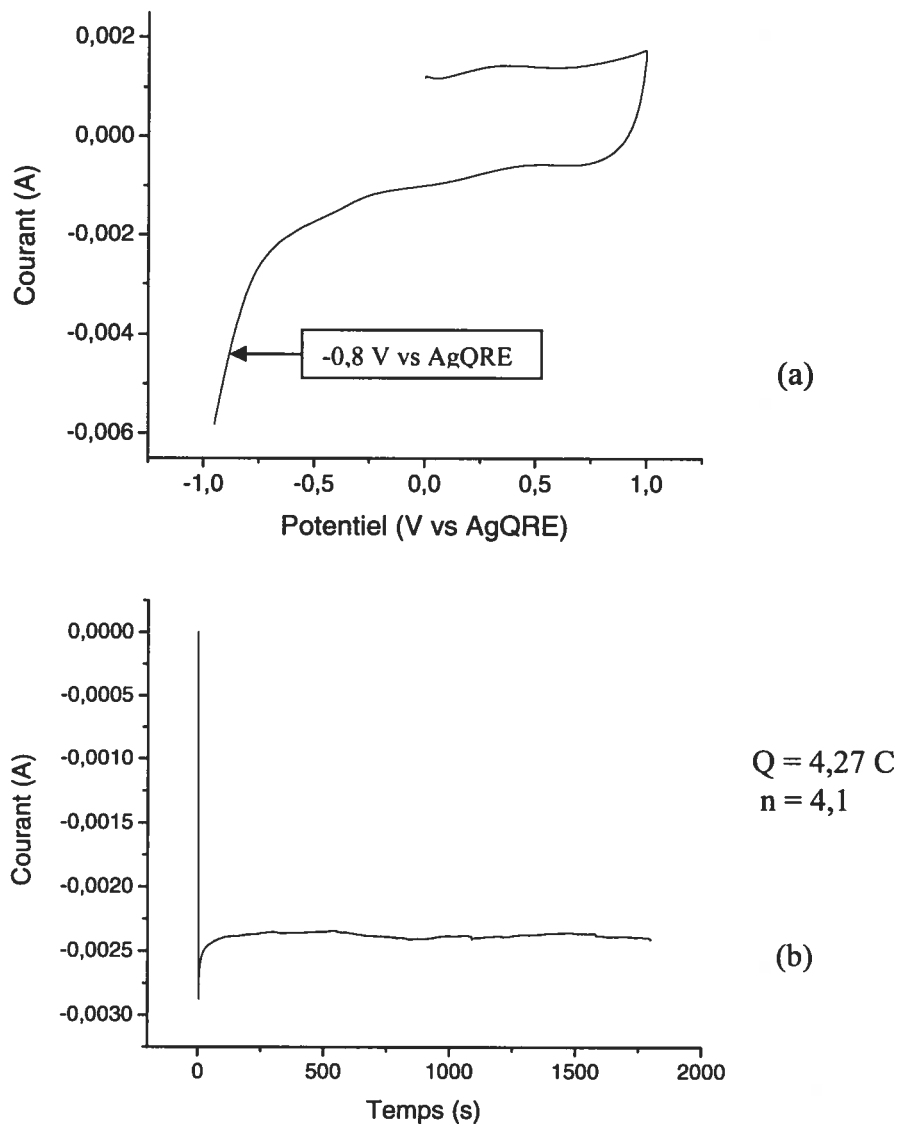


Figure 5.12. (a) Balayage cathodique de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans le PTFA  
(b) Traitement appliqué à l'électrode de  $\text{RuO}_2$  à  $-0,8 \text{ V vs AgQRE}$  dans le PTFA pendant 30 minutes

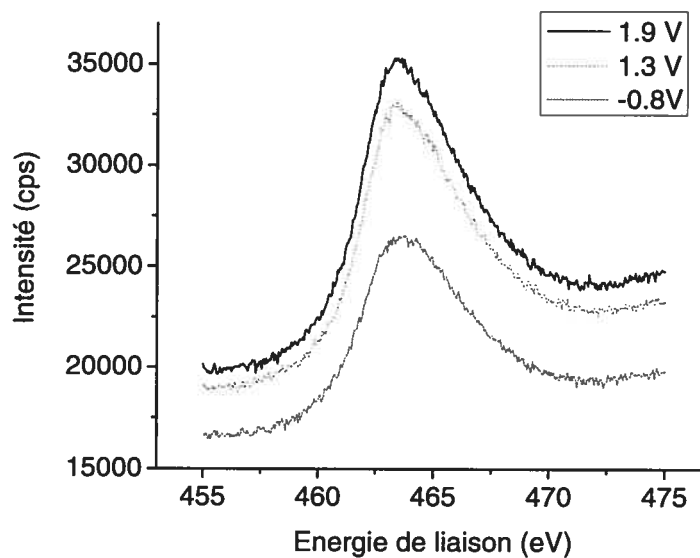
La figure 5.12 montre que la borne limite aux potentiels cathodiques est de -0,8 V vs AgQRE. Ce potentiel est appliqué à une dernière électrode pendant 30 minutes. On trouve un échange de 4,1 électrons correspondant au processus de charge de l'électrode de RuO<sub>2</sub>. Ce nombre d'électrons est élevé car il prend en compte non seulement la réaction de charge du RuO<sub>2</sub> mais également la réaction de dégagement d'hydrogène.

