

Titre: Propriétés de transfert de charge des tannins pour des applications en stockage d'énergie
Title: Properties of tannin charge transfer for energy storage applications

Auteur: Julien Lemieux
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lemieux, J. (2019). Propriétés de transfert de charge des tannins pour des applications en stockage d'énergie [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3968/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3968/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Clara Santato
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Propriétés de transfert de charge des tannins pour des applications en stockage
d'énergie**

JULIEN LEMIEUX

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique

Août 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Propriétés de transfert de charge des tannins pour des applications en stockage
d'énergie**

présenté par **Julien LEMIEUX**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Ludvik MARTINU, président
Clara SANTATO, membre et directrice de recherche
Daniel BÉLANGER, membre externe

DÉDICACE

À tous ceux qui m'ont supporté dans ce projet. À ma famille, mes amis et mes collègues.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je me dois de remercier infiniment ma directrice de recherche, Clara Santato, qui a cru en moi depuis les tout premiers moments du projet. Son support a été essentiel pour passer au travers de ces deux années. Tu as su m'encourager à développer mes idées et à les approfondir en plus d'avoir une écoute formidable lors de mes questionnements.

J'aimerais aussi remercier les membres du jury, M. Daniel Bélanger et M. Ludvik Martinu, d'avoir accepté de siéger sur mon comité de mémoire.

Je me dois aussi de remercier l'ensemble des gens qui ont contribué à faire de ce projet un succès, plus précisément, Marie-Hélène Bernier et Bernard Nisol pour les mesures XPS, Olivier Girard et Phillipre Plamondon pour les images MEB. Aussi, je tiens à remercier Diane Gingras pour la coloration à l'uranyle et Patricia Moraille pour l'AFM même si ces résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire et Cristophe Clément pour la formation en salle blanche. J'aimerais aussi remercier *CMC microsystems* pour leur support financier.

Je ne peux non plus passer sous silence l'immense support de mes collègues. Mes conversations avec vous ont été le moteur de mes réflexions. Merci à Manuel, Abdelaziz, Xu, Tian, Zhaojing, Eduardo, Anthony, Jordan et Matteo, mais aussi aux membres du groupe de Fabio Cicoira, Ben, Sunny, Nicolò, Côme, Jo'Elen, Michel, Arun, Yang et Fabio lui-même.

Finalement, pour leur support inconditionnel et pour les projets réalisés ensemble au cours des dernières années, mes formidables amis du ++. Les desserts véganes sont exquis et il me sera étrange de ne plus vous côtoyer sur une base quotidienne. Un merci aussi à mes amis François et Simon pour leur écoute et à Julien et Mathieu pour leur conseil. Je termine en remerciant ma famille qui a toujours cru en moi.

RÉSUMÉ

En 2019, le gouvernement du Canada a déclaré l'urgence climatique pour répondre aux problèmes causés par le réchauffement climatique, généré en partie par la demande croissante en énergie. Pour réduire l'empreinte carbone due à la dépendance aux centrales au gaz et au charbon, les pays se tournent vers les sources d'énergie renouvelable. Un des problèmes est que ces sources alternatives ont tendance à être intermittentes, ce qui nécessite la mise au point de nouveaux systèmes de stockage d'énergie. Un autre défi est la génération de déchets électroniques résultant de l'utilisation de plus en plus répandue de dispositifs électroniques. Une solution à ces problèmes est le développement de nouveaux systèmes de stockage d'énergie électrochimique organiques, comprenant les supercondensateurs, qui peuvent être efficaces, abordables et respectueux de l'environnement. Les tannins, métabolites secondaires des grandes plantes et facilement extraits des déchets de l'industrie forestière, seront explorés dans ce mémoire en tant que matériau actif dans les applications de stockage d'énergie. Les tannins sont composés de polyphénols pouvant s'oxyder en quinones. Le comportement électrochimique des tannins sera étudié pour deux molécules représentatives de cette famille, l'acide tannique et le (+)-catéchine.

Une stratégie pour augmenter la capacité des systèmes de stockage d'énergie est l'ajout de molécules redox organiques à l'électrode ou à l'électrolyte. La première partie de ce travail examine cinq méthodes différentes de dépôt de tannins sur des électrodes en papier carbone pur (BareCP) : le dépôt par immersion dans une solution tampon, le dépôt par fixation des tannins par une membrane à échange de protons, le dépôt par fixation à l'électrode d'un réseau métal-phénolique utilisant la dopamine comme adhésif et par un dépôt en milieu acide. Chaque méthode est évaluée qualitativement pour la stabilité des tannins, l'adhérence des tannins sur l'électrode, l'impact sur l'environnement et l'augmentation de la capacité. La méthode optimale est sélectionnée pour l'évaluation électrochimique des tannins et appliquée à la fabrication d'un supercondensateur. Il semble que le dépôt en milieu acide donne les résultats les plus cohérents et elle a été choisie pour poursuivre une analyse électrochimique dans le chapitre suivant. L'application galvanostatique d'un courant sur l'électrode modifie sa composition chimique de surface et sa porosité, ce qui entraîne une augmentation des performances de l'électrode. Les électrodes qui ont subi ce processus sont dites activées et sont désignées par l'acronyme AcCP. Pour comprendre les processus d'activation et de déposition, des tannins ont été déposés sur des électrodes en papier carbone pur (BareCP/TA et BareCP/Ctn) et sur des électrodes activées (AcCP/TA et AcCP/Ctn). Un troisième cas est présenté lorsque le dépôt et l'activation ont lieu simultanément (AcTACP et AcCtnCP).

Dans la seconde partie de ce mémoire, le comportement électrochimique des molécules d'acide tannique et des molécules de (+)-catéchine est analysé par voltammetrie cyclique (CV), par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par charge et décharge galvanostatique. En outre, la composition chimique et la morphologie des électrodes sont observée à l'aide de la microscopie électronique à balayage et par XPS. Les deux techniques confirment la présence de tannins aux électrodes après le dépôt. La voltammetrie cyclique montre que les pics d'activité redox pour l'acide tannique sont à 0,72 V vs Ag/AgCl (NaCl 3M) et de 0,60 V vs Ag/AgCl (NaCl 3M) pour le (+)-catéchine et ce pour l'ensemble des électrodes avec tannins. De plus, l'électrode AcCP présente une capacité mesurée à une vitesse de balayage de 100 mV/s en voltammetrie cyclique beaucoup plus grande par rapport à l'électrode BareCP ($3,55 \cdot 10^{-6}$ mAh/cm² pour une électrode BareCP versus $1,79 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² pour AcCP). Les réactions redox à l'interface électrode-électrolyte augmentent la capacité de l'AcCP/TA et de l'AcCP/Ctn de 31 % et 32 % respectivement par rapport à l'AcCP. Alors que les tannins déposés sur une électrode non activée augmentent la capacité de BareCP/TA et BareCP/Ctn de 385 % et 404 % respectivement par rapport à une électrode BareCP. L'EIS est utile pour comprendre le comportement des différents composants d'un circuit équivalent représentant l'électrode. En ajustant les données obtenues par EIS, il est possible de déterminer le circuit équivalent. L'EIS présente des modèles de circuit équivalent différent pour les électrodes BareCP et AcCP. Ces deux circuits équivalents différents suggèrent que les ions de l'électrolyte (H^+ et SO_4^{2-}) se comportent différemment à l'interface électrode-électrolyte après l'activation. L'efficacité coulombique des tannins sur les électrodes AcCP est comprise entre 95 % et 98 % pour une vitesse de balayage de 100 mV/s en CV. Ils démontrent également une diminution de la capacité de 20 % à 30 % sur 1 000 cycles. Pour les électrodes AcCP et BareCP (ce qui signifie sans tannins), l'efficacité coulombique est supérieure à 100 % à une vitesse de balayage de 100 mV/s en voltammetrie cyclique.

Le mémoire se poursuit avec l'analyse d'un type de dispositif supercondensateur fabriqué avec les électrodes étudiées. Lorsque les électrodes sont montées en configuration symétrique pour fabriquer un dispositif, le supercondensateur avec des électrodes AcCP/Ctn présente la plus grande densité d'énergie. La densité de puissance est similaire pour l'ensemble des électrodes (respectivement pour BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn de 0,31, 0,29, 0,32 et 0,31 mW/cm² à un courant de 750 μ A/cm²) tandis que les électrodes activées possèdent une plus grande densité d'énergie (respectivement pour BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn de 0,07, 0,36, 0,51 et 0,65 mJ/cm² à un courant de 750 μ A/cm²). La capacité spécifique pour les dispositifs à 750 μ A/cm² est respectivement de $2,32 \cdot 10^{-5}$, $1,30 \cdot 10^{-4}$, $1,65 \cdot 10^{-4}$ et $2,14 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² pour BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn. Puisque le (+)-catéchine est une unité de base des tannins condensés, il est plausible de croire que les tannins extraient

directement des déchets de l'industrie forestière puissent être intégrés à des dispositifs pour améliorer leur performance.

ABSTRACT

In 2019, the Government of Canada declared a climate emergency to respond to the problems caused by global warming, generated partly by the increasing demand for energy. To reduce the carbon footprint due to reliance on gas and coal power plants, countries are turning to renewable energy sources. One challenge is that these alternative sources tend to be intermittent, hence necessitating the development of new energy storage systems. Another challenge is the electronic-waste generation from the increasingly ubiquitous use of electronic devices and their powering elements. One solution to these challenges is the development of novel organic electrochemical energy storage systems, that include supercapacitors, which can be efficient, affordable and environmentally friendly. Tannins, which are secondary metabolites in the higher plants and readily extracted from forest industry waste, will be explored in this thesis as an active material in energy storage applications. Tannins are made of polyphenols that can oxidize to quinones; to explore the electrochemical behavior of tannins, two representative molecules of this family are studied, tannic acid and (+)-catechin.

One strategy to increase the capacity of energy storage systems has been the addition of organic redox molecules to the electrode or the electrolyte solution. The first part of this work examines five different deposition methods of tannins on pure carbon paper electrodes (BareCP): (a) buffer solution immersion deposition, (b) proton exchange membrane fixation, (c) immobilizing the tannins within a conductive polymer, (d) forming a metal-phenolic network using dopamine as an adhesive for the network and (e) deposition in an acid medium. Each method is qualitatively assessed for tannin stability, adhesion of tannins on electrode, environmental impact, and magnitude of increase in capacity; the optimal method is selected for electrochemical evaluation of tannins and applied to make a functional supercapacitor device. It appears that deposition in acidic medium gives the most consistent results and was chosen for electrochemical analysis continued in the next chapter. The galvanostatic application of a current to the electrode changes its chemical composition and surface porosity resulting in an increase in the performance of the electrode. The electrodes that have undergone this process are said to be activated and they are referred to by the acronym AcCP. To understand the activation processes, tannins were deposited on pure carbon paper electrodes (BareCP/TA and BareCP/Ctn) and on activated electrodes (AcCP/TA and AcCP/Ctn). A third case is presented where deposition and activation occurs simultaneously (AcTACP and AcCtnCP).

In the second part of this thesis, the electrochemical behavior of tannic acid molecules and

(+)-catechin molecules is analyzed using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge/discharge. Also, the chemical composition and morphology of the electrodes is visualized using XPS and scanning electron microscopy. Both techniques confirm the presence of tannins at the electrodes after deposition. Cyclic voltammetry shows that the redox activity peaks for tannic acid are at 0.72 V vs Ag/AgCl (3M NaCl) and 0.60 V vs Ag/AgCl (3M NaCl) for (+)-catechin for all electrodes. Also, AcCP electrode exhibits much larger charge capacity measured at 100 mV/s scan-rate with cyclic voltammetry compare to BareCP electrode ($3.55 \cdot 10^{-6}$ mAh/cm² for BareCP electrode versus $1.79 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² for AcCP). Redox reactions at the electrode-electrolyte interface increase the capacity of AcCP/TA and AcCP/Ctn by 31 % and 32 % respectively compared to the AcCP. While tannins deposited on an unactivated electrode increase the capacity for BareCP/TA and BareCP/Ctn by 385 % and 404 % respectively compared to BareCP electrode. Electrochemical impedance spectroscopy is useful to understand how the different components of an equivalent circuit representing the electrode behave. By fitting the data obtained by EIS to model, it's possible to determine the equivalent circuit. The EIS demonstrates a different equivalent circuit model between the BareCP and the AcCP electrodes. These two different equivalent circuits suggest that the two ion species of the electrolyte (H⁺ and SO₄²⁻) behave differently at the electrode-electrolyte interface after the activation. Coulombic efficiency of tannins on AcCP electrodes is between 95 % and 98 % for a scanning rate of 100 mV/s in CV. They also demonstrate a 20 % to 30 % decrease in capacity over 1,000 cycles. For both AcCP and BareCP electrodes (which means without tannins), coulombic efficiency is greater than 100 % at a scanning rate of 100 mV/s in cyclic voltammetry.

The thesis continues with the analysis of a supercapacitor made from BareCP, AcCP, AcCP/TA and AcCP/Ctn electrodes. The supercapacitors are mounted in a symmetrical configuration. The supercapacitor with AcCP/Ctn electrodes has the highest energy density. The power density is similar for all the electrodes (respectively for BareCP, AcCP, AcCP/TA and AcCP/Ctn of 0.31, 0.29, 0.32 and 0.31 mW/cm² at a current density of 750 μA/cm²) while the devices made from activated electrodes have a higher energy density (respectively for BareCP, AcCP, AcCP/TA and AcCP/Ctn of 0.07, 0.36, 0.51 and 0.65 mJ/cm² at a current density of 750 μA/cm²). The specific charge capacity for devices at 750 μA/cm² is $2.32 \cdot 10^{-5}$, $1.30 \cdot 10^{-4}$, $1.65 \cdot 10^{-4}$ and $2.14 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² for BareCP, AcCP, AcCP TA and AcCP Ctn respectively. Since (+)-catechin is a basic unit of condensed tannins, the main type of tannins found in the waste of forest industry, it is plausible to believe that tannins directly extracted from such waste, can be incorporated into supercapacitor to improve their performance.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
LISTE DES ANNEXES	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.1.1 Les applications pour les supercondensateurs	2
1.1.2 Description et contexte général d'utilisation des tannins	3
1.2 Objectifs de recherche	4
1.3 Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Système de stockage d'énergie électrochimique	6
2.2 Supercondensateur	7
2.2.1 Description générale des condensateurs électrochimiques	7
2.2.2 Les composantes d'un supercondensateur	11
2.2.3 Condensateur à Double Couche électrique (EDLC)	13
2.2.4 Pseudocondensateur	16
2.2.5 Processus Faradiques	20
2.3 Tannins	29
2.3.1 Acide tannique (TA)	30
2.3.2 (+)-Catéchine (Ctn)	31

2.3.3	Proanthocyanidine et tannins condensés	32
2.4	Utilisation des tannins dans les systèmes de stockage d'énergie	33
2.4.1	Utilisation de tannins pour la fabrication de séparateur	34
2.4.2	Utilisation de tannins pour la fabrication de substrats carbonés	34
2.4.3	Utilisation de tannins pour la fabrication d'un réseau métal-phénolique	35
2.4.4	Utilisation des tannins comme matériau actif	36
2.5	Résumé revue de littérature	36
 CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES		38
3.1	Méthode d'analyse	38
3.1.1	Voltamétrie Cyclique (CV)	39
3.1.2	Spectroscopie électrochimique par impédance (EIS)	42
3.1.3	Charge et décharge galvanostatique (CCCD)	43
3.1.4	Figures de mérite	44
3.2	Technique de déposition des tannins et fabrication des électrodes	49
3.2.1	Activation du papier carbone	50
3.2.2	Déposition en solution tampon	53
3.2.3	Nafion	55
3.2.4	Polypyrrole/Tannins	57
3.2.5	Réseau métal-phénolique (MPN)	58
3.2.6	Déposition en milieu acide	62
3.3	Résumé de la méthodologie expérimentale	63
 CHAPITRE 4 ÉLECTROCHIMIE ET PERFORMANCE D'UN DISPOSITIF		64
4.1	Propriétés de transfert de charge des tannins	64
4.1.1	Voltammétrie cyclique	65
4.1.2	Morphologie et composition chimique	71
4.1.3	Spectroscopie électrochimique par impédance	81
4.1.4	Charge et décharge galvanostatique	92
4.1.5	Cyclabilité	95
4.1.6	Résumé de la caractérisation électrochimique	96
4.2	Performance du dispositif	97
4.2.1	Capacité	97
4.2.2	Énergie et puissance	98
 CHAPITRE 5 CONCLUSION		101
5.1	Synthèse des travaux	101

5.2 Limitations de la solution proposée et améliorations	102
RÉFÉRENCES	104
ANNEXES	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Comparatif entre les supercondensateurs et les batteries	7
Tableau 2.2	Électrolytes communs et leur fenêtre d'opération	13
Tableau 4.1	Résumé des électrodes présentées et de leurs techniques de fabrication	65
Tableau 4.2	Coefficient de corrélation linéaire entre la densité maximum de courant cathodique et la vitesse de balayage et la racine de la vitesse de balayage	69
Tableau 4.3	Capacité à partir de la voltammetrie cyclique	71
Tableau 4.4	Pourcentage atomique des électrodes par XPS	77
Tableau 4.5	Identification des groupes chimiques des électrodes par haute résolution XPS du C 1s	78
Tableau 4.6	Identification des groupes chimiques des électrodes par haute résolution XPS du O 1s	78
Tableau 4.7	Capacité pour les SCs à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage d'énergie électrochimique	3
Figure 2.1	Circuit équivalent d'un condensateur réel	8
Figure 2.2	Schéma de l'intérieur d'un condensateur électrochimique monté	9
Figure 2.3	Schéma d'un SC	9
Figure 2.4	Comparaison entre les différents systèmes électrochimiques	10
Figure 2.5	Aperçu de la capacitance spécifique des matériaux des SCs	12
Figure 2.6	Modèles de la double couche électrique	14
Figure 2.7	Circuit équivalent d'une double couche électrique	15
Figure 2.8	Circuit équivalent d'un EDLC	16
Figure 2.9	Mécanismes de Pseudocapacitance	17
Figure 2.10	Circuit équivalent d'un pseudocondensateur	17
Figure 2.11	Représentation de l'équation de Butler-Volmer	23
Figure 2.12	Représentation de l'équation de Tafel	24
Figure 2.13	Représentation du complexe activé	25
Figure 2.14	Représentation de l'effet du potentiel sur le complexe activé	26
Figure 2.15	Représentation du modèle de Marcus	28
Figure 2.16	Catégorisation des tannins.	31
Figure 2.17	Acide tannique	32
Figure 2.18	(+)-Catéchine	32
Figure 2.19	Catéchine	33
Figure 2.20	Tannins condensés	33
Figure 2.21	Représentation de l'oxydoréduction de l'acide tannique	34
Figure 2.22	Réseau métal-phénolique	35
Figure 3.1	Configuration d'une cellule électrochimique	39
Figure 3.2	Électrode de référence	39
Figure 3.3	Exemple de CV	40
Figure 3.4	Représentation de la chute Ohmique en CCCD	48
Figure 3.5	Voltammetrie cyclique du papier carbone pour déterminer la fenêtre d'opération	51
Figure 3.6	Voltammetrie cyclique du papier carbone activé	51
Figure 3.7	Voltammetrie cyclique du papier carbone sans tannins (100 cycles). (a) BareCP et (b) AcCP	52

Figure 3.8	Représentation de la coordination en fonction du pH d'un MPN	53
Figure 3.9	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par immersion en solution tampon pour différents temps de déposition	54
Figure 3.10	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par immersion en solution tampon pendant 15 minutes (100 cycles)	55
Figure 3.11	Voltammetrie cyclique des tannins déposer avec aliquot avec du Nafion (100 cycles) (EW : 0,00 V à 0,80 V)	56
Figure 3.12	Voltammetrie cyclique des tannins déposer avec aliquot avec du Nafion (100 cycles) (EW : 0,20 V à 1,00 V)	57
Figure 3.13	Voltammetrie cyclique électrode de PPy électrodéposé	58
Figure 3.14	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par électrodéposition de Pyrrole	59
Figure 3.15	Représentation de la déposition par LBL avec ancrage par dopamine	60
Figure 3.16	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par formation d'un MPN de FeCl_3/TA	61
Figure 3.17	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par formation d'un MPN de FeCl_3/TA (vitesse de balayage)	61
Figure 3.18	Voltammetrie cyclique des tannins déposés par immersion en solution acide	62
Figure 4.1	Voltammetrie cyclique (Vitesse de Balayage). (a) AcTACP et (b) AcCtnCP	66
Figure 4.2	Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage. (a) AcTACP et (b) AcCtnCP	67
Figure 4.3	Voltammetrie cyclique. (a) BareCP/TA et (b) BareCP/Ctn	68
Figure 4.4	Voltammetrie cyclique. (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn	68
Figure 4.5	Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage. (a) BareCP/TA et (b) BareCP/Ctn	69
Figure 4.6	Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage. (a) AcCP/TA et (b) AcCP/Ctn	70
Figure 4.7	Comparaison en voltammetrie cyclique des électrodes	71
Figure 4.8	Image du microscope électronique à balayage à 5 kV pour le papier carbone pristine avec ou sans coloration à l'argent	73
Figure 4.9	Image du microscope électronique à balayage à 5 kV pour le papier carbone activé avec ou sans coloration à l'argent	74

Figure 4.10	Image du microscope électronique à balayage en LABE à 5kV pour différents dépôts avec coloration à l'argent. Grossissement de x5000	75
Figure 4.11	Image du microscope électronique à balayage en LEI à 5 kV pour différents dépôts avec coloration à l'argent. Grossissement de x5000	76
Figure 4.12	Mesure XPS. (a) BareCP, (b) BareCP C 1s, (c) AcCP et (d) AcCP C 1s	79
Figure 4.13	Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V C1s, (b) AcTACP 0,72 V C1s, (c) AcCtnCP 0,10 V C1s et (d) AcCtnCP 0,60 V C1s	80
Figure 4.14	Diagrammes de Nyquist. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activée	81
Figure 4.15	Schéma de l'interface et du circuit équivalent d'une électrode poreuse	82
Figure 4.16	Schéma de l'interface en EIS et circuit équivalent de Randles	83
Figure 4.17	Diagrammes de Nyquist (Zoom à 200 Ω). (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	84
Figure 4.18	Diagrammes de Bode en phase. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	85
Figure 4.19	Diagrammes de Bode en impédance. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	86
Figure 4.20	Diagrammes de Capacitance complexe. (a) Électrodes Non-Activées, (b) Électrodes Activées, (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V) et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V)	87
Figure 4.21	Diagrammes de la capacitance réelle en fonction de la fréquence. (a) Électrodes Non-Activées, (b) Électrodes Activées, (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V) et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V)	88
Figure 4.22	Diagrammes de la capacitance imaginaire en fonction de la fréquence. (a) Électrodes Non-Activées, (b) Électrodes Activées, (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V) et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V)	90
Figure 4.23	Capacitance par EIS pour la fenêtre d'opération. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	91
Figure 4.24	CCCD à 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	93
Figure 4.25	CCCD à 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	93
Figure 4.26	CCCD à 1 mA/cm ² . (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées	94

Figure 4.27	Capacité mesurée pendant la décharge par CCCD en fonction de la densité de courant. (a) Électrodes Non-Activées et (b) Électrodes Activées ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	94
Figure 4.28	(a) Efficacité coulombique et (b) Stabilité Cyclique. (Électrodes non-activées)	95
Figure 4.29	(a) Efficacité coulombique et (b) Stabilité Cyclique. (Électrodes activées)	96
Figure 4.30	Charge et décharge galvanostatique d'un dispositif à (a) $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (c) $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	99
Figure 4.31	Diagramme de Ragone pour des SCs	100
Figure A.1	Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V O1s, (b) AcTACP 0,72 V O1s,(c) (c) AcCtnCP 0,10 V O1s, (d) AcCtnCP 0,60 V O1s et (e) AcCP O1s . .	114
Figure A.2	Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V, (b) AcTACP 0,72 V, (c) AcCtnCP 0,10 V et (d) AcCtnCP 0,60	115
Figure B.1	Diagrammes de Nyquist. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP et (d) AcCP	116
Figure B.2	Diagrammes de Nyquist. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP et (d) AcCP (200Ω)	117
Figure B.3	Diagrammes de Nyquist. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn	118
Figure B.4	Diagrammes de Nyquist. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn (200Ω)	119
Figure B.5	Diagrammes de Bode. (a) Impédance AcTACP, (b) Phase AcTACP, (c) Impédance AcCtnCP et (d) Phase AcCtnCP	120
Figure B.6	Diagrammes de Bode. (a) Impédance BareCP, (b) Phase BareCP, (c) Impédance AcCP et (d) Phase AcCP	121
Figure B.7	Diagrammes de Bode. (a) Impédance BareCP/TA, (b) Phase BareCP/TA, (c) Impédance BareCP/TA et (d) Phase BareCP/TA	122
Figure B.8	Diagrammes de Bode. (a) Impédance AcCP/TA, (b) Phase AcCP/TA, (c) Impédance AcCP/Ctn et (d) Phase AcCP/Ctn	123
Figure B.9	Diagrammes de capacitance complexe. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP, (d) AcCP	124
Figure B.10	Diagrammes de capacitance complexe. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA, (d) AcCP/Ctn	125

Figure B.11	Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence. (a) Re(C) AcTACP, (b) Im(C) AcTACP, (c) Re(C) AcCtnCP et (d) Im(C) AcCtnCP	126
Figure B.12	Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence. (a) Re(C) BareCP, (b) Im(C) BareCP, (c) Re(C) AcCP et (d) Im(C) AcCP	127
Figure B.13	Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence. (a) Re(C) BareCP/TA, (b) Im(C) BareCP/TA, (c) Re(C) BareCP/Ctn et (d) Im(C) BareCP/Ctn	128
Figure B.14	Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence. (a) Re(C) AcCP/TA, (b) Im(C) AcCP/TA, (c) Re(C) AcCP/Ctn et (d) Im(C) AcCP/Ctn	129
Figure C.1	CCCD à différente densité de courant. (a) BareCP, (b) AcCP, (c) Ac-TACP et (d) AcCtnCP ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	130
Figure C.2	CCCD à différente densité de courant. (a) AcCP/TA, (b) AcCP/Ctn, (c) BareCP/TA et (d) BareCP/Ctn ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	131
Figure C.3	CCCD à différente densité de courant. (a) BareCP, (b) AcCP, (c) Ac-TACP et (d) AcCtnCP ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	132
Figure C.4	CCCD à différente densité de courant. (a) AcCP/TA, (b) AcCP/Ctn, (c) BareCP/TA et (d) BareCP/Ctn ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)	133

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

μ SC	Micro Supercondensateur
AC	Charbon Actif
AcCP	Papier carbone activé - <i>Activated Carbon Paper</i>
BareCP	Papier carbone pristine - <i>Bare Carbon Paper</i>
BET	Brunnaue-Emmett-Teller
CCCD	Charge et décharge galvanostatique - <i>Constant Current Charge/Discharge</i>
CP	Papier Carbone
CPE	Élément à phase constante
Ctn	Catéchine
CV	Voltamétrie cyclique
EDLC	Condensateur à double couche électrique - <i>Electrochemical Double Layer Capacitor</i>
EDX	Analyse dispersive en énergie
EIS	Spectroscopie électrochimique par impédance - <i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
ESS	Système de Stockage d'Énergie
EW	Fenêtre de stabilité
LbL	Couche-par-Couche - <i>Layer-by-Layer</i>
MEB	Microscope électronique à balayage
MPN	Réseau métal-phénolique - <i>Metal-phenolic network</i>
IHP	Plan intérieur de Helmholtz - <i>Inner Helmholtz plane</i>
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
OHP	Plan extérieur de Helmholtz - <i>Outer Helmholtz plane</i>
PPy	Polypyrrole
PTFE	polytétrafluoroéthylène - Téflon TM
PVdF	poly(fluorure de vinylidène)
SC	Supercondensateur
SCE	Électrode standard au Calomel
SHE	Électrode standard à l'hydrogène
TA	Acide Tannique
UPD	Déposition sous-potentiel - <i>Underpotential deposition</i>
WBSSH	White–Bate–Smith–Swain–Haslam

XPS Spectrométrie Photoélectronique par Rayon-x - *X-ray photoelectron spectrometry*

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Mesures XPS	114
Annexe B	Mesures EIS	116
Annexe C	Mesures CCCD	130

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Afin de répondre au désir d'une source d'énergie adaptée à la vie quotidienne et aux modes de production industriels et modernes, le développement des systèmes de stockage d'énergie électrochimique (ESS) comme les batteries et les supercondensateurs s'est grandement intensifié dans les 50 dernières années en particulier avec le développement de la batterie au lithium. Les supercondensateurs (SC) sont aussi connus sous le nom de condensateur électrochimique, ultracondensateur ou parfois pseudocondensateur. Cependant, la croissance du marché de l'électronique pour le grand public (téléphones intelligents, tablettes, appareils connectés, etc.) a mis des exigences plus imposantes. Les batteries au lithium rechargeables et les SCs doivent maintenant posséder de meilleures capacités de stockage de charges, mais doivent également être plus sécuritaires, moins dispendieux, plus durables et respecter l'environnement [2].

L'énergie et l'environnement sont des sujets incontournables dans la société moderne. Les enjeux qui y sont reliés alimentent plusieurs des débats contemporains auxquels les scientifiques essaient de donner des éléments de réponse et de mettre en évidence les défis clés associés aux problématiques. Ainsi, le coût croissant des combustibles, la pollution, le réchauffement de la planète et les préoccupations géopolitiques font partie des problèmes liés à la dépendance des civilisations vis-à-vis des combustibles fossiles. Une partie de la solution réside dans la mise en place d'un meilleur développement et d'une meilleure mise en marché des sources d'énergies renouvelables et par l'implantation des véhicules électriques. Cependant, pour pouvoir mettre de l'avant ces nouvelles technologies, de nouveaux ESS doivent être développés qui sont à la fois durables, robustes et économiques.

Actuellement, le stockage d'énergie électrochimique repose sur l'utilisation intensive de composants à base d'éléments alcalins et métalliques. Ces matériaux ne sont pas tous abondants. De plus, certains de ces éléments sont très polluants, à la fois, lors de leur extraction et lors de la disposition des dispositifs dans leur fin de vie. En revanche, les matériaux biosourcés sont généralement peu coûteux, abondants et biodégradables. Ils peuvent être dotés de capacités intrinsèques de stockage de charges par processus redox, pertinent pour les applications dans le stockage d'énergie propre. Parmi les molécules redox, ceux contenant des quinones ont attiré une attention considérable en raison de leur excellente performance électrochimique, illustrée par une très grande capacité de stockage de charges et par une grande réversibilité [3].

Dans ce projet, il est question d'explorer l'utilisation d'un nouveau type de molécules biosourcées pour le développement d'ESS. Plus particulièrement, il s'agit de regarder le comportement en transfert de charge des tannins, une famille de molécules contenant des polyphénols et provenant des grandes plantes, pour leur application dans les SCs. L'hypothèse posée est que la transformation des groupes phénoliques en quinone, par processus redox, permet d'améliorer la performance des dispositifs. Ce projet s'intègre dans une démarche de fabrication d'un système entièrement organique. Dans ce contexte, l'utilisation de tannins, une substance organique pouvant être extraite des déchets de l'industrie forestière, pourrait permettre de développer un dispositif respectueux de l'environnement.

1.1.1 Les applications pour les supercondensateurs

Les SCs présentent des avantages importants qui les qualifient pour de nombreuses applications. Ils ont une densité de puissance élevée, une longue durée de vie et une taille et un poids réduits. La mise sur le marché de la voiture électrique dans les dernières années a accéléré le développement des SCs. Ils sont plus particulièrement utilisés pour emmagasiner l'énergie perdue lors du freinage. Les SCs permettent, en combinaison avec des piles à combustible ou des batteries, de délivrer une puissance supplémentaire lors de l'accélération. De plus, les systèmes de stockage d'énergie sont la solution pour traiter la nature intermittente des sources d'énergie renouvelable, telles que l'énergie éolienne et solaire. Les SCs se distinguent dans de telles applications puisqu'ils possèdent une plus grande durée de vie que les batteries ce qui permet de changer les dispositifs à un plus faible rythme entraînant une réduction des coûts d'entretien des systèmes. Cependant, la faible performance en matière d'énergie empêche une plus grande implantation du dispositif. Toutefois, il est estimé qu'avec les avancements technologiques prochains, les SCs pourront faire leur entrer de manière durable dans ce domaine [4].

Les SCs sont employés à réguler l'influx électrique sur les réseaux lorsque la production d'énergie est trop élevée ou trop faible pour éviter les surcharges. À petite échelle, les capteurs, processeurs, émetteurs et autres composants électroniques que l'on retrouve dans l'électronique pour grand public ou dans les domaines industriels et commerciaux n'ont pas besoin de fonctionner en continu. Les composants électroniques modernes peuvent être fréquemment commutés entre les modes veille et actif. Par conséquent, des dispositifs de stockage d'énergie sont nécessaires pour prévenir les surplus d'énergie et fournir l'électricité à la demande lorsque l'influx est trop faible dans le système. Pour l'instant, les batteries et les condensateurs électrolytiques sont couramment utilisés en raison de leur faible coût. Cependant, leur courte durée de vie, leur taille et leur performance font pencher tranquillement la balance du côté

de l'utilisation des SCs [5–9]. Bien que certains domaines pertinents ont déjà été présentés, des applications dans le militaire, l'aéronautique, pour l'agriculture et pour l'électronique de puissance peuvent être ajoutées pour les SCs [4]

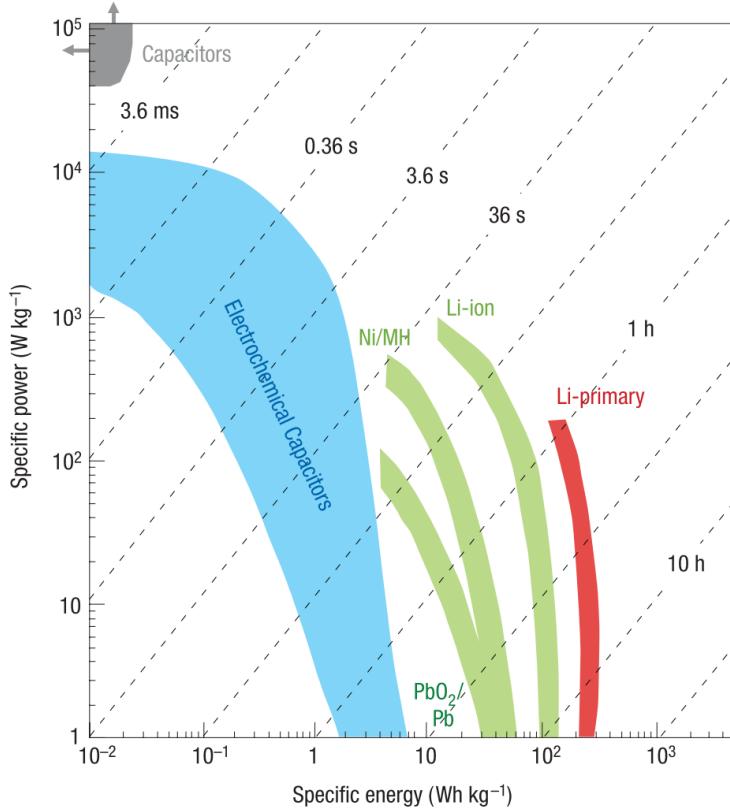


Figure 1.1 Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage d'énergie électrochimique. Tirée de [10].

1.1.2 Description et contexte général d'utilisation des tannins

L'étymologie du mot tannin provient du mot gallois, *tan*, qui signifie chêne. C'est d'ailleurs par l'utilisation de l'écorce de cet arbre que les Gallois tannaient les peaux pour en faire du cuir. L'utilisation des tannins est depuis longtemps répandue dans divers secteurs industriels comme dans les tanneries, dans le secteur alimentaire (naturellement présent dans le vin, le thé, le café, le cacao et la bière), dans les adhésifs [11], dans l'industrie de l'encre (l'encre métallo-gallique), dans la nourriture pour les animaux [12], dans les traitements contre la corrosion [13] en passant par le traitement de l'eau [14] et son utilisation en médecine [15]. Les tannins sont des métabolites secondaires des grandes plantes et ils se trouvent principalement dans l'écorce et le bois, mais on les retrouve aussi dans les fruits et les noix [12]. Un

large éventail de recherches pour leur application dans le domaine biomédicale a été mené plus particulièrement sur leurs propriétés antioxydantes [16], anticancérigènes [17,18] et antimicrobiennes [19]. Bien que de nombreuses recherches aient été effectuées sur les applications médicales et sur les propriétés anticorrosives des tannins, leur comportement en stockage de charge est peu étudié.

Dans ce projet, l'idée est de revaloriser les tannins présents dans les déchets de l'industrie forestière. Actuellement, la majeure partie des déchets forestiers n'est pas réutilisée (sauf pour la cellulose et la lignine) et les déchets sont simplement brûlés pour produire de l'énergie. Cependant, les déchets forestiers issus de la plupart des arbres québécois possèdent une quantité appréciable de tannins entre autres choses dans l'épinette noire, l'essence forestière la plus exploitée au Québec [20]. De plus, ces tannins sont facilement extractibles par solution aqueuse. De surcroît, lorsque les résidus forestiers sont entreposés dans les cours à bois, s'ils ne sont pas correctement protégés des précipitations, la pluie emporte les tannins vers les cours d'eau et peut avoir un impact sur les écosystèmes [21,22].

1.2 Objectifs de recherche

L'objectif principal de ce mémoire est d'établir l'utilité des tannins dans les ESS. La liste suivante précise les sous-objectifs nécessaires à la complétion du projet.

1. Étudier le dépôt de tannins par différentes méthodes sur du papier carbone.
2. Caractériser les propriétés électrochimiques des tannins déposés en 1).
3. Valider la performance d'un type de dispositif avec les électrodes les plus prometteuses d'après les résultats obtenus en 2).

1.3 Organisation du mémoire

Ce mémoire est divisé en deux parties. Tout d'abord, il y a la revue de littérature qui présente des concepts associés aux batteries et aux supercondensateurs. Ces concepts aident à comprendre le principe de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie électrochimique et le transfert de charge. La seconde partie consiste à l'étude des propriétés de transfert de charge dans les tannins pour leur application dans les supercondensateurs. Ces deux parties sont divisées en 3 chapitres, soit une revue de la littérature sur les SCs et les matériaux biosourcés, un chapitre sur la méthodologie expérimentale, incluant la fabrication des électrodes et les techniques de caractérisation, et un chapitre sur les performances des matériaux et d'un type de dispositif. Le mémoire est construit de la manière suivante :

1. Dans le chapitre 2, un survol des principaux ESS est effectué (en comparant les SCs aux batteries). Le fonctionnement des dispositifs et les théories sur le transfert de charge sont présentés suivis d'une présentation sur les tannins et les dispositifs ESS utilisant les tannins.
2. Dans le chapitre 3, les techniques d'analyse électrochimique des électrodes sont présentées. Les techniques présentées sont la voltammetrie cyclique (CV), la spectroscopie par impédance électrochimique (EIS) et la charge/décharge à courant constant (CCCD). La seconde partie du chapitre est complétée par une analyse de l'utilité de différentes techniques pour l'analyse électrochimique de déposition de tannins sur les électrodes.
3. Dans le chapitre 4, l'analyse débute par l'étude en voltammetrie cyclique en parallèle avec la caractérisation morphologique et chimique par MEB et XPS des électrodes fabriquées. Leurs performances électrochimiques y sont ensuite présentées. Le chapitre se conclut par la présentation des performances des dispositifs montés avec les électrodes fabriquées.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Système de stockage d'énergie électrochimique

Il existe plusieurs types de systèmes de stockages d'énergies pour différents types d'applications. On dénote les systèmes mécaniques (moins efficient, mais pour de plus gros volumes), comme les systèmes de stockage d'énergie à air comprimé, le pompage turbine et le stockage d'énergie à volant d'inertie et les systèmes électrochimiques (plus efficient et plus compact, mais pour de petits volumes) comme les SCs, les batteries Li-ions et les piles à combustible [23–25]. Les systèmes de stockage d'énergie électrochimique sont regroupés en deux groupes, les SCs et les batteries. Dans cette section, une comparaison de leurs propriétés est effectuée. Les SCs et les batteries secondaires (en opposition aux batteries primaires) sont tous les deux des ESS rechargeables ce qui explique leur utilisation dans les dispositifs électroniques portables.

Il existe deux mécanismes pour stocker de l'énergie électrochimiquement, soit par (i) emmagasinage de charge par force électrostatique et soit par (ii) les processus faradiques correspondant à des transferts de charge entre une espèce redox et une électrode. De manière distincte, les condensateurs électrochimiques sont associés au premier mécanisme et les batteries sont associées au second mécanisme. Cette différence affecte directement la puissance, l'énergie et la cyclabilité [26]. Une comparaison entre un SC à base de carbone et une batterie est présentée au tableau 2.1 et à la figure 1.1. Lorsque le stockage est uniquement électrostatique (comme pour les condensateurs à double couche électrique (EDLC)), la réaction est très rapide (quelques secondes pour la charge et la décharge) contrairement aux réactions faradiques (quelques minutes à quelques heures pour la charge et la décharge). Lorsque le stockage est électrostatique, il n'y a pas de transformation chimique ou de phase nécessaire ce qui permet des décharges et des charges rapides pour délivrer beaucoup de puissance et donner des impulsions.

Quant à eux, les systèmes faradiques possèdent une plus grande énergie spécifique comparée aux systèmes non faradiques qui possèdent une plus grande puissance spécifique comme il est observable à la figure 1.1. La longévité des dispositifs est généralement beaucoup plus élevée pour les systèmes non faradiques, même si le processus est réversible, puisqu'ils ne nécessitent pas de transformation de phase qui abîme la structure du matériau.

Tableau 2.1 Comparatif entre les supercondensateurs et les batteries. Adapté de [27, 28].

Caractéristiques	SC avec électrodes de carbone	Batterie secondaire
Énergie spécifique (Wh kg^{-1})	1-10	10-100
Puissance spécifique (W kg^{-1})	500-10000	<1000
Temps de décharge	De quelques secondes à quelques minutes	De quelques minutes à quelques heures
Temps de charge	De quelques secondes à quelques minutes	Une heure ou plus
Efficacité coulombique	85-98 %	70-85 %
Stabilité cyclique	>500000 cycles	1000 cycles
Fenêtre d'opération	Stabilité de l'électrode, de l'électrolyte et du solvant	Associée à la thermodynamique des transformations de phase

2.2 Supercondensateur

Les condensateurs se divisent en deux groupes, soit (i) les condensateurs standards (en céramique ou électrolytique) qui délivrent beaucoup de puissance et (ii) les condensateurs électrochimiques (ou supercondensateur) qui délivrent moins de puissance, mais plus d'énergie. Les condensateurs électrochimiques se divisent en deux types de dispositifs, le condensateur à double couche électrique (*Electrochemical Double Layer Capacitor*, EDLC) purement electrostatique et le pseudocondensateur qui possède des propriétés de stockage de charge par comportement faradique. Dans cette section, une description de la double couche électrique et une description des principes de fonctionnement des pseudocondensateurs sont présentées.

2.2.1 Description générale des condensateurs électrochimiques

Les condensateurs standards (condensateur en céramique ou condensateur électrolytique) n'ont jamais été considérés comme des systèmes de stockage d'énergie en raison de leur faible capacité à emmagasiner des charges. Cependant, dans les années 50, les premiers condensateurs électrochimiques (EDLC) fabriqués à partir d'électrodes de carbone démontrèrent une puissance supérieure en raison de la grande porosité des électrodes [29]. Pour des électrodes en carbone, les meilleurs dispositifs atteignent des capacités de 300 F/g dans un électrolyte aqueux et de 150-200 F/g dans un électrolyte organique [30]. Les condensateurs commercialisés possèdent généralement une configuration en sandwich, comme à la figure 2.2 et à la figure 2.3. Les condensateurs électrochimiques sont composés de collecteurs, d'électrodes,

d'un électrolyte et d'une membrane séparatrice. Cependant, il fallut attendre 1971 pour voir apparaître sur le marché les premiers dispositifs qui ont été commercialisés par la compagnie japonaise *NEC corporation*. Ce n'est que quelques années plus tard que les condensateurs électrochimiques sont réellement venus fermer l'espace vacant en puissance et en énergie entre les condensateurs standards et les batteries (voir figure 1.1). Les condensateurs standards sont représentés par le circuit équivalent de la figure 2.1. Dans un condensateur réel, il existe une résistance de série associée aux électrodes et au circuit externe, R_S , ainsi qu'une résistance en parallèle, R_P , correspondant au courant de fuite dans le condensateur.

Quant à eux, les premiers pseudocondensateurs ont été développés par le groupe de Conway dans les années 70. Ceux-ci ont principalement travaillé sur des électrodes d'oxydes métalliques (RuO_2) et ils ont tiré profit du transfert de charge rapide entre l'électrolyte et les électrodes ce qui permettait une augmentation significative de la capacitance du dispositif (jusqu'à 1340 F g^{-1} pour le RuO_2 [31]) et donc de l'énergie. Ce type de dispositif à oxyde métallique, bien que performant, n'a pas encore percé le marché puisque le coût des matériaux est trop élevé et qu'ils sont généralement toxiques. Dans les oxydes métalliques, le matériau le plus prometteur est le MnO_2 , qui contrairement aux autres oxydes métalliques, a un coût limité et est moins toxique tout en possédant une bonne densité de puissance et d'énergie [30]. Le terme pseudocapacité est associé au phénomène faradique rapide de stockage de charge, mais ne devrait être employé que pour les dispositifs démontrant une signature électrochimique capacitive. Cela se traduit par une dépendance linéaire des charges emmagasinées avec le potentiel appliqué, mais où le stockage de charge provient de mécanismes de transfert d'électrons plutôt que de l'accumulation d'ions dans la double couche électrique [32].

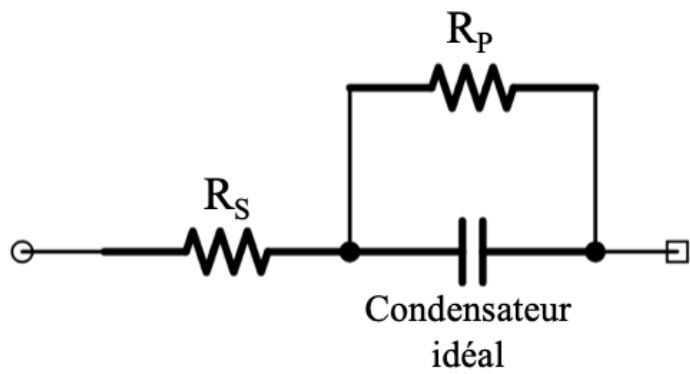


Figure 2.1 Circuit équivalent d'un condensateur réel. Tirée de [33].

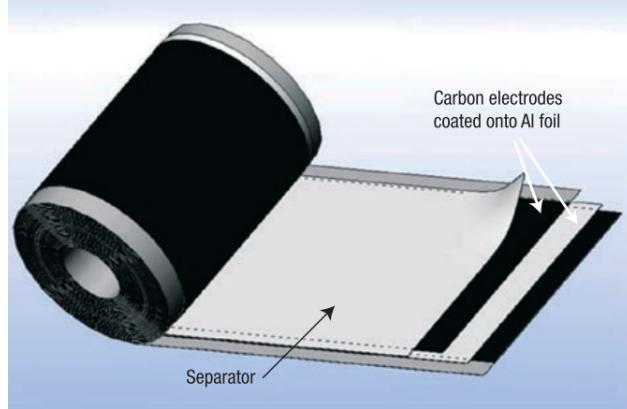


Figure 2.2 Schéma de l'intérieur d'un condensateur électrochimique monté. Tirée de [10].

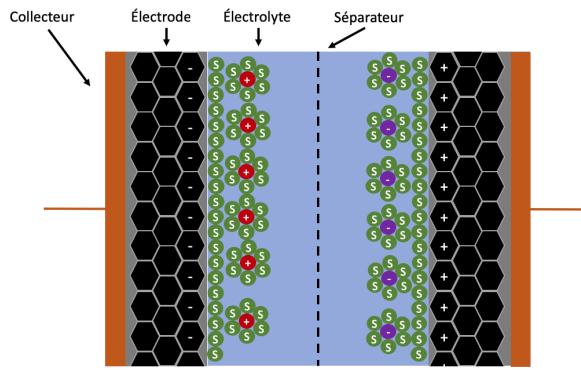


Figure 2.3 Schéma d'un SC.

Figures de mérite

La figure de mérite principale d'un condensateur est la capacitance qui mesure le ratio entre la quantité de charges accumulées en coulomb [C] et la variation de potentiel appliquée au condensateur en volt [V]. Pour un EDLC ou un condensateur plan, elle est définie par l'équation 2.1.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{dQ(V)}{dV} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (2.1)$$

où ε_r est la permittivité relative du diélectrique ou de l'électrolyte, ε_0 est la permittivité du vide, A est l'aire de la surface et d est la distance entre les électrodes. La capacitance s'exprime en Farad [F]. La relation courant-voltage d'un condensateur est donnée par la relation 2.2.

$$I = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.2)$$

où I est le courant en ampère [A] et $\frac{dV}{dt}$ est en volt par seconde [V/s].

Pour un condensateur standard ou un EDLC, la quantité de charges emmagasinées (la capacité) varie linéairement en fonction du potentiel. Cependant, pour les batteries, la capacité ne possède plus un comportement linéaire avec la tension puisque les propriétés redox sont dépendantes de la tension. Cette différence se note dans la forme des courbes de voltammetrie cyclique où des pics redox prononcés apparaissent. Comme la capacitance varie en fonction du potentiel, il est plus avisé d'utiliser la capacité spécifique en termes de mAh/g ou de C/g [32].

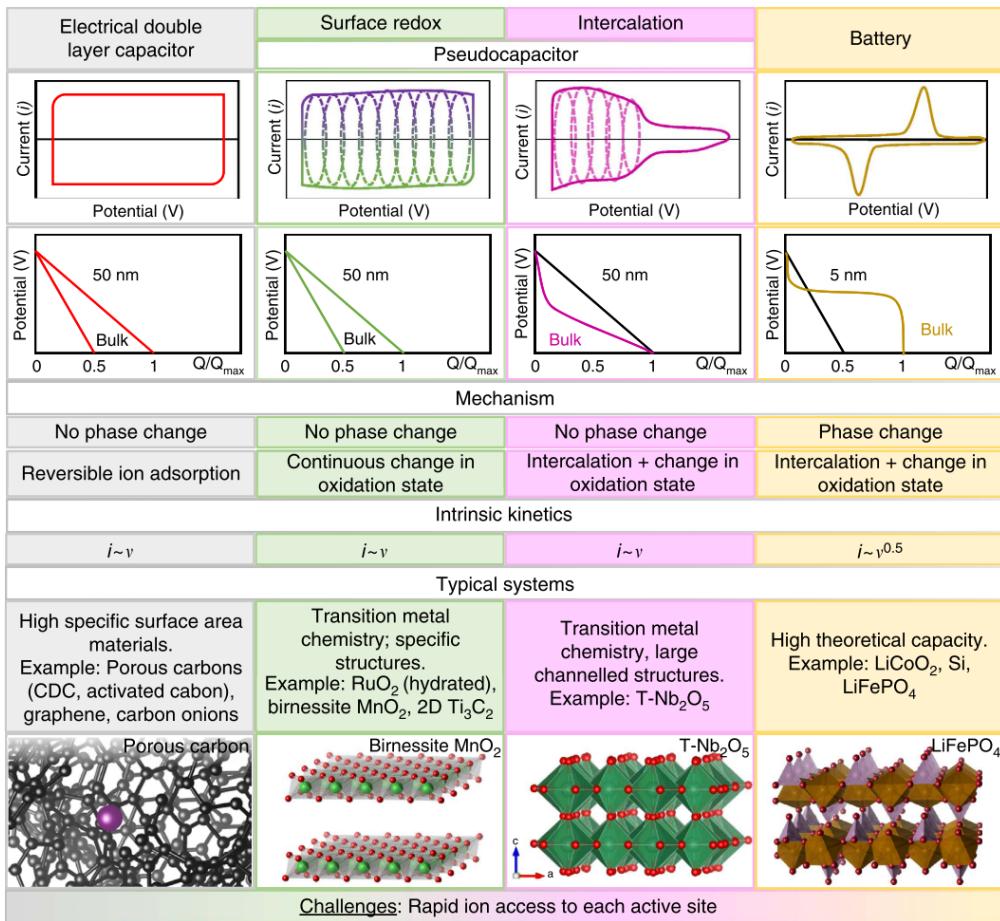


Figure 2.4 Comparaison entre les différents systèmes électrochimiques. Tirée de [34].

2.2.2 Les composantes d'un supercondensateur

Cette section définit les différentes composantes d'un SC et leur fonction. Les différentes parties d'un SC sont représentées à la figure 2.3.

