



HAL
open science

Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles

Laura Coustan

► **To cite this version:**

Laura Coustan. Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles. Autre. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS169 . tel-02008132

HAL Id: tel-02008132

<https://theses.hal.science/tel-02008132>

Submitted on 5 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche
Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie
(ICGM)

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Laura COUSTAN**

**Matériaux pseudo-capacitifs pour
supercondensateurs flexibles**

Soutenue le 30 Novembre 2015 devant le jury composé de

M. Andrea BALDUCCI, Helmholtz Institut Ulm	Rapporteur
M. Thierry BROUSSE, Université de Nantes	Rapporteur
Mme Encarnacion RAYMUNDO, Université d'Orléans	Examinatrice
M. Pierre-Louis TABERNA, Université Paul Sabatier	Examinateur
M. Jerzy ZAJAC, Université de Montpellier	Examinateur
M. Olivier FONTAINE, Université de Montpellier	Invité
M. Frédéric FAVIER, Université de Montpellier	Directeur de Thèse

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
Chapitre 1 : Les supercondensateurs, dispositifs de stockage de l'énergie.....	13
1. Les premiers supercondensateurs	15
2. Domaines d'application des supercondensateurs	17
3. Principe et mécanismes de stockage des supercondensateurs	20
1. Le mécanisme de double couche électrochimique :	22
2. Les phénomènes d'adsorption	28
3. La pseudo-capacité.....	29
4. Composition d'un supercondensateur	30
1. Les matériaux d'électrode	30
2. Les électrolytes.....	35
5. Techniques de caractérisation électrochimique	36
1. La voltammétrie cyclique	36
2. Le cyclage galvanostatique.....	37
3. La spectroscopie d'impédance	38
6. Références.....	41
Chapitre 2 : Synthèse de MnO ₂ pour la formulation d'encre à déposer sur substrats flexibles.	49
1. Introduction.....	49
2. Conditions expérimentales.....	51
1. Synthèse des oxydes de manganèse	51
2. Caractérisation physique.....	52
3. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:.....	53
3. Résultats et discussion	55
4. Utilisation des encres pour la fabrication d'électrodes flexibles	74
1. Comportement rhéologique des suspensions	77
2. Propriétés électrochimiques des dépôts.....	79
5. Conclusion	82
6. Résumé.....	83

7. Références.....	84
Chapitre 3 : Décoration de fibres de carbone et de feuillets de graphène partiellement oxydés par des oxydes de manganèse pour la fabrication d'électrodes souples.	91
1. Introduction.....	91
2. Etude préliminaire.....	94
3. Conditions expérimentales.....	96
1. Préparation de l'oxyde de graphène.....	96
2. Synthèse des matériaux composites MnO ₂ /carbone.....	97
3. Préparation des électrodes.....	98
4. Résultats et discussions.....	99
5. Electrodes flexibles à partir des matériaux composites.....	113
1. Préparation des électrodes.....	113
2. Comportement électrochimique.....	114
6. Conclusion.....	118
7. Résumé.....	119
8. Références.....	120
Chapitre 4 : Etude des contributions faradiques dans le mécanisme de stockage de MnO ₂	129
1. Introduction.....	129
2. Conditions expérimentales.....	131
1. Synthèse des oxydes de manganèse.....	131
2. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:.....	133
3. Résultats et discussions.....	133
4. Conclusion.....	153
5. Résumé.....	154
6. Références.....	155
Chapitre 5 : Optimisation des performances d'électrodes flexibles en carbone par l'utilisation de liquides ioniques fonctionnalisés	159
1. Introduction:.....	159
2. Conditions expérimentales.....	163
1. Synthèse des liquides ioniques Biredox.....	163
2. Préparation et caractérisation de l'oxyde de graphène réduit:.....	166

3.	Caractérisation physique de l'oxyde de graphène réduit	166
4.	Préparation des électrodes	167
5.	Caractérisation électrochimique	168
3.	Résultats et discussions.....	168
1.	Matériaux d'électrodes	168
2.	Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la capacité des matériaux carbonés ..	170
3.	Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur le comportement en autodécharge des matériaux carbonés.....	175
4.	Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la puissance des supercondensateurs préparés à partir des matériaux carbonés	177
5.	Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la stabilité en cyclage galvanostatique des dispositifs préparés à partir des différents matériaux carbonés.....	180
4.	Conclusion	183
5.	Résumé.....	184
6.	Références.....	185
	CONCLUSION GENERALE	189
	PERSPECTIVES.....	191
	TABLE DES FIGURES.....	193

INTRODUCTION GENERALE

Alors que la société tente aujourd'hui de consommer autrement pour consommer « mieux » de manière plus (éco)responsable, notre monde repose toujours sur une utilisation bien trop importante des ressources fossiles, allant même parfois jusqu'au non-respect de l'écosystème. Or ces ressources sont épuisables, et participent considérablement au réchauffement de la planète. Le pétrole, principal carburant utilisé aujourd'hui, est encore responsable de près de 30 % des émissions de gaz à effet de serre. Le véritable défi qui se pose donc est de freiner le réchauffement climatique, tout en répondant aux besoins énergétiques de la génération actuelle, et en pensant à ceux de la génération future. Ceci s'inscrit dans le principe du développement durable qui est défini par le rapport Brundtland comme un « un mode de développement répondant aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs ».¹ Ce rapport, établi en 1987, oblige à rechercher de nouvelles manières de produire, gérer et consommer l'énergie.

La transition énergétique qui est en cours passe par la recherche et la mise en œuvre des principes de développement durable ; rendre durable notre mode de vie, notre comportement, nos habitudes face à l'énergie. Ce tournant implique l'utilisation d'énergies dont la source se constitue ou se reconstitue plus rapidement qu'elle n'est utilisée. L'énergie solaire, éolienne, hydraulique, biomasse ou géothermique sont des énergies durables. Ces sources d'énergie « inépuisables » ne sont malheureusement pas disponibles de façon homogène dans le temps et l'espace, mettant en avant un besoin majeur : leur stockage. En effet, pouvoir stocker cette énergie permet de la distribuer de façon équitable afin de pallier les contraintes économiques, organisationnelles et environnementales. L'essor de ces énergies passe donc par le développement de solutions de stockage.²

Aujourd'hui, bien qu'un large panel de solutions existe, les stations de transfert d'énergie par pompage, option des plus efficaces avec un rendement de 85 %³, ne constitue pas une solution universelle, incapable de répondre à la diversité des usages et besoins. Une autre solution, des plus utilisées mais aussi des plus chères, est le stockage électrochimique de l'énergie. Dans les systèmes électrochimiques, l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. Bien qu'étant une technologie chère, elle se montre très intéressante du fait de son rendement, proche

de 100%. Ce mode de stockage est possible aujourd'hui par l'emploi de batteries et de supercondensateurs. Ces deux systèmes sont complémentaires : les batteries possèdent de grandes densités d'énergie tandis que les supercondensateurs de grandes densités de puissance. Ils sont utilisés ensemble dans plusieurs secteurs d'activités comme le transport, l'électronique, ou séparément pour répondre à des usages spécifiques.

Les appareils électroniques, quant à eux, deviennent de plus en plus petits, de plus en plus fins, de plus en plus légers, peuvent être transportés partout, ils nous suivent. Ils nous suivent de si près qu'ils deviennent portables, sont même parfois intégrés à nos vêtements. Batteries et supercondensateurs sont des dispositifs particulièrement adaptés à ce stockage d'énergie « mobile ». Néanmoins, l'intégration de ces dispositifs dans nos vêtements nécessite qu'ils soient flexibles, mais évidemment également sûrs et respectueux de la personne qui les porte et de l'environnement. Ces deux derniers critères dépendent essentiellement des matériaux d'électrodes et des électrolytes utilisés. La flexibilité est, quant à elle, un paramètre clé pour la confection de tels dispositifs. En effet, pour ce faire, tous les constituants, connecteurs, collecteurs de courant, électrodes, électrolyte, doivent être flexibles. Ce dernier critère est le fil rouge de ce travail de thèse.

En parallèle, le challenge aujourd'hui, dans le domaine des supercondensateurs, consiste à augmenter leur densité d'énergie. Pour ce faire, il est possible d'augmenter la capacité des électrodes. En effet, que cela concerne les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs asymétriques ou les pseudo-condensateurs, l'objectif principal est d'augmenter leur densité d'énergie par l'optimisation de leurs matériaux d'électrode, et/ou de la cellule entière. **Le chapitre 1** présente l'état de l'art des travaux menés sur les dispositifs supercapacitifs de stockage, et leurs différents mécanismes de stockage. La capacité des électrodes étant dépendante de ces mécanismes de stockage, elle est donc aussi liée au choix du matériau d'électrode. Les matériaux les plus courants pour les supercondensateurs sont aussi présentés dans cette partie. Elle suggère l'attrait et les limites des matériaux pseudo-capacitifs, notamment le dioxyde de manganèse. Les différentes propriétés de ce matériau sont présentées dans trois chapitres de cette thèse.

Pour confectionner un supercondensateur flexible, la fabrication des électrodes est un point essentiel sur lequel nous avons travaillé. L'électronique imprimée, basée sur le dépôt d'encres aux propriétés spécifiques, constitue une approche intéressante et **le chapitre 2** s'inscrit dans

l'idée de formuler une encre aux propriétés pseudo-capacitives prête à être déposée sur un collecteur de courant flexible. Une telle encre doit donc contenir des matériaux pseudo-capacitifs, avoir de bonnes propriétés rhéologiques nécessaires à l'obtention d'une électrode uniforme dont la résistivité doit être limitée. Pour ce faire, le dispersant, utilisé dans le but d'ajuster la rhéologie des encres, a été ajouté dans le milieu réactionnel durant la synthèse du matériau actif, MnO_2 . Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'influence de différents dispersants sur les propriétés électrochimiques de l'oxyde de manganèse ainsi synthétisé. Grâce à cette étude, une encre a pu être réalisée sans l'ajout post-synthèse d'autres dispersants et ses propriétés électrochimiques évaluées.

Malgré ses propriétés pseudo-capacitives attractives, l'utilisation du dioxyde de manganèse comme matériaux d'électrode est limitée par sa faible conductivité électronique. La fabrication d'un matériau composite à base de MnO_2 déposé sur des fibres de carbone a fait l'objet d'une étude antérieure⁴ et a permis d'augmenter sensiblement la conductivité électronique d'électrodes flexibles sans altérer leur capacité spécifique. Dans cette étude, la décoration de nano-objets par le dioxyde de manganèse peut être irrégulière et issue d'une synthèse parfois longue. **Le chapitre 3** propose, après un bref rappel de cette étude, la synthèse de matériaux composites MnO_2 /carbone par micro-ondes. En effet, les micro-ondes, grâce à un chauffage homogène et puissant, ont permis la décoration homogène de fibres de carbones et de feuillets d'oxyde de graphène (GO) par MnO_2 en seulement quelques minutes. Au cours de ce chapitre, les propriétés morphologiques structurales et électrochimiques de ces matériaux composites sont présentées et discutées et des électrodes souples sans liant ont été fabriquées.

Même si le dioxyde de manganèse a été étudié à de nombreuses reprises, son mécanisme de stockage donne encore lieu à des discussions. **Le chapitre 4** montre, à travers l'étude du comportement électrochimique de quatre allotropes de MnO_2 en présence de quatre électrolytes de nature différente, les différentes contributions faradiques, contribution de surface ou de cœur, mises en jeu dans le processus de stockage. Ces deux contributions ont été mises en évidence par l'étude structurale et voltammétrique des différents matériaux d'électrodes.

Comme succinctement présenté dans le premier chapitre, les phénomènes faradiques mis en jeu dans le stockage pseudo-capacitif ne sont pas limités aux seuls oxydes métalliques. Ils peuvent d'ailleurs ne pas être propres au matériau d'électrode. **Le chapitre 5** est consacré à l'optimisation d'électrodes souples de carbones par l'utilisation de nouveaux électrolytes

préparés à partir de liquides ioniques. Ces liquides ioniques permettent une augmentation de la fenêtre de potentiel par rapport à celle obtenue pour des électrolytes standards, aqueux ou organiques, augmentant ainsi la densité d'énergie des systèmes symétriques à base de carbone. Les liquides ioniques utilisés dans ce chapitre ont été fonctionnalisés afin d'engendrer des réactions faradiques qui ajoutés à la capacité de double couche des électrodes de carbone sont favorables à l'augmentation de la capacité.

Enfin, la conclusion ce travail reprend les principaux résultats de cette thèse et présente ses perspectives.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet Flexcap financé par le programme « production renouvelable et gestion de l'électricité (PROGELEC) 2011 » coordonné par Frédéric Favier (ICGM) en collaboration avec d'autres laboratoires de recherche : le CIRIMAT, le CEMHTI, l'IMN et Thalès TRT.

Chapitre 1 : Les supercondensateurs, dispositifs de stockage de l'énergie

Table des matières

1. Les premiers supercondensateurs	15
2. Domaines d'application des supercondensateurs	17
3. Principe et mécanismes de stockage des supercondensateurs	20
1. Le mécanisme de double couche électrochimique :	22
2. Les phénomènes d'adsorption	28
3. La pseudo-capacité	29
4. Composition d'un supercondensateur	30
1. Les matériaux d'électrode	30
2. Les électrolytes	35
5. Techniques de caractérisation électrochimique	36
1. La voltammétrie cyclique	36
2. Le cyclage galvanostatique	37
3. La spectroscopie d'impédance	38
6. Références	41

Chapitre 1 : Les supercondensateurs, dispositifs de stockage de l'énergie

Alors que l'électrochimie était déjà utilisée pour l'ornement d'objets d'art en cuivre, c'est vers -600 av JC, que Thalès de Milet observa qu'en frottant une tige d'ambre sur une peau de chat, il créait un phénomène d'attraction des corps légers par la tige d'ambre et donna donc son nom à l'électricité, en nommant ce phénomène « elektron » qui désigne aussi l'ambre jaune en grec [1]. S'en suivent alors d'innombrables recherches et développements. Le 16^{ème} siècle marque le début de la compréhension de l'électrisation de plusieurs objets comme l'ambre, le soufre ou le verre, lorsque William Gilbert met en évidence deux formes d'électricité : l'électricité obtenue par le frottement de corps transparents, comme le verre et celle provenant de corps bitumeux ou résineux comme l'ambre. Les observations alors faites ont en effet montré que ces matériaux repoussaient les corps qui avaient engendré une électricité de même nature et attiraient ceux dont l'électricité était de nature différente.

Plus tard, Stephen Gray franchit une nouvelle étape en montrant que l'électricité pouvait être transmise à des corps qui ne la possédaient pas à travers des fils de métal. Il va ainsi séparer les matériaux en deux classes, les conducteurs électriques, qui se distinguent par leur sensibilité au champ électrique, et les isolants. La notion d'un flux de charges électriques qui peut se propager à travers les matériaux conducteurs est alors admise et la volonté de stocker cette forme d'énergie devient vite le principal objectif des études menées par la suite.

L'électricité étant rapidement perdue, Van Musschenbroek, décida de l'emprisonner en recouvrant un corps conducteur par une couche isolante. C'est en 1745 à Leyde, qu'il tenta à cet effet, d'électriser de l'eau contenue dans une bouteille en verre, persuadé de pouvoir charger l'eau en électricité [2]. Pour ce faire, il plongea dans une bouteille en verre recouverte d'une feuille de métal et contenant accidentellement de l'eau impure, un fil de laiton. En tenant la bouteille d'une main, il approcha la seconde du fil métallique et ressentit une vive secousse. Il a ainsi créé le premier condensateur, la bouteille de Leyde. Celle-ci est par la suite largement étudiée et optimisée, notamment en 1746 lorsque Winkler, Galath et Bevis montrent que la puissance des décharges peut encore être augmentée en augmentant la surface des feuilles métalliques en contact avec le verre, en diminuant l'épaisseur de celui-ci et en associant entre elles plusieurs bouteilles de Leyde [2].

C'est quelques années plus tard, en 1752, que Benjamin Franklin met en évidence les phénomènes de charge/décharge, remarquant que l'électrisation du fil d'étain entraînait l'électrisation de la feuille métallique recouvrant la bouteille mais dans un sens opposé. Il pensa alors qu'un déséquilibre de charges électriques existait entre ces deux éléments. Il observa que ce déséquilibre de charges était rompu lorsque le fil d'étain et la feuille métallique étaient reliés entre eux, et en déduisit que l'excès de charge se précipitait de l'un à l'autre pour combler le déficit [3].

C'est Volta qui définit en 1778, le phénomène électrique et introduisit la notion de « capacité » comme étant la quantité d'électricité pouvant être accumulée par un corps et établit la relation entre la quantité de charge stockée Q et la tension appliquée E :

$$Q = C \times E$$

Il devient en 1801 le pionnier des générateurs électrochimiques avec la pile de Volta dont les premières applications bouleversent totalement la science électrique.

C'est un peu plus tard que le physicien et chimiste anglais, Mickael Faraday, proposa la notion de champ électrique et donna son nom au Farad, l'unité de capacité électrique. Il énonça que le champ électrique dépendait du potentiel électrique des armatures du condensateur et de l'épaisseur du diélectrique qui les sépare [3].

Les condensateurs, très largement utilisés actuellement dans l'électronique sont toujours constitués de deux plaques minces métalliques séparées par un isolant, et peuvent développer des capacités allant d'un picofarad à plusieurs milliers de microfarads. Un supercondensateur est un condensateur électrochimique. A la différence d'un condensateur classique, un supercondensateur est composé de deux électrodes de matériaux actifs, et d'un séparateur poreux imbibé d'électrolyte qui assure la conductivité ionique entre les électrodes tout en évitant tout contact entre les électrodes. Chaque électrode est assimilable à un condensateur et le supercondensateur correspondant est équivalent à deux condensateurs en série.

1. Les premiers supercondensateurs

Les premiers supercondensateurs étaient composés d'électrodes de carbone poreux, de collecteurs de courant en acier inoxydable et d'un électrolyte aqueux à base d'acide sulfurique. Ils ont donné lieu au dépôt d'un brevet par Becker de la société General Electric, en 1957, sans toutefois que le principe de stockage des charges n'ait été clairement expliqué [4]. Ce n'est qu'à la fin des années 1960 que les recherches de l'entreprise SOHIO corporation (Standard Oil Company Of Ohio) permettent de comprendre les mécanismes de stockage des charges en déposant plusieurs brevets pour des supercondensateurs composés d'électrodes en graphite et d'un électrolyte organique [5]. Ces brevets ont ensuite été licenciés par la société japonaise NEC (Nippon Electric Company) qui commercialise avec succès les premiers « supercapacitors » en 1982.

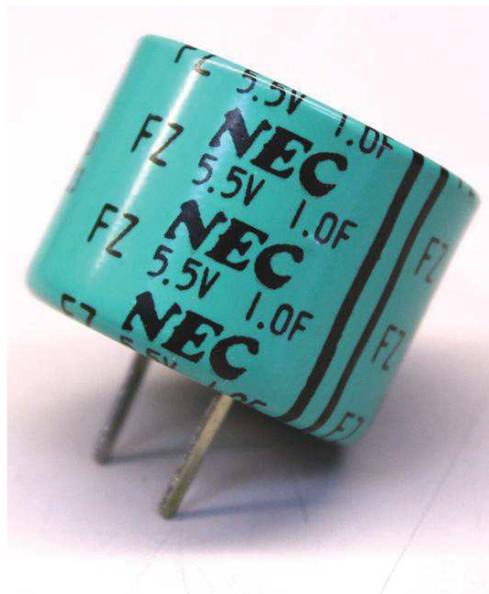


Figure 1.1 : Supercondensateur NEC 1 F

Ces supercondensateurs sont de petits dispositifs développant de faibles capacités (quelques farads) et de faibles densités d'énergie (0.5 Wh.kg^{-1}). Ils sont donc utilisés dans un premier temps pour des applications de faible puissance en informatique [6]. Entre 1975 et 1980, Brian

Evans Conway développe un travail considérable sur les supercondensateurs à base d'oxyde de ruthenium, les pseudocondensateurs et introduit la notion de pseudo-capacité [7].

En 1991, il compare les mécanismes de stockage de charges des « supercondensateurs » et des « batteries » et donne le nom de pseudocondensateurs, par définition, des supercondensateurs utilisant des matériaux d'électrode pseudocapacitifs, à ces dispositifs dans lesquels la capacité en milieu acide est exaltée grâce aux réactions d'oxydoréduction rapides qui ont lieu à la surface des électrodes [7].

Jusqu'à 1978, le marché des supercondensateurs s'est lentement développé, puis Panasonic avec ses « goldcaps » et ELNA et ses « dynacaps » ont vu leurs ventes augmenter nettement [8].

A la fin des années 70, les recherches se sont concentrées sur l'augmentation de la densité d'énergie développée par les supercondensateurs, en passant notamment par l'élaboration d'électrolytes organiques avec une bonne conductivité, permettant de limiter la résistance série équivalente. C'est aussi dans cette optique que le « Pinnacle Research Institute » (PRI) a développé en 1982, un supercondensateur très puissant appelé « PRI Ultracapacitor » en incorporant des électrodes composées d'oxydes métalliques, ayant une faible résistance interne pour des applications militaires, comme les systèmes de guidage par satellite [9].

Au début des années 90, un programme de développement de supercondensateurs « DOE Ultracapacitor Development Program » financé par le Department Of Energy américain permet à Maxwell de développer des supercondensateurs pour les véhicules hybrides électriques de façon à fournir la puissance nécessaire pour l'accélération (en profitant de la récupération d'énergie lors du freinage) [10]. Ils créent alors la gamme « BoostCap » développant des capacités de 5 à 3000 F, pour des densités d'énergie de 1 à 5 Wh.kg⁻¹ et des puissances pouvant atteindre 20 kW.kg⁻¹. Ils deviennent alors leader mondial du secteur.

Jusqu'alors, l'Europe a présenté un retard considérable sur le marché des supercondensateurs par rapport aux japonais et aux américains, mais en 1998, en reprenant ses recherches amorcées au début des années 80 sur le sujet, Epcos (anciennement Siemens Matsushita Components) a restimulé la recherche européenne [11].



Figure 1.2 : Supercondensateur Boostcap 3000 F

C'est en 2007, que le Français Batscap propose des supercondensateurs avec des performances équivalentes à celles des supercondensateurs développés par l'américain Maxwell, lui permettant de devenir le leader sur le marché européen [12].

Depuis, la prise de conscience environnementale et l'intérêt porté aux économies d'énergie ainsi que la nécessité de mettre en œuvre l'inévitable transition énergétique ont fait considérablement avancer le marché des supercondensateurs, poussant de nombreuses entreprises à investir dans ce secteur. Le marché est toujours en forte croissance, et a atteint en 2013, 450 millions de dollars. Il devrait dépasser les 3,5 milliards en 2020 [13]. Une telle croissance s'explique par la diversification des domaines d'applications des supercondensateurs, notamment grâce à la large gamme de capacités développées par ces dispositifs commerciaux, allant de quelques farads à plus de 5000 farads.

2. Domaines d'application des supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique destinés aux applications de puissance. Ils sont utilisés pour fournir un pic d'énergie sur un temps très court, classiquement de quelques secondes. Pour une application donnée, le choix d'un système de stockage pourra être basé sur la vitesse avec laquelle il permet de stocker et de délivrer l'énergie, c'est-à-dire sa puissance. Un stockage lent pourra tout à fait être assuré par une batterie, tandis qu'une application nécessitant un stockage très rapide pourra être effectuée par un

supercondensateur. Parmi les différents types de dispositifs de stockage, les supercondensateurs représentent un bon compromis entre condensateurs et batteries, développant des densités d'énergie et de puissance intermédiaires, comblant ainsi le déficit d'énergie des condensateurs et celui de puissance des batteries. Ce positionnement est illustré par le diagramme de Ragone en figure 1.3 (les diagrammes de Ragone permettent de comparer les performances de différents dispositifs de stockage électrochimiques en termes de puissance et d'énergie) [14].

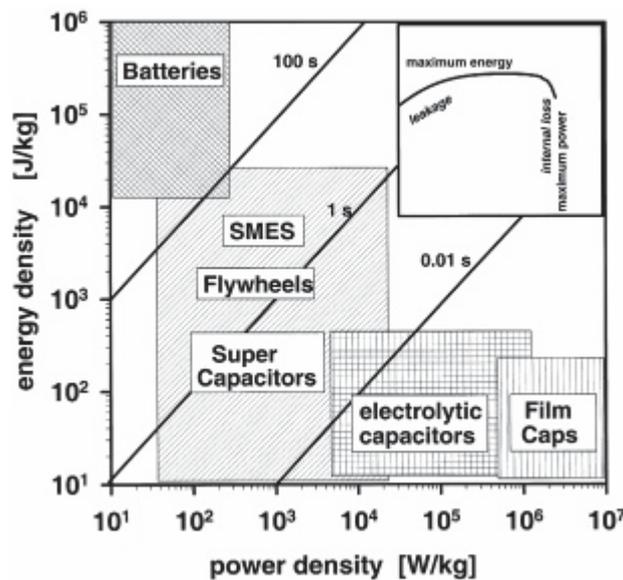


Figure 1.3 : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage de l'énergie[14]

Les supercondensateurs ont d'abord été utilisés en informatique, puis en guise d'alimentation pour l'outillage portatif.

Ils sont maintenant largement utilisés dans le domaine du transport. Ils équipent déjà certaines voitures (Mazda Leaf), en complément des batteries. Les supercondensateurs récupèrent l'énergie de freinage, pour la restituer lors des phases d'accélération ou bien dans les phases de démarrage des véhicules à propulsion thermique (fonction « start and stop ») [15]. Les supercondensateurs permettent également de fournir des pulses de courant lors du démarrage des moteurs, notamment à basse température. Siemens a développé à cet effet des systèmes de stockage à base de supercondensateurs, qui installés sur le toit de tramways et dans chaque station d'arrêt fait office d'élément de charge rapide [16]. L'énergie ainsi stockée peut être

utilisée pour parcourir le trajet jusqu'à la prochaine station. Les tramways sont alors auto-suffisants en énergie électrique. Ceci ne s'arrête pas aux tramways puisque des bus électriques à supercondensateurs sont adoptés par de plus en plus de pays comme la Chine, Israël,...[17] Ces bus, par rapport aux bus à batteries, présentent un prix intéressant, presque trois fois moins chers, mais peuvent surtout fonctionner sans arrêt et plus longtemps grâce à la charge rapide et à la longévité des supercondensateurs. Désormais, certains bateaux et trains sont équipés de tels dispositifs afin de rejeter moins de CO₂ [18,19].



Figure 1.4 : Tramway commercialisé par Alstom pour Rio, avec supercondensateurs insérés dans le toit

Les supercondensateurs sont aussi largement utilisés dans le domaine militaire. Ils permettent de fournir aux véhicules lourds d'importantes puissances, d'environ 200 kW [20]. Mais les applications ne s'arrêtent pas au domaine du transport et de l'aéronautique. En Israël, le bouclier anti-missile « Iron Dome » est lui aussi équipé de supercondensateurs. Destiné à « protéger la région » et constamment dirigé vers le ciel, il fonctionne en tirant un laser focalisé sur les cibles permettant de les désintégrer. Pour ce faire, il utilise des supercondensateurs qui apportent au laser la puissance nécessaire à la destruction des cibles. Ce dispositif est présenté sur la figure 1.5, qui vulgarise son fonctionnement [21].

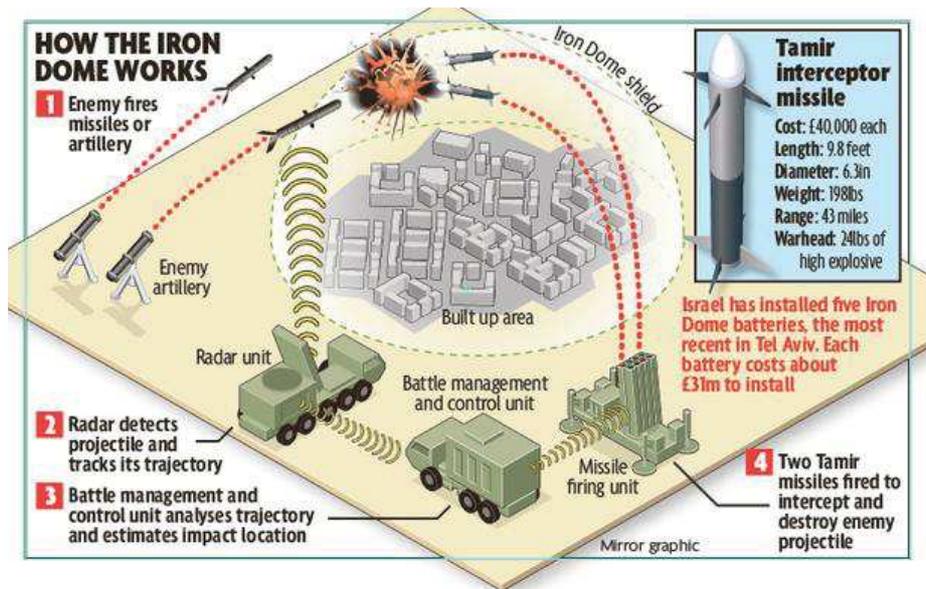


Figure 1.5 : Schéma de fonctionnement du "dôme de fer" en Israël [22]

Les applications militaires ont souvent inspiré les innovations. C'est grâce à cela que l'on voit aujourd'hui apparaître des supercondensateurs intégrés dans le textile pour des applications usuelles, comme sources d'énergie ajoutées aux vêtements pour les appareils portatifs, téléphones, petit outillage électrique [23,24] ... En effet, la conception de supercondensateurs a permis d'ouvrir le champ des applications au développement de composants électroniques flexibles de puissance pour les intégrer aux vêtements. Dans un premier temps, cela a été imaginé pour intégrer ces dispositifs à des uniformes militaires commercialisés pour la première fois en 2008 par la société SAGEM pour l'armée française [25]. Cette technologie a évolué pour être intégrée ensuite aux uniformes des pompiers ou des médecins comme sources d'énergie auxiliaires pour leurs équipements d'assistance [26]. La fiabilité et les performances des supercondensateurs dans une gamme de température étendue sont autant d'avantages dans le cadre de telles utilisations.

3. Principe et mécanismes de stockage des supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs constitués d'électrodes à base de matériaux électrochimiquement actifs pouvant développer de grandes surfaces spécifiques. Contrairement aux condensateurs classiques, le transport des charges d'une électrode à l'autre a lieu au sein de l'électrolyte qui assure la diffusion des ions.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du supercondensateur, aux collecteurs de courant, les ions négatifs (anions) vont être attirés par l'électrode positive et les ions positifs (cations) par l'électrode négative. La charge accumulée à la surface des deux électrodes va permettre la restitution d'énergie électrique lors de la décharge du dispositif. L'interface électrode/électrolyte est alors assimilable à un condensateur fin. En considérant que le diélectrique de ce condensateur est formé par l'espace entre les charges de part et d'autre de cette interface, la capacité C , exprimée en farad, d'une électrode peut être calculée par l'expression [27] :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \times \frac{S}{d} \quad (1)$$

Dans cette relation, S est la surface de l'interface électrode/électrolyte (m^2), d la taille de cette interface (m), ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) et ε_r la permittivité relative de l'électrolyte. Cette dernière permittivité est dite relative, car elle est exprimée relativement à la permittivité de l'air et sera assimilée par la suite constante diélectrique de l'électrolyte.