Le nombre d'électrons impliqués dans l'acide sulfurique à 1,23V est plus important que dans le PTFA à 1,9V certainement dû à la réaction de formation d'oxygène à 1,23 V en milieu aqueux.

Les trois électrodes ainsi préparées sont ensuite analysées comme dans le cas de l'acide sulfurique.

#### 5.4.2. Comparaison de l'énergie de liaison Ru 3p<sub>3/2</sub>

La comparaison des pics Ru 3p<sub>3/2</sub> ne montre encore une fois aucune différence visible dans la forme des déconvolutions. Afin de vérifier qu'aucun changement n'a eu lieu après traitement dans le PTFA, on vérifie les régions O 1s pour les 3 électrodes.



*Figure 5.13. Comparaison des régions Ru 3p<sub>3/2</sub> pour les 3 électrodes traitées électrochimiquement dans le PTFA*

#### 5.4.3. Comparaison de l'énergie de liaison O 1s

La figure 5.14 compare les régions O 1s avant (a) et après traitement à 1,9 V vs AgQRE dans le PTFA (b). Aucune différence notable ne semble indiquer un changement de la contribution de l'oxygène.

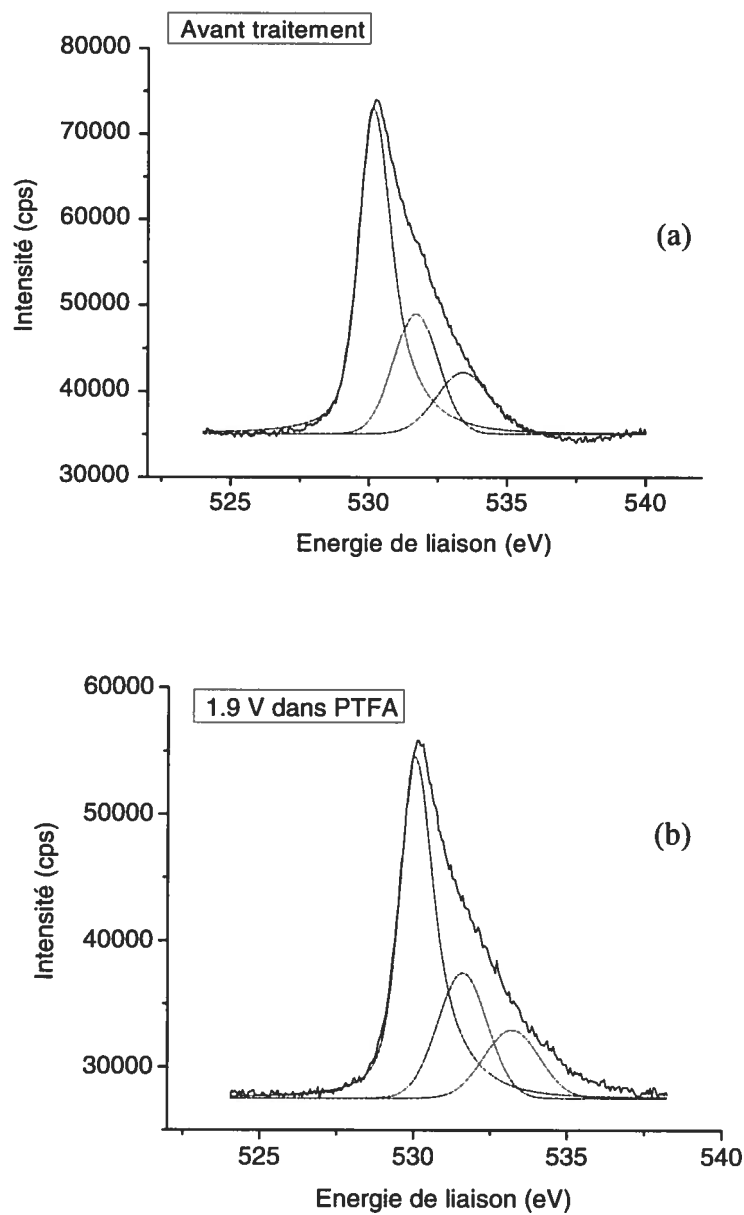


Figure 5.14. Comparaison du spectre O1s (a) avant traitement électrochimique (b) après traitement à 1,9 V vs AgQRE dans le PTFA