Collecteur

Comme son nom l'indique, le collecteur sert à collecter les charges de l'électrode et à les faire circuler dans le circuit. Leur caractéristique principale est d'avoir une bonne conductivité pour diminuer les résistances ohmiques. Les matériaux utilisés pour être des collecteurs sont des métaux (Au, Al, Cu, etc.), des matériaux carbonés (comme le papier carbone, CP) et les polymères conducteurs. Les métaux nobles présentent la meilleure conductivité, mais ils ne sont pas utilisés en raison de leur coût élevé [35].

Électrode

L'électrode est la partie la plus importante d'un SC. Elle fait partie de l'interface solide-liquide constituant la double couche électrique. En plus des charges emmagasinées par effets électrostatiques, elle peut accumuler les charges par effet faradique. Le matériau à l'électrode varie en fonction du type de SC. Les EDLC sont majoritairement constitués de substrats carbonés tandis que les pseudocondensateurs sont constitués d'une panoplie de matériaux permettant les échanges faradiques comme les oxydes métalliques, les matériaux 2D mxènes et les polymères conducteurs [30]. La figure 2.5 donne un aperçu de la capacitance spécifique des matériaux des supercondensateurs

Les matériaux à base de carbone sont largement employés dans les EDLCs. Ils sont peu dispendieux, largement disponibles et ils peuvent être produits de manière industrielle (pour certains d'entre eux). Parmi eux, il y a le charbon actif (AC), les nanotubes de carbone, le graphène et les oxydes de graphènes (GO) [9, 31, 36–38]. Le charbon activé peut provenir de la carbonisation de biomasse de plusieurs sources différentes et ses performances sont intrinsèquement liées à sa porosité et à la connectivité des pores. Il est possible d'ajuster les propriétés avec différentes techniques d'activation qui permettent d'obtenir des pores de différentes dimensions et d'augmenter l'aire de surface. Ces propriétés sont généralement étudiées à l'aide de la technique d'adsorption BET. De plus, la taille des pores a un impact direct sur la pénétration des ions dans le matériau. Ainsi, la taille des pores joue un rôle crucial dans les performances du charbon actif puisque si les pores sont très petits, les ions ne pourront pénétrer dans l'électrode. De plus, en fonction de l'électrolyte, les ions solvatés auront différentes dimensions et il est donc important de faire concorder les deux [36, 38, 39].

De plus, les électrodes de carbone sont généralement maintenues ensemble par des liants, *binder*, comme le PTFE et le PVdF. Ils ont pour fonction de maintenir l'intégrité de l'électrode sur le long terme.

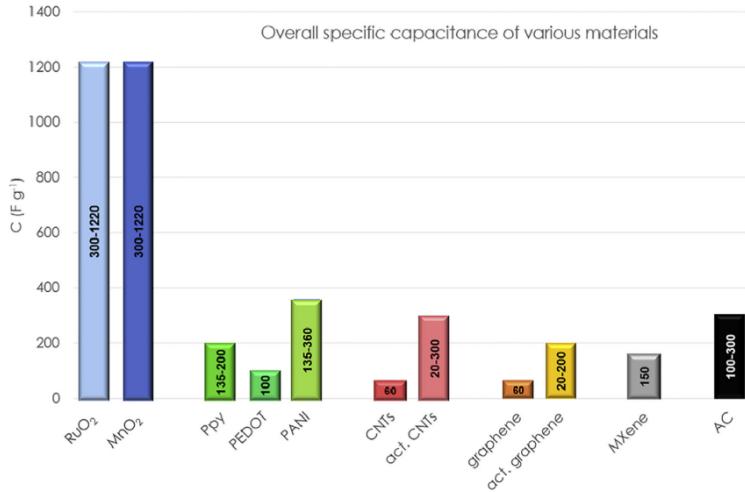


Figure 2.5 Aperçu de la capacitance spécifique des matériaux des SCs. Tirée de [39].

Membrane séparatrice

La membrane séparatrice sert à éviter le contact entre l'anode et la cathode pour empêcher les courts-circuits. La membrane n'est pas nécessaire dans une géométrie plane, comme pour les microsupercondensateurs (μ -SC), mais elle est essentielle dans une géométrie en sandwich. Les membranes séparatrices sont généralement composées de cellulose, d'un polymère synthétique ou de fibre de verre. Le choix du séparateur dépend aussi de la fenêtre de potentiel utilisée, de l'électrolyte et du type d'électrode [35, 40, 41]. Les séparateurs en polymère ou en papier sont utilisés avec les électrolytes organiques ; les séparateurs en céramique ou en verre sont employés avec les électrolytes aqueux [9]. Le choix de la membrane doit être fait en fonction de l'électrolyte, car un acide peut affecter la stabilité d'une membrane comme la cellulose. Selon Zhong *et al.* [35], une membrane séparatrice doit posséder les trois caractéristiques suivantes : (i) une résistance minimale pour le transfert d'ions et une forte résistance électronique, (ii) avoir une grande stabilité chimique et (iii) avoir une bonne stabilité mécanique pour augmenter la durée de vie du dispositif.

Électrolyte

L'électrolyte est un des composants les plus importants des SCs puisqu'il permet la conduction ionique et compense les charges aux électrodes. On distingue quatre types d'électrolyte, (i) les électrolytes organiques, (ii) les électrolytes aqueux, (iii) les liquides ioniques et (iv) les polymères à l'état solide [42]. La propriété la plus importante d'un électrolyte est sa fenêtre d'opération puisque l'énergie dépend directement d'elle [43]. La fenêtre d'opération correspond au potentiel qui peut être utilisé sans avoir une décomposition du solvant par électrolyse. Pour l'eau, le potentiel est relativement faible (de l'ordre de 1,23 V vs SHE) ce qui limite le potentiel des électrolytes aqueux (voir tableau 2.2). Cependant, d'autres paramètres influencent les performances de l'électrolyte, comme sa conductivité, sa viscosité, son point d'ébullition et sa stabilité chimique [35, 37]. Les électrolytes organiques possèdent une résistance 20 fois plus élevée que pour les électrolytes aqueux provoquant une baisse de puissance [9, 10, 44]. Les électrolytes organiques comme l'acétonitrile ou le propylène carbonate peuvent être toxiques. De plus, pour éviter une baisse de capacité induite par un manque de contre-ions, il est généralement suggéré d'employer une quantité élevée de sel, en haut de 0,2 M ou une concentration élevée d'électrolyte [9].

Tableau 2.2 Les électrolytes communs et leur fenêtre d'opération. Adapté de [42].

Électrolyte	Plage de tension (V)
TEABF ₄ /PC	3,5
H ₂ SO ₄	1,0
KOH	1,0
Na ₂ SO ₄	1,8
Li ₂ SO ₄	2,2
PVA/H ₃ PO ₄	0,8

2.2.3 Condensateur à Double Couche électrique (EDLC)

Les EDLCs sont les condensateurs électrochimiques les plus simples, car ils n'impliquent pas de transfert de charge. Ils sont basés sur le concept de double couche électrique. Les électrons s'accumulent à une électrode lorsqu'un potentiel est appliqué. En réaction, les ions de l'électrolyte sont attirés vers l'électrode formant la double couche électrique. Cette couche possède une grande capacité puisque la distance entre les ions et l'électrode est faible. Une représentation de la double couche électrique est donnée à la figure 2.6. Cette section décrit les différents modèles de la double couche électrique et leur évolution.

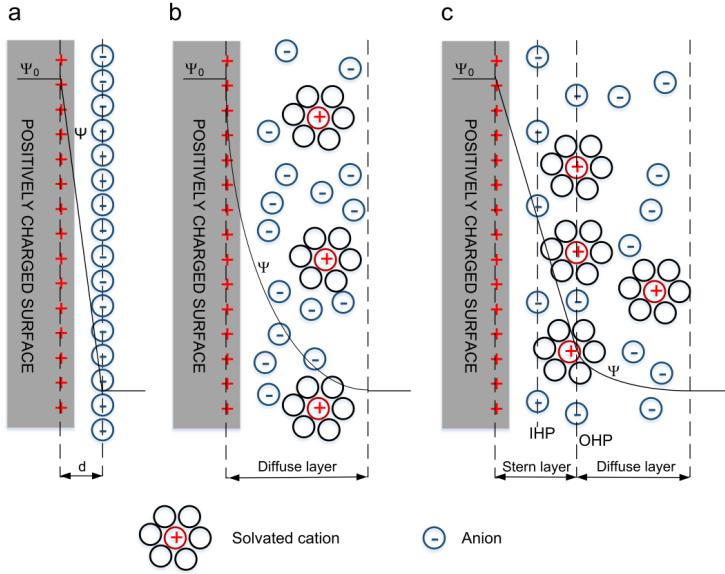


Fig. 6. EDL models, (a) Helmholtz model, (b) Gouy-Chapman model, and (c) Stern. Tirée de [9].

Figure 2.6 Modèles de la double couche électrique : (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman et (c) Stern. Tirée de [9].

Modèle d’Helmholtz

Le modèle d’Helmholtz est le plus simple des modèles de double couche électrique et permet de modéliser la distribution des charges à l’interface. À l’application d’une tension, les charges s’accumulent à l’électrode. Ces charges sont alors balancées par les ions de l’électrolyte qui s’adsorbent à la surface comme à la figure 2.6-a. Le potentiel varie de manière linéaire entre l’électrode et la ligne imaginaire formée du noyau des ions. La distance entre les charges de l’électrode et le centre du noyau des ions est très faible (angströms) et contribue à la haute capacitance des dispositifs [9, 28, 45].

Modèle de Gouy-Chapman

Le modèle de Gouy-Chapman suggère une balance de charge, comme pour le modèle d’Helmholtz, mais pour des charges non fixées à l’électrode. Ces charges sont balancées par des ions solvatés qui ont tendance à diffuser dans la phase liquide jusqu’à ce que le potentiel s’équilibre comme à la figure 2.6-b. L’énergie cinétique des ions dans la solution déterminera partiellement l’épaisseur de la couche diffuse. Gouy et Chapman déterminèrent que les ions suivent une distribution de Boltzmann à l’interface. Ce modèle échoue à prédire le comportement pour la double couche très chargée. Expérimentalement, l’épaisseur mesurée de la double couche est supérieure à celle calculée [9, 28, 45].

Modèle de Stern

Le modèle de Stern combine le modèle rigide d’Helmholtz et la région de diffusion de Gouy-Chapman. En imposant une taille finie aux ions, Stern améliora le modèle de Gouy-Chapman qui définissait les charges comme ponctuelles. Il en résulte la création possible d’une couche compacte à une distance δ de l’électrode représentant la distance entre le centre des ions solvatés et l’électrode. Cette couche compacte se nomme la couche de Stern. Le centre des noyaux des ions adsorbés forme le plan interne d’Helmholtz plane, IHP, comme dans le modèle de Helmholtz et le plan passant par les ions solvatés forme le plan externe d’Helmholtz, OHP. Finalement, la zone formée entre le OHP et la limite de la région de diffusion des ions forme la zone de diffusion [9, 28, 45]. Malgré une adéquation avec les valeurs empiriques, le modèle échoue à décrire le comportement des électrodes poreuses de carbone puisque le modèle ne permet pas de décrire la distribution des ions dans les pores des électrodes et des modèles plus complexes sont nécessaires pour décrire le comportement.

La figure 2.7 représente le comportement en circuit équivalent d’une double couche électrique idéale où R_E représente les résistances du circuit externe.



Figure 2.7 Circuit équivalent d’une double couche électrique. Tirée de [33].

Circuit équivalent du EDLC

Le circuit équivalent d’un supercondensateur EDLC peut être représenté par la figure 2.8 où les condensateurs C_{dl} représentent la capacité formée par les deux condensateurs en série de la zone de Stern et de la zone de diffusion exprimée par l’équation 2.3. Les valeurs R_S et R_P sont analogues aux valeurs du modèle du condensateur réel de la figure 2.1.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Diff}} \quad (2.3)$$

Pour résumer, les EDLCs emmagasinent des charges de manières électrostatiques formant une double couche de charges entre l’électrode et l’électrolyte. La distance entre les charges et l’électrode est fortement réduite ce qui, à l’aide de matériaux à grande aire de surface, permet de meilleures performances que les condensateurs standards.

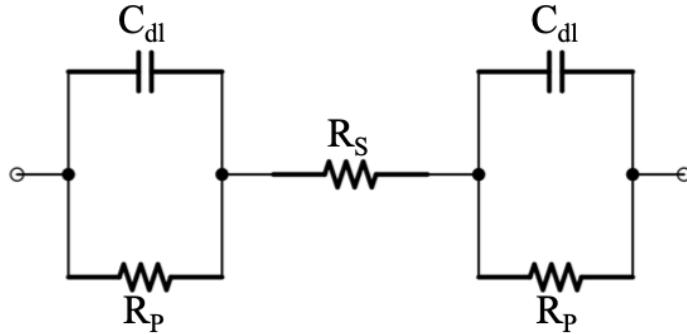


Figure 2.8 Circuit équivalent d'un EDLC. Tirée de [33].

2.2.4 Pseudocondensateur

Les pseudocondensateurs sont des dispositifs qui emmagasinent des charges à l'aide d'effet faradique. Cependant, ils peuvent fonctionner en complémentarité avec le principe de la double couche électrique améliorant la quantité de charges accumulées. Cette section présente les différents phénomènes pseudocapacitifs et jette les bases de la compréhension des processus faradiques.

Pseudocapacitance

La pseudocapacitance est un ensemble de mécanismes de stockage d'énergie faisant intervenir des effets faradiques normalement réversibles ou quasi-réversibles. On dénombre quatre mécanismes pseudocapacitifs, soit (i) la déposition sous-potentiel, ou sous-nernstienne, (*underpotential deposition*), (ii) l'intercalation d'ions et (iii) la pseudocapacitance par couple redox et (iv) la pseudocapacitance induite par les polymères conducteurs [4, 30, 46]. Trois de ces mécanismes sont représentés à la figure 2.9. Les pseudocondensateurs peuvent posséder des capacités spécifiques de 10-100 fois plus élevées que les EDLC, mais possèdent une plus faible puissance en raison des mécanismes plus lents [28]. De plus, les électrodes pseudocapacitives sont plus susceptibles au gonflement et au rétrécissement lors du cyclage en tension ce qui peut entraîner une mauvaise stabilité mécanique et une durée de vie réduite. Dans la représentation en circuit équivalent d'un pseudocondensateur (voir 2.10), il y a la capacité induite par la double couche en parallèle avec la capacité de la pseudocapacitance, C_ϕ . Puisque les condensateurs sont en parallèle, cela aide à augmenter la capacité du dispositif. Dans le modèle, R_F correspond à la résistance induite par le transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte.

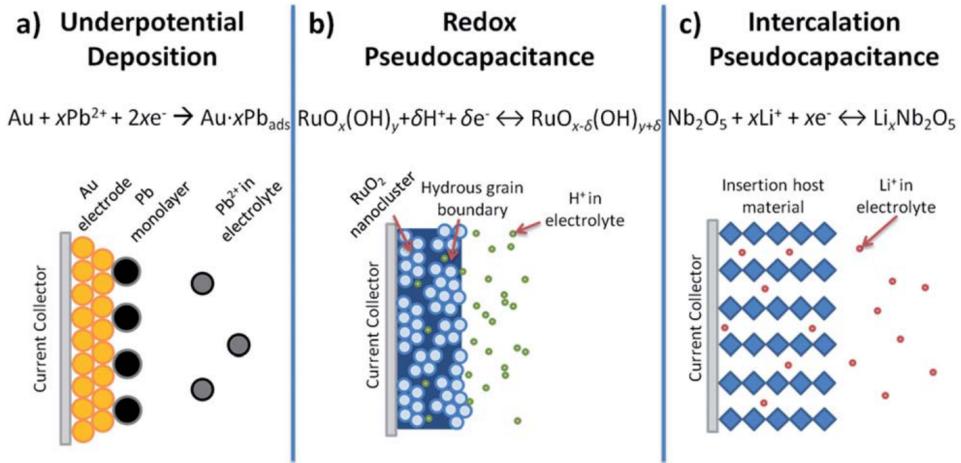


Figure 2.9 Mécanismes de Pseudocapacitance. Tirée de [47].

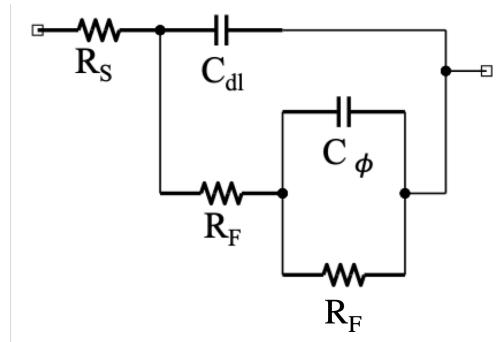


Figure 2.10 Circuit équivalent d'un pseudocondensateur. Tirée de [48].

Loi de Nernst

Pour la compréhension des systèmes faradiques, il est essentiel de comprendre la loi de Nernst. En posant l'hypothèse que le système soit réversible ou quasi-réversible, soit pour une demi-réaction $\text{ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{red}$, l'équation de Nernst donne la tension d'équilibre en fonction des concentrations. Elle permet donc d'évaluer le comportement en concentration des espèces en fonction du potentiel appliqué et, à partir des concentrations, il est possible, grâce à l'équation 2.12, de calculer la densité de courant passant dans l'électrode.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0' + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \quad (2.4)$$

où E est le potentiel d'équilibre [V], E^0 est le potentiel standard [V], R est la constante des gaz parfaits [8,31 J/mol], T est la température [K], z est le nombre d'électrons impliqués, F est la constante de Faraday [96,48 10^3 As/mol], a_{ox} et a_{red} sont respectivement l'activité de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite et C_{ox} et C_{red} sont respectivement les concentrations de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite. L'activité est une mesure de la concentration effective d'une espèce dans un mélange pour les situations non idéales. C'est une unité sans dimension qui fait état des effets d'interaction entre les molécules ou les ions en solutions et est fonction de la température et de la pression. Pour de faibles concentrations en solution, l'activité est équivalente à la concentration de l'espèce.

Déposition sous-potentiel (UPD)

Dans le UPD, une adsorption réversible d'espèce chimique, comme le H^+ et les cations du Pd et du Cu, est réalisée sur une électrode cristalline. Comme, l'adsorption est réversible, il est possible d'exprimer cette réaction selon l'équation de Nernst comme à l'équation 2.5. Comme il y a déposition d'une couche de matériau sur le substrat, il est possible d'appliquer différentes isothermes à cette équation pour différents modes de croissances, mais une isotherme de Langmuir est généralement employée.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{ox}(1-\theta)}{\theta} \right) \quad (2.5)$$

où θ est le taux de recouvrement et peut être exprimé par

$$\theta = \frac{C_{ox} \exp \left(\frac{F}{RT} (E^0 - E) \right)}{1 + C_{ox} \exp \left(\frac{F}{RT} (E^0 - E) \right)} \quad (2.6)$$

Le taux de recouvrement représente le ratio du nombre de sites adsorbés sur le nombre de sites total.

La pseudocapacitance peut alors être évaluée suivant l'équation (2.7).

$$C_\phi = q(d\theta/dE) = \frac{F}{RT} q\theta(1-\theta) \quad (2.7)$$

où q est la quantité de charge nécessaire pour la formation d'une monocouche [4].

Intercalation

L’intercalation est le phénomène de pénétration réversible d’ions dans la matrice d’une électrode. C’est ce même phénomène qui est utilisé dans les batteries au lithium. La différence entre l’intercalation capacitive et celle des batteries est le changement de phase associé aux batteries, réduisant la durée de vie des dispositifs. De plus, l’insertion est limitée par la capacité de l’ion à diffuser à travers le matériau de l’électrode. Les matériaux ordonnés en couche comme les MXènes sont généralement associés à ce type de pseudocapacitance [49]. Une partie de la recherche sur la pseudocapacitance par intercalation réside à optimiser le réseau cristallin et la porosité des électrodes pour favoriser le transport des charges dans la structure. Puisqu’il s’agit d’un phénomène réversible, il est possible de le décrire par une équation de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{X}{(1 - X)} \quad (2.8)$$

où X est la fraction d’occupation des sites des couches du réseau.

Pseudocapacitance redox

Une réaction redox survient lorsqu’un électron est extrait ou ajouté à un espèce. On parle de réduction lorsque l’on ajoute un électron à l’espèce et d’oxydation lorsque l’on enlève l’électron à l’espèce. Un matériau classique de ce type de pseudocapacitance est les oxydes métalliques comme le RuO₂ hydraté qui possède une capacitance théorique de l’ordre de 1400 Fg⁻¹ [31]. Dans ce cas, la pseudocapacitance apparaît lorsque le matériau accepte des protons de l’électrolyte lors de la réduction et les libère dans l’électrolyte lors de l’oxydation. Il y a pseudocapacitance lorsque la capacitance est linéaire avec le potentiel. Dans le cas des oxydes métalliques, une succession de pic redox donne la signature chimique d’un condensateur, comparativement à un simple pic redox où la signature chimique s’apparente à une batterie. Les phénomènes d’échange de charge se produisent normalement à la surface dans les systèmes pseudocapacitifs [4, 30, 46]. Dans ce projet, il est attendu que le mécanisme de stockage de charge est analogue à la pseudocapacitance redox. Cependant, la présence d’un unique pic redox (soit un courant limité en diffusion d’ions) ne définit pas son comportement comme de la pseudocapacitance.

Pseudocapacitance des polymères conducteurs

Dans les polymères conducteurs, le stockage de charge se produit à partir de défauts créés dans la structure des chaînes de polymères lors de l'application d'un potentiel à l'électrode. Il se produit alors un transfert de charge entre le collecteur et le polymère. Ces défauts mènent à la formation de polarons puis de bipolarons. Il y a alors dopage par intercalation d'ions dans la matrice des chaînes de polymère pour balancer les charges. Les polymères conducteurs possèdent une fenêtre d'opération similaire aux oxydes métalliques (autour de 0,7 V) [4, 30, 50].

2.2.5 Processus Faradiques

Les processus faradiques impliquent un transfert de charge entre milieu homogène ou hétérogène et génèrent donc un courant. Ces courants sont reportés sur des voltammogrammes et leur forme et leur intensité nous renseigne sur les processus en jeu. Le comportement de ces courants est influencé par les réactions aux électrodes. Deux mécanismes rivalisent, le transport de masse et le taux de transfert de charge. L'étape limitante entre les deux détermine le voltammogramme obtenu [45, 51]. Cette section a pour objectif de mettre la base pour la compréhension de la relation entre les comportements physiques et les mesures électrochimiques.

Réaction contrôlée par transport de masse (comportement limité en diffusion)

Trois mécanismes sont responsables du transport de masse, soit la migration, la diffusion et la convection. La diffusion est le déplacement de charge induit par un gradient de potentiel chimique. La migration est le déplacement de charges par un champ électrique et la convection est le déplacement de masse induit par un mouvement mécanique. Le flux de masse est donné par l'équation différentielle de Nernst-Planck (équation 2.9) où le premier terme est associé à la diffusion, le second à la migration et le dernier à la convection.

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \frac{zFDC}{RT} \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t) \quad (2.9)$$

où D est le coefficient de diffusion [m^2/s], $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ est le gradient de concentration [mol/m^4], $\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}$ est le gradient du potentiel électrique [V/m], z est la charge et C et la concentration [mol/m^3] et V(x,t) est la vitesse hydrodynamique [m/s] [51]. Le flux de masse est exprimé en [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$].

Le courant [A] est défini par l'équation 2.10.

$$i = -IA = -nFAJ \quad (2.10)$$

où n est le nombre de charges échangées et A est l'aire de la surface [m^2] et I est la densité de courant [A/m^2].

L'équation 2.9 est difficile à résoudre lorsque les trois modes de transport sont présents. Cependant, il est possible d'éliminer la migration en ayant un excès d'électrolyte de support dans la solution favorisant la conductivité des ions non électroactifs. En ayant un excès d'électrolyte de support, seulement les espèces inactives seront influencées par le potentiel électrique et les espèces actives à l'étude ne verront pas le potentiel puisque celles-ci seront écrantées par les ions de l'électrolyte de support. La convection s'élimine de manière naturelle si aucune action mécanique n'est appliquée à la solution. L'équation 2.10 peut alors s'écrire avec la première loi de Fick (2.11).

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.11)$$

et donc le courant s'obtient par la relation 2.12.

$$i = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2.12)$$

Le courant est alors en fonction du gradient de concentration qui est dépendant du temps. Cette dépendance s'exprime sous la deuxième loi de Fick par l'équation 2.13.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.13)$$

Ces équations se résolvent avec des transformées de Laplace et des conditions frontière semi-infinies appropriées. Pour résoudre cette équation différentielle, pour une électrode plane, la condition initiale impose qu'il n'y ait que l'espèce oxydée en solution et que sa concentration soit uniforme à $t=0$, $C_{ox}(x, 0) = C_{ox}(\text{volume})$. Pour les conditions frontière, la concentration de l'espèce oxydée à l'interface est posée nulle, car la vitesse de réaction est suffisamment élevée pour réduire instantanément tous les ions, $C_{ox}(0, t) = 0$ pour $t>0$ et que $C_{ox}(\infty, t) = C_{ox}(\text{volume})$. Après résolution, le profil de concentration dépendant du temps est obtenu présenté à l'équation 2.14.

$$C_{ox}(x, t) = C_{ox}(\text{volume}) \left(1 - \operatorname{erf} \left[x/(4D_{ox}t)^{1/2} \right] \right) \quad (2.14)$$

Le terme $C_{ox}(volume)$ représente la concentration dans le volume de l'électrolyte. La dérivée de cette concentration en fonction de la position (2.15) peut alors être insérée dans l'équation 2.12 pour obtenir le courant sous la forme de l'équation de Cottrell (2.16).

$$\frac{\partial C}{\partial x} = C_{ox}(b)/(\pi D_{ox}t)^{1/2} \quad (2.15)$$

$$i(t) = nFAD_{ox}C_{ox}(b)/(\pi D_{ox}t)^{1/2} \quad (2.16)$$

Dans le cas où l'on applique un potentiel qui varie de manière constante, la concentration à l'interface varie suivant l'équation de Nernst. Ainsi, lorsque le potentiel équivaut au potentiel standard de la réaction, les concentrations sont égales. Finalement, lorsque le transport de masse par diffusion ne suffit plus, il y a ralentissement du courant à l'électrode, car il n'y a plus d'espèce à oxyder ou à réduire et l'on voit apparaître un pic redox sur un voltammogramme.

Réaction contrôlée par le taux de transfert de charge

Dans cette section, un intérêt est porté à la situation où le transfert de charge n'est pas limité par le transport de masse. Le transfert de charge s'effectue selon la réaction redox, $\text{ox} + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{red}$. Les vitesses de réaction de réduction et d'oxydation à l'électrode sont données par les équations 2.17 et 2.18.

$$V_{red} = k_{red}C_{ox}(0, t) \quad (2.17)$$

$$V_{ox} = k_{ox}C_{red}(0, t) \quad (2.18)$$

où k_x et k_{red} sont les constantes de réaction hétérogène. Une constante de réaction définit le taux auquel la réaction se produit et l'expression de ses unités dépendent de l'ordre de la réaction. Elles sont fonction de paramètres externes comme la température. Ces constantes de réaction (2.19 et 2.20) dépendent de la constante de réaction standard et du potentiel appliqué.

$$k_{red} = k^\circ \exp [-\alpha nF(E - E^\circ)/RT] \quad (2.19)$$

$$k_{ox} = k^\circ \exp [(1 - \alpha)nF(E - E^\circ)/RT] \quad (2.20)$$

Le terme k° représente la constante de réaction hétérogène en condition standard et le terme α est une variable qui varie entre 0 et 1 et qui représente la symétrie de la réaction redox. Une valeur de 0,5 équivaut à une réaction symétrique. Une variation de cette valeur favorise

la réaction dans une direction par rapport à l'autre.

À partir des équations 2.17 et 2.18, il est possible d'écrire le bilan de réaction (2.21).

$$V_{net} = V_{ox} - V_{red} = k_{red}C_{ox}(0, t) - k_{ox}C_{red}(0, t) \quad (2.21)$$

Le courant en fonction du potentiel (équation 2.24) est alors obtenu en considérant qu'il est proportionnel aux vitesses de réaction (équation 2.22 et 2.23).

$$i_{red} = nFAV_{red} \quad (2.22)$$

$$i_{ox} = nFAV_{ox} \quad (2.23)$$

$$i_{net} = i_{ox} - i_{red} = nFA [k_{red}C_{ox}(0, t) - k_{ox}C_{red}(0, t)] \quad (2.24)$$

En remplaçant dans l'équation 2.24 les constantes de réaction par les équations 2.19 et 2.20, l'équation de Butler-Volmer (2.25) est obtenue. Le comportement de l'équation de Butler-Volmer est donné à la figure 2.25. L'équation s'exprime avec la surtension $\eta = E - E_{eq}$ qui indique la différence entre le potentiel à l'électrode et le potentiel de l'électrode à l'équilibre.

$$\begin{aligned} i &= nFAk^\circ [[C_{ox}(0, t) \exp(-\alpha nF(E - E^\circ)/RT)] \\ &\quad - [C_{red}(0, t) \exp((1 - \alpha)nF(E - E^\circ)/RT)]] \end{aligned} \quad (2.25)$$

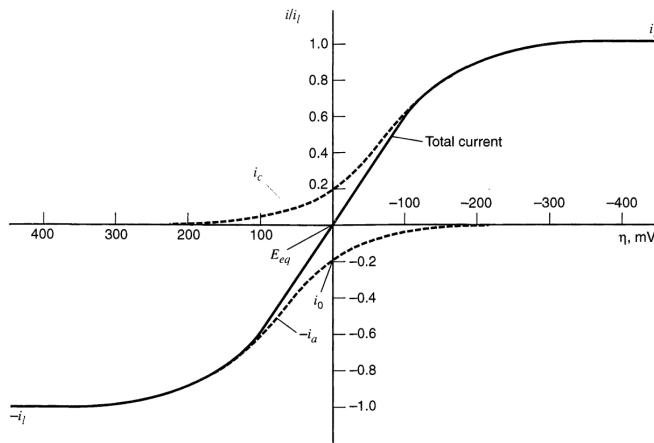


Figure 2.11 Équation de Butler-Volmer. Tirée de [45].

Il est à noter qu'un courant nul survient pour $E^\circ = E$. Cela ne signifie pas qu'il n'y ait

aucun échange de charge entre les électrodes, mais plutôt que les courants s'annulent. Ainsi, le courant cathodique et le courant anodique s'équivalent.

$$i_0 = i_c = i_a = nFAk^\circ C \quad (2.26)$$

L'équation 2.25 peut se récrire avec le courant d'échange i_0 .

$$i = i_0 [\exp(-\alpha nF\eta/RT) - \exp((1-\alpha)nF\eta/RT)] \quad (2.27)$$

Pour une surtension très élevé (positive ou négative), l'équation 2.27 peut se simplifier.

$$i = i_0 \exp(-\alpha nF\eta/RT) \quad (2.28)$$

$$i = i_0 \exp((1-\alpha)nF\eta/RT) \quad (2.29)$$

Les équations 2.28 et 2.29 peuvent se réécrire sous forme logarithmique.

$$\ln i = \ln i_0 - \alpha nF\eta/RT \quad (2.30)$$

$$\ln i = \ln i_0 + (1-\alpha)nF\eta/RT \quad (2.31)$$

Cette forme d'équation se nomme l'équation de Tafel et elle est permet de déterminer les paramètres i_0 et α . Le comportement de ces équations est présenté à la figure 2.12.

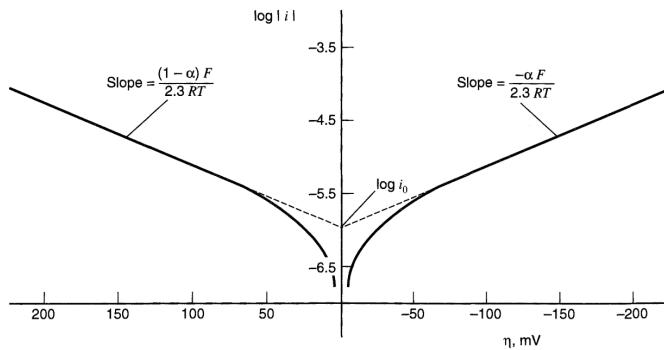


Figure 2.12 Équation de Tafel. Tirée de [45].

Théorie du complexe activé

Pour passer d'un état à un autre (un état redox), la molécule doit subir une transformation et surmonter une barrière énergétique suivant le chemin de la coordonnée de réaction. La barrière énergétique prend la forme de l'équation d'Eyring provenant de la théorie de l'état de transition (2.33) où la barrière ressemble à l'équation d'Arrhenius (2.32). Lorsque l'énergie de l'espèce oxydée ou réduite suivant la coordonnée de réaction franchit la barrière énergétique, elle prend le nom de complexe activé. À cette coordonnée de réaction, le système est libre d'aller dans sa forme la plus stable énergétiquement et peut poursuivre son oxydation ou sa réduction (voir figure 2.13). Cette représentation permet de comprendre l'influence du potentiel sur la constante de réaction. De manière empirique, ce modèle permet de lier le potentiel et la température au taux de réaction.

$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad (2.32)$$

où le terme A est un facteur de fréquence représentant la fréquence à laquelle l'espèce tente de surmonter la barrière et E_A représente la hauteur de la barrière énergétique. De plus, lorsque la température est élevée, il est plus facile de passer par dessus la barrière.

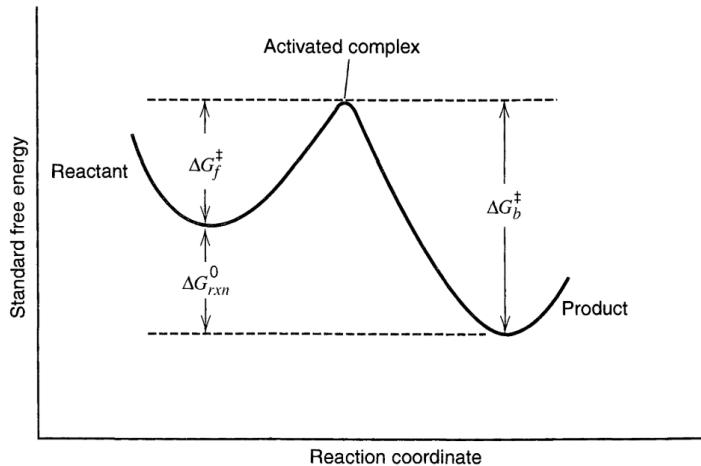


Figure 2.13 Représentation du complexe activé. Tirée de [45].

Ainsi, la hauteur de la barrière vient déterminer la rapidité de la réaction. Plus la barrière est faible et plus la réaction est rapide et moins il y a de chance qu'elle soit limitée par le transfert de charge. La réaction suivra alors l'équation de Cottrell (limité en diffusion).

La différence entre l'équation d'Arrhenius et que l'équation d'Eyring réside dans le fait que l'équation d'Arrhenius provient de modèle empirique et que l'équation d'Eyring provient de

constante thermodynamique. Dans l'équation d'Eyring, la barrière de potentiel correspond à l'énergie de Gibbs et le préfacteur A' inclue une dépendance avec la température.

$$\begin{aligned} k &= A' \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) = \left(\frac{\kappa k_B T}{h} \right) \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \\ &= \left(\frac{\kappa k_B T}{h} \right) \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \end{aligned} \quad (2.33)$$

avec le terme κ qui correspond au coefficient de transmission, k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck, ΔG^\ddagger est la variation d'énergie de Gibbs, ΔS^\ddagger est la variation d'entropie et ΔH^\ddagger est la variation d'enthalpie. Le coefficient de transmission représente la fraction des complexes activés qui deviennent des produits sans revenir à leur état initial.

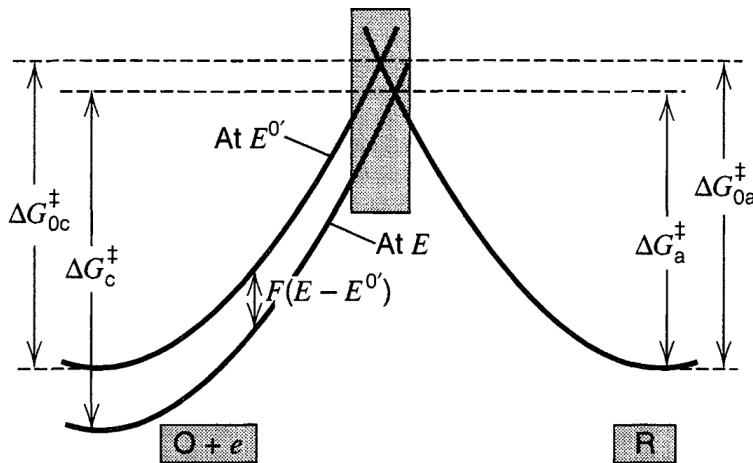


Figure 2.14 Représentation de l'effet du potentiel appliqué sur le complexe activé. Tirée de [45].

Finalement, l'application d'un potentiel à l'électrode vient modifier l'énergie d'activation selon les équations 2.34 et 2.35. Ainsi, le taux de réaction est modifié ce qui accélère ou ralentit la réaction. La figure 2.14 présente graphiquement l'effet de l'application d'un potentiel sur le complexe activé. De plus, la hauteur de la barrière d'énergie détermine la réversibilité électrochimique. Plus la barrière est faible, plus le transfert de charge est rapide et plus la réaction est réversible.

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{c,0}^\ddagger + \alpha n F E \quad (2.34)$$

et

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{a,0}^\ddagger - (1 - \alpha)nFE \quad (2.35)$$

que l'on peut insérer dans l'équation 2.33 [45, 51, 52].

Modèle de Marcus pour le transfert de charge

L'équation d'Eyring explique le comportement de la constante de réaction à l'aide de constantes thermodynamiques. Cependant, pour comprendre la nature des transferts de charge, le modèle de Marcus est utile. Ainsi, contrairement à la théorie de l'état de transition, le modèle stipule qu'il n'y a pas de grand changement structurel des espèces chimiques lors de la réaction. Le principe de Franck-Condon est utilisé. Le principe énonce que le déplacement du noyau des atomes est beaucoup plus lent que le déplacement des électrons. Ainsi, il n'y a pas de réorganisation des espèces chimiques lors du transfert de charge en tant que tel, mais seulement après que le transfert de charge ait été effectué.

Supposons la réaction de réduction hétérogène de l'équation 2.36.



Dans le modèle de Marcus, il est supposé que l'énergie de Gibbs de l'état oxydé et de l'état réduit suivent un comportement quadratique en fonction de la coordonnée de réaction comme dans un système masse-ressort avec une constante de rappel ω . De plus, supposons que la coordonnée de réaction soit ici la position d'un noyau d'un espèce chimique et supposons que ce noyau peut se déplacer selon l'énergie libre. L'énergie de Gibbs des deux états est alors donné par les équations 2.37 et 2.38.

$$G_{\text{ox}}^0(q) = (\omega/2)(q - q_{\text{ox}})^2 \quad (2.37)$$

$$G_{\text{red}}^0(q) = (\omega/2)(q - q_{\text{red}})^2 + F(E - E^0) \quad (2.38)$$

où q_{ox} et q_{red} sont les positions d'équilibres des états oxydés et réduits. Le transfert de charge s'effectue lorsque l'énergie de Gibbs de l'état oxydé et réduit sont identiques pour une même coordonnée de réaction, q^\ddagger . Ainsi, en remplaçant q par q^\ddagger dans les équations 2.37 et 2.38 et en les posant égale, il est possible d'isoler q^\ddagger . De plus, l'énergie d'activation est donnée par la différence entre l'énergie d'équilibre de l'état oxydé et l'énergie de transfert de charge (équation 2.40).

$$q^\ddagger = \frac{q_{red} + q_{ox}}{2} + \frac{F(E - E^0)}{\omega(q_{red} - q_{ox})} \quad (2.39)$$

$$\Delta G_f^\ddagger = G_{ox}^0(q^\ddagger) - G_{ox}^0(q_{ox}) = G_{ox}^0(q^\ddagger) \quad (2.40)$$

L'énergie d'activation est directement donnée par l'énergie de Gibbs à la coordonnée de réaction de transfert de charge puisque l'on pose arbitrairement que $G_{ox}^0(q_{ox})$ est référencé à zéro. Cette énergie correspond donc à la barrière de potentiel exprimée à la section sur la théorie du complexe activée. En remplaçant q^\ddagger dans 2.37, une expression pour la barrière de potentiel est obtenue.

$$\Delta G_f^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right)^2 \quad (2.41)$$

où $\lambda = (\omega/2)(q_{red} - q_{ox})^2$ représente l'énergie de réorganisation après le transfert de charge. [45, 52, 53]

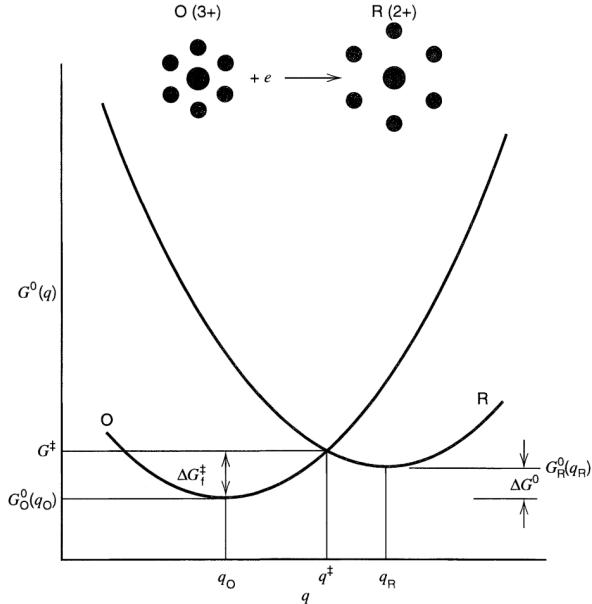


Figure 2.15 Représentation du modèle de Marcus. Tirée de [45].

Le modèle de Marcus est utile pour calculer le taux de réaction. Cependant, il est surtout utile pour la compréhension des phénomènes chimiques et physiques sous-jacents qui permettent de faire des prédictions sur les transferts de charges [45]. Le modèle permet, entre autres, d'avoir une prédition sur la valeur de α du modèle de Butler-Volmer. Il est possible de pousser encore plus loin la compréhension des transferts de charges hétérogènes en utilisant

les densités d'états selon le modèle de Gerischer, mais sa compréhension dépasse largement les besoins de ce projet.

2.3 Tannins

Selon la définition de White–Bate-Smith–Swain–Haslam (WBSSH), les tannins sont des composés solubles dans l'eau et ayant la capacité à précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les autres protéines [54]. Les tannins ont un poids moléculaire entre 500 et 3000 Da, mais ils peuvent aller jusqu'à 20000 Da. Les unités de base qui composent les tannins sont (i) l'acide gallique, (ii) les flavanols et (iii) les phloroglucinols. L'acide tannique est composé de dimère d'acide gallique et le (+)-catéchine est un flavanol. Les phloroglucinols ne sont pas étudiés dans ce projet. Les tannins sont des métabolites secondaires. Un métabolite secondaire est un composé organique sous forme de petites molécules ou de monomères qui possède des fonctions non vitales à la survie de la plante comme des propriétés antimicrobiennes et de coloration. Leur capacité à précipiter les protéines est ce qui donne le goût amer aux plantes et restreint les rongeurs de les manger. C'est aussi ce qui permet de les utiliser dans le tannage des peaux. On retrouve les tannins dans une grande variété d'espèces et dans différentes parties des plantes (écorces, fruits, noix, feuilles, racines, etc.). Certaines espèces végétales possèdent jusqu'à 50% de tannins dans leur écorce ce qui permet de les récupérer directement des déchets de l'industrie forestière. Leurs propriétés hydrosolubles facilitent leur extraction écologique puisqu'il ne nécessite pas l'utilisation de solvant organique et réduit le coût de synthèse des tannins. *Haslam* leur donne le nom de tannins végétaux (polyphénol naturel) et catégorise les tannins dans trois catégories : (i) les tannins condensés (à base de flavan-3-ol, flavanols, sous forme d'oligomère ou de polymère), (ii) le groupe des galloyles et des hexahydroxydiphenyles esters et leurs dérivés (gallotannins et ellagitannins) et (iii) les phlorotannins [54, 55]. En 1996, il existe plus de 1000 structures moléculaires établies comme étant des tannins [56]. Finalement, les tannins participent à la pigmentation des fleurs et des plantes, mais ne sont pas des pigments. En 1915, Richard Martin Willstätter reçoit le prix Nobel de chimie pour ses travaux sur les pigments naturels et plus particulièrement la chlorophylle [57]. Dans ces pigments, il y a les flavonols (à ne pas confondre avec flavanol) (jaune), les anthocyanidines (orange au violet) et les anthocyanes (jaune à bleu-mauve). Lorsque les tannins condensés sont traités à chaud par un acide, ils se dégradent en anthocyanidines. De plus, il y a formation avec les tannins de copigmentation des anthocyanidines et des anthocyanes [54].

Cependant, les tannins sont difficiles à catégoriser. *Khanbabaei* et *Van Ree* donnèrent la définition la plus acceptée et la plus rigoureuse à ce jour. Ils décrivent les tannins comme : «

des métabolites secondaires polyphénoliques des plantes supérieures et ils sont soit des esters de galloyle et leurs dérivés, dans lesquels des fragments de galloyle ou leurs dérivés sont liés à divers noyaux de polyols, de catéchines et de triterpénoïdes (gallotannins, ellagitannins et tannins complexes), ou soit ce sont des proanthocyanidines en oligomères et en polymères pouvant posséder différents schémas de couplage et de substitution interflavanyle (tannins condensés).» [56] Selon *Khanbabae et Van Ree*, les tannins se divisent en deux catégories distinctes, les tannins hydrolysables, de poids moléculaire varié (500 Da à 5000 Da), et les tannins condensés [1, 56, 58]. Les tannins hydrolysables sont eux-mêmes catégorisés en 3 catégories : (i) gallotannins, (ii) ellagitannins, (iii) les tannins complexes (figure 2.16). Les gallotannins possèdent des unités galloyles qui sont liées à des unités de polyol, de catéchine ou de triterpenoïde. Les ellagitannins possèdent deux unités galloyles qui sont liées par des liaisons C-C. Quant à eux, les tannins complexes sont des molécules où l'on retrouve des unités catéchines reliées par un glucose à un gallotannin ou un ellagitannin. Finalement, les tannins condensés sont des oligomères ou des polymères proanthocyanidins formés par des liaisons C-C d'un monomère de catéchine à un autre monomère. Les tannins condensés, conformément à leur nature oligomérique, ont une masse moléculaire plus élevée.

Selon Mukhopadhyay *et al.*, l'utilisation des tannins, en plus de leur possible faible impact environnemental, a un puissant potentiel économique en revalorisant les déchets de l'industrie forestière. [1]. Finalement, les tannins sont d'un intérêt particulier pour le stockage d'énergie puisque les tannins possèdent plusieurs groupements hydroxyles (catéchol et gallophe). Ce processus de stockage de charge supplémentaire se fait par oxydoréduction de phénol en quinone. Ce type de phénomène est d'ailleurs présent dans la nature pour les processus d'oxydation photochimique comme la photosynthèse dans laquelle la quinone agit comme un accepteur d'électron pour dissocier l'eau en dioxygène et en protons afin de convertir la lumière en énergie chimique [1].

2.3.1 Acide tannique (TA)

L'acide tannique (figure 2.17) est un gallotannin de faible acidité (pK_a autour de 6). Il est constitué de 5 branches de monomères d'acide gallique rattachés à un noyau de glucose. La représentation standard des branches de l'acide tannique est donnée par des dimères d'acide gallique (une des unités de base des tannins) liés par des esters. Cependant, dans la nature, il existe une grande variabilité dans le nombre de monomères d'acide gallique sur les branches d'acide gallique estérifiées autour du centre en glucide. Dans la littérature, l'acide tannique est souvent nommé simplement tannins, ce qui mène à une certaine confusion.

L'acide tannique est déjà très étudié dans différents domaines comme la médecine, les tra-

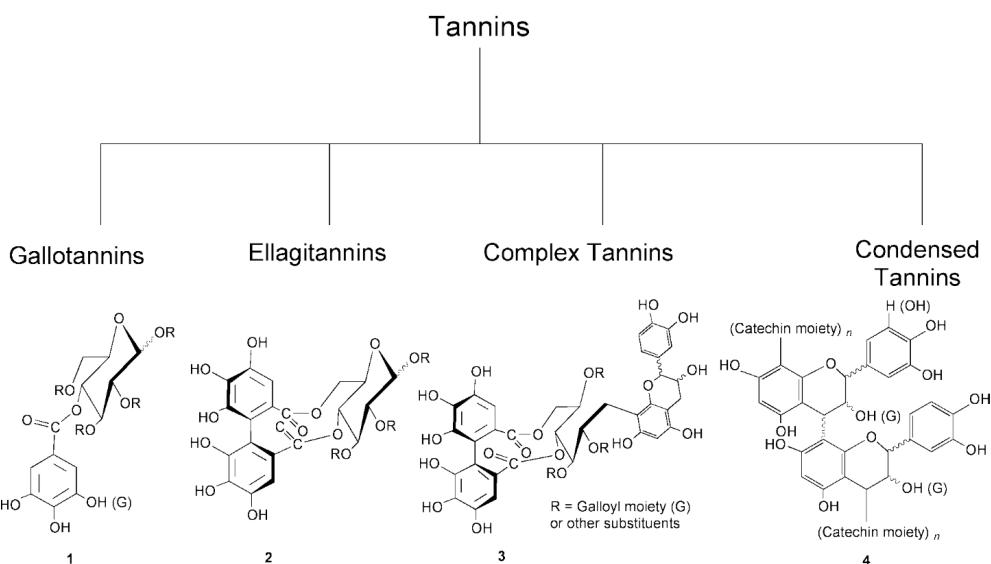


Figure 2.16 Catégorisation des tannins. Tirée de [56].

tements anticorrosion et l'alimentation (voir chapitre 1). On retrouve l'acide tannique dans plusieurs plantes, dont le chêne. L'acide tannique possède une quantité élevée de phénol par molécule. Par la transformation de phénol en quinone, il est espéré que le transfert charges aide à l'augmentation de la capacité. La quantité importante d'hydroxyle et l'état global des connaissances sur cette molécule sont les principaux facteurs nous ayant fait choisir cette molécule.

2.3.2 (+)-Catéchine (Ctn)

Le (+)-catéchine (figure 2.18) est un flavanol membre de la famille des flavonoïdes. Le (+)-catéchine n'est pas un tannin, car il ne possède pas les propriétés de précipitation des protéines. Le nom catéchine est ambigu, car il fait référence à la fois à un composé chimique (celui utilisé dans ce projet) et à la classe des flavanols dérivés de la catéchine. Les flavanols sont l'unité de base des proanthocyanidines et sont formés par deux cycles phénol et d'un hétérocycle dans une configuration C6-C3-C6. Quant à eux, les proanthocyanidines sont des tannins. Elle est composée d'un résorcinol sur le cycle A, d'un groupement catéchol sur le cycle B et d'un groupe OH sur le cycle C (figure 2.19). La catéchine se retrouve en plusieurs énantiomères dans la nature, (a) (+)-catéchine, (b) (-)-catéchine, (c) (-)-épicatechine et (d) (+)-épicatéchine. Plusieurs dérivés de la catéchine se retrouvent dans les thés et les vins. Ils agissent comme d'excellents antioxydants pour le corps humain et ils préviennent l'absorption de métaux lourds par le corps. Ces dérivés, comme le (-)-épigallocatéchine gallate et le (-)-épigallocatéchine gallate ont des groupes de gallols supplémentaires dans leur structure.

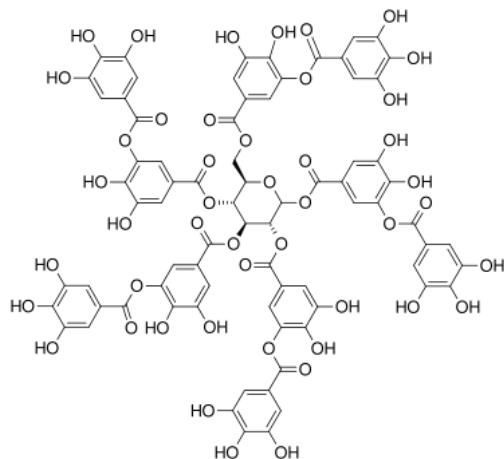


Figure 2.17 Représentation de la molécule d'acide tannique.

La catéchine est largement moins soluble que l'acide tannique.

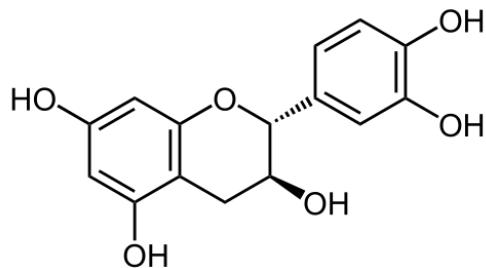


Figure 2.18 Représentation de la molécule de (+)-catéchine.

Le (+)-catéchine a été choisi puisqu'il s'agit des molécules formant les unités élémentaires des tannins condensés. Avec ces molécules, il est espéré que leurs comportements se rapprochent des tannins condensés que l'on retrouve des déchets de l'industrie forestière.