La capacité du condensateur permet de déterminer la charge stockée, exprimée en coulombs, grâce à la relation :

$$q = C \times V \quad (2)$$

Dans laquelle V représente la tension aux bornes de celui-ci. L'intégration du travail fourni au cours de la charge permet de déterminer l'énergie, exprimée en joules, stockée dans un condensateur, par l'expression :

$$E = \int_0^q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \times \frac{q^2}{C} = \frac{1}{2} C \times V^2 \quad (3)$$

La densité d'énergie stockée dans un condensateur est donc proportionnelle à la capacité et au carré de la tension maximale à ses bornes. La densité d'énergie peut être par l'optimisation de la capacité des matériaux d'électrode, mais aussi par l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolytes afin d'augmenter la tension de fonctionnement du dispositif. La résistance série équivalente, somme des résistances électriques internes, qui n'apparaît toutefois pas dans l'expression de la densité d'énergie maximale, doit être minimisée pour assurer au dispositif une optimisation de ses performances.

Le stockage de l'énergie dans un supercondensateur est basé sur deux principes de comportements capacitifs complémentaires ou exclusifs [7] :

- La capacité de double couche électrochimique (EDLC) procurée par l'accumulation de charge électrostatique à l'interface électrode/électrolyte,
- La pseudo-capacité due aux réactions d'oxydo-réduction de surface ou proches de la surface, rapides et réversibles intervenant à certains potentiels.

Bien que ces deux mécanismes de stockage puissent éventuellement intervenir simultanément, il est préférable de les présenter séparément.

1. Le mécanisme de double couche électrochimique :

Les condensateurs classiques ne peuvent stocker qu'une quantité limitée d'énergie du fait de la faible surface développée par les électrodes et de la distance les séparant [1].

A leur différence, les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLCs) ont la capacité de stocker bien plus d'énergie grâce à la grande surface développée par leurs matériaux d'électrode et à la présence de l'électrolyte.

Un électrolyte qui n'est soumis à aucun champ électromagnétique est neutre ; les ions sont donc répartis de façon homogène dans tout le volume. Mais, lorsqu'un matériau solide est plongé dans cette solution, les charges à la surface de ce solide vont engendrer une redistribution particulière des ions au voisinage de ce solide, avec un excès de charge à l'interface électrode/électrolyte. Pour retrouver un état thermodynamique stable, les charges vont s'ordonner de part et d'autre de l'interface électrode/électrolyte, provoquant localement un excès de charges de signe opposé. Cette interface redevient donc électriquement neutre grâce au phénomène de double couche électrochimique.

Sous l'application d'une différence de potentiel, les deux électrodes vont se polariser ; l'électrode négative présente alors un excès d'électrons q_e et l'électrode positive un déficit

équivalent $-q_e$. Le champ électrostatique créé par cette différence de potentiel conduit à une réorganisation des charges de façon à retrouver l'équilibre thermodynamique.

Plusieurs modèles ont été proposés pour étudier la structure de cette double couche électrochimique. Ces modèles sont schématisés dans la figure 1.6, et décrits dans les parties suivantes.

❖ Le modèle de Helmholtz [27]

Le modèle de Helmholtz fut le premier modèle proposé en 1879. C'est un modèle très simple dans lequel l'excès de charge dans l'électrolyte est réparti de façon homogène et symétrique à celui du matériau d'électrode. Les charges accumulées sur ces deux plans sont identiques mais de signe opposé. Selon ce modèle, la double couche électrochimique s'apparenterait à un condensateur plan avec une distance entre les charges de l'ordre de quelques angströms.

La capacité peut donc se calculer grâce à l'équation :

$$C_H = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 / d$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte et d la taille de la double couche, distance séparant la surface de l'électrode et le plan de Helmholtz. Dans ce modèle, ϵ_r et d sont considérés constants, la capacité est donc complètement indépendante du potentiel présent à l'interface électrode/électrolyte. Ce modèle n'est donc pas suffisant pour comprendre la dépendance de la capacité à la concentration d'ions à la surface de l'électrode et à la différence de potentiel imposée.

❖ Le modèle de Gouy-Chapman [28,29]

Le modèle précédent ne suffisant pas à comprendre le phénomène de capacité de double couche électrochimique, Gouy et Chapman, physico-chimistes français et britannique, ont établi un nouveau modèle. Celui-ci considère que l'excès de charge du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace dont l'épaisseur caractéristique l_D est appelée longueur de

Debye. Ce modèle décrit une double couche diffuse, à la différence du modèle précédent dont la double couche est supposée compacte, prévoyant une chute de potentiel atténuée par la distance. Pour établir ce modèle, Gouy et Chapman se sont basés sur deux équations :

- l'équation de Poisson, qui définit la relation entre le potentiel d'une solution et les concentrations des entités qui la composent,
- l'équation de Boltzmann qui donne une distribution statistique de la concentration des ions.

En tenant compte de ces deux expressions, et en considérant la densité de charge, ils ont développé un nouveau modèle pour définir la capacité comme une grandeur dépendante du potentiel et de la température, mais très peu de la concentration de chaque espèce en solution.

❖ Le modèle de Stern [30]

Les deux modèles précédents ne reflétant pas fidèlement le phénomène de double couche, Stern les a modifiés en considérant une couche fixe et rigide, caractérisée par un excès de charge dans laquelle le potentiel varie linéairement et une couche diffuse dans laquelle les ions sont mobiles. En effet, les particules chargées de cette couche pourront se mouvoir sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Stern se sert donc des deux modèles précédents pour établir son propre modèle caractérisant au mieux le principe de la couche. Il a donc considéré les deux couches, compacte et diffuse comme représentant chacune un condensateur répondant respectivement aux modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. L'électroneutralité nécessite que la quantité de charges au sein de l'électrode soit égale à la somme des quantités de charges de la couche compacte et la couche diffuse :

$$q_s = q_{comp} + q_{diff}$$

La capacité de double couche électrochimique peut donc être traitée comme une combinaison des capacités de ces deux régions ; la capacité de la couche compacte C_{comp} et la capacité de la couche de diffusion C_{diff} . La capacité de double couche C_{DC} est donc décrite par le modèle de Stern grâce à l'expression :

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_{comp}} + \frac{1}{C_{diff}}$$

Ainsi, en considérant chaque couche comme un condensateur, la capacité décrite par le modèle de Helmholtz permet de limiter l'influence de la tension du modèle de Gouy-Chapman.

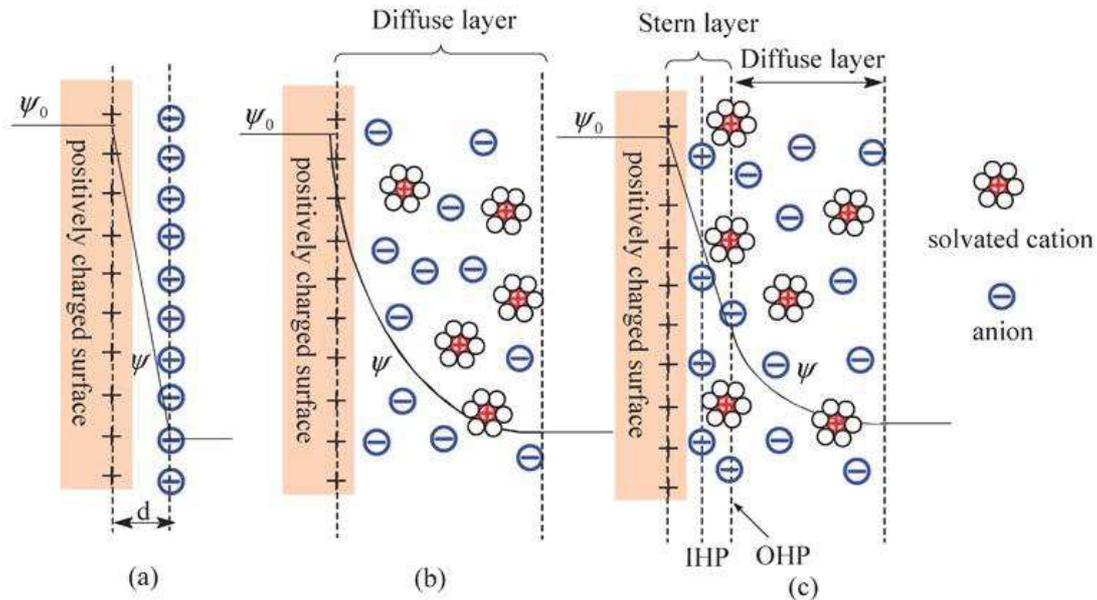


Figure 1.6 : Différents modèles de la double couche électronique à la surface d'une électrode positive, le modèle d' Helmholtz (a), le modèle de Gouy-Chapman (b), et le modèle de Stern (c). IHP et OHP représentent respectivement le plan d'Helmholtz interne et le plan d'Helmholtz externe. [31]

Plusieurs paramètres sont déterminants dans le comportement de la double couche électrochimique à la surface d'une électrode plane, le champ électrique au sein du matériau d'électrode, l'électrolyte utilisé, le solvant dans lequel l'électrolyte est dissous et l'affinité entre les ions de l'électrolyte et les charges de surface de l'électrode.

La plupart des électrodes de supercondensateurs étant préparées à partir de matériaux à grande surface spécifique, un nouveau paramètre est à considérer pour calculer la capacité de double

couche électrochimique, et dépend de la tortuosité de surface du matériau d'électrode. En effet, dans le cas d'une électrode poreuse, le comportement de la double couche électrochimique est bien plus complexe que dans le cas d'une électrode complètement plane, dont le matériau serait non poreux ou aurait une porosité complètement ouverte. Le transport de charge ionique peut être énormément affecté par la tortuosité induite par la structure poreuse, de même que la taille et la forme des pores vont influencer sur la capacité.

La capacité spécifique (F/g) de chaque électrode d'un supercondensateur électrostatique, à double couche électrochimique, est généralement considérée comme suivant le même principe que celle d'un condensateur simple [32] :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \text{ S}$$

Dans l'expression ci-dessus, ε_r est la permittivité relative de l'électrolyte, ε_0 la permittivité du vide ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), S la surface spécifique accessible aux ions de l'électrolyte du matériau d'électrode ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et d l'épaisseur de la double couche (m).

Si l'on considère cette expression, la capacité est directement proportionnelle à la surface spécifique, or plusieurs études ont montré que les résultats expérimentaux ne suivaient pas une simple relation linéaire entre C et S et ne pouvaient pas être assimilés à un stockage dans des électrodes planes ou faiblement poreuses [33,34]. En effet, il a d'abord été pensé que les nanopores ne contribuaient pas au stockage de charges, ne participant pas à la formation de la double couche électrochimique, notamment du fait de l'inaccessibilité à ces pores par des ions dont la taille lorsqu'ils sont solvatés est bien supérieure à celle de ces pores submicroniques. Or, Raymundo-Pinero et al [35], dans une étude de 2006, ont montré lors du stockage, qu'une désolvatation partielle des ions pouvait avoir lieu permettant la formation d'une double couche électrochimique au sein de ces micropores. Lors de cette étude, ils ont obtenu une capacité maximale pour des tailles de pore moyenne de 0,7 et 0,8 nm en milieu aqueux et organique respectivement, soulignant la contribution de la microporosité dans la capacité de la double couche. Ces résultats mettent en avant l'hypothèse que les ions perdent au moins une partie de leur couche de solvation lorsqu'ils sont adsorbés dans les micropores. Cependant, ces études ont été réalisées avec des carbones activés dont la distribution de taille de pore est large, ne permettant donc pas d'établir une corrélation précise entre la taille des pores de carbone et la taille des ions de l'électrolyte.

Simultanément, les groupes des professeurs Y. Gogotsi et P. Simon ont mis en évidence une augmentation de capacité remarquable (50% d'augmentation de la capacité par rapport aux valeurs habituellement obtenues), en utilisant des carbones dérivés de carbures (CDCs) dont la distribution de taille de pores est monodisperse [36]. Grâce à aux CDCs, dont la porosité est finement contrôlée, avec une distribution très étroite et présentant des micropores (0,6 – 1,1 nm) plus petits que la taille des ions solvatés, ils ont démontré que les ions organiques ont accès aux micropores et qu'ils sont au moins partiellement désolvatés [37,38].

D'autres études ont ensuite montré de façon similaire que certains carbones dont la taille moyenne des pores avoisinait 1 nm présentaient des capacités très élevées tendant vers un maximum lorsque la taille des pores du matériau d'électrode était similaire à celle des ions non solvatés [39].

Encore une fois, le modèle décrivant la capacité de double couche ne peut régir complètement ces phénomènes. Huang et al ont donc proposé une nouvelle approche pour décrire le comportement capacitif des carbones nanoporeux, traduite par l'expression [40] :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \times \frac{S}{d \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}$$

Dans laquelle ε_r est la permittivité relative de l'électrolyte, ε_0 la permittivité du vide ($F.m^{-1}$), A la surface spécifique accessible aux ions de l'électrolyte du matériau d'électrode ($m^2.g^{-1}$) et d l'épaisseur de la double couche (m), b le rayon du pore et a_0 la taille du contre-ion. Cette relation permet d'ajuster et d'anticiper le comportement d'un matériau d'électrode en carbone nanoporeux en tenant compte des caractéristiques de l'électrolyte utilisé. Cette relation a aussi permis d'évaluer la constante diélectrique des électrolytes, qui se rapproche de la valeur de celle du vide, confirmant la désolvatation des ions avant leur pénétration à l'intérieur des pores [40].

Ces différents travaux montrent à quel point les phénomènes de surface sont importants dans la capacité d'un matériau. Il est donc nécessaire que ces phénomènes de surface et notamment d'adsorption soient bien compris. Ils sont rapidement décrits ci-dessous.

2. Les phénomènes d'adsorption

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface classique qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est alors « retenu » par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption est un processus spontané qui va permettre la transition entre un système gaz-solide ou liquide-solide thermodynamiquement instable (adsorbat+adsorbant) à un état plus stable. Finalement, lorsqu'un solide est immergé dans un fluide, les forces d'interaction régissant ce dernier vont évoluer de façon à minimiser les tensions de surface du solide. En règle générale, l'adsorbant n'est que faiblement modifié par l'adsorption et sa variation d'entropie est négligeable face à celle de l'adsorbat qui peut évoluer à la surface du solide [41–43]. Le phénomène inverse à l'adsorption est la désorption. Il existe plusieurs types d'adsorption :

- La physisorption, adsorption physique ou adsorption de van der Waals, est un phénomène réversible provenant de forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et les molécules du fluide. Ce phénomène est contrôlé par la diffusion des molécules et atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour des solides microporeux du fait de la diffusion plus difficile de l'adsorbat dans ses structures. La physisorption est un phénomène exothermique très dépendant de la température et de la pression. Les liaisons créées sont très faibles et la désorption peut être induite simplement sous l'effet d'agitations thermiques ou mécaniques.
- La chimisorption, adsorption chimique ou adsorption activée, provient d'une interaction chimique entre le solide et l'adsorbat mettant en jeu un échange d'électrons. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant comme dans le cas d'une réaction chimique. Les forces de liaisons sont plus fortes qu'au cours d'une physisorption et la désorption est donc plus difficile.
- L'électrosorption ou adsorption spécifique est définie comme l'adsorption induite par un potentiel présent sur la surface d'électrodes chargées. Ce phénomène d'adsorption est similaire au phénomène de chimisorption et admet donc la formation de liaisons chimiques entre les ions présents dans l'électrolyte et la surface de l'électrode.

L'électrosorption ayant lieu sous l'influence d'un champ électrique, elle nécessite que les espèces soient chargées. Sous l'application du champ électrique, une liaison chimique est donc créée, caractérisée par le transfert de la charge électrique partielle ou totale de l'ion au matériau d'électrode.

Ces phénomènes, permettant le stockage de charges, dépendent de la nature du matériau d'électrodes, et entraînent donc des types de stockage différents. En effet, le phénomène de physisorption concerne le stockage purement capacitif, électrostatique des charges, produit dans le cas d'électrodes à double couche électrochimique, tandis que la chimisorption ou l'électrosorption concernent plutôt le stockage faradique ou pseudo-capacitif, décrit ci-dessous.

3. La pseudo-capacité

La pseudo-capacité est un mécanisme de stockage de charge électrochimique se traduisant par des réactions d'oxydo-réduction réversibles appelées réactions faradiques qui ont lieu à la surface du matériau d'électrode. Ce type de stockage est aussi appelé stockage faradique en opposition au stockage purement capacitif des supercondensateurs à double couche électrochimique. Ces réactions s'accompagnent d'un transfert de charge électronique entre l'électrolyte et l'électrode provenant de l'adsorption des ions. Le transfert de charge faradique provient de réactions redox très rapides, de l'électrosorption et/ou de processus d'intercalation/insertion. Contrairement à la double couche électrochimique, processus pouvant contribuer seul au stockage des charges, la pseudo-capacité est un processus qui s'ajoute à celui de la double couche. Ces deux contributions à la capacité totale développée par un supercondensateur n'agissent pas en proportions similaires. En effet, la contribution de la pseudo-capacité va dépendre de la surface active des matériaux et de la structure des électrodes. La contribution de la pseudo-capacité peut être largement supérieure à celle de la capacité de double couche électrochimique.

Les réactions faradiques régissent le fonctionnement des batteries mais à la grande différence de celles-ci, celles de certains supercondensateurs sont des réactions très rapides dont le

processus est complètement réversible. Bien qu'il induise un transfert électronique, il n'y a pas de changement de phase critique pour le matériau d'électrode.

La pseudo-capacité développée est directement liée à la quantité de charges que peut céder ou capturer un matériau d'électrode et à la tension appliquée aux bornes du dispositif. Elle peut se calculer, dans ce cas encore, grâce à la relation :

$$dC = \frac{dq}{dV}$$

Où q est la charge échangée, V la tension et C la capacité. La quantité de charges que peut accepter ou céder un matériau dépend essentiellement de sa nature. Les oxydes de métaux de transition acceptent plusieurs degrés d'oxydation et sont des matériaux de choix pour ce type de stockage de charge.

4. Composition d'un supercondensateur

Comme énoncé précédemment, un supercondensateur est constitué de deux collecteurs de courant, en contact avec deux électrodes séparées par l'électrolyte. Les recherches se concentrent fortement sur les matériaux d'électrodes, dont les propriétés changent avec leur nature, tout comme le mécanisme de stockage associé. Les électrolytes, dont la stabilité en potentiel peut limiter les performances effectives du supercondensateur sont aussi très étudiés.

1. Les matériaux d'électrode

Le nombre important de recherches effectuées sur les matériaux d'électrodes pour supercondensateurs le montre : le choix de la matière active joue un rôle prépondérant sur les performances du dispositif final [44,45]. Le choix de ce matériau induit le mécanisme de stockage de l'énergie mis en jeu dans la cellule. Entre le stockage par double couche des supercondensateurs composés d'électrodes de carbone, et le stockage purement faradique des batteries, la recherche de nouveaux matériaux électrochimiquement actifs a induit l'émergence de nouveaux dispositifs pseudo-capacitifs, dispositifs utilisant des matériaux d'électrode impliquant des réactions rédox [46]. Ces matériaux pseudo-capacitifs se distinguent en effet du

carbone par leur mécanisme de stockage mais admettent toutefois une signature électrochimique similaire, malgré les processus faradiques mis en jeu. Ces matériaux sont en général des oxydes de métaux de transition, comme présentés plus haut, ou des polymères conducteurs. Néanmoins, une grande partie des recherches concernant les matériaux d'électrodes pour supercondensateurs s'est focalisée sur les matériaux carbonés offrant de nombreuses possibilités en termes de structures et propriétés.

❖ Les matériaux d'électrodes carbonés

Cette partie, comme les suivantes, ne correspond pas à une liste exhaustive des matériaux d'électrode carbonés qui sont très nombreux et peuvent se différencier par leur design très évolutif. Toutefois, les matériaux carbonés présentés ici incluent les carbones activés, les nanofibres de carbone et le graphène, correspondant à des matériaux à 1, 2 et 3 dimensions.

Le mécanisme de stockage par double couche électrochimique des supercondensateurs constitués d'électrodes de carbone, introduit plus haut, est très dépendant de la surface électrochimiquement accessible, et plus intrinsèquement à la surface spécifique développée par les matériaux. Il faut comprendre que la totalité de la surface spécifique ne va pas contribuer à la capacité spécifique développée par le matériau, ce qui explique que cette capacité ne varie pas linéairement avec la surface spécifique des matériaux [33,47,48]. La taille des pores est aussi un paramètre important sur la surface accessible aux ions de l'électrolyte. Chmiola et al, ont étudié les relations qui pouvaient être établies entre la taille des pores et la capacité développée par le matériau actif [36]. Ils ont montré que la capacité dépendait de la taille des pores mais aussi de la taille des ions solvatés ou désolvatés. Les phénomènes qui ont lieu au sein des pores peuvent aussi varier. En effet, lorsque le pore est très grand devant la taille de l'ion solvaté, la formation de la double couche électrochimique est possible. Lorsque la taille de pores diminue, il est plus difficile pour les ions d'accéder à la porosité et la capacité diminue. Par contre, lorsque la taille du pore devient très proche de celle de l'ion solvaté, la couche de solvation peut être déformée, diminuant la distance ion/surface, permettant d'augmenter drastiquement la capacité.

Du fait de leur prix assez bas, de leur grande surface spécifique, et de leur conductivité raisonnable, les carbones activés restent les matériaux d'électrode les plus largement utilisés pour les supercondensateurs, notamment dans les dispositifs commerciaux. Il existe de

nombreuses voies de synthèse de carbones activés qui permettent de varier leurs propriétés [32,49,50]. Ce sont leur synthèse et leur activation qui permettent de contrôler leur taille de pores et leur chimie de surface.

Néanmoins, le transport d'électrons entre les particules constitutives de l'électrode reste un élément pouvant limiter la conductivité électronique du matériau [51]. Contrairement à la structure des carbones activés, la structure longitudinale des nanofibres de carbone et des nanotubes de carbone permet un transport électronique optimisé, et, par conséquent, réduit considérablement la résistance de l'électrode. Avec un transport électronique optimisé, les nanofibres et les nanotubes de carbone semblent donc être de bons matériaux d'électrodes pour les applications de puissance. Toutefois, même si leur structure leur permet de développer des surfaces accessibles relativement importantes, ces matériaux développent des capacités qui demeurent faibles par rapport à celles d'autres matériaux.

Plusieurs études ont été menées dans le but d'évaluer le comportement capacitif du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit, issus de l'exfoliation du graphite, pour leur utilisation en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. Le graphène et ses dérivés admettent une large surface accessible et une conductivité électronique qui sont avantageux pour des matériaux d'électrode [52]. L'oxyde de graphène réduit est le plus intéressant. Sa surface, riche en groupements fonctionnels, lui confère une meilleure capacité spécifique que le graphène et l'oxyde de graphène. Ce dernier présente de plus, une moins bonne conductivité électronique. La présence de ces défauts de surface peut permettre le dopage métallique du graphène [53], mais peut aussi représenter un obstacle à la capacité si ces défauts réagissent de façon parasite avec l'électrolyte [54].

❖ Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition représentent la majeure partie des matériaux pseudo-capacitifs ; la contribution à la capacité spécifique qu'ils développent provient de réactions faradiques. Les recherches se sont focalisées sur le développement et l'emploi d'oxydes métalliques comme les oxydes de ruthénium [55-56], de vanadium [57-58], et plus particulièrement sur le dioxyde de manganèse [59-61]. L'utilisation de ces matériaux en tant que matériaux d'électrode pour supercondensateurs nécessite que le changement de leur état d'oxydation n'entraîne pas de changement de phase majeur, et que les réactions redox

impliquées dans le stockage des charges soient réversibles et rapides. Leur conductivité électronique étant souvent limitée, ces oxydes sont généralement mis en œuvre dans des électrodes composites, associés à un matériau carboné pour augmenter la conductivité électronique de l'électrode.

L'oxyde de ruthénium est le premier matériau d'électrode à avoir été étudié pour sa pseudo-capacité dans les années 70s [62]. RuO₂ possède neuf degrés d'oxydation possibles et une très bonne conductivité électronique, de l'ordre de 10⁴ S.cm⁻¹ [63]. Sa bonne conductivité électronique et son importante capacité spécifique théorique, 1500 F.g⁻¹ le rendent très intéressant pour les applications en supercondensateur [55,64]. Malheureusement, le coût élevé de ce matériau, sa toxicité et la pauvreté de ses ressources limitent son utilisation aux applications militaires.

Le dioxyde de manganèse a été étudié pour les applications en supercondensateur pour la première fois en 1999 [65]. Malgré sa conductivité électronique plutôt faible, comprise entre 10⁻⁷ et 10⁻³ S.cm⁻¹ en fonction de sa structure cristallographique, ce matériau d'électrode est particulièrement attractif du fait de son faible coût, de son abondance et de son faible impact environnemental [66,67]. Bien que la capacité théorique de MnO₂ soit de 1380 F.g⁻¹, celle-ci ne peut être atteinte que pour des films extrêmement fins à la surface des collecteurs de courant. En effet, les études basées sur l'utilisation de films d'électrodes d'épaisseurs plus conventionnelles, quelques dizaines à quelques centaines de microns, rapportent des valeurs de capacités spécifiques plus faibles ne représentant que 10 à 30 % de cette capacité théorique.

La figure 1.7 montre les réactions redox mises en jeu lors des cycles charge/décharge d'une électrode à base de MnO₂. Le cyclage d'électrodes de MnO₂ peut être limité par la présence trop importante de Mn³⁺ formés durant les réactions redox sans l'intervention d'électrolyte. Ce processus peut provoquer la dissolution de MnO₂ par le passage en solution de Mn²⁺ générés au cycle suivant, diminuant les performances de ce matériau au fil des cyclages successifs [68].

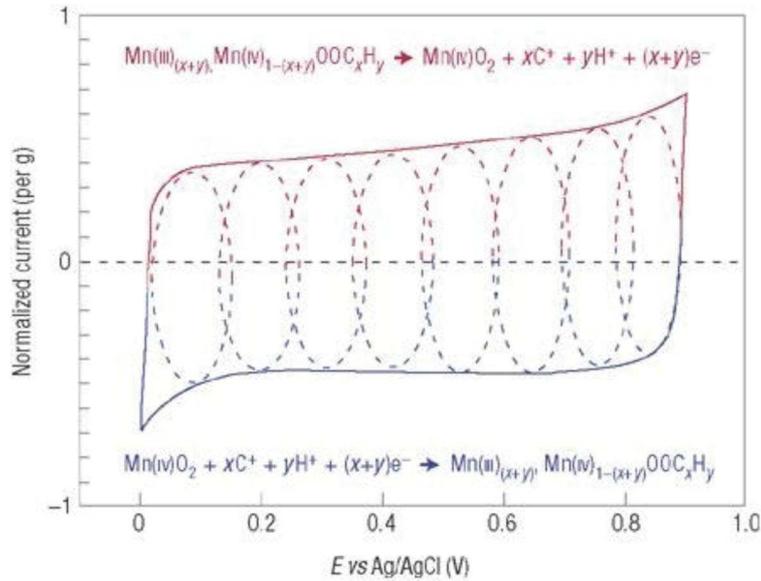


Figure 1.7 : Réactions redox mises en jeu lors du cyclage voltammétrique de MnO_2 [39]

❖ Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont des polymères possédant alternativement des liaisons simples et multiples pouvant être dopés pour devenir électriquement conducteurs [69,70]. Ces polymères sont rendus conducteurs par l'excès de charges qui peut être délocalisé sur toute la chaîne du polymère. Ce phénomène totalement réversible et leur faible coût les rendent intéressants pour les applications en supercondensateur. Leur conductivité électronique dépend de leur niveau de dopage et est souvent supérieure à celle des oxydes métalliques. Les polymères les plus étudiés pour ces applications sont le polypyrrole, la polyaniline et différents dérivés [71,72]. Les processus de charge/décharge au sein des polymères conducteurs correspondent aux processus de dopage/dédopage, essentiellement dus à l'insertion et la désinsertion des contre ions dans la chaîne polymère lorsque les électrodes sont polarisées. Le nombre limité de cycles charge/décharge qu'ils admettent limite malheureusement leur usage.

2. Les électrolytes

Un électrolyte est un composé rendu conducteur par les ions mobiles qu'il contient. Dans le cas des supercondensateurs, ce composé se situe entre les électrodes et va fournir, sous l'effet d'un champ électrique, les charges à l'une ou l'autre électrode. Il existe des électrolytes solides, liquides ou gélifiés.

Les électrolytes solides sont des verres ou des polymères qui limitent les fuites de liquide potentiellement nocives au sein du dispositif. Néanmoins, le transport des ions dans ces solides est plus lent que dans les électrolytes liquides.

Il existe trois types d'électrolytes liquides. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 1.1 : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les liquides ioniques. Les solutions organiques chargées ont été abondamment utilisées, mais il a vite été question de les remplacer du fait de leur toxicité. Cette toxicité dépend essentiellement du solvant. L'acétonitrile est le solvant le plus utilisé bien que nocif et inflammable. De tels électrolytes s'utilisent sur des fenêtres de potentiel bien supérieures à celles des électrolytes aqueux mais tout de même plus faible que celles des liquides ioniques.

Les liquides ioniques se distinguent des autres électrolytes par l'absence de solvant, composés uniquement d'anions et de cations. En effet, les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C et souvent même à température ambiante. Leurs propriétés permettent de les utiliser sur des fenêtres de potentiel, paramètres limitant la capacité et la densité d'énergie, bien supérieures aux fenêtres de potentiel des électrolytes aqueux ou organiques. Même si leur conductivité ionique est assez faible, les liquides ioniques possèdent des qualités électrochimiques les rendant particulièrement attractifs [73–75]. Ils sont très stables électrochimiquement, admettant donc une large fenêtre de potentiel, peuvent être utilisés sur une large gamme de températures, mais surtout leur structure est tout à fait adaptable aux propriétés qui leur sont demandées. Cette adaptation fait d'ailleurs l'objet d'un chapitre de cette thèse, dans lequel un liquide ionique a été fonctionnalisé par des groupements électro-actifs.