Pour vérifier qu'aucun changement d'état d'oxydation ne s'est produit pour le ruthénium, on vérifie les ratios  $O^{2-}/Ru\ 3p_{3/2}$  présentés au tableau 5.4. La valeur calculée avant traitement de l'électrode est de 1,60 tandis qu'après traitement, cette



valeur est de 1,48. Ces deux valeurs étant relativement proches, on peut donc supposer qu'aucun changement d'état d'oxydation n'est visible vers les potentiels anodiques de la fenêtre de potentiel. On peut donc supposer que la fenêtre de potentiel va être limitée vers les potentiels anodiques par la décomposition de l'eau résiduelle dans le liquide ionique ou bien par le liquide ionique en tant que tel.

Tableau 5.4. Calculs des ratios  $O/Ru3p_{3/2}$  dans PTFA

Electrodes		Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6
$O^{2-}/Ru\ 3p_{3/2}$	Avant traitement	1,62	1,86	1,60
	Après traitement	1,64	1,58	1,48
$OH^-/Ru\ 3p_{3/2}$	Avant traitement	1,45	1,03	0,62
	Après traitement	1,76	0,78	0,61
$H_2O/Ru\ 3p_{3/2}$	Avant traitement	2,79	0,82	0,38
	Après traitement	2,45	0,41	0,37
$O(\text{total})/Ru\ 3p_{3/2}$	Avant traitement	5,86	3,71	2,61
	Après traitement	5,85	2,77	2,44

Electrode 4 : -0,8 V vs AgQRE

Electrode 5 : 1,3 V vs AgQRE

Electrode 6 : 1,9 V vs AgQRE

Une erreur de 5% a été estimée sur ces mesures.

En ce qui concerne la limite aux potentiels cathodiques, la comparaison des spectres O 1s (voir Annexe) ne montre pas de différence majeure et le calcul du ratio  $O^{2-}/Ru\ 3p_{3/2}$  donne une valeur de 1,62 avant le traitement et 1,64 après le traitement à -0,8 V vs AgQRE (voir tableau 5.4). Ces valeurs étant très proches, il est indéniable qu'aucun changement d'état d'oxydation ne se produit à la limite cathodique de la fenêtre de potentiel. On peut donc supposer que la réduction des protons présents dans le liquide ionique va limiter la fenêtre de potentiel.

Comme pour l'acide sulfurique, on vérifie les hypothèses émises grâce aux résultats de la fraction de  $O_x$  sur  $O(\text{total})/Ru\ 3p_{3/2}$  présentés au tableau 5.5 pour le PTFA.

Tableau 5.5. Fraction de  $O_x$  sur  $O(\text{total})/\text{Ru } 3p_{3/2}$  dans le PTFA

Electrodes Ratio $O_x$ / ( $O(\text{total})/\text{Ru } 3p_{3/2}$ )		Electrode 4	Electrode 5	Electrode 6
		$O^{2-}$	Avant traitement	0,28
Après traitement	0,28		0,57	0,61
$OH^-$	Avant traitement	0,25	0,28	0,24
	Après traitement	0,30	0,28	0,25
$H_2O$	Avant traitement	0,48	0,22	0,15
	Après traitement	0,42	0,15	0,15

En comparant les valeurs pour les traitements à 1,3V (aucun changement d'état d'oxydation irréversible du  $\text{RuO}_2$ ) et à 1,9V dans le PTFA, on remarque que la proportion d'oxyde augmente faiblement à 1,3V mais reste inchangée à 1,9V avant et après traitement. Ainsi cela confirme l'hypothèse d'aucun changement d'état d'oxydation du  $\text{RuO}_2$  à la borne anodique de la fenêtre de potentiel dans le PTFA.

En ce qui concerne la forme  $\text{OH}^-$ , une augmentation de 0,25 à 0,30 est observée à -0,8V appuyant l'hypothèse de l'adsorption d'anions à la surface de l'électrode. Cependant cette augmentation de l'espèce  $\text{OH}^-$  n'est accompagnée d'aucune diminution de la proportion d'espèces  $\text{O}^{2-}$ . La proportion d'eau étant très importante à la surface de l'électrode (valeur de 0,42 vs 0,28 pour  $\text{O}^{2-}$ ), on peut supposer que cette diminution n'est pas visible.

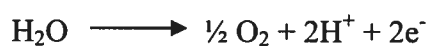
### 5.5. Conclusion

Les expériences menées par XPS ont tout d'abord permis de vérifier la composition en surface des électrodes de  $\text{RuO}_2$  fraîchement préparées et de comparer aux résultats déjà trouvés auparavant dans la littérature.