2.3.3 Proanthocyanidine et tannins condensés

Les proanthocyanidines forment la famille des tannins condensés. Il s'agit d'oligomère ou de polymère de flavanols. Les liaisons se font par couplage C4-C6 et C4-C8 (figure 2.20). Lorsqu'ils se dégradent, ils libèrent des anthocyanidines qui ne sont pas des tannins. Les tannins condensés sont la principale source de tannins dans les déchets forestiers de l'essence d'arbre exploité au Québec la plus importante, l'épinette noire (*Picea mariana*) [20]. Les tannins condensés de cette essence est composé d'épicatéchine formant du procyanidine pur avec plus de dix unités de flavanols. Le polymère est complexé avec la glycosylation de

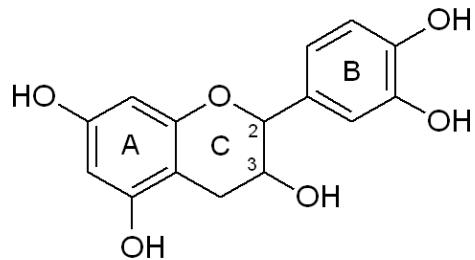


Figure 2.19 Représentation des molécules de catéchine.

l’hydroxyle du groupe A.

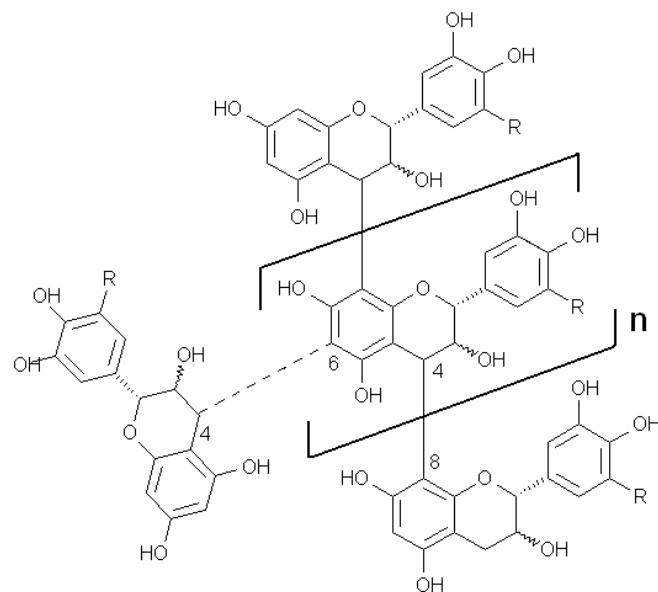


Figure 2.20 Représentation des tannins condensés.

2.4 Utilisation des tannins dans les systèmes de stockage d’énergie

Malgré une faible utilisation des tannins dans les systèmes de stockages d’énergie, il y a quelques utilisations intéressantes soit (a) pour réaliser la fonctionnalisation de surface des séparateurs, (b) des substrats carbonés, (c) pour former des réseaux métal-phénoliques (*metal-phenolic network*, MPN) et (d) comme matériau actif. La figure 2.21 donne un aperçu de la transformation chimique de la forme phénolique en quinone.

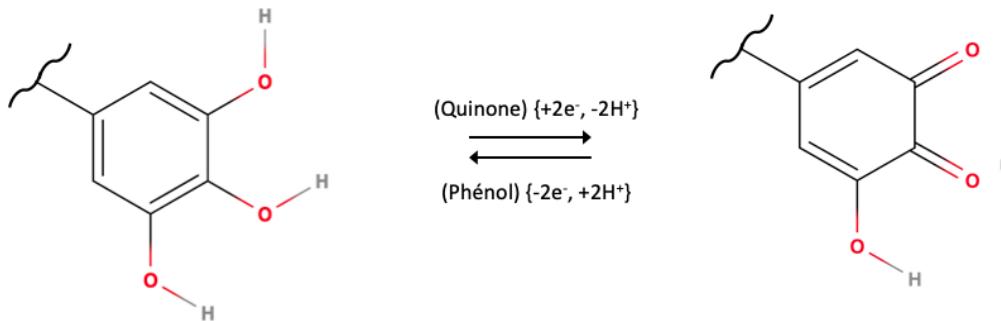


Figure 2.21 Représentation de l'oxydoréduction de l'acide tannique.

2.4.1 Utilisation de tannins pour la fabrication de séparateur

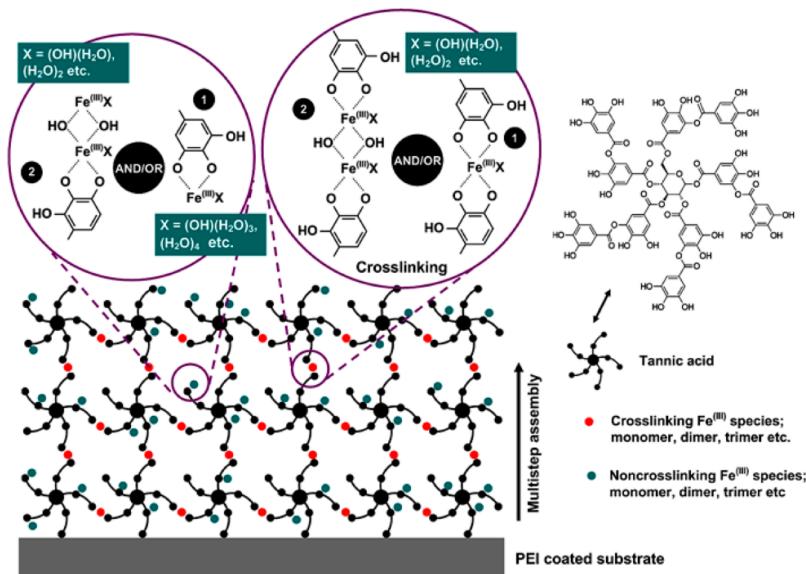
Les polyphénols naturels sont relativement simples à déposer pour fonctionnaliser des surfaces [59]. On se sert de cette propriété pour fonctionnaliser les séparateurs des batteries. L'acide tannique qui est hautement hydrophile et qui possède de bonnes propriétés antioxydantes est généralement utilisé pour ces applications. La composante hydrophile de l'acide tannique permet de favoriser le transport de l'électrolyte au travers du séparateur et de réduire la résistance. Pour ce qui est de son côté antioxydant, cela permet d'éviter l'attaque des superoxydes pendant la charge et la décharge sur la membrane séparatrice [60–64].

2.4.2 Utilisation de tannins pour la fabrication de substrats carbonés

Pour améliorer la performance des électrodes de carbone, il est nécessaire d'augmenter l'aire de surface, de modifier la grosseur des pores et d'améliorer la mouillabilité des surfaces [65]. La présence des tannins peut aider à améliorer ces propriétés de diverses façons. Plusieurs substrats carbonés sont produits à partir de différents processus par la carbonisation par effet thermique ou chimique de tannins ou de mélange contenant des tannins [66–71] ou bien par synthétisation par micro-onde [72–75]. On tente généralement avec ces techniques d'ajuster la concentration de dopant de phosphore ou d'azote. Il est aussi possible de préparer à partir des tannins différents substrats permettant d'éviter l'agglomération des feuilles de graphène ce qui réduit les performances du graphène [76–80]. On se sert aussi des tannins pour réduire l'oxyde de graphène pour avoir un substrat ressemblant le plus possible à du graphène pur [71, 76, 77, 79, 81]. Une autre alternative est la fabrication de sphère de carbone nanoporeuse qui possède une grande aire de surface de surface et une bonne conductivité [65, 82, 83].

2.4.3 Utilisation de tannins pour la fabrication d'un réseau métal-phénolique

Ejima *et al.* proposèrent en 2013 une nouvelle route pour le développement de film fabriqué en une seule étape par coordination de complexe métal-phénolique à partir d'acide tannique et d'ions Fe^{3+} [84]. Ces films sont utilisés dans la fonctionnalisation de surface et de nanosphère principalement dans les applications biomédicales. Ces films sont basés sur les propriétés de chélation et de complexation de tannins avec les ions métalliques multivalents (voir figure 2.22). La complexation dépend du pH et il est possible de réaliser ces films par dépôt LbL (*Layer-by-Layer*) et avec différents ions menant à des structures différentes [84–86].



^aCrosslinking and non-crosslinking $\text{Fe}^{(III)}$ species are shown in different colors for clarity.

Figure 2.22 Représentation d'un réseau métal-phénolique. [85]

Ces structures ont été utilisées de différentes manières pour développer des systèmes de stockage d'énergie. Wang *et al.* s'en servent pour fabriquer des nanosphères de carbone à partir de complexation avec le zinc [83]. Xiong *et al.* établissent un MPN à partir d'acide tannique pour former une électrode poreuse avec du graphène. L'acide tannique est un très mauvais conducteur et la mise en contact avec le graphène permet de tirer profit de l'activité électrochimique de l'acide tannique et d'un substrat hautement conducteur. Aussi, la présence de différents ions multivalents dans les électrodes mène à différentes morphologies des électrodes et donc à différentes performances [77]. Li *et al.* fabriquent des flocons 2D d'un complexe entre l'acide ellagique et le Ni^{2+} . La grande conductivité du nickel jumelé à la structure bidimensionnelle du matériau permet aux charges des sites redox des flocons d'être collectés [87]. Lee *et al.* utilisent la fonctionnalisation de surface inspirée par la dopamine. Sur

cette surface modifiée, il dépose trois couches de Fe^{3+}/TA pour développer un condensateur électrochimique [88]. Finalement, Oh *et al.* ont développé des électrodes flexibles à partir de nanotube de carbone. Ils ont utilisé une monocouche d'un réseau métallique phénolique pour enrober les nanotubes profitant de l'excellente conductivité du substrat pour canaliser le comportement faradique de l'acide tannique ce qui leur permet de créer une électrode flexible et performante [89].

2.4.4 Utilisation des tannins comme matériau actif

Certains articles rapportent la fabrication d'électrode ayant pour matériau actif directement les tannins sans passer par les MPN. Ainsi, en raison de la grande quantité d'hydroxyles présents dans les tannins, il est possible d'utiliser les tannins comme anode pour les batteries au lithium par lithiation de ceux-ci. Des électrodes ont été fabriquées à partir d'acide éllagique et d'acide tannique [90, 91]. Finalement, Mukhopadhyay *et al.* ont fabriqué des électrodes à partir de tannins extraits directement du bois et fixés par polymérisation de polypyrrole (PPy) à la manière d'*Inganas* et *Milczarek* avec la lignine [1, 92]. Le PPy permet de fixer les tannins qui sont solubles en solutions aqueuses sur l'électrode tout en permettant d'avoir un substrat conducteur pour les tannins non conducteurs.

2.5 Résumé revue de littérature

La revue de littérature présente les différents concepts essentiels à la compréhension des chapitres suivants. Au début du chapitre, la comparaison entre les batteries et les supercondensateurs aide à mettre en relief les différents mécanismes de stockage de charge ainsi que les figures de mérites auxquelles une attention particulière doit être portée. Une description plus intime des composants est par la suite apportée, situant à quel niveau l'intégration des tannins à un ESS se fait. Une description théorique de la double couche électrique et des mécanismes de pseudocapacitance permet de comprendre la contribution des EDLCs et du système redox des tannins aux électrodes. La description de ces mécanismes introduit progressivement les différents modèles de transfert de charge. Un développement mathématique est donné pour le cas où le courant est limité par la diffusion et le cas où le courant est limité par le taux de transfert de charge. La présentation du complexe activé et du modèle de Marcus, bien que plus éloigné de l'application réelle de ce projet, amène une compréhension supplémentaire des barrières d'énergie que doivent franchir les charges et donc donne un aperçu physique des facteurs influençant le processus. À la fin de ce chapitre, les tannins y sont présentés. Une description de ceux-ci est essentielle pour situer ces molécules dans leur contexte plus large. Il y a dans la littérature une variété de description de cette famille de

molécule. Cela pose problème quand il est question de cerner le sujet dont il est question. Ainsi, une description assez complète des molécules de TA et de Ctn situe le sujet de ce projet. Le chapitre se conclut par une description de l'utilisation des tannins pour les ESS où l'acide tannique est surtout utilisé comparé au (+)-catéchine.

CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La première partie de ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes méthodes employées pour caractériser les tannins. Ces méthodes permettent d'extraire les propriétés intrinsèques des matériaux et des dispositifs. Ces propriétés sont décrites dans ce chapitre. Par la suite, différentes techniques de fabrication des électrodes sont explorées dans l'objectif de choisir la technique de déposition la plus appropriée pour caractériser les propriétés de transfert de charge des tannins.

3.1 Méthode d'analyse

Il existe différentes méthodes pour déterminer les performances d'un SC. Il y a principalement la voltamétrie cyclique (CV), la charge et décharge galvanostatique (CCCD) et la spectroscopie électrochimique par impédance (EIS). Ces techniques se déroulent dans une cellule électrochimique où le principe est de faire varier la tension ou le courant à l'aide d'un potentiostat et de mesurer le courant ou la tension résultante. Il est possible d'évaluer soit les propriétés d'un nouveau matériau ou les performances d'un dispositif en changeant la configuration. Une cellule électrochimique a classiquement trois électrodes, mais peut aussi avoir deux électrodes. Dans la configuration à trois électrodes, il y a une électrode de travail (soit l'électrode possédant le matériau actif (celles dont les propriétés sont étudiées)), une électrode de référence et une contre-électrode. Le potentiel électrique est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Dans la configuration à deux électrodes, il y a deux électrodes de travail. Cette configuration permet de mesurer les performances d'un dispositif. Il est possible d'avoir deux électrodes identiques ou deux électrodes différentes (cette configuration se nomme asymétrique). De plus, le potentiel à l'électrode de référence est stable pour ne pas influencer la mesure. Pour ce faire, aucun courant ne doit la parcourir. La contre-électrode possède une superficie beaucoup plus grande que l'électrode de référence, permettant de faire circuler le courant uniquement dans celle-ci. De plus, il s'agit généralement d'un métal noble comme le platine évitant les réactions chimiques parasites et permettant un transfert électronique rapide. Les électrodes de référence sont constituées de systèmes redox pour lesquels le potentiel absolu est connu. La figure 3.2 présente les différentes composantes d'une électrode de référence. Les électrodes de référence communes sont l'électrode de référence d'argent (Ag/AgCl), l'électrode standard à hydrogène (SHE, H^+ / H_2) et l'électrode au calomel saturé (SCE, $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl sat.}$). La conversion du potentiel d'une électrode de référence à une autre n'est qu'une question d'addition ou

de soustraction, le potentiel des électrodes de référence étant connu les uns par rapport aux autres. L'ensemble des mesures électrochimiques a été réalisé sur un potentiostat Biologic VSP 300 multi-channel avec une contre-électrode en platine grillagée et une électrode de référence Ag/AgCl saturée en NaCl.

Pour l'ensemble de ce projet et guidé par la volonté de réaliser un dispositif respectueux de l'environnement, un substrat en papier carbone (CP) a été choisi à la fois comme collecteur et électrode. L'électrode de papier carbone est fabriquée à partir de Spectracarb 2050 Gas Diffusion Layer. Il s'agit de plusieurs feuilles de fibres de papier de carbone graphitisées poreuses attachées par une résine. La densité du papier carbone est de $0,50 \text{ g/cm}^3$ et son épaisseur de $508 \mu\text{m}$.

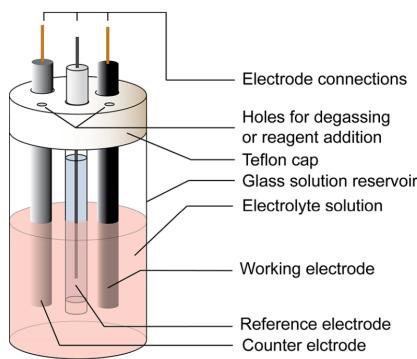


Figure 3.1 Configuration d'une cellule électrochimique. Tirée de [93].

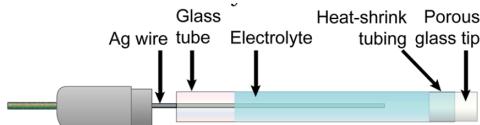


Figure 3.2 Électrode de référence. Tirée de [93].

3.1.1 Voltamétrie Cyclique (CV)

En voltamétrie cyclique (CV), un potentiostat fait varier le potentiel de manière constante avec le temps entre deux électrodes. Le courant est mesuré en fonction du potentiel et le graphique subséquent se nomme un voltammogramme. Le potentiel varie de manière constante à une vitesse que l'on nomme vitesse de balayage ν [mV/s]. La plage de tension explorée pour une expérience se nomme fenêtre de potentiel. Il existe deux conventions pour présenter des voltammogrammes, soit la convention américaine et l'IUPAC. Dans ce projet, la convention

IUPAC est utilisée. Selon la convention IUPAC, les hauts potentiels sont présentés à droite de la figure. Une réaction de réduction survient lorsque le potentiel est balayé vers les valeurs négatives (courant négatif ou courant cathodique en IUPAC) tandis qu'une réaction d'oxydation survient lorsque le potentiel est balayé vers les valeurs positives (courant positif ou courant anodique en IUPAC). La voltammetrie cyclique est particulièrement utile pour déterminer les mécanismes redox et pour comprendre les différentes réactions chimiques présentes. Pour examiner les mécanismes de stockage de charge des matériaux des SCs, la CV en configuration à trois électrodes est considérée comme l'approche la plus appropriée [28, 46]. De manière générale, les voltammogrammes permettent de distinguer le mécanisme de transfert de charge puisque la forme des CVs est plutôt rectangulaire pour les EDLCs et certains pseudocondensateurs, alors que pour les matériaux redox, il y a apparition de pics prononcés [94, 95]. La présence de ces pics est associée au processus de transfert de charge limité par la diffusion. Il est cependant insuffisant de regarder la forme des courbes pour déterminer les processus et il est difficile de séparer la composante EDLC et pseudocapacitive. Il est possible d'utiliser la CV pour déterminer la fenêtre de potentiel du matériau ou du dispositif en augmentant légèrement la tension maximale et minimale jusqu'à voir l'apparition de courant élevé associé à la dissociation du solvant. Ainsi, en électrolyte aqueux, une tension d'environ 1,23 V vs SHE mène à la dissociation des molécules d'eau en oxygène et en hydrogène gazeux menant à une forte augmentation du courant. Un exemple de voltammogramme est présenté à la figure 3.3.

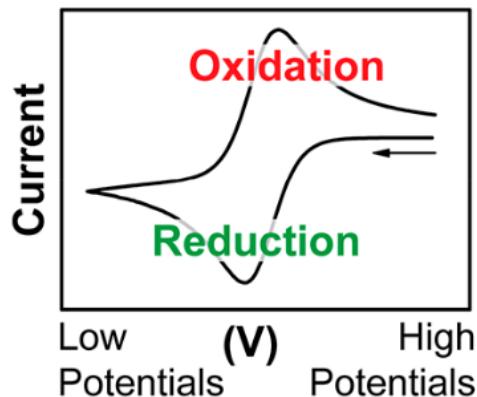


Figure 3.3 Exemple de CV. Tirée de [93].

Description mathématique

Les concepts de réversibilité chimique et de réversibilité électrochimique sont essentiels à la compréhension des voltammogrammes. La réversibilité chimique réfère à la stabilité d'une

analyte, c'est-à-dire qu'une fois qu'elle est oxydée, ou réduite, l'espèce chimique peut subir la réaction inverse. Lorsque le processus est irréversible, un seul pic redox apparaît dans le balayage anodique ou cathodique (pour un seul couple redox). Ce comportement peut survenir lorsqu'il y a une réaction secondaire de l'espèce chimique qui empêche la réaction inverse de se produire. Pour sa part, la réaction électrochimiquement réversible dénote de la rapidité et de la facilité du transfert électronique. Pour qu'une réaction soit électrochimiquement réversible, il faut que la barrière énergétique soit faible. Cela permet un transfert de charge rapide. Si, au contraire, la barrière est élevée, le transfert est lent et des tensions plus élevées doivent être appliquées pour avoir une réduction ou une oxydation [51, 93, 95]. Il est possible d'évaluer la réversibilité électrochimique par la séparation en potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique, ΔE_P . La résolution de l'équation de Cottrell (2.16), dans le cas d'un système réversible en appliquant les conditions frontière semi-infinies et les conditions initiales normalement observées mène à une solution sous la forme de l'équation de Randles-Sevcik (équation 3.1) pour un courant de pic maximum. Cette équation dicte la valeur de la séparation entre les pics à 57 mV/n, où n représente le nombre d'électrons échangé (équation 3.2). Cependant, cette séparation s'observe seulement dans le cas où les analytes diffusent librement en solution. Un écart avec cette valeur suggère que le taux de transfert de charge est plutôt lent. Ce genre de réaction se nomme quasi-réversible électrochimiquement. Pour les cas où la séparation est très grande, la réaction est dite irréversible. Les conséquences d'une réaction électrochimiquement lente sont la perte de densité de puissance et la faible efficacité énergétique [96].

$$i_p = 0,446nFAC^0 \left(\frac{nF\nu D_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

où i_p est le courant du pic [A], ν [V/s] est la vitesse de balayage, n est le nombre d'électrons transférés, A est l'aire de l'électrode en cm^2 , D_0 est le coefficient de diffusion de l'ion dans l'électrolyte [cm^2/s] et C^0 est la concentration de l'ion de l'électrolyte dans le volume de la solution [mol/cm^3].

$$\Delta E_P = \frac{E_{p,a} - E_{p,c}}{n} = \frac{57}{n} \text{ mV} \quad (3.2)$$

Lorsque le matériau actif est fixé à l'électrode, l'équation de balance de flux à la surface est modifiée pour avoir une réponse en termes d'isotherme (isotherme de Langmuir dans l'équation 3.3) d'espèce chimique oxydée et réduite. La résolution de l'équation mène à l'équation 3.3. Pour des molécules adsorbées à la surface, la séparation entre les pics est nulle, $\Delta E_P = 0$ [45, 51].

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A \nu}{4RT} \quad (3.3)$$

où Γ est la densité surfacique de molécules [mol/cm²].

L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la largeur de la zone de diffusion ce qui augmente le courant pour le cas où les analytes diffusent librement et pour le cas où les molécules sont adsorbées à l'électrode. De plus, la vitesse de balayage permet de différencier les deux situations puisque le courant de pic est linéaire avec la vitesse de balayage (i_p varie avec ν) pour les molécules adsorbées et elle est linéaire avec la racine de la vitesse de balayage pour les espèces qui diffusent librement (i_p varie avec $\nu^{1/2}$). Les équations 3.1 et 3.3 font état de cette dépendance du courant en fonction de la vitesse de balayage. Pour une analyte que l'on pense diffuser librement en solution, une variation de la linéarité de i_p vs $\nu^{1/2}$ indique que la réaction est soit électrochimiquement quasi-réversible ou que le transfert électronique se produit par des molécules adsorbées. Pour distinguer entre les deux situations, la séparation entre les pics reste constante avec l'augmentation de la vitesse de balayage pour les molécules adsorbées, mais elle augmente pour des réactions quasi-réversibles [93].

3.1.2 Spectroscopie électrochimique par impédance (EIS)

En spectroscopie électrochimique par impédance, l'impédance en fonction de la fréquence est mesurée par application d'une faible tension sinusoïdale (5-10 mV) surimposée sur un potentiel. Les résultats sont présentés dans ce que l'on nomme un diagramme de Bode et un diagramme de Nyquist. Le diagramme de Bode présente l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. La phase peut aussi être présentée en fonction du logarithme de la fréquence. Un diagramme de Nyquist présente, dans le plan complexe, la relation entre la partie réelle (en x) et la partie imaginaire (en y) de l'impédance. L'impédance est la résistance induite par un courant alternatif. La définition mathématique de l'impédance est donnée par l'équation 3.4.

L'EIS s'est développée pour analyser le comportement en circuit équivalent d'un dispositif ou d'une électrode. Pour les condensateurs, le circuit équivalent est généralement un circuit RC. Différents modèles de circuit équivalent ont été présentés dans le chapitre précédent (voir les figures 2.1, 2.8 et 2.10). À l'aide de ces modèles, il est possible d'ajuster des courbes aux mesures et d'extraire les paramètres du condensateur [95].

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (3.4)$$

Le terme $Z'(\omega)$ représente la partie réelle de l'impédance et le terme $Z''(\omega)$ représente la

partie imaginaire de l'impédance. L'impédance d'un condensateur idéale ne possède pas de partie réelle et elle est donnée par la relation 3.5.

$$Z(\omega) = (j\omega C(\omega))^{-1} \quad (3.5)$$

De manière similaire à l'impédance, la capacitance peut être représentée dans le plan complexe. Sa représentation est donnée dans un diagramme de Nyquist qui au lieu de présenter la partie réelle et imaginaire de l'impédance présente la partie réelle et imaginaire de la capacitance. La capacitance complexe s'obtient à partir de l'impédance d'un condensateur par la relation 3.6.

$$C(\omega) = (j\omega Z(\omega))^{-1} = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} - j\frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (3.6)$$

Le terme C' représente la valeur réelle de la capacitance pour un dispositif tandis que C'' représente les effets résistifs d'un condensateur.

3.1.3 Charge et décharge galvanostatique (CCCD)

La charge et décharge galvanostatique, ou *Constant-Current Charge and Discharge* (CCCD), est la méthode la plus employée pour caractériser un dispositif puisqu'elle permet d'acquérir l'ensemble des figures de mérite d'un SC avec une seule mesure. En CCCD, un courant constant est appliqué et puis lorsque le potentiel atteint une valeur maximale souhaitée, la polarité du courant est inversée jusqu'à une valeur minimale de potentiel souhaité. Cette séquence peut se répéter sur plusieurs cycles. Il est alors possible de rapporter la stabilité d'un matériau ou d'un type de dispositif. Le résultat obtenu est affiché sur un chronopotentiogramme où l'on présente le potentiel en fonction du temps [95, 97].

Mesure XPS et MEB

Les différentes techniques présentées précédemment servent à évaluer les performances électrochimiques. Cependant, ces performances sont influencées par la morphologie, la structure et la composition chimique des électrodes. Deux techniques ont été utilisées pour comprendre cette influence soit (i) la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et (ii) la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'XPS consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon qui est mis sous vide. L'échantillon émet alors des électrons qui sont éjectés d'une région près de la surface (quelques nanomètres). L'énergie des électrons éjectés est alors mesurée. En connaissant l'énergie d'émission

des photons de la source, il est possible de mesurer l'énergie de liaison des électrons et, conséquemment, la structure chimique de substrat. L'énergie de liaison est dépendante de chaque élément chimique, mais aussi de son environnement immédiat. Ainsi, par la mesure du déplacement chimique des pics d'énergie, les différentes liaisons des atomes avec leur atomes environnant sont distinguées. Les mesures XPS ont été réalisées avec un instrument VG ESCA- LAB 3 MKII avec une source de radiation Mg K α par application de 300 W (15 kV, 20 mA). La pression dans la chambre lors de l'analyse était de $1\text{-}2 \times 10^{-8}$ Torr. Les spectres à haute résolution ont été effectués sur une plage de 20 eV. L'ajustement des courbes des pics a été réalisé avec une fonction produit symétrique Gaussienne-Laurentzienne après la soustraction d'un arrière-plan de Shirley. Une table de facteur de sensibilité de Wagner a été utilisée pour normaliser l'intensité des pics pour la quantification.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la structure atomique et, lorsque la technique est couplée à de l'analyse dispersive en énergie (EDX), il est possible d'avoir de l'information quant à sa composition chimique. En MEB, des électrons émis par effet de champs entre 1 et 30 kV sont projetés sur la surface de l'échantillon placé sous vide. Plusieurs particules et radiations sont émises de la surface comme les électrons rétrodiffusés, les rayons X et des photons qui peuvent tous être détectés grâce à différents détecteurs. Dans ce projet, des mesures sont réalisées avec le détecteur LEI et le détecteur LABE (Low Angle Backscattered Electrons). Le LEI permet de mesurer les électrons secondaires. Il sert généralement à étudier la morphologie de la surface. Le LABE mesure les électrons rétrodiffusés et permet d'acquérir de l'information par rapport au contraste chimique. Le détecteur LABE peut prendre des mesures couplées par analyse dispersive en énergie. L'EDX mesure l'énergie et la quantité des rayons X émis de la surface. Comme chaque élément atomique possède ses raies d'émission, l'élément chimique peut être identifié. Cette technique, grâce à la coloration à l'argent du substrat, permet d'observer les zones de déposition de tannins. Dans ce projet, le microscope a été utilisé avec les détecteurs LABE et LEI à un voltage d'accélération de 5,0 kV sur un JEOL JSM-7600F.

3.1.4 Figures de mérite

Cette section présente les méthodes d'évaluation des différentes figures de mérite des SCs en fonction des trois techniques présentées précédemment. Les figures de mérite incluent la capacitance, la capacité, l'efficacité coulombique, la stabilité cyclique (*Capacity Retention*), la résistance en série équivalente, la densité d'énergie et la densité de puissance.

Capacitance et capacité

La capacitance, déjà définie au chapitre 2, est la figure de mérite la plus utilisée pour définir les SCs. Elle fait état du changement dans la quantité de charges dans un système par le changement correspondant en tension. Ce changement est constant pour les condensateurs conventionnels et les EDLCs. Cependant, lorsque le comportement n'est plus constant, comme pour les batteries, il est avisé d'utiliser la capacité totale (la quantité de charges stockées). Les trois techniques présentées à la section précédente permettent de mesurer la capacitance et la capacité [95]. La capacitance et la capacité sont rapporté sur un facteur de normalisation dans la littérature pour permettre la comparaison adéquate des électrodes et des différents types de SCs. Les facteurs de normalisation utilisés, Π , sont principalement l'aire de l'empreinte de l'électrode, la masse ou le volume. Pour ce projet, les valeurs sont normalisées par la surface et la normalisation se fait sur l'aire de l'empreinte de l'électrode et non sur la surface géométrique.

Pour la CV, à partir du voltamogramme dans un montage à trois électrodes, la capacitance spécifique peut être mesurée par l'intégration du courant en valeur absolue sur un cycle (3.7) divisé par deux fois la plage de potentiel.

$$C_S = \frac{C_T}{\Pi} = \frac{\Delta Q}{\Delta V \Pi} = \frac{\int_0^{2V_0/\nu} |i| dt}{2V_0 \Pi} \quad (3.7)$$

où C_S est la capacitance spécifique [F/π], C_T est la capacitance totale [F], V_0 est la fenêtre d'opération en tension [V].

Pour la capacité spécifique, elle est mesurée par l'intégration du courant en valeur absolue sur un cycle (3.8).

$$Q_S = \frac{\Delta Q}{\Pi} = \frac{\int_0^{2V_0/\nu} |i| dt}{2\Pi} \quad (3.8)$$

où Q_S est la capacité spécifique [$\frac{mAh}{3600\pi}$] ou [$C./\pi$]. La capacité anodique et la capacité cathodique mesurent la capacité sur la partie cathodique ou anodique du balayage seulement. Ainsi, l'intégration du courant s'effectue sur la plage de temps correspondant au courant positif pour la capacité anodique et sur le courant négatif pour la capacité cathodique. Pour la CCCD dans un montage à trois électrodes, la capacitance correspond au temps de décharge multiplié par le courant injecté divisé par la plage de potentiel. Ainsi, pour un courant donné et une fenêtre de potentiel donnée, plus le temps de décharge est long, plus la capacitance (et la capacité) est élevée.

$$C_S = \frac{I_{\text{déc}} \Delta t_{\text{déc}}}{V_0 \Pi} \quad (3.9)$$

Pour la capacité, il suffit de ne pas diviser par la largeur de la fenêtre de potentiel.

$$Q_S = \frac{I_{\text{déc}} \Delta t_{\text{déc}}}{\Pi} \quad (3.10)$$

Pour l'EIS dans un montage à trois électrodes, la capacitance correspond à la partie imaginaire de l'impédance. Cependant, la mesure de la capacitance dépend de la fréquence appliquée, f [Hz]. Pour choisir la fréquence à laquelle la capacitance est rapportée, il est possible de se baser sur le diagramme de Bode en phase. La mesure peut être rapportée à la fréquence de 45° puisque cette valeur correspond au début du mode capacitif du condensateur [95]. Cependant, il est aussi possible de rapporter la fréquence à la plus petite valeur de fréquence possible. Aux fréquences plus faibles, le comportement devient purement capacitif ce qui tend à augmenter la capacitance mesurée comparée à celle à 45°. Dans ce projet, la capacitance a été rapportée à une fréquence de 500 mHz. Une valeur suffisamment basse pour éviter les variations de la zone de changement de mode des différentes électrodes et assez haute pour éviter les fluctuations de mesures des faibles fréquences.

$$C_S = -\frac{1}{2\pi f \text{Im}(z)} \quad (3.11)$$

Cyclabilité

Les SCs sont reconnus pour avoir une cyclabilité plus élevée que les batteries puisqu'ils ne nécessitent pas de changement de phase de leurs matériaux actifs. La cyclabilité affecte directement la durée de vie d'un dispositif. Elle permet de changer les dispositifs moins souvent et réduire le coût d'exploitation. Deux définitions sont généralement utilisées pour mesurer la cyclabilité soit (i) l'efficacité coulombique, aussi nommée efficacité faradique, et (ii) la stabilité cyclique. L'efficacité coulombique mesure le ratio de charges délivrées durant la décharge sur la quantité de charges stockées durant la charge (équation 3.12).

$$\text{CE} = \frac{Q_{\text{déc}}}{Q_{\text{cha}}} \times 100 [\%] \quad (3.12)$$

Pour ce qui est de la stabilité cyclique, aussi connue sous le nom de *Capacity Retention*, elle mesure la capacité (ou la capacitance) d'un cycle donné par rapport au cycle initial (Équations 3.13 et 3.14). Dans ce projet, les électrodes sont précyclés pour éviter les effets

indésirables aux surfaces de l'électrode lors des premiers cycles. Ainsi, le vrai cycle initial, C_1 , correspond au troisième cycle dans les mesures présentées dans ce mémoire.

$$\text{CS}_C = \frac{C_x}{C_1} \times 100 [\%] \quad (3.13)$$

$$\text{CS}_Q = \frac{Q_x}{Q_1} \times 100 [\%] \quad (3.14)$$

où x dénote l'efficacité du cycle x . Ces mesures sont généralement effectuées à l'aide de la CCCD pour les dispositifs dans la littérature, mais ils peuvent être aussi effectués en CV. Dans ce mémoire, la CV a été utilisée pour évaluer la cyclabilité des électrodes. Le comportement souhaité pour un ESS correspond à une valeur de 100 % de l'efficacité coulombique et de la stabilité cyclique signifiant que le matériau ou le dispositif ne diminue pas en performance avec son utilisation. Pour des électrodes de carbone, une efficacité coulombique entre 85 et 98 % est généralement espérée [28].

Résistance en série équivalente

La résistance en série équivalente représente les pertes résistives que l'on retrouve dans les dispositifs. Il est souhaité d'avoir une résistance en série minimum puisqu'elle est associée à la perte de puissance. Elle se mesure à l'aide du CCCD [95]. Pour mesurer la résistance en série équivalente, il suffit d'appliquer la loi d'Ohm sur la chute ohmique.

$$R_{ES} = \frac{\Delta V}{\Delta I} [\Omega] \quad (3.15)$$

Un condensateur réel se représente comme un condensateur idéal avec des résistances idéales en série et en parallèle. Quand un courant est appliqué au condensateur réel, la tension aux bornes des trois composantes augmentera. Ainsi, lorsque la tension aux bornes du dispositif est mesurée, une partie de la tension provient des résistances. La tension participant réellement au stockage de charge est diminuée par la tension des résistances idéales. Si le condensateur réel est déchargé sur une charge externe, celui-ci ne verra pas la totalité de la tension, mais seulement la partie qui exclut la partie résistive. La chute ohmique est le résultat de la résistance en série équivalente de la figure 3.4.

Densité d'énergie et de puissance

Les deux caractéristiques les plus utilisées pour comparer les batteries et les SCs sont la densité d'énergie [Wh/π¹] et la densité de puissance [W/π]. La puissance représente le taux à

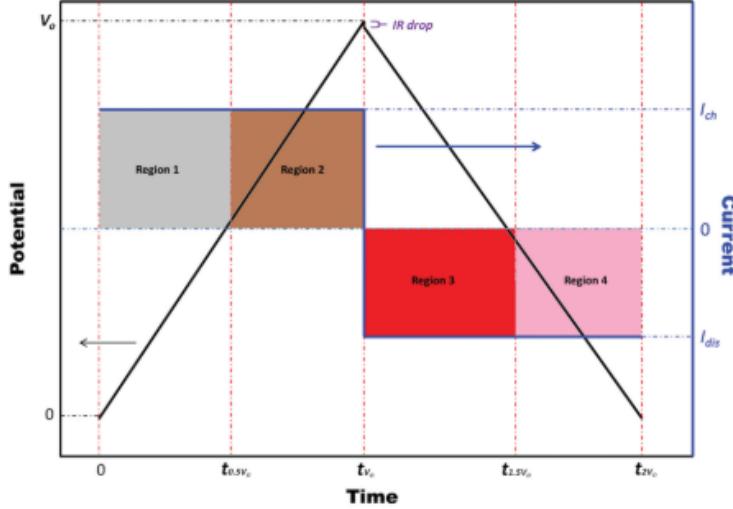


Figure 3.4 Représentation de la chute Ohmique en CCCD. Tirée de [95].

laquelle l'énergie électrique est transférée à un système par unité de temps. La puissance se mesure à l'aide de la fenêtre de potentiel utilisée et de la résistance en série équivalente. Dans l'article de Zhang *et al.* [95], il est suggéré d'utiliser la CCCD pour avoir toutes les valeurs des paramètres obtenue par la même méthode.

$$P = \frac{V_0^2}{4R_{ES}\Pi} \quad (3.16)$$

Pour augmenter la puissance, une des solutions envisageables est d'augmenter la fenêtre de potentiel en changeant l'électrolyte. Ceci motive la recherche pour le développement de nouvel électrolyte stable sur une grande fenêtre de potentiel. De plus, il est impératif de diminuer la résistance interne pour augmenter la puissance. L'équation 3.17 donne la puissance instantanée.

$$P_{inst} = I_{déc}V \quad (3.17)$$

Pour un condensateur standard, un EDLC ou un pseudocondensateur, la densité d'énergie s'obtient par l'équation 3.18.

$$E = \frac{\frac{1}{2}C_TV_0^2}{3600\Pi} \quad (3.18)$$

Cependant, pour un dispositif ayant un comportement en charge et décharge non linéaire, il est avisé d'utiliser la technique de CCCD avec l'équation 3.19 où l'on intègre le potentiel sur

le temps d'une décharge complète.

$$E_{\text{déc}} = \frac{I_{\text{déc}} \int_0^{t_Q} V dt}{3600\Pi} \quad (3.19)$$

où $I_{\text{déc}}$ est le courant de décharge qui est constant en CCCD et t_Q représente le temps nécessaire à la décharge. Si l'énergie est connue, il est possible de connaître la puissance en divisant l'énergie par le temps de décharge, $P=E/\Delta t$.

3.2 Technique de déposition des tannins et fabrication des électrodes

Cette section présente différentes techniques pour déposer des tannins aux électrodes sur un substrat de papier carbone. La stabilité des électrodes de papier carbone sans activation est très élevée (figure 4.28) et son comportement suit celui d'une double couche électrique. Les mesures réalisées sur une électrode pure sont référencées par l'acronyme BareCP.

Les critères pour définir l'utilité de la technique utilisée sont la stabilité, la présence claire de tannins fixés sur l'électrode, le faible impact environnemental estimé et l'augmentation significative apparente de la capacité par la présence des tannins. Plusieurs de ces critères sont observables grâce à la CV. Dans le contexte présent, des CVs sur une centaine de cycles sont effectuées pour avoir une évaluation qualitative du comportement. Les techniques présentées sont (a) le dépôt par immersion en solution tampon, (b) le dépôt par fixation avec une membrane à échange de protons, (c) le dépôt par l'emprisonnement des tannins dans un polymère conducteur, (d) par la formation d'un MPN à l'aide d'ancrage de dopamine et (e) par déposition en milieu acide.

Une des difficultés de ce projet est l'évaluation de la masse des tannins déposés sur les électrodes. Les tannins sont très hydrophiles et ils ont tendance à absorber l'eau de l'air ambiant. Des mesures comparatives de la masse des électrodes entre avant et après déposition mènent à des résultats incohérents. Il est projeté de poursuivre des mesures par des techniques destructives de redissolution des tannins en solution aqueuse. Pour cette raison, les mesures sont rapportées en densité surfacique et non en densité gravimétrique. Il est nécessaire d'être critique par rapport au résultat puisque lorsque la densité surfacique de tannins est trop faible ou trop élevée, les propriétés de transfert de charge entre le substrat et le matériau actif changent ainsi que les propriétés de transport de charges dans le matériau actif affectant les mesures [98]. Une densité trop élevée peut mener à un comportement résistif. Finalement, le premier cycle des voltammogrammes présentés n'est jamais affiché, car lors du premier cycle, il y a conditionnement de l'électrode, soit des phénomènes non souhaités comme la réticulation des matériaux actifs, l'activation des groupements surfaciques du substrat et

le rejet d'impureté. Pour ce précyclage, un seul cycle est effectué avant de commencer les mesures.

3.2.1 Activation du papier carbone

Pour comprendre les propriétés de transfert de charges dans les tannins, il faut au préalable avoir une idée du comportement du substrat. La fenêtre d'opération d'une électrode BareCP est évaluée en CV. Il est commun d'utiliser la CV en augmentant progressivement le potentiel jusqu'à l'apparition d'une croissance intense du courant associée à la dissociation du solvant (voir figure 3.5). À la figure 3.6-a, le courant croît en raison de l'électrolyse du solvant à partir d'environ 1,40 V vs Ag/AgCl (3M NaCl). Il est observé que lorsqu'une électrode dont un potentiel élevé a déjà été appliqué est réutilisée, le courant est fortement augmenté même si l'électrode est maintenant utilisée avec une fenêtre de potentiel qui arrête avant l'électrolyse du solvant. Cette augmentation du courant est associée à l'activation du substrat, référé à AcCP dans ce projet. Le courant subit une augmentation de deux ordres de grandeur (figure 3.6-b) entre avant et après l'activation. Elle mène à un gain important en capacité. Les mécanismes d'activation ne sont pas clairement identifiés pour le moment, mais il s'agirait de modification de la composition chimique de la surface et d'une augmentation de la porosité [99–101]. Finalement, pour revenir à l'objectif initial qui est de déterminer la fenêtre d'opération, il faut choisir la plus grande plage possible, car la plage de potentiel est proportionnelle à la densité d'énergie d'un SC. Pour ces raisons, une fenêtre d'opération entre 0,00 V et 0,80 V est sélectionnée. Dans cette plage de potentiel, le BareCP et le AcCP sont stables sur plusieurs cycles (figure 3.7).

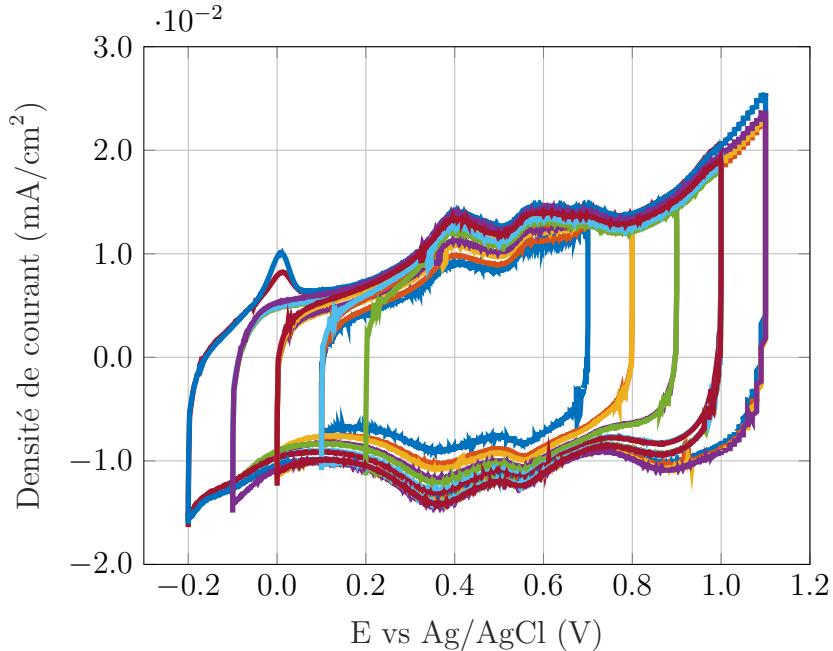


Figure 3.5 Voltammétrie cyclique pour **déterminer la fenêtre d'opération** dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s.

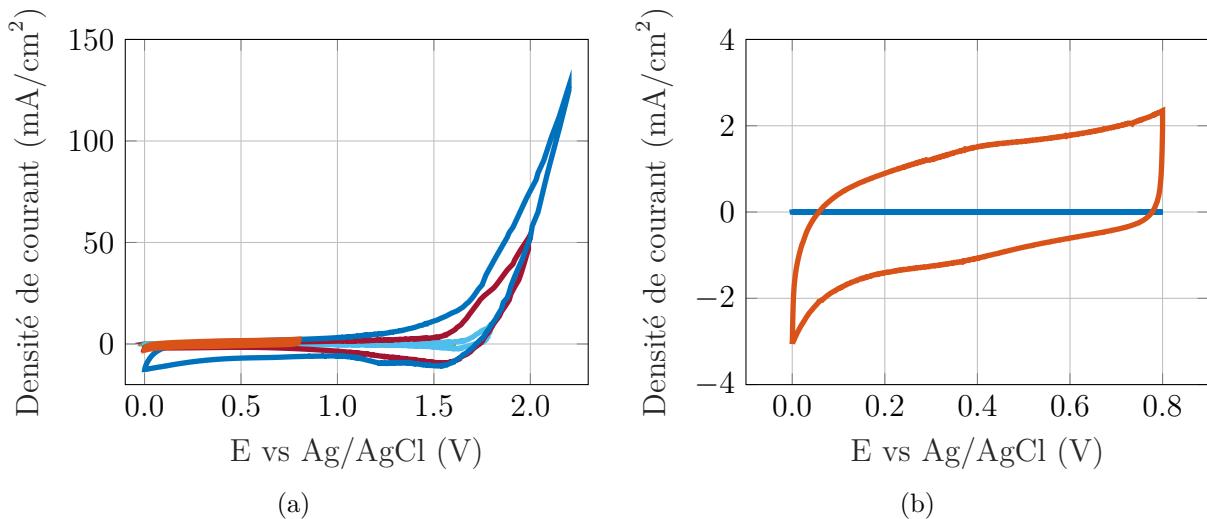


Figure 3.6 Voltammétrie cyclique du **papier carbone activé** dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Augmentation du potentiel de 0,80 V jusqu'à 2,20 V par incrément de 0,20 V et retour à 0,80 V. (b) Comparaison en courant pour une fenêtre de potentiel entre 0,00 V et 0,80 V avant et après les hauts potentiels appliqués. Électrode : (—) Avant et (—) Après.

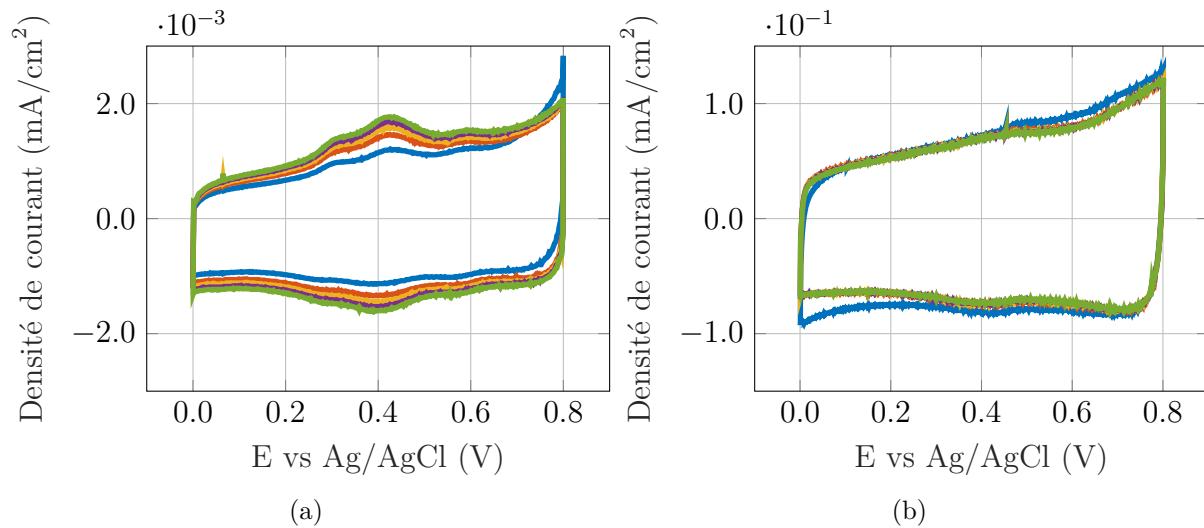


Figure 3.7 Voltammetrie cyclique du **papier carbone activé (100 cycles)** dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) BareCP et (b) AcCP. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75 et (—) cycle 100.

3.2.2 Déposition en solution tampon

La première méthode de déposition repose sur la technique développée et brevetée par le groupe de recherche de Messersmith [102–105]. La teneur élevée en dihydroxyphényle et en trihydroxyphényle des tannins permet de déposer des couches minces sur les substrats à la manière des catéchols de la dopamine qui sont connus pour se lier fortement aux surfaces par des interactions covalentes et non covalentes [104]. Ainsi, certains tannins peuvent former, indépendamment du substrat et du pH, une couche mince grâce à des mécanismes d'auto-oxydation et qui implique de la coordination avec des ions métalliques [102]. La formation d'une couche mince par cette méthode est encore mal comprise, mais de manière analogue aux MPNs, les tannins s'assemblent pour former une couche sur le substrat comme représenté à la figure 3.8. Dans cette technique, une électrode est immergée dans une solution tampon de 0,1 M de bicine (pH 7,8 pour TA et pH 9 pour Ctn) en présence d'un sel (0,3 M de Na₂SO₄) contenant 1 mg/mL de tannins pour un temps déterminé [102–104]. Pour un pH élevé, plus le temps d'immersion est grand, plus la couche mince déposée est épaisse. Cependant, les tannins sont des molécules non conductrices et plus le temps de déposition est élevé, plus la résistivité à l'interface augmente, représentée par l'augmentation du courant en fonction du temps de déposition, comme à la figure 3.9. Ainsi, pour pallier cette résistivité, de plus faibles temps de déposition sont nécessaires.

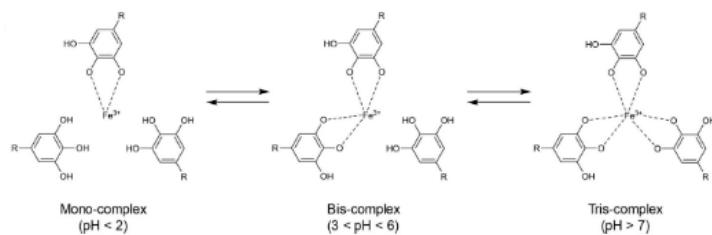


Figure 3.8 Représentation de la coordination en fonction du pH d'un MPN. Tirée de [89].

À la figure 3.10, le temps de déposition a été diminué à 15 minutes, mais un comportement résistif est toujours présent. Néanmoins, à la figure 3.10-a, il y a une présence claire d'activité redox réversible autour de 0,55 V pour le (+)-catéchine. Cependant, l'acide tannique ne possède pas de pic redox distinct pour cette plage de potentiel, mais plutôt de large épaulement d'activité redox. De plus, le comportement de l'électrode est très instable sur 100 cycles et il semble y avoir une transition dans le comportement, car les premiers voltammogrammes montrent un semblant d'activité redox au haut potentiel et, après un certain nombre de cycles, les voltammogrammes transfèrent graduellement à un comportement résistif. Puisque la déposition des tannins se fait en solution alcaline, lorsque les électrodes sont plongées dans

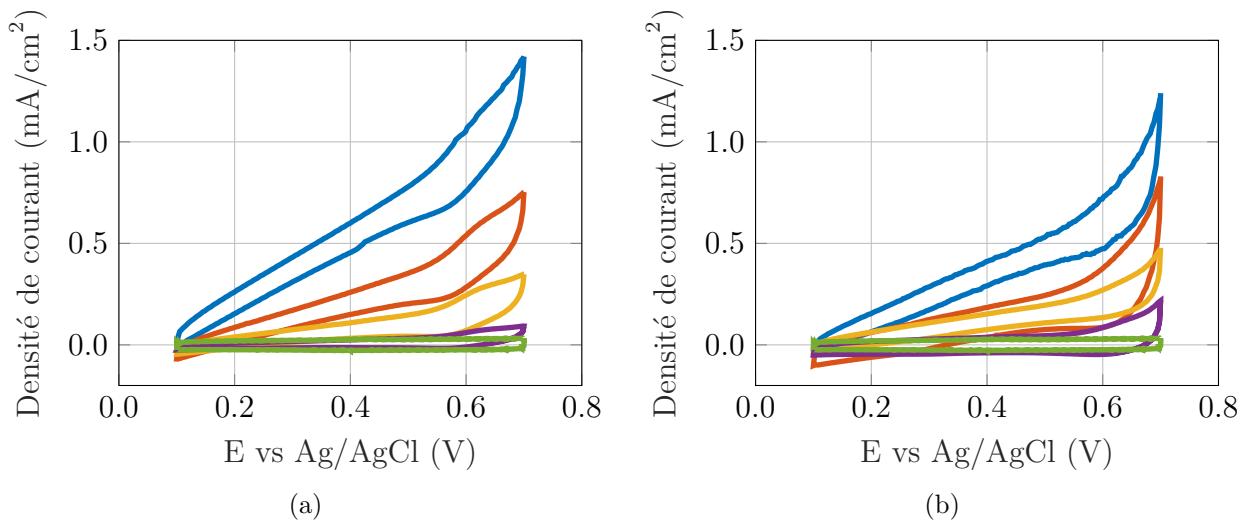


Figure 3.9 Voltammetrie cyclique des tannins déposés par immersion en solution tampon pour différents temps de dépôt dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour Ctn et (b) Pour TA. Temps de dépôt : (—) 24h, (—) 15h, (—) 5h, (—) 1h et (—) BareCP à 100 mV/s.

l'électrolyte acide, il y a probablement un relâchement des liens de coordinations des tannins avec les ions métalliques et une libération des tannins en solution. D'ailleurs, les premiers cycles observés du TA s'apparentent à des voltammogrammes d'espèces qui diffusent librement en solution.

