

### **Sujet : Greffage contrôlé de matériaux capacitifs.**

À l'heure actuelle, les dispositifs de stockage d'énergie électrique vont des condensateurs électrochimiques (ou super-condensateurs), qui peuvent fournir une puissance élevée, aux batteries, qui souffrent d'une puissance modérée mais peuvent fournir une densité d'énergie élevée. Depuis maintenant de nombreuses années, les chercheurs se sont confrontés à la difficulté d'obtenir des dispositifs de stockage d'énergie électriques combinant à la fois forte puissance et forte densité d'énergie. De nouveaux systèmes de stockage, combinant matériaux carbonés (capacitifs) et molécules redox (faradiques), sont apparus et où des charges supplémentaires peuvent être stockées au niveau des molécules redox. Malheureusement, lorsque des molécules redox sont immobilisées sur les matériaux capacitifs, leur activité faradique apporte une contribution fragile au stockage de charge, c'est-à-dire qu'elle disparaît dans les premiers milliers de cycles. Cette fragile contribution est probablement due à un phénomène de désorption et/ou à une (électro) réactivité des molécules greffées qui deviennent inactives. Ainsi, afin de satisfaire nos futurs besoins énergétiques, de nouvelles stratégies d'intégration de molécules électro-actives au sein des matériaux d'électrodes doivent être étudiées de manière à ce que les molécules greffées ne soient plus un obstacle à la stabilité de ces nouveaux dispositifs de stockage d'énergie.

L'objectif de ce projet de recherche est la fonctionnalisation covalente de matériaux carbonés poreux par des monocouches de molécules électro-actives. La fonctionnalisation en monocouche est ici requise pour préserver l'intégrité de la structure poreuse du matériau à fonctionnaliser et maximiser d'une part la quantité de molécules électro-actives liées de façon covalente au matériau carboné et d'autre part leur stabilité pendant le cyclage. Le greffage de molécules électro-actives sur matériaux carbonés est une des expertises de l'équipe d'accueil. Deux méthodes de fonctionnalisation de surface développées au laboratoire seront étudiées pour la fonctionnalisation des matériaux carbonés poreux : la méthode dite de protection-déprotection [1] et une nouvelle technique basée sur une réaction catalysée de Diels-Alder sur surface. [2]

Le (la) candidat·e recruté·e effectuera son doctorat dans les locaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) principalement. Le (la) candidat·e aura accès à un laboratoire de synthèse organique afin de synthétiser les molécules nécessaires au greffage (sels d'aryles diazonium, molécules électro-actives portant des groupements azido ou des alcynes), mais aussi accès à un laboratoire d'électrochimie avec des potentiostats dédiés à la fonctionnalisation de surfaces ainsi qu'à la caractérisation des matériaux de super-condensateurs obtenus. Des équipements de caractérisation complémentaires nécessaires au projet sont disponibles sur le site du campus de Beaulieu (RMN, XPS, mesure BET, Raman, etc...) et seront utilisés par le (la) candidat.e. Il (elle) effectuera aussi des analyses électrochimiques de cyclage et de stabilité des matériaux de super-condensateurs synthétisés en format piles boutons et piles en poches (pouch cell) en partenariat avec le laboratoire IMN de Nantes, et devra donc effectuer une partie de son contrat sur place.

**Compétences** : Le (La) candidat·e doit posséder de bonnes connaissances dans au moins l'une des disciplines suivantes : électrochimie, physico-chimie, chimie organique et être titulaire d'un Master 2 ou équivalent. Le niveau d'anglais B2 est fortement recommandé.

Les candidat·e·s intéressé·e·s peuvent envoyer un CV + lettre de motivation à :

**Contact** : Yann Leroux [yann.leroux@univ-rennes1.fr](mailto:yann.leroux@univ-rennes1.fr), 02 23 23 56 66

Corinne Lagrost [corinne.lagrost@univ-rennes1.fr](mailto:corinne.lagrost@univ-rennes1.fr), 02 23 23 59 40

Références :

[1] Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. J. Am. Chem. Soc. (2010) 132(40), 14039-14041.

[2] Functionalization of carbon surfaces using copper-catalyzed Diels-Alder Reaction. Submitted.