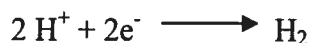
La voltammétrie cyclique a permis ensuite de déterminer les potentiels limitant la fenêtre de potentiel dans l'acide sulfurique ainsi que dans le PTFA. Ces potentiels ont ensuite été appliqués aux électrodes fraîchement préparées et les analyses XPS ont permis de calculer la proportion d'oxyde dans le ruthénium. Après comparaison avant et après traitement, nous avons pu établir les conclusions suivantes :

◆ Dans l'acide sulfurique :

- à la limite anodique se produit le dégagement d'oxygène.



- A la limite cathodique se produit la réduction des protons.



◆ Dans le PTFA :

- A la limite anodique peut se produire la décomposition de l'eau résiduelle dans le liquide ionique ou bien l'oxydation du liquide ionique lui-même. Cette hypothèse pourra notamment être vérifiée dans des travaux futurs grâce au DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry)
  
- A la limite cathodique se produit la réduction des protons. Cette hypothèse pourra également être vérifiée grâce au DEMS.

Les expériences XPS ayant permis de démontrer que la fenêtre de potentiel de l'électrode de RuO<sub>2</sub> dans le PTFA n'est pas limitée par l'oxydation du matériau d'électrode mais par l'électrolyte lui-même, on peut donc envisager d'étudier le comportement de la même électrode dans un autre liquide ionique protique, possédant une fenêtre de potentiel plus large pour ainsi augmenter à nouveau l'énergie stockée par le système.

## CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

L'étude réalisée dans le cadre de cette maîtrise a permis de démontrer pour la première fois que la pseudocapacitance a lieu pour une électrode de  $\text{RuO}_2$  de forme cristalline dans un liquide ionique échangeur de protons, le PTFA. Ce phénomène a été mis en évidence par des expériences de voltammétrie cyclique où des pics caractéristiques des changements d'états d'oxydation impliqués dans la réaction de charge du  $\text{RuO}_2$  ont été observés dans le PTFA. De plus l'étude du comportement électrochimique de l'électrode de  $\text{RuO}_2$  dans un liquide aprotique ( $\text{EMIBF}_4$ ) a permis de montrer que seul le phénomène de double couche était à l'origine de la capacitance dans un liquide ionique exempt de protons. Ainsi, on peut affirmer que la capacitance résultant du processus faradique dans le système  $\text{RuO}_2/\text{PTFA}$  est due à la présence de protons dans le liquide ionique qui permettent à la réaction de charge de l'électrode d'avoir lieu.

Jusqu'à présent les supercapacités de  $\text{RuO}_2$  n'étaient utilisées qu'en milieu aqueux, c'est-à-dire l'acide sulfurique principalement. Le fait de pouvoir les utiliser dans les liquides ioniques permet d'une part d'augmenter la fenêtre de potentiel (de l'ordre de 900 mV) donc l'énergie stockée par le système. Le déplacement des protons dans le PTFA est principalement basé sur un mécanisme de type « véhicule ». Les protons sont véhiculés par l'intermédiaire des cations présents dans le liquide ionique jusqu'à la surface de l'électrode. Ce processus est plus lent qu'en milieu aqueux, où le mécanisme

de déplacement des protons est un mécanisme de Grotthus, car le milieu possède une viscosité relativement importante.

Le mécanisme de charge a été mis en évidence grâce à des mesures de charge voltammétrique, méthode mise au point pour une électrode  $\text{RuO}_2$  en milieu aqueux. On a pu observer que le mécanisme de charge dans le liquide ionique échangeur de protons était similaire à celui observé en milieu aqueux pour le même type d'électrode. Il existe en fait une charge relative à la charge de la partie la plus accessible du matériau à l'électrolyte et une charge relative à la partie la moins accessible du matériau. Les calculs effectués ont permis de mettre en évidence une capacitance 107 F/g dans le PTFA comparée à une capacitance de 37 F/g dans l'acide sulfurique. Cette augmentation de capacitance est probablement due au fait que les ions sont présents en forte concentration dans le PTFA sans aucun solvant, augmentant nettement la concentration en protons disponibles pour la pseudocapacitance. L'effet de l'augmentation de température sur la capacitance est également non négligeable puisque la capacitance trouvée pour une température de  $75^\circ\text{C}$  est de 280 F/g. La conductivité du liquide ionique augmente fortement pour de telles températures expliquant cette augmentation de capacitance. La composition du liquide ionique protique après réaction des protons avec le matériau reste encore à élucider et est actuellement à l'étude dans nos laboratoires, notamment grâce à des analyses de spectroscopie infrarouge sur le PTFA.