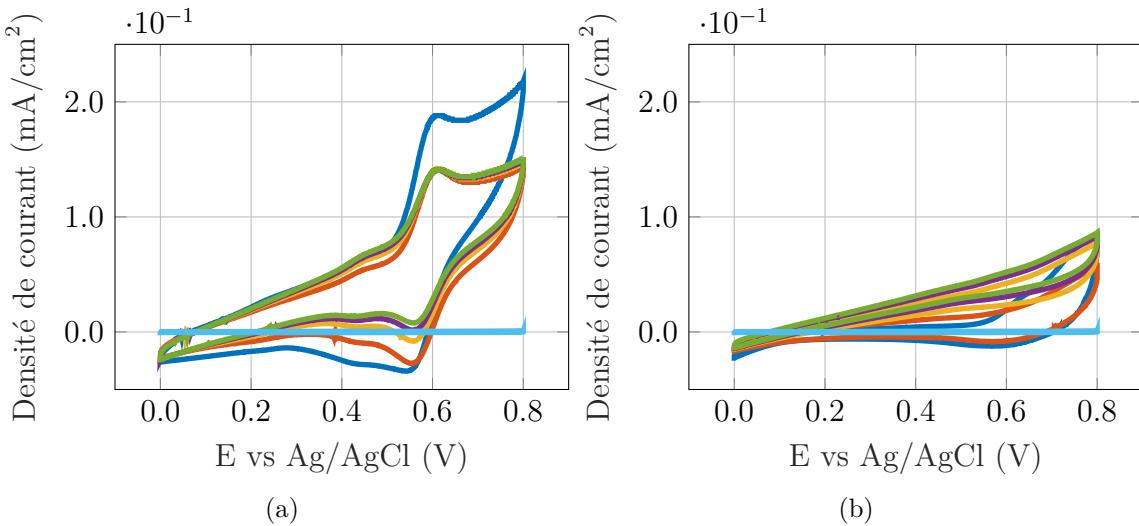


Figure 3.10 Voltammetrie cyclique des **tannins déposés par immersion en solution tampon pendant 15 minutes (100 cycles)** dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour Ctn et (b) Pour TA. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

3.2.3 Nafion

La seconde technique utilise un liant pour fixer les tannins aux électrodes. Le Nafion, une membrane à échange de protons, sert de colle entre les tannins et l'électrode. Le Nafion est généralement utilisé pour fabriquer la membrane séparatrice des supercondensateurs puisqu'elle permet de laisser passer les protons. Cette propriété du Nafion est utile pour la protonation et la déprotonation des tannins. En suivant la recette établit par Arbizzani *et al.*, une solution aqueuse contenant des matériaux actifs est préparée en ajoutant 38 μL de Nafion à 5 wt% et 7,0 mg de tannins dans 7 mL d'eau déionisée. On dépose ensuite un aliquot de 21,4 μL sur une électrode de papier carbone sur une superficie de $0,5 \text{ cm}^2$. Cette électrode est alors séchée dans un four sous vide à 60°C pour 2 heures. Un second dépôt d'aliquot est ensuite effectué d'une solution diluée de Nafion (0,02 wt%) et l'électrode est séchée à nouveau sous vide à 60° C pendant 2 heures [107]. La quantité de tannins déposés est de $75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. À la figure 3.11, le comportement n'est plus résistif comme pour les électrodes déposées en solution tampon. Cependant, le courant est fortement diminué après les premiers cycles, mais le comportement est plus stable par la suite. Pour la Ctn et le TA, il y a présence d'activité redox. Toutefois, cette activité n'est pas évidente pour l'acide tannique. En changeant la fenêtre d'opération, entre 0,20 V et 1,00 V, le comportement redox devient clairement visible (voir figure 3.12). Le comportement entre les deux tannins est très similaire, la catéchine ayant

ses pics d'activités redox autour de 0,57 V et l'acide tannique 0,65 V. Il semble donc que la limite de 0,80 V imposée pourrait gêner l'oxydation complète de l'acide tannique, menant à un épaulement plus large pour la figure 3.11-b. La technique de déposition avec du Nafion donne un gain en capacité limitée. De plus, le Nafion est un liant sulfoné compliquant la procédure de fabrication. Néanmoins, il est possible que les performances apparentes ne soient influencées que par une mauvaise optimisation de la procédure et/ou un mauvais ajustement de la densité de tannins à l'électrode.

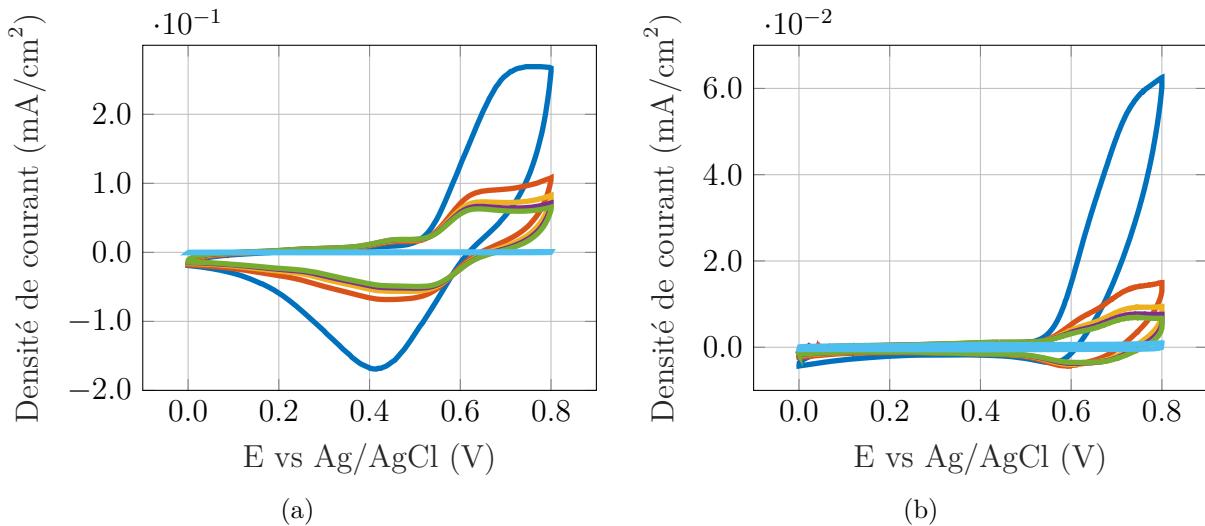


Figure 3.11 Voltammetrie cyclique des **tannins déposer avec aliquot avec du Nafion (100 cycles)** (EW : 0,00 V à 0,80 V) dans un électrolyte de 0,5 M de H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour Ctn et (b) Pour TA. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

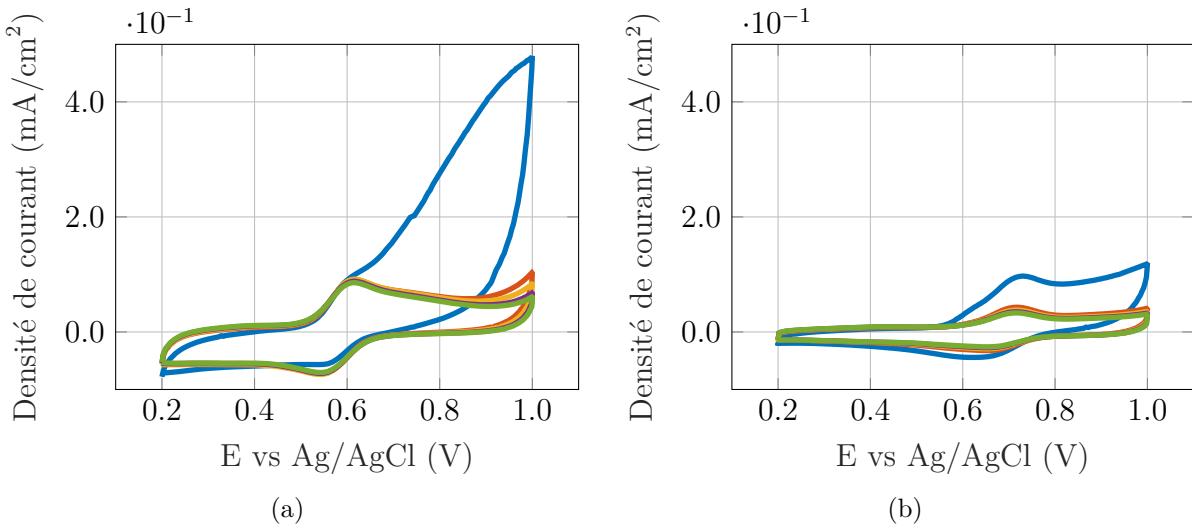


Figure 3.12 Voltammetrie cyclique des tannins déposer avec aliquot avec du Nafion (100 cycles) (EW : 0,20V à 1,00V) dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour Ctn et (b) Pour TA. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

3.2.4 Polypyrrole/Tannins

Inspirée par Mukhopadhyay *et al.*, la troisième technique consiste à fixer les tannins à l'aide d'un polymère conducteur [1, 92]. Dans cette technique, une électrodéposition de pyrrole sur du BareCP est effectuée en imposant un courant de $0,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à l'électrode dans une solution de 0,1 M de HClO_4 contenant 10 mg/mL de pyrrole et 10 mg/mL de tannins permettant d'emprisonner les tannins dans la matrice du polymère. Les polymères conducteurs aident à améliorer la conductivité de l'électrode et le courant augmente de 3 ordres de grandeur pour le Polypyrrole (PPy) comparativement à une électrode BareCP (figure 3.13-a). Cependant, la fenêtre de stabilité électrochimique est entre 0,10 V et 0,70 V vs Ag/AgCl pour le PPy. Excéder ce potentiel mène à une dégradation du comportement avec le cyclage (figure 3.13-b). Les figures 3.14-a et 3.14-c présentent respectivement des électrodes où l'acide tannique et la catéchine ont été ajouté. On note la présence d'épaulements cathodiques redox pour un potentiel de 0,55 V pour TA et de 0,50 V pour Ctn mais la présence d'un faible épaulement anodique pour les deux molécules. Comme discuté précédemment, il semble nécessaire de monter plus haut en potentiel pour permettre l'oxydation complète des tannins. La figure 3.14-b présente les 100 premiers cycles pour une électrode contenant de l'acide tannique dans la matrice de PPy pour une fenêtre d'opération entre 0,20 V et 1,0 V. Sur le premier cycle, il y a la présence d'épaulement redox cathodique et anodique claire. Cependant, la

fenêtre d'opération est trop large et la tension endommage grandement la conductivité et le courant baisse drastiquement avec le cyclage. En raison de l'incompatibilité entre la fenêtre d'opération à utiliser et la dégradation du polymère, cette méthode est rejetée.

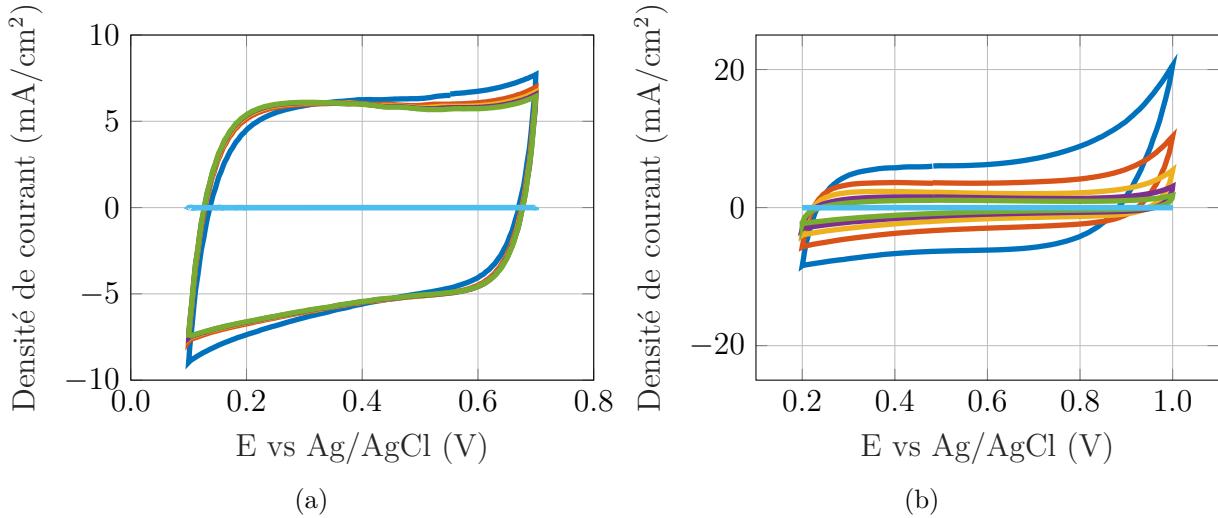


Figure 3.13 Voltammetrie cyclique d'une électrode en **PPy** dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour PPy (EW : 0,1 V à 0,7 V) et (b) Pour PPy (EW : 0,2 V à 1,0 V). Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

3.2.5 Réseau métal-phénolique (MPN)

Cette technique s'inspire des travaux de Lee *et al.* [88]. L'objectif est de fabriqué un MPN d'acide tannique avec des ions de Fe par LbL avec un ancrage en dopamine pour maintenir le MPN à la surface. La première étape pour réaliser le dépôt est un dépôt avec aliquot de 32 μL d'une solution de 8 mg/mL de chlorure de dopamine dans 50 mM de tris buffer à pH 8,5 sur une surface de 0,5 cm². Une concentration de 8 mg/mL maximise le gain en capacité [88]. Cette électrode est séchée pendant 2 heures à 60 °C. La dopamine qui est connue pour ses propriétés adhésives sert d'ancre au réseau layer-by-layer sur l'électrode. Ensuite, l'électrode est immergée dans différentes solutions dans un ordre précis pour fabriquer une couche du LbL. La première étape de la fabrication d'une couche consiste à immerger l'électrode pour une seconde dans une solution de 10 mM de FeCl_3 dans du méthanol puis de la rincer avec de l'alcool isopropylique (IPA). La seconde étape consiste à immerger l'électrode pour une seconde dans une solution de 10 mM d'acide tannique dans du méthanol et puis de rincer à nouveau dans l'IPA. Il est possible de répéter ce processus pour un nombre de fois

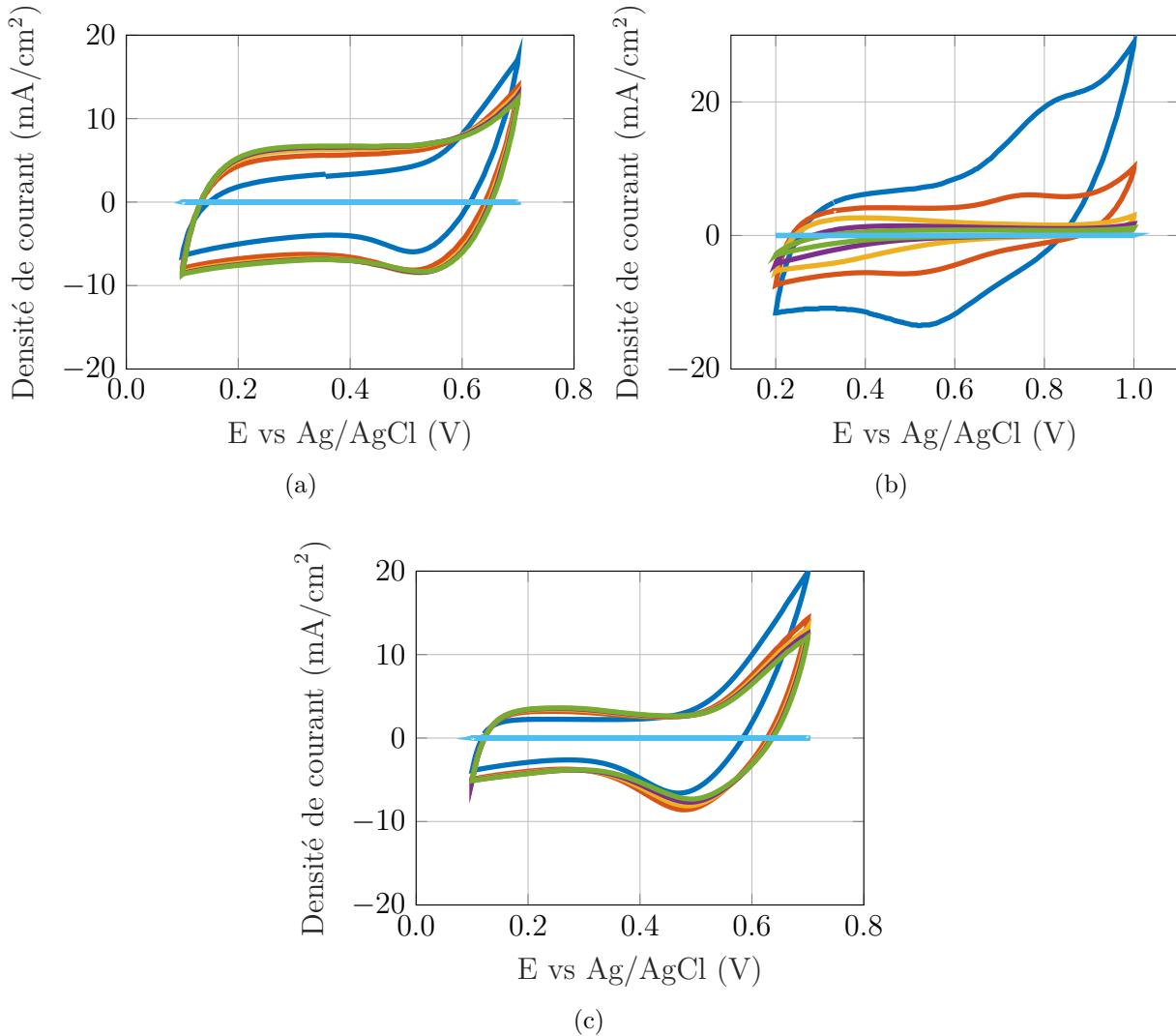


Figure 3.14 Voltammetrie cyclique des tannins déposés par électrodéposition de Pyrrole dans un électrolyte de 0,5 M de H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour TA/PPy (EW : 0,1 V à 0,7 V), (b) Pour TA/PPy (EW : 0,2 V à 1,0 V) et (c) Pour Ctn/PPy (EW : 0,1 V à 0,7 V). Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

désiré pour fabriquer un MPN d'un nombre de couches souhaité. La figure 3.15 donne une illustration de la structure de la couche mince

Cette méthode de dépôt donne une augmentation appréciable de la capacité et est relativement stable sur 100 cycles (3.16-a). Cependant, contrairement au résultat obtenu par Lee *et al.*, il y a présence de fort pic d'oxydoréduction. Cette différence peut s'expliquer par le type de collecteur utilisé et par une configuration différente des électrodes. La figure

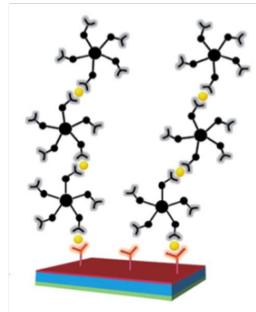


Figure 3.15 Représentation de la déposition par LBL avec ancrage par dopamine. Tirée de [88].

3.16-b présente les voltammogrammes pour une électrode avec de la dopamine, mais sans MPN, pour une couche de TA/FeCl₃ et pour trois couches de TA/FeCl₃ en comparaison avec du BareCP. Le courant des pics redox associés à la dopamine semble être amélioré par la présence du MPN en augmentant le courant de manière significative. Il semble que le MPN stabilise l'électrode [88]. Le comportement pour l'électrode de dopamine suit ce qui est déjà établi pour l'oxydoréduction de la dopamine [108]. Sur la figure 3.17, il est possible d'apercevoir deux contributions au courant en fonction de la vitesse de balayage. Il semble avoir présence de deux types d'échange faradique, car à faible vitesse de balayage de nouveaux pics redox apparaissent. Les mesures effectuées semblent démontrer qu'il y a superposition de deux types d'activité redox à l'électrode, soit pour la dopamine et un autre pour l'acide tannique.

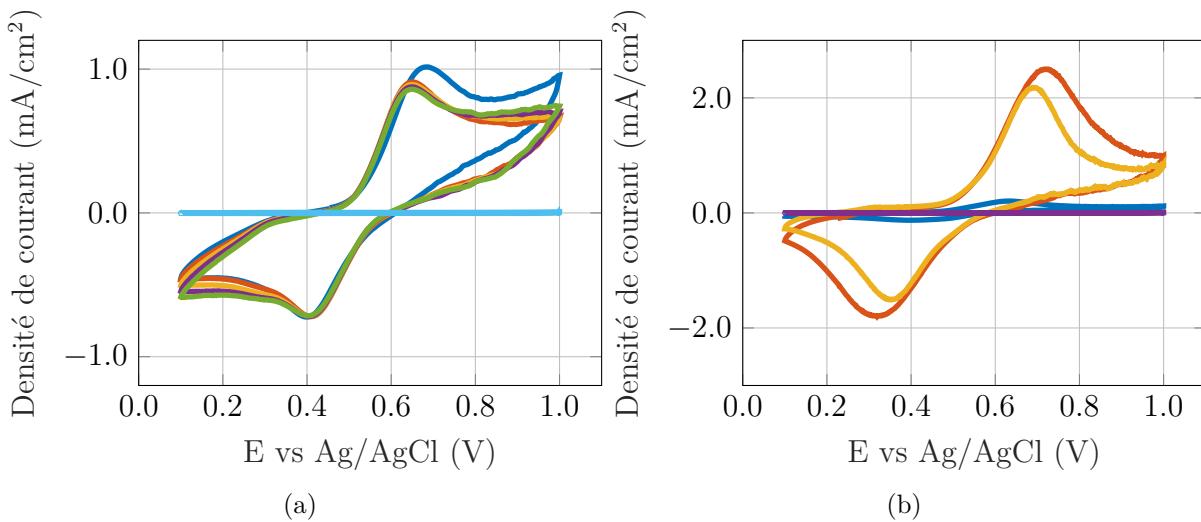


Figure 3.16 Voltammetrie cyclique des tannins déposés par formation de MPN de FeCl_3 dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour 100 cycles. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s. (b) Pour différents MPNs. Méthode : (—) Dopamine seulement, (—) un cycle de dépôt et (—) trois cycles de dépôt, (—) Bare CP.

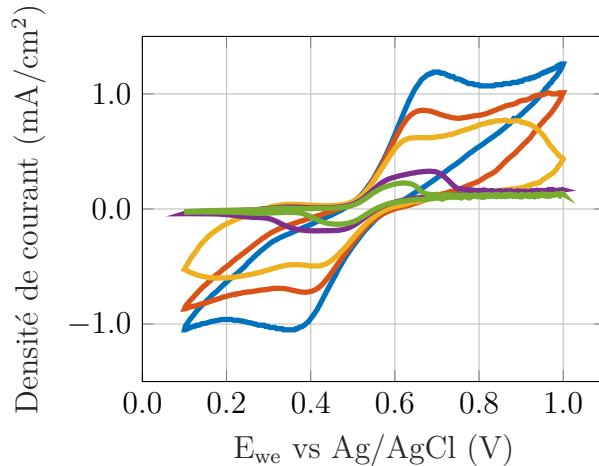


Figure 3.17 Voltammetrie cyclique des tannins déposés par formation de MPN de FeCl_3 (Vitesse de balayage) dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. Vitesse de balayage : (—) 200 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 10 mV/s et (—) 5 mV/s.

3.2.6 Déposition en milieu acide

Finalement, pour profiter pleinement de l'activation, une technique de déposition en milieu acide est développée en simultané avec une activation par processus galvanostatique. L'activation et la déposition s'effectuent en plongeant une électrode dans une solution de 0,5 M d'acide sulfurique (la même solution que l'électrolyte) contenant $4,7 \mu\text{g/mL}$ de tannins et en y imposant un courant de $140 \mu\text{A/cm}^2$ pendant 60 secondes. Les voltammogrammes de ces électrodes sont présentés à la figure 3.18. L'activation du papier carbone est peu rapportée dans la littérature. Il s'agit principalement d'une modification de la composition chimique de la surface et une modification de la rugosité et de la porosité de la surface [99–101]. La modification de la composition chimique entraîne une plus grande hydrophilicité ce qui améliore le contact entre l'électrolyte et l'électrode. Selon Cheng *et al.*, cela permet aussi une meilleure dispersion à la surface des matériaux actifs [101]. Ce comportement est souhaitable pour la déposition des tannins. Kelly *et al.* suggèrent que le processus galvanostatique fracture les fibres permettant à l'électrolyte de pénétrer dans les fibres [99]. Finalement, si le temps d'activation des électrodes ou le courant est trop grand, il y a une chute du potentiel durant le processus galvanostatique qui se traduit par un comportement résistif de l'électrode.

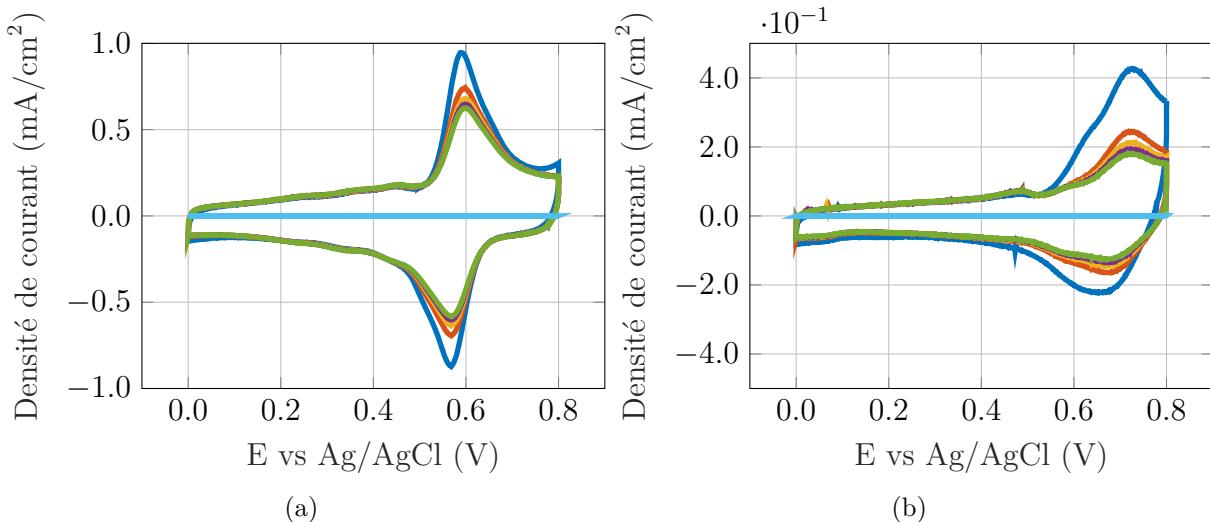


Figure 3.18 Voltammetrie cyclique des tannins déposés par immersion en solution acide dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Pour Ctn et (b) Pour TA. Cycle : (—) cycle 1, (—) cycle 25, (—) cycle 50, (—) cycle 75, (—) cycle 100 et (—) BareCP à 100 mV/s.

Les voltammogrammes des figures 3.18 possèdent des pics redox bien définis et électrochimiquement réversibles pour la catéchine (3.18-a) et pour l'acide tannique (3.18-b). La quantité

de tannins dépend principalement du temps de contact de l'électrode avec la solution acide. Il semble que la simple immersion de l'électrode dans la solution acide mène à un dépôt stable à l'électrode et que le courant n'est pas nécessaire pour favoriser la déposition des tannins. Il est estimé que l'unique rôle du courant est d'activer la surface de l'électrode de papier carbone. Pour une immersion en milieu acide, il y a une seule couche moléculaire qui se dépose [106].

C'est cette technique (et ces variantes présentées au prochain chapitre) qui est retenue pour le reste du projet en raison de sa simplicité, son faible coût, ses performances et sa stabilité apparente. Les électrodes fabriquées avec cette technique sont nommées AcTACP et à AcCtnCP dans ce mémoire. Contrairement à l'électrode où les tannins sont déposés en solution tampon, il n'y a pas de comportement résistif. De plus, la déposition en milieu acide permet de mieux exploiter l'activité redox comparativement à quand les tannins sont insérés dans une matrice de polymère conducteur puisque les pics sont définis dans un potentiel où le substrat est stable. Pour ce qui est de la technique impliquant un réseau métal-phénolique, le fort signal de l'activité redox de la dopamine rend difficile la déconvolution des résultats entre ceux des tannins et de la dopamine. Finalement, la technique faisant intervenir du Nafion est une option intéressante. Il est possible qu'une meilleure optimisation de la procédure mène à des résultats stables à l'électrode. Cependant, il est plus intéressant d'un point de vue écologique d'y aller avec la déposition en milieu acide pour éviter l'utilisation du Nafion et par la simplicité de la procédure. Ces mesures complètent le sous-objectif un.

3.3 Résumé de la méthodologie expérimentale

La revue de littérature a jeté les fondations de la compréhension du fonctionnement des SCs. Pour sa part, le chapitre 3 échafaude les techniques de caractérisation des électrodes et des dispositifs. Les techniques de caractérisation électrochimiques sont présentées (CV, EIS et CCCD) suivies de la présentation des techniques d'XPS et de MEB. Au travers de ces techniques se retrouve une description des figures de mérites qui sont évaluées dans ce projet. Le chapitre se boucle avec l'étude de méthode de déposition des tannins sur des électrodes de papier carbone. Il en ressort que l'activation du papier carbone par un courant galvanostatique joue un rôle prépondérant lorsque ces électrodes seront montées en SCs. L'étude révèle aussi que la méthode la plus utile pour comprendre le comportement en transfert de charge est la déposition en milieu acide et ce sont des électrodes fabriquées avec cette méthode ou des variantes de cette méthode qui sont adoptées pour la caractérisation électrochimique du prochain chapitre.

CHAPITRE 4 ÉLECTROCHIMIE ET PERFORMANCE D'UN DISPOSITIF

Dans la première partie de ce chapitre, les performances des électrodes sont présentées à l'aide de différentes techniques électrochimiques. Ces résultats sont analysés en comparaison avec une caractérisation de la morphologie et de la composition chimique des électrodes. Ainsi, la technique optimale de fabrication d'électrode pourra être établie. Dans la seconde partie, les mesures de performance d'un type de dispositif seront présentées à l'aide de technique CCCD.

4.1 Propriétés de transfert de charge des tannins

Les outils à notre disposition pour comprendre le comportement en transfert de charge des tannins sont les mesures électrochimiques, les mesures en microscopie électronique à balayage et l'XPS. En premier lieu, la caractérisation du comportement électrochimique sera effectué par la CV pour différentes méthodes de déposition en milieu acide. Celle-ci sera corroboré à l'aide de l'XPS et du MEB. L'analyse électrochimique sera ensuite complété avec l'EIS et la CCCD.

La technique de déposition influence les propriétés de transfert et de transport de charges dans les tannins et une simple modification des procédures peut y amener un changement. Pour bien comprendre l'influence des différentes étapes de fabrication sur le comportement, plusieurs électrodes ont été réalisées en modifiant seulement quelques aspects de la procédure. Tout d'abord, des électrodes de papier carbone pur (BareCP) et des électrodes activées de manière galvanostatique par un courant de $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes sans tannin en solution (AcCP) sont analysées. Ensuite, les résultats pour des électrodes activées en présence de tannins sont présentés pour l'acide tannique et la catéchine (respectivement AcTACP et AcCtnCP). À ces quatre électrodes, quatre autres sont ajoutés, soit des électrodes où il y a déposition de tannins en milieu acide, mais sans activation (BareCP/TA et BareCP/Ctn) et le cas où il y a une activation des électrodes sans présence de tannins dans la solution, mais suivie d'une déposition des tannins en milieu acide (AcCP/TA et AcCP/Ctn) sans application d'un courant. Le tableau 4.1 fait un résumé des différentes électrodes avec leur technique de fabrication.

Tableau 4.1 Résumé des électrodes présentées et de leurs techniques de fabrication.

Type d'électrode	Tannins déposés	Technique de déposition
AcTACP	Acide tannique	Activation galvanostatique du CP immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de TA avec un courant de 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes.
AcCtnCP	(+)-Catéchine	Activation galvanostatique du CP immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de Ctn avec un courant de 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes.
BareCP	Aucun	Aucune modification à l'électrode.
AcCP	Aucun	Activation galvanostatique du CP immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 sans tannins avec un courant de 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes.
BareCP/TA	Acide tannique	Déposition de TA sans activation sur CP par immersion pendant 60 secondes dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de TA.
BareCP/Ctn	(+)-Catéchine	Déposition de Ctn sans activation sur CP par immersion pendant 60 secondes dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de Ctn.
AcCP/TA	Acide tannique	Activation galvanostatique du CP immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 sans tannins avec un courant de 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes suivie d'une déposition de TA sans activation sur CP par immersion pendant 60 secondes dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de TA .
AcCP/Ctn	(+)-Catéchine	Activation galvanostatique du CP immergé dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 sans tannins avec un courant de 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 60 secondes suivie d'une déposition de Ctn sans activation sur CP par immersion pendant 60 secondes dans une solution de 0,5 M de H_2SO_4 en présence de 4,7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de Ctn.

4.1.1 Voltammetrie cyclique

Il y a présence de pics redox bien définis pour les tannins sur les voltammogrammes présentés au chapitre 3. Le comportement en CV des électrodes se rapproche de celui de la batterie de la figure 2.4. Les figures 3.7-a et 3.7-b présentent les voltammogrammes sur plusieurs cycles du BareCP et du AcCP. La forme rectangulaire des courbes provient du comportement en EDLC. Toutefois, il y a présence autour de 0,38 V de petits pics redox pour les deux électrodes

associées à des groupement actifs à la surface du substrat carboné (carbonyle ou hydroxyle). De plus, entre le BareCP et l'AcCP, il y a une différence de deux ordres de grandeur dans le courant.

L'étude de la dépendance du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage permet d'établir si les tannins sont fixés à l'électrode ($i_p \propto \nu$) ou s'ils diffusent librement ($i_p \propto \nu^{1/2}$). Les figures 4.1-a et 4.1-b présentent des pic redox à respectivement 0,72 V pour AcTACP et à 0,60 V pour AcCtnCP pour lesquels le courant de pic augmente linéairement avec la vitesse de balayage ($i_p \propto \nu$) (voir figure 4.2). De plus, la distance entre les pics anodiques et cathodiques n'augmente pas avec l'augmentation de la vitesse de balayage signifiant qu'il ne s'agit pas d'une réaction quasi-réversible où les analytes diffusent librement [93]. Les coefficients de corrélation linéaire avec la vitesse de balayage sont donnés au tableau 4.2. Les figures 4.1-a et 4.1-b présentent aussi de petits pics redox autour de 0,50 V et de 0,25 V pour AcTACP et AcCtnCP respectivement.

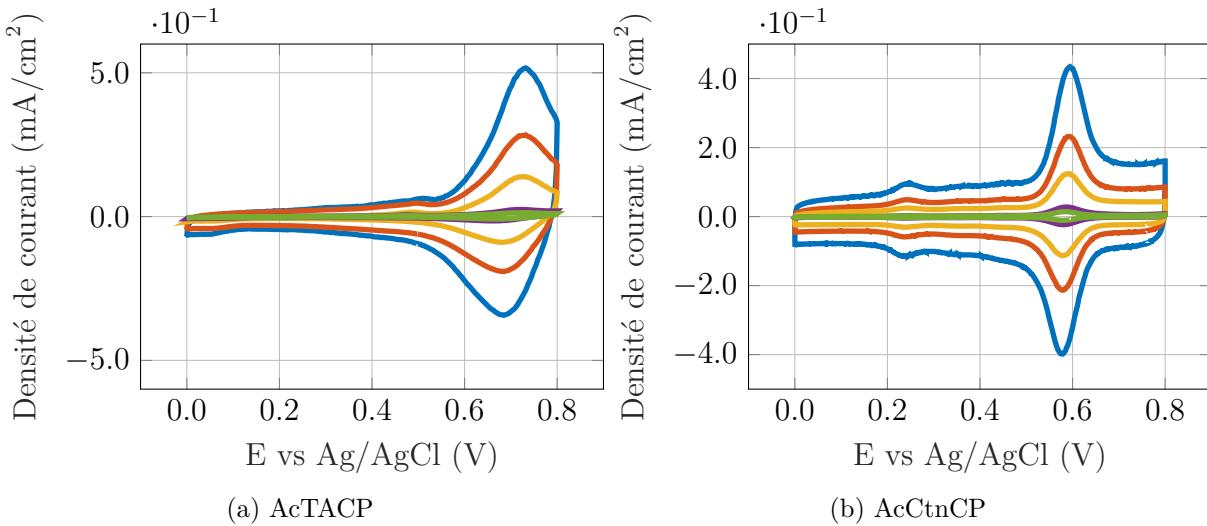


Figure 4.1 Voltammetrie cyclique dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. Pour différentes vitesses de balayage et pour (a) **AcTACP** et (b) **AcCtnCP**. Vitesse de balayage : (—) 200 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 50mV/s et (—) 5 mV/s.

Les figures 4.3-a et 4.3-b présentent les voltammogrammes pour les électrodes qui n'ont pas été activées, mais sur lesquelles des tannins ont été déposés en milieu acide (BareCP/TA et BareCP/Ctn). Le temps de contact des électrodes avec la solution contenant les tannins est identique au temps de contact des électrodes AcTACP et AcCtnCP (60 s) pour avoir une quantité similaire de tannins aux électrodes dans l'hypothèse que l'application galvanostatique d'un courant ne modifie pas la quantité de tannins déposée. Cependant, un changement

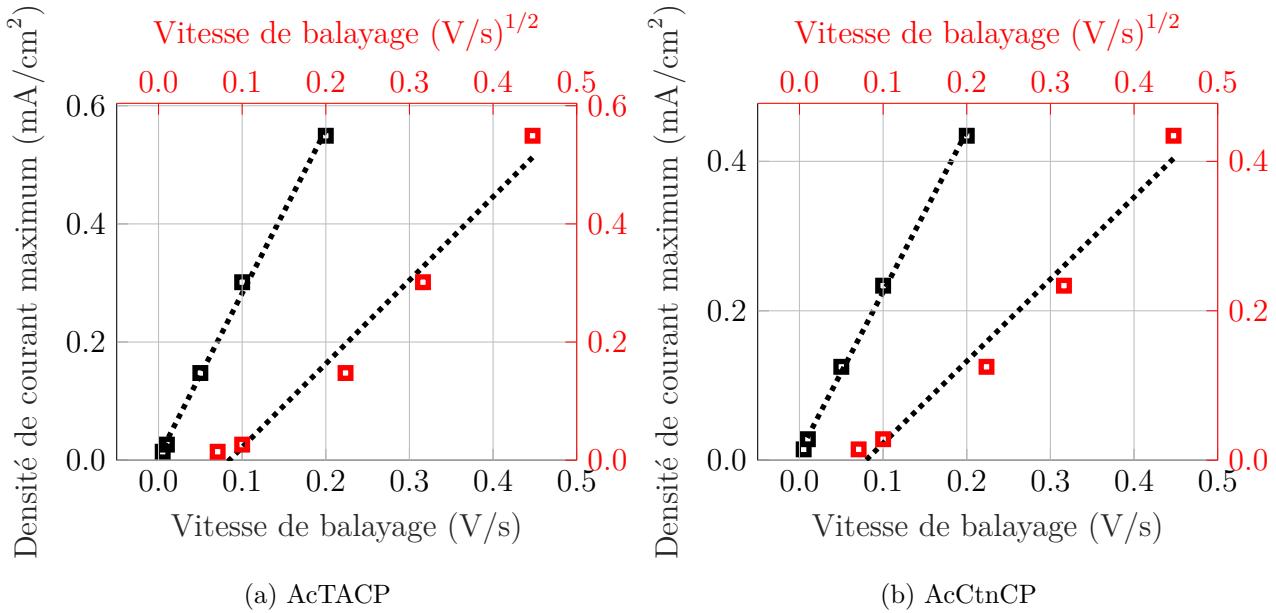


Figure 4.2 Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. **(a) AcTACP et (b) AcCtnCP.** Dépendance en vitesse de balayage : (—■—) ν et (—□—) $\nu^{1/2}$.

de la composition chimique de surface peut entraîner une modification de l'interaction entre le substrat et les tannins et donc modifier la quantité de tannins déposée. Le courant des électrodes BareCP/TA et BareCP/Ctn est plus faible d'un ordre de grandeur comparé aux électrodes AcTACP et AcCtnCP et la zone sans activité redox possède un courant du même ordre de grandeur que le BareCP. Aussi, pour la figure 4.3-b (BareCP/Ctn), une seconde épaule est observée après le pic redox contrairement au voltammogramme du AcCtnCP. De plus, pour les électrodes contenant de l'acide tannique, il y a la présence d'une petite épaule cathodique à un potentiel près de 0,00 V. Comme le courant est beaucoup plus faible pour les électrodes non activées, il est conclu que l'effet de l'activation est important pour améliorer la capacité de l'électrode.

Les figures 4.4-a et 4.4-b présentent les voltammogrammes pour les électrodes qui ont été activées sans la présence de tannins dans l'acide lors de l'activation et sur lesquelles des tannins ont été ajoutés par immersion en solution acide pour un temps de contact avec la solution contenant les tannins identiques aux autres électrodes (AcCP/TA et AcCP/Ctn). La forme des voltammogrammes du AcCP/TA et AcCP/Ctn est similaire à celle du AcTACP et du AcCtnCP sauf que pour le AcCP/TA, les pics sont un peu moins prononcés.

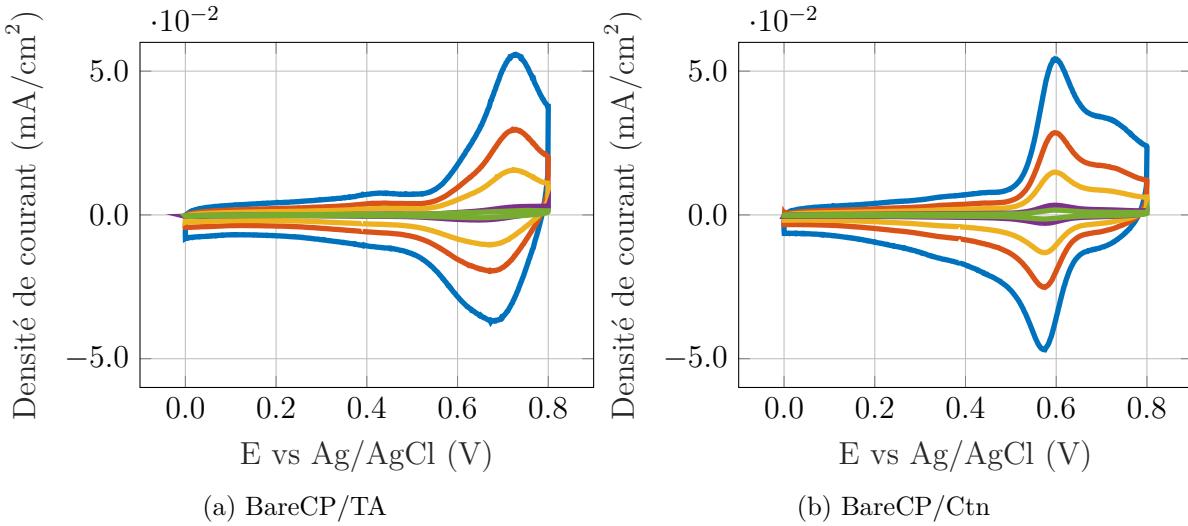


Figure 4.3 Voltammetrie cyclique dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP/TA et (b) BareCP/Ctn. Vitesse de balayage : (—) 200 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 50mV/s et (—) 5 mV/s.

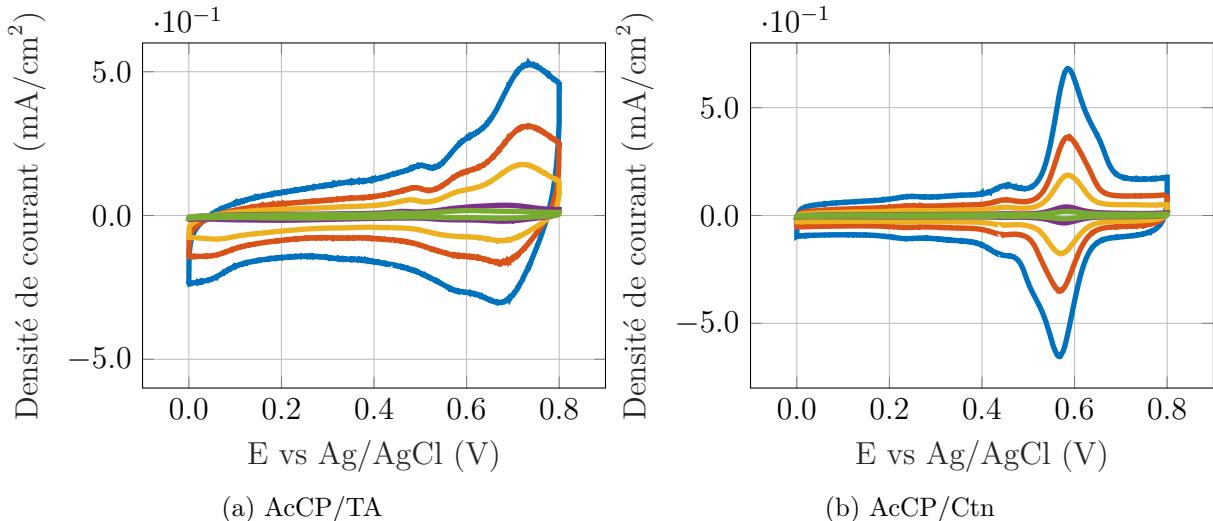


Figure 4.4 Voltammetrie cyclique dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcCP/TA et (b) AcCP/Ctn. Vitesse de balayage : (—) 200 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 50mV/s et (—) 5 mV/s.

La figure 4.5 présente la dépendance du courant de pic avec la vitesse de balayage pour BareCP/TA et BareCP/Ctn et la figure 4.6 la présente pour AcCP/TA et AcCP/Ctn. Comme pour AcTACP et AcCtnCP, il semble que le courant est linéaire avec la vitesse de balayage

indiquant que les tannins sont fixés aux électrodes.

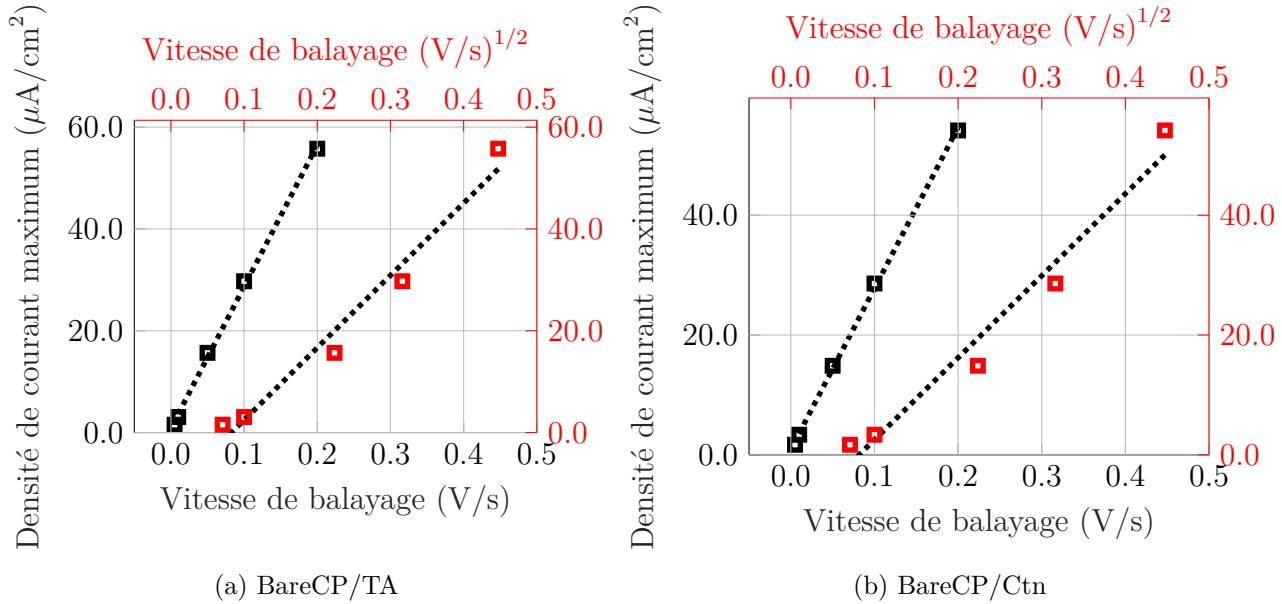


Figure 4.5 Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP/TA et (b) BareCP/Ctn. Dépendance en vitesse de balayage : (■) ν et (□) $\nu^{1/2}$.

Tableau 4.2 Coefficient de corrélation linéaire entre la densité maximum de courant cathodique et la vitesse de balayage et la racine de la vitesse de balayage.

Type d'électrode	R^2 pour ν	R^2 pour $\nu^{1/2}$
AcTACP	0,9973	0,9720
AcCtnCP	0,9979	0,9734
AcCP/TA	0,9884	0,9893
AcCP/Ctn	0,9986	0,9701
BareCP/TA	0,9984	0,9714
BareCP/Ctn	0,9992	0,9675

La figure 4.7-a compare le voltammogramme des électrodes qui démontrent un plus grand courant entre elles et avec le BareCP à 100 mV/s. Dans la zone sans activité redox, le courant du AcCP est plus grand que pour les électrodes qui ont des tannins. Il est possible que les tannins bouchent les espaces dans les fibres du AcCP réduisant la contribution du EDLC à la capacité. D'ailleurs, malgré la présence de pic redox pour AcTACP et AcCtnCP, la capacité

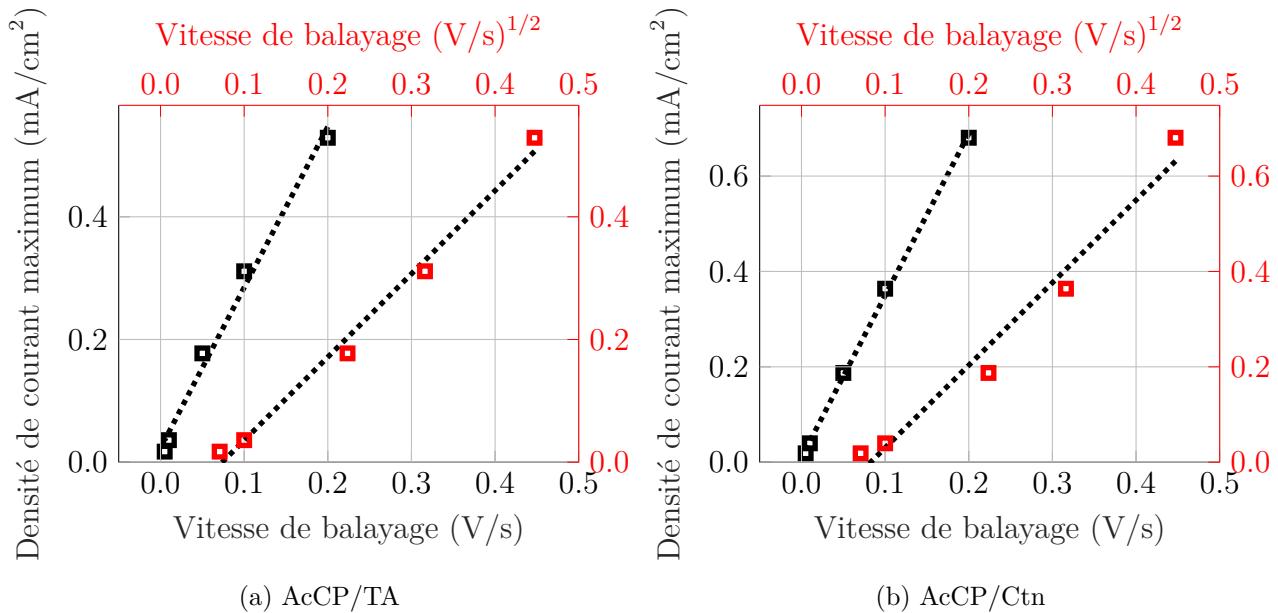


Figure 4.6 Dépendance de la densité de courant maximum en fonction de la vitesse de balayage et de la racine de la vitesse de balayage dans un électrolyte de 0,5 M de H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcCP/TA et (b) AcCP/Ctn. Dépendance en vitesse de balayage : (—■—) ν et (—□—) $\nu^{1/2}$.

mesurée est très proche des valeurs du AcCP (voir tableau 4.3). Cependant, la capacité est plus élevée pour l'AcCP/TA et l'AcCP/Ctn que pour l'AcCP. Il est probable que la présence des tannins dans la solution d'activation ralentisse les effets d'activation en empêchant l'accès de l'électrode à l'électrolyte. Toutefois, lorsque l'on compare la performance des électrodes non activées, la contribution des tannins à la capacité est remarquable. Le gain en capacité est d'un ordre de grandeur (voir la figure 4.7-b et le tableau 4.3).