5. Techniques de caractérisation électrochimique

Trois techniques de caractérisation électrochimique sont principalement utilisées pour l'étude des supercondensateurs. Ces techniques sont la voltammétrie cyclique, le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique très répandue et très utile pour étudier les supercondensateurs. Elle permet, en effet, de déterminer le caractère capacitif, pseudo-capacitif ou faradique de la matière active utilisée pour la fabrication des électrodes, mais aussi de contrôler la stabilité en potentiel d'un supercondensateur en fonction de la nature de ses composants. Ces deux paramètres vont être facilement visibles sur le cycle voltamétrique ; les réactions faradiques et l'instabilité au regard de la fenêtre de potentiel se distinguent par des pics de forte intensité. Cette technique est aussi utilisée pour mesurer la capacité des électrodes et donc de la matière active du supercondensateur. Elle est réalisée grâce à l'application d'une vitesse de balayage en potentiel constante sur la fenêtre de potentiel choisie. Le potentiel varie donc linéairement avec le temps et peut être traduit par la relation très simple :

$$U(t) = U_0 + vt$$

Dans cette relation, U_0 représente le potentiel initial, exprimé en volt (V), v la vitesse de balayage, exprimée en volt par seconde ($V.s^{-1}$), et enfin t , le temps, exprimé en secondes, s . Dans cette technique, la réponse en courant est mesurée sur la fenêtre de potentiel jusqu'à une valeur seuil de celui-ci appelée potentiel d'inversion, et à partir de laquelle le sens de balayage du potentiel est inversé de façon à vérifier la réversibilité des phénomènes grâce à la réponse en courant retour et ceci jusqu'au potentiel inférieur de la fenêtre de potentiel. On obtient ainsi des cycles de charge/décharge. La réponse en courant d'un supercondensateur idéal testé en voltammétrie cyclique est montrée sur la figure 1.8 (a). Un tel voltammogramme est caractéristique de l'absence de réaction faradique. Les voltammogrammes peuvent être légèrement déformés et voient leur forme écartée de cette forme strictement rectangulaire

(figure 1.8 (b)). De telles déformations peuvent trouver leur origine dans la présence de résistances, notamment dues aux mauvais contacts électrodes/collecteurs de courant, aux interfaces électrodes/électrolytes limitées ou aux courants de fuite. D'autres déformations, dues à la présence de pics d'oxydation et de réduction, permettent de révéler la présence de réactions faradiques. De Levie a proposé de modéliser des voltammogrammes de supercondensateurs réel par la mise en série et en parallèle de condensateurs et de résistances [76].

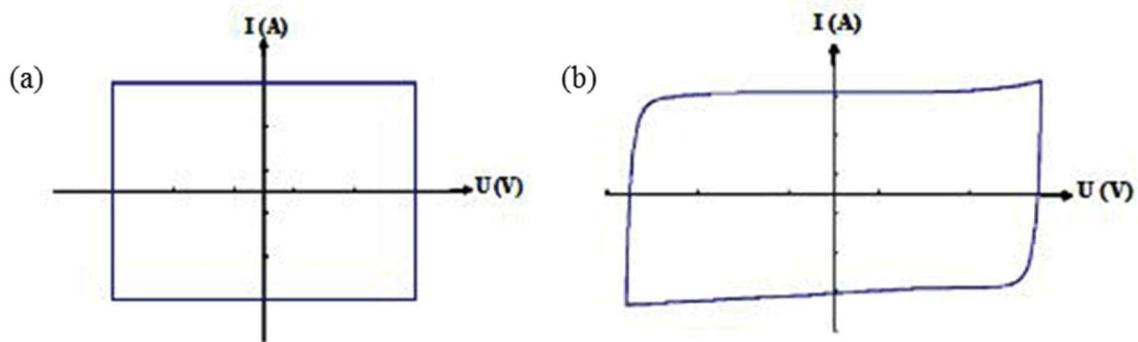


Figure 1.8 : Signature voltammétrique d'un supercondensateur parfait (a) et d'un supercondensateur réel (b)[77]

2. Le cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique se différencie de la voltammétrie cyclique par le fait que, comme l'indique son nom, dans cette technique, le courant qui est appliqué aux bornes du supercondensateur est constant et c'est la réponse en potentiel de la cellule et/ou de l'électrode de travail qui est enregistrée. En effet, dans ce cas, l'application du courant fait varier le potentiel entre les bornes de la fenêtre de potentiel pendant les étapes de charge ou de décharge. De la même façon qu'en voltammétrie cyclique, lorsque le potentiel atteint une borne de celle-ci, le courant est inversé jusqu'à ce que l'autre borne de potentiel soit atteinte. Le supercondensateur se charge jusqu'à la valeur U_{\max} de la fenêtre de potentiel, valeur dépendant notamment de l'électrolyte utilisé, lorsque le courant appliqué est positif et se décharge jusqu'au potentiel U_{\min} , égal à 0 V dans le cas de l'étude d'une cellule complète, lorsque le courant est négatif. Un cycle correspond à une charge et une décharge complète, et c'est donc la répétition de ces cycles qui est appelée cyclage galvanostatique. Cette technique permet de caractériser le comportement d'un supercondensateur en fonction du temps à travers, notamment, le calcul de

la capacité spécifique du matériau actif de l'électrode, de la chute ohmique associée, et de confirmer la stabilité du supercondensateur au cours des cycles.

Dans le cas d'un supercondensateur modélisé par la mise en série d'un condensateur et d'une résistance, la tension mesurée lors de l'application d'un courant i sur l'électrode peut être calculée grâce à la relation :

$$U = U_{résistance} + U_{condensateur} = i(ESR) + \frac{i}{C_{SC}} \int_0^t dt = i\left(ESR + \frac{t}{C_{SC}}\right)$$

Lorsqu'un supercondensateur parfait est soumis à un courant constant, la variation de son potentiel est linéaire par rapport au temps. Néanmoins, même si la non linéarité peut être attribuée à la variation de la capacité en fonction du potentiel, dans un supercondensateur réel des courants faradiques peuvent apparaître, altérant la linéarité du potentiel par rapport au temps. La chute ohmique peut également être déterminée par une déformation de la droite $U(t)$, un saut de potentiel, en début de charge et de décharge. Cette résistance est une composante de la résistance série équivalente du dispositif complet. Au cours d'un grand nombre de cycles, cette résistance peut varier. Une augmentation peut notamment être due à la dégradation des différents constituants du supercondensateur, la corrosion des collecteurs de courant, l'apparition de réactions parasites à la surface du matériau d'électrode ou la dégradation de l'électrolyte. La variation de la capacité et de la résistance au cours des cycles caractérise alors la cyclabilité du supercondensateur.

3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de caractérisation permettant de mesurer l'impédance d'un dispositif électrochimique, en injectant une variation de tension sinusoïdale de faible intensité (typiquement ± 5 mV) aux bornes des électrodes. Dans le cas des dispositifs de stockage de l'énergie, cette technique mesure le déphasage, c'est-à-dire le décalage présent entre les signaux d'entrée et de sortie en fonction de leur fréquence f . Cette technique consiste donc en un balayage à différentes fréquences, en général entre 50 kHz et 10 mHz, qui permet de différencier les différents processus en fonction de leur constante de temps : les réponses obtenues dans la région de hautes fréquences sont principalement caractéristiques de la résistance de l'électrolyte et de contact, tandis que les réponses obtenues dans la région

des basses fréquences concernent plutôt les paramètres cinétiques entrant en jeu. Cette technique permet de déterminer la résistance série équivalente d'un dispositif (ESR) ainsi que sa capacité. Un diagramme de Nyquist est souvent utilisé pour représenter la courbe obtenue par cette technique. Ce diagramme est composé en ordonnées de l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance Z , notée $\text{Im}(Z)$, et en abscisses de la composante réel de Z , notée $\text{Re}(Z)$. L'impédance Z est donc composée d'une partie réelle, qui correspond à la résistance, et d'une partie imaginaire qui correspond, elle, à la capacité.

Cette impédance peut donc s'écrire $Z = Z' + j Z''$. D'après De Levie[76], le supercondensateur pouvant être modélisé par la mise en série d'une résistance et d'un condensateur. Eléments dont les impédances sont, respectivement, un réel R et un imaginaire de la forme $\frac{1}{j C \omega}$. L'impédance d'un tel système peut donc s'écrire :

$$Z = R + \frac{1}{j C \omega}$$

Dans cette équation, lorsque la pulsation ω tend vers l'infini, donc lorsque la fréquence augmente, l'impédance tend vers le comportement d'une résistance, tandis que lorsque ω tend vers 0, dans la région des basses fréquences, l'impédance tend vers celui d'une capacité. Cela vérifie donc la mise en évidence du caractère capacitif du supercondensateur vers les basses fréquences. Lorsque la fréquence est augmentée, une transition entre les caractères capacitifs et résistifs de la cellule étudiée apparaît. Cette transition est caractérisée par une fréquence de coude. Avant cette fréquence, dans la partie des hautes fréquences sur le diagramme de Nyquist, la courbe peut être de la forme d'un demi-cercle, dont la taille varie en fonction de la résistance série équivalente du système, tandis qu'après cette fréquence, dans la région des basses fréquences, la courbe prend la forme d'une droite dont l'angle peut varier en fonction du caractère capacitif du système.

Cette technique peut donc permettre de déterminer la résistance série équivalente (ESR) et la capacité de supercondensateur grâce aux formules :

$$ESR(\omega) = \text{Re}(Z)S$$

Avec $ESR(\omega)$ la valeur de la résistance série équivalente, exprimée en $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$, $\text{Re}(Z)$ la partie réelle de l'impédance, exprimée en Ω et S la surface de l'électrode exprimée en cm^2 .

$$C = \frac{2}{\omega \operatorname{Im}(Z)m}$$

Dans laquelle, C est la capacité spécifique du condensateur, exprimée en $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, ω , la pulsation exprimée en Hz , $\operatorname{Im}(Z)$ la partie imaginaire de l'impédance exprimée en Ω et m la masse de matière active d'une électrode, exprimée en g .

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique très précise et délicate. Dans les études suivantes, elle ne sera donc utilisée que de façon à comparer les différents dispositifs entre eux. En effet, les valeurs de la résistance série équivalente des différents systèmes étant généralement trop élevées pour décrire le comportement effectif du supercondensateur, notamment dues aux interfaces matériaux actifs/collecteurs de courant de trop mauvaise qualité, n'ont pas été prises en compte, et cette technique n'a donc pas été utilisée pour la détermination des capacités spécifiques des matériaux.

L'ensemble de ces techniques de caractérisation électrochimique est très utile pour déterminer les différents comportements de supercondensateurs. Elles ont donc permis, dans les études qui composent ce manuscrit, de comparer le comportement électrochimique de différents oxydes de manganèse, et de matériaux composites. Elles ont aussi permis d'évaluer les contributions des fonctions biredox des liquides ioniques utilisés en cellule symétrique composée d'électrodes carbonées.

6. Références

- [1] <http://www.histoire-pour-tous.fr/inventions/309-in>.
- [2] <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom>.
- [3] Les grands hommes de l'électricité, <http://etab.ac-poitiers.fr/coll-ta-thouars/spip.ph>.
- [4] H. Becker, Low voltage electrolytic capacitor, US Pat. 2800616 (1957).
- [5] R.A. Rightmire, Electrical energy storage apparatus, US Pat. 3288641 (1966).
- [6] J.G. Schindall, The change of the Ultra-capacitors, IEEE Spectr. (2007).
- [7] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors fundamentals and technological applications, Kluwer Acad. 10 (1999) 221–257.
- [8] R. Kotz, M.W. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitor, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2483–2498.
- [9] T.C. Murphy, R.B. Wright, R.A. Sutula, N, Electrochem. Soc. Penningt. , Proc. 96 (1997) 258.
- [10] IEA, Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes, Int. Energy Agency. (1999).
- [11] C. Bonneau, , L'usine Nouv. (2000) 2748.
- [12] <Http://www.batscap.com/en/actualites/communiqués/Prelease-february-2007.pdf>
- [13] Http://www.cea-investissement.com/actualite-detail.php?id_actualite=53
- [14] T. Christen, M.W. Carlen, Theory of Ragone plots, J. Power Sources. 91 (2000) 210–216. doi:10.1016/S0378-7753(00)00474-2.
- [15] <Http://www.citroen.fr/technologie-ehdi/#/technologie-ehdi>,
- [16]Http://www.batterypoweronline.com/images/PDFs_articles_whitepaper_appros/Maxwell%20Technologies.pdf
- [17] Http://www.chinabuses.org/news/2013/0221/article_6632.html
- [18] <Http://www.lejournaldesentreprises.com/regionale/Bretagne/lorient-un-premier-bateau-a-passagerssans-emission-de-co2-pour-stx-france-18-09-2013-204136.php>
- [19] <Http://www.supercondensateur.com/bus-electrique-supercondensateur-adopte-en-chine>

- [20] [Http://www.afhypac.org/images/documents/gdr_pacs2_myrteecece.pdf](http://www.afhypac.org/images/documents/gdr_pacs2_myrteecece.pdf)
- [21] [Http://www.supercondensateur.com/bouclier-anti-missile-laser-star-wars-bus-electrique-supercondensateur](http://www.supercondensateur.com/bouclier-anti-missile-laser-star-wars-bus-electrique-supercondensateur)
- [22] [Http://middleeast-armscontrol.com/2013/05/08/battle-over-iron-dome](http://middleeast-armscontrol.com/2013/05/08/battle-over-iron-dome)
- [23] K. Jost, D. Stenger, C.R. Perez, J.K. McDonough, K. Lian, Y. Gogotsi, et al., Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2698.
- [24] M.F. El-Kady, V. Strong, R. Dubin, R.B. Kaner, , *Science.* 335 (2012) 1326.
- [25] [Http://www.sagem-ds.com/spip.php?rubrique116&lang=fr](http://www.sagem-ds.com/spip.php?rubrique116&lang=fr)
- [26] [Http://www.agence-nationale-recherche.fr/suivi-bilan/energie-durable/production-renouvelable-et-gestion-de-l-electricite/fiche-projet-progelec-2011/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-11-PRGE-0008](http://www.agence-nationale-recherche.fr/suivi-bilan/energie-durable/production-renouvelable-et-gestion-de-l-electricite/fiche-projet-progelec-2011/?tx_lwmsuivibilan_pi2%5BCODE%5D=ANR-11-PRGE-0008)
- [27] H. Helmholtz, Studien uber elektrische grenzschichten, *Ann. Phys.* 243 (1879) 337–382.
- [28] L.G. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 25 (1909) 654–657.
- [29] D.L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, London, Edinbg. Dublo, *Philisophical Mag. J. Sci.* 25 (1913) 475–481.
- [30] O. Stern, The theory of the electrolytic double shift, *Zeitschrift Fur Electrochemie Ind Angew. Phys. Chemie.* 30 (1924) 508–516.
- [31] Pseudocapacité EDLC Supercap Supercondensateurs Stockage capacitif et stockage faradique Stockage capacitif : capacité de double couche
- [32] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [33] D. Qu, H. Shi, Studies of activated carbons used in double layer capacitors, *J. Power Sources.* 74 (1998) 99–107.
- [34] C. Kim, B.T.N. Ngoc, K.S. Yang, M. Kojima, Y. a. Kim, Y.J. Kim, et al., Self-Sustained Thin Webs Consisting of Porous Carbon Nanofibers for Supercapacitors via the Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions Containing Zinc Chloride, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2341–2346. doi:10.1002/adma.200602184.
- [35] E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Performance of Manganese Oxide/CNTs Composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A229. doi:10.1149/1.1834913.

- [36] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science* (80-.). 313 (2006) 1760–1763.
- [37] A. Janes, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006).
- [38] B.D.. Shanina, A.A. Konchits, S.P. Kolesnik, A.I. Veynger, A.M. Danishevskii, V.V. Popov, et al., , *Carbon N. Y.* 41 (2003) 3027.
- [39] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [40] W.W. Huang, R. Frech, , *Solid State Ionics.* 86 (1999) 395.
- [41] J. O'M Bockris, A. V. Devanathan, K. Muller, On the Structure of Charged Interfaces, *Proc. R. Soc.* 274 (1963) 55–79.
- [42] P.A. Webb, , *MIT Tech. Publ.* 12 (2003).
- [43] K.Y. Foo, B.H. Hameed, , *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 552–559.
- [44] Y. Gogotsi, D. Guldi, R. McCreery, C.-C. Hu, C. Merlet, F. Beguin, et al., *Carbon electrodes for energy storage: general discussion*, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 239–260.
- [45] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science.* 343 (2014) 1210–1211.
- [46] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597.
- [47] J. Gamby, P.-L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J. Power Sources.* 101 (2001) 109–116.
- [48] H. Shi, Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1633–1639.
- [49] C. Kim, Electrochemical characterization of electrospun activated carbon nanofibres as an electrode in supercapacitors, *J. Power Sources.* 142 (2005) 382–388.
- [50] M.-J. Jung, E. Jeong, Y. Kim, Y.-S. Lee, Influence of the textual properties of activated carbon nanofibers on the performance of electric double-layer capacitors, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1315–1319.
- [51] J.B. Baxter, E.S. Aydil, Nanowire based dye sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005).

- [52] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, Electric field effect in atomically thin carbon film, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [53] E. Paek, A.J. Pak, G.S. Hwang, Capacitance enhancement induced by metal doping in graphene based supercapacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 12168–12176.
- [54] S. Kerisit, B. Schwenzer, M. Vijayakumar, Effects of oxygen-containing functional groups on supercapacitor performances, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2330–2334.
- [55] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703.
- [56] M. Jayalakshmi, N. Venugopal, K.P. Raya, M.M. Rao, *J. Power Sources*. 158 (2006) 1538–1543.
- [57] K.W. Nam, , *J. Power Sources*. 182 (2008) 642–652.
- [58] R.N. Reddy, R.G. Reddy, , *J. Power Sources*. 156 (2006) 700–704.
- [59] Q. Li, K.X. Li, J.Y. Gu, H. Fan, , *J. Phys. Chem. Solids*. 69 (2008) 1733–1739.
- [60] R.N. Reddy, R.G. Reddy, Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material, *J. Power Sources*. 132 (2004) 315–320. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.054.
- [61] T. Brousse, , *J. Electrochim. Soc.* 153 (2006) 2171–2180.
- [62] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 359–362.
- [63] F. Cao, J. Prakash, , *J. Power Sources*. 92 (2001) 40–44.
- [64] Y.-W. Ju, G.-R. Choi, H.-R. Jung, C. Kim, K.-S. Yang, W.-J. Lee, A hydrous ruthenium oxide-carbon nanofibers composite electrodes prepared by electrospinning, *J. Electrochemical Soc.* 154 (2013) A192–A197.
- [65] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220–223.
- [66] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors, *J. Power Sources*. 206 (2012) 454–462.
- [67] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in situ study of the thermal behavior of manganese dioxide materials: toward selected electrode materials for supercapacitors., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 3493–505.

- [68] Y.C. Hsieh, K.T. Lee, Y.P. Lin, N.L. Wu, S.W. Donne, Investigation on capacity fading of aqueous $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ electrochemical capacitor, *J. Power Sources*. 177 (2008) 660–664.
- [69] A.J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Tech. L'ingénieur. (2002).
- [70] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—Progress and prospects, *Electrochim. Acta*. 101 (2013) 109–129. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.116.
- [71] S.R. Sivakkumar, R. Saraswathi, Performance evaluation of poly(N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices, *J. Power Sources*. 137 (2004) 322–328.
- [72] G. a. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1–12.
- [73] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *MRS Bull.* 38 (2013) 554–559.
- [74] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future., *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [75] A. Lewandowski, M. Galinski, Carbon ionic liquid double layer capacitor, *J. Phys. Chem. Solids*. 65 (2004) 281–286.
- [76] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochim. Acta*. 9 (1964) 1231–1245.
- [77] C. Largeot, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).

Chapitre 2 : Synthèse de MnO₂ pour la formulation d'encres à déposer sur substrats flexibles.

Tables des matières

1. Introduction	49
2. Conditions expérimentales	51
1. Synthèse des oxydes de manganèse	51
2. Caractérisation physique	52
3. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:	53
3. Résultats et discussion.....	55
4. Utilisation des encres pour la fabrication d'électrodes flexibles.....	74
1. Comportement rhéologique des suspensions.....	77
2. Propriétés électrochimiques des dépôts.....	79
5. Conclusion.....	82
6. Résumé	83
7. Références	84

Chapitre 2 : Synthèse de MnO₂ pour la formulation d'encres à déposer sur substrats flexibles.

1. Introduction

Le rapport entre les hommes et l'électronique devient de plus en plus étroit. L'électronique se rapproche de plus en plus de la peau, jusqu'à parfois passer en dessous. Avec l'avènement de l'électronique portable et mobile, elle va jusqu'à faire partie des vêtements, notamment pour des applications et services allant de la surveillance de la santé aux lunettes numériques. En conséquence, l'électronique portable nécessite une source d'énergie et de puissance décentralisée, elle aussi portable et autonome, associée ou non à un dispositif de conversion [1,2]. Actuellement, une grande attention est portée sur le développement de tels dispositifs, mais aussi sur des modules thermo- ou piezo- électriques [3,4], ou des systèmes de collecte d'énergie in vivo [5,6].

En plus des besoins en puissance et énergie, ces dispositifs doivent présenter des caractéristiques spécifiques dues à leur intégration dans les vêtements telles que la flexibilité, la sécurité, une taille moindre, qu'ils soient légers, pas trop coûteux, fabriqués à partir de matériaux recyclables et éventuellement être lavables, hypoallergéniques, biocompatibles,.... Il apparaît alors que le développement de supercondensateurs flexibles constituerait une avancée technologique importante pour les applications en technologie portable. La flexibilité est la propriété la plus difficile à mettre en œuvre lorsqu'il s'agit de conserver les performances électrochimiques et l'intégrité mécanique à l'échelle du matériau d'électrode, de l'électrode, ou du dispositif. En effet, la flexibilité est une propriété qui ne concerne pas seulement chaque partie du dispositif individuellement, comme les collecteurs de courant, les électrodes, et l'électrolyte, mais aussi les différentes interfaces du dispositif entier qui doit être électrochimiquement et mécaniquement performant et adapté à l'utilisation réelle de celui-ci [7–10].

Différentes approches ont été explorées pour la fabrication de supercondensateurs flexibles de haute performances. Le tissu étant la base des vêtements, Jost et al [11] ont étudié des électrodes à base de fibres de carbone tissées ou sérigraphiées montrant une bonne flexibilité et des performances électrochimiques intéressantes. Le procédé utilisé dans leur étude semble, de

plus, être facile à mettre en place pour un coût limité [11]. Parmi les autres approches déjà étudiées, le dépôt de matériaux pseudo-capacitifs sur des substrats flexibles a été le plus souvent considéré pour la fabrication de matériaux d'électrode. Plusieurs travaux ont été consacrés aux électrodes à base de graphène ou de fibres de carbone [12,13], et à la croissance d'oxydes métalliques pseudo-capacitifs à la surface des feuillets de graphène ou des fibres de carbone [7,9,14–19]. De tels dépôts peuvent aussi être effectués par électro-dépôt, enduction centrifuge (spin coating), électrophorèse, spray ou jet d'encre [8,13,20–24]. Les deux premières méthodes citées ici sont réalisées à partir de précurseurs solubilisés, tandis que les trois suivants nécessitent l'emploi de matériaux électro-actifs sous leur forme pulvérulente. L'obtention d'un dépôt uniforme et efficace à partir de matériaux pulvérulents nécessite la formulation de suspensions stables généralement obtenues par l'utilisation de dispersants et présentant des caractéristiques rhéologiques spécifiques à la méthode de dépôt utilisée.

De récentes études ont d'ailleurs montré l'efficacité de surfactants tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) [25,26] et le Triton X100 (TX100) [27] pour la mise en œuvre de dépôts de MnO₂ par électrophorèse. De façon similaire, l'acide caféique ou cathécol a été utilisé en tant qu'agent stabilisant pour de l'électrodépôt à partir de sels de Mn²⁺ [28,29]. Les électrodes à base de MnO₂ résultantes ont montré de bonnes performances électrochimiques.

Contrairement à ces études, une optimisation de l'étape de dispersion des particules MnO₂ et de ce fait une amélioration des propriétés rhéologiques des suspensions ou des encres correspondantes peuvent être envisagées par la synthèse de particules de MnO₂ en présence de dispersants pendant leur synthèse. Cette approche n'est envisageable uniquement si le comportement électrochimique et les propriétés du matériau ainsi obtenu sont au moins conservés, et au mieux optimisés par rapport aux performances électrochimiques de MnO₂ synthétisé sans l'ajout de surfactant.

Ce chapitre concerne donc l'impact que peut avoir la présence de dispersants utilisés pendant la synthèse par co-précipitation de particules de MnO₂ sur les caractéristiques électrochimiques des matériaux obtenus. La structure des oxydes de manganèse préparés a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudres, et spectroscopie vibrationnelle Raman. La morphologie de surface a été imagée par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et les surfaces spécifiques ont été calculées à partir de mesures d'adsorption/désorption d'azote par la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). La charge de

surface, caractéristique importante dans l'évaluation de la dispersabilité des particules, a été déterminée par Zetamétrie. Une étude plus poussée de la surface a été menée par spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS) des régions 3s du manganèse et 1s de l'oxygène. Les propriétés électrochimiques des différents oxydes de manganèse produits ont été évaluées par voltammétrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les différents résultats obtenus ont alors été mis en relation avec les différences observées sur les caractéristiques morphologiques et surfaciques des matériaux.

2. Conditions expérimentales

1. Synthèse des oxydes de manganèse

L'oxyde de manganèse de référence (MnO_x) a été préparé par une synthèse simple par co-précipitation par réaction entre le permanganate de potassium KMnO₄ et le sulfate de manganèse monohydraté MnSO₄.H₂O [22,23]. Cette même synthèse a été utilisée pour préparer les autres oxydes de manganèse en présence de différents dispersants : acide caféique, C₉H₈O₄, (CA, 98% Sigma Aldrich), dodecylsulfate de sodium, C₁₂H₂₅NaO₄S (SDS, ACS reagent, 99% Sigma Aldrich) et triton X100, C₃₃H₆₀O_{10.5} (Sigma Aldrich), sous contrôle du pH. Pour ce faire, 0,013 moles KMnO₄ (99%, Alfa Aesar) et 0,1 g de CA, SDS ou Triton TX100 ont été dissouts dans 100 mL d'eau déminéralisée par un système de déionisation ELGALab, dont la résistivité est supérieure à 18 MΩcm. Lors de la dissolution, le mélange est maintenu à 20°C grâce un bain d'eau fraîche de façon à éviter tout échauffement indésirable de la solution. En parallèle, 0,019 moles de sulfate de manganèse monohydraté (99%, VWR) sont dissouts dans 100 mL d'eau déminéralisée. Cette dernière solution est ensuite ajoutée, sur une heure, goutte à goutte, à la solution de KMnO₄ sous agitation magnétique. L'agitation est maintenue durant 1 h à l'issue du mélange. La suspension obtenue est alors filtrée sur büchner et la poudre rincée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que le filtrat ait le même pH que celui de l'eau déminéralisée. Le produit final est séché à 90 °C durant une nuit et nommé pour la suite MnO_x, MnO_x/SDS, MnO_x/CA, MnO_x/TX100, en fonction du dispersant en présence duquel il a été synthétisé.

2. *Caractérisation physique*

Les poudres obtenues à l'issue des synthèses précédentes ont ensuite été caractérisées de plusieurs façons. Dans un premier temps, leur structure a été identifiée par diffractométrie des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert (Cu K α 1 radiation) en configuration Bragg-Brentano sur une fenêtre angulaire allant de 5° à 70° (2 θ). Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) grâce, respectivement, à des microscopes Hitachi S-4800 et JEOL 1200 EX2, ont permis d'observer la morphologie de leurs particules. La surface spécifique de chaque poudre a été déterminée à partir des courbes d'adsorption/désorption d'azote à -196 °C (77 K) mesurée avec un automate Micromeritics ASAP 2020. Avant la mesure des isothermes d'adsorption, chaque échantillon a été dégazé de la même façon. Pour ce faire, les échantillons de poudre ont été chauffés avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis maintenus à 120 °C pendant 8h sous un vide inférieur à 2 Pa. Les spectres Raman de chaque oxyde de manganèse ont été mesurés par rétrodiffusion à l'aide d'un spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis IR² sous laser rouge de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm, un microscope Olympus et un dispositif de couplage d'une caméra et d'un système de refroidissement thermoélectrique à effet Peltier. Les potentiels zeta ont été déterminés à l'aide d'un Zetamètre Malvern Nano ZS HT sur les poudres préalablement dispersées dans des solutions aqueuses de différents pHs compris entre 2 et 8. Pour limiter la variation de la force ionique des suspensions en fonction du pH, un tampon ionique est utilisé. Le tableau 2.1 décrit les concentrations en acide et en base des solutions utilisées.

pH théorique	2	4	6	8
[H ₂ SO ₄]	1,5.10 ⁻²	1,005.10 ⁻²	1,00005.10 ⁻²	1.10 ⁻²
[NaOH]	2.10 ⁻²	2.10 ⁻²	2.10 ⁻²	2,0001.10 ⁻²
[H ₃ O ⁺]final	1.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁶	-
[OH ⁻]final	-	-	-	10 ⁻⁶

Tableau 1.1 Composition en concentration molaire des tampons de pH utilisés pour les mesures par Zetamétrie

Les spectres de spectroscopie photo-électronique à rayons X ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 250 Thermo Electron, avec une source monochromatique Al K α X-ray (1486.6 eV). La surface analysée avait un diamètre de 400 μ m. L'énergie des différents spectres photo-électroniques a été calibrée à partir de l'énergie de la liaison C-C de la région C1s à 284.81 eV.

3. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:

Chaque électrode est constituée d'un matériau principal dit « actif » à fonction capacitive ou pseudo-capacitive, d'un matériau de bonne conductivité électronique, permettant d'améliorer celle de l'électrode, et d'un liant organique assurant la tenue mécanique des électrodes. Le matériau actif est ici l'oxyde de manganèse synthétisé en présence ou pas d'un surfactant. Il représente 75% de la masse totale de l'électrode. Le matériau permettant d'améliorer la conductivité électrique est du noir de carbone de type « Black Furnace » fourni par la société Superior Graphite. La surface spécifique de ce noir de carbone est faible (35 m²/g) et il est introduit à une masse égale à 15 % de la masse totale de l'électrode. Cette quantité permet d'assurer une bonne percolation électrique entre les particules du matériau actif sans en altérer significativement la capacité. Le liant utilisé est du polytétrafluoroéthylène (PTFE) mis en suspension dans de l'eau. La masse de PTFE constitue 10 % de la masse totale de l'électrode après séchage pour garantir une tenue mécanique suffisante. La matrice polymère ainsi formée est suffisamment poreuse pour ne pas affecter la diffusion des ions dans l'électrode.

Les électrodes sont obtenues en mélangeant manuellement dans les proportions massiques définies plus haut (75/15/10) les trois matériaux qui se présentent sous forme de poudre, ou de suspension aqueuse à 60% en masse pour le PTFE, dans de l'acétone jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse. Cette pâte est ensuite étalée par laminages successifs sur une plaque en verre à l'aide d'un rouleau lui aussi en verre pour obtenir un film d'environ 100 μ m d'épaisseur. Ce film est alors découpé en électrodes de 1 cm² de surface et séché toute une nuit à 90°C. Les électrodes ainsi obtenues sont pressées à 10 tonnes pendant 10 minutes dans des grilles d'acier inox qui servent de collecteurs de courant. Avant les différentes caractérisations électrochimiques, l'électrode est placée sous vide à température ambiante toute une nuit puis

immergée sous vide pendant 4 heures dans Na₂SO₄ (99%, Aldrich) 1 M, électrolyte utilisé pour les expériences.