Les études des électrodes de  $\text{RuO}_2$  par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont montré que les électrodes préparées par décomposition thermique présentaient des compositions similaires à celles déjà étudiées auparavant. Les analyses

de surface des électrodes de  $\text{RuO}_2$  avant et après traitements électrochimiques aux potentiels limitant la fenêtre dans l'acide sulfurique et dans le PTFA ont permis de mettre en évidence qu'aucun changement d'état d'oxydation du ruthénium n'était observable à ces limites. L'observation d'un dégagement gazeux aux potentiels cathodiques est facilement attribuable à la réaction de dégagement d'hydrogène possible grâce à la présence des protons dans les deux milieux. Aux potentiels anodiques, aucun changement dans l'état d'oxydation du ruthénium étant observé, on peut supposer que l'oxydation du PTFA se produit. Cette hypothèse pourra être confirmée grâce à des études menées par le DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry), dont l'installation vient d'être finalisée dans nos laboratoires. A l'aide de cette méthode, l'analyse en temps réel par spectrométrie de masse des dégagements gazeux aux potentiels limites de la fenêtre de potentiel permettrait de caractériser les réactions de décomposition de l'électrolyte. Ces analyses XPS montrent que la fenêtre de potentiel du système n'est pas limitée par le matériau actif mais bien par l'électrolyte. Des travaux futurs pourront consister à trouver un autre liquide ionique protique possédant un potentiel d'oxydation plus élevé. Dans ce cas, on pourra encore agrandir la fenêtre de potentiel et ainsi l'énergie emmagasinée par l'électrode.

Actuellement, le comportement électrochimique d'autres matériaux de supercapacités dans les liquides ioniques protiques est à l'étude dans nos laboratoires. Il a notamment été trouvé que le  $\text{MnO}_2$ , matériau beaucoup moins coûteux que le  $\text{RuO}_2$  présentait une capacitance de l'ordre de 75 F/g ou 380 F/g en milieu aqueux et 115 F/g ou 360 F/g en milieu sel fondu avec une plage de potentiel égale ou supérieure au milieu



aqueux, dépendamment du mode préparatoire de l'oxyde de manganèse. Les mécanismes de charge sont encore à l'étude.

L'intérêt porté aux liquides ioniques est dû en grande partie à la possibilité de modifier aisément leur composition. Dans notre cas, le désavantage majeur du liquide ionique protique étudié se situe dans le manque de rapidité du système. Il serait alors possible de modifier le LI, notamment en remplaçant la picoline par une base à deux amines et ainsi assurer un transport rapide des protons dans l'électrolyte. Un système  $\text{RuO}_2/\text{LI}$  rapide permettrait ainsi une possibilité de commercialisation pour l'application aux véhicules électriques comme mentionné en introduction.

## RÉFÉRENCES

1. CEA, Dossier : Energie. Tiré de *Besoins en énergie* [en ligne].  
[réf. du 1<sup>er</sup> septembre 2006]. Disponible sur Web :  
<[http://www.cea.fr/jeunes/themes/l\\_energie/la\\_production\\_d\\_energie/l\\_energie\\_aujourd\\_hui.html](http://www.cea.fr/jeunes/themes/l_energie/la_production_d_energie/l_energie_aujourd_hui.html)>
2. Agence Internationale de l'Energie, *Véhicules Electriques : Technologie, Performances et Perspectives*, OCDE, Paris, 1994.
3. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer, Plenum, New York, 1999.
4. R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483.
5. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 6<sup>e</sup> Ed, W.H. Freeman and Company, New York, 2003.
6. P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292.
7. W.C.Chen, T.C. Wen, H. Teng, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 641.
8. E. Raymondo-Pinero, F. Leroux, F. Beguin, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1877.
9. B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, G. Wang, Y. Yang, *J. Power Sources* 158 (2006) 773.
10. V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2499.
11. P. Soudan, P. Lucas, H. Ho, D. Jobin, L. Breau, D. Belanger, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 773.
12. S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 1.
13. J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699.
14. S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263.

15. H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
16. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
17. G.E. Gray, J. Winnick, P.A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2262.
18. T.J. Melton, J. Joyce, J.T. Maloy, J.A. Boon, J.S. Milkes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3865.
19. G.T. Cheek, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3581.
20. M. Lipsztajn, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1968.
21. Z.J. Karpinski, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1491.
22. A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. Lecompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687.
23. V.R. Koch, L.A. Dominey, C. Nanjundiah, M.J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 798.
24. P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
25. M.J. Earle, J.M.S.S. Esperanca, A. Gilea, J.N. Canonglia Lopez, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature* 439 (2006) 831.
26. S. Carda-Broch, A. Berthod, A.W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 191.
27. A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1265.
28. N. Barisci, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, R.H. Baughman, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 22.
29. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* (1914) 1800.
30. M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13411.