En résumé, les électrodes avec des tannins ont des voltammogrammes qui ont la forme de celle des batteries. Elles possèdent une dépendance linéaire du courant à la vitesse de balayage caractéristique des molécules fixées à l'électrode et des SCs. Les mesures concluent que l'addition de processus faradique à l'interface induit par l'oxydoréduction des tannins augmente la capacité pour les techniques AcCP/TA et AcCP/Ctn de 31 % et de 32 % respectivement par rapport à l'électrode AcCP tandis que les tannins déposés sur une électrode non activée accroissent la capacité pour les techniques BareCP/TA et BareCP/Ctn de 385 % et 404 % respectivement comparées à l'électrode BareCP. Cette augmentation est modeste comparée à l'impact de l'activation de l'électrode en milieu acide sur le courant qui procure un gain de capacité de deux ordres de grandeur de l'AcCP sur l'électrode BareCP.

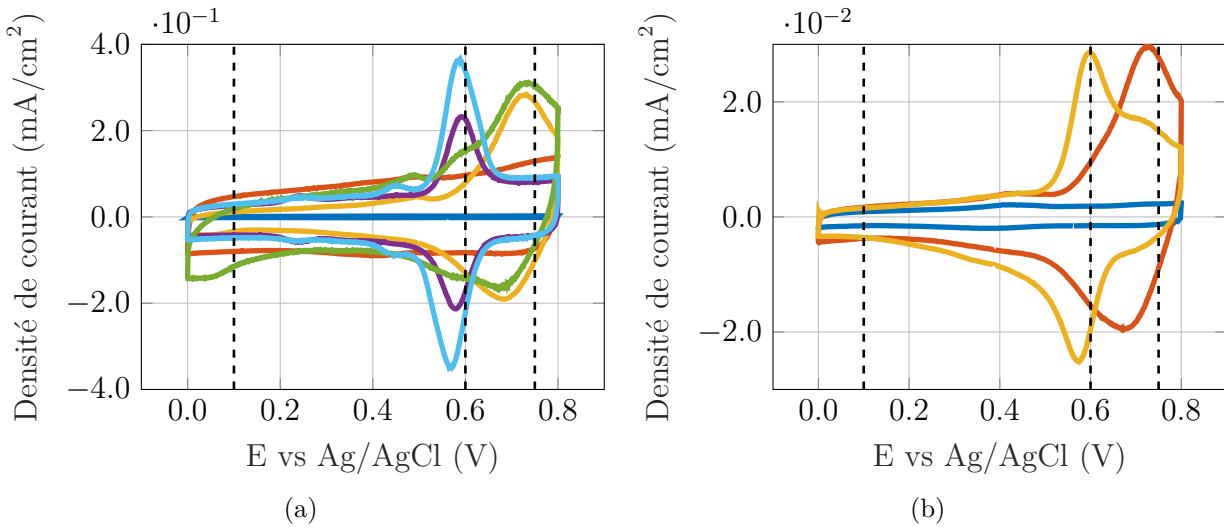


Figure 4.7 Comparaison en voltammetrie cyclique des électrodes dans un électrolyte de 0,5 M de H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s. (a) Électrode : (—) Bare CP, (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA, (—) AcCP/Ctn et (b) Électrode : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn.

Tableau 4.3 Capacité à partir de la voltammetrie cyclique dans un électrolyte de 0,5 M de H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine à 100 mV/s.

Type d'électrode	Capacité Anodique [mAh/cm ²]	Capacité Cathodique [mAh/cm ²]	Capacité [mAh/cm ²]
AcTACP	1,65 10 ⁻⁴	1,62 10 ⁻⁴	1,64 10 ⁻⁴
AcCtnCP	1,45 10 ⁻⁴	1,46 10 ⁻⁴	1,45 10 ⁻⁴
BareCP	3,58 10 ⁻⁶	3,52 10 ⁻⁶	3,55 10 ⁻⁶
AcCP	1,79 10 ⁻⁴	1,78 10 ⁻⁴	1,79 10 ⁻⁴
BareCP/TA	1,74 10 ⁻⁵	1,71 10 ⁻⁵	1,72 10 ⁻⁵
BareCP/Ctn	1,80 10 ⁻⁵	1,78 10 ⁻⁵	1,79 10 ⁻⁵
AcCP/TA	2,34 10 ⁻⁴	2,35 10 ⁻⁴	2,35 10 ⁻⁴
AcCP/Ctn	2,35 10 ⁻⁴	2,38 10 ⁻⁴	2,37 10 ⁻⁴

4.1.2 Morphologie et composition chimique

MEB

La microscopie électronique à balayage permet de voir à la fois la morphologie et la composition atomique des électrodes. Comme les tannins sont constitués des mêmes éléments

atomiques que le papier carbone, une coloration des tannins a été nécessaire pour pouvoir les distinguer du substrat. Pour ce faire, les électrodes ont été immergées pendant 48h dans une solution de 0,1 M de AgNO_3 . Les tannins possèdent des propriétés de chélation permettant à l'argent de s'y fixer. Ainsi, lors de l'imagerie des électrodes, il y a un contraste entre le carbone et l'argent attaché aux tannins en LABE. De plus, les électrodes activées coulent dans la solution d'argent tandis que les électrodes non activées flottent. Il est possible que l'activation libère des poches d'air emprisonnées au sein du papier carbone.

Sur les images de la figure 4.8, le BareCP est présenté avec ou sans coloration pour des grossissements de x500 ou de x5000 pour des mesures en LABE et en LEI. Ces images permettent de bien distinguer la structure des fibres du papier carbone maintenue par une résine. Ces fibres sont plutôt rugueuses et possèdent des cannelures. Elles sont constituées de paquet de plus petites fibres. Sur l'image de la figure 4.8-b prise en LABE, il y a contraste des fibres en carbone avec la résine puisque la résine possède également des propriétés de chélation de l'argent. Ainsi, dans les images MEB subséquentes, l'apparition en LABE de grandes plaques en surbrillance provient de la résine. Une des hypothèses pour l'augmentation de la capacité des électrodes activées est l'augmentation de l'aire de la surface. En comparant les images des figures 4.8 et 4.9, il est difficile de conclure à l'augmentation de la rugosité de surface des électrodes avec l'activation. Cependant, il est possible que de minces fractures soient présentes donnant accès à l'intérieur du paquet de fibre à l'électrolyte. Cela aurait pour effet d'augmenter l'aire de la surface et libérerait les poches d'air emprisonnées dans les paquets de fibres ce qui diminuerait la flottaison du papier carbone. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures BET devront être réalisées dans la suite de ce projet.

Les images des figures 4.10 et 4.11 (x500 et x5000 respectivement) montrent la présence de tannins sur les électrodes. Cette présence est confirmée par la détection d'argent en mesure EDX. Les zones blanches en LABE dans les cannelures des fibres ont une forme différente des grandes plaques de résine et elles n'apparaissent pas sur les électrodes sans tannins. Les cannelures sont les lieux de plus faible énergie pour les tannins qui se déposent. Le comportement entre l'acide tannique et le (+)-Catéchine est similaire. Une plus grande différence entre les différentes variantes de la méthode de déposition en milieu acide existe. En effet, les images du AcCP/TA et AcCP/Ctn présentent un recouvrement beaucoup plus grand des tannins sur les fibres (même pour les fibres qui sont plus en profondeur dans le papier carbone). La quantité de tannins est aussi plus grande pour les électrodes AcTACP et AcCtnCP que pour BareCP/TA et BareCP/Ctn suggérant que l'activation du substrat change la composition chimique de la surface et aide au dépôt de tannins. L'hypothèse qu'un temps identique d'immersion en solution acide avec des tannins mène à une masse identique de tannins déposés semble être erronée. La capacité augmente avec la quantité de tannins déposée sur les

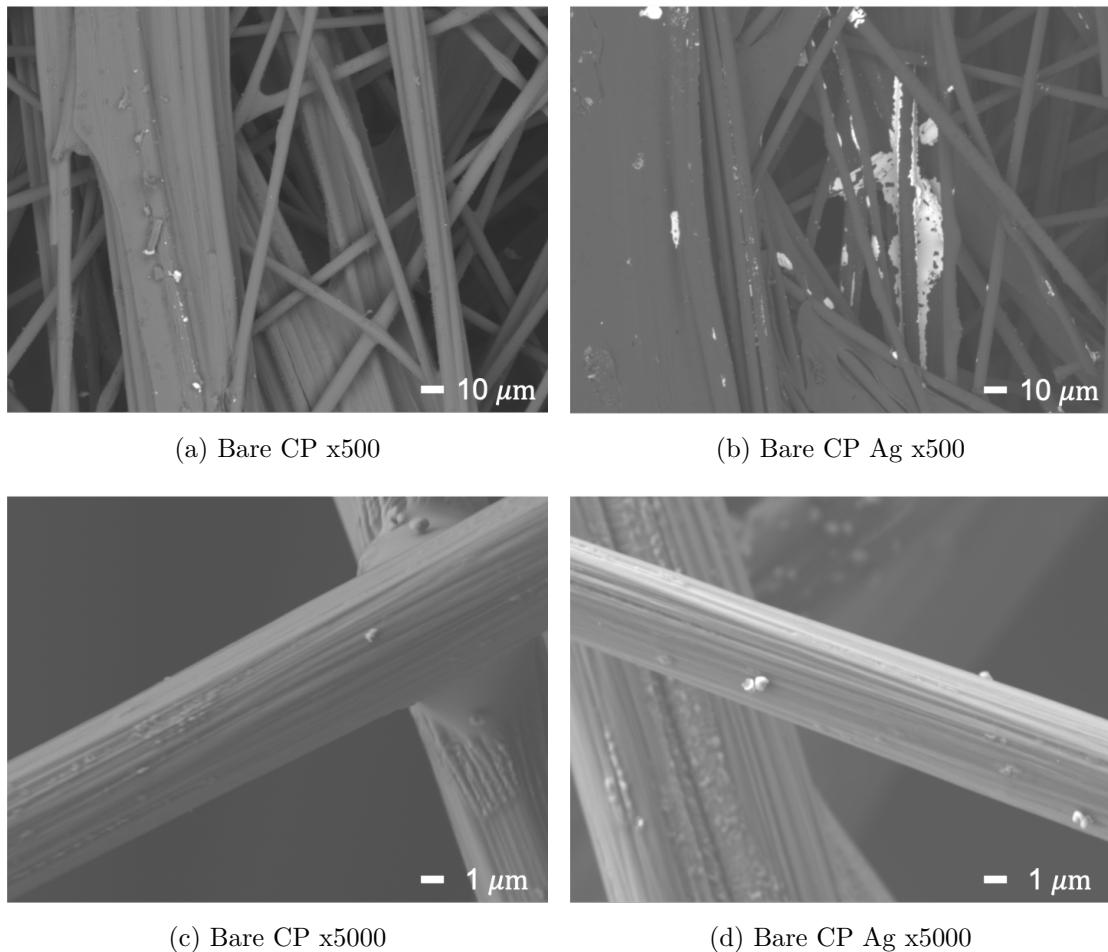


Figure 4.8 Image du microscope électronique à balayage à 5 kV pour le papier carbone pristine avec ou sans coloration à l'argent. Image : (a) LABE BareCP sans argent à x500, (b) LABE BareCP avec argent à x500, (c) LEI BareCP sans argent à x5000 et (d) LEI BareCP avec argent à x5000.

électrodes.

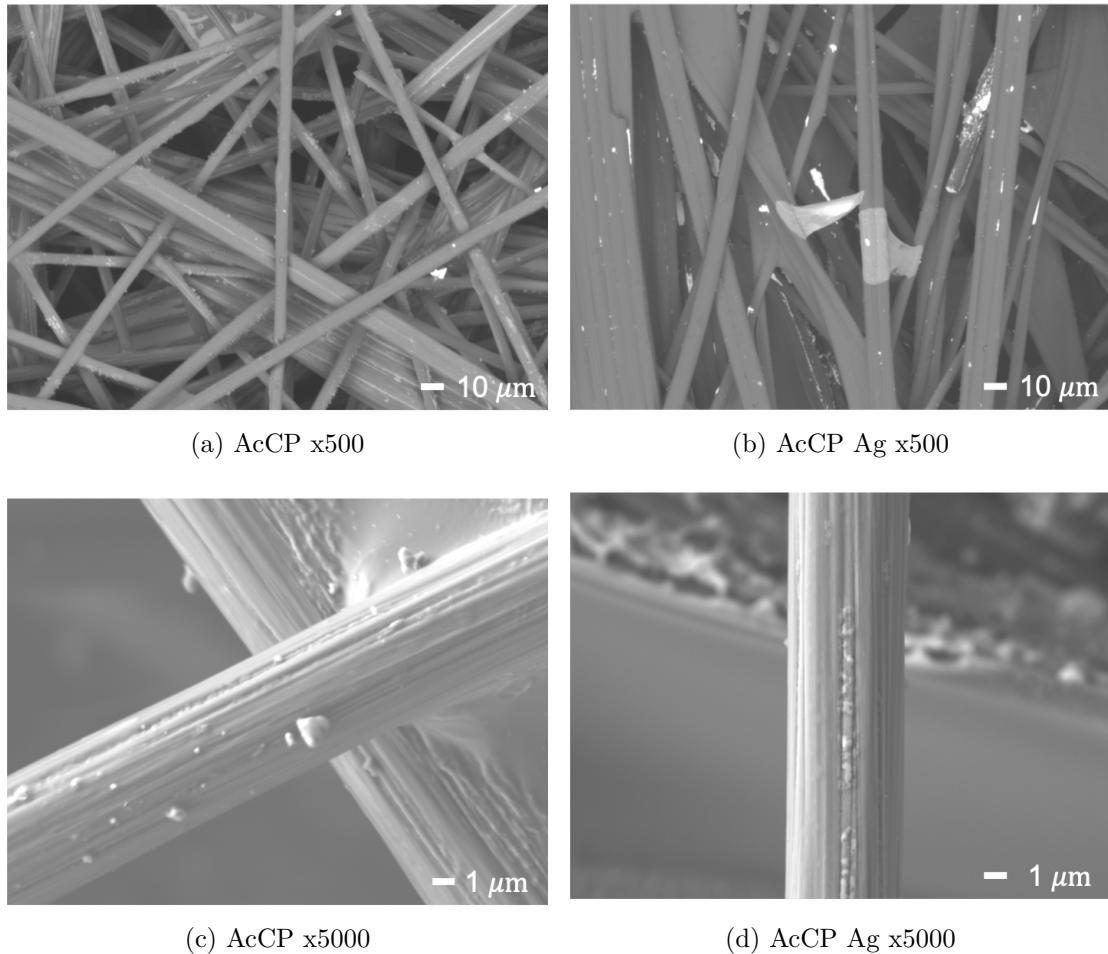


Figure 4.9 Image du microscope électronique à balayage à 5 kV pour le papier carbone activé avec ou sans coloration à l'argent. Image : (a) LABE AcCP sans argent à x500, (b) LABE AcCP avec argent à x500, (c) LEI AcCP sans argent à x5000 et (d) LEI AcCP avec argent à x5000.

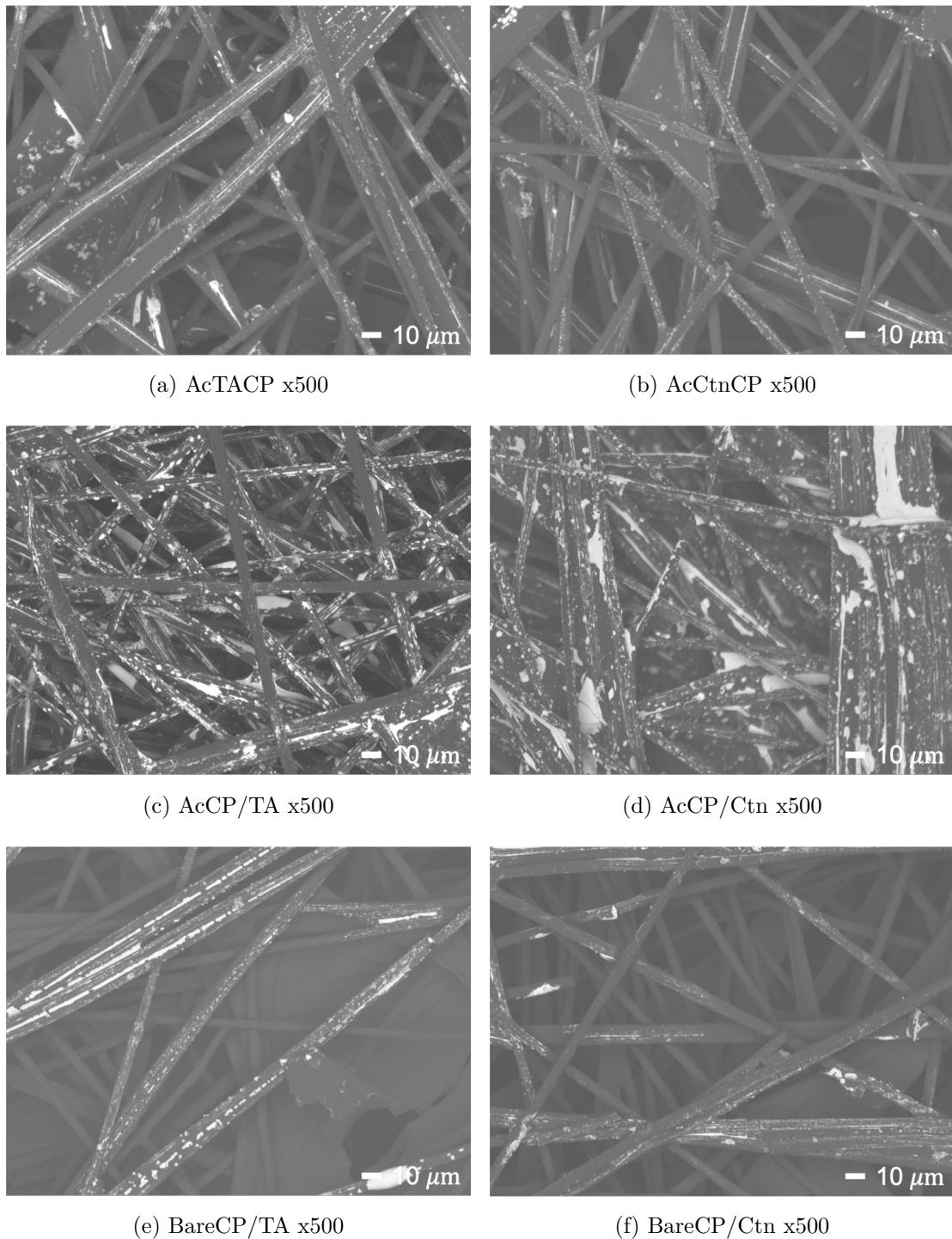


Figure 4.10 Image du microscope électronique à balayage en LABE à 5kV pour différents dépôts avec coloration à l'argent. Grossissement de x500. Image : (a) AcTACP (b) AcCtnCP, (c) AcCP/TA, (d) AcCP/Ctn, (e) BareCP/TA et (f) BareCP/Ctn.

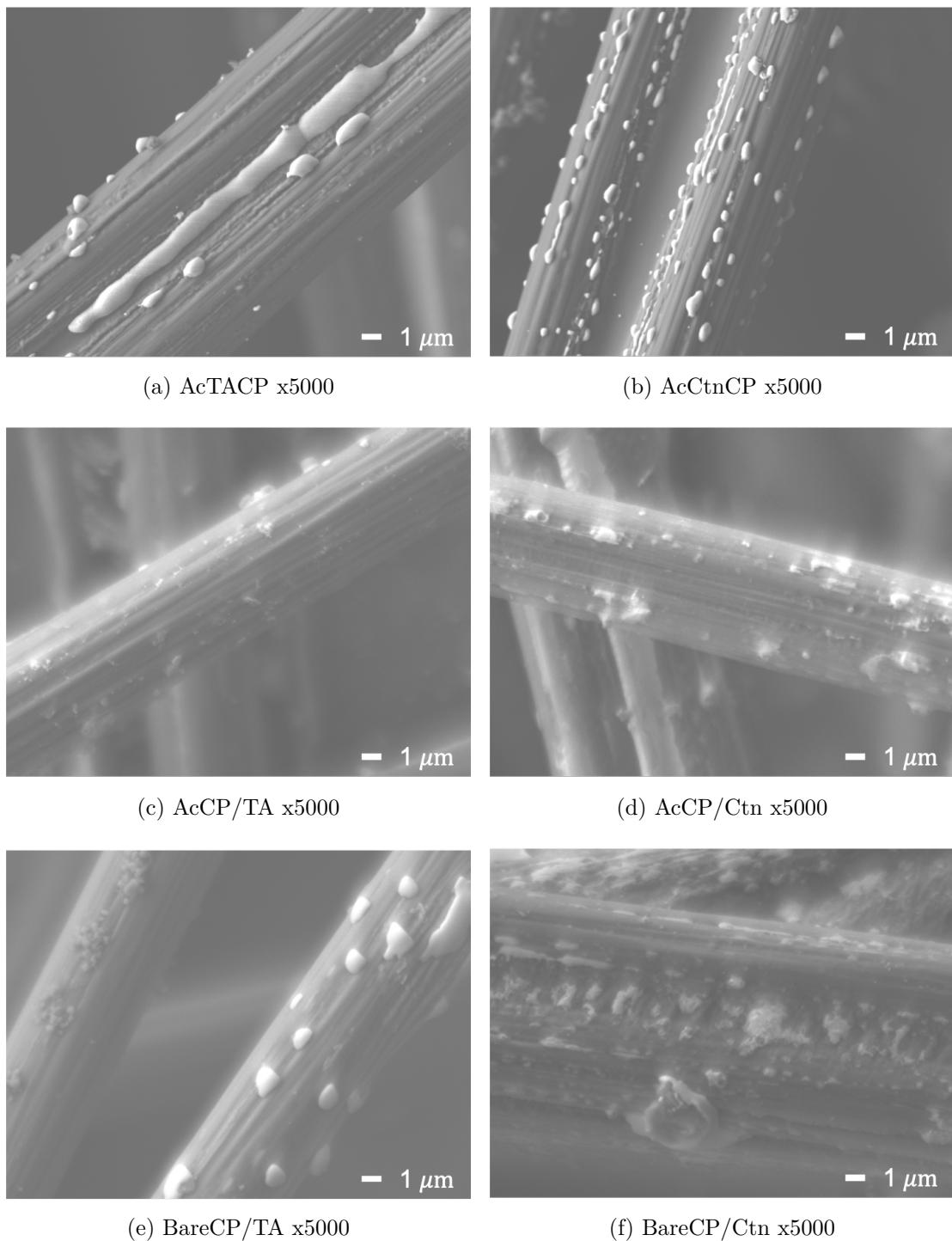


Figure 4.11 Image du microscope électronique à balayage en LEI à 5 kV pour différents dépôts avec coloration à l'argent. Grossissement de x5000. Image : (a) AcTACP (b) AcCtnCP, (c) AcCP/TA, (d) AcCP/Ctn, (e) BareCP/TA et (f) BareCP/Ctn.

Mesure XPS

Les mesures XPS ont été faites sur une électrode de BareCP, d'AcCP et sur des électrodes de AcTACP et AcCtnCP qui ont été cyclées par voltamétrique cyclique à 100 mV/s pour 3 cycles suivis d'une réduction finale ou d'une oxydation durant le scan anodique à 0,10 V et 0,72 V pour AcTACP et 0,10 V et 0,60 V pour AcCtnCP. La première valeur de 0,10 V pour les deux électrodes correspond à un potentiel où il n'y a pas d'activité redox et où les tannins sont toujours réduits. La seconde valeur, pour les deux tannins, correspond à un potentiel où les tannins ont été oxydés.

Le tableau 4.4 contient les mesures en composition atomique des électrodes. Ces mesures confirment la présence unique du carbone avec une faible présence d'oxygène pour l'échantillon BareCP démontrant que l'électrode possède peu d'impureté. Pour l'électrode activée (AcCP) et celles avec des tannins, la composition en oxygène est beaucoup plus élevée. Les mesures XPS démontrent aussi la présence de soufre à l'électrode à partir du pic S 2p. Ce pic est généralement associé à un haut état d'oxydation du soufre et donc généralement de l'ion SO_4^{2-} . Il semble donc que le soufre provient de la présence de l'électrolyte sur l'électrode. De plus, une corrélation entre le pourcentage atomique d'oxygène et le pourcentage atomique de soufre est observable. Le reste des éléments détectés est l'azote qui est probablement inséré durant le purgeage de l'électrolyte à l'azote. On retrouve une proportion élevée inexpliquée d'azote dans l'électrode AcTACP 0,72 V.

Tableau 4.4 Pourcentage atomique des électrodes par XPS

Atome	BE (eV)	Pourcentage atomique [%]					
		BareCP	AcCP	AcTACP 0,10 V	AcTACP 0,72 V	AcCtnCP 0,10 V	AcCtnCP 0,60 V
C 1s	284,6	98,2	80,3	63,1	78,7	64,3	93,8
O 1s	533,2	1,8	14,3	24,3	16,3	25,9	4,9
S 2p	169,0	-	4,7	7,2	3,7	7,4	1,3
N 1s	500,8	-	0,7	5,4	1,3	2,4	-

Les tableaux 4.5 et 4.6 présentent le poids relatif du signal de chacun des groupements fonctionnels associés à l'élément chimique C et O respectivement. Il existe une différence significative entre la présence de groupement O-C-O/C=O pour les électrodes sans tannins et les électrodes avec tannins. Cette différence confirme la présence des tannins aux électrodes. De plus, il est attendu que les électrodes oxydées possèdent une plus grande portion de groupement C=O par rapport aux électrodes réduites qui devraient contenir plus de C-OH. Cependant, la différence entre les électrodes oxydées et réduites n'est pas concluante pour

AcCtnCP et AcTACP. Ce comportement s'observe pour l'acide tannique, mais l'inverse se produit pour le AcCtnCP. Comme les mesures se produisent *ex situ*, il faut être critique vis-à-vis les résultats concernant l'oxydation et la réduction des tannins. De plus, il existe une convolution des pics associés au lien C-O-C avec les pics de O-C-O/C=O pouvant interférer dans l'interprétation des mesures.

Tableau 4.5 Identification des groupes chimiques des électrodes par haute résolution XPS du C 1s.

BE [± 0,2 eV]	Groupe chimique	Relatif atomique [%]				
		BareCP	AcCP	AcTACP 0,10 V	AcTACP 0,72 V	AcCtnCP 0,10 V
284,5	C-C/ C-H	77,6	79,5	69,8	74,9	65,9
286,1	C-OH/ C-OR	17,2	14,9	19,9	13,8	15,9
287,6	O-C-O/ C=O	5,2	5,6	10,3	11,3	15,5
289,1	COOH/ COOR	-	-	-	-	2,7
						-

Tableau 4.6 Identification des groupes chimiques des électrodes par haute résolution XPS du O 1s.

BE [± 0,2 eV]	Groupe chimique	Relatif atomique [%]				
		BareCP	AcCP	AcTACP 0,10 V	AcTACP 0,72 V	AcCtnCP 0,10 V
232,0	O-C	-	58,2	62,7	62,8	58,1
233,2	O=C	-	41,8	37,3	37,2	41,9
						35,2

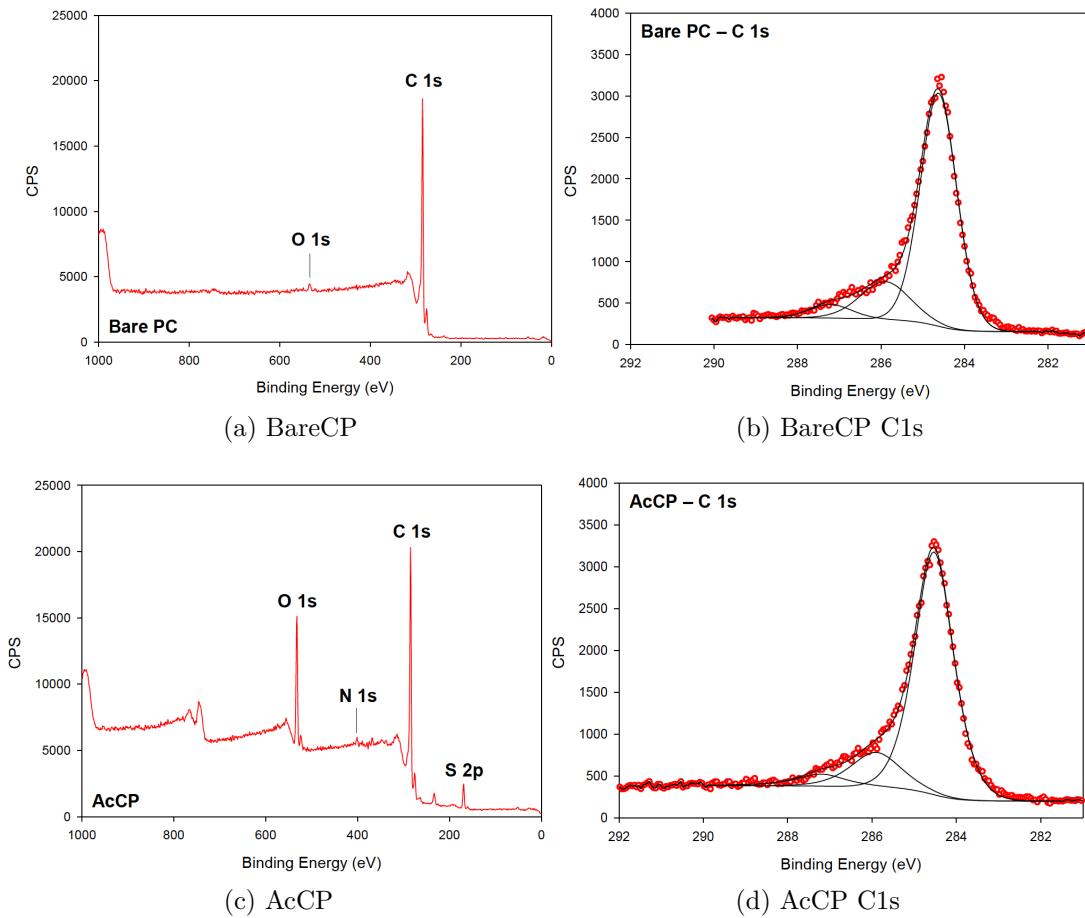


Figure 4.12 Mesure XPS. (a) BareCP, (b) BareCP C 1s, (c) AcCP et (d) AcCP C 1s.

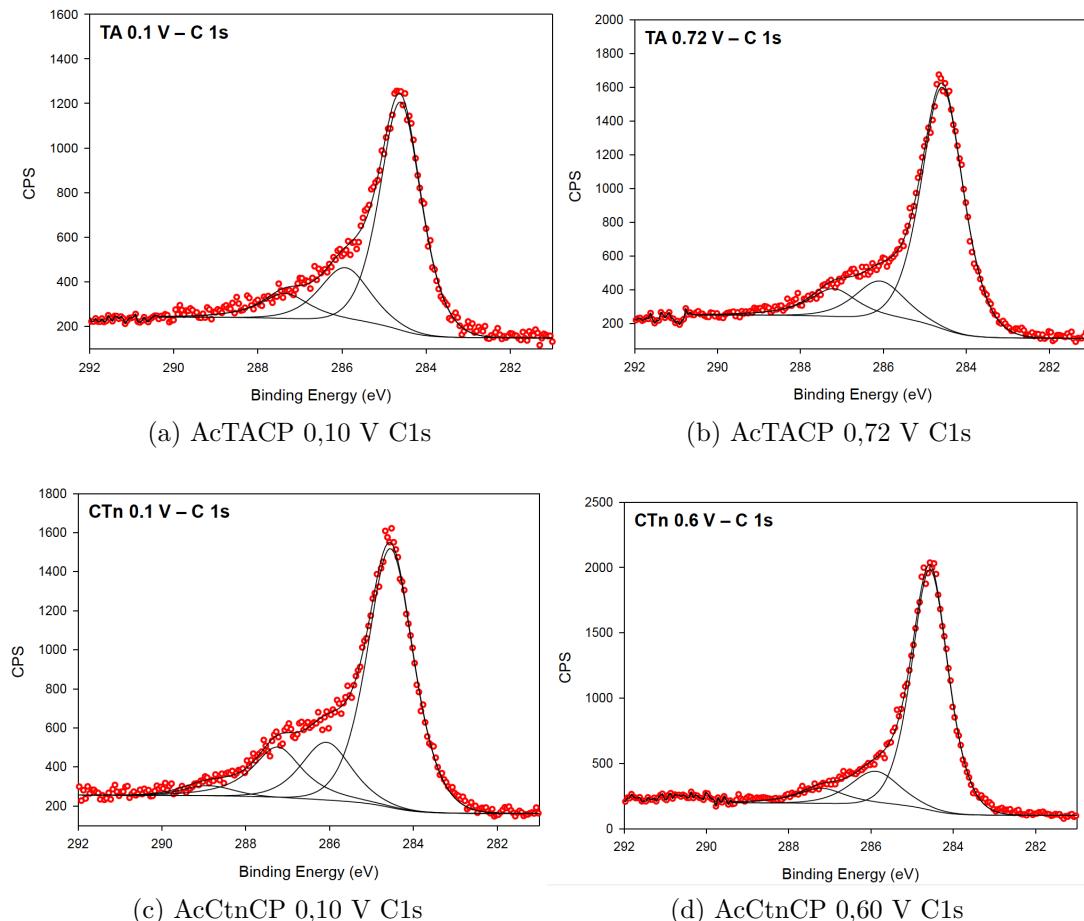


Figure 4.13 Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V C1s, (b) AcTACP 0,72 V C1s, (c) AcCtnCP 0,10 V C1s et (d) AcCtnCP 0,60 V C1s.

4.1.3 Spectroscopie électrochimique par impédance

Dans ce projet, les mesures sont effectuées sur l'ensemble de la fenêtre d'opération par incrément de 0,05 V pour avoir une comparaison entre le comportement redox et le comportement uniquement influencé par le EDLC. L'ensemble des mesures est présenté en annexe B. Dans l'objectif de donner de la clarté aux figures, seulement les courbes dans la zone dominée par le EDLC (0,10 V vs Ag/AgCl) et les courbes au pic d'activité redox des tannins (AcTACP 0,75 V et AcCtnCP 0,60 V vs Ag/AgCl) sont présentées (représenté par les lignes pointillées sur la figure 4.7).

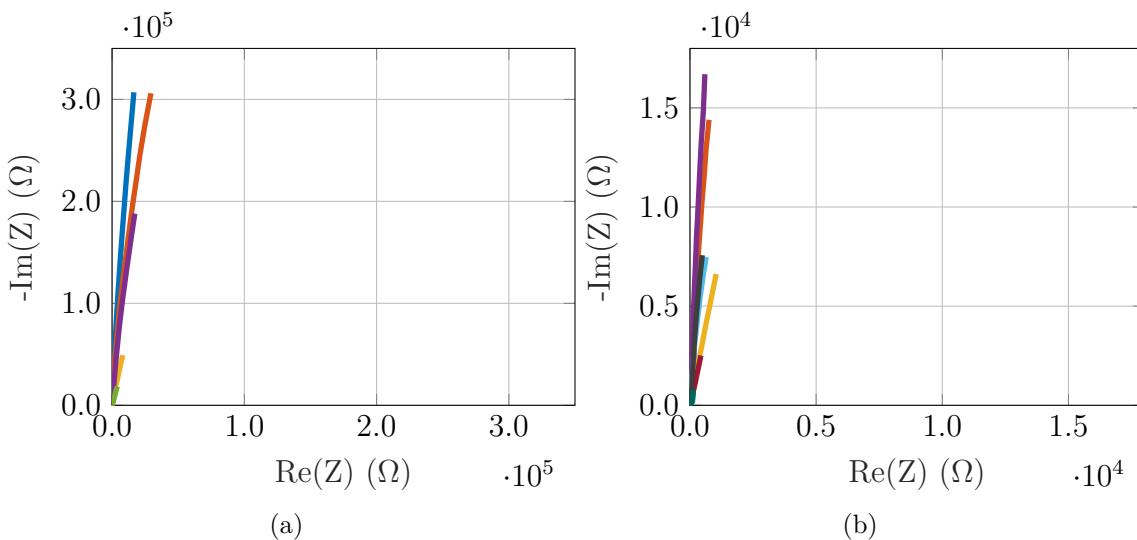


Figure 4.14 **Diagrammes de Nyquist pour des électrodes à différents potentiels** dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées. Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées. Potentiel appliqué : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

La figure 4.14 présente le diagramme de Nyquist pour les différentes électrodes. Outre le comportement capacitif, ces diagrammes n'ont aucun élément distinctif comme un demi-cercle ou une région de Warburg bien définie. La composante imaginaire de l'impédance des électrodes activées et non activées avec des tannins est plus élevés pour des potentiels de 0,10 V que pour les potentiels redox.

De manière générale, les diagrammes de Nyquist des électrodes de carbone présentent un demi-cercle à haute fréquence lorsque le circuit équivalent peut être modélisé par un cir-

cuit RC de Randles (définit à la figure 4.16-b). Ce circuit équivalent ressemble à celui du condensateur réel de la figure 2.1 auquel un élément de Warburg a été ajouté en série avec la résistance de transfert de charge. La figure 4.16-a associe les différents mécanismes électrochimiques à l'intérieur du système électrochimique avec différentes composantes du circuit équivalent. Les valeurs de R_{ct} et C_{dl} peuvent être déterminées en mesurant le diamètre du demi-cercle [48, 109]. À basse fréquence, il apparaît normalement une zone où les courbes sont verticales ou proches de la verticalité. Dans cette zone, la fréquence est assez faible pour permettre aux ions de pénétrer et de saturer les ouvertures dans la fibre permettant d'avoir une polarisation se rapprochant d'un comportement idéal [109]. À des fréquences moyennes ou faibles, il y a émergence d'une zone de Warburg qui se représente par un segment linéaire à 45° dans un diagramme de Nyquist. Ce segment survient lorsque le transfert de charge est limité par la diffusion des ions. Finalement, un second segment à 45° est potentiellement observable à haute fréquence pour les électrodes poreuses. Ce comportement est une conséquence de la distribution des résistances et des capacités associées à l'ouverture dans la fibre (c.-à-d. qu'il existe une distribution de la taille des cavités et de la profondeur des cavités) [48, 110]. Le circuit équivalent d'une électrode poreuse est composé d'une ligne de transmission de résistance et de condensateur et il est représenté à la figure 4.15. Dans ce schéma, la résistance de l'électrode est assumée beaucoup plus petite que la résistance dans l'électrolyte. De plus, les résistances perçues par les ions varient avec la profondeur de pénétration dans les cavités ce qui mène à une série de résistance successive en parallèle avec différentes valeurs de condensateur [110].

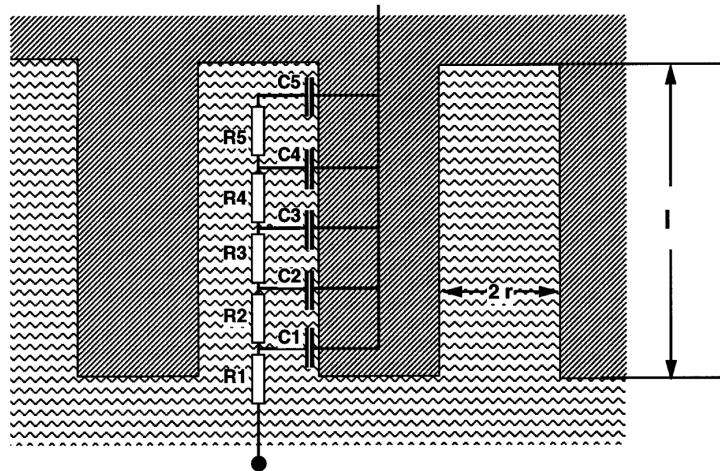


Figure 4.15 Schéma de l'interface et du circuit équivalent d'une électrode poreuse. Tirée de [110].

Quant à elle, la figure 4.17 présente un agrandissement de la zone à haute fréquence. Pour les

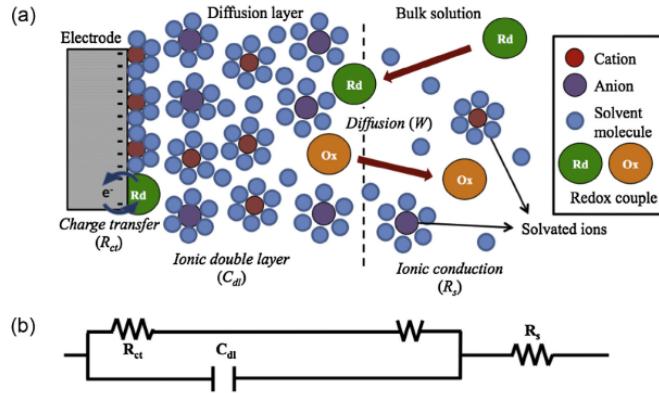


Figure 4.16 (a) Schéma de l'interface en EIS et (b) circuit équivalent de Randles. Tirée de [111].

électrodes non activées, les courbes avec tannins à 0,10 V (hors zone redox) coïncident avec l'électrode BareCP ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement majeur dans la morphologie et la porosité des électrodes. Au potentiel redox des tannins pour les électrodes sans activation, les courbes divergent de celles à un potentiel de 0,10 V laissant apparaître une inflexion claire pour BareCP/Ctn et une divergence avec la verticalité pour BareCP/TA. Pour les électrodes activées, AcCP démontre une forte inflexion suggérant l'apparition d'ouverture ou d'espace dans les fibres du papier carbone ou un changement dans les interactions entre l'électrode et l'électrolyte puisque cette inflexion est absente du BareCP. Les courbes AcTACP et AcCtnCP à 0,10 V présentent peu d'inflexion et elle semblent indiquer que la présence des tannins lors de l'activation empêche celle-ci. L'hypothèse posée est que les tannins se déposent sur la surface immédiatement suite à l'immersion de l'électrode et qu'ils empêchent le contact effectif de l'électrolyte avec l'électrode, empêchant son activation. Pour toutes les électrodes avec des tannins à leur potentiel redox, les courbes sont déplacées vers la droite sur l'axe de l'impédance réelle comparativement aux mesures à 0,10 V.

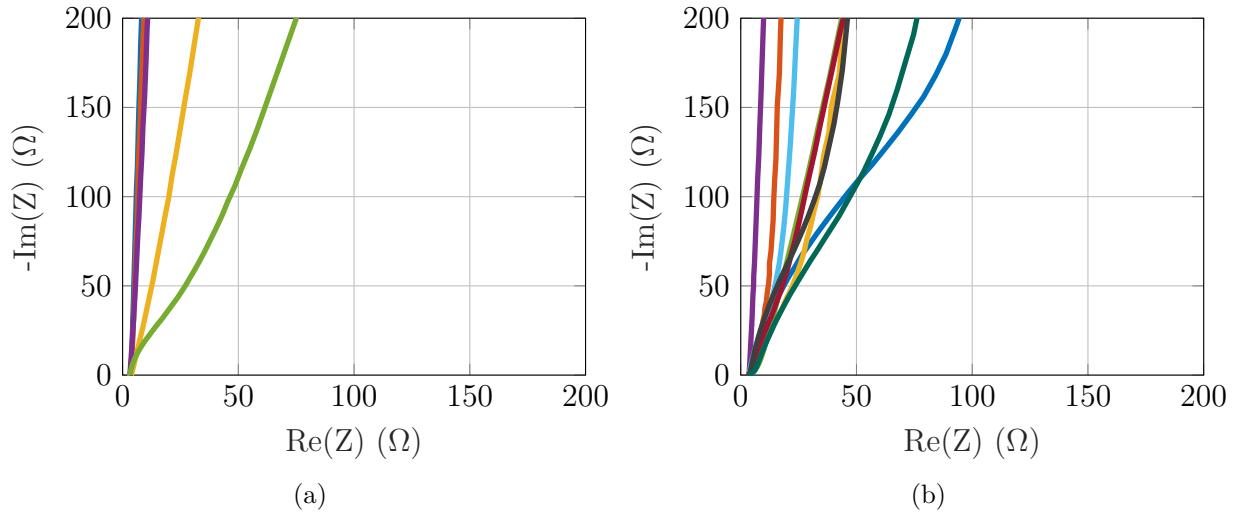


Figure 4.17 Diagrammes de Nyquist (Zoom à 200 Ω) pour des électrodes à différents potentiels dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées. Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées. Potentiel appliqué : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

Les figures 4.18 et 4.19 présentent les diagrammes de Bode en phase et en impédance. Le comportement pour le BareCP est capacitif pour les basses fréquences avec une phase supérieure à 85° et il est résistif à haute fréquence. Pour un condensateur idéal, la phase devrait être de 90° à basse fréquence. Cependant, cette divergence avec l'idéalité est commune pour les électrodes de carbone et elle est associée à l'hétérogénéité de surface en termes de composition chimique et de différence topographique [48, 112]. Cette divergence se représente dans un circuit équivalent par un élément à phase constante (CPE). La phase des électrodes BareCP/TA 0,10 V et BareCP/Ctn 0,10 V diverge aussi de 90° . Pour l'électrode AcCP, le comportement en phase présente un pic. La présence de ce pic provient de deux mécanismes capacitifs complémentaires où les ions H^+ et les ions SO_4^{2-} se comportent différemment à la surface de l'électrode en raison de la variation de la grosseur des espaces créées dans la fibre, de la charge de la surface et de l'hydrophilicité des surfaces. La présence de ce pic suggère que son circuit équivalent est constitué de deux circuits RC soit deux circuits RC en série ou un circuit RC inséré dans la branche de la résistance ou de la capacitance d'un autre circuit RC. Ce dernier schéma s'apparente à un circuit équivalent d'un pseudocondensateur.

De plus, il y a un pic dans les mesures de l'électrode BareCP/Ctn à 0,60 V induite par les mécanismes de transfert de charge faradique des tannins qui ne semblent pas être présent pour BareCP/TA. Pour les électrodes activées avec des tannins au potentiel redox, il y a convolution des trois phénomènes menant à la présence de deux pics dans les mesures. Il est plus aisément de constater ce comportement sur la courbe de l'AcCP/Ctn 0,60 V mettant en évidence ce comportement multimodal.

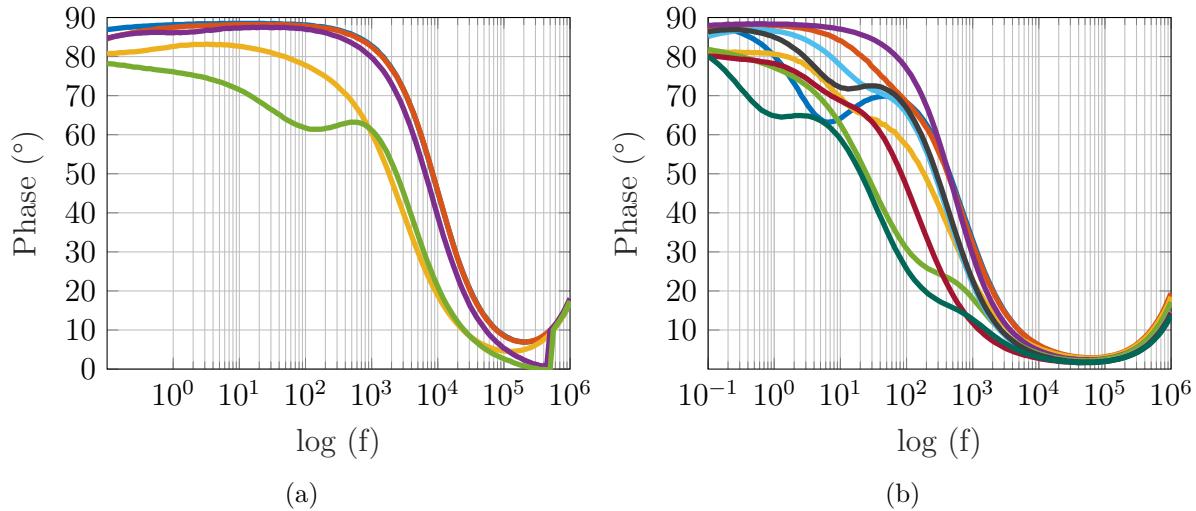


Figure 4.18 Diagrammes de Bode en phase pour des électrodes à différents potentiels dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine.(a) Électrodes Non-Activées. Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées. Potentiel appliquée : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

Il y a une diminution de deux ordres de grandeur de l'impédance aux faibles fréquences dans le diagramme de Bode en impédance des électrodes activées par rapport au BareCP. De plus, lorsque les mesures sont prises au potentiel redox des tannins, il y a aussi une diminution supplémentaire de l'impédance aux faibles fréquences.

Puisque les diagrammes de Nyquist sont difficiles à interpréter, il est possible d'utiliser le concept de capacitance complexe rapporté par Taberna *et al.* [113]. La figure 4.20 présente le diagramme de Nyquist pour la capacitance complexe. Cette capacitance complexe est obtenue à partir des équations 3.6. Pour la capacitance complexe des électrodes non activées et en dehors de la zone d'activité redox, il y a présence d'un demi-cercle suivie d'une queue typique

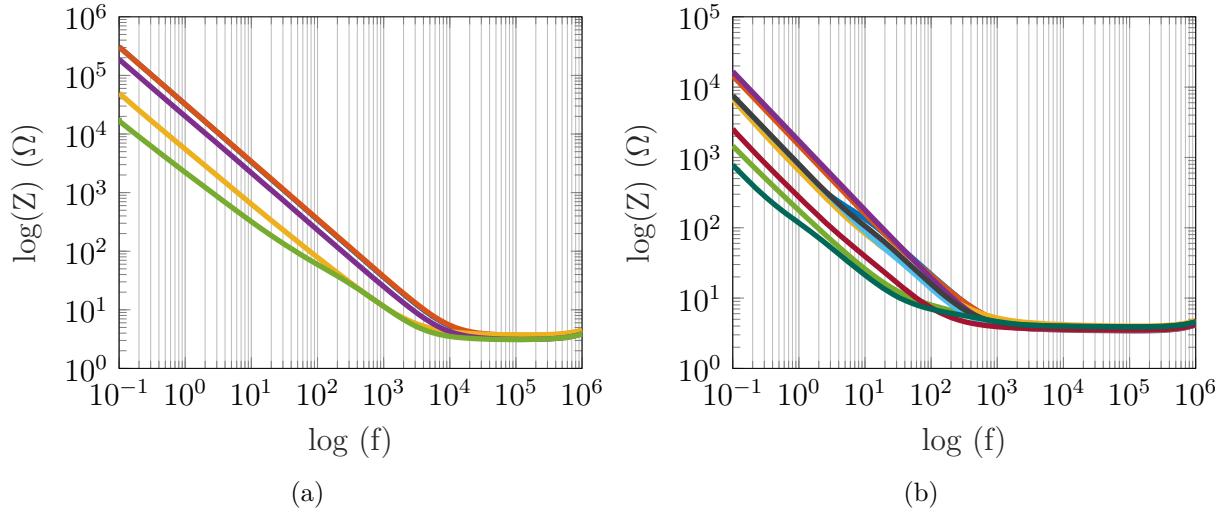


Figure 4.19 Diagrammes de Bode en impédance pour des électrodes à différents potentiels dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées. Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées. Potentiel appliquée : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

d'un système RC. Cependant, à plus haut potentiel pour les électrodes non activées avec des tannins, il y a émergence de ce qui semble être une convolution de deux demi-cercles indiquant la présence de deux circuits RC, le premier associé au EDLC et le second associé au transfert de charge redox. Pour l'AcCP, il y a aussi présence de deux demi-cercles. Pour les électrodes activées et en dehors de la zone redox, il y a présence de deux demi-cercles ou une convolution de deux demi-cercles, sauf pour la courbe de AcCtnCP 0,10 V. Le second demi-cercle pour les courbes AcCP/TA 0,10 V et AcCP/Ctn 0,10 V est de diamètre similaire à leur premier demi-cercle et la convolution des demi-cercles des électrodes AcTACP 0,10 V et AcCtnCP 0,10 V est trop grande pour pouvoir bien discerner la différence en comportement des deux demi-cercles. Sur les électrodes où il y a des tannins electroactifs, les courbes se prolongent plus loin sur l'axe de la capacitance réelle. De plus, les demi-cercles sont fortement déformés. Il est possible que le transfert faradique de charge des tannins mène à un troisième circuit RC créant cette distorsion lorsque nous sommes au potentiel redox.