Les propriétés électrochimiques ont été évaluées à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation électrochimique avec un potentiostat VMP3 Biologic exploité sous le logiciel EC-Lab V10.38. Les mesures ont été effectuées en configuration 3 électrodes conventionnelles ; une contre-électrode en platine, une électrode de référence Ag/AgCl conditionnée en milieu KCl 3M et l'électrode de travail composite à base d'oxyde de manganèse. Les électrodes ont été testées en voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s de manière à vérifier leur comportement capacitif et la rétention de capacité au cours de milliers de cycles de charge décharge. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées sur un domaine de fréquence de 1 GHz à 10 mHz et une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (5 mV). La tension appliquée est exprimée grâce à la relation suivante :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\omega t)$$

dans laquelle U_0 est la tension initiale du supercondensateur (V), soit la tension en circuit ouvert de la cellule, voisine de 0 V, ΔU l'amplitude du signal (V), ω la pulsation (Hz) ; $\omega = 2 \pi f$ où f est la fréquence du signal.

A cette tension correspond un courant sinusoïdal d'amplitude ΔI déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$$

avec I_0 le courant initial du supercondensateur (A), dans toute notre étude I_0 est nul. Pour faciliter les traitements, il est courant d'exprimer la tension appliquée et sa réponse en courant sous leur forme complexe :

$$U(\omega) = U e^{j\omega t}$$

$$I(\omega) = I e^{j(\omega t + \varphi)}$$

L'impédance complexe est définie par le rapport entre ces deux grandeurs :

$$Z_\omega = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U}{I} e^{-j\varphi}$$

Cette impédance complexe est composée d'une partie réelle Z' , qui correspond à la résistance, et d'une partie imaginaire Z'' , qui correspond à la capacité et peut donc s'écrire $Z = Z' + jZ''$. Le plan de Nyquist est le plan le plus utilisé pour représenter l'évolution de l'impédance pour différentes fréquences. Dans celui-ci, l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance ($-Z''$) est tracée en fonction de sa partie réelle (Z'). Le graphe de Nyquist obtenu a ensuite été simulé avec le logiciel Z-fit en utilisant le circuit équivalent ci-dessous. L'électrode pseudo-capacitive est dans ce cas assimilée à une association série d'une résistance R , pouvant représenter la résistance de l'électrolyte, suivie d'une association en parallèle entre un premier condensateur $C1$ de faible capacité (représentant la capacité double couche) et une résistance $R2$, résistance de transfert de charges à l'interface en série avec un élément de Warburg W , correspondant à la conductivité ionique et électronique ainsi que la diffusivité d'intercalation suivie d'un dernier condensateur $C2$ (caractérisant le stockage capacitif des ions intercalés dans la phase solide).

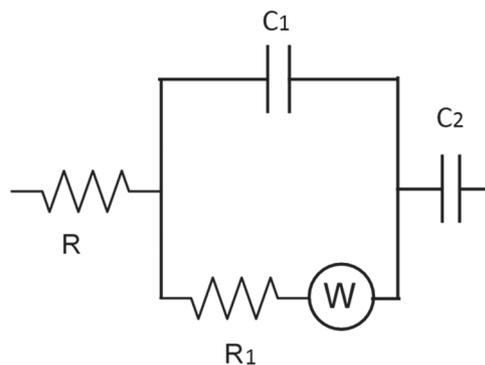


Figure 2.1: Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des spectres de spectroscopie d'impédance

3. Résultats et discussion

La synthèse de dioxyde de manganèse par co-précipitation consiste en la réduction de Mn^{7+} (les ions MnO_4^- provenant de $KMnO_4$) par les ions Mn^{2+} (provenant de $MnSO_4$), et permet l'obtention rapide et facile de poudre de MnO_2 , une poudre fine et facilement broyable. La présence dans le milieu réactionnel de dispersant, à hauteur de 1 g/L de solution n'a pas induit de changement durant la synthèse. Le contrôle du pH a permis d'éviter toute réaction supplémentaire et indésirable. Il n'a pas été observé de changement de couleur potentiellement induit par une réduction parasite des ions Mn^{7+} dans la solution de $KMnO_4$ dans laquelle se

trouvait le dispersant. Ces dispersants ont déjà été utilisés pour la préparation de suspension de MnO₂ [25–27,30,31]. Néanmoins, le fait d'ajouter les dispersants au moment de la synthèse est susceptible de provoquer des changements importants sur la morphologie des particules du matériau obtenu du fait de la variation de la structure du milieu réactionnel au niveau moléculaire comme la formation de micelles, par exemple. Ces changements ne sont pas les seuls à pouvoir être induits par l'ajout de surfactants durant la synthèse. En effet, du fait de la réactivité des groupements sulfate, dans le cas du SDS, carboxylique, dans le cas de l'acide caféique, ou alcool, dans les cas de l'acide caféique et du triton X100, ces trois additifs peuvent interagir avec les espèces en solution, notamment les cations manganèse, et de ce fait perturber le mécanisme chimique initial de la synthèse par co-précipitation, tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique. De telles modifications peuvent alors induire de nombreux changements sur la morphologie des poudres synthétisées, sur leur composition ou leur structure cristallographique.

Pour évaluer au mieux les effets de chaque surfactant sur la composition, la structure, la morphologie, la surface des matériaux et leurs propriétés électrochimiques, les différentes techniques citées plus haut ont été utilisées : la diffraction des rayons X, les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), la mesure du potentiel zéta, les spectroscopies RAMAN et XPS et enfin les mesures d'isothermes d'adsorption d'azote.

La synthèse de MnO₂ par co-précipitation conduit généralement à un matériau très peu cristallisé. Cette caractéristique est confirmée grâce aux diagrammes de poudres des quatre échantillons montrés en figure 2.2.

Du fait du faible signal des pics et du fort bruit induits par les mesures, il apparaît que les quatre diagrammes développent des formes similaires. Sur ces diffractogrammes, il est possible d'identifier quatre principaux pics de diffraction des rayons X, correspondant aux plans (001), (002), (200) et (310) de la structure birnessite de MnO₂ [JCPDF 43-1456] [32–35]. Les pics de diffraction indexés (001) et (002) positionnés aux angles 12 °2θ et 25 °2θ peuvent ici être caractéristiques d'un allotrope de MnO₂ présentant la même structure lamellaire que la forme birnessite. La forme, l'intensité et la position du pic (001) sont vraiment dépendantes de la structure cristalline du matériau et de la nature des cations alcalins intercalés entre les feuillets.

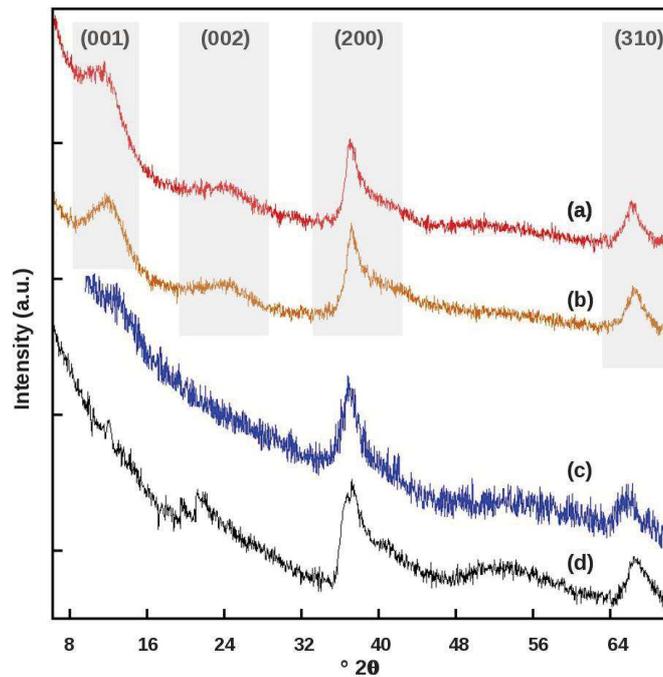


Figure 2.2 : Diagrammes de poudre des différents échantillons préparés: Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).

Les diffractogrammes des oxydes de manganèse préparés sans surfactant (fig. 2a) et en présence de SDS (fig. 2b) présentent de manière très distincte ces deux pics qui sont beaucoup plus difficilement visibles sur les diagrammes de poudres des oxydes de manganèse préparés en présence d'acide caféique (fig. 2c) et de triton X100 (fig. 2d). Ceci montre que ces deux derniers oxydes de manganèse possèdent une structure plus éloignée de la structure lamellaire caractéristique de la forme birnessite de MnO₂. Les autres pics apparaissant sur ces diffractogrammes aux environs de 37 °2θ et de 66 °2θ, respectivement à 36.8 °2θ et 65.7 °2θ pour la forme birnessite de MnO₂, sont caractéristiques des diagrammes de poudres des différents allotropes de MnO₂ car ils sont relatifs à la distance interatomique des matériaux dont la structure cristallographique est basée sur un empilement d'octaèdres MnO₆ [32]. Les diagrammes de poudre des 4 échantillons préparés montrent des intensités similaires pour ces deux pics, néanmoins il reste difficile de les attribuer réellement à une structure de dioxyde de manganèse notamment pour les oxydes de manganèse obtenus à partir des synthèses faites en présence d'acide caféique et de triton X100 dont les diagrammes de poudre montrent un signal complexe de 34 à 38 °2θ. Ces deux oxydes de manganèse montrent des diffractogrammes sur lesquels le pic habituellement positionné aux alentours de 25 °2θ est inexistant, comme dans le

cas de Mn-oxyde/CA (c), voire très faible, comme pour le Mn-oxyde/TX100 (d). Ces différences de diffraction peuvent être dues à un changement de valence du manganèse de l'oxyde de manganèse, ou à la présence d'un allotrope de MnO₂ [33].

Les résultats issus de la diffraction des rayons X ne permettent donc pas de déterminer la nature de tous les oxydes de manganèse synthétisés en présence des différents dispersants. Les spectroscopies vibrationnelles telles que la spectroscopie Raman, sont des techniques parmi les plus puissantes disponibles pour la caractérisation de matériaux [36–38]. Du fait de sa grande sensibilité, y compris pour les matériaux amorphes, la spectroscopie Raman permet une description plus complète et plus fiable des oxydes de métaux de transition tels que les oxydes de manganèse, dans lesquels un désordre cristallographique est défavorable à l'identification.

Cette spectroscopie apparaît donc comme une alternative complémentaire à la diffraction des rayons X pour identifier la phase des oxydes de manganèse synthétisés ici. La figure 2.3 montre les spectres Raman développés par les quatre échantillons.

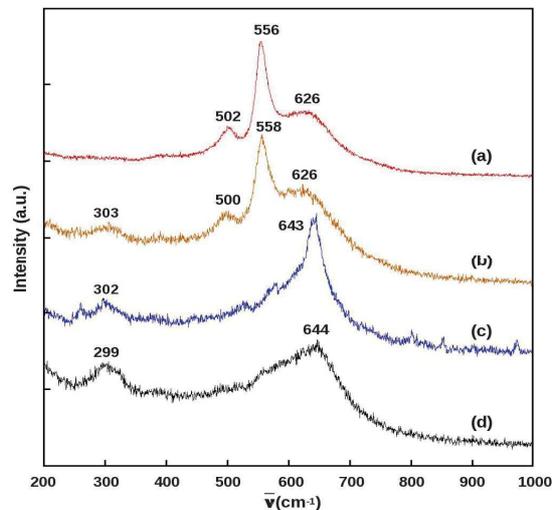


Figure 2.3 : Spectres Raman des différents oxydes de manganèse Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c) et Mn-oxyde/TX100 (d)

La figure 2.3 présente deux groupes de spectres bien distincts ; un premier groupe, comprenant l'oxyde de manganèse synthétisé sans ajout de surfactant, et celui en présence de SDS qui ont des spectres Raman très similaires, tant dans la forme des pics que dans leur position (Fig. 2.

3a and Fig. 2. 3b, respectivement), et un second groupe, comprenant les spectres des oxydes de manganèse synthétisés en présence de CA et TX100 qui montrent également de grandes similarités (Fig. 2. 3c et Fig. 2. 3d, respectivement).

Tableau 2.2 : Energies des différents modes de vibrations pour chaque échantillon dans le domaine de nombres d'onde de 200 à 1000 cm⁻¹

Mode de vibration	Mn-oxyde	Mn-oxyde/SDS	Mn-oxyde/CA	Mn-oxyde/TX100
v2	626 cm ⁻¹	626 cm ⁻¹	643 cm ⁻¹	644 cm ⁻¹
v3	556 cm ⁻¹	558 cm ⁻¹		
v4	502 cm ⁻¹	500 cm ⁻¹		
v5		303 cm ⁻¹	302 cm ⁻¹	299 cm ⁻¹

Les spectres Raman des quatre échantillons montrent un pic sur des nombres d'onde allant de 620 à 650 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration v2 qui est un mode d'élongation /contraction symétrique des liaisons covalentes (Mn-O) [39]. Le pic caractéristique de v2 est situé 626 cm⁻¹ pour les oxydes de manganèse Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS alors que les spectres correspondant aux deux autres échantillons présentent un décalage de ce pic vers les nombres d'onde plus élevés à 643 et 644 cm⁻¹. Li et al ont montré que le pic correspondant à ce mode de vibration, notamment situé aux alentours de 626 cm⁻¹ comme ici dans le cas de Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS, est généralement de faible intensité dans le cas de la birnessite [40]. Ce mode de vibration est attribué à l'opération de symétrie A_{1g}, du groupe ponctuel de symétrie C_{2h} [41]. Le pic le plus important de ces deux spectres est situé à environ 560 cm⁻¹. Il est attribué au mode de vibration v3 qui correspond aux mouvements de contraction/élongation des liaisons (Mn-O) dans le plan basal des octaèdres MnO₆ constituant les feuillets de la birnessite [42]. Les deux autres pics observés dans ces spectres pour des nombres d'onde plus faibles peuvent être attribués aux modes de vibration v4 et v5. Ils correspondent aux modes de déformations des chaînes Mn-O-Mn [43]. Ceci semble confirmer les résultats issus de la diffraction des rayons X au sujet du peu de changements induit par l'ajout de SDS dans le milieu de synthèse. En effet, les deux spectres présentent trois pics nettement identifiables pour des nombres d'onde de 500 cm⁻¹, 560 cm⁻¹ et 625 cm⁻¹ et possédant des intensités et des formes caractéristiques de la structure birnessite de MnO₂ [39]. De telles ressemblances suggèrent que ces deux oxydes de manganèse Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS partagent une structure moléculaire très proche ou identique, correspondant à une structure de type birnessite.

Les spectres Raman des oxydes Mn-oxyde/CA (Fig. 3c) and Mn-oxyde/TX100 (Fig. 3d) semblent confirmer que les additions d'acide caféique et de triton X-100 au cours de la synthèse de MnO₂ par co-précipitation changent radicalement la structure moléculaire du matériau. Ces deux spectres sont en effet bien différents des deux premiers, et ne présentent que deux pics aux alentours de 300 cm⁻¹ et 645 cm⁻¹ alors que les deux spectres précédents en présentent au moins trois voire quatre dans le cas de Mn-oxyde/SDS. De tels spectres Raman ont déjà été rencontrés, comme dans le cas de Mn₃O₄, qui a une structure spinelle tétragonale, et de Mn₂O₃, dont la structure est cubique ou tétragonale. Les spectres de ces deux derniers oxydes de manganèse présentent seulement deux pics, aux environs de 310 cm⁻¹ et de 650 cm⁻¹ dans le cas de Mn₃O₄ et autour de 300 et 640 cm⁻¹ dans le cas de Mn₂O₃ ce qui correspondrait aux intensités et aux positions des pics observés pour le Mn-oxyde/CA et le Mn-oxyde/TX100 [44].

A ce stade de l'étude, les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman convergent vers un changement de structure moléculaire dû aux ajouts d'acide caféique et de triton X-100 dans le milieu de synthèse. En effet, leurs diagrammes de poudre sont différents de ceux développés par MnO₂ et par l'oxyde de manganèse synthétisé en présence de SDS (Mn-oxyde/SDS) du fait de l'absence du pic de diffraction situé à un angle proche de 12 °2θ, caractéristique de la structure en feuillet de la birnessite. Les spectres Raman de Mn-oxyde/CA et de Mn-oxyde et Mn-oxyde/TX100 sont différents de ceux des autres oxydes de manganèse obtenus ici et suggèrent des structures moléculaires proches de celles de Mn₃O₄ ou Mn₂O₃. Le diagramme de poudre de Mn₃O₄ [JCPDS: 24-0734] est néanmoins bien plus complexe que celui de Mn-oxyde/TX100, par contre, le diagramme de poudre de Mn₂O₃ [JCPDS 41-1442] est plus simple et il peut donc être supposé, à ce stade, que l'oxyde de manganèse synthétisé en présence de triton X-100 possède une structure cristalline et moléculaire proche de celle de Mn₂O₃. Il est plus difficile d'émettre des conclusions concernant l'oxyde de manganèse synthétisé en présence d'acide caféique. En effet, le diffractogramme de cet oxyde est difficilement comparable à celui de la birnessite ou du moins de MnO₂ obtenu par co-précipitation, ou à celui de Mn₂O₃ tandis que la spectroscopie Raman indique plutôt une structure moléculaire proche de Mn₂O₃ [39,45].

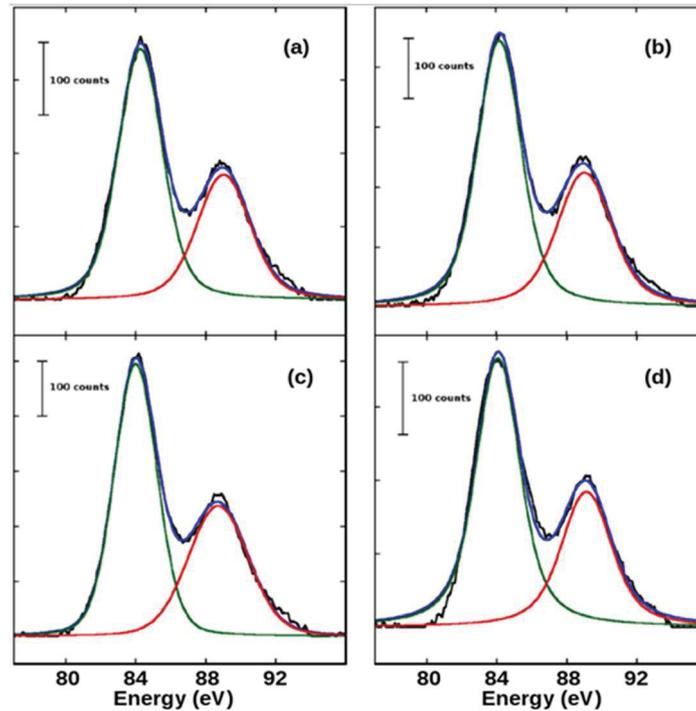


Figure 2.4 : Déconvolution du doublet du pic 3s du Manganèse

Etant donné les résultats déjà obtenus grâce aux techniques de caractérisation précédentes, un bon moyen de déterminer la nature des oxydes de manganèse synthétisés dans cette étude consiste à déterminer le degré d'oxydation du manganèse. Pour ce faire, la spectroscopie photo-électronique à rayons X est une technique avantageuse. En effet, cette technique permet l'analyse quantitative et qualitative de la composition élémentaire de surface de nombreux matériaux et notamment de déterminer les degrés d'oxydation des éléments.

Tableau 2.3 : Déconvolution du doublet du pic 3s du Manganèse de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c) et Mn-oxyde/TX100 (d). La valeur ΔE est directement reliée au degré d'oxydation du manganèse calculé de la même façon dans les travaux de Toupin et al.[46]

Echantillon	Pic BE (eV) Mn 3s A	Pic BE (eV) Mn 3s B	ΔE (eV)	Etat Oxydation Mn
Mn-oxyde	84,258	88,989	4,73	4,0
Mn-oxyde/SDS	84,256	88,977	4,72	4,0
Mn-oxyde/CA	84,176	89,102	4,93	3,6
Mn-oxyde/TX100	84,068	89,122	5,05	3,4

Le degré d'oxydation du manganèse peut être estimé à partir de la différence d'énergie ΔE séparant les deux pics du doublet de la région 3s du manganèse visible sur les spectres obtenus par spectroscopie photo-électronique à rayons X [46]. Les spectres dans cette gamme d'énergie sont montrés en figure 2.4. Cette différence d'énergie ΔE augmente lorsque la valence du manganèse diminue du fait des changements électroniques induits au niveau 3d.

Les spectres de la région 3s du manganèse des oxydes de manganèse préparés ici ont donc été déconvolués et la position des pics du doublet ainsi que la différence d'énergie correspondante sont données dans le tableau 2.3. Le degré d'oxydation du manganèse de chaque oxyde a donc été calculé à partir de la relation établie par Toupin et al [46]. Pour les oxydes de manganèse Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS, ΔE est égale à 4,7 eV, correspondant donc à un degré d'oxydation +4. Cette valeur, bien qu'un peu élevée par rapport au degré d'oxydation de la phase birnessite de MnO₂ est cohérente avec les résultats déterminés à partir de la diffraction des rayons X ainsi que la spectroscopie Raman, et permet d'attribuer la structure cristallographique et moléculaire de Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS à celle de la birnessite stœchiométrique. Dans l'échantillon Mn-oxyde/CA, le manganèse possède un degré d'oxydation moyen égal à + 3,6. Ce faible degré d'oxydation pourrait révéler un mélange Mn₂O₃/MnO₂ à hauteur de 50/50 mais le spectre Raman de cet oxyde (Fig. 3c) ne permet pas d'identifier la présence de MnO₂ au sein de ce composé ne dévoilant que des contributions de la structure moléculaire de Mn₂O₃. Si une sous-stœchiométrie présentant un défaut d'oxygène à la surface de certains allotropes de MnO₂ est moins envisageable pour la même raison, une surface contenant plus de Mn₂O₃ pourrait être considérée pour expliquer les données XPS.

En effet, le spectre XPS de la région 1s de l'oxygène dans le Mn-oxyde/CA (Fig. 5c) est assez complexe, notamment par rapport aux spectres XPS des autres oxydes de manganèse, Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS.

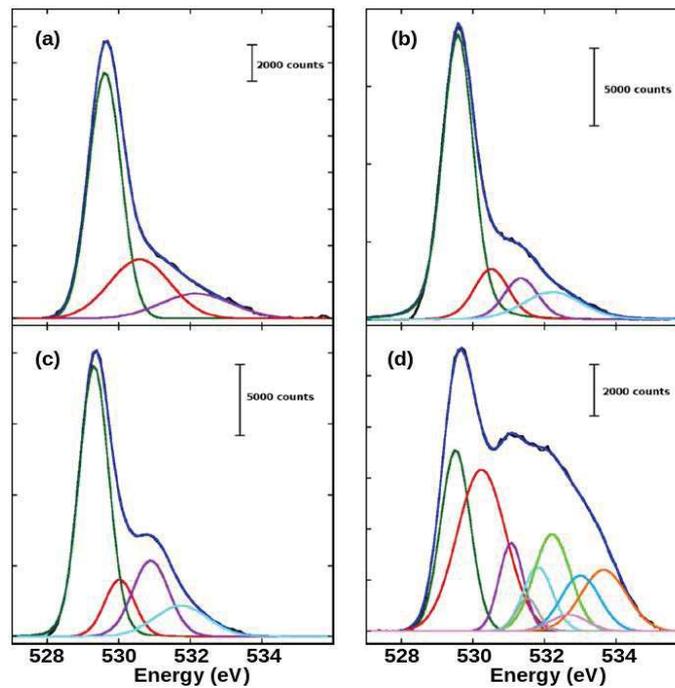


Figure 2.5 : Déconvolution du doublet du pic 1s de l'oxygène de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c) et Mn-oxyde/TX100 (d)

Quatre pics sont visibles sur ce spectre. Le pic situé à 529,325 eV peut facilement être attribué à la liaison Mn-O de l'oxyde de manganèse, tandis que les pics supplémentaires, situés à 530,025, 530,900 et 531,800 eV sont caractéristiques des groupements chimiques adsorbés à la surface du matériau correspondant respectivement aux groupements OH, provenant du catechol, Mn-OH, et l'eau résiduelle [47–49].

Grâce à l'analyse de son spectre XPS, il apparaît que le manganèse de Mn-oxyde/TX100 possède un degré d'oxydation encore inférieur à celui de Mn-oxyde/CA soit + 3,4. Ce bas degré d'oxydation permet de confirmer que cet échantillon a une structure moléculaire proche de celle de Mn₂O₃, hypothèse émise à l'issue de l'analyse des données DRX et de la spectroscopie Raman. Toutefois, ce degré d'oxydation diffère d'un degré d'oxydation + 3 attendu normalement pour le Mn₂O₃. Cette différence peut être expliquée par une stœchiométrie riche en oxygène à la surface du matériau, dévoilée par la multitude de contributions nécessaire à la déconvolution du spectre du pic de la région 1s de l'oxygène de l'échantillon ou par la présence dans ce matériau d'un mélange Mn₂O₃/MnO₂. Encore une fois, le pic principal situé à 529,525 eV peut être attribué à la liaison Mn-O provenant de l'oxyde de manganèse. Les autres pics situés à des énergies de liaisons plus élevées sont plus difficiles à attribuer du fait de leur

multitude, mais peuvent tout à fait correspondre aux liaisons Mn-OH, à la présence d'eau résiduelle, à des liaisons C-O-C et des groupements terminaux -CH₂-OH provenant des groupements oxyéthylène du Triton X-100 adsorbé à la surface de l'oxyde [50].

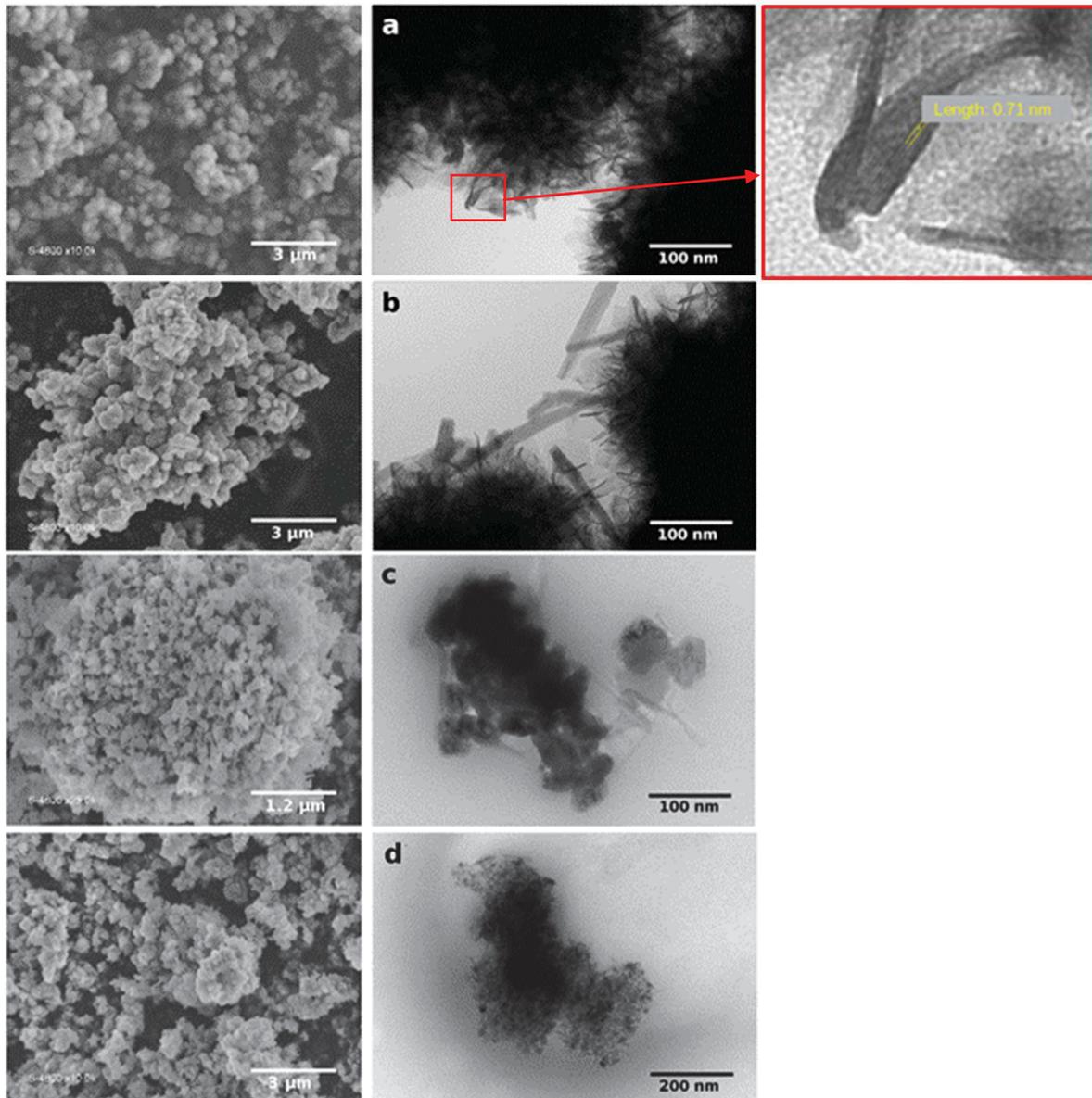


Figure 2.6 : Micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage MEB (à gauche) et Microscopie Electronique à Transmission MET (à droite): Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).

La figure 2.6 montre que la morphologie des poudres est assez dépendante de la nature du dispersant utilisé pendant la synthèse. Les oxydes de manganèse Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS présentent des poudres de morphologie similaire, présentant des agglomérats de particules de

forme plutôt sphérique visible en microscopie électronique à balayage (MEB) même en n'utilisant qu'un grossissement modéré (Fig. 2.6a et Fig. 2.6b à gauche). Les tailles moyennes des particules de poudre de Mn-oxyde et Mn-oxyde/SDS ont été mesurées comme étant égales à 350 et 250 nm respectivement (Tableau 2.3). La microscopie électronique à transmission (MET), au grossissement x 25 000, permet une description plus précise de ces particules. Il apparaît que ces particules ou plutôt ces agrégats sont en fait composés de sortes de pétales agglomérés entre eux pour former des sphères ressemblant à des oursins (Fig. 2.6a et Fig. 2.6b, à droite).

La figure 2.7 représente une partie de la figure 2.6a permettant de mettre en évidence la présence de feuillet et en particulier la présence de franges à une distance égale à 7,2 Å caractéristique de la distance inter-feuillets de la birnessite. L'oxyde de manganèse Mn-oxyde/SDS, par contre, présente aussi des particules en forme d'aiguilles. Comme pour leur structure moléculaire et cristalline pour lesquelles la DRX et la spectroscopie Raman ont montré de grandes similitudes, il apparaît ici que la forme de leurs particules vérifie encore une fois la correspondance de ces deux matériaux. Par contre, l'ajout de dispersant pendant la synthèse a aussi induit des changements morphologiques, notamment pour les oxydes de manganèse Mn-oxyde/CA et Mn-oxyde/TX100 pour lesquels les microscopies à balayage et transmission ont mis en évidence une dissemblance de forme des particules.