31. A. Noda, M.A.B.H Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4024.
32. R. Koch, C. Nanjundiah, J.L. Goodman, in *Proc. 5th Int. Sem. Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Florida Educational Seminars (1995).
33. J. Caja, T.D.J. Dunstan, G. Mamantov, in *Molten Salts XI*, P.C. Trulove, H.C. De Long, G.R. Stafford, S. Deki, eds, PV98-11, Electrochemical Society, 1998, p.333.
34. T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3603.
35. D. Briggs, *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Heyden, London, 1977.
36. D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
37. D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P.M.A. Sherwood, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4245.
38. V. Subramanian, S.C. Hall, P.H. Smith, B. Rambabu, *Solid State Ionics* 175 (2004) 511.
39. S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) App.1
40. L.M. Doubova, A. De Battisti, S. Daolio, C. Pagura, S. Barison, R. Gerbasi, G. Battiston, P. Guerriero, S. Trasatti, *Rus. J. Electrochem.* 40 (2004) 1301.
41. J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L6
42. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science* 264 (1994) 556.
43. L.M. Doubova, S. Daolio, A. De Battisti, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 25.
44. G.T. Cheek, W.E. O'Grady, présenté au 207th Meeting of The Electrochemical Society, ville de Québec, mai 2005.
45. H.R. Rodriguez, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2145.

46. J.P.G. Farr, L.X. Yang, *Trans. IMF* 79 (2001) 163.
47. W. Xu, C.A. Angell, *Science*, 302 (2003) 422.
48. R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) D1.
49. D. Rochefort, A.-L. Pont, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1539.
50. C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3392.
51. D. Rochefort, C. Hamel, D. Guay, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1141.
52. R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, *J. Pow. Sources* 154 (2006) 550.
53. B.K. Mandal, A.K. Padhi, Z. Shi, S. Chakraborty, R. Filler, *J. Pow. Sources* 162 (2006) 690.
54. Q.L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, *J. Pow. Sources* 161 (2006) 123.
55. I.M. Kodintsev, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1803.
56. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Toronto, 1966.
57. R. Kötz, H.J. Lewerenz, S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 825.
58. K.S. Kim, N. Winograd, *J. Catal.* 35 (1974) 66.
59. D.R. Rolison, K. Kuo, M. Umana, D. Brundage, R.W. Murray, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 407.
60. D. Pop, *Photoelectron Spectroscopy on Thin Films of Cu-, Zn-, and Metal-Free Extended Porphyrazines*. Tiré de *Shakedown process XPS* [en ligne]. 2003 [réf. du 19 décembre 2006]. Disponible sur Web :   
<<http://www.diss.fu-berlin.de/2003/168/chapter1.pdf>>
61. B. Mayer, St. Uhlenbrock, M. Neumann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 81 (1996) 63.
62. G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 4680.

63. I.M. Kodintsev, S. Trasatti, M. Rubel, A. Wieckowski, N. Kaufher, *Langmuir* 8 (1992) 283.
64. Y.J. Kim, Y. Gao, S.A. Chambers, *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) 250.
65. P.A. Cox, J.B. Goodenough, P.J. Tavener, D. Telles, R.G. Egdell, *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 360.

## Annexes chapitre 5

*Tableau 5.6. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région Ru 3d/C 1s d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée.*

N° du pic	Type de fonction	Aire du pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
1	atan	74169	281,3	1,3
2	PsVoigt1	33644	282,7	2,1
3	Gaussienne	34999	284,6	2,6
4	atan	50270	285,6	1,9
5	PsVoigt1	34833	287,3	3,0

*Tableau 5.7. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région Ru 3p<sub>3/2</sub> d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée.*

N° du pic	Type de fonction	Aire du pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
1	atan	104156	463,2	4,6

*Tableau 5.8. Caractéristiques des pics de déconvolution pour la région O 1s d'une électrode de RuO<sub>2</sub> fraîchement préparée.*

N° du pic	Type de fonction	Aire du pic	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
1	atan	72042	530,1	1,4
2	Gaussienne	28350	531,7	1,9
3	Gaussienne	17382	533,4	2,3