La capacitance réelle en fonction de la fréquence est présentée sur la figure 4.21. Les électrodes non activées et en dehors de la zone redox présentent un comportement typique de circuit

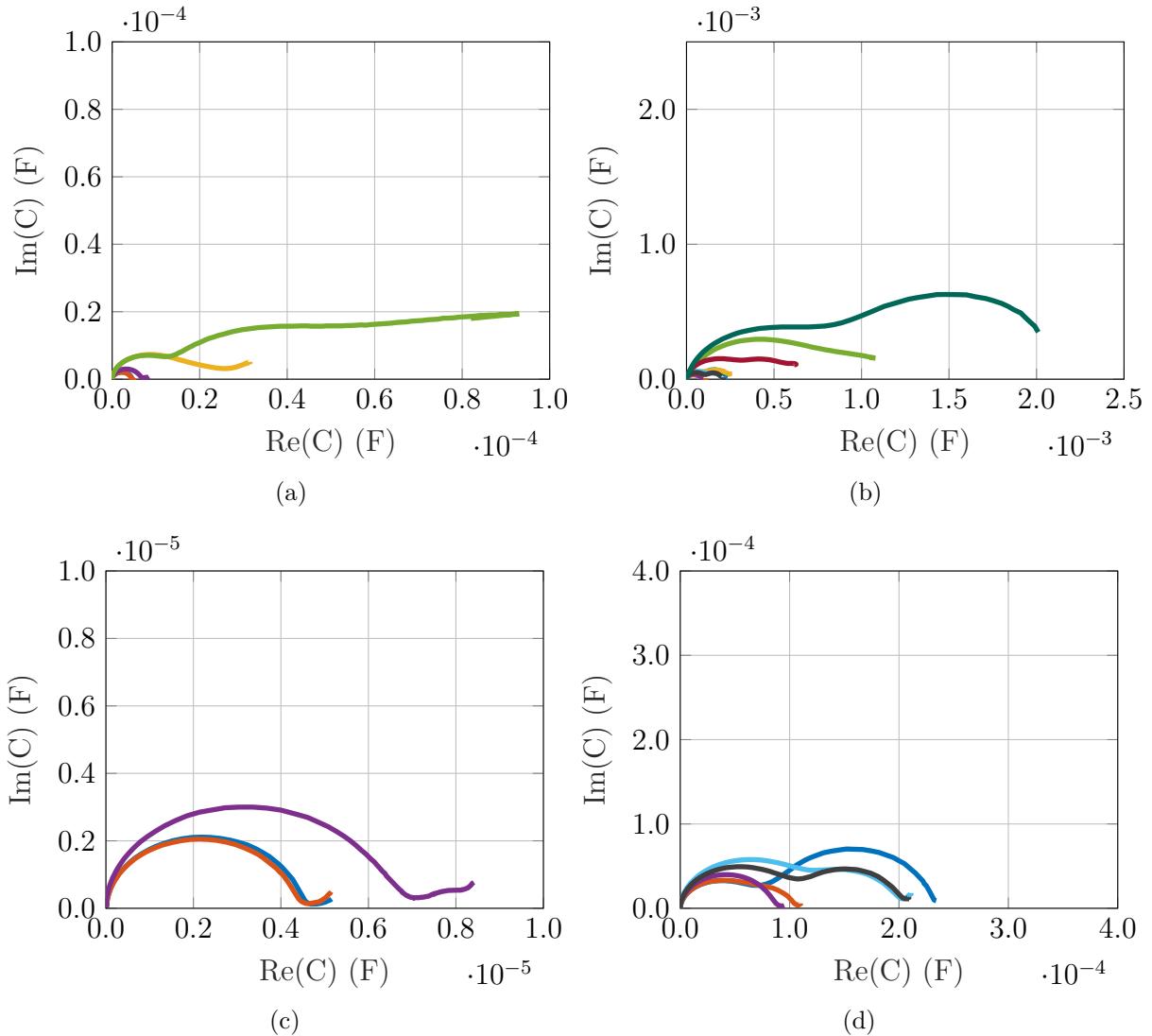


Figure 4.20 **Diagrammes de Capacitance complexe en phase pour des électrodes à différents potentiels** dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées et (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

RC où il y a augmentation de la capacitance à une fréquence autour de 10 kHz suivie d'une capacitance quasi indépendante de la fréquence. Pour les électrodes activées en dehors de la zone redox, il y a l'apparition de deux plateaux et un déplacement à de plus faibles fréquences

de l'apparition du comportement capacitif. Pour les électrodes ayant des tannins et en zone redox, la valeur de la capacitance semble être dépendante de la fréquence et l'augmentation de la capacitance est significative.

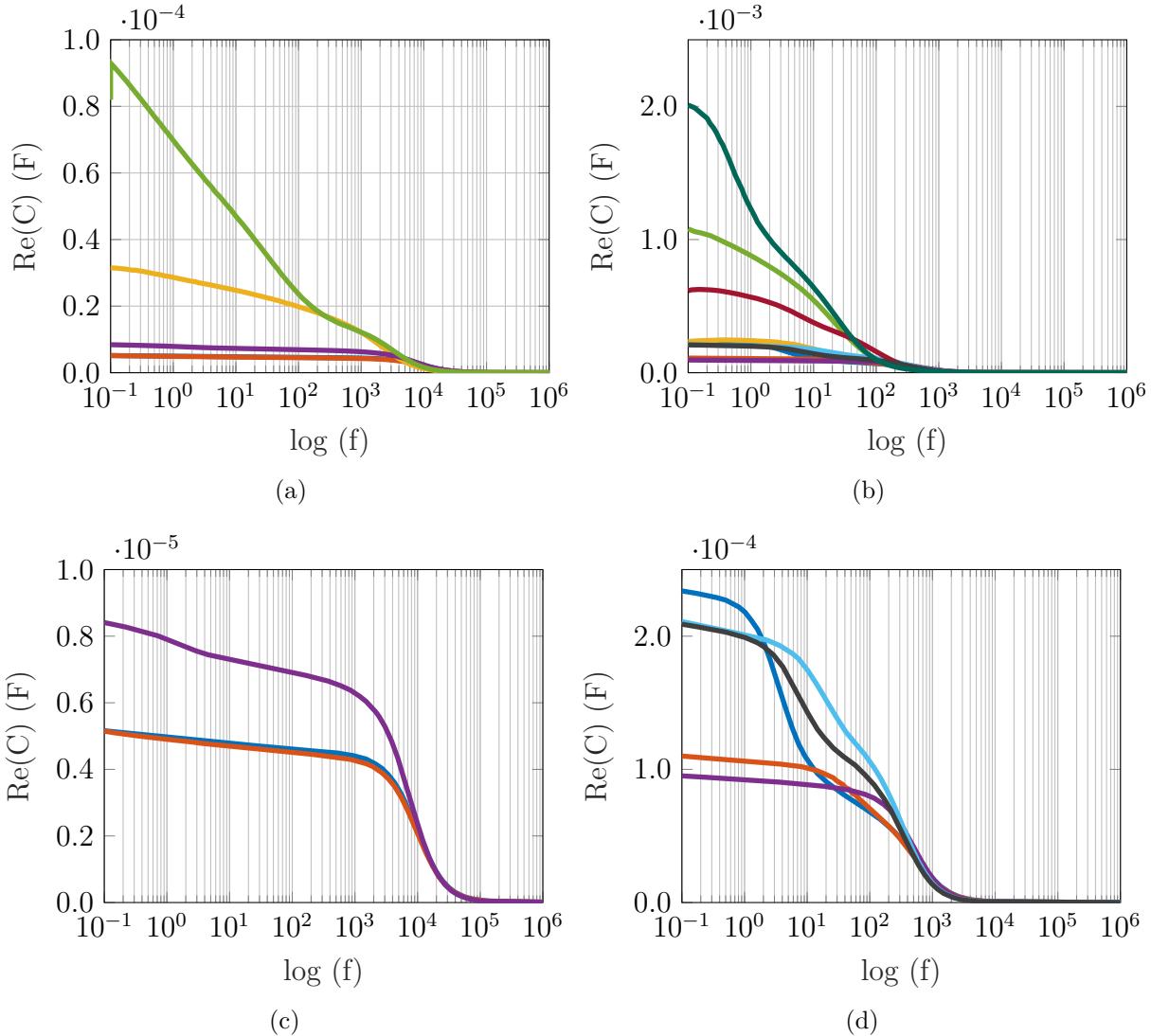


Figure 4.21 Diagrammes de la capacitance réelle en fonction de la fréquence pour des électrodes à différents potentiels dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées et (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

La capacitance imaginaire en fonction de la fréquence est présentée sur la figure 4.22. La capacitance imaginaire correspond à l'ensemble des processus ohmiques des composantes du circuit équivalent. De manière générale, pour un circuit simple RC, lorsque la phase est égale à -45° , la fréquence associée correspond au moment où le système est autant résistif que capacitif. Cela coïncide avec $Z''(\omega) = Z''(\omega)$ et $C'(\omega) = C''(\omega)$. Cette fréquence caractéristique, f_0 , correspond au moment où les pertes par dissipation ohmique sont maximales [109]. Elle est liée à la constante de relaxation du système, aussi connu sous le nom de constante de temps (τ), par la relation $\tau = 1/f_0$. La constante de temps représente le temps minimum nécessaire pour décharger toute l'énergie emmagasinée [109, 112]. Le maximum des pertes ohmiques est observable sur les diagrammes de la capacitance imaginaire en fonction de la fréquence. La fréquence caractéristique correspond à la fréquence du pic de la capacitance imaginaire. Pour les électrodes sans activation et en dehors de la zone redox, cette fréquence correspond à une valeur autour de 10 kHz ($\tau = 10^{-4}s$) (celle du changement de comportement résistif à capacitif). Les électrodes activées en dehors la zone redox présentent deux pics correspondant au temps de relaxation des deux systèmes RC. L'AcCP possède un pic à 4,09 Hz, soit $\tau = 0,25s$, une différence majeure avec le pic du BareCP de 4 ordres de grandeur et un pic à 500 Hz . Pour les électrodes avec des tannins, le pic est moins défini et il est plus difficile d'établir les constantes de temps.

Finalement, la capacitance est exprimée pour l'ensemble des potentiels mesurés et des différentes électrodes en prenant la partie imaginaire de l'impédance à une fréquence précise (500 mHz) (voir figure 4.23). Les courbes de capacitance observées reflètent les comportements observés en CV. Pour les courbes AcTACP et AcCtnCP, la capacitance dans la zone en dehors de l'activité redox est plus faible que pour l'AcCP confortant l'idée que la présence de tannins lors de l'activation nuit à l'activation. Finalement, les électrodes AcCP/Ctn et AcCP/TA démontrent la meilleure capacitance.

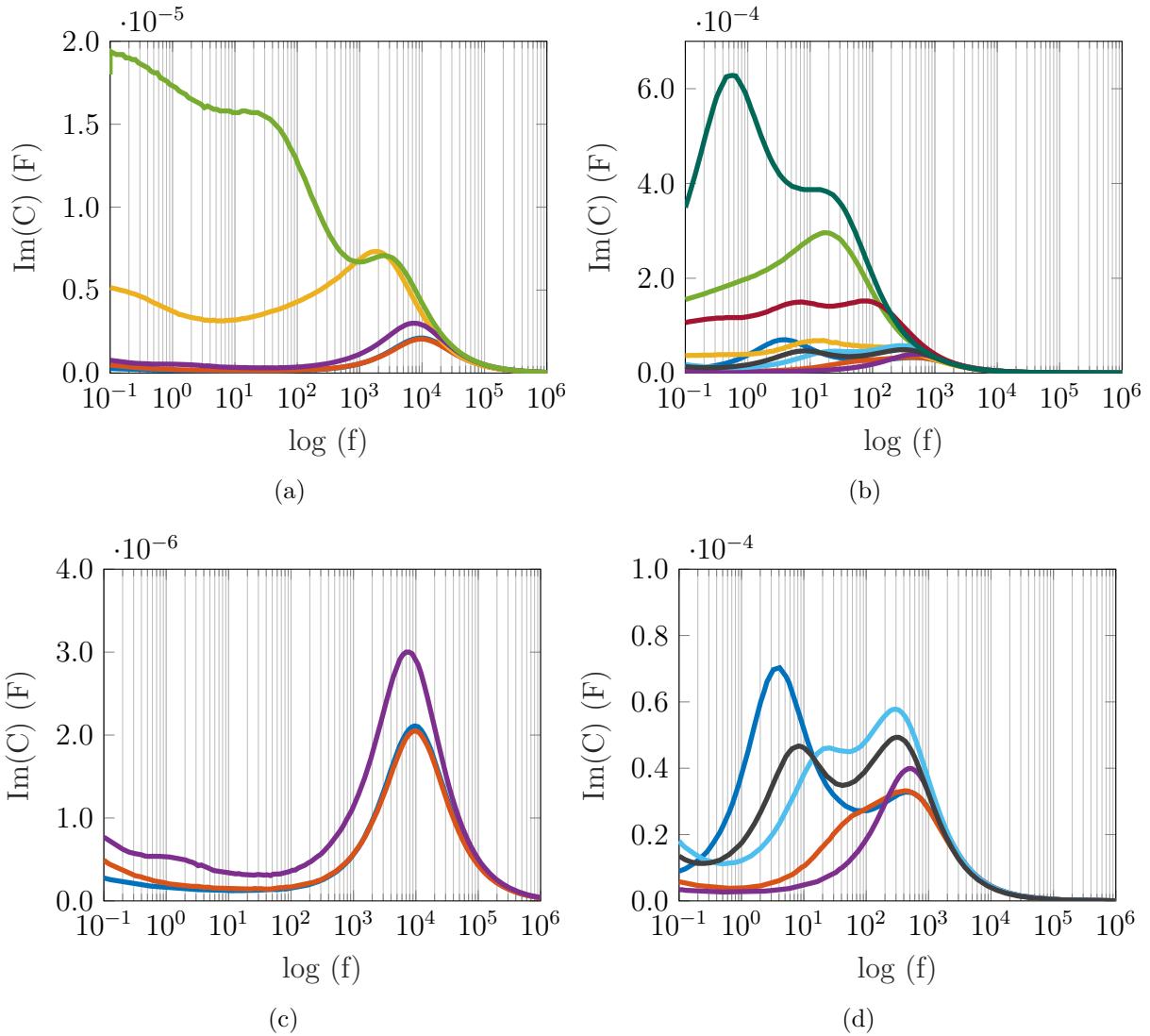


Figure 4.22 Diagrammes de la capacitance imaginaire en fonction de la fréquence pour des électrodes à différents potentiels dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées et (c) Électrodes Non-Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) BareCP 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,10 V, (—) BareCP/TA 0,75 V, (—) BareCP/Ctn 0,10 V et (—) BareCP/Ctn 0,60 V. (b) Électrodes Activées et (d) Électrodes Activées (mesure à 0,10 V). Potentiel appliqué : (—) AcCP 0,10 V, (—) AcTACP 0,10 V, (—) AcTACP 0,75 V, (—) AcCtnCP 0,10 V, (—) AcCtnCP 0,60 V, (—) AcCP/TA 0,10 V, (—) AcCP/TA 0,75 V, (—) AcCP/Ctn 0,10 V et (—) AcCP/Ctn 0,60 V.

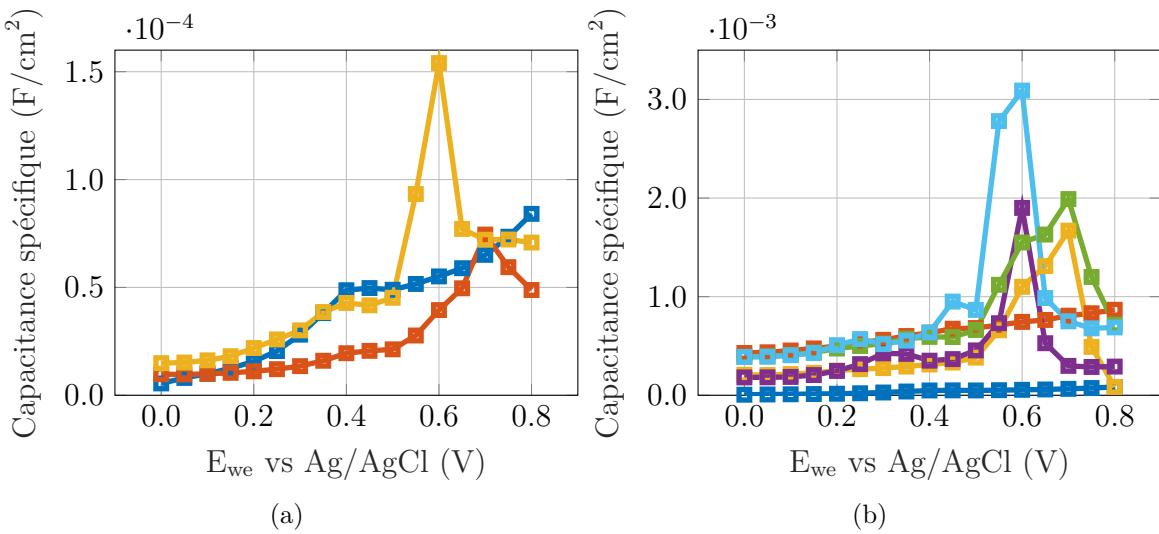


Figure 4.23 **Capacitance par EIS** pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non-Activées : (—) BareCP, (—) BareCP/TA, (—) BareCP/Ctn et (b) Électrodes Activées : (—) Bare CP, (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

4.1.4 Charge et décharge galvanostatique

En charge et décharge galvanostatique, un courant est appliqué en alternant sa polarité entre deux valeurs de potentiels pour un nombre de cycles donné. Dans ce projet, les électrodes ont été cyclées avec des courants entre $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'ensemble de ces mesures est présenté en annexe C.

Les figures 4.24, 4.25 et 4.26 comparent un cycle pour les différentes électrodes à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Les courbes du BareCP et du AcCP ont une forme triangulaire distinctive des processus non faradiques des EDLC tandis que la forme des électrodes avec les tannins est caractéristique d'une électrode de batterie. La présence des tannins sur les électrodes BareCP/TA et BareCP/Ctn double le temps nécessaire pour réaliser un cycle et donc double la capacité. La présence des tannins sur l'électrode activée aide également à augmenter la durée du cycle comparativement à l'électrode AcCP, mais le gain est plus faible que pour les tannins sur l'électrode non activée. L'activation de l'électrode mène à l'augmentation d'un ordre de grandeur sur la durée du cycle. Ces observations sont valides pour l'ensemble des densités de courant. À $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la forme triangulaire du BareCP perd son caractère isocèle devenant scalène et le temps de décharge est beaucoup plus élevé que le temps de charge. De plus, pour l'AcCP à une densité de courant de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, la forme du triangle est déformée indicatif que la densité de courant est trop élevée et les charges de l'électrode ont de la difficulté à suivre le rythme. Sur le chronopotentiogramme des courbes ayant de l'acide tannique à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, il y a la présence d'une inflexion à la fin de la décharge. Cette inflexion s'explique par l'apparition d'une petite épaule cathodique autour de 0,00 V en CV pour l'acide tannique. Cependant, elle disparaît pour les cycles à plus grande densité de courant. Contrairement aux EDLCs, les courbes des électrodes ayant un comportement s'approchant des batteries ne sont pas symétriques en raison de la différence entre la position des pics cathodiques et anodiques. Cette situation est particulièrement évidente pour l'acide tannique qui possède ses pics redox près de la limite supérieure en potentiel. Les courbes des électrodes contenant du (+)-catéchine sont plus symétriques avec leur activité redox autour de 0,60 V.

La capacité sur la décharge a été mesurée pour l'ensemble des courbes et elle est reporté à la figure 4.27 pour une densité de courant entre $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La capacité diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Les résultats concordent avec la capacité mesurée en CV. Les électrodes AcCP/Ctn et AcCP/TA possèdent une capacité légèrement plus élevée que les électrodes AcCtnCP et AcTACP donnant appui à l'idée que les tannins déposés lors de l'activation galvanostatique nuisent à l'activation de l'électrode.

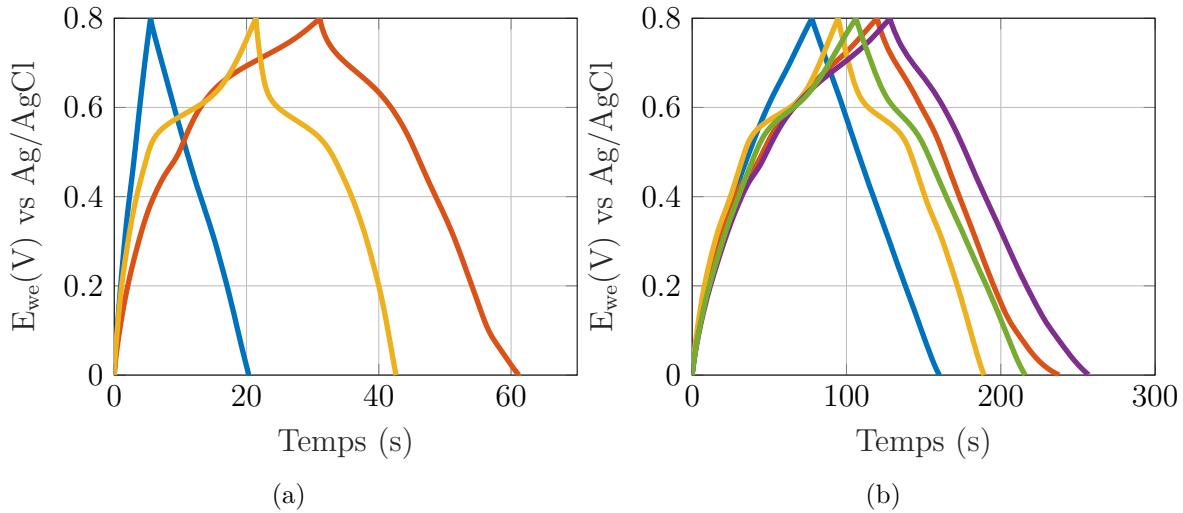


Figure 4.24 CCCD à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans H_2SO_4 pour différentes électrodes avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine.
(a) Électrodes Non Activées : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn et
(b) Électrodes Activées : (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

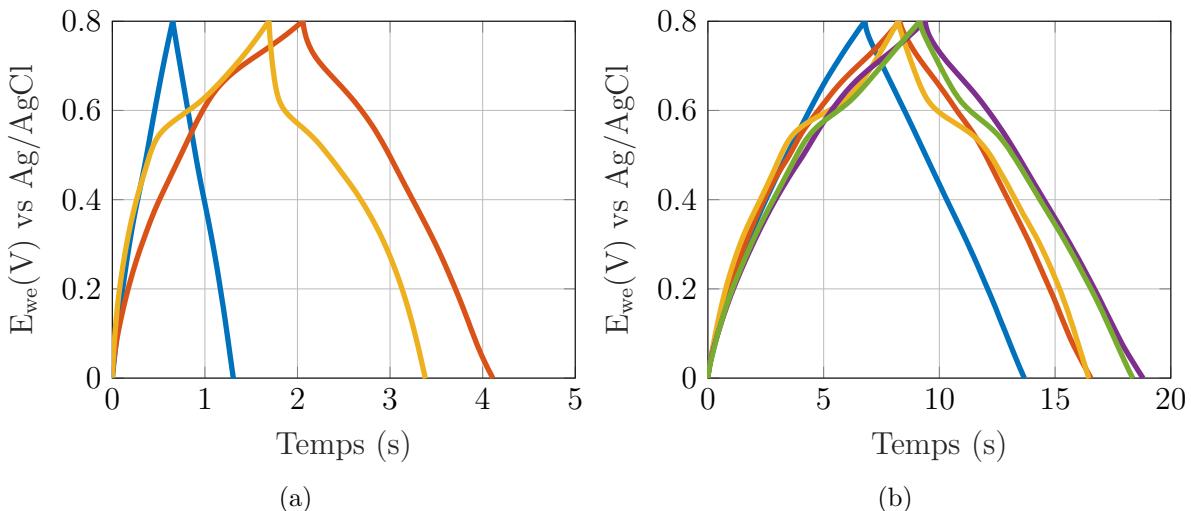


Figure 4.25 CCCD à $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans H_2SO_4 pour différentes électrodes avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine.
(a) Électrodes Non Activées : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn et
(b) Électrodes Activées : (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

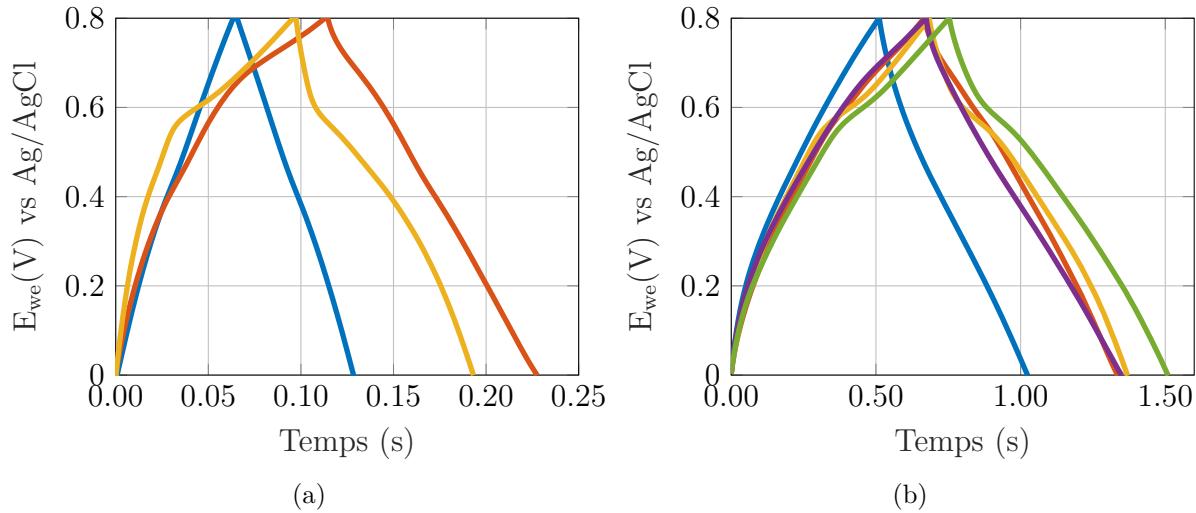


Figure 4.26 CCCD à 1 mA/cm^2 dans H_2SO_4 pour différentes électrodes avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine.
(a) Électrodes Non Activées : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn et
(b) Électrodes Activées : (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

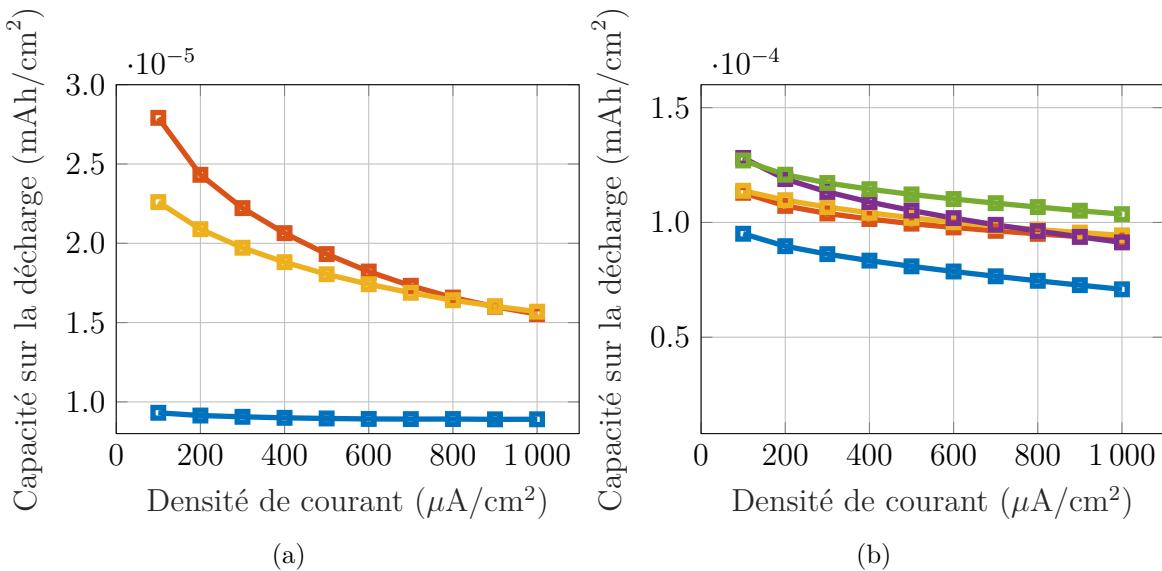


Figure 4.27 Capacité mesurée par CCCD en fonction de la densité de courant pendant la décharge ($100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dans H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Électrodes Non Activées : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn et (b) Électrodes Activées : (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

4.1.5 Cyclabilité

La cyclabilité des électrodes a été mesurée à l'aide de la voltammetrie cyclique à 100 mV/s entre 0,00 V et 0,08 V pendant 1000 cycles. À partir des mesures en CV, l'efficacité coulombique et la stabilité cyclique ont été obtenues. Les électrodes BareCP et AcCP présentent toutes deux une efficacité coulombique supérieure à 100 %. Une efficacité coulombique plus grande que 100 % signifie que la quantité de charges délivrées durant la décharge est plus grande que la quantité de charges emmagasinées durant la charge. Ce phénomène peut être introduit par la présence de réaction secondaire durant la décharge ou par l'électrolyse du solvant. Il est possible que les électrodes en carbone poursuivent leur activation avec le cyclage. Pour les électrodes BareCP/TA et BareCP/Ctn une augmentation considérable de l'efficacité coulombique est observée à des valeurs de 112 % et 117 % respectivement. Ainsi, les tannins qui ne sont pas conducteurs et qui recouvrent les électrodes pourraient avoir pour effet d'augmenter la densité de courant apparente à l'électrode favorisant l'activation. Des mesures à différentes vitesses de balayage et en CCCD devront être réalisées pour confirmer ces résultats.

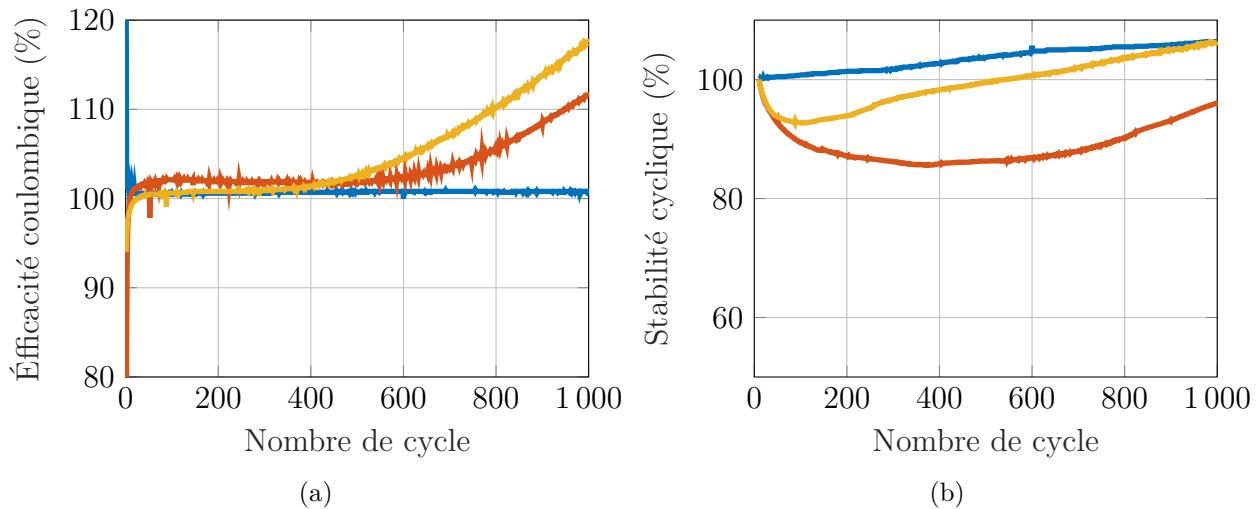


Figure 4.28 (a) **Efficacité coulombique** et (b) **Stabilité Cyclique** par CV à 100 mV/s dans H_2SO_4 pour différentes électrodes avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. Électrodes : (—) Bare CP, (—) BareCP/TA et (—) BareCP/Ctn.

Pour les électrodes activées avec des tannins, l'efficacité coulombique se situe entre 95 % et 98 % à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Cette efficacité coulombique est acceptable et comparable avec l'efficacité coulombique des supercondensateurs avec des électrodes de carbones [27]. Cependant, la rétention de la capacité est faible et cela s'observe en une

baisse de la capacité de 15 % à 30 % sur 1000 cycles observable sur la figure 4.29. Pour valider l'efficacité coulombique et la stabilité cyclique des mesures supplémentaires devront être effectuées en CCCD avec différentes densités de courant et en changeant la vitesse de balayage en CV.

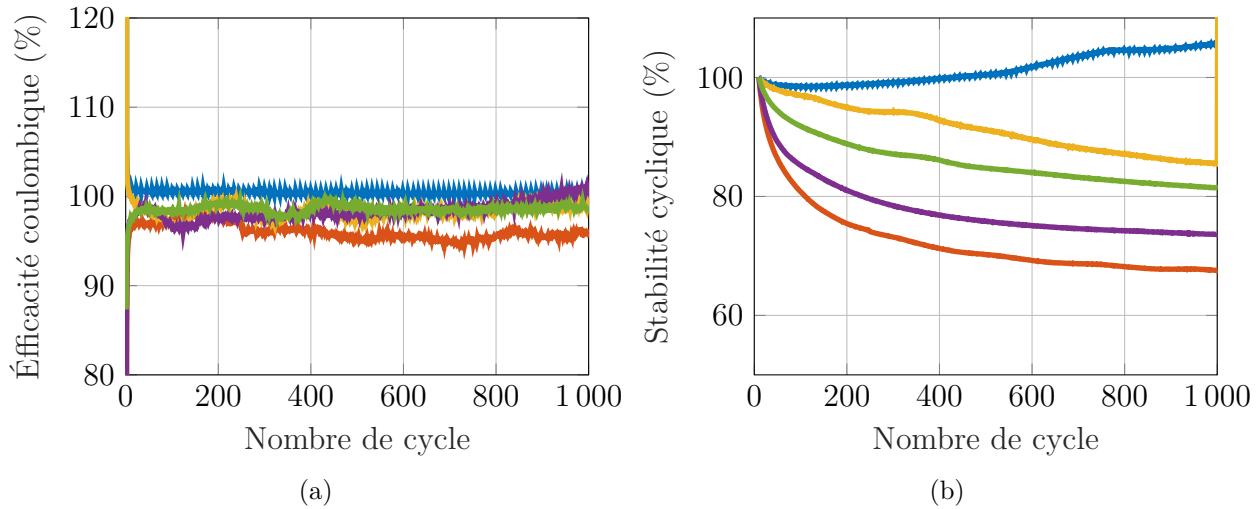


Figure 4.29 (a) **Efficacité coulombique** et (b) **Stabilité Cyclique** par CV à 100 mV/s dans H_2SO_4 pour différentes électrodes avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. Électrodes : (—) AcCP, (—) AcTACP, (—) AcCtnCP, (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

4.1.6 Résumé de la caractérisation électrochimique

À la suite des résultats obtenus par les techniques de caractérisation électrochimique, il est démontré que les tannins augmentent la capacité de l'électrode. Ainsi, cette section permet de compléter le sous-objectif deux. La présence des tannins à la surface de l'électrode a été validée par la dépendance du courant avec la vitesse de balayage, par les mesures MEB et les mesures XPS. Les pics redox sont à 0,60 V vs Ag/AgCl pour le (+)-catéchine et à 0,72 V vs Ag/AgCl pour l'acide tannique. Les tannins mènent à un gain pour la capacité des électrodes AcCP/TA et AcCP/Ctn de 31 % et de 32 % respectivement par rapport à l'électrode activée tandis que les tannins déposés sur une électrode non activée accroissent la capacité pour les techniques BareCP/TA et BareCP/Ctn de 385 % et 404 % respectivement comparé à l'électrode de papier carbone non activée pour les mesures réalisées en CV. L'activation du papier carbone joue un rôle prépondérant dans l'augmentation de la capacité de l'électrode menant à un gain de deux ordres de grandeur sur l'électrode BareCP. Les mesures EIS mettent en lumière les différents mécanismes aux électrodes. Ainsi, les mesures sur les électrodes activées laissent

penser qu'un comportement différent existe entre les ions de l'électrolyte à l'interface avec l'apparition d'un second demi-cercle dans le diagramme de Nyquist en capacitance complexe. De plus, la présence des tannins sur les électrodes au potentiel redox ajoute un mécanisme de transfert de charge supplémentaire qui semble convoluer avec les autres demi-cercles associés au EDLC. Les mesures en CCCD viennent confirmer les mesures de capacité mesurée en CV. L'efficacité coulombique du BareCP et du AcCP est supérieur à 100 % laissant croire qu'il y a encore des mécanismes d'activation qui surviennent à l'électrode malgré une limite supérieure en potentiel à 0,80 V vs Ag/AgCl. Pour les électrodes activées avec tannins, l'efficacité coulombique se retrouve entre 95 et 98 % avec une stabilité cyclique entre 70 et 85 % sur 1000 cycles. En termes de performance, il est difficile de discerner la molécule ayant la meilleure performance. Bien que le gain en capacité et en stabilité des électrodes est similaire, il semble y avoir un léger avantage pour le (+)-catéchine. De plus, le gain en capacité des électrodes AcCP/TA et AcCP/Ctn est légèrement supérieur aux électrodes AcTACP et AcCtnCP. Les résultats présentent donc l'électrode AcCP/Ctn comme ayant les meilleures performances.

4.2 Performance du dispositif

Dans cette section, les performances d'un supercondensateur à base de tannin sont présentées. L'objectif est d'avoir un aperçu du gain en potentiel des performances entre une électrode BareCP et les électrodes activées avec ou sans tannin. Pour ce faire, des dispositifs simples en configuration symétrique ont été fabriqués pour pouvoir établir une comparaison entre les différents types d'électrodes. Les électrodes ont été fabriquées de la même manière que précédemment. Les dispositifs ont été fabriqués avec un filtre Whatman ashless 43 avec des pores de 2,5 μm comme membrane séparatrice. Un ruban adhésif de cuivre a été ajouté comme collecteur pour les connexions.

4.2.1 Capacité

La figure 4.30 présente les courbes de charge et de décharge du dispositif à différentes densités de courant (soit (a) 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) 750 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (c) 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Quatre dispositifs ont été réalisés avec des électrodes BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn. Les électrodes AcCP/TA et AcCP/Ctn ont été sélectionnées, car elles démontrent les meilleures performances individuelles. Le temps de charge et de décharge du SC fait de BareCP est identique démontrant un comportement parfaitement linéaire. Le temps de décharge des électrodes activées est plus long d'un ordre de grandeur par rapport au SC BareCP. Pour les électrodes activées, le temps de décharge est beaucoup plus court que le temps de charge. Il semble

être plus difficile de charger les électrodes que de les décharger. D'ailleurs, à faible densité de courant (sous $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour AcCP/Ctn et AcCP/TA et sous $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour AcCP), le dispositif n'était plus en mesure de se charger.

La présence des tannins se note par l'apparition de petites épaules dans les courbes. La capacité associée à ces SCs est présentée au tableau 4.7. Puisqu'il y a deux condensateurs en série dans le dispositif $\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_E} + \frac{1}{C_E}$, la capacité totale vaut deux fois la valeur de la capacité de l'électrode, $Q_E = 2Q_T$ et la capacité spécifique vaut deux fois la capacité totale puisque l'aire de surface double $Q_T = 2Q_S$ [95]. La capacité spécifique des électrodes activées est du même ordre de grandeur que la capacité mesurée en CV. Cependant, la mesure de la capacité pour le BareCP est un peu plus élevée.

Tableau 4.7 Capacité pour les SCs à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Type d'électrode	Capacité [mAh/cm^2] à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	Capacité [mAh/cm^2] à $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	Capacité [mAh/cm^2] à $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Q_E - BareCP	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-5}$	$8,81 \cdot 10^{-5}$
Q_S - BareCP	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$
Q_E - AcCP	$5,36 \cdot 10^{-4}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$
Q_S - AcCP	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
Q_E - AcCP/TA	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$
Q_S - AcCP/TA	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
Q_E - AcCP/Ctn	$9,16 \cdot 10^{-4}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-4}$
Q_S - AcCP/Ctn	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$

4.2.2 Énergie et puissance

À partir des courbes de décharge, il est possible d'extraire les informations de densité de puissance et de densité d'énergie. La densité de puissance et la densité d'énergie s'obtiennent à partir des équations 3.16 et 3.19 respectivement. Pour obtenir la puissance, il faut connaître la résistance en série équivalente. Cependant, à partir des courbes de la figure 4.30, la présence de la chute ohmique est difficile à définir. Toutefois, comme la puissance est liée à l'énergie, il est possible de mesurer l'énergie et d'en déduire la puissance à partir de la relation, $P = E/\Delta t$ où Δt représente le temps de décharge. Une fois la puissance obtenue, il est aussi possible d'extraire la résistance en série équivalente. La figure 4.31 donne le diagramme de Ragone pour des dispositifs à différentes densités de courant. Pour une même densité de courant, la densité de puissance est relativement constante. Cependant, l'énergie augmente substantiellement. Les électrodes AcCP/TA et AcCP/Ctn possèdent une plus grande densité d'énergie que l'électrode AcCP.

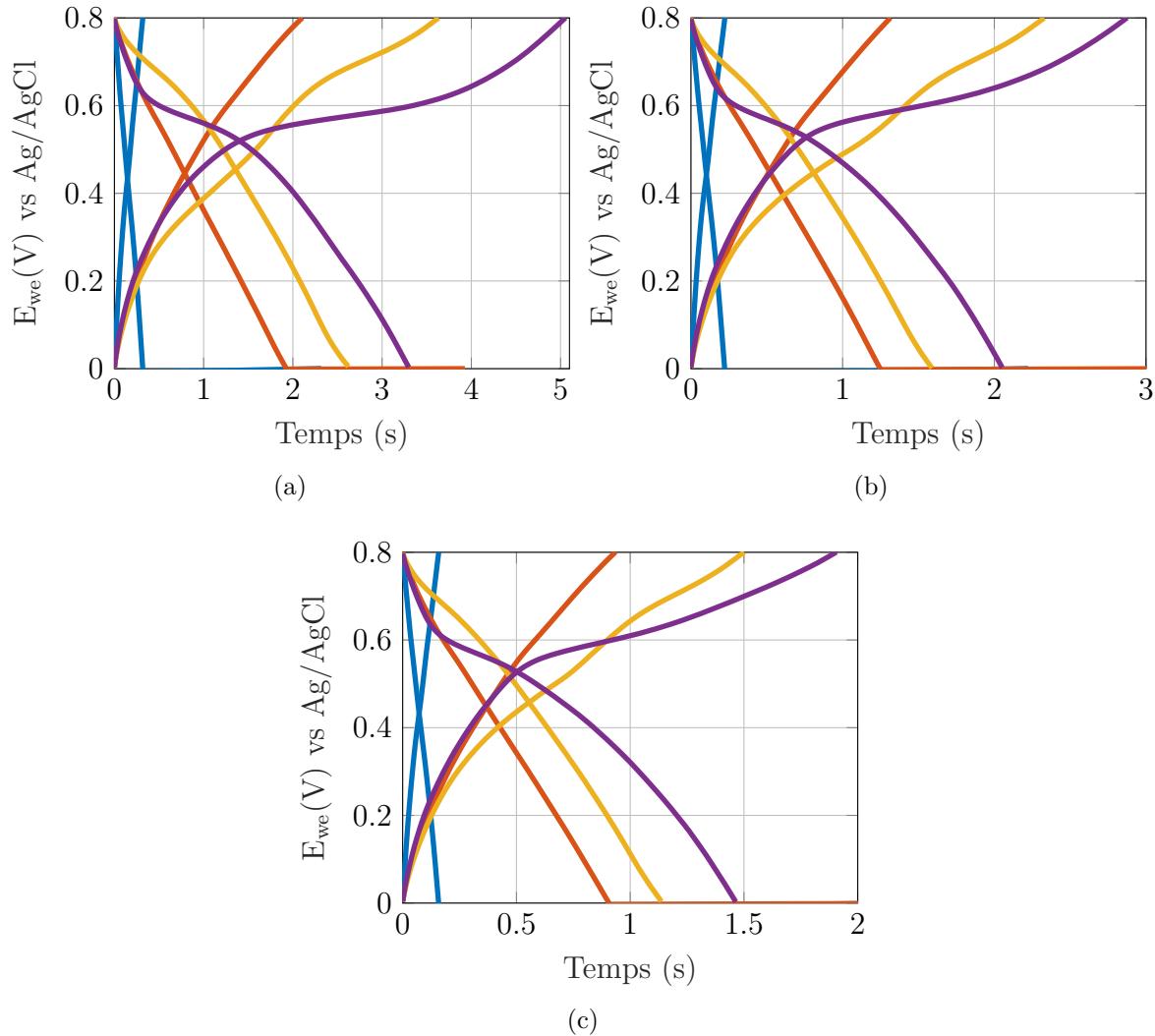


Figure 4.30 Charge et décharge galvanostatique d'un dispositif à (a) $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (c) $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl). SCs : (—) Bare CP, (—) AcCP et (—) AcCP/TA et (—) AcCP/Ctn.

Pour une densité de courant de $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la puissance moyenne est de $0,31 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ce qui mène à une valeur de résistance en série équivalente de 519Ω . La valeur de la résistance en série équivalente diminue pour des densités de courant plus élevées. Le gain en énergie des SCs avec des électrodes activées est respectivement pour AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn de 423 %, 641 % et 835 % par rapport au SC avec des électrodes BareCP et le gain en énergie des électrodes avec tannins par rapport à l'électrode AcCP est de 41,7 % et 78,8 % pour AcCP/TA et AcCP/Ctn respectivement à une densité de courant de $750 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Les mesures en densité d'énergie et de puissance complètent le sous-objectif trois.

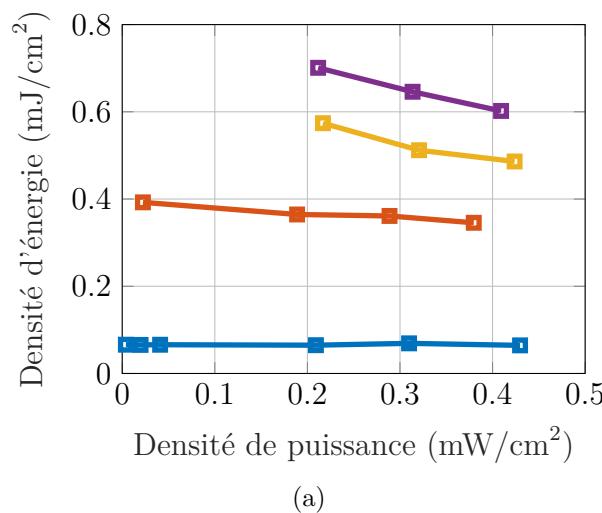


Figure 4.31 **Diagramme de Ragone** pour des SCs avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl). SCs : (—) Bare CP (10, 50, 100, 500, 750 et 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), (—) AcCP (100, 500, 750 et 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), (—) AcCP/TA (500, 750 et 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et (—) AcCP/Ctn (500, 750 et 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

CHAPITRE 5 CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

L'objectif principal de ce mémoire est d'établir l'utilité des tannins dans les ESS. Ainsi, les propriétés de transfert de charge des tannins pour des applications en stockage d'énergie ont été étudiées. Pour ce faire, une revue de la littérature est tout d'abord présentée expliquant les différents concepts nécessaires à la compréhension du fonctionnement des ESS. Une attention particulière a été donnée au supercondensateur. Ils y sont comparés avec les batteries et une présentation des composantes des SCs est effectuée. La revue de littérature poursuit avec les mécanismes de stockage par EDLC et par pseudocapacitance introduisant les théories associées au transfert de charge. Finalement, la revue de littérature conclut avec la description des tannins et la présentation de leurs applications dans les systèmes de stockage d'énergie.

Le chapitre suivant introduit les techniques électrochimiques et présente les résultats liés aux méthodes de déposition permettant de réaliser le sous-objectif 1. Cinq méthodes ont été étudiées. Il y a le dépôt par immersion en solution tampon, le dépôt par fixation avec une membrane à échange de protons, le dépôt par l'emprisonnement des tannins dans un polymère conducteur, la formation d'un MPN à l'aide d'ancrage de dopamine et la déposition en milieu acide. Cette étude a permis de sélectionner la méthode par déposition en milieu acide puisqu'elle répond le mieux aux critères de sélection établis pour mesurer l'utilité des techniques. La mesure des électrodes de cette technique est relativement stable comparée à d'autres méthodes de déposition. Les tannins y sont clairement déposés à l'électrode et la préparation ne fait pas intervenir de produit hautement毒ique à l'environnement. Finalement, il y a apparence d'une augmentation appréciable de la capacité. Au travers de cette étude, il a été constaté que l'application d'un courant galvanostatique ou potentielstatique sur l'électrode carbonée mène à une augmentation du courant en CV à l'électrode. Ce phénomène est associé à l'activation du papier carbone qui est induite par un changement probable de la composition chimique et de la morphologie de la surface.

Le chapitre 4 permet d'atteindre les sous-objectifs 2 et 3. La première partie du chapitre présente la caractérisation électrochimique des tannins. Les mesures en XPS et en MEB confirment la présence des tannins sur les électrodes et l'étude de la dépendance du courant de pic avec la vitesse de balayage confirme que les tannins sont fixés à l'électrode. Les mesures en voltammetrie cyclique indiquent un potentiel redox de 0,60 V vs Ag/AgCl pour le (+)-catéchine et de 0,72 V vs Ag/AgCl pour l'acide tannique. Ces réactions sont électrochimiquement et chimiquement réversibles. Les électrodes démontrant la meilleure capacité

sont celles où il y a eu activation des électrodes suivies d'une déposition en milieu acide. La capacité mesurée en CV pour les électrodes activées avec tannins mène à un gain de 31 % et de 32 % pour les techniques AcCP/TA et AcCP/Ctn respectivement par rapport à AcCP ($2,35 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² et $2,37 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm² contre $1,79 \cdot 10^{-4}$ mAh/cm²). Pour les électrodes non activées, la présence des tannins conduit à un gain de capacité de 385 % et 404 % pour BareCP/TA et BareCP/Ctn par rapport à l'électrode BareCP ($1,72 \cdot 10^{-5}$ mAh/cm² et $1,79 \cdot 10^{-5}$ mAh/cm² contre $3,55 \cdot 10^{-6}$ mAh/cm²). Cependant, le gain le plus appréciable est associé à l'activation du substrat qui mène à une augmentation de deux ordres de grandeur. Les mesures EIS mettent en évidence le comportement d'une électrode poreuse pour le BareCP. De plus, lorsque l'activation est effectuée, il y a apparition d'un second circuit RC suggérant la présence d'un second type de mécanisme à l'électrode. Le profil de la capacitance mesurée en EIS est en accord avec la capacité mesurée en CV. Quant à elles, les mesures en CCCD présentent un comportement typique triangulaire des EDLCs pour l'électrode AcCP et BareCP, tandis que les électrodes avec des tannins ont une forme typique des batteries. Finalement, la stabilité cyclique des électrodes avec tannins est faible. La stabilité cyclique pour ces électrodes est de 70 % à 80 % sur 1000 cycles.

Dans la seconde partie du chapitre, l'étude en densité d'énergie et de puissance est effectuée pour un type de dispositif sommaire en configuration symétrique. À un courant de 750 μ A/cm², la densité de puissance est similaire pour l'ensemble des électrodes (respectivement pour BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn de 0,31, 0,29, 0,32 et 0,31 mW/cm²) tandis que les électrodes activées possèdent une plus grande densité d'énergie (respectivement pour BareCP, AcCP, AcCP/TA et AcCP/Ctn de 0,07, 0,36, 0,51 et 0,65 mJ/cm²). Le dispositif fabriqué à partir d'électrode AcCP/Ctn possède la plus grande densité d'énergie. Puisque le (+)-catéchine est une unité de base des tannins condensés, il est plausible de croire que les tannins extraits directement des déchets de l'industrie forestière puissent être intégrés à des dispositifs pour améliorer leur performance.