Ces deux oxydes présentent des particules sans forme particulière apparente et de tailles environnant 100 nm pour Mn-oxyde/CA et 80 nm pour Mn-oxyde/TX100. Des particules en forme d'aiguilles très fines sont néanmoins visibles sur l'image TEM de Mn-oxyde/CA, mais le sont un peu moins sur celle de Mn-oxyde/TX100. De manière générale, ces deux oxydes développent des particules qui ne sont plus sphériques comme celles obtenues par la synthèse sans dispersant et en présence de SDS. Ces particules sont bien plus petites avec une distribution de taille de particules plus large.

Tableau 2.4 : Analyses des MET/MEB et des adsorptions/désorption d'azote des oxyde de manganèse Mn-oxyde, Mn-oxyde/SDS, Mn-oxyde/CA, Mn-oxyde/TX100

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Taille moyenne des particules (nm)	Volume moyen des pores (cm ³ /g)	Capacité spécifique (F/g)
Mn-oxyde	78	350	0,35	133
Mn-oxyde/SDS	273	250	0,36	164
Mn-oxyde/CA	50	100	0,44	64
Mn-oxyde/TX100	177	80	0,36	87

La morphologie des poudres préparées dans cette étude a aussi été analysée par l'étude BET des isothermes de sorption d'azote. En effet, la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la théorie la plus couramment utilisée pour évaluer la surface spécifique et la structure poreuse grâce à l'étude des isothermes de sorption de gaz au sein du matériau.

L'analyse confirme une fois de plus l'effet radical de l'ajout de surfactant dans le milieu réactionnel pendant la synthèse des matériaux sur la surface spécifique des poudres et leur volume poreux comme il l'a été montré pour leur morphologie par les images MEB et MET. La figure 2.7 montre les différentes isothermes de sorption d'azote pour les quatre oxydes de manganèse préparés. Elle met en évidence la présence de deux types d'isothermes bien distincts : Mn-oxyde (Fig. 2.7a), Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.7b) et Mn-oxyde/TX100 présentent des isothermes de type IV de la classification IUPAC, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Mn-oxyde/CA, quant à lui, présente un isotherme de type III caractéristique d'interactions entre le matériau et le gaz faible et par conséquent d'un matériau non poreux. Les distributions de taille de pores correspondantes sont présentées dans la figure 2.7 à droite, et confirment l'analyse des isothermes ; Mn-oxyde (Fig. 2.7a), Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.7b) et Mn-oxyde/TX100 (Fig. 2.7d) présentent donc les caractéristiques de matériaux mésoporeux dont la distribution est centrée à 3,6, 3,4 et 5,0 nm respectivement. La distribution de taille de pores de Mn-oxyde/CA est très large, s'étendant de 10 à 70 nm, montrant le caractère principalement macroporeux du matériau. La surface BET mesurée est très variable comprise entre 50 m²/g dans le cas de Mn-oxyde/CA jusqu'à 273 m²/g dans le cas de Mn-oxyde/SDS.

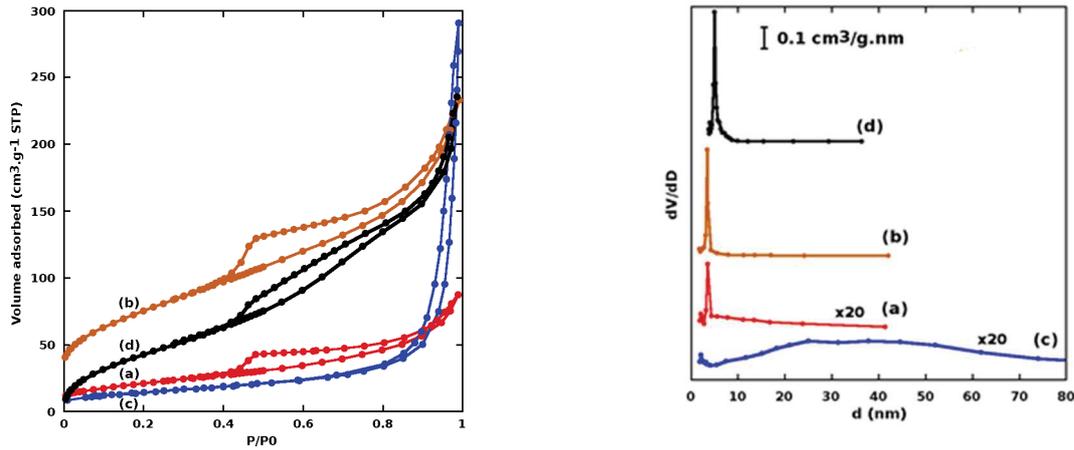


Figure 2.7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (à gauche) et distributions de tailles de pores correspondantes pour les Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).

Le caractère capacitif des différents oxydes de manganèse préparés par co-précipitation en présence des dispersants a été évalué par voltammétrie cyclique (CV) en configuration trois électrodes : l'électrode de travail, à base des oxydes de manganèse préparés, l'électrode de référence Ag/AgCl et la contre électrode de platine sont plongées dans une solution de Na₂SO₄ de concentration de une mole par litre. La fenêtre de potentiel s'étend entre 0 et 0,85 V vs Ag/AgCl. La figure 2.8 montre la courbe représentative du 100^{ème} cycle voltamétrique pour les quatre matériaux Mn-oxyde (Fig. 2.8a), Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.8b), Mn-oxyde/CA (Fig. 2.8c) et Mn-oxyde/TX100 (Fig. 2.8d) préalablement imprégnés d'électrolyte sous vide.

La forme quasi-rectangulaire des courbes de voltammétrie développée par les matériaux synthétisés ici révèle leur caractère pseudo-capacitif. Les courbes des échantillons Mn-oxyde (Fig. 2.8a) et de Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.8b) montrent quelques distorsions provenant de contributions faradiques pouvant révéler la présence de birnessite dans la structure. Les capacités spécifiques de chaque électrode ont été calculées par intégration des courbes de chaque échantillon. Les oxydes de manganèse Mn-oxyde (Fig. 2.8a) et Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.8b) sont nettement plus capacitifs que les deux autres, développant des densités de courant bien supérieures. Les capacités développées pour ces deux matériaux sont respectivement 133 et 164 F/g. Les courbes de voltammétrie correspondant aux deux autres échantillons sont plus rectangulaires que les deux premières, ce qui peut signifier que ces deux matériaux sont plus capacitifs, mais les densités de courant obtenues sont plus faibles, indiquant des capacités plus faibles de l'ordre de 64 F/g pour Mn-oxyde/CA et 87 F/g pour Mn-oxyde/TX100. Ces différences de capacités spécifiques peuvent être mises en relation avec les différences de

structures cristallines et moléculaires de chacun des oxydes de manganèse synthétisés par coprécipitation. Les oxydes de manganèse synthétisés sans surfactant et en présence de SDS présentent une structure en feuillets similaire à celle de la birnessite qui a été vérifiée par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Cette dernière structure est connue pour procurer aux matériaux une importante capacité spécifique due essentiellement à un échange ionique largement favorisé. Ceci expliquant la capacité spécifique élevée de Mn-oxyde (Fig. 8a) et Mn-oxyde/SDS (Fig. 8b), il est aussi cohérent que la structure des oxydes Mn-oxyde/CA et 87 F/g pour Mn-oxyde/TX100 très proche de celle de Mn₂O₃, conduise à une capacité spécifique assez limitée de ces deux oxydes, équivalente à celle de Mn₂O₃ dans la littérature [51].

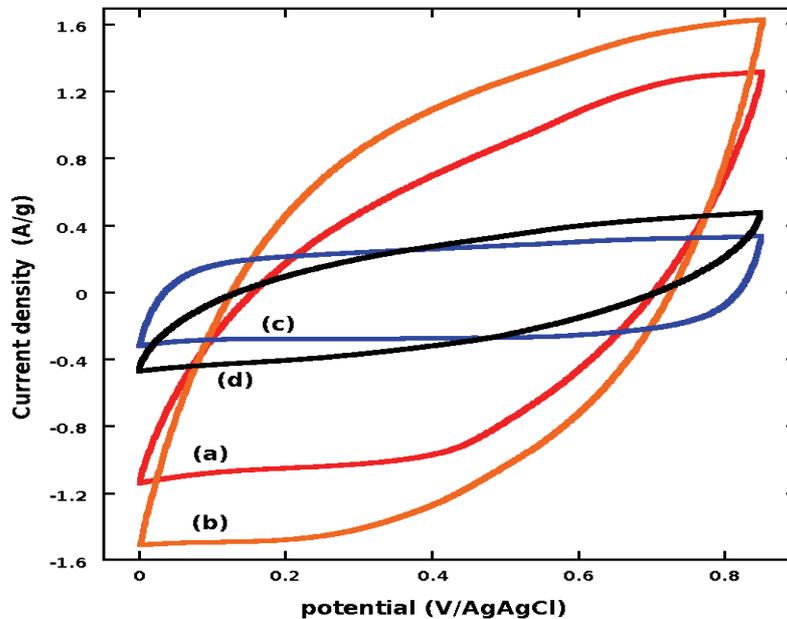


Figure 2.8 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour les électrodes préparées à partir de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d) à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ dans 1M Na₂SO₄.

Bien que la capacité spécifique la plus élevée et la plus faible soient mesurées pour les oxydes de manganèse Mn-oxyde/SDS et Mn-oxyde/CA, présentant respectivement les surfaces spécifiques la plus importante et la plus faible, il n'y a pas de corrélation directe entre la surface spécifique mesurée et la capacité spécifique correspondante des oxydes de manganèse de

l'étude. En effet, bien que l'ajout de SDS influence grandement la surface spécifique développée qui est alors multipliée par 3,5, passant de 78 m²/g pour Mn-oxyde à 273 m²/g pour Mn-oxyde/SDS, la capacité spécifique a seulement augmentée de 23 %.

La figure 2.9 montre la conservation de la capacité spécifique des électrodes préparées sur 2000 cycles de charge et décharge. Encore une fois, même si la capacité spécifique est conservée à l'issue des 2000 cycles, il apparaît deux comportements différents dépendant du matériau d'électrode. Pour les oxydes de manganèse Mn-oxyde/CA (Fig. 2.9c) et Mn-oxyde/TX100 (Fig. 2.9d), les capacités spécifiques assez limitées sont stables mais augmentent toutefois de 10 % au cours du cyclage. Pour Mn-oxyde (Fig 2.9a) et Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.9b), les capacités spécifiques augmentent aussi durant les 100 premiers cycles. Une telle augmentation de la capacité durant les premiers cycles est généralement attribuée à une imprégnation progressive de l'électrolyte au sein du matériau d'électrode. Ceci conduit donc à une augmentation de la quantité de matériau actif sollicité pour la charge et la décharge, correspondant à une augmentation de la capacité. Dans cette étude, les échantillons ont été imprégnés d'électrolyte sous vide avant le cyclage, rendant alors caduque ce raisonnement. L'augmentation de la capacité de Mn-oxyde/CA et de Mn-oxyde/TX100 n'étant pas visible durant les premiers cycles, l'augmentation de la capacité spécifique de Mn-oxyde/SDS et Mn-oxyde observée durant les 100 premiers cycles, a une autre origine que l'imprégnation progressive des électrodes. Pour Mn-oxyde, la capacité augmente progressivement jusqu'à atteindre son maximum, soit presque 107 F/g aux environs de 500 cycles avant de lentement décroître. Une telle perte de capacité au cours du cyclage peut être associée à une légère oxydation de MnO₂ lorsque le potentiel appliqué à la borne positive de la fenêtre de potentiel dépasse 0,8 V vs Ag/AgCl nuisant à ses propriétés à long terme. Néanmoins, le potentiel 0,85 V ne semble pas affecter la stabilité électrochimique en cyclage de l'électrode préparée avec le Mn-oxyde/SDS dont la capacité ne cesse d'augmenter sur les 2000 cycles.

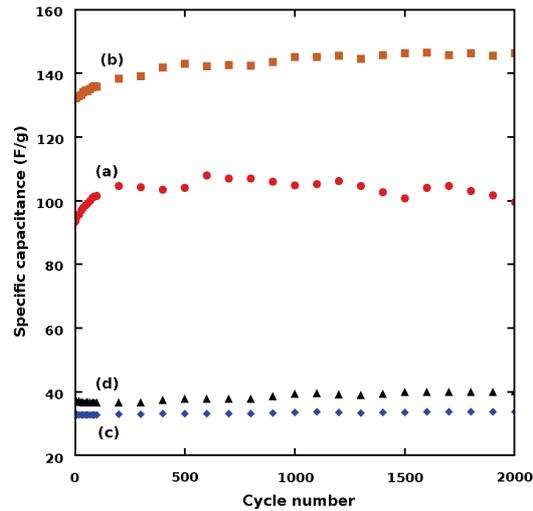


Figure 2.9 : Conservation de la capacité en cyclage de Mn-oxyde/free (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d). Les capacités spécifiques ont été obtenues par voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans 1M Na₂SO₄

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de connaître le comportement en fréquence des supercondensateurs. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont donc été utilisées pour évaluer l'impact de la structure et de la morphologie des matériaux d'électrodes préparés en présence de surfactant sur la cinétique et les mécanismes électrochimiques de ceux-ci. Ces mesures ont été faites sur les mêmes électrodes que pour les autres caractérisations électrochimiques dans une solution de Na₂SO₄ de concentration 1 M, sur un domaine de fréquences allant de 1000 kHz à 10 mHz une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (5 mV). Comme le montre la figure 2.10, les courbes du diagramme de Nyquist présentent des formes similaires avec un demi-cercle dans le domaine des hautes fréquences suivi d'une droite de pente positive et variable dans le domaine des fréquences plus faibles caractéristiques d'un comportement capacitif. Dans la région des hautes fréquences, le premier point de la courbe coupant l'axe des abscisses, l'axe de la partie réelle de l'impédance permet de déterminer la résistance de l'électrolyte. Pour la totalité des échantillons, cette résistance demeure constante aux environs de $0,97 \pm 0,06 \Omega$. La taille du demi-cercle dans ce domaine de fréquences permet de vérifier la capacité spécifique du matériau actif de l'électrode C_{EIS} grâce à la relation :

$$C_{EIS} = \frac{1}{(Im(Z) \times 2 \pi f \times m)}$$

Dans cette relation, f est la fréquence correspondant au point de la partie imaginaire le plus élevé de l'impédance le plus élevé du demi-cercle et $\text{Im}(Z)$ la partie imaginaire de l'impédance correspondante [52]. Cependant, avec des électrodes épaisses fabriquées à partir d'oxydes métalliques, la résistance mesurée est souvent trop grande et la capacité correspondante trop faible pour être considérée comme une mesure fiable de la capacité et être attribuée au comportement électrochimique du matériau d'électrode en lui-même. Dans un tel cas, la résistance mesurée devient R_i et correspond en réalité à une importante résistance due à l'interface faiblement conductrice entre le matériau d'électrode et le collecteur de courant. Le second point du demi-cercle coupant l'axe des abscisses correspond à la résistance interne de l'électrode R_p égale à la somme $R_{ct} + R_i + R_s$, comprenant donc la résistance de transfert de charge, la résistance de l'interface électrode/collecteur de courant et la résistance de l'électrolyte en contact avec l'électrode et le collecteur de courant.

Le demi-cercle présentant le plus petit diamètre, c'est-à-dire pour l'électrode dont la résistance R_p est la plus faible, est attribué à Mn-oxyde/SDS, suivi par le demi-cercle de Mn-oxyde/CA, indiquant que ces deux oxydes de manganèse présentent un meilleur transfert de charges électroniques, dû à un meilleur contact entre le matériau actif et le collecteur de courant. La plus grande valeur de R_p correspond à l'échantillon Mn-oxyde/TX100, et est caractéristique de la faible conductivité électronique de cet oxyde, empêchant la percolation au sein de l'électrode.

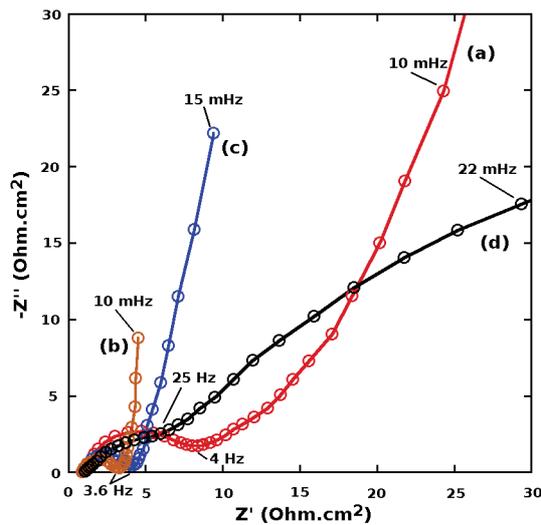


Figure 2.10 : Diagramme de Nyquist pour les électrodes de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d) dans une de solution de Na₂SO₄ 1 M.

Les valeurs des constantes de Warburg W_s extraites de la modélisation automatique des courbes dans le domaine des basses fréquences peuvent aussi être utilisées pour comparer les comportements capacitifs des matériaux d'électrodes préparés dans cette étude. Des valeurs importantes de constantes de Warburg sont caractéristiques de la difficulté pour les ions de l'électrolyte à pénétrer et diffuser au sein du matériau d'électrode qu'elle soit due à un accès limité aux pores ou un chemin de diffusion plus long [53]. Les valeurs W_s , dans l'ordre croissant, sont Mn-oxyde/SDS < Mn-oxyde/CA < Mn-oxyde < Mn-oxyde/TX100. La plus grande valeur de W_s est trouvée pour l'échantillon Mn-oxyde/TX100. Cette valeur, correspondant à une pente de 45° est caractéristique d'une diffusion très limitée des ions dans le matériau d'électrode. Les valeurs de R_s , R_p et W_s calculées à partir de l'ajustement de la courbe sont données dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Valeurs des résistances R_p , R_s et W_s calculées en utilisant Biologic EC-Lab Z-fit basé sur le circuit équivalent (Fig.2.1) pour les différents oxydes de manganèse.

Echantillon	R_s (Ohm)	R_p (Ohm)	W_s (Ohm.s ^{-1/2})
Mn-oxyde	0,999	7,241	6,273
Mn-oxyde/SDS	0,908	3,285	0,472
Mn-oxyde/CA	0,947	4,424	1,520
Mn-oxyde/TX100	1,017	8,14	22,5

A ce stade de l'étude, il est toujours difficile de déterminer l'origine de l'augmentation de capacité de 23 % observé pour Mn-oxyde/SDS par rapport à Mn-oxyde. En effet, les méthodes de caractérisations utilisées précédemment ont montré que ces deux oxydes de manganèse présentent les mêmes structures moléculaire et cristalline, ainsi que des particules de morphologies similaires. Néanmoins, lors de la préparation des électrodes, Mn-oxyde/SDS était le matériau montrant la meilleure dispersion dans le mélange Carbon Black, PTFE dans l'acétone. Cette dispersion étant améliorée, ce matériau a conduit à l'obtention d'une électrode plus homogène expliquant éventuellement le gain en capacité obtenu pour ce matériau. Les matériaux, notamment les oxydes métalliques, montrent des comportements rhéologiques en suspension bien différents. La dispersabilité est un paramètre très étroitement lié à la charge de surface du matériau et à ses dimensions.

La mesure de la charge de surface est donc un moyen approprié pour évaluer l'impact des différents dispersants utilisés lors de la synthèse sur la surface active des particules préparées. Un éventuel excès de charge à la surface du matériau pourrait en effet provenir de l'adsorption du surfactant, de la valence non compensée d'ions M^{n+} , d'un défaut ou d'un excès d'oxygène à la surface, etc...

De plus, le but premier de cette étude étant de synthétiser des particules de MnO₂ pour la formulation d'encre, en sous-entendant bien évidemment l'intérêt que les suspensions soient le plus stables possible, la mesure du potentiel Zeta et par là, l'étude des propriétés rhéologiques des poudres devient particulièrement pertinente. En effet, les encres préparées à partir des matériaux synthétisés montrent que leur stabilité, la capacité des particules à s'agréger le moins possible et à rester en suspension dans le milieu, est largement dépendante du dispersant utilisé pendant la synthèse des matériaux actifs. Comme il l'a été mentionné précédemment, la stabilité de la suspension pour la mise en forme de l'électrode semble aussi impacter sur sa fabrication, son homogénéité et, finalement, sur ses performances électrochimiques.

Pour effectuer ces mesures du potentiel Zeta, plusieurs suspensions à base aqueuse contenant les poudres d'oxydes de manganèse synthétisés ont été préparées avec des pH différents. Leur composition est donnée dans le tableau 2.1 au début du chapitre.

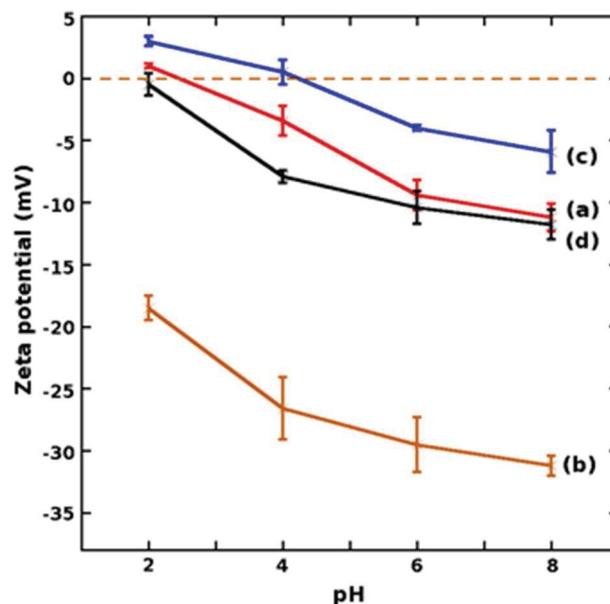


Figure 2.11 : Mesure des potentiels Zeta des oxydes de manganèse préparés en fonction du pH des solutions : (a) Mn-oxyde, (b) Mn-oxyde/SDS, (c) Mn-oxyde/CA, et Mn-oxyde/TX100 (d).

Les pHs des solutions ont été vérifiés à température ambiante avec un pH-mètre MeterLab avant les mesures de potentiel Zeta. La figure 2.11 décrit l'évolution des potentiels Zeta des suspensions en fonction du pH. Les potentiels Zeta des poudres préparées diminuent lorsque le pH augmente du fait de l'adsorption des anions OH⁻. Deux groupes d'échantillons se différencient, un premier groupe dont les particules des échantillons apparaissent peu chargées que ce soit négativement ou positivement, pour Mn-oxyde (Fig. 2.11a) et Mn-oxyde/CA (Fig. 2.11c), ou uniquement négativement pour Mn-oxyde/TX100 (Fig.11d) à un pH égal à 2. A pH = 8, les particules de ces trois échantillons sont chargées négativement et la valeur du potentiel mesuré est alors d'environ -10 mV. Les points isoélectriques pour Mn-oxyde et Mn-oxyde/CA se situent respectivement à pH= 2.5 et pH= 4. Le second groupe ne comprend que le Mn-oxyde/SDS (Fig. 2.11b) dont les particules demeurent plus fortement chargées négativement sur le domaine de pH allant de 2 à 8. Ces particules montrent un potentiel Zeta de -18 mV à pH=2 et de -31 mV à pH=8.

Les suspensions préparées avec les oxydes de manganèse Mn-oxyde, Mn-oxyde/SDS, Mn-oxyde/CA et Mn-oxyde/TX100 pour la fabrication d'électrodes ont un pH proche de 7, le potentiel Zeta correspondant à chaque suspension sera donc toujours négatif, et respectivement égal à -10, -30, -5, et -11 mV. En science des suspensions colloïdales, il est bien connu que les particules présentant un potentiel Zeta important, à partir de |30| mV contribuent à la stabilisation de suspensions [54,55]. Ici, seul Mn-oxyde/SDS présente des particules dont le potentiel Zeta atteint |30| mV, expliquant l'amélioration de la dispersabilité de la poudre et, en conséquence, l'homogénéité de l'électrode.

4. Utilisation des encres pour la fabrication d'électrodes flexibles

La formulation d'une encre pour la fabrication d'une électrode pour supercondensateur nécessite des propriétés rhéologiques spécifiques à la technique d'impression ou de dépôt à mettre en œuvre. Dans le cadre de cette étude, les dépôts ont été réalisés par spray. Le collecteur de courant flexible initialement choisi est un film de polyuréthane rendu conducteur par une forte teneur en particules de nickel. Le spray est un procédé permettant de simplifier la fabrication des électrodes en réduisant le nombre d'étapes. C'est un procédé d'impression directe : l'encre est directement déposée sur le collecteur de courant. Une plaque chauffante

permet le séchage quasi-immédiat du dépôt. Ce procédé va permettre d'éliminer la principale difficulté liée à l'utilisation du jet d'encre : le bouchage des buses dues aux particules de matériau actif. En effet, la taille des particules minérales peut atteindre le micron alors que les recherches sur l'impression électronique par jet d'encre s'axent principalement sur le procédé de la goutte à la demande produisant de très petites gouttes (<10 pL) permettant d'imaginer dans un avenir proche des applications dans le domaine de la nanotechnologie. La taille des particules influe elle aussi sur la viscosité d'une encre, et par conséquent sur ses propriétés rhéologiques.

La rhéologie est l'étude des déformations d'un matériau générées par les contraintes qui lui sont appliquées [56]. La viscosité et le comportement rhéologique des encres sont des propriétés importantes influençant grandement la faisabilité et la qualité du dépôt. C'est donc dans ce but que les propriétés demandent à être contrôlées et ajustées de façon à correspondre à la technique d'impression choisie. La viscosité joue un rôle prépondérant dans l'impression d'une encre, mais aussi sur sa conservation. Néanmoins, l'obtention de la viscosité optimale d'une encre dépend essentiellement des contraintes qui lui sont appliquées telles que la vitesse d'impression, le substrat, la température, les solvants, et l'épaisseur de dépôt désirée [57,58].

Une encre conventionnelle est constituée du solvant, d'un matériau actif, ici le MnO₂/SDS, et de liants, ces derniers assurant la cohésion de la structure du fluide.

Le comportement en écoulement des encres étudiées a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre de type Couette « Physica UDS 200 » du fabricant Paar Physica. Dans un rhéomètre de Couette, le fluide, ici la suspension, est placé dans l'entrefer (e) de deux cylindres coaxiaux de rayons R_A et R_B avec $R_B = R_A + e$, et de hauteur h . Le cylindre intérieur tourne à la vitesse de rotation Ω .

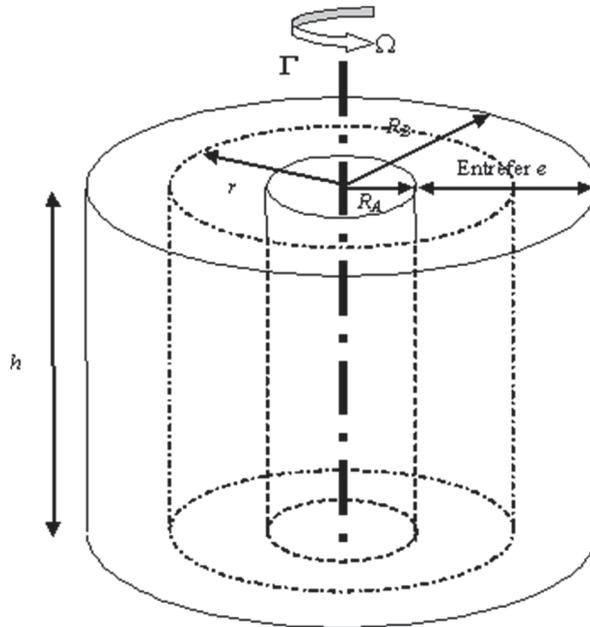


Figure 2.12 : Représentation de la géométrie d'un rhéomètre de type couette[59]

Dans le cas du rhéomètre « Physica UDS 200 », le cylindre intérieur représente le rotor, cette disposition peut être source d'une instabilité de Taylor-Couette au-delà d'une vitesse de rotation critique. Cependant, il est possible d'imposer cette vitesse angulaire et de mesurer le moment M du couple appliqué pour la maintenir, ou d'appliquer un couple donné et de mesurer la vitesse angulaire prise par le cylindre mobile. Le paramètre qui reste le plus important à respecter est la taille de l'entrefer qui doit être choisie la plus petite possible. Dans ce cas, c'est-à-dire lorsque $(R_B - R_A)/R_A < 0,15$, on a alors $e \ll R_B$ et le rayon moyen r s'écrit $r \approx R_A + R_B/2$. Ce système équivaut alors à un cisaillement entre deux plaques.

Pour des cylindres de hauteur h , le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte τ sont homogènes dans tout le volume de l'entrefer et vérifient pour un fluide newtonien les relations suivantes : $\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \mathbf{r} \cdot d\boldsymbol{\Omega}/dr$ et $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{M}/2\pi h R^2$, où $\boldsymbol{\Omega}$ est la vitesse de rotation du cylindre intérieur, et M le moment du couple appliqué au cylindre. Les expressions ci-dessus sont utilisées pour calibrer le rhéomètre. La viscosité mesurée n'est alors valable que dans le cas d'un faible entrefer.



Figure 2.13 : Rhéomètre utilisé lors de l'étude

L'ajout de SDS dans le milieu réactionnel a permis de prolonger la stabilité de l'encre, et par conséquent d'en améliorer les propriétés électrochimiques, une fois séchée, sous la forme d'un film. Néanmoins, la viscosité reste un paramètre important, et l'optimisation de la formulation de l'encre résulte en l'amélioration de la viscosité, afin d'être en adéquation avec les valeurs classiquement utilisées pour l'impression. Mais l'optimisation ne peut être dissociée de la conductivité des films d'encre secs. Il existe donc une relation étroite entre la formulation finale et la conductivité du dépôt qui passe par l'étude rhéologique sur l'influence de la quantité en certains additifs sur la viscosité.

1. Comportement rhéologique des suspensions

De façon à optimiser le temps de séchage, une solution à base de propanol a été utilisée pour la formulation des encres. La stabilité de la poudre n'étant pas optimale dans le propanol, un autre mélange constitué de propanol et d'eau a été préparé avec un fort rapport volumique propanol-eau. Un tel rapport est favorable à un séchage rapide de l'encre sur le substrat, et permet d'améliorer la stabilité de la matière active au sein de la suspension. La stabilité des encres a été évaluée visuellement sur une durée de 12 jours, avec une grande quantité de matière active (10%) et a montré un bon compromis entre séchage et stabilité pour un mélange propanol-eau 75-15 en volume.