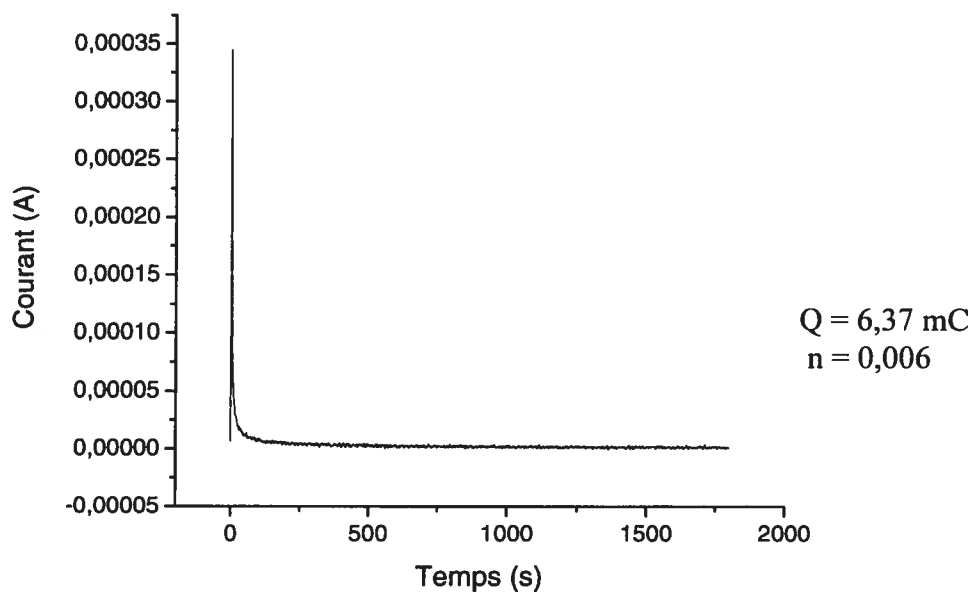


Figure 5.15. Traitement électrochimique appliqué à l'électrode de  $RuO_2$  à 0,9 V vs Ag/AgCl dans  $H_2SO_4$  pendant 30 minutes.

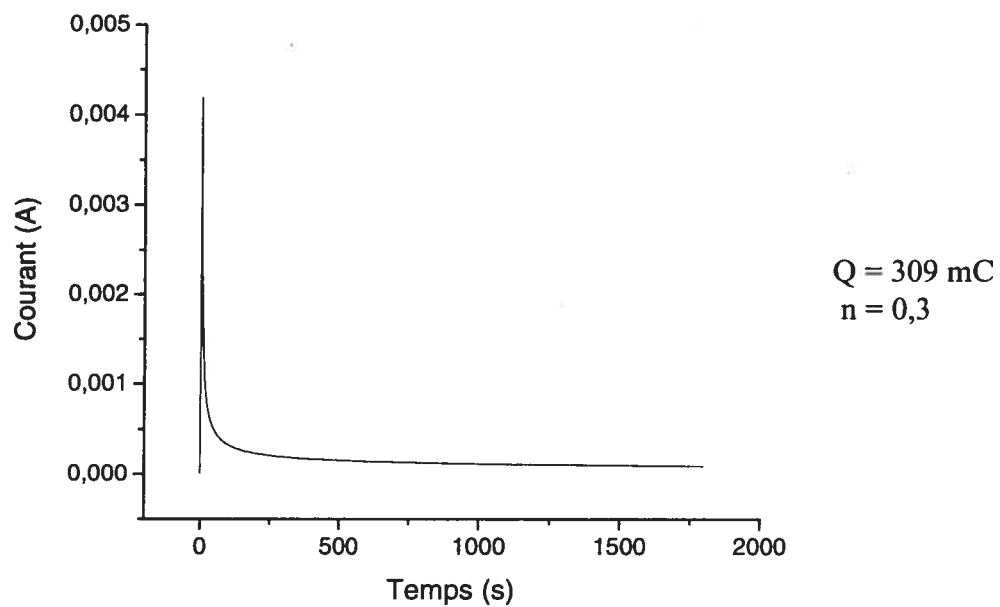


Figure 5.16. Traitement électrochimique appliqué à l'électrode de  $RuO_2$  à 1,3 V vs AgQRE dans le PTFA pendant 30 minutes.



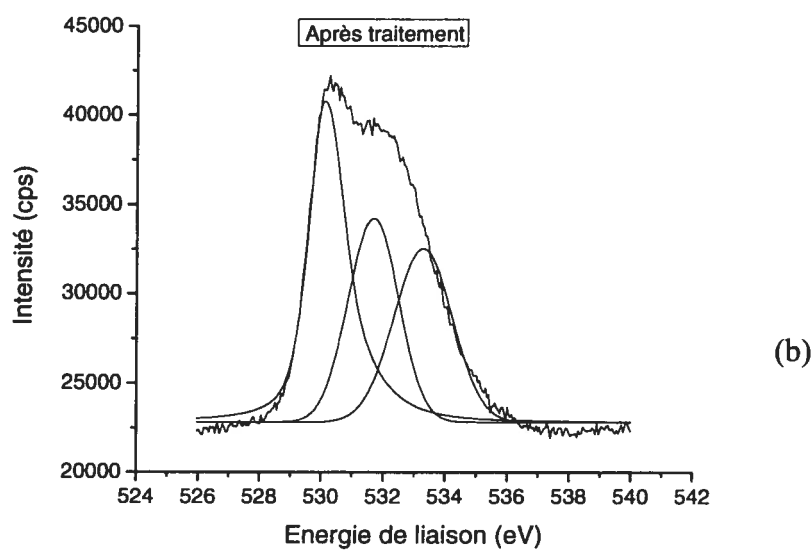
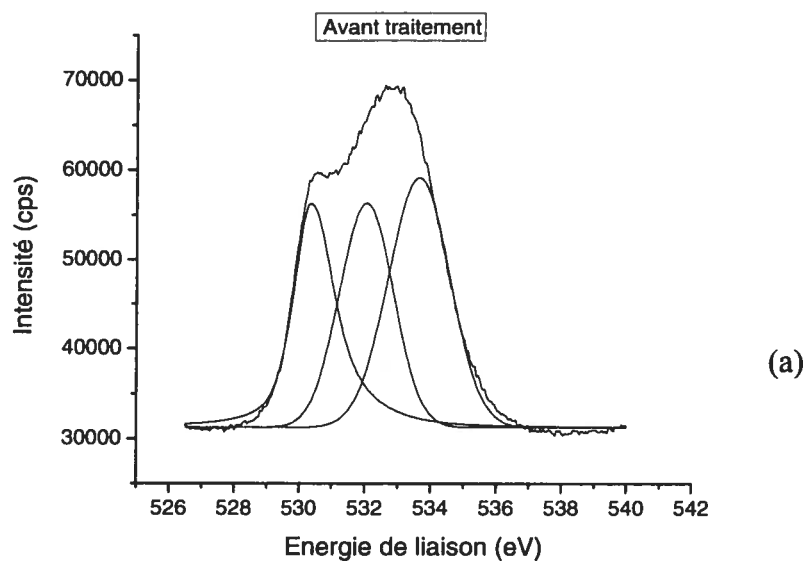


Figure 5.17. Région O1s pour le traitement à  $-0,4\text{ V}$  vs Ag/AgCl dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(a) Avant traitement

(b) Après traitement

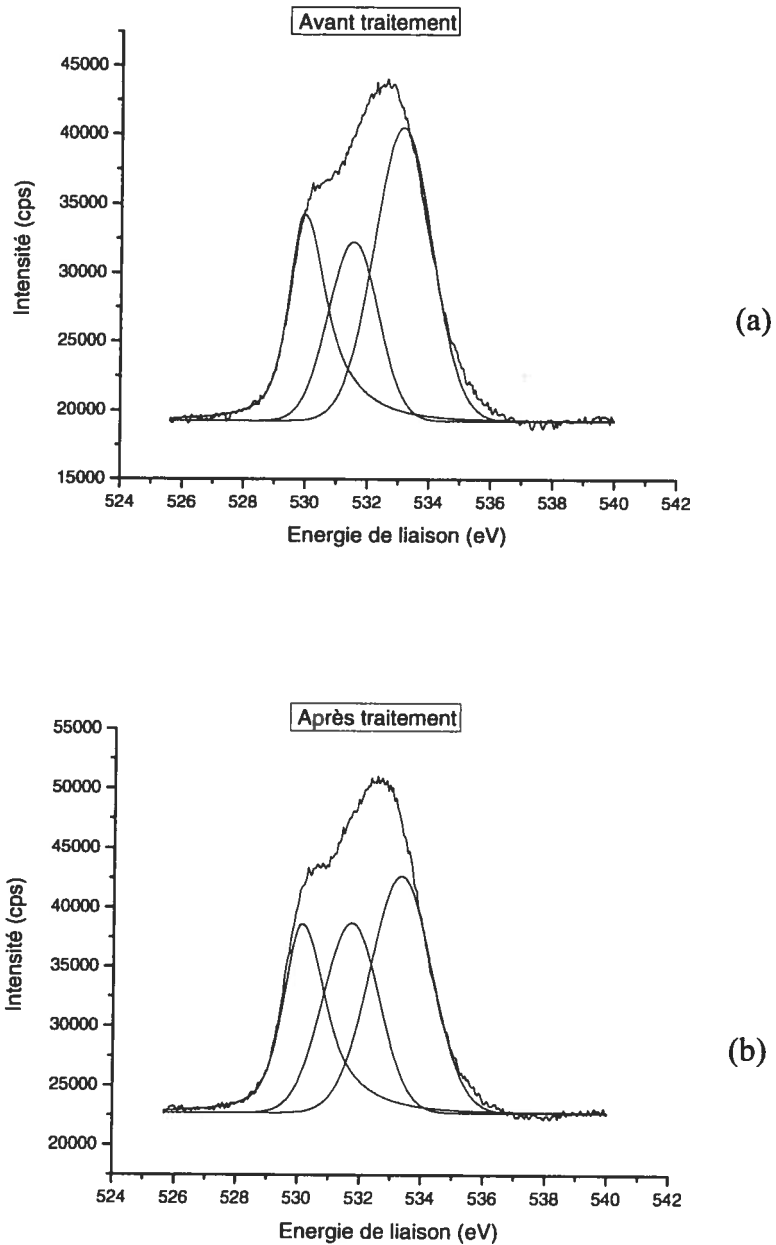


Figure 5.18. Région O1s pour le traitement à  $-0,8 V$  vs AgQRE dans PTFA

(a) Avant traitement

(b) Après traitement