5.2 Limitations de la solution proposée et améliorations

L'univers des tannins comme espèces actives redox pour les systèmes de stockage d'énergie n'a été qu'effleuré. Il existe une grande variété de ces métabolites secondaires polyphénolés qui sont omniprésents dans l'environnement et dans notre alimentation. Cette diversité laisse envisager la possibilité d'avoir des molécules plus performantes et plus adaptées aux systèmes de stockage d'énergie. Ainsi, il est à considérer que l'étude des tannins puisse mener à la découverte d'une molécule favorable au développement des ESS. Dans cette optique, il serait intéressant de poursuivre l'analyse des tannins aux tannins condensés que l'on retrouve

principalement dans les déchets de l'industrie forestière. De plus, il existe plusieurs méthodes de déposition des tannins aux électrodes et ce projet a donné qu'un bref aperçu des possibilités. Les méthodes proposées n'ont pas été optimisées et il est possible que certaines des techniques présentées puissent posséder de meilleure performance. De plus, la stabilité cyclique des électrodes est relativement faible, il est possible qu'une optimisation des techniques puisse l'améliorer.

La plus grande limitation de ce projet est l'impossibilité à mesurer la masse déposée des tannins à l'électrode. Il est alors impossible de mesurer la capacité gravimétrique, un outil plus adapté à la comparaison avec la littérature des différents dispositifs. Aussi, puisque la masse est inconnue, il est difficile d'analyser le comportement en fonction de la densité de tannins à l'électrode. Lors de la technique de déposition en milieu acide, il est approximé que la densité surfacique maximale de tannins est de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Une quantité assez faible qui peut amener un biais favorable dans les mesures. Il serait approprié d'étudier le comportement en fonction de la masse de tannins par unité de surface pour voir les effets possibles. Il serait aussi intéressant de faire varier le temps de dépôt en solution contenant des tannins et la concentration de tannins dans la solution.

De plus, une avenue intéressante pour poursuivre les connaissances acquises par ce projet serait l'étude de l'activation sur d'autres types de papier carbone et avec différents acides pour mieux comprendre la modification chimique de la surface et sa morphologie. Des mesures d'adsorption BET seront nécessaire pour évaluer la différence de porosité entre des électrodes BareCP et AcCP. Dans la littérature, il semble que cette technique soit déjà connue, mais que l'analyse n'a pas été poussée. Plusieurs articles parlent de ce comportement, mais pour d'autres types d'application comme pour le prétraitement de surface en analyse électrochimique [99].

Finalement, à l'ère où la nécessité d'intervenir contre les changements climatiques fait consensus dans la communauté scientifique et où l'on commence à se questionner sur nos habitudes de consommation en tant qu'individu et société, la revalorisation des produits biosourcés est une option encourageante. Il faut cependant être prudent dans l'annonce d'un nouveau matériau organique, car rarement le cycle de vie d'un matériau est analysé en même temps que l'étude des performances. Les tannins n'en font pas exception et une étude en décomposition et en compostabilité serait intéressante pour s'assurer du caractère pérenne de la démarche.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Mukhopadhyay, Y. Jiao, R. Katahira, P. N. Ciesielski, M. Himemel et H. Zhu, “Heavy Metal-Free Tannin from Bark for Sustainable Energy Storage,” *Nano Letters*, vol. 17, n°. 12, p. 7897–7907, dec 2017.
- [2] Z. Song et H. Zhou, “Towards sustainable and versatile energy storage devices : an overview of organic electrode materials,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n°. 8, p. 2280, 2013.
- [3] T. Brousse, C. Cougnon et D. Bélanger, “Grafting of Quinones on Carbons as Active Electrode Materials in Electrochemical Capacitors,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29, n°. 5, p. 989–997, 2018.
- [4] A. Yu, V. Chabot et J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery*. CRC Press, dec 2017.
- [5] M. Beidaghi et Y. Gogotsi, “Capacitive energy storage in micro-scale devices : recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors,” *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n°. 3, p. 867, 2014.
- [6] C. Shen, S. Xu, Y. Xie, M. Sanghadasa, X. Wang et L. Lin, “A Review of On-Chip Micro Supercapacitors for Integrated Self-Powering Systems,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 26, n°. 5, p. 949–965, oct 2017.
- [7] C. Liu et Z. Zhang, “Electrochemical Materials Design for Micro-Supercapacitors,” dans *Supercapacitor Design and Applications*. InTech, nov 2016, n°. November, p. 19–41.
- [8] N. A. Kyeremateng, T. Brousse et D. Pech, “Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, n°. 1, p. 7–15, jan 2017.
- [9] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena et R. Mysyk, “Review on supercapacitors : Technologies and materials,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, p. 1189–1206, may 2016.
- [10] P. Simon et Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nature Materials*, vol. 7, n°. 11, p. 845–854, nov 2008.
- [11] A. H. Faris, A. A. Rahim, M. N. M. Ibrahim, A. M. Alkurdi et I. Shah, “Combination of lignin polyol-tannin adhesives and polyethylenimine for the preparation of green water-resistant adhesives,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, n°. 20, p. 6–11, 2016.

- [12] P. Schofield, D. Mbugua et A. Pell, "Analysis of condensed tannins : a review," *Animal Feed Science and Technology*, vol. 91, n°. 1-2, p. 21–40, may 2001.
- [13] G. Matamala, W. Smeltzer et G. Drogue, "Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark," *Corrosion Science*, vol. 42, n°. 8, p. 1351–1362, aug 2000.
- [14] H. A. Bacelo, S. C. Santos et C. M. Botelho, "Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 303, p. 575–587, nov 2016.
- [15] T.-y. Wang, Q. Li et K.-s. Bi, "Bioactive flavonoids in medicinal plants : Structure, activity and biological fate," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 13, n°. 1, p. 12–23, jan 2018.
- [16] Y. Yilmaz et R. T. Toledo, "Major Flavonoids in Grape Seeds and Skins : Antioxidant Capacity of Catechin, Epicatechin, and Gallic Acid," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, n°. 2, p. 255–260, jan 2004.
- [17] L.-L. Yang, C.-C. Wang, K.-Y. Yen, T. Yoshida, T. Hatano et T. Okuda, "Antitumor Activities of Ellagitannins on Tumor Cell Lines," dans *Plant Polyphenols 2*. Boston, MA : Springer US, 1999, p. 615–628.
- [18] S. Yoshizawa, T. Horiuchi, H. Fujiki, T. Yoshida, T. Okuda et T. Sugimura, "Antitumor promoting activity of (-)-epigallocatechin gallate, the main constituent of "Tannin" in green tea," *Phytotherapy Research*, vol. 1, n°. 1, p. 44–47, 1987.
- [19] H. Akiyama, "Antibacterial action of several tannins against *Staphylococcus aureus*," *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, vol. 48, n°. 4, p. 487–491, oct 2001.
- [20] P. N. Diouf, C. M. Tibirna, M.-E. García-Pérez, M. Royer, P. Dubé et T. Stevanovic, "Structural Elucidation of Condensed Tannin from *Picea mariana* Bark," *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, vol. 04, n°. 03, p. 1–8, 2013.
- [21] W. Tao, K. J. Hall, A. Masbough, K. Frankowski et S. J. B. Duff, "Characterization of leachate from a woodwaste pile," *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 40, n°. 4, p. 476–483, 2005.
- [22] J. Temmink, J. Field, J. Vanhaastrecht et R. Merkelbach, "Acute and sub-acute toxicity of bark tannins in carp (*Cyprinus carpio* L.)," *Water Research*, vol. 23, n°. 3, p. 341–344, mar 1989.
- [23] M. Landry et Y. Gagnon, "Energy Storage : Technology Applications and Policy Options," *Energy Procedia*, vol. 79, p. 315–320, 2015.

- [24] R. Amirante, E. Cassone, E. Distaso et P. Tamburrano, "Overview on recent developments in energy storage : Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies," *Energy Conversion and Management*, vol. 132, p. 372–387, jan 2017.
- [25] A. F. Ghoniem, "Needs, resources and climate change : Clean and efficient conversion technologies," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, n°. 1, p. 15–51, feb 2011.
- [26] H. D. Abruña, Y. Kiya et J. C. Henderson, "Batteries and electrochemical capacitors," *Physics Today*, n°. December, p. 43–47, 2008.
- [27] A. Pandolfo et A. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, n°. 1, p. 11–27, jun 2006.
- [28] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, 1^{er} éd., S. Science, édit. Boston, MA : Springer US, 1999.
- [29] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz et P. Gómez-Romero, "Hybrid energy storage : the merging of battery and supercapacitor chemistries," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n°. 7, p. 1777–1790, 2015.
- [30] T. Brousse, F. Favier et P. Simon, "Supercondensateurs à base de carbone ou de matériaux pseudocapacitifs," dans *Stockage de l'énergie - batteries et supercondensateurs*, 1^{er} éd. Londres : ISTE, 2017, p. 110.
- [31] J. Wang, S. Dong, B. Ding, Y. Wang, X. Hao, H. Dou, Y. Xia et X. Zhang, "Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors : from rational synthesis to capacitance optimization," *National Science Review*, vol. 4, n°. 1, p. nww072, nov 2016.
- [32] T. Brousse, D. Bélanger et J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive ?" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n°. 5, p. A5185–A5189, mar 2015.
- [33] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun et D. G. Dorrell, "A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications : A control/management perspective," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, n°. May 2017, p. 1868–1878, jan 2018.
- [34] M. R. Lukatskaya, B. Dunn et Y. Gogotsi, "Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage," *Nature Communications*, vol. 7, n°. 1, p. 12647, nov 2016.
- [35] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang et J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n°. 21, p. 7484–7539, 2015.
- [36] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci et E. Frackowiak, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors," *Advanced Materials*, vol. 26, n°. 14, p. 2219–2251, 2014.

- [37] G. Wang, L. Zhang et J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n°. 2, p. 797–828, 2012.
- [38] T. Chen et L. Dai, "Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors," *Materials Today*, vol. 16, n°. 7-8, p. 272–280, 2013.
- [39] K. Fic, A. Platek, J. Piwek et E. Frackowiak, "Sustainable materials for electrochemical capacitors," *Materials Today*, vol. 21, n°. 4, p. 437–454, may 2018.
- [40] T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li et D. S. Seferos, "The rise of organic electrode materials for energy storage," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, n°. 22, p. 6345–6404, 2016.
- [41] L. Zhang, Z. Liu, G. Cui et L. Chen, "Biomass-derived materials for electrochemical energy storages," *Progress in Polymer Science*, vol. 43, p. 136–164, apr 2015.
- [42] Y. Wang, Y. Song et Y. Xia, "Electrochemical capacitors : mechanism, materials, systems, characterization and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, n°. 21, p. 5925–5950, 2016.
- [43] A. Balducci, "Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors : A perspective article," *Journal of Power Sources*, vol. 326, p. 534–540, sep 2016.
- [44] Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P. Taberna, M. Salanne, G. Yushin et P. Simon, "Materials for supercapacitors : When Li-ion battery power is not enough," *Materials Today*, vol. 21, n°. 4, p. 419–436, may 2018.
- [45] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2^e éd. Wiley, 2001.
- [46] B. Conway, V. Birss et J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 66, n°. 1-2, p. 1–14, may 1997.
- [47] V. Augustyn, P. Simon et B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n°. 5, p. 1597, 2014.
- [48] E. Barsoukov et J. R. Macdonald, édit., *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, 2^e éd. Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, 2005.
- [49] C. Zhan, M. Naguib, M. Lukatskaya, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi et D.-e. Jiang, "Understanding the MXene Pseudocapacitance," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, n°. 6, p. 1223–1228, mar 2018.
- [50] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya et J. M. D'Arcy, "Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage," *Chemistry of Materials*, vol. 28, n°. 17, p. 5989–5998, sep 2016.

- [51] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 2^e éd., Wiley-VCH, édit. New York : John Wiley and Sons, Ltd, 2000, vol. 3.
- [52] P. W. Atkins et J. d. Paula, *Physical chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- [53] R. Memming, “Electron Transfer Theories,” dans *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, p. 112–150.
- [54] E. Haslam, *Practical polyphenolics : from structure to molecular recognition and physiological action*. Cambridge University Press, 1998.
- [55] J. Bruneton, *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. Paris ; Cachan : Éd. Tec & doc ; Éd. médicales internationales, 2009, oCLC : 947105618.
- [56] K. Khanbabae et T. van Ree, “Tannins : classification and definition.” *Natural product reports*, vol. 18, n°. 6, p. 641–9, dec 2001.
- [57] R. Willstätter, “On plant pigments,” p. 301–310, 1920. [En ligne]. Disponible : https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1915/willstatter-lecture.pdf
- [58] A. Pizzi, “Tannins : Major Sources , Properties and Applications,” dans *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 1^{er} éd., M. N. Belgacem et A. Gandini, édit. Amsterdam : Elsevier, 2008, ch. 8, p. 179–199.
- [59] L. Q. Xu, K.-G. Neoh et E.-T. Kang, “Natural polyphenols as versatile platforms for material engineering and surface functionalization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 87, p. 165–196, dec 2018.
- [60] Z. Zhang, X. Li, Y. Yan, W. Zhu, L.-H. Shao et J. Li, “A Bioinspired Functionalization of Polypropylene Separator for Lithium-Sulfur Battery,” *Polymers*, vol. 11, n°. 4, p. 728, apr 2019.
- [61] Y. Zhang, J.-J. Yuan, Y.-Z. Song, X. Yin, C.-C. Sun, L.-P. Zhu et B.-K. Zhu, “Tannic acid/polyethyleneimine-decorated polypropylene separators for Li-Ion batteries and the role of the interfaces between separator and electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol. 275, p. 25–31, jun 2018.
- [62] L. Pan, H. Wang, C. Wu, C. Liao et L. Li, “Tannic-Acid-Coated Polypropylene Membrane as a Separator for Lithium-Ion Batteries,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, n°. 29, p. 16 003–16 010, jul 2015.
- [63] C. Wu, T. Li, C. Liao, L. Li et J. Yang, “Tea polyphenol-inspired tannic acid-treated polypropylene membrane as a stable separator for lithium–oxygen batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n°. 25, p. 12 782–12 786, 2017.
- [64] Y.-Z. Song, Y. Zhang, J.-J. Yuan, C.-E. Lin, X. Yin, C.-C. Sun, B. Zhu et L.-P. Zhu, “Fast assemble of polyphenol derived coatings on polypropylene separator for high

- performance lithium-ion batteries,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 808, n°. December 2017, p. 252–258, jan 2018.
- [65] G. A. Tiruye, D. Muñoz-Torrero, T. Berthold, J. Palma, M. Antonietti, N. Fechler et R. Marcilla, “Functional porous carbon nanospheres from sustainable precursors for high performance supercapacitors,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n°. 31, p. 16 263–16 272, 2017.
 - [66] F. Braghierioli, V. Fierro, M. Izquierdo, J. Parmentier, A. Pizzi et A. Celzard, “Nitrogen-doped carbon materials produced from hydrothermally treated tannin,” *Carbon*, vol. 50, n°. 15, p. 5411–5420, dec 2012.
 - [67] F. Braghierioli, V. Fierro, A. Szczurek, N. Stein, J. Parmentier et A. Celzard, “Electrochemical performances of hydrothermal tannin-based carbons doped with nitrogen,” *Industrial Crops and Products*, vol. 70, p. 332–340, aug 2015.
 - [68] A. Sanchez-Sanchez, M. T. Izquierdo, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, S. Mathieu, A. Celzard et V. Fierro, “Excellent electrochemical performances of nanocast ordered mesoporous carbons based on tannin-related polyphenols as supercapacitor electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 344, p. 15–24, mar 2017.
 - [69] A. Sanchez-Sanchez, M. T. Izquierdo, G. Medjahdi, J. Ghanbaja, A. Celzard et V. Fierro, “Ordered mesoporous carbons obtained by soft-templating of tannin in mild conditions,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 270, n°. February, p. 127–139, nov 2018.
 - [70] M. Sevilla, N. Diez, G. A. Ferrero et A. B. Fuertes, “Sustainable supercapacitor electrodes produced by the activation of biomass with sodium thiosulfate,” *Energy Storage Materials*, vol. 18, n°. January, p. 356–365, mar 2019.
 - [71] M.-Y. Jia, L.-S. Xu, Y. Li, C.-L. Yao et X.-J. Jin, “Synthesis and characterization of graphene/carbonized paper/tannic acid for flexible composite electrodes,” *New Journal of Chemistry*, vol. 42, n°. 17, p. 14 576–14 585, 2018.
 - [72] S. K. Ramasahayam, U. B. Nasini, A. U. Shaikh et T. Viswanathan, “Novel tannin-based Si, P co-doped carbon for supercapacitor applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 275, p. 835–844, feb 2015.
 - [73] V. G. Bairi, U. B. Nasini, S. Kumar Ramasahayam, S. E. Bourdo et T. Viswanathan, “Electrocatalytic and supercapacitor performance of Phosphorous and Nitrogen co-doped Porous Carbons synthesized from Aminated Tannins,” *Electrochimica Acta*, vol. 182, p. 987–994, nov 2015.

- [74] G. Gunawan, S. Bourdo, V. Saini, A. S. Biris et T. Viswanathan, "Novel Microwave-Assisted Synthesis of Nickel/Carbon (Ni/C) Nanocomposite with Tannin as the Carbon Source," *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 31, n°. 4, p. 345–356, oct 2011.
- [75] U. B. Nasini, V. G. Bairi, S. K. Ramasahayam, S. E. Bourdo, T. Viswanathan et A. U. Shaikh, "Phosphorous and nitrogen dual heteroatom doped mesoporous carbon synthesized via microwave method for supercapacitor application," *Journal of Power Sources*, vol. 250, p. 257–265, mar 2014.
- [76] L. Xu, H. Yu, Y. Li, M. Jia, C. Yao et X. Jin, "Tannic Acid-Decorated Spongy Graphene for Flexible and High Performance Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n°. 9, p. A1706–A1712, 2018.
- [77] C. Xiong, Y. Zou, Z. Peng et W. Zhong, "Synthesis of morphology-tunable electroactive biomass/graphene composites using metal ions for supercapacitors," *Nanoscale*, vol. 11, n°. 15, p. 7304–7316, 2019.
- [78] H.-J. Chu, C.-Y. Lee et N.-H. Tai, "Green preparation using black soybeans extract for graphene-based porous electrodes and their applications in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 322, p. 31–39, aug 2016.
- [79] X. Zhao, M. Gnanaseelan, D. Jehnichen, F. Simon et J. Pionteck, "Green and facile synthesis of polyaniline/tannic acid/rGO composites for supercapacitor purpose," *Journal of Materials Science*, vol. 54, n°. 15, p. 10 809–10 824, aug 2019.
- [80] S. Pei et H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, n°. 9, p. 3210–3228, aug 2012.
- [81] B. Xu, J. Zhang, Y. Gu, Z. Zhang, W. Al Abdulla, N. A. Kumar et X. Zhao, "Lithium-storage Properties of Gallic Acid-Reduced Graphene Oxide and Silicon-Graphene Composites," *Electrochimica Acta*, vol. 212, p. 473–480, sep 2016.
- [82] C. Liao, Q. Xu, C. Wu, D. Fang, S. Chen, S. Chen, J. Luo et L. Li, "Core-shell nanostructured carbon composites based on tannic acid for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n°. 43, p. 17 215–17 224, 2016.
- [83] G. Wang, J. Qin, Y. Zhao et J. Wei, "Nanoporous carbon spheres derived from metal-phenolic coordination polymers for supercapacitor and biosensor," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 544, p. 241–248, may 2019.
- [84] H. Ejima, J. J. Richardson, K. Liang, J. P. Best, M. P. van Koeverden, G. K. Such, J. Cui et F. Caruso, "One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering," *Science*, vol. 341, n°. 6142, p. 154–157, jul 2013.

- [85] M. A. Rahim, H. Ejima, K. L. Cho, K. Kempe, M. Müllner, J. P. Best et F. Caruso, “Coordination-Driven Multistep Assembly of Metal–Polyphenol Films and Capsules,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, n°. 4, p. 1645–1653, feb 2014.
- [86] H. Ejima, J. J. Richardson et F. Caruso, “Metal-phenolic networks as a versatile platform to engineer nanomaterials and biointerfaces,” *Nano Today*, vol. 12, p. 136–148, feb 2017.
- [87] Q. Li, W. Teng, L. Han et R. Liu, “2D Nanoflakes of metal-polyphenolic coordination assembly for high-performance supercapacitor,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 90, p. 51–56, 2018.
- [88] Y. A. Lee, J. Lee, D. W. Kim, C.-Y. Yoo, S. H. Park, J. J. Yoo, S. Kim, B. Kim, W. K. Cho et H. Yoon, “Mussel-inspired surface functionalization of porous carbon nanosheets using polydopamine and Fe 3+ /tannic acid layers for high-performance electrochemical capacitors,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n°. 48, p. 25 368–25 377, 2017.
- [89] J. Y. Oh, Y. Jung, Y. S. Cho, J. Choi, J. H. Youk, N. Fechler, S. J. Yang et C. R. Park, “Metal–Phenolic Carbon Nanocomposites for Robust and Flexible Energy-Storage Devices,” *ChemSusChem*, vol. 10, n°. 8, p. 1644, 2017.
- [90] Z. Xu, H. Ye, H. Li, Y. Xu, C. Wang, J. Yin et H. Zhu, “Enhanced Lithium Ion Storage Performance of Tannic Acid in LiTFSI Electrolyte,” *ACS Omega*, vol. 2, n°. 4, p. 1273–1278, apr 2017.
- [91] S. Goriparti, M. N. K. Harish et S. Sampath, “Ellagic acid – a novel organic electrode material for high capacity lithium ion batteries,” *Chemical Communications*, vol. 49, n°. 65, p. 7234, 2013.
- [92] G. Milczarek et O. Inganás, “Renewable Cathode Materials from Biopolymer/Conjugated Polymer Interpenetrating Networks,” *Science*, vol. 335, n°. 6075, p. 1468–1471, mar 2012.
- [93] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart et J. L. Dempsey, “A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry,” *Journal of Chemical Education*, vol. 95, n°. 2, p. 197–206, feb 2018.
- [94] P. Simon, Y. Gogotsi et B. Dunn, “Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?” *Science*, vol. 343, n°. 6176, p. 1210–1211, mar 2014.
- [95] S. Zhang et N. Pan, “Supercapacitors Performance Evaluation,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n°. 6, p. 1401401, mar 2015.
- [96] P. Sun, Y. Liu, Y. Li, M. A. Shehzad, Y. Liu, P. Zuo, Q. Chen, Z. Yang et T. Xu, “110th Anniversary : Unleashing the Full Potential of Quinones for High Performance

- Aqueous Organic Flow Battery," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, n°. 10, p. 3994–3999, mar 2019.
- [97] A. Burke et M. Miller, "Testing of electrochemical capacitors : Capacitance, resistance, energy density, and power capability," *Electrochimica Acta*, vol. 55, n°. 25, p. 7538–7548, oct 2010.
- [98] B. Evanko, S. W. Boettcher, S. J. Yoo et G. D. Stucky, "Redox-Enhanced Electrochemical Capacitors : Status, Opportunity, and Best Practices for Performance Evaluation," *ACS Energy Letters*, vol. 2, n°. 11, p. 2581–2590, nov 2017.
- [99] R. S. Kelly, D. J. Weiss, S. H. Chong et T. Kuwana, "Charge-Selective Electrochemistry at High-Surface-Area Carbon Fibers," *Analytical Chemistry*, vol. 71, n°. 2, p. 413–418, jan 1999.
- [100] R. S. Kelly, B. D. Coleman, T. Huang, P. Inkaew et T. Kuwana, "Electrochemical Flow Injection Analysis Study of Ion Partitioning at High Surface Area Carbon Fiber Electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 74, n°. 24, p. 6364–6369, dec 2002.
- [101] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya et L.-C. Qin, "Polyaniline-Coated Electro-Etched Carbon Fiber Cloth Electrodes for Supercapacitors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n°. 47, p. 23 584–23 590, dec 2011.
- [102] S. Geißler, A. Barrantes, P. Tengvall, P. B. Messersmith et H. Tiainen, "Deposition Kinetics of Bioinspired Phenolic Coatings on Titanium Surfaces," *Langmuir*, vol. 32, n°. 32, p. 8050–8060, aug 2016.
- [103] D. G. Barrett, T. S. Sileika et P. B. Messersmith, "Molecular diversity in phenolic and polyphenolic precursors of tannin-inspired nanocoatings," *Chem. Commun.*, vol. 50, n°. 55, p. 7265–7268, 2014.
- [104] T. S. Sileika, D. G. Barrett, R. Zhang, K. H. A. Lau et P. B. Messersmith, "Colorless Multifunctional Coatings Inspired by Polyphenols Found in Tea, Chocolate, and Wine," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n°. 41, p. 10 766–10 770, oct 2013.
- [105] P. B. Messersmith, T. S. Sileika, R. Zhang et D. G. Barrett, "PHENOLIC COATINGS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME," US Patent 1 017 914 B2, 01 15 2019.
- [106] V. Ball et F. Meyer, "Deposition kinetics and electrochemical properties of tannic acid on gold and silica," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 491, p. 12–17, feb 2016.
- [107] C. Arbizzani, S. Righi, F. Soavi et M. Mastragostino, "Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction

- reaction in proton-exchange-membrane fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n°. 8, p. 5038–5046, apr 2011.
- [108] S. Schindler et T. Bechtold, “Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic voltammetry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 836, n°. January, p. 94–101, mar 2019.
- [109] C. Cougnon, E. Lebègue et G. Pognon, “Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor,” *Journal of Power Sources*, vol. 274, p. 551–559, jan 2015.
- [110] R. Kötz et M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, n°. 15-16, p. 2483–2498, may 2000.
- [111] J. Izquierdo et C. Kranz, “Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules,” *European Polymer Journal*, vol. 83, p. 428–449, oct 2016.
- [112] Y. Aceta, Y. R. Leroux et P. Hapiot, “Evaluation of Alkyl-Ferrocene Monolayers on Carbons for Charge Storage Applications, a Voltammetry and Impedance Spectroscopy Investigation,” *ChemElectroChem*, vol. 6, n°. 6, p. 1704–1710, mar 2019.
- [113] P. L. Taberna, P. Simon et J. F. Fauvarque, “Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n°. 3, p. A292, 2003.

ANNEXE A MESURES XPS

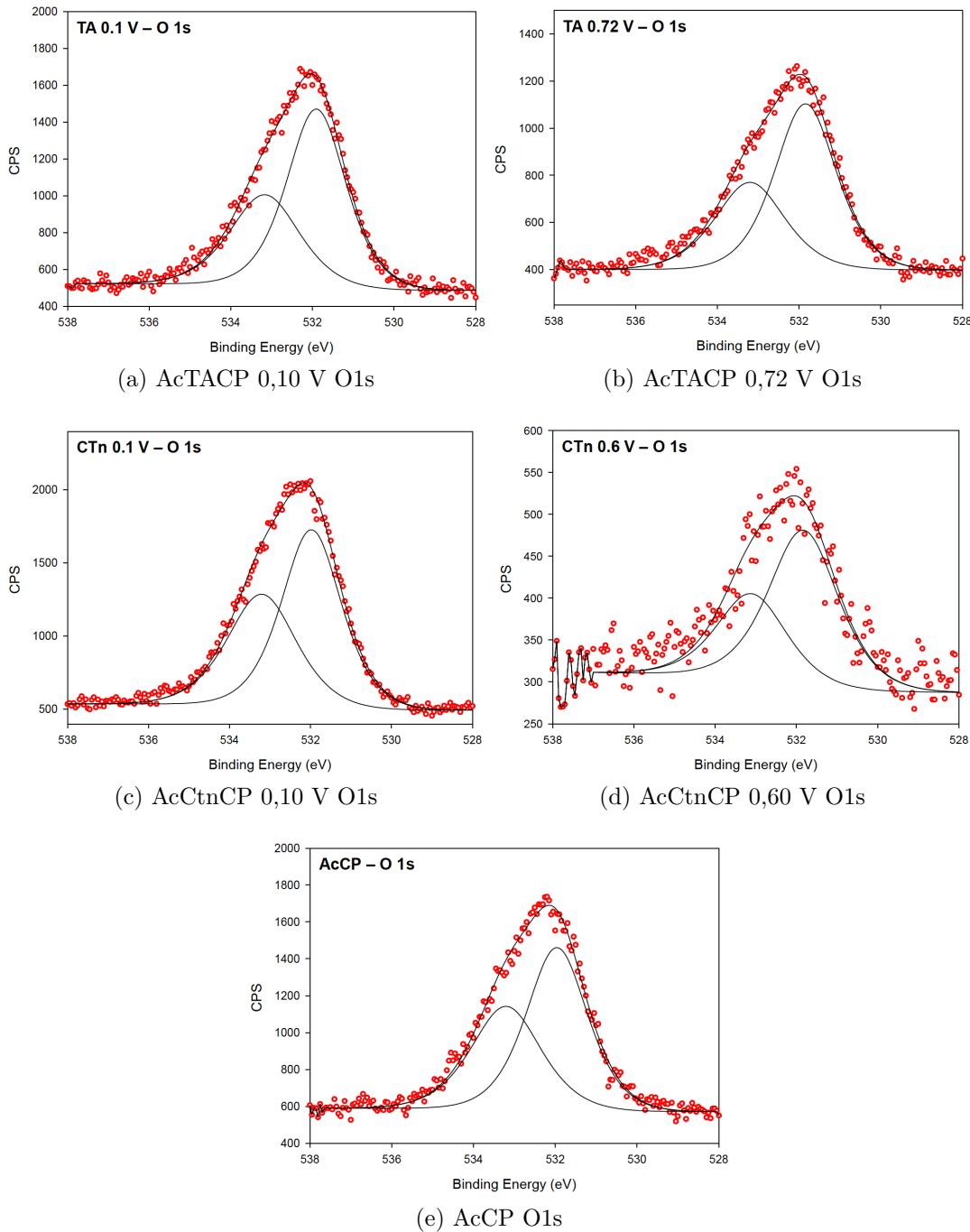


Figure A.1 Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V O1s, (b) AcTACP 0,72 V O1s, (c) AcCtnCP 0,10 V O1s, (d) AcCtnCP 0,60 V O1s et (e) AcCP O1s.

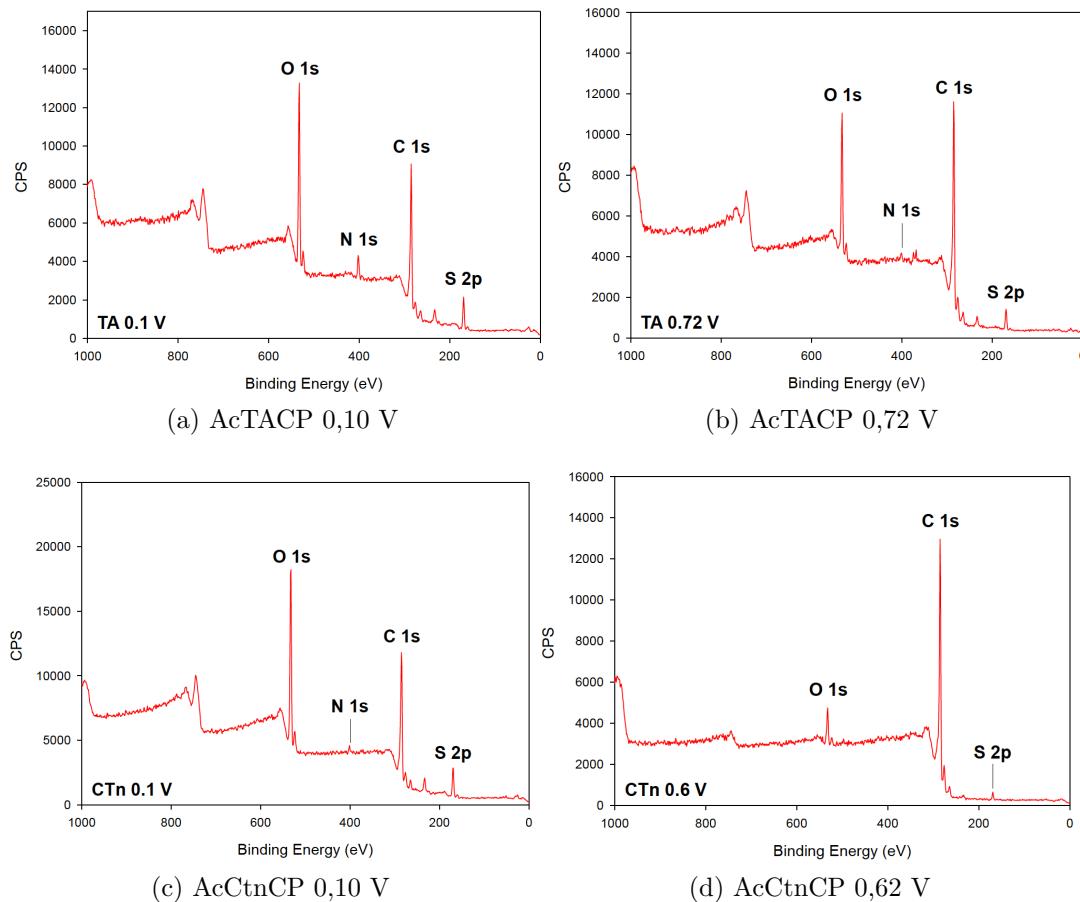


Figure A.2 Mesure XPS. (a) AcTACP 0,10 V, (b) AcTACP 0,72 V, (c) AcCtnCP 0,10 V et (d) AcCtnCP 0,60 V.

ANNEXE B MESURES EIS

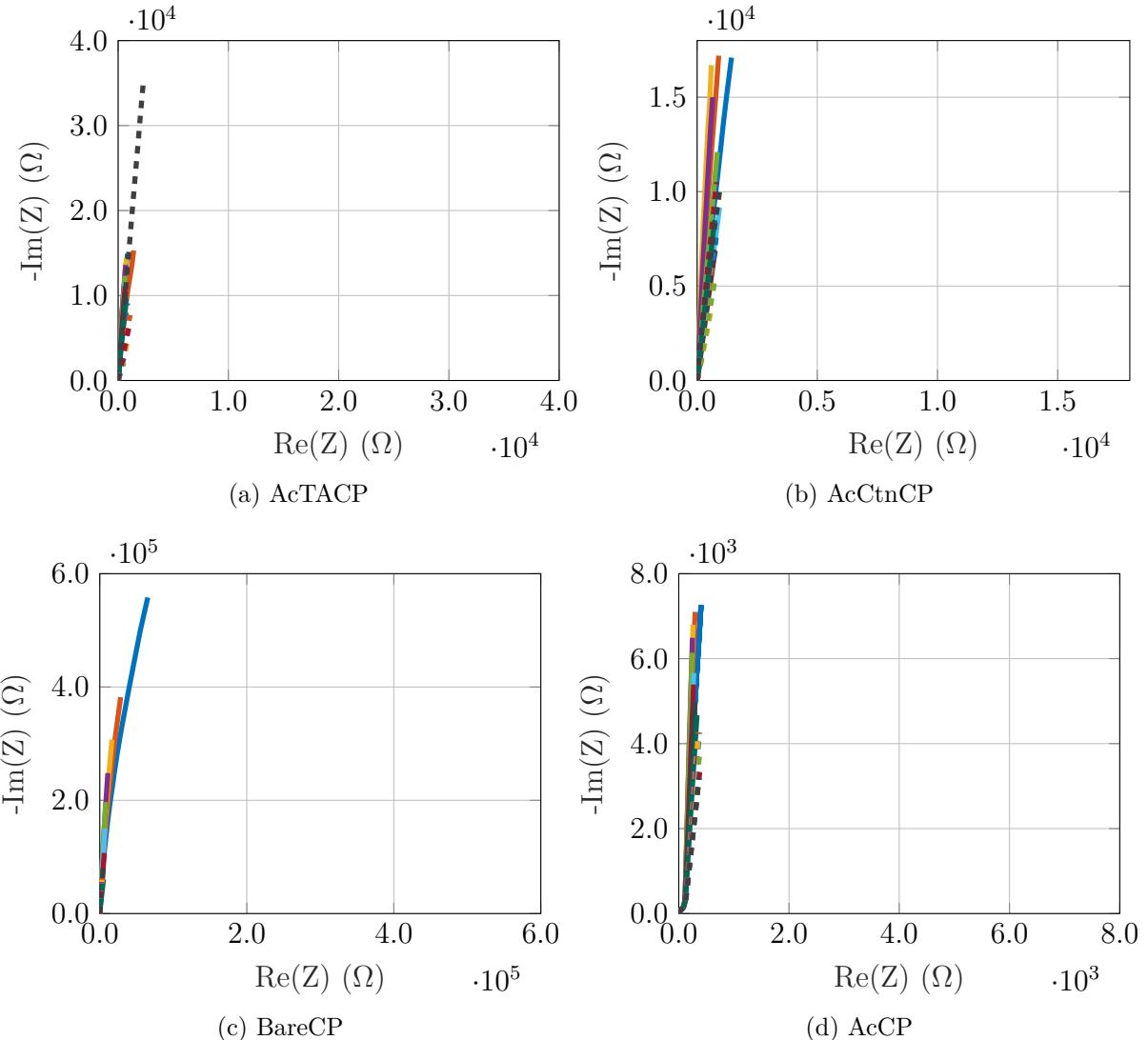


Figure B.1 Diagrammes de Nyquist pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP et (d) AcCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (....) 0,45 V, (....) 0,50 V, (....) 0,55 V, (....) 0,60 V, (....) 0,65 V, (....) 0,70 V, (....) 0,75 V et (....) 0,80 V.

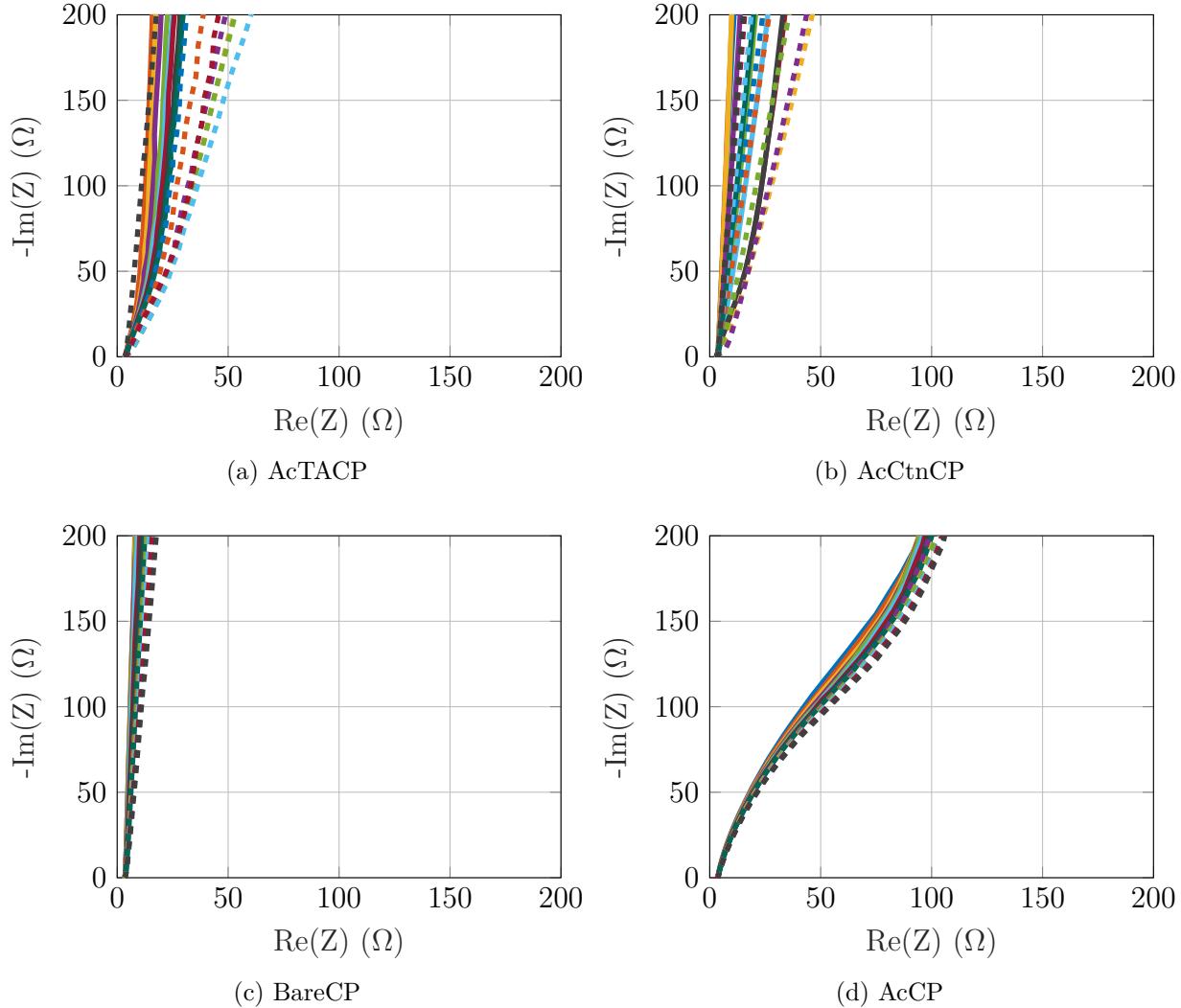


Figure B.2 Diagrammes de Nyquist pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP et (d) AcCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (....) 0,45 V, (....) 0,50 V, (....) 0,55 V, (....) 0,60 V, (....) 0,65 V, (....) 0,70 V, (....) 0,75 V et (....) 0,80 V.

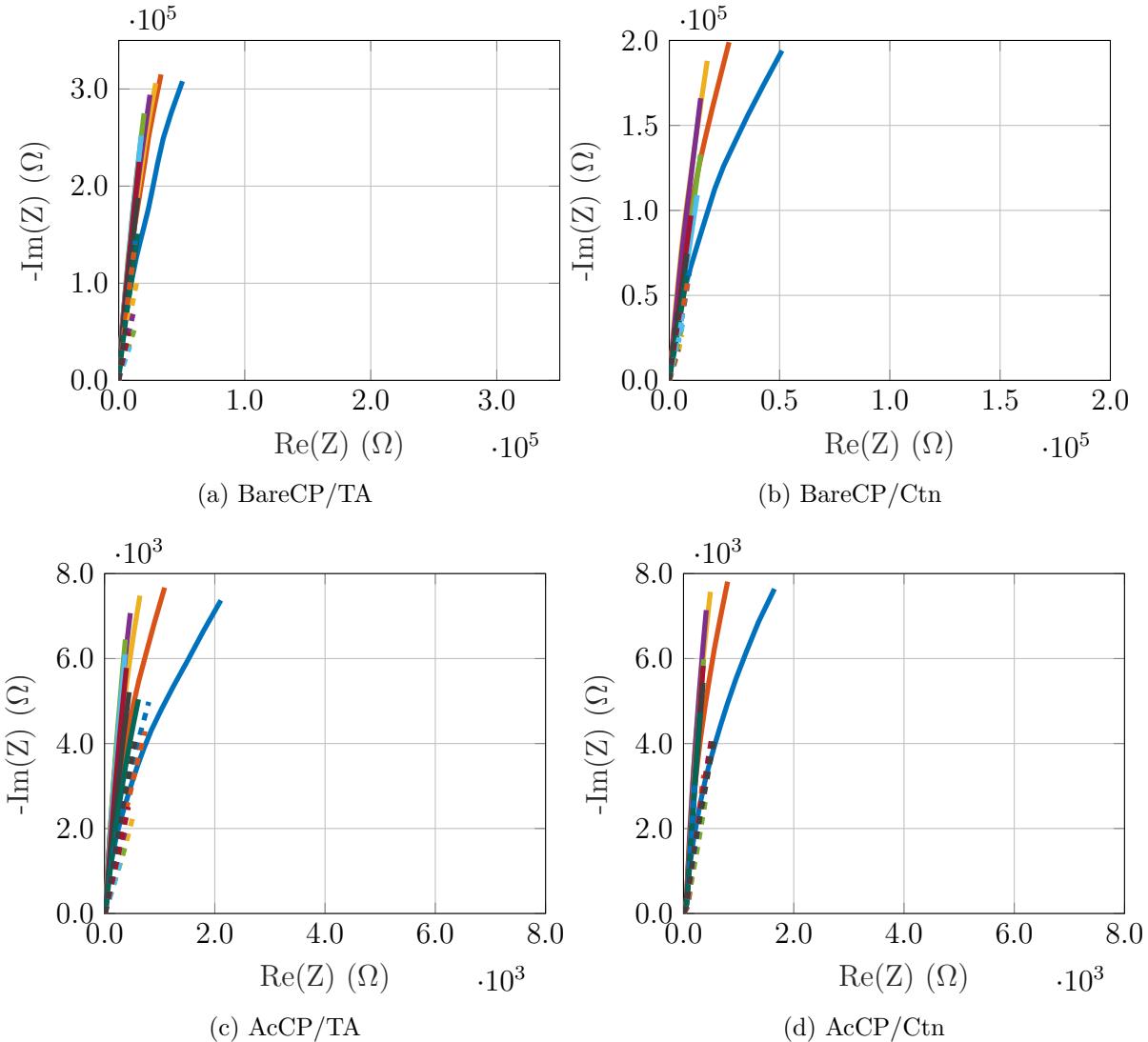


Figure B.3 Diagrammes de Nyquist pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

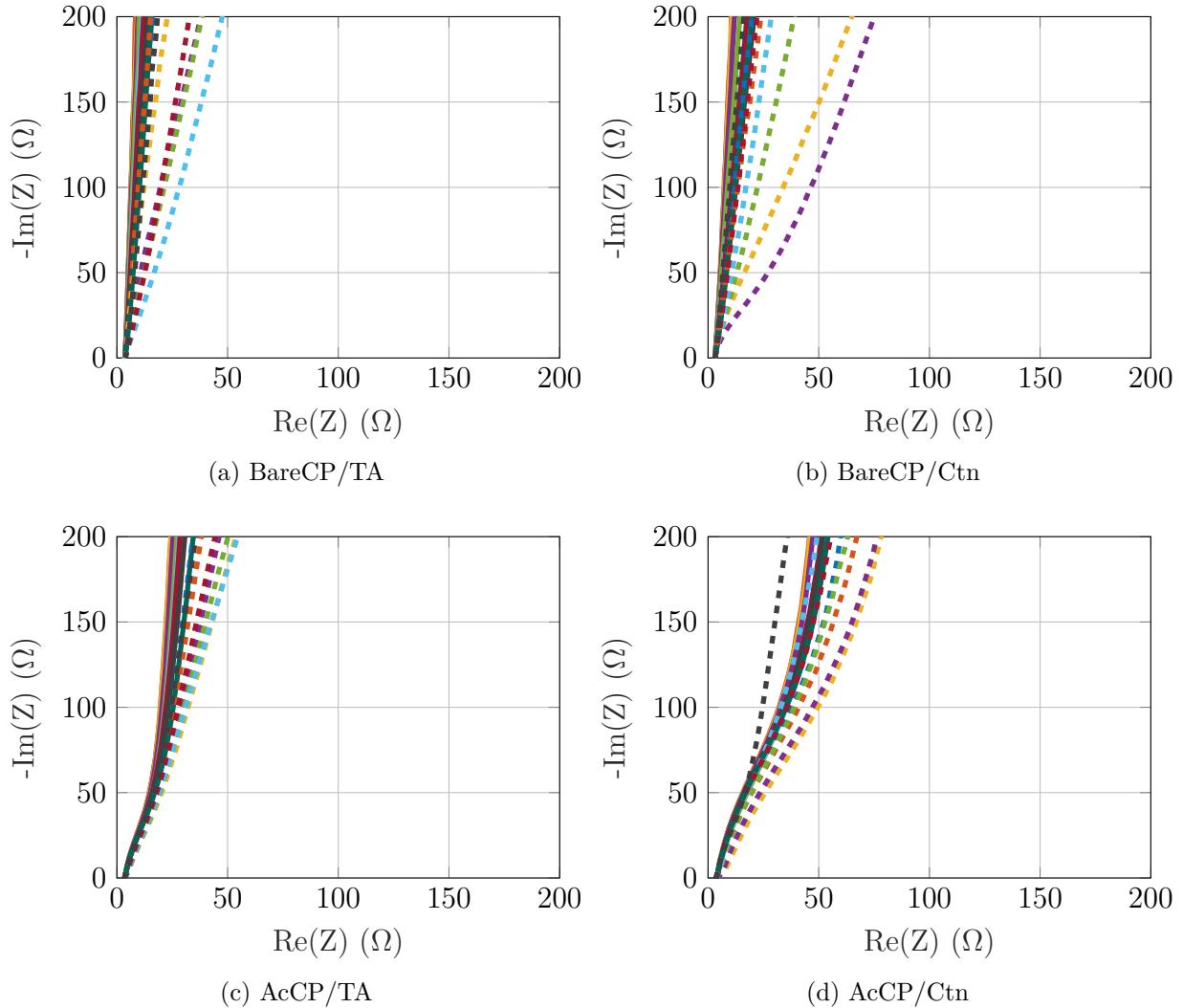


Figure B.4 Diagrammes de Nyquist pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (....) 0,45 V, (....) 0,50 V, (....) 0,55 V, (....) 0,60 V, (....) 0,65 V, (....) 0,70 V, (....) 0,75 V et (....) 0,80 V.

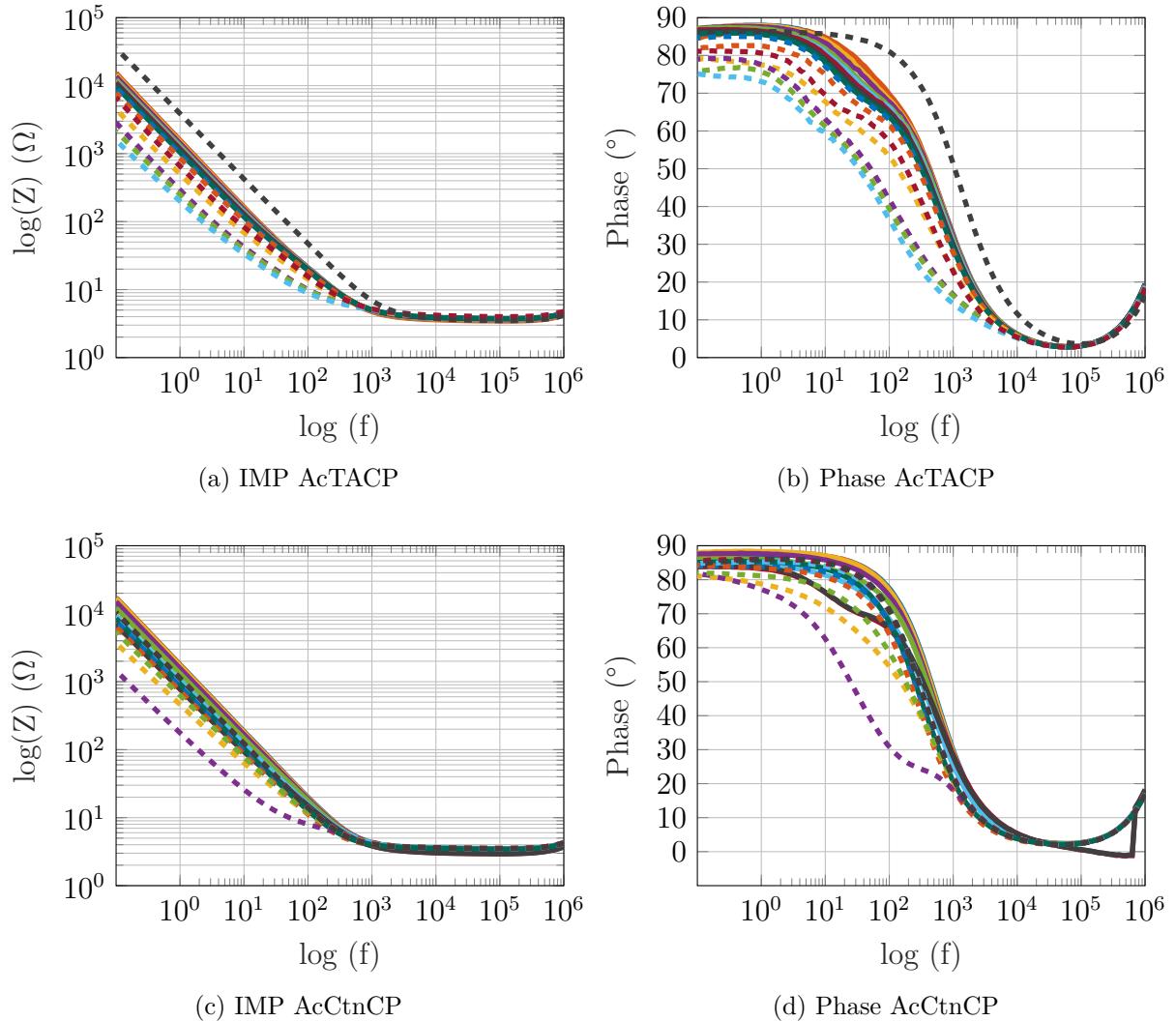


Figure B.5 Diagrammes de Bode pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Impédance AcTACP, (b) Phase AcTACP, (c) Impédance AcCtnCP et (d) Phase AcCtnCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (----) 0,50 V, (---) 0,55 V, (----) 0,60 V, (----) 0,65 V, (----) 0,70 V, (----) 0,75 V et (----) 0,80 V.