Dans cette étude, le PTFE, C₂F₄ classiquement utilisé comme liant lors de la confection d'une électrode classique, a été remplacé avec du Nafion, C₇HF₁₃O₅S.C₂F₄ polymère très proche du PTFE puisqu'il est composée d'un groupement polytétrafluoroéthylène (PTFE) sur lequel est greffé un groupement perfluorovinyl éther terminé par un groupement sulfonate (SO₃⁻) lui conférant de bonnes propriétés physico-chimiques. Le nafion possédant un bloc hydrophile et hydrophobe, il possède la particularité de gonfler, qui est liée à un changement morphologique de ce matériau, la viscosité dépend essentiellement de sa quantité. La quantité de nafion a donc été modulée de 1 à 5% en masse afin d'optimiser la viscosité des encres correspondantes. Après avoir dispersé les poudres de matière active (MnO₂/SDS : acétylène black (5 :1)) dans la solution propanol-eau, le nafion est progressivement ajouté sous agitation. Une fois la suspension homogène, la viscosité est évaluée grâce au rhéomètre présenté plus haut, pour des dispersions concentrées à 9 % en masse, pour des taux de cisaillement allant de 1 à 100 s⁻¹, correspondant à la gamme généralement utilisée pour l'impression [60]. Les résultats sont montrés sur la figure 2.14.

Tous les échantillons présentent un comportement rhéofluidifiant caractéristique de la plupart des dispersions de matériaux actifs à bases aqueuses.[61] Néanmoins, même si la tendance reste similaire aux suspensions dans le propanol 100 %, les valeurs de viscosité atteintes pour un même taux de cisaillement sont plus importantes dans le cas du mélange propanol-eau 75-15.

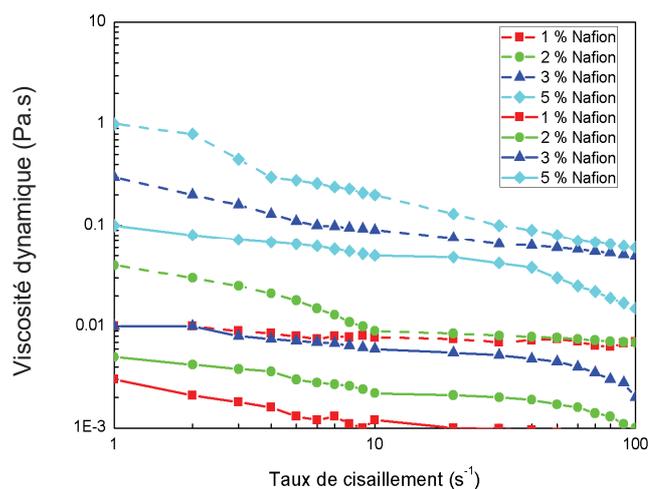


Figure 2.14 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations de Nafion. Les traits pleins correspondent aux dispersions dans le propanol, et les tirets aux dispersions dans le mélange propanol-eau 75-25.

Comme le montre la figure 2.14, la présence du mélange propanol-eau suffit à l'obtention d'une viscosité suffisamment élevée pour correspondre aux exigences de dépôts ($\eta > 0.01$ Pa.s pour $\tau > 10$ s⁻¹). Ces propriétés sont aussi obtenues dans le cas d'une suspension dans le propanol pour des concentrations de 3 et 5 % de nafion, néanmoins, les courbes montrent que la viscosité chute considérablement à partir de 40 s⁻¹. Le but étant de limiter l'ajout d'additifs dans l'encre, et considérant la viscosité plutôt stable de la suspension constituée de 1 % de nafion dans le mélange propanol-eau, cette formulation a été choisie pour vérifier la conservation des propriétés électrochimiques de l'électrode préparée par pulvérisation sur collecteur de courant flexible.

2. Propriétés électrochimiques des dépôts

Comme il l'a été dit plus haut, le caractère capacitif des matériaux peut être évalué par voltammétrie cyclique. De la même manière que dans l'étude précédente, les tests ont été effectués avec une configuration en trois électrodes plongées dans une solution électrolytique

de Na_2SO_4 1M. La fenêtre de potentiel reste inchangée de façon à comparer plus précisément les deux électrodes préparées.

La figure 2.15 met en évidence les courbes CV de l'électrode préparée à partir de l'encre de MnO_2/SDS et nafion, et celle de l'électrode épaisse préparée précédemment à base de MnO_2/SDS et PTFE. La masse de matière active déposée par spray a été évaluée par mesure du collecteur de courant avant pulvérisation, puis mesure du collecteur après le dépôt par pulvérisation de matière active sur une surface de 1 cm^2 . L'assemblage collecteur/électrode est ensuite placé entre deux grilles d'inox pour effectuer les tests électrochimiques.

Sur la figure 2.15, il est très visible que l'électrode obtenue par spray à partir de l'encre développe une capacité supérieure à celle de la capacité de l'électrode épaisse. Cette différence peut aisément s'expliquer par le fait que la masse de l'électrode diffère. En effet, l'électrode obtenue à partir de l'encre, développe une masse inférieure, en moyenne 3 mg.cm^{-2} , à celle de l'électrode épaisse obtenue au début de l'étude, comprise entre 8 et 10 mg.cm^{-2} . Il apparaît aussi que la courbe de voltammétrie obtenue pour cette dernière électrode est plus rectangulaire que la courbe de l'électrode épaisse, révélant une meilleure conductivité électronique, une meilleure percolation des charges. Ceci peut s'expliquer encore une fois par l'épaisseur du dépôt bien inférieure à l'épaisseur de l'électrode pleine faite avec le PTFE.

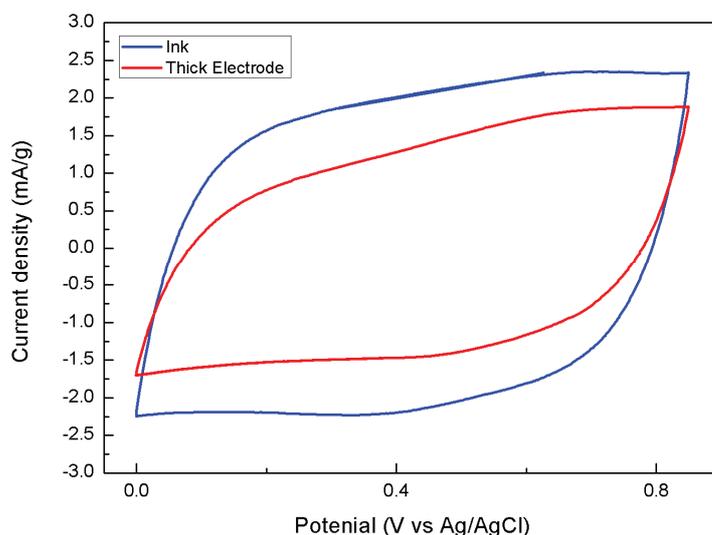


Figure 2.15 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour l'électrode épaisse MnO_2/SDS et l'électrode pulvérisée sur le collecteur de courant Ni/PU à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

La caractérisation des deux électrodes étudiées ici par voltammétrie cyclique montre que le dioxyde de manganèse synthétisé en présence de SDS, qu'il soit utilisé tel quel ou au sein d'une encre en tant que matériau actif, confère à l'électrode un comportement capacitif avec des performances attractives.

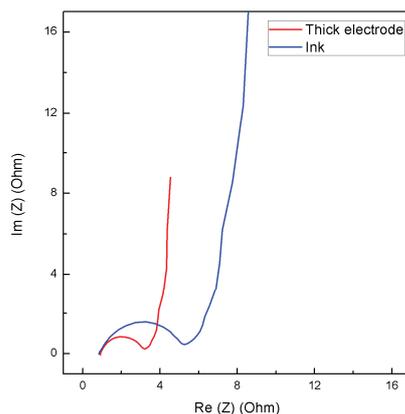


Figure 2.16 : Diagrammes de Nyquist de l'électrode épaisse MnO_2/SDS et l'électrode pulvérisée sur le collecteur de courant Ni/PU dans une de solution de Na_2SO_4 1 M

Le diagramme de Nyquist sur la figure 2.16 ne confirme pas une diminution de la résistance globale de l'électrode. Le demi-cercle correspondant à l'électrode préparée avec l'encre étant bien supérieur au demi-cercle correspondant à l'électrode épaisse de MnO_2/SDS , montre que, même si la courbe de voltammétrie cyclique est plus rectangulaire, cette électrode développe une plus grande résistance. Or ceci est difficilement concevable, montrant alors à quel point les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, peuvent être faussés par les conditions expérimentales.

Toutefois, la plus grande résistance mise en avant ici peut être induite par un mauvais contact entre le collecteur de courant et l'encre, ou entre l'assemblage collecteur de courant/encre et la grille d'inox faisant office de collecteur de courant dans ces tests électrochimiques.

5. Conclusion

Dans le but d'améliorer la dispersabilité des particules d'oxydes de manganèse pour la préparation d'encre stable, des surfactants ont été ajoutés pendant la synthèse des poudres par co-précipitation. L'observation des caractéristiques des poudres obtenues a montré que l'ajout de SDS, de cathécol, et de Triton X100 comme dispersant dans le milieu réactionnel a un impact considérable sur les structures cristalline et moléculaire des matériaux, sur la forme et la taille de leurs particules ainsi que sur le degré d'oxydation du manganèse des oxydes préparés. Cet impact induit de fortes modifications sur les comportements électrochimiques des matériaux d'électrodes correspondant. Lorsque l'acide caféique ou le triton X-100 sont ajoutés durant la synthèse de MnO₂, les matériaux obtenus correspondent en réalité à un mélange de MnO₂ amorphe et de Mn₂O₃ présentant des performances électrochimiques limitées. Montrant au contraire de fortes ressemblances avec la forme birnessite de MnO₂, tant en termes de structures moléculaires et cristallines, qu'en termes de morphologie des poudres et composition chimique, les oxydes de manganèse synthétisés par co-précipitation sans surfactant et en présence de SDS, développent les performances électrochimiques les plus intéressantes de l'étude. L'augmentation de la capacité de 23 % pour l'oxyde de manganèse préparé avec SDS peut être attribuée à une meilleure dispersabilité de la poudre, conduisant à la fabrication d'une électrode plus homogène. Cette augmentation du caractère dispersable de la poudre provient d'un excès de charges à la surface des particules due à l'adsorption du SDS conduisant à la formulation d'encre plus stable.

L'étude rhéologique des encres préparées à partir de ce dioxyde de manganèse a montré que, associé à un mélange propanol-eau, ce matériau dispense de l'utilisation d'autres additifs pour l'obtention d'une encre stable à la viscosité adaptable au plus grand nombre de techniques d'impression. L'encre dont les propriétés correspondaient le mieux aux attentes d'une

impression par spray a été déposée sur un collecteur de courant flexible constitué de nickel et de polyuréthane. Le dépôt par spray a permis l'obtention d'une électrode plus légère, et plus fine, augmentant donc sa capacité spécifique. Un tel dépôt semble, de plus, améliorer la percolation de charges au sein du dépôt.

6. Résumé

Dans le but d'obtenir des formulations d'encre de dioxyde de manganèse à base aqueuse qui soient stables et directement « prêtes à imprimer », des dispersants ont été ajoutés au milieu réactionnel de la synthèse de MnO₂ par co-précipitation. La présence de dodécylsulfate de sodium (SDS), de cathécol (ou acide caféique CA) et de Triton X100 (TX100) dans le milieu réactionnel influe largement sur les caractéristiques du matériau final à l'échelle cristalline et moléculaire, sur la forme et la taille des particules, mais aussi sur le degré d'oxydation de Mn dans les oxydes résultants des synthèses. Ces caractéristiques ont une forte influence sur les performances électrochimiques des électrodes correspondantes. En présence d'acide caféique et de Triton X100, le matériau synthétisé est alors composé d'un mélange de MnO₂ et Mn₂O₃ et présente des performances électrochimiques très limitées. Au contraire, l'ajout de SDS pendant la synthèse n'influe que très peu sur la nature du matériau final, montrant les mêmes propriétés que MnO₂ préparé sans ajout de surfactant. Les oxydes de manganèse préparés sans ajout de surfactant et en présence de SDS pendant la synthèse, présentent de fortes ressemblances avec la forme birnessite de MnO₂ et de bonnes performances électrochimiques, avec une capacité spécifique allant jusqu'à 164F/g. Cette capacité peut être expliquée par l'excès de charge à la surface des particules. Cet excès de charge est dû à l'adsorption du SDS qui permet, grâce à une meilleure dispersabilité de la poudre, une meilleure stabilité de l'encre correspondante et donc l'obtention d'une électrode plus homogène.

7. Références

- [1] K. Gniotek, The Basic Problems of Textronics, *Fibres Text. East. Eur.* 12 (2004) 13–16.
- [2] L. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L. Cui, S. Jeong, H.D. Deshazer, et al., Stretchable, porous, and conductive energy textiles., *Nano Lett.* 10 (2010) 708–14.
- [3] T. Thampan, D. Shah, C. Cook, J. Novoa, S. Shah, Development and evaluation of portable and wearable fuel cells for soldier use, *J. Power Sources.* 259 (2014) 276–281.
- [4] M.-H. Ryou, Y.M. Lee, K.Y. Cho, G.-B. Han, J.-N. Lee, D.J. Lee, et al., A gel polymer electrolyte based on initiator-free photopolymerization for lithium secondary batteries, *Electrochim. Acta.* 60 (2012) 23–30.
- [5] S. Patel, H. Park, P. Bonato, L. Chan, M. Rodgers, A review of wearable sensors and systems with application in rehabilitation., *J. Neuroeng. Rehabil.* 9 (2012) 21.
- [6] K.M.S. Patrick P Mercier, Andrew C Lysaght, Saurav Bandyopadhyay, Anantha P Chandrakasan, Energy extraction from the biologic battery in the inner ear, *Nat. Biotechnol.* 30 (2012) 1240–1243.
- [7] D.P. Dubal, R. Holze, All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on Mn₃O₄ stacked nanosheets with gel electrolyte, *Energy.* 51 (2013) 407–412.
- [8] J. Keskinen, E. Sivonen, S. Jussila, M. Bergelin, M. Johansson, A. Vaari, et al., Printed supercapacitors on paperboard substrate, *Electrochim. Acta.* 85 (2012) 302–306.
- [9] M. Sawangphruk, P. Srimuk, P. Chiochan, A. Krittayavathananon, S. Luanwuthi, J. Limtrakul, High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphène oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper, *Carbon N. Y.* 60 (2013) 109–116.
- [10] J. Yeo, G. Kim, S. Hong, M.S. Kim, D. Kim, J. Lee, et al., Flexible supercapacitor fabrication by room temperature rapid laser processing of roll-to-roll printed metal

- nanoparticle ink for wearable electronics application, *J. Power Sources*. 246 (2014) 562–568.
- [11] K. Jost, D. Stenger, C.R. Perez, J.K. McDonough, K. Lian, Y. Gogotsi, et al., Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2698.
- [12] W. Cai, T. Lai, W. Dai, J. Ye, A facile approach to fabricate flexible all-solid-state supercapacitors based on MnFe₂O₄/graphène hybrids, *J. Power Sources*. 255 (2014) 170–178.
- [13] L.T. Le, M.H. Ervin, H. Qiu, B.E. Fuchs, W.Y. Lee, Graphène supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphène oxide, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 355–358.
- [14] S. He, W. Chen, High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets/carbon foam composites, *J. Power Sources*. 262 (2014) 391–400.
- [15] A. Laforgue, All-textile flexible supercapacitors using electrospun poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers, *J. Power Sources*. 196 (2011) 559–564.
- [16] X. Li, G. Wang, X. Wang, X. Li, J. Ji, Flexible supercapacitor based on MnO₂ nanoparticles via electrospinning, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 10103.
- [17] Z. Li, Y. Mi, X. Liu, S. Liu, S. Yang, J. Wang, Flexible graphène/MnO₂ composite papers for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14706.
- [18] Z. Tai, X. Yan, J. Lang, Q. Xue, Enhancement of capacitance performance of flexible carbon nanofiber paper by adding graphène nanosheets, *J. Power Sources*. 199 (2012) 373–378.
- [19] K.-H. Ye, Z.-Q. Liu, C.-W. Xu, N. Li, Y.-B. Chen, Y.-Z. Su, MnO₂/reduced graphène oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors, *Inorg. Chem. Commun.* 30 (2013) 1–4.
- [20] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, S.-Y. Chew, H.-K. Liu, S.-X. Dou, Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1724–1727.
- [21] J. Li, I. Zhitomirsky, Cathodic electrophoretic deposition of manganese dioxide films, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 348 (2009) 248–253.
- [22] X. Li, T. Gu, B. Wei, Dynamic and galvanic stability of stretchable supercapacitors., *Nano Lett.* 12 (2012) 6366–71.

- [23] J. Zhang, Y. Wang, J. Zang, G. Xin, Y. Yuan, X. Qu, Electrophoretic deposition of MnO₂-coated carbon nanotubes on a graphite sheet as a flexible electrode for supercapacitors, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 5196–5202.
- [24] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng, N. Wu, Highly conductive electrospun carbon nanofiber/MnO₂ coaxial nano-cables for high energy and power density supercapacitors, *J. Power Sources.* 208 (2012) 345–353.
- [25] a. Chitharanjan Hegde, Effect of surfactant on high capacitance of galvanostatically deposited MnO₂, *J. Electroanal. Chem.* 676 (2012) 35–39.
- [26] Suhasini, Effect of deposition method and the surfactant on high capacitance of electrochemically deposited MnO₂ on stainless steel substrate, *J. Electroanal. Chem.* 690 (2013) 13–18.
- [27] D.P. Dubal, W.B. Kim, C.D. Lokhande, Surfactant assisted electrodeposition of MnO₂ thin films: Improved supercapacitive properties, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 10050–10054.
- [28] Y. Wang, I. Zhitomirsky, Bio-inspired catechol chemistry for electrophoretic nanotechnology of oxide films., *J. Colloid Interface Sci.* 380 (2012) 8–15.
- [29] J. Li, I. Zhitomirsky, Electrophoretic deposition of manganese dioxide-carbon nanotube composites, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 3452–3459.
- [30] H. Zhang, Y. Wang, C. Liu, H. Jiang, Influence of surfactant CTAB on the electrochemical performance of manganese dioxide used as supercapacitor electrode material, *J. Alloys Compd.* 517 (2012) 1–8.
- [31] H. Zhang, Y. Wang, C. Wang, Influence of surfactant on the capacitive performance of manganese dioxide prepared at different temperatures, *Energy Convers. Manag.* 74 (2013) 286–292.
- [32] Y. Liu, D. Yan, R. Zhuo, S. Li, Z. Wu, J. Wang, et al., Design, hydrothermal synthesis and electrochemical properties of porous birnessite-type manganese dioxide nanosheets on graphène as a hybrid material for supercapacitors, *J. Power Sources.* 242 (2013) 78–85.
- [33] A. Cormie, A. Cross, A.F. Hollenkamp, S.W. Donne, Cycle stability of birnessite manganese dioxide for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7470–7478.
- [34] F. Giovannelli, T. Chartier, C. Autret-Lambert, F. Delorme, M. Zaghrioui, a. Seron, A fast route to obtain manganese spinel nanoparticles by reduction of K-birnessite, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1021–1026.

- [35] M. Händel, T. Rennert, K.U. Totsche, Synthesis of cryptomelane- and birnessite-type manganese oxides at ambient pressure and temperature., *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 44–50.
- [36] W.W. Huang, R. Frech, , *Solid State Ionics.* 86 (1999) 395.
- [37] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tazaka, , *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 613.
- [38] C. Julien, A. Rougier, E. Haro-Poniatowski, G.A. Nazri, , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 (1998) 81.
- [39] C.. Julien, M. Massot, C. Poinignon, Lattice vibrations of manganese oxides, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 689–700.
- [40] Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M.N. Banis, J. Liu, D. Geng, et al., Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO₂ nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method., *J. Colloid Interface Sci.* 369 (2012) 123–8.
- [41] K. Rout, M. Mohapatra, S. Anand, A critical analysis of cation adsorption from single and binary solutions on low surface area β -MnO₂, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 205–218.
- [42] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, A comparison study on Raman scattering properties of alpha- and beta-MnO₂., *Anal. Chim. Acta.* 648 (2009) 235–9.
- [43] E. Widjaja, J.T. Sampanthar, The detection of laser-induced structural change of MnO₂ using in situ Raman spectroscopy combined with self-modeling curve resolution technique., *Anal. Chim. Acta.* 585 (2007) 241–5.
- [44] C.M. Julien, M. Massot, Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel, 97 (2003).
- [45] Q. Javed, , *Chinese Phys. Soc.* 21 (2012).
- [46] M. Toupin, T. Brousse, D. Be, Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 3946–3952.
- [47] A.S. Kumar, S. Sornambikai, P. Gayathri, J.-M. Zen, Selective covalent immobilization of catechol on activated carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 641 (2010) 131–135.
- [48] J. Liu, Y. Hu, Characterization of Manganese Oxides / Au Nanocomposite Thin Films for Supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 9231–9241.
- [49] M. Ramstedt, a. V. Shchukarev, S. Sjöberg, Characterization of hydrous manganite (?-MnOOH) surfaces?an XPS study, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 632–636.

- [50] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 353–363.
- [51] R.N. Reddy, R.G. Reddy, Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material, *J. Power Sources.* 132 (2004) 315–320.
- [52] O. Crosnier, Supercondensateurs électrochimiques : des matériaux aux dispositifs., (2009) 8 – 9.
- [53] A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino, F. Soavi, Carbon-Poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 845.
- [54] D.W. Fuerstenau, Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, *Adv. Colloid Interface Sci.* 114-115 (2005) 9–26.
- [55] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J.-M. Haussonne, Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1017–1021.
- [56] M.A. Rao, *Rheology of fluid and solid foods*, 2007.
- [57] Y.-S. Jang, S. Song, Rheology of conductive ink flow for printed electronics on a microfluidic chip, *Exp. Fluids.* 53 (2011) 1–7.
- [58] J. Bouton, Les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontables, (2001) 81–86.
- [59] [Http://patrick.kohl.pagesperso-orange.fr/rheologie/rheo_2.htm](http://patrick.kohl.pagesperso-orange.fr/rheologie/rheo_2.htm)
- [60] E. Cohen, E. Guttoff, , *Mod. Coat. Dry. Technol.* (1992) 6–7.
- [61] I.A. Kinloch, S.A. Roberts, A.H. Windle, , *Polymer (Guildf).* 43 (2002) 7483–7491.

Chapitre 3 : Décoration de fibres de carbone et de feuillets de graphène partiellement oxydés par des oxydes de manganèse pour la fabrication d'électrodes souples.

Table des matières

1. Introduction	91
2. Etude préliminaire	94
3. Conditions expérimentales	96
1. Préparation de l'oxyde de graphène	96
2. Synthèse des matériaux composites MnO ₂ /carbone	97
3. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique	98
4. Résultats et discussions	99
5. Electrodes flexibles à partir des matériaux composites.....	113
1. Préparation des électrodes	113
2. Comportement électrochimique	114
6. Conclusion.....	118
7. Résumé	119
8. Références	120

Chapitre 3 : Décoration de fibres de carbone et de feuillets de graphène partiellement oxydés par des oxydes de manganèse pour la fabrication d'électrodes souples.

1. Introduction

La fabrication d'électrodes souples pour supercondensateurs ne se fait pas uniquement grâce au dépôt d'une encre dont la formulation et la technique de dépôt peuvent constituer les principaux inconvénients. En effet, le nombre d'études, d'initiatives concernant le développement de dispositifs de stockage de l'énergie ne cesse d'augmenter et dans ce sens, la variété des méthodes d'obtention des matériaux utilisés. De nombreuses approches sont donc désormais possibles pour l'élaboration de supercondensateurs flexibles développant de hautes performances [1–3].

Parmi toutes celles-ci, l'utilisation de matériaux actifs sous forme de fibres flexibles semble être un compromis idéal entre coût et performances du supercondensateur. Ces fibres peuvent être synthétisées par electrospinning, technique permettant l'élaboration de fibres ultrafines aux propriétés particulièrement adéquates à l'utilisation en dispositifs de stockage : une importante surface spécifique, une bonne flexibilité et un bon comportement mécanique. L'électrospinning est donc considéré comme une méthode prometteuse pour la fabrication de matériaux pour supercondensateurs flexibles [4–6]. En effet, les fibres produites par électrospinning peuvent être mélangées de façon à obtenir une sorte de tissus de matériaux actifs pour être ensuite assemblées en dispositif complet et léger.

Comme il l'a été déjà abordé dans le chapitre 1, le stockage de charges des supercondensateurs se fait à travers deux différents mécanismes, un stockage électrostatique ou un stockage pseudo-capacitif. Le fonctionnement des supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLCs) est uniquement régi par un stockage électrostatique impliquant l'électrosorption d'espèces électrolytiques à l'interface solide/liquide, à la surface du matériau d'électrode [7,8]. Contrairement aux EDLCs, dans les supercondensateurs pseudo-capacitifs, le stockage de charge met en jeu des réactions faradiques à la surface ou dans les matériaux actifs, oxydes, nitrures ou polymères [9,10].

Comme il l'a déjà été mentionné dans les chapitres 1 et 2, de nombreuses études ont été faites sur l'utilisation des oxydes métalliques comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs. En effet, ces matériaux offrant des densités d'énergies supérieures à celles délivrées par les électrodes en carbone, ils représentent des matériaux très prometteurs pour le développement industriel des supercondensateurs. Néanmoins, la principale limitation à leur utilisation réside dans la cinétique limitée des réactions rédox mises en jeu dans le mécanisme de stockage qui rend leur densité de puissance bien inférieure à celle des carbones. La décoration de nano-objets de carbone prend donc ici tout son sens. En effet, déposer des oxydes métalliques à la surface de ces objets permet d'en augmenter la densité de puissance de ces oxydes. En effet, la présence du matériau carboné permet d'améliorer la conductivité électrique du matériau final (certains oxydes métalliques ont parfois une conductivité électronique limitée) et procure alors une meilleure percolation électronique au matériau d'électrode [11]. De plus, cette décoration permet l'augmentation de la surface spécifique des matériaux finaux. Ces avantages expliquent que de nombreux travaux se sont focalisés sur la décoration de fibres de carbone ou de nano-objets de carbone par MnO_2 [12–14], Fe_3O_4 [15,16] et RuO_2 [17].

Le dioxyde de manganèse est certainement un des matériaux pseudo-capacitif les plus intéressants. Sa grande capacité théorique, près de 1300 F/g pour l'échange d'un électron du système $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, son utilisation en milieu aqueux et son faible impact environnemental contribuent à son attractivité [18–22]. Comme la plupart des autres oxydes métalliques, le principal défaut du dioxyde de manganèse est la faible densité de puissance que délivre le dispositif de stockage dans lequel il agit comme matériau d'électrode. Cette limitation est attribuée à la faible conductivité électronique intrinsèque du matériau, autour de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, à la cinétique des réactions rédox mises en jeu dans le mécanisme de stockage et à la résistance de transfert de charges en résultant. Tout ceci participe à une faible percolation des charges électroniques et une importante résistance série équivalente (ESR) [23,24]. Les études tendent donc vers l'optimisation de la formulation des électrodes [2] et de leur design afin de diminuer le plus possible cette résistance et augmenter la densité de puissance délivrée par ces électrodes à base de dioxyde de manganèse [25–27]. La décoration de nano-objets de carbone par le dioxyde de manganèse permet donc d'augmenter la densité de puissance de ce dernier en procurant une meilleure conductivité électronique au matériau d'électrode et en assurant une bonne proximité entre MnO_2 et l'électrolyte à l'interface solide/liquide et entre MnO_2 et le carbone à l'interface solide/solide [28,29]. De plus, cela induit une augmentation favorable de

la surface spécifique développée par le matériau composite. Par contre, le rôle du carbone se limite ici à celui d'additif conducteur et n'amène qu'une faible contribution capacitive [30–33]. Du fait de sa densité massique très basse, l'ajout de carbone sera à priori nuisible à la densité volumique d'énergie et de puissance. Néanmoins, l'élaboration de ces électrodes composites doit être basée sur un compromis entre la conservation d'une bonne capacité spécifique (ou volumique) et l'augmentation de la densité de puissance correspondante. Une telle synthèse doit permettre l'optimisation de l'interface carbone/MnO₂, notamment par la décoration de la surface des nano-objets carbonés plutôt que par un simple mélange physique des composants. La voie de synthèse choisie doit donc favoriser la nucléation de MnO₂ à la surface de ces nano-objets en évitant une croissance homogène dans la solution [34]. Généralement, un pré-traitement est effectué sur les substrats carbonés afin de générer des défauts et des groupes fonctionnels à leur surface, comme des groupements carboxyl-, hydroxyl- et epoxy-, qui seront favorables à la nucléation [35]. Le pré-traitement choisi doit être effectué de manière à promouvoir l'interface carbone/dioxyde de manganèse déposé sans nuire à la conductivité électronique du carbone. La synthèse de MnO₂ peut avoir lieu par la réduction de Mn(VII), à partir du permanganate de potassium, par exemple ou par l'oxydation de Mn(II), provenant par exemple de sulfate, nitrate ou acetate de manganèse par exemple. Une voie très simple et souvent utilisée pour produire le dioxyde de manganèse est la synthèse par co-précipitation décrite dans le chapitre 2. Elle aboutit à un matériau faiblement cristallisé mais présentant des performances électrochimiques attractives. Dans cette synthèse, le manganèse (II) issu du sulfate de manganèse, est l'agent réducteur du manganèse (VII) issu de KMnO₄. Cette réduction de KMnO₄ peut aussi avoir lieu du fait de la présence de carbone dans le milieu réactionnel via une réaction déjà connue, la carbo-réduction [36]. Le traitement par micro-ondes semble être une technique de synthèse intéressante pour la synthèse de composites qui a déjà été explorée pour la décoration de substrats carbonés par des nanoparticules [37]. En effet, en fonction des ions métalliques et du solvant utilisés, les micro-ondes permettent la réduction de particules de carbone partiellement oxydées et, en un même temps, leur décoration par des particules métalliques [38–40]. Des matériaux composites tels que SnO₂/graphène ou Fe₃O₄/graphène ont, en effet, déjà été préparés par procédé sol-gel dans de l'alcool benzylique [41]. L'utilisation des micro-ondes permet, selon les conditions de synthèse, de promouvoir la décoration des objets carbonés en évitant ou en limitant la croissance de l'oxyde visé au sein de la solution.

Après un bref rappel de l'étude préliminaire faite sur la décoration de fibres de carbone par des allotropes de MnO_2 , expliquant le choix des nanofibres de carbone en tant que substrat carboné, ce chapitre se concentrera sur l'optimisation des propriétés électrochimiques de l'oxyde de manganèse par sa croissance à la surface de nanofibres de carbone (CNFs) et d'oxyde de graphène (GO) par l'utilisation des micro-ondes lors de la synthèse de ces matériaux nanocomposites.

2. Etude préliminaire

Une première étude pilotée par Ouassim Ghodbane a été menée, lors de ma première année de thèse, afin de mettre en avant les propriétés électrochimiques de différents allotropes de MnO_2 déposés sur des nanofibres de carbones [34]. Les différents allotropes choisis, les phases birnessite, cryptomélane, OMS-5 et spinelle ont été préparés par des voies de synthèse conventionnelles. Toutes les synthèses ont été réalisées en milieu acide, en présence de HCl pour les synthèses de la birnessite, la cryptomélane, et l'OMS-5 tandis que la synthèse de la spinelle a eu lieu en présence d'acide citrique. Les images de microscopie électronique à transmission MET ont confirmé le dépôt de MnO_2 à la surface des fibres de carbone. Sur la figure 3.1, il est facile de constater la présence des particules de l'allotrope birnessite de MnO_2 dont la morphologie en pétale est une caractéristique. Néanmoins, il apparaît ici que la synthèse en milieu acide ne suffit pas à assurer un parfait recouvrement des fibres par les particules de MnO_2 . En effet sur l'image de gauche de la figure 3.1 montrant un dépôt sur une fibre de carbone commerciale sans traitement préalable, on peut constater que la fibre n'est pas recouverte dans son intégralité et que le dépôt semble fin et peu uniforme. Il a donc été décidé d'effectuer un pré-traitement des fibres de carbone. La figure 3.1 (à droite) montre l'influence d'un pré-traitement de 15 min à 60 °C dans une solution d'acide chlorhydrique avant la synthèse. Le dépôt de MnO_2 est beaucoup plus dense et homogène. Ce résultat met en évidence l'influence des caractéristiques physiques et chimiques de la surface des nanofibres de carbone sur la qualité du dépôt. Finalement, les particules de MnO_2 croissent à la surface des nanofibres grâce à la présence de groupements oxygénés de façon aléatoire. Toutefois, le fait qu'il y ait tout de même une décoration des fibres non traitées, indique que la croissance de MnO_2 à la surface des fibres peut aussi être induite par la réactivité du permanganate de potassium qui

génère ici des groupements hydroxyles (-OH), carbonyles (C=O) et carboxyliques (-COOH) par oxydation de la surface du carbone.

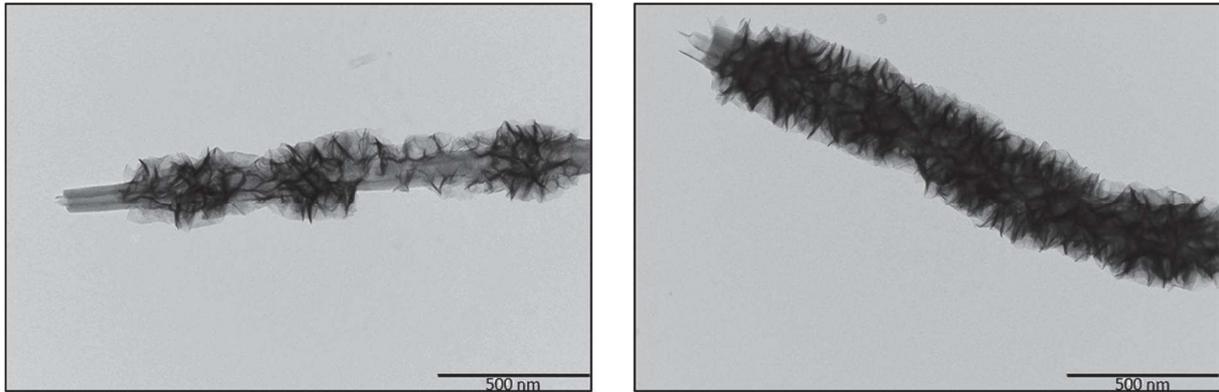


Figure 3.1 : Images de microscopie électronique à balayage d'une fibre recouverte de MnO₂ Birnessite sans pré-traitement (à gauche) et avec pré-traitement HCl (à droite)

Les matériaux obtenus ici ont ensuite été utilisés en tant que matériaux d'électrode positive pour supercondensateurs en électrolyte aqueux neutre (Na₂SO₄ 1M). Il est alors montré que la décoration des fibres de carbone par les différents allotropes de MnO₂ permet une augmentation de la capacité spécifique des fibres de carbone, mais aussi et surtout de celle des oxydes de manganèse correspondants. Ces matériaux adoptent aussi un meilleur comportement électrochimique face au cyclage galvanostatique au cours duquel la capacité spécifique est restée constante. La figure 3.2 montre, en effet, que la capacité des électrodes de MnO₂, préparée à partir de fibres de carbone et du matériaux actif à hauteur de 5 à 6 mg.cm⁻² reste stable avec le nombre de cycles, et que le fait d'avoir cyclé à des densités de courant élevées, jusqu'à 50 mA.cm⁻², n'altère pas leur comportement à 1 mA.cm⁻². Un transfert facilité de charges électroniques et ioniques à travers le matériau est donc induit par l'optimisation de l'interface fibres de carbone/oxyde de manganèse.

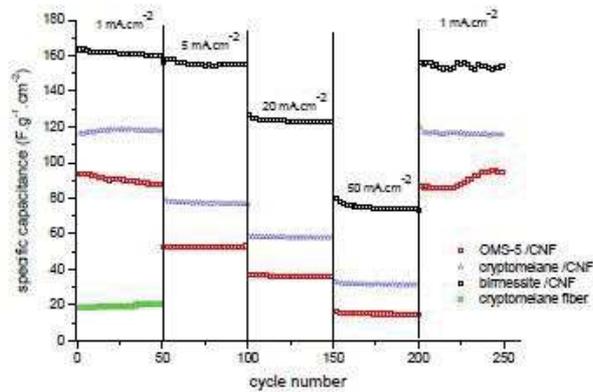


Figure 3.2 : Evolution de la capacité spécifique en cyclage galvanostatique en fonction de la densité de courant et du nombre de cycles

La synthèse de ces composites s'avère toutefois longue et le dépôt de particules encore irrégulier à la surface des fibres de carbone. La qualité de ce dépôt étant un paramètre important dans la fabrication d'un tel matériau composite et dans ses performances électrochimique, l'usage des micro-ondes s'avère être une voie de synthèse rapide et intéressante.

Cette voie de synthèse a donc été choisie pour l'étude présentée dans ce chapitre, dans laquelle fibres de carbone et feuillets d'oxyde de graphène ont été décorés par des particules de MnO_2 permettant un dépôt plus rapide et plus uniforme.

3. Conditions expérimentales

1. Préparation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène a été obtenu par la méthode de Hummer [42]. La première étape de cette méthode consiste en la pré-oxydation du graphite par K_2SO_4 (> 99 %, Sigma Aldrich) et P_2O_5 (> 99 %, Fluka). Pour ce faire, 2 g de graphite en poudre ont été agités dans 40 mL de H_2SO_4 concentré (95-97 %, Sigma Aldrich). 3 g de K_2SO_4 suivis de 3 g de P_2O_5 ont ensuite été doucement ajoutés à cette suspension. La dite suspension est alors chauffée à 80 °C pendant 5 heures avant d'être centrifugée. La poudre obtenue ainsi est lavée 3 fois à l'eau distillée puis

mise à sécher durant une nuit. La seconde étape consiste à oxyder le graphite. Au cours de celle-ci, le graphite est soumis à une forte agitation dans 90 mL d'acide sulfurique concentré et dans un bain de glace de façon à éviter que la température ne dépasse 10°C pendant l'addition des autres agents oxydants : 2 g de NaNO₃ (> 99 %, Sigma Aldrich) et 12 g de KMnO₄ (99%, Alfa Aesar). L'agitation est maintenue pendant une heure dans le bain de glace, et laissée à température ambiante pour le reste de l'oxydation, soit 5 jours. Au cours de ces cinq jours, la suspension change de couleur plusieurs fois. Elle passe en effet d'une coloration noire foncée/verte, à une couleur plus laiteuse rose pâle à l'issue des 5 jours d'oxydation. Le mélange est ensuite chauffé à 98 °C pendant 1 h avant que 20 mL de H₂O₂ (30% en masse dans l'eau, Sigma Aldrich) ne soient ajoutés au goutte à goutte. La suspension change encore une fois de couleur, de rose/rouge à marron, avant d'être centrifugée. Le produit final est rincé 3 fois à l'eau puis mis à sécher toute une nuit à 110 °C.

2. Synthèse des matériaux composites MnO₂/carbone

Les premières synthèses chimiques assistées par micro-ondes ont été faites dans les années 1950, à l'aide de four micro-ondes domestiques. Ces fours ont été de plus en plus utilisés notamment à partir de 1986, lorsque les groupes de Gedye et Giguere démontrent par leurs travaux une accélération de certaines réactions de chimie organique grâce à l'usage des micro-ondes. L'utilisation des micro-ondes évolue alors, suite aux constatations qu'ils font sur les difficultés de mise en œuvre de la sécurité pour ce type de synthèse, et à leurs recommandations sur la marche à suivre et les conditions expérimentales, volumes, matériaux de contenant... A partir des années 1990, l'arrivée des réacteurs micro-ondes permet un contrôle en temps réel de la température (par fibre optique et sonde infra-rouge), de la pression, de la puissance et de l'agitation pendant la synthèse.

Même si la fréquence des micro-ondes se situe entre celle des infra-rouges et celle des ondes radios, soit de 30 GHz à 300 MHz (période de 1 cm à 1 m), les synthèses chimiques se font uniquement entre 2,4 et 2,5 GHz. Les micro-ondes sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique, et permettent de réchauffer tout matériau contenant des charges

électriques mobiles. La composante magnétique du champ n'intervient pas dans le chauffage des matériaux.

Sous l'application des micro-ondes, les molécules polaires d'un solvant et les ions conducteurs tentent de s'aligner avec le champ électrique par rotations et oscillations. Ce mouvement de molécules résulte en la collision et la friction de celles-ci, l'énergie cinétique se perdant alors sous la forme d'énergie thermique. Le même phénomène est produit dans le cas des particules chargées. Le chauffage par micro-ondes permet aussi, contrairement au chauffage conventionnel à l'aide d'un four ou d'un bain d'huile qui chauffent d'abord les parois du réacteur par convection ou conduction puis le centre de l'échantillon, de chauffer les composés sans chauffer le réacteur entier, amenant un chauffage plus uniforme de l'échantillon.

Pour synthétiser les matériaux composites dans le cadre de cette étude, 11,1 mmol d'acide chlorhydrique concentré (ACS grade, VWR) ont été lentement ajoutés à 0,1 g de précurseur de carbone (nanofibres de carbone (CNF, >99%, iron-free, Aldrich) ou oxyde de graphène), dispersé dans une solution contenant 5,5 mmol de KMnO_4 et 50 mL d'eau sous forte agitation. Cette solution est ensuite soumise à un chauffage par micro-ondes, grâce à un réacteur SAIREM MiniFlow 200SS, permettant une montée en température jusqu'à 100 °C en quelques secondes ensuite maintenue constante durant 6 minutes. La suspension sombre obtenue est centrifugée, puis rincée à l'eau plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un surnageant incolore. La poudre obtenue est ensuite filtrée et séchée toute une nuit à 110 °C.

3. Préparation des électrodes

Les électrodes ont été fabriquées par mélange et laminage des poudres préparées. Pour ce faire, les matériaux composites MnO_2/C ont été mélangés manuellement à du noir d'acétylène, pour assurer la conductivité éventuellement limitée de l'oxyde graphène, et du PTFE (à partir d'une dispersion à 60 % en masse de PTFE dans l'eau) avec un rapport 75/15/10 dans de l'acétone. Lorsqu'une pâte homogène et élastique est obtenue, celle-ci est étalée sur une plaque en verre et laminée jusqu'à l'obtention d'un film flexible. Des échantillons de films d'environ 1 cm² de surface et 150 µm d'épaisseur sont découpés dans ce film et pressés à 10 tonnes pendant 5

secondes sur une mousse de nickel faisant office de collecteur de courant. Pour assurer une bonne imprégnation de l'électrolyte au sein de l'électrode, celle-ci est séchée toute une nuit sous vide et à température ambiante, puis immergée, toujours sous vide, dans une solution de Na_2SO_4 1 M (99%, Aldrich) pendant 4 h.

4. Résultats et discussions

La forme birnessite du dioxyde de manganèse a été synthétisée par la mise à l'ébullition d'un mélange d'acide chlorhydrique et de permanganate de potassium [34]. Dans ce cas, la réduction des ions Mn^{7+} et la précipitation de MnO_2 est possible grâce au chauffage jusqu'à 100 °C. En tant que système de chauffage, les micro-ondes permettent de fournir l'énergie thermique nécessaire pour la réaction sans changer la nature des précurseurs. Néanmoins, dans le cas de la décoration de nano-objets de carbone, que ce soit les nanofibres de carbone ou les nano-feuillets d'oxyde de graphène, la principale inconnue concerne la réactivité et le comportement de ceux-ci lorsqu'ils sont soumis aux micro-ondes dans un milieu réactif aussi acide et oxydant. La première étape de la décoration de la surface des carbones par MnO_2 consiste en la formation sur la surface carbonée de sites de nucléation d'oxydes. Cette étape de nucléation peut être induite par la présence de défauts à la surface du carbone, tels que des défauts morphologiques ou chimiques, favorisant l'interaction entre les ions MnO_4^- et la surface, et/ou par la réduction des anions MnO_4^- par le carbone directement via à une réaction de surface [36,43]. Les micro-ondes vont en fait permettre d'obtenir une température homogène en tout point du milieu réactionnel et donc favoriser la nucléation à la surface des particules de carbone.

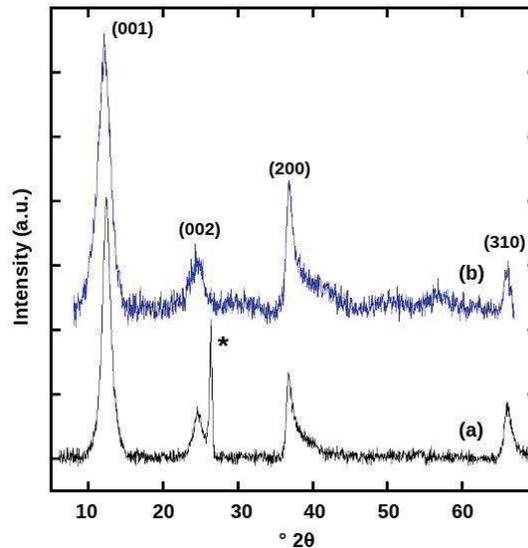


Figure 3.3 : Diagramme de poudre des composites MnO_2 /Carbone préparés par micro-ondes: (a) MnO_2 /CNF et (b) MnO_2 /GO. * correspond au pic de diffraction (002) du plan graphitique des CNFs.

Les diagrammes de Diffraction des Rayons X des deux matériaux synthétisés ici sont montrés sur la figure 3.3. Ils montrent des profils similaires avec des pics de diffractions importants aux angles 2θ suivants : $12,2^\circ$, $24,5^\circ$, $36,8^\circ$, 66° . De tels pics peuvent être attribués à la structure monoclinique (C2/m) en feuillets de la phase Birnessite de MnO_2 (JCPDS 43-1456). Le pic de diffraction situé à $12,2^\circ$ (2θ) correspond plus spécifiquement au plan (001) et à un espace interfeuillelet de $7,0 \text{ \AA}$. La forme et l'intensité de pic, tout comme l'angle correspondant à sa position sont très dépendants de la phase cristalline et de la nature du cation alcalin intercalé entre les couches [44]. Le pic (002) situé à $24,5^\circ$ (2θ) lui aussi caractéristique de l'espace interfeuillelet, confirme encore une fois la présence de la phase birnessite de MnO_2 au sein du matériau composite. Les pics situés sur les diffractogrammes à $36,8^\circ$ (2θ) et 66° (2θ) sont couramment observés pour les oxydes de manganèse puisqu'ils partagent une structure de symétrie octaédrique de MnO_6 [45]. La présence du substrat carboné est visible sur le diffractogramme de MnO_2 /CNF et est révélée par la présence d'un pic situé à $26,3^\circ$ (2θ) correspondant au plan graphite (002) des CNFs (JCPDS 41-1487) [46]. Contrairement aux fibres de carbone, la contribution des feuillets d'oxyde de graphène n'est pas visible sur le diagramme de poudre du composite préparé en présence de GO (Figure b). La comparaison avec la ligne de base plutôt plate du diffractogramme du matériau composite MnO_2 /CNF montre que le diffractogramme du composite MnO_2 /GO présente uniquement des pics larges et de faible intensité, écartant la possibilité d'une attribution précise de la contribution du carbone.

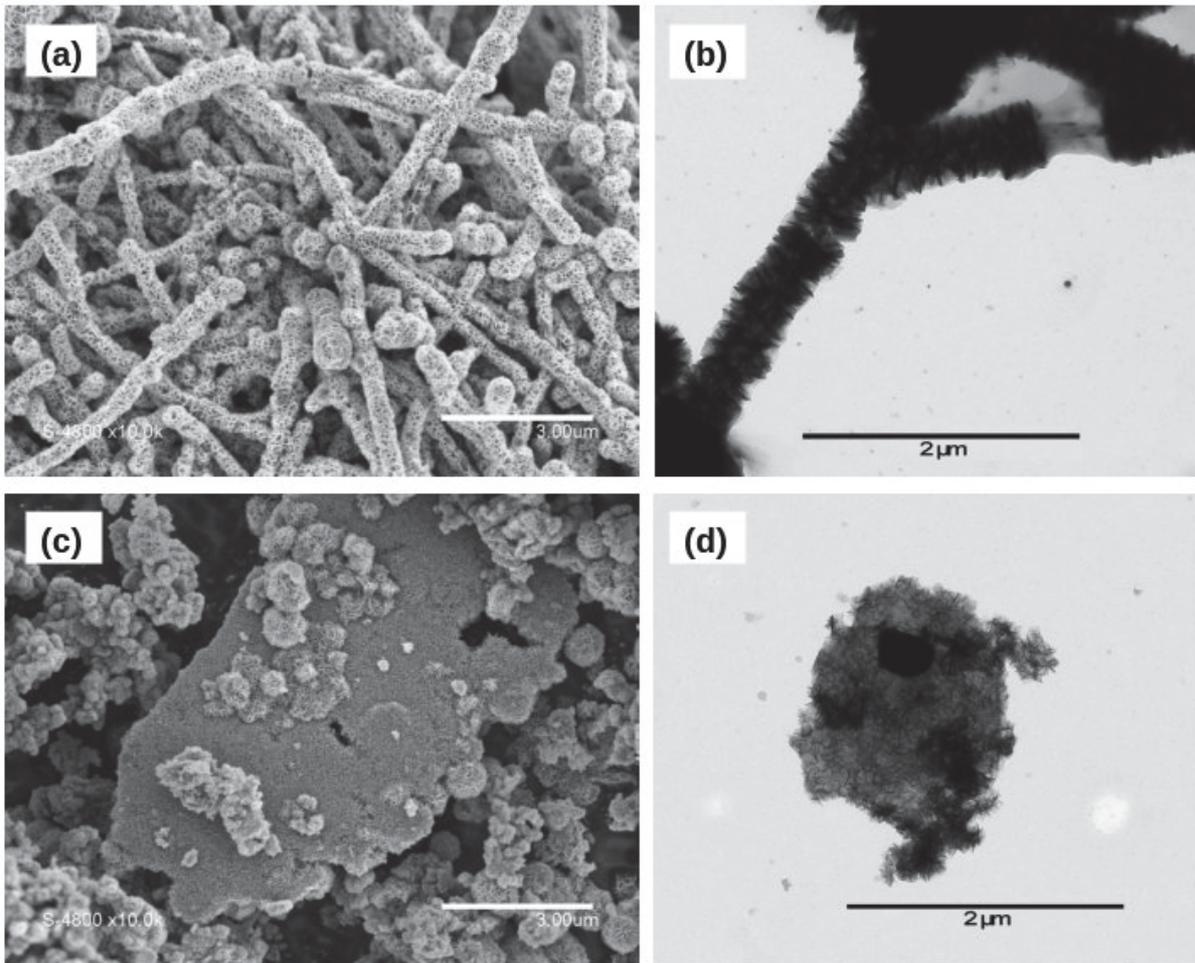


Figure 3.4 : Images de Microscopie Electronique à Balayage (a et c) et à Transmission (b et d) des matériaux composites préparés par micro-ondes: MnO_2/CNF (a et b) et MnO_2/GO (c et d)

Les microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET) montrent la morphologie des matériaux composites préparés dans le cadre de cette étude, et confirment leur nature « nanocomposite ». Sur les figures 3. 5 a et b, un recouvrement total de la surface des fibres de carbone par des « nanopétales » de MnO_2 est mis en évidence. Concernant les composites à base de nanofibres de carbone, l'imagerie systématique de la totalité des échantillons préparés par MEB et MET n'a pas montré la présence de particules MnO_2 libres, due à une croissance parasite au sein du milieu réactionnel. La croissance de MnO_2 a lieu principalement à la surface des fibres. Le recouvrement des fibres est visiblement uniforme mais quelques fractures sont observées, probablement dues aux contraintes mécaniques résultant du séchage du matériau, lors de la mise sous vide nécessaire à la microscopie, par exemple. Une telle fracture du dépôt est visible sur la figure b. Celle-ci permet l'évaluation du diamètre des fibres, de l'ordre de 130 ± 5 nm et de l'épaisseur du dépôt de MnO_2 aux alentours

de 90 à 120 nm. Le diamètre moyen des nanofibres avant la synthèse est évalué par le fournisseur entre 125 et 150 nm. La conservation d'un tel diamètre pour les fibres de carbone suggère une probable croissance des particules de dioxyde de manganèse par décomposition thermique du permanganate de potassium à la surface des nanofibres de carbone pendant le traitement aux micro-ondes plutôt que par carbo-réduction. La même observation a été faite sur la conservation de la taille des fibres de carbone présentes dans les composites MnO_2/CNF préparés dans l'étude précédente [34].

Comme le montrent les figures 3.4 c et d, GO a été lui aussi recouvert par les particules de MnO_2 au cours de la synthèse. Sur la figure 3.4 c, il est possible d'identifier clairement la forme de chaque particule de GO sous le dépôt de MnO_2 . A la différence avec la synthèse du matériau composite sur CNFs, les images montrent, dans le cas de MnO_2/GO , la présence de particules de MnO_2 libres non supportées par GO. Cela peut être expliqué par un excès de précurseurs de MnO_2 , KMnO_4 , par rapport à la quantité de GO dans la suspension initiale, impliquant nucléation et croissance de particules de MnO_2 au sein même de la solution pendant la synthèse micro-ondes. De façon à pallier cette indésirable croissance en solution, des ratios KMnO_4/GO plus faibles ont été considérés, mais ceux-ci ont systématiquement conduit à des recouvrements partiels de GO.

Généralement, une telle croissance de particules de MnO_2 à la surface de substrats carbonés est induite par la présence de groupements oxygénés obtenus par l'activation de la surface des carbonés ou par prétraitement de celle-ci en milieu acide. La présence de ces groupements permet d'abaisser l'énergie de nucléation de MnO_2 et favorise ensuite la croissance en ces points, par conséquent, à la surface des substrats carbonés. Ici, la méthode de Hummer utilisée pour l'oxydation du graphite a induit une grande densité de défauts à la surface de GO et a rendu sa surface fonctionnalisée par des groupements oxygénés tels que des groupements carboxyles, hydroxyles et époxydes [45]. Ceux-ci ont alors un rôle prépondérant dans la croissance des particules de MnO_2 puisqu'ils deviennent des sites de nucléation permettant la croissance homogène de MnO_2 à la surface des feuillets de GO. La surface des nanofibres de carbone est, quant à elle, connue pour être bien moins chimiquement réactive que celle de GO. Dans l'étude précédente [34], un traitement acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique avait été nécessaire à l'activation de la surface des fibres de carbone avant la décoration par MnO_2 via la voie de synthèse classique par co-précipitation [34]. Au contraire, dans cette étude,

aucun traitement n'a été fait sur les CNFs préalablement aux micro-ondes. La nucléation/croissance de MnO_2 à la surface des CNFs est induite par une étape d'activation se faisant au début de la synthèse, lorsque celle-ci est mise en contact avec la solution très oxydante de KMnO_4 .

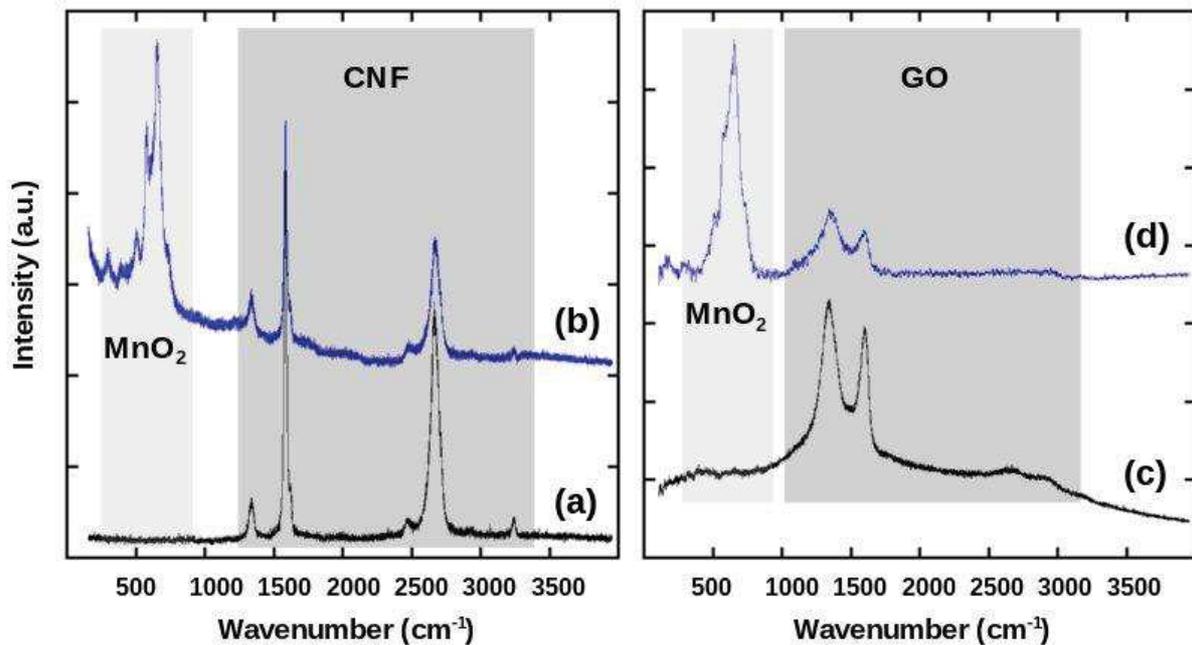


Figure 3.5 : Spectres Raman des CNFs (a) et de GO (c) et leur composites MnO_2/CNF (b) et MnO_2/GO (d). Deux gammes de nombres d'onde sont mises en avant et correspondent au MnO_2 et au substrat carboné respectivement en gris clair et gris foncé.

Les spectres Raman des matériaux composites préparés par synthèse micro-ondes sont montrés dans la figure 3.5 b et d, tout comme les spectres correspondant à leurs précurseurs carbonés (3.5 a et c). Ces spectres sont présentés sur la fenêtre de nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Grâce à la superposition de ces couples de spectres, il est facile d'attribuer à chaque composant, MnO_2 ou carbone, une région spécifique mise en évidence par une surbrillance respectivement gris clair et foncé. Les modes de vibrations actifs pour MnO_2 synthétisé ici sont situés sur une gamme de nombres d'onde allant de 300 à 800 cm^{-1} . Les grandes similitudes présentes sur les spectres des deux matériaux composites à base de nanofibres de carbone et d'oxyde de graphène dans cette région, suggèrent que les matériaux partagent la même structure moléculaire de dioxyde de manganèse. Trois principaux pics sont observés, sur cette région du spectre, situés

à 500-510, 575-585, et 650 cm^{-1} . Ces pics sont caractéristiques des dioxydes de manganèse, et notamment de la forme birnessite [47–49]. Le pic le plus important, situé à 650 cm^{-1} peut être attribué au mode de vibration ν_2 correspondant à l'opération de symétrie C_{2h}^3 du groupe d'espace A_{1g} [47,49,50]. Généralement, pour la forme birnessite de MnO_2 , ce pic n'est pas aussi intense, mais dans le cas présent, une telle intensité peut être attribuée à la présence de cations Mn^{2+} , dans la structure de la couche de dioxyde de manganèse à la surface du carbone, correspondant à un dioxyde de manganèse de formule générale $[\text{Mn}^{4+}]_x[\text{Mn}^{2+}]_{1-x}\text{O}_{1,84} \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$ [47]. Le pic situé à 573 cm^{-1} peut être attribué au mode de vibration ν_3 qui correspond à l'étirement dans le plan basal de la liaison (Mn-O) des MnO_6 de la structure en feuillet. Le spectre obtenu pour le matériau MnO_2/GO montre un léger décalage de cette contribution vers les nombres d'onde plus élevés. Un tel décalage indique une énergie de liaison plus importante pour Mn-O [50]. Les pics de plus faibles intensités visibles à 300 et 500 cm^{-1} , correspondent respectivement aux modes de vibration ν_4 et ν_5 , correspondant aux déformations de la chaîne Mn-O-Mn [51].

Les modes de vibration des carbones sont actifs dans la région du spectre allant de 1300 à 3300 cm^{-1} . Les pics montrés dans la figure 3.5 a, situés à 1340 (D), 1583 (G), 1616 (D'), 2667 (G') sont caractéristiques de la contribution graphitique des nanofibres de carbone [52–54]. Ces mêmes pics, conservant les mêmes positions et formes, sont retrouvés sur le spectre 6 b après réaction aux micro-ondes avec le permanganate de potassium et la précipitation surfacique de MnO_2 . Néanmoins, un changement important de l'intensité de ces pics peut être constaté. Le rapport I_D/I_G est très utilisé pour déterminer des éventuels changements de densité de défauts des matériaux à base de carbone [55,56]. Dans cette étude, les rapports I_D/I_G ont été calculés par déconvolution et intégration de la courbe sur la région 1000-2000 cm^{-1} . Ici, le rapport I_D/I_G a considérablement augmenté, passant de 0,37 à 0,83 après la décoration des fibres de carbone, témoignant de l'augmentation de la densité de défauts à la surface du carbone. Ce dernier point suggère la présence d'interactions fortes à l'échelle moléculaire, entre les particules de MnO_2 et la surface des fibres de carbone.

Sur le spectre 6 c, les bandes D et G caractéristiques de l'oxyde de graphène obtenu par la méthode modifiée de Hummer, sont respectivement situées à 1333 et 1600 cm^{-1} . Tout comme précédemment, on retrouve ces deux bandes après la décoration par MnO_2 , sur le spectre d. Contrairement à celles-ci, les deux pics plus faibles et larges situés à 2667 et 2908 cm^{-1} sur le

spectre c, correspondant aux bandes 2D et D+D' respectivement, ne sont plus observés sur le spectre après la formation du matériau composite. Ceci peut être dû à la très faible intensité de ces pics avant la réaction aux micro-ondes. Pour l'oxyde de graphène GO, I_D/I_G est égal à 2,8 et est révélateur d'une large densité de défauts à la surface des feuillets. Ce rapport est très faiblement modifié et calculé à 2,9 après le traitement aux micro-ondes indiquant un impact très limité de ce traitement sur la défektivité de GO. Ici, la spectroscopie Raman ne permet pas de mettre en évidence de modification, que ce soit d'un point de vue chimique ou morphologique, des caractéristiques de l'oxyde de graphène de départ après la décoration par le dioxyde de manganèse.

D'autre part, la mesure de la conductivité des matériaux effectuée sur des pastilles en conductivité 4 points, a permis de vérifier la réduction de GO. En effet, la conductivité électronique du matériau composite étant plus élevée que la conductivité électronique de GO, passant de $\sigma_{GO} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\sigma_{MnO_2/GO} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, suggère que GO a été réduit lors de la synthèse micro-onde. Une telle réduction de l'oxyde de graphène sous l'effet des micro-ondes a été déjà observée [57] et un oxyde de graphène réduit était alors obtenu (rGO) lors de sa décoration par des particules d'oxyde, notamment Fe_xO_y [58].

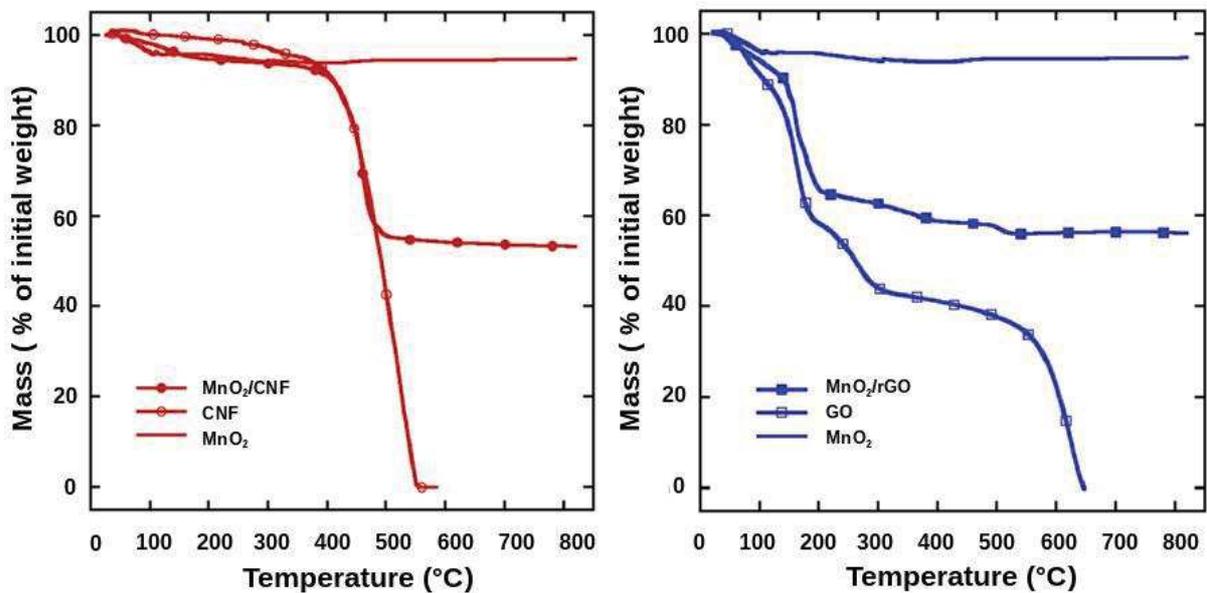


Figure 3.6 : Analyse thermo-gravimétrique de MnO₂/CNF (cercles pleins (a)) et de MnO₂/GO (carrés pleins (b)). Les courbes simples correspondent à MnO₂ birnessite tandis que les cercles et les carrés vides correspondent respectivement aux analyses effectuées pour CNF et GO.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui est utilisée pour étudier la décomposition thermique de solides. Elle est réalisée à l'aide d'une thermobalance. Cette analyse a été définie par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) comme étant une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon évolue sous atmosphère contrôlée. Plus simplement, elle consiste à mesurer de manière continue les variations des masses des constituants solides participant à une réaction donnée en les soumettant à un régime de température.

La figure 3.6 décrit le comportement en température des matériaux composites préparés dans le cadre de cette étude, MnO_2/CNF à gauche et MnO_2/GO à droite, et celui de leurs composants, MnO_2 , CNFs et GO. La forme birnessite de MnO_2 , lorsqu'elle subit une montée en température sous air, est convertie en un mélange Mn_3O_4 et $\text{K}_{0.51}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_2$ à partir de 400°C [59]. A 850°C , le matériau résultant de la décomposition de la birnessite est normalement composé de 50 % en masse de Mn_3O_4 et 50 % en masse de $\text{K}_{0.51}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_2$. Pourtant, dans le cas présent, la seule conversion visible sur l'analyse thermogravimétrique correspond à une perte de masse de poudre de 5,3 % autour de 120°C , incluant une perte d'eau résiduelle de 3,9 % en masse. Le thermogramme des nanofibres de carbone pures est très simple. En effet, après un plateau descendant caractéristique de la désorption des espèces chimisorbées à la surface du carbone, les fibres commencent à se décomposer à partir de 400°C . A 550°C , la perte totale de 100 % en masse démontre que les fibres ont été totalement décomposées. Pour l'oxyde de graphène, GO, le comportement en température est plus complexe. Deux étapes avant 300°C sont visibles sur la figure 3.6. Ces deux pertes de masse correspondent à l'évaporation des molécules d'eau par les parties hydrophiles de GO, dans un premier temps, puis à la désorption et à la décomposition de groupements de surface contenant de l'oxygène [60]. Entre 300 et 350°C , presque 60 % de la masse initiale de GO a été perdue. L'oxyde de graphène alors partiellement réduit reste stable jusqu'à 550°C . Il est ensuite totalement décomposé à partir des températures supérieures. En ne supposant que la présence du substrat carboné des matériaux composites, ici les CNFs et le GO, n'affecte pas le comportement thermique de la birnessite, il est possible d'évaluer par analyse thermogravimétrique la quantité de MnO_2 contenue dans les composites, à savoir $57 \pm 3\%$ en masse pour MnO_2/CNF et $62 \pm 3\%$ pour MnO_2/GO .

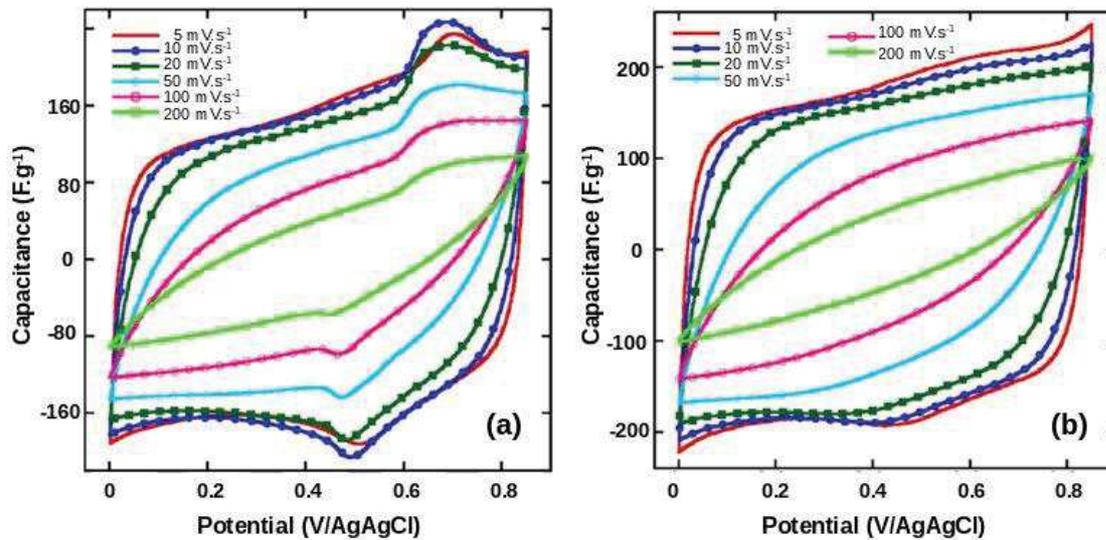


Figure 3.7 : Courbe de voltammétrie cyclique de MnO_2/CNF (a) et MnO_2/GO à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV/s en électrolyte aqueux Na_2SO_4 1M

La voltammétrie cyclique permet cette fois de vérifier le comportement capacitif des matériaux composites en faisant varier la vitesse de balayage, de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, dans une configuration trois électrodes sur une fenêtre de potentiel de 0 à 0,85 V par rapport à Ag/AgCl dans une solution de Na_2SO_4 1 M. Les voltammogrammes rectangulaires en figure 3.7 présentent des angles arrondis caractéristiques des phénomènes de diffusion des charges dans les pores des matériaux et de transfert aux interfaces électrode/électrolyte. Ces phénomènes capacitifs sont liés à l'adsorption et la désorption des ions sur la composante carbone du matériau composite et à l'intercalation et la désintercalation des ions au sein de l'oxyde de manganèse. Les contributions faradiques sont visibles sur les parties anodiques et cathodiques des courbes respectivement aux alentours de 0,5V et entre 0,5 et 0,4 V vs Ag/AgCl.

Même si les phénomènes de diffusion observés, en limitant l'accès à l'interface, réduit la capacité développée par les matériaux, la forme des voltammogrammes indique que les électrodes sont assurément capacitives. L'importante capacité spécifique développée par les composites MnO_2/CNF et MnO_2/GO respectivement de 159 et 187 F/g , lorsque la vitesse de cyclage est de 5 mV/s , est directement liée à la présence de la couche de birnessite à la surface des substrats carbonés. En effet, il est connu que la structure en feuillets de la birnessite, très favorable à l'échange ionique, permet à ce matériau, de développer de grandes capacités spécifiques [45]. Cette capacité spécifique a été calculée sur la base de la masse du matériau

composite incluant les composantes carbone et oxyde de manganèse. Ces valeurs de capacité se situent dans le même ordre de grandeur que les valeurs caractéristiques de la birnessite seule reportées dans la littérature, à la même vitesse de balayage et dans une solution électrolytique similaire à base de sulfate [45,61,62]. Les valeurs développées ici sont donc d'autant plus remarquables, lorsqu'elles sont rapportées à la masse effective de MnO_2 qui ne constitue que 60 % du matériau composite final.

Les angles de plus en plus arrondis de chaque voltammogramme avec l'augmentation de la vitesse de cyclage montrent que les cinétiques de début de décharge et de charge sont affectées de façon similaire par cette vitesse de cyclage croissante. Ceci est tout à fait cohérent avec la théorie et montre les déficits de ces matériaux en puissance, à savoir que, lorsque la vitesse de cyclage augmente, la diffusion des ions au sein du matériau trouve sa limite. Ces aplatissements des courbes traduisent aussi une diminution de la capacité spécifique, attendue pour de grandes vitesses de cyclage.

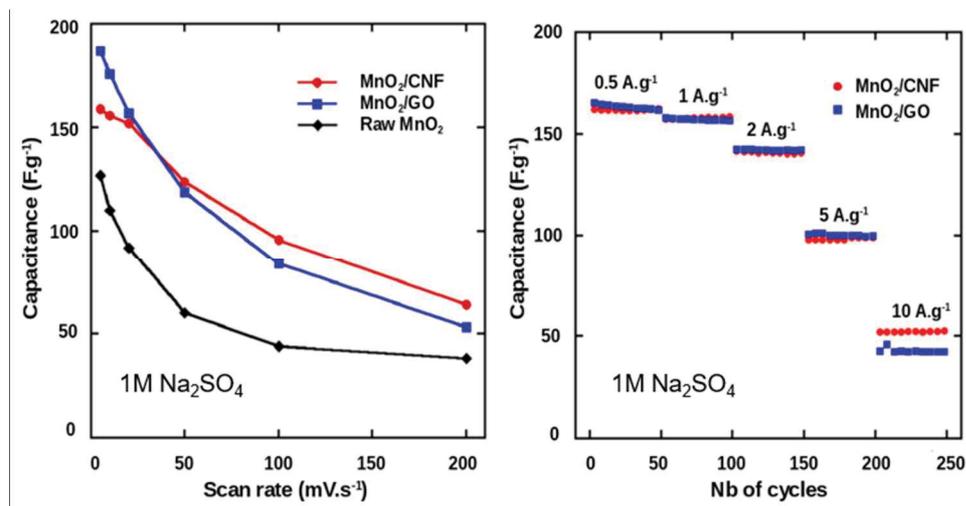


Figure 3.8 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes composites MnO_2/CNF (cercle) et de MnO_2/GO (carrés) avec la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique (à gauche) et la densité de courant en cyclage galvanostatique (à droite).

La figure 3.8a met en évidence cette diminution, en présentant les valeurs de capacité spécifique de MnO_2/CNF (ronds pleins) et de MnO_2/GO (carrés pleins), exprimées en fonction de la vitesse de cyclage. Jusqu'à 20 mV/s, MnO_2/GO développe une meilleure capacité spécifique

grâce à l'importante surface accessible procurée par les feuillets d'oxyde de graphène. Par contre, à forte vitesse de balayage, MnO₂/GO perd énormément de capacité comparé à MnO₂/CNF. Cette perte est attribuée à un transfert de charges limité entre les particules dû à la faible conductivité du composite ($\sigma_{\text{MnO}_2/\text{GO}} = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) mais aussi à celle de GO ($\sigma_{\text{GO}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). D'autre part, les nanofibres de carbone développent une surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, bien plus faible que celle de l'oxyde de graphène (ou du graphène) à $197 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il n'est donc pas surprenant de constater que MnO₂/CNF développe une plus faible capacité spécifique. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la perte de capacité pour MnO₂/CNF est inférieure à celle MnO₂/GO. En effet, dans le cas des fibres de carbone, le transfert électronique est favorisé, et ne limite pas la capacité spécifique à grande vitesse de charge et de décharge. Néanmoins, la perte de capacité de ces deux matériaux d'électrodes est importante, notamment à 200 mV.s^{-1} où la capacité spécifique restante ne correspond qu'à un tiers et un quart de la capacité spécifique à 5 mV.s^{-1} pour MnO₂/CNF, et MnO₂/GO respectivement. Malgré tout, les valeurs de capacités à 200 mV.s^{-1} de ces nanocomposites sont du même ordre que celle de la birnessite à 50 mV.s^{-1} [61,63]. Ce dernier point démontre l'avantage procuré par les structures carbonées de ces deux nanocomposites.

Les deux matériaux synthétisés par micro-ondes dans cette étude présentent des comportements électrochimiques très proches, vérifiés par cyclage galvanostatique. La figure 3.9 b montre la capacité spécifique développée par les matériaux d'électrodes à différentes densités de courant, variant de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ à 10 A.g^{-1} . La même capacité spécifique est mesurée pour les deux matériaux exceptée à 10 A.g^{-1} , où, là encore, la morphologie en fibre du matériau MnO₂/CNF permet un meilleur transfert de charges électroniques ayant un effet bénéfique sur la capacité spécifique de ce matériau.

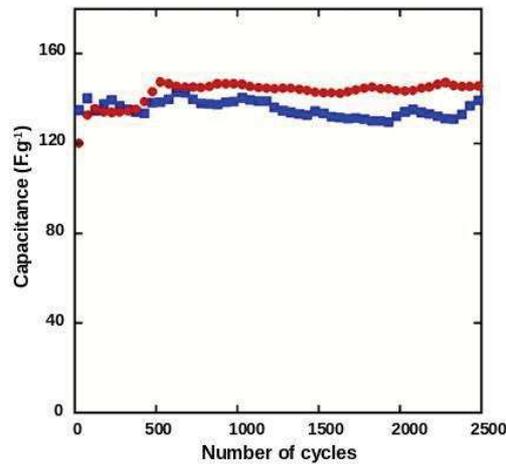


Figure 3.9 : Capacités spécifiques pour les électrodes de MnO₂/CNF (cercles) et MnO₂/GO (carrés) développées lors du cyclage galvanostatique à 1 A.g⁻¹ en solution aqueuse de Na₂SO₄ 1M.

La figure 3.9 montre la rétention de la capacité spécifique des matériaux d'électrodes MnO₂/CNF et MnO₂/GO en cyclage galvanostatique sur 2500 cycles sous l'application d'une densité de courant de 1 A.g⁻¹. La capacité des électrodes faites à partir de ces deux matériaux augmente au cours des cycles, avec 20 et de 8 % respectivement d'amélioration au bout des 500 premiers cycles. En général, une telle augmentation de la capacité est expliquée par le fait qu'au cours des premiers cycles, entre une dizaine et une centaine de cycles, le matériau d'électrode s'imprègne progressivement de l'électrolyte, jusqu'à ce qu'un maximum de matériau actif puisse être sollicité. Ici, les deux électrodes ont été imprégnées sous vide, au préalable, et ont subi des centaines de cycles voltammétriques puis les cycles charge/décharge sous différentes densités de courant avant le cyclage galvanostatique sur 2500 cycles. Il est donc difficilement concevable que l'augmentation de capacité ne soit due ici qu'à une imprégnation progressive de l'électrolyte et ce, d'autant plus que cette hypothèse n'est pas la seule à être envisagée quand il s'agit d'une augmentation de la capacité avec le nombre de cycles : les particules de MnO₂ peuvent aussi être progressivement modifiées, entraînant une optimisation du nombre de sites rédox mis en jeu lors des cycles charge/décharge [64]. Généralement, la fenêtre de potentiel utilisée pour MnO₂ est limitée à 0,8 V par rapport à Ag/AgCl car à des potentiels plus élevés une perte de capacité est souvent observée, attribuée à l'oxydation de MnO₂ et à l'évolution d'oxygène dans le milieu électrolytique, réduisant l'intégrité de l'électrode [65]. Pourtant, dans cette étude, la fenêtre de potentiel, bien que plus

élevée que 0,8 V (0,85 V), ne semble pas altérer la stabilité électrochimique des électrodes MnO_2 /carbone préparées, et ce, malgré 2500 cycles charge/décharge.

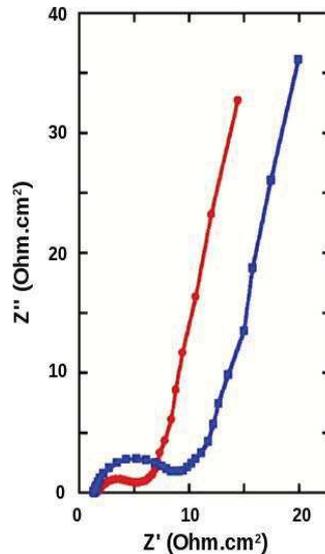


Figure 3.10 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour les électrodes de MnO_2 /CNF (cercles) et MnO_2 /GO (carrés) au potentiel de repos en solution aqueuse Na_2SO_4 1M.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées dans le but de déterminer l'impact de la structure des matériaux synthétisés par voie micro-ondes sur la cinétique des réactions mises en jeu durant le mécanisme de stockage de charges. Ces mesures ont été faites pour les deux électrodes dans une solution électrolytique aqueuse de Na_2SO_4 de concentration 1 M, sous une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (5 mV) dans une gamme de fréquence allant de 1000 kHz à 10 mHz. A l'issue de ces mesures, les diagrammes de Nyquist ont été obtenus tels que présentés dans la figure 3.10. Les deux courbes ont des formes très similaires même si le demi-cercle de la courbe représentative de MnO_2 /GO (carrés) est bien plus important que celui de la courbe de MnO_2 /CNF (cercles). Ce demi-cercle, dans la région des hautes fréquences, est caractéristique des matériaux pseudo-capacitifs. Ce demi-cercle est suivi d'une droite plus ou moins pentue dans la région des basses fréquences. La première interception de la courbe avec l'axe des abscisses renseigne sur la résistance associée à l'électrolyte. Il est donc cohérent, étant utilisées dans la même solution, que les deux électrodes présentent une résistance similaire, dont la valeur avoisine 1,4 ohm ($\pm 0,1$ ohm). Le demi-cercle de chaque courbe permet aussi de calculer la capacité spécifique de chaque électrode. Or, il est fréquent, dans le cas d'électrode épaisse à base d'oxydes métalliques, que

la capacité calculée grâce à celui-ci soit des dizaines voire des centaines de fois inférieure à la capacité spécifique effective de l'électrode calculée par voltammétrie cyclique ou cyclage galvanostatique, rendant cette technique expérimentale inexploitable en ce qui concerne l'évaluation de la capacité. Dans ces cas, la résistance mesurée grâce au diamètre du demi-cercle ne correspond pas uniquement à la résistance de transfert de charge associée aux réactions rédox impliquées dans le mécanisme de stockage des charges, mais principalement à la résistance (R_i) due à la qualité limitée de l'interface entre le matériau d'électrode et le collecteur de courant. Le second point du demi-cercle coupant l'axe des abscisses correspond à la résistance R_p ($= R_{ct} + R_i + R_s$). Le diamètre étant plus important pour l'électrode de MnO_2/GO que pour l'électrode de MnO_2/CNF , indique un transfert électronique plus limité au sein de l'oxyde de graphène. Cette observation confirme l'hypothèse énoncée plus haut concernant la conductivité électronique plus faible du matériau composite MnO_2/GO et de son effet sur la rétention de capacité pour des vitesses de balayages ou des densités de courant élevées.

La région des basses fréquences du diagramme de Nyquist est généralement associée à la diffusion et au transport ionique au sein du matériau d'électrode [66]. Dans cette partie, les courbes obtenues pour MnO_2/GO et MnO_2/CNF présentent une pente similaire, accentuant le fait que cette diffusion ionique au sein du matériau d'électrode est principalement régie par la couche d'oxyde de manganèse présente à la surface du carbone et est indépendante de la nature du substrat carboné, que ce soit GO ou CNF. Ce point est en accord avec le fait que la nature du substrat n'influence pas non plus les caractéristiques structurales et morphologiques de l'oxyde de manganèse déposé, comme il l'a été montré par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et imageries électroniques dans les sections précédentes.

Les matériaux composites ainsi synthétisés montrant des performances électrochimiques très intéressantes, et leurs structures en fibres et feuillets le permettant, ils ont ensuite été utilisés pour la fabrication d'électrodes flexibles sans liant.

5. Electrodes flexibles à partir des matériaux composites

1. Préparation des électrodes

L'obtention de telles électrodes flexibles est possible par la formation d'un tissu préparé à partir de l'entrelacement des particules des matériaux composites synthétisés dans cette étude. Pour ce faire, une suspension est préparée avec 50 mg de matériau actif, MnO_2/C , dans de l'éthanol. La suspension est homogénéisée par mise aux ultra-sons pendant une heure. La suspension est ensuite filtrée par Büchner sur un papier Watman ($0,22 \mu\text{m}$) et laissée sous filtration quelques dizaines de secondes jusqu'à ce que le film soit entièrement sec. L'électrode obtenue, visible sur la figure 3.11, est ronde et flexible sans l'utilisation d'un liant, ou d'un additif carboné.



Figure 3.11 : Electrode flexible sans liant obtenue par filtration des particules sur Buchner.

Des électrodes de surface de 1 cm^2 sont ensuite découpées dans le film, puis pressées à 10 tonnes pendant 10 min entre deux grilles d'acier inoxydable utilisées en tant que collecteurs de courant. Comme précédemment avant d'être caractérisées électrochimiquement, les électrodes sont séchées toute une nuit sous vide à température ambiante et imprégnées d'électrolyte. Les propriétés électrochimiques ont été vérifiées par voltammétrie cyclique, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

2. Comportement électrochimique

Comme précédemment, les caractérisations électrochimiques ont été effectuées en solution aqueuse de Na_2SO_4 1M, dans une cellule trois électrodes, composée de l'électrode de travail, préparée avec les matériaux composites, d'une contre électrode de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl, conditionnée en milieu KCl 3 M. Des cycles voltammétriques ont été appliqués sur chaque électrode à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Les figures 3.12 a et b montrent les voltammogrammes de chaque électrode, préparée par filtration, sans liant, en bleu et en tirets. Sont aussi représentées sur ces figures, les courbes correspondant à la caractérisation électrochimique des électrodes préparées classiquement, avec du PTFE et du noir d'acétylène, en rouge. Les cycles ont été effectués sur la même fenêtre de potentiel que précédemment c'est-à-dire de 0 V à 0,85 V par rapport à Ag/AgCl. Les pics correspondant aux contributions faradiques visibles initialement sur le voltammogramme de MnO_2/CNF , sont retrouvés sur le voltammogramme de l'électrode de ce même matériau mais sans liant, et apparaissent sur le voltammogramme de l'électrode préparée avec MnO_2/GO sans liant. Ces pics admettent un léger décalage par rapport aux pics des voltammogrammes correspondant aux électrodes de MnO_2/CNF . Les voltammogrammes des électrodes préparées sans liant sont de formes similaires à ceux des électrodes contenant 10% de PTFE et 10% de noir d'acétylène. Même si les angles arrondis de début de charge et de décharge sont toujours présents quel que soit le matériau, ces angles semblent tout de même plus fermés que ceux correspondant aux électrodes avec PTFE et noir d'acétylène.

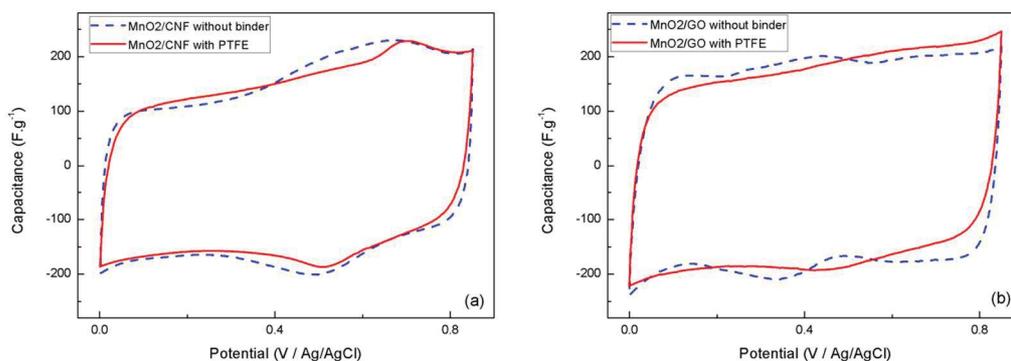


Figure 3.12 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour les électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO_2/CNF (a) et MnO_2/GO

Le changement d'angle de début de charge et de décharge, rendant les voltammogrammes plus rectangulaires, est un marqueur important du caractère non résistif des électrodes, mais surtout d'une plus faible résistance ohmique des électrodes préparées sans liant. En effet, même si une légère diminution de la résistance des électrodes était attendue, étant donnée l'absence de PTFE, l'absence de noir d'acétylène dans la formulation de l'électrode aurait pu masquer cette amélioration. La présence du carbone en tant que substrat suffit donc à compenser la faible conductivité électronique de MnO_2 . Cette amélioration est plus visible sur l'électrode de MnO_2/GO . Toutefois, les valeurs de capacités spécifiques restent très semblables passant de 159 à 163 F/g pour MnO_2/CNF et de 187 à 196 F/g pour MnO_2/GO .

Les figures 3.13 a et b montrent les évolutions de la tension des électrodes de MnO_2/CNF et de MnO_2/GO préparées avec et sans liant pour les cycles galvanostatiques de charge/décharge effectués à 1 A/g. Pour une meilleure lisibilité, les cycles ont été décalés d'une centaine de seconde. Chaque cycle dure à peu près 300 secondes. La figure 3.13 b, contrairement à la figure 3.13 a sur laquelle la chute ohmique semble similaire pour les électrodes préparées avec et sans liant, montre un léger changement. En effet, la courbe bleue, représentative de l'électrode préparée à partir de MnO_2/GO sans liant et sans noir d'acétylène, admet une chute ohmique moins difficilement identifiable, du fait de sa linéarité beaucoup plus faible que celle associée à l'électrode incluant PTFE et additif carboné.

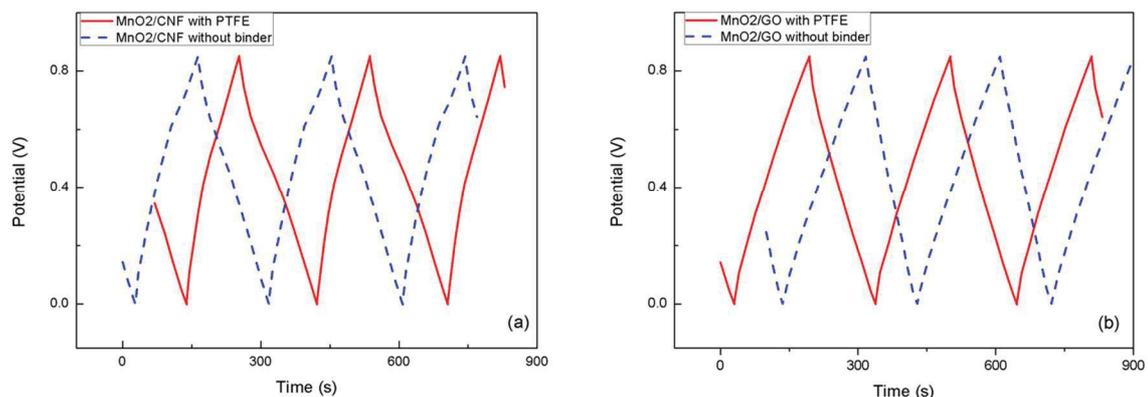


Figure 3.13 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues pour les électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO_2/CNF (a) et MnO_2/GO

Cette nouvelle formulation, sans liant et sans noir d'acétylène, améliore les performances électrochimiques du matériau composites MnO_2/GO que ce soit en voltammétrie cyclique ou en cyclage galvanostatique.

Les électrodes préparées sans liant ont été testées en spectroscopie d'impédance électrochimique dans les mêmes conditions que celles préparées initialement c'est-à-dire de 1000 kHz à 10 mHz (5 mV d'amplitude), à la tension de repos de la cellule, dans Na_2SO_4 . Les figures 3.14 a et b montrent les courbes obtenues ici pour les électrodes de MnO_2/CNF et pour les électrodes de MnO_2/GO respectivement, avec et sans liant. Les quatre courbes ont des formes similaires, caractéristiques des électrodes de supercondensateur. Le premier point sur les abscisses du demi-cercle demeure inchangé pour les quatre courbes puisqu'il correspond à la résistance de l'électrolyte. Néanmoins, la taille des demi-cercles, correspondant à la résistance de l'électrode, et notamment, à celle de l'interface électrode/collecteur de courant, est variable. Alors que le demi-cercle varie très peu entre les électrodes sans liant et avec PTFE préparées à partir de MnO_2/CNF , il apparaît clairement que cette boucle est diminuée presque de moitié par l'absence de PTFE dans la formulation de l'électrode à base de MnO_2/GO .

Dans la partie des basses fréquences, des changements sont aussi observés. En effet, dans cette région, la pente de la courbe a augmenté. Cette augmentation traduit une conductivité ionique et un transfert de charges optimisés caractérisés par une valeur de Warburg plus basse, avec des courbes presque verticales.