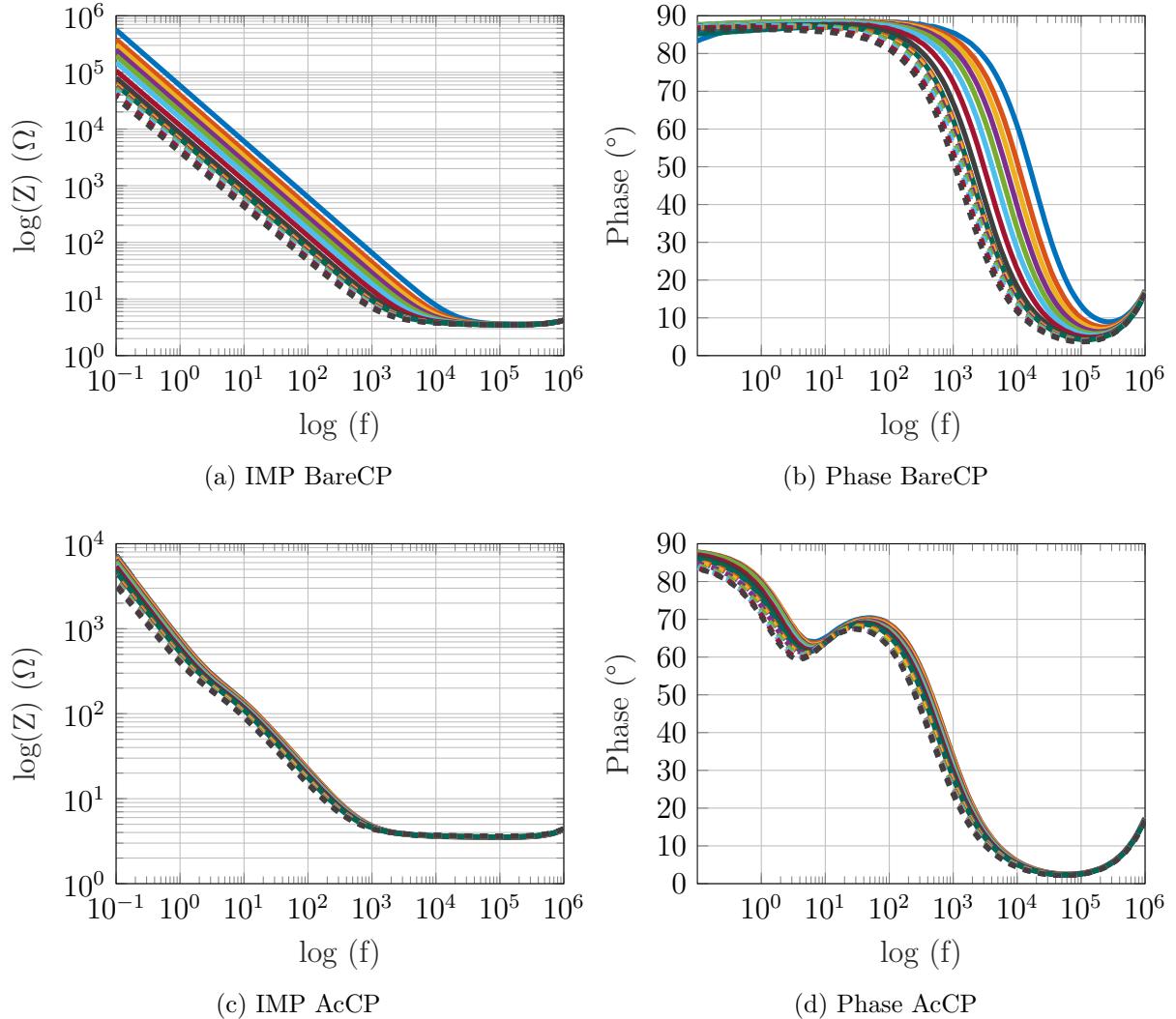


Figure B.6 Diagrammes de Bode pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Impédance BareCP, (b) Phase BareCP, (c) Impédance AcCP et (d) Phase AcCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (-·-) 0,50 V, (···) 0,55 V, (···) 0,60 V, (···) 0,65 V, (···) 0,70 V, (···) 0,75 V et (···) 0,80 V.

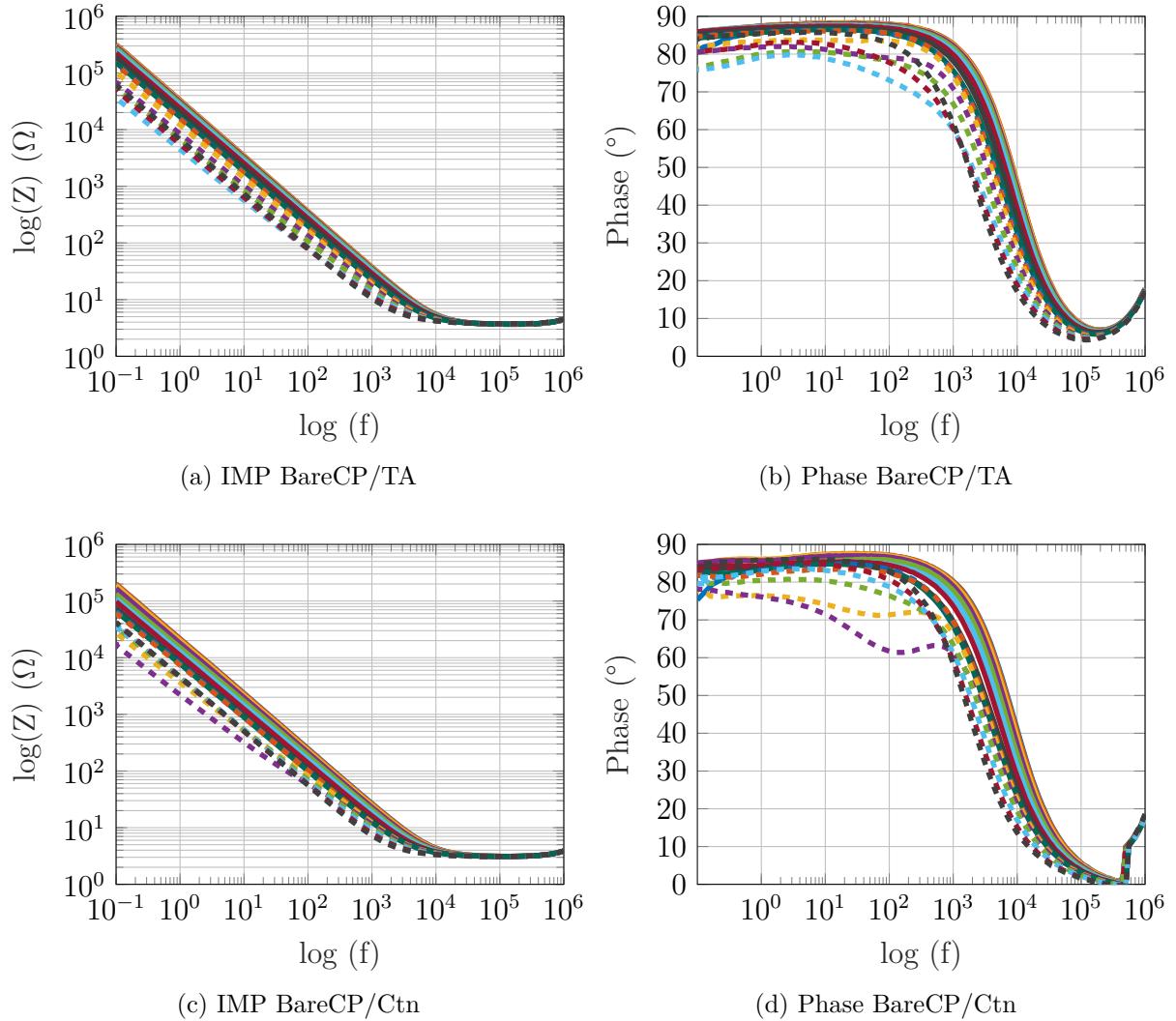


Figure B.7 Diagrammes de Bode pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Impédance BareCP/TA, (b) Phase BareCP/TA (c) Impédance BareCP/Ctn et (d) Phase BareCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (....) 0,45 V, (....) 0,50 V, (....) 0,55 V, (....) 0,60 V, (....) 0,65 V, (....) 0,70 V, (....) 0,75 V et (....) 0,80 V.

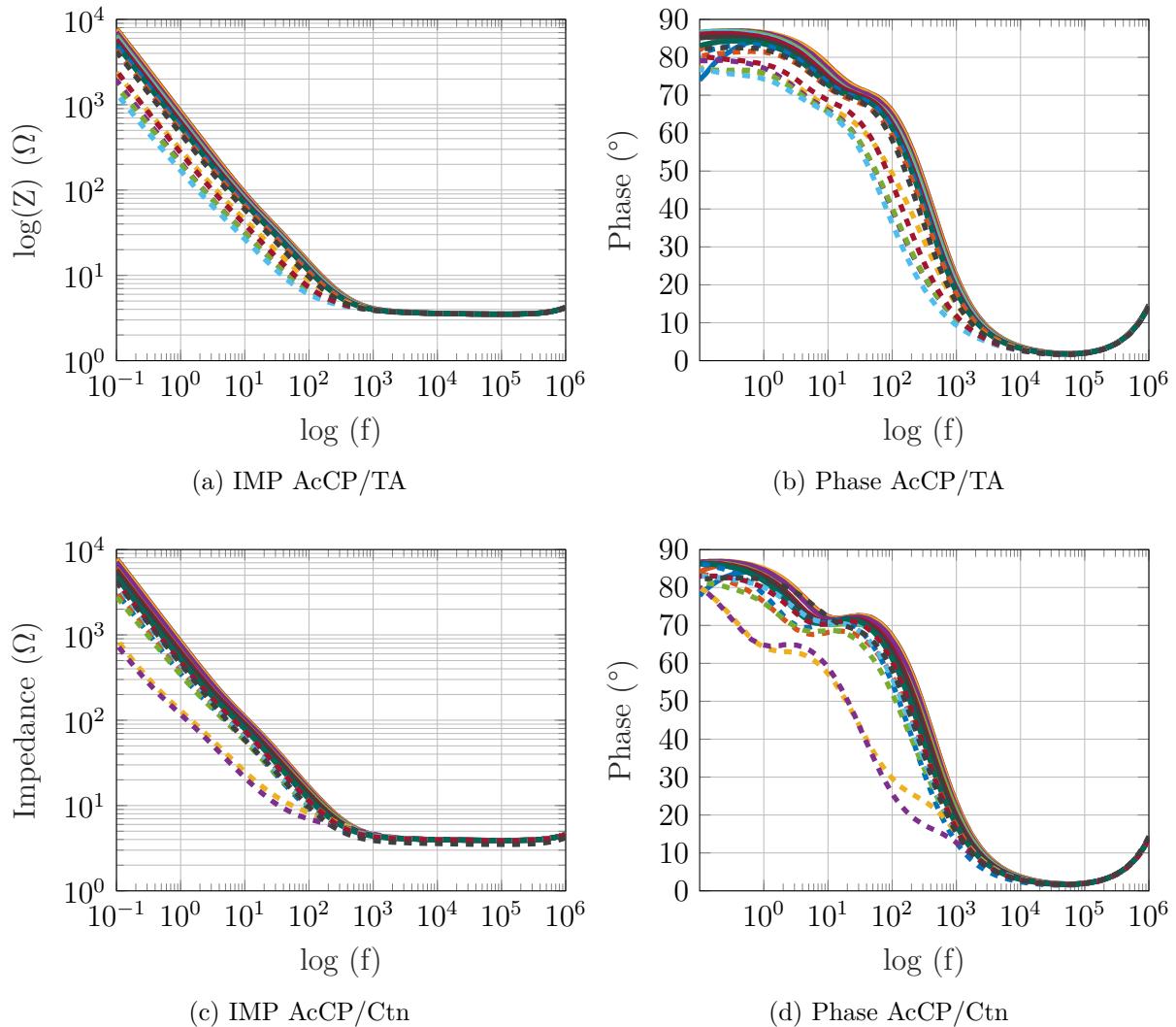


Figure B.8 Diagrammes de Bode pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Impédance AcCP/TA, (b) Phase AcCP/TA, (c) Impédance AcCP/Ctn et (d) Phase AcCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

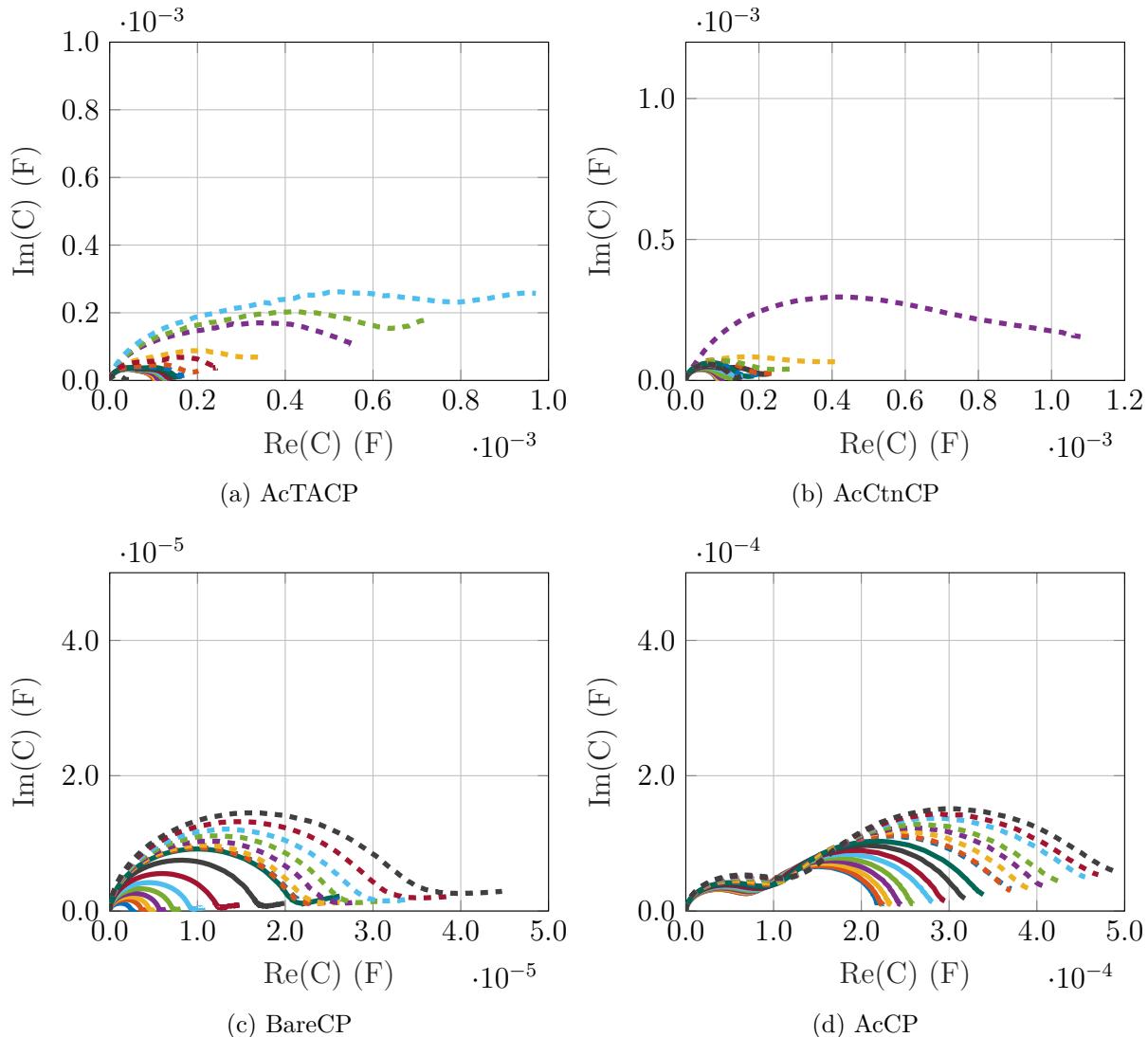


Figure B.9 Diagramme de capacitance complexe pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcTACP, (b) AcCtnCP, (c) BareCP, (d) AcCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

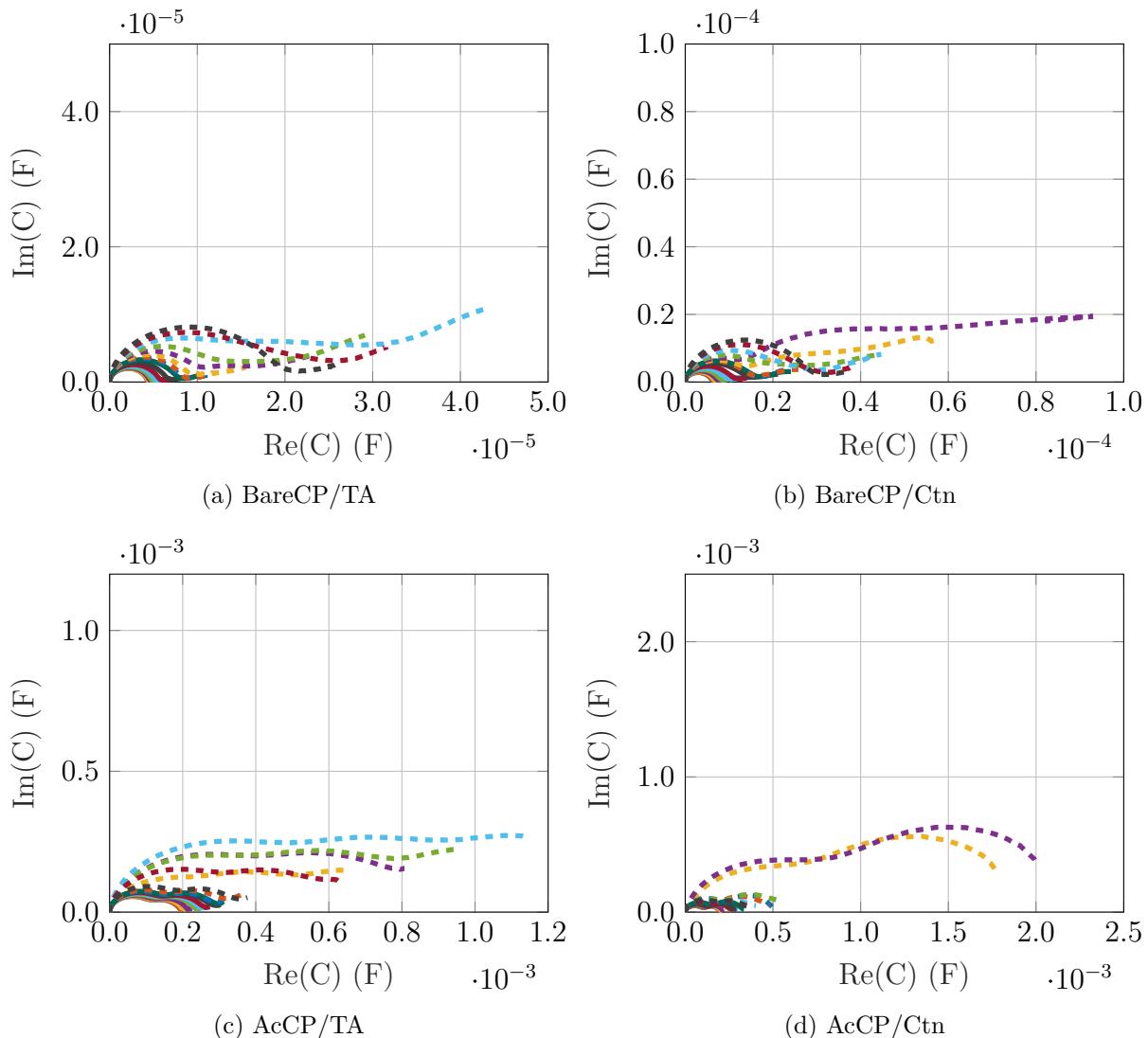


Figure B.10 Diagramme de capacitance complexe pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP/TA, (b) BareCP/Ctn, (c) AcCP/TA et (d) AcCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (----) 0,60 V, (----) 0,65 V, (....) 0,70 V, (....) 0,75 V et (....) 0,80 V.

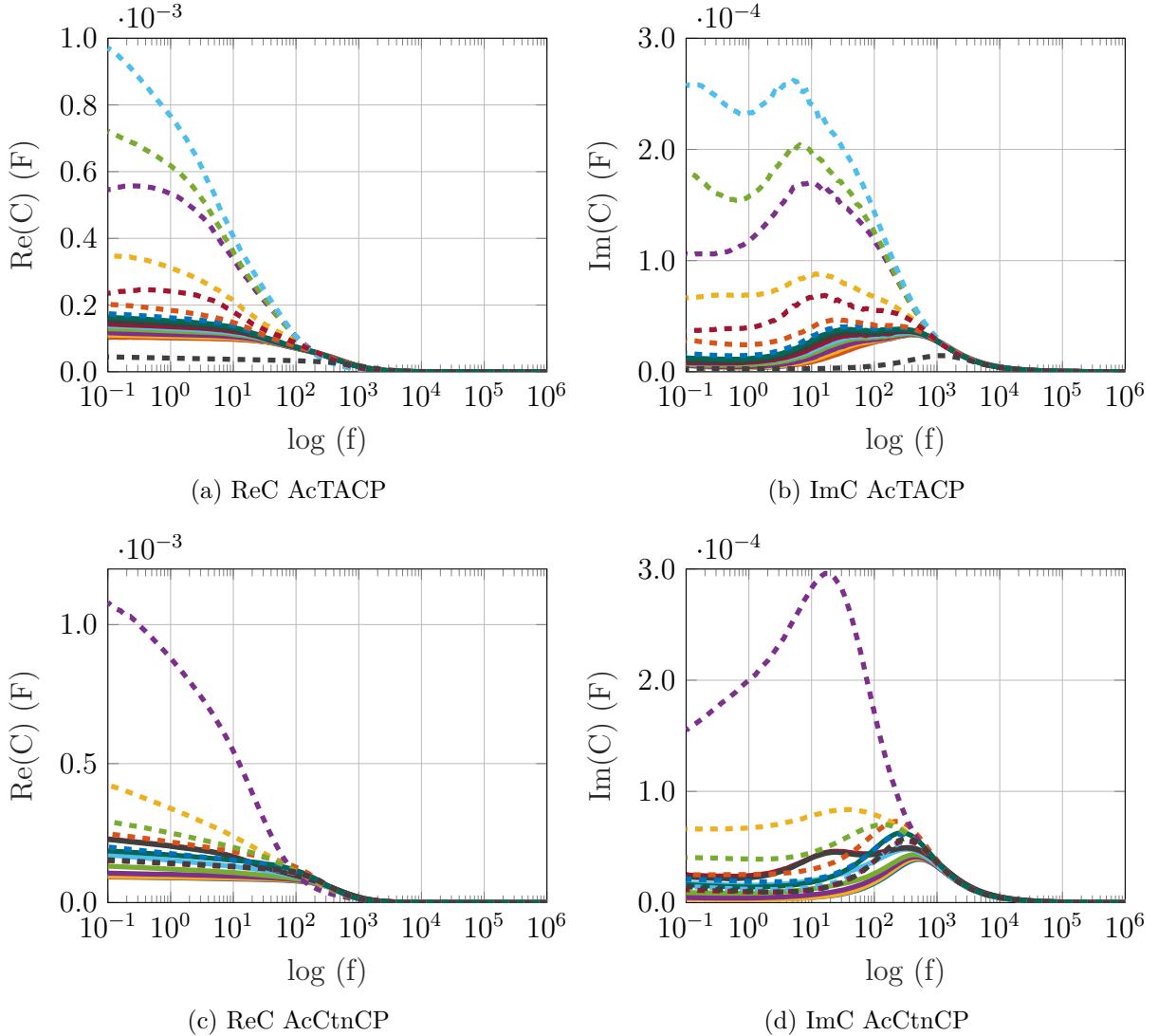


Figure B.11 Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) $\text{Re}(C)$ AcTACP, (b) $\text{Im}(C)$ AcTACP, (c) $\text{Re}(C)$ AcCtnCP et (d) $\text{Im}(C)$ AcCtnCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

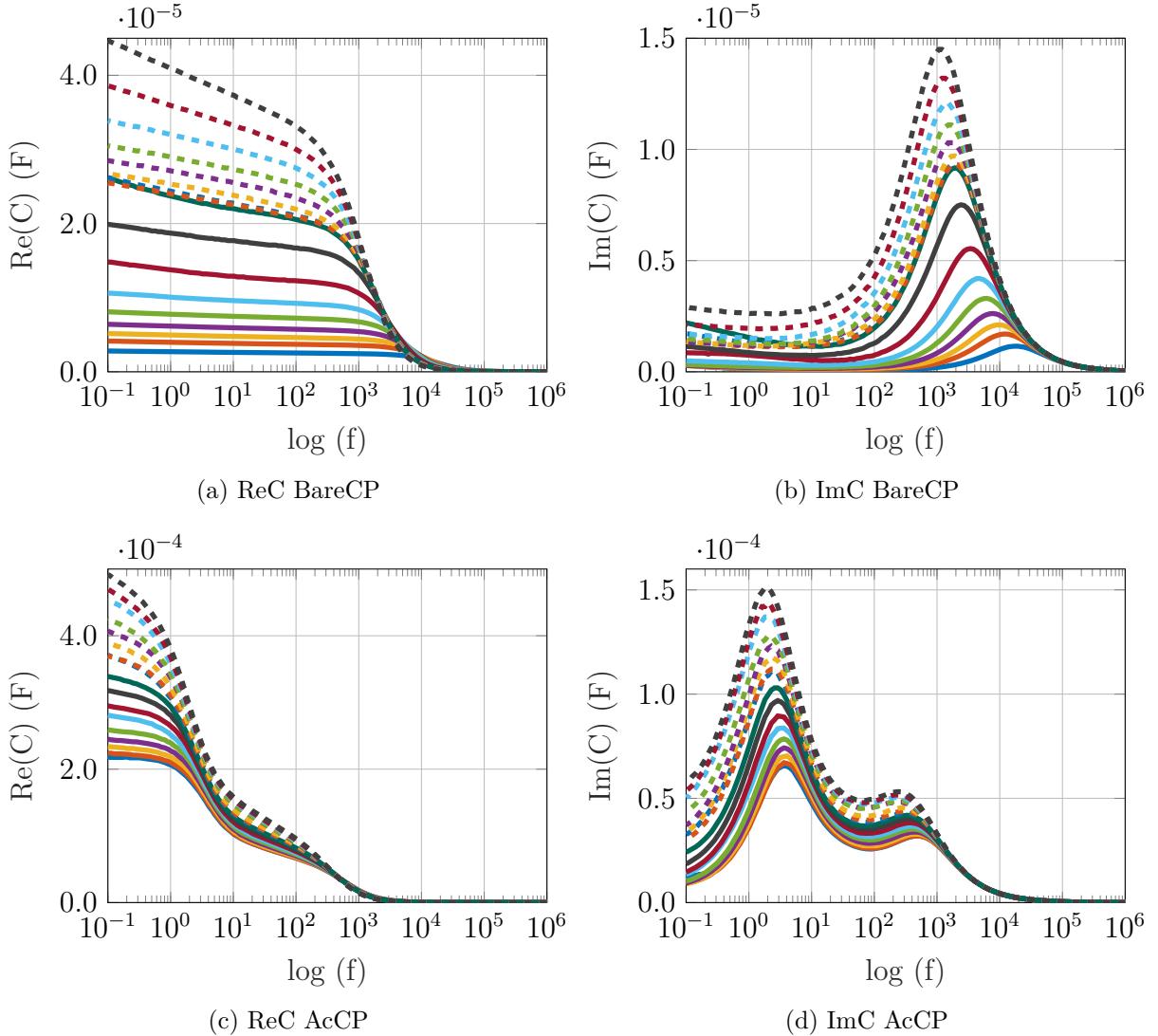


Figure B.12 Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) $\text{Re}(C)$ BareCP, (b) $\text{Im}(C)$ BareCP, (c) $\text{Re}(C)$ AcCP et (d) $\text{Im}(C)$ AcCP. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

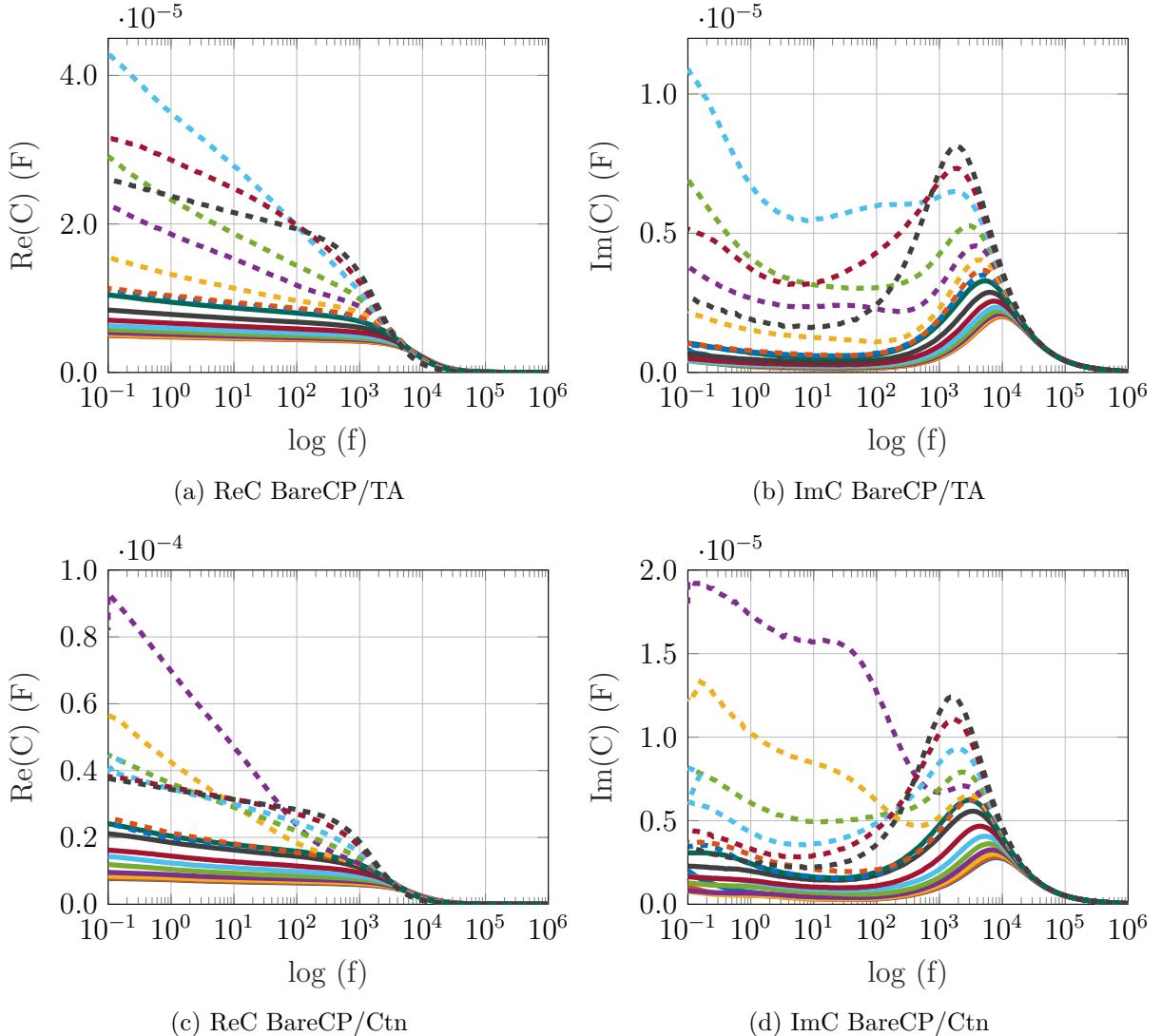


Figure B.13 Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H_2SO_4 de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) $\text{Re}(C)$ BareCP/TA, (b) $\text{Im}(C)$ BareCP/TA, (c) $\text{Re}(C)$ BareCP/Ctn et (d) $\text{Im}(C)$ BareCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

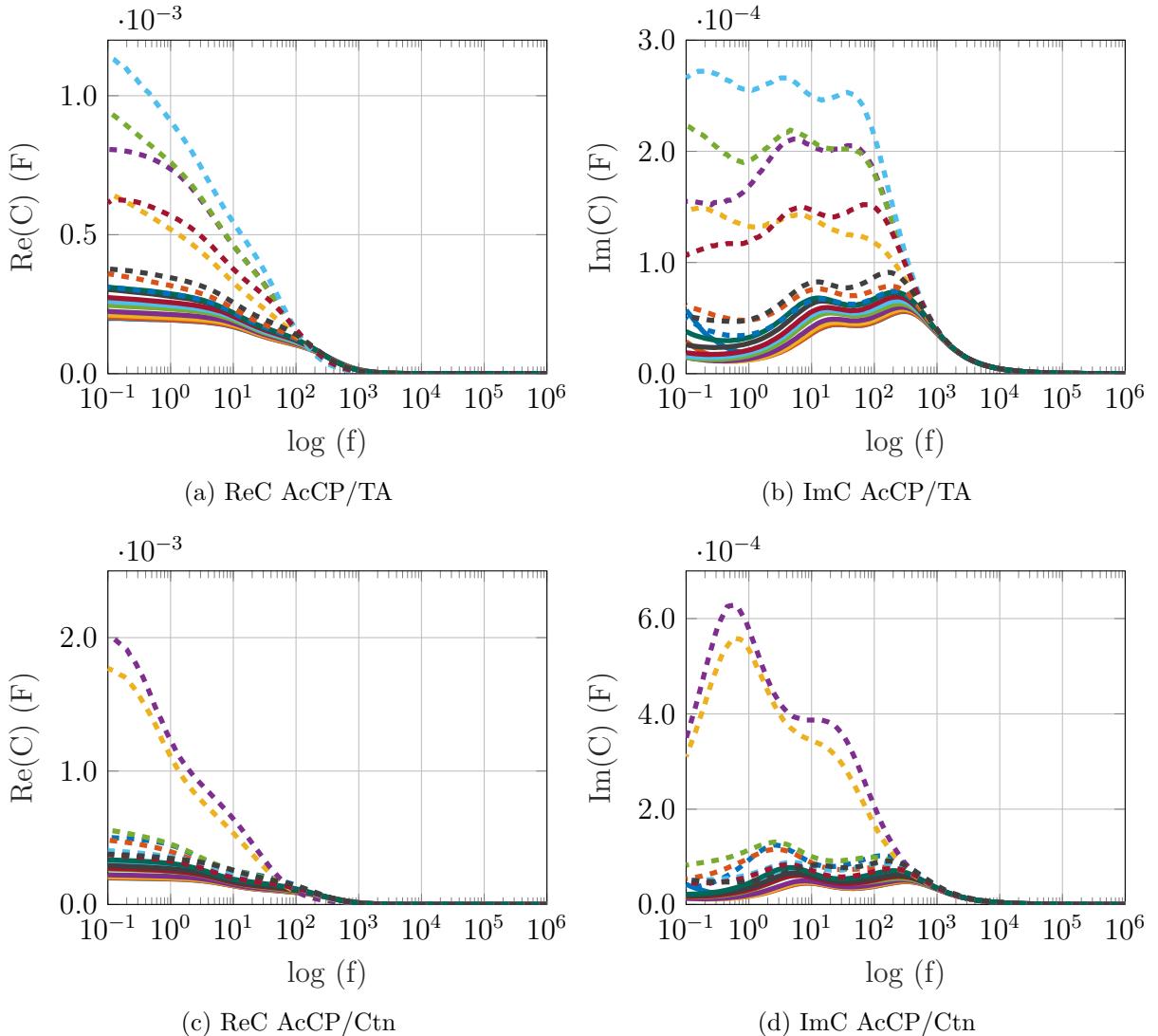


Figure B.14 Capacitance réelle et imaginaire en fonction du log de la fréquence pour des potentiels allant de 0,00 V à 0,80 V par incrément de 0,05 V dans 0,5 M H₂SO₄ de 1 MHz à 100 mHz avec une sinus d'amplitude de 10 mV avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) Re(C) AcCP/TA, (b) Im(C) AcCP/TA, (c) Re(C) AcCP/Ctn et (d) Im(C) AcCP/Ctn. Potentiel appliqué : (—) 0,00 V, (—) 0,05 V, (—) 0,10 V, (—) 0,15 V, (—) 0,20 V, (—) 0,25 V, (—) 0,30 V, (—) 0,35 V, (—) 0,40 V, (---) 0,45 V, (---) 0,50 V, (---) 0,55 V, (---) 0,60 V, (---) 0,65 V, (---) 0,70 V, (---) 0,75 V et (---) 0,80 V.

ANNEXE C MESURES CCCD

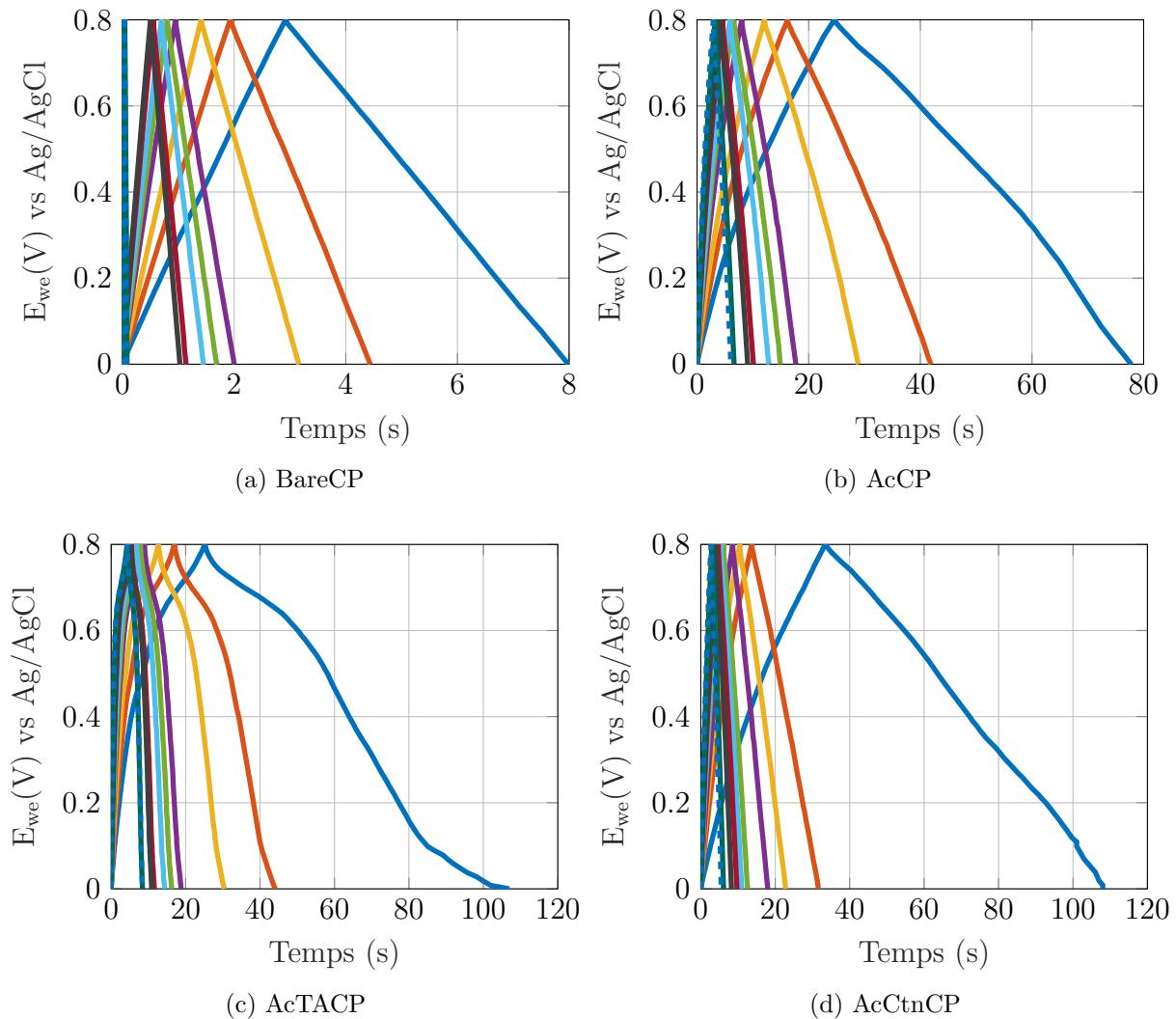


Figure C.1 CCCD à différente densité de courant dans 0,5 M H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP, (b) AcCP, (c) AcTACP et (d) AcCtnCP. Densité de courant : (—) 20 µA/cm², (—) 40 µA/cm², (—) 60 µA/cm², (—) 80 µA/cm², (—) 100 µA/cm², (—) 120 µA/cm², (—) 140 µA/cm², (—) 160 µA/cm², (—) 180 µA/cm² et (---) 200 µA/cm²

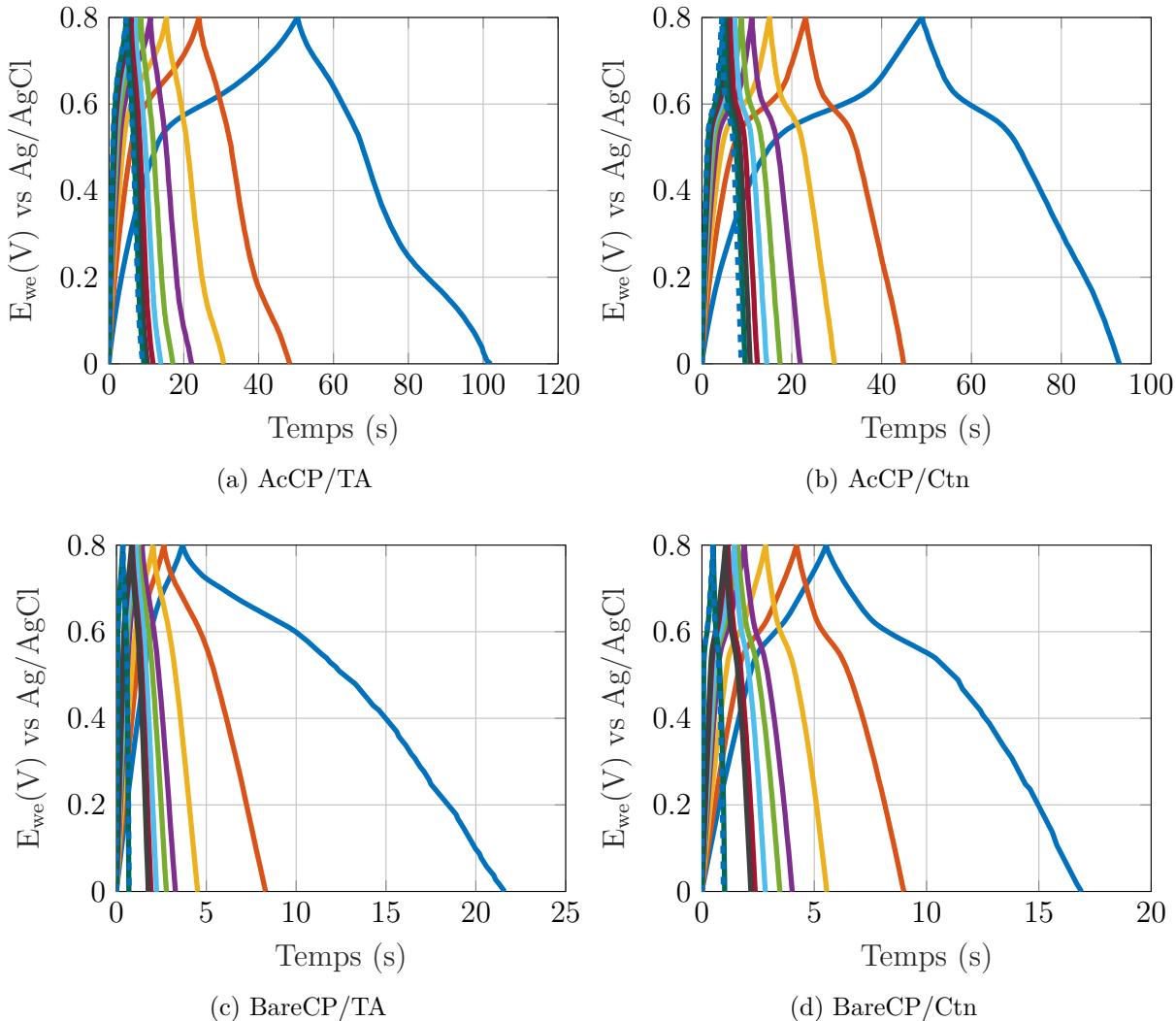


Figure C.2 CCCD à différente densité de courant dans 0,5 M H₂SO₄ avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcCP/TA, (b) AcCP/Ctn, (c) BareCP/TA et (d) BareCP/Ctn. Densité de courant : (—) 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 180 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (----) 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

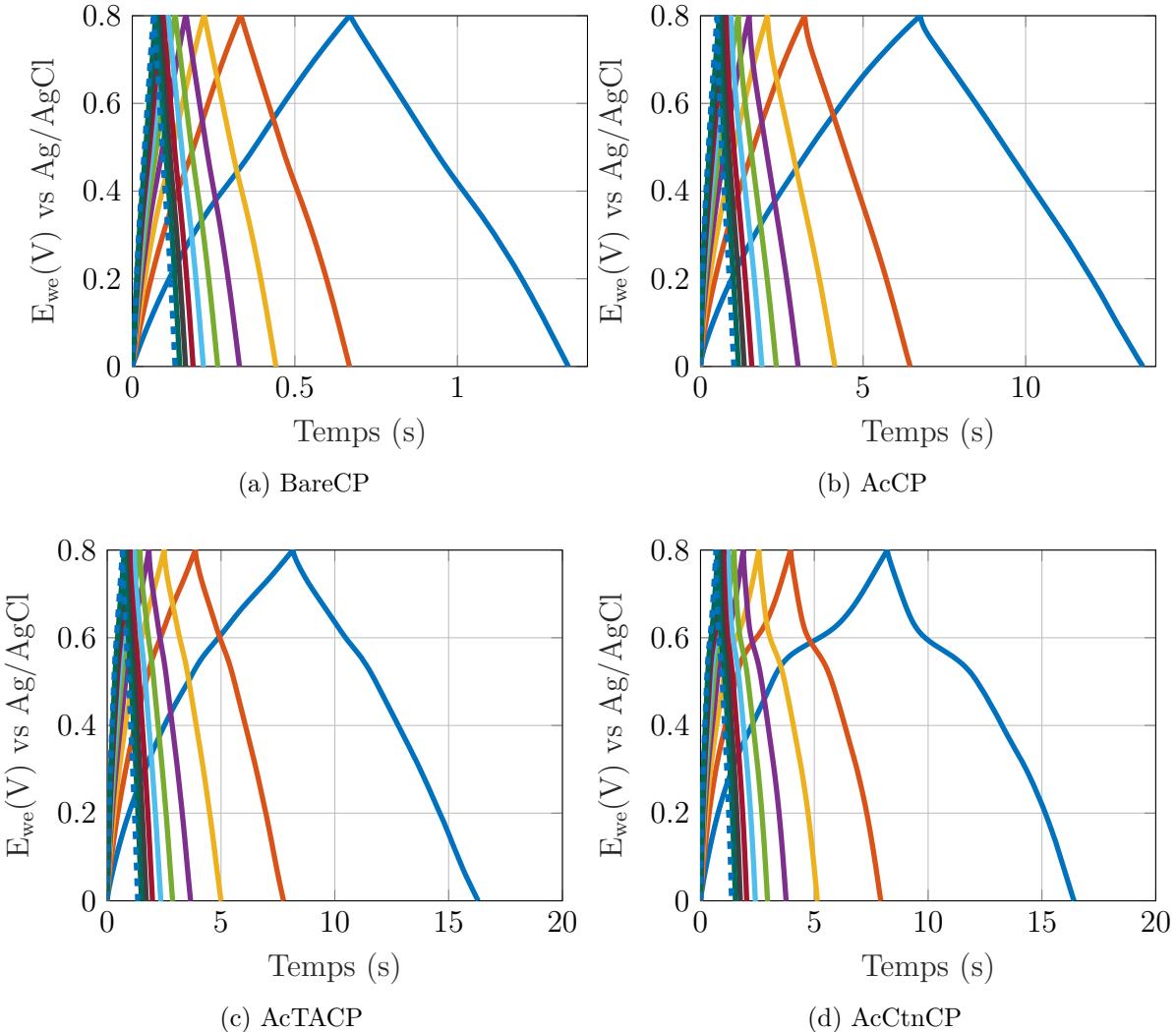


Figure C.3 CCCD à différente densité de courant dans 0,5 M H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) BareCP, (b) AcCP, (c) AcTACP et (d) AcCtnCP. Densité de courant : (—) 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (----) 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

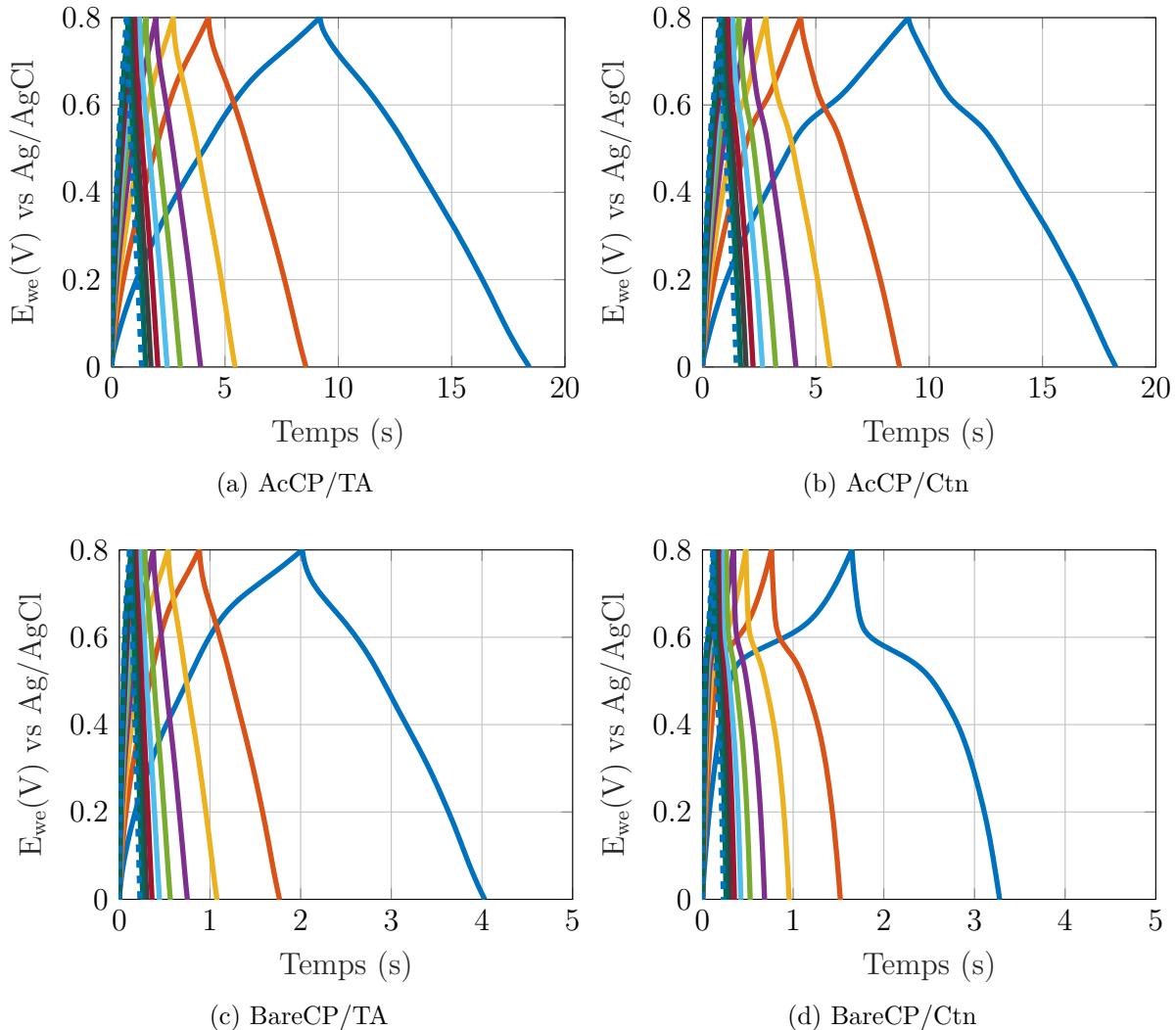


Figure C.4 CCCD à différente densité de courant dans 0,5 M H_2SO_4 avec une électrode de référence en Ag/AgCl (3M NaCl) et une contre électrode en grillage de platine. (a) AcCP/TA, (b) AcCP/Ctn, (c) BareCP/TA et (d) BareCP/Ctn. Densité de courant : (—) 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 700 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (—) 900 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (----) 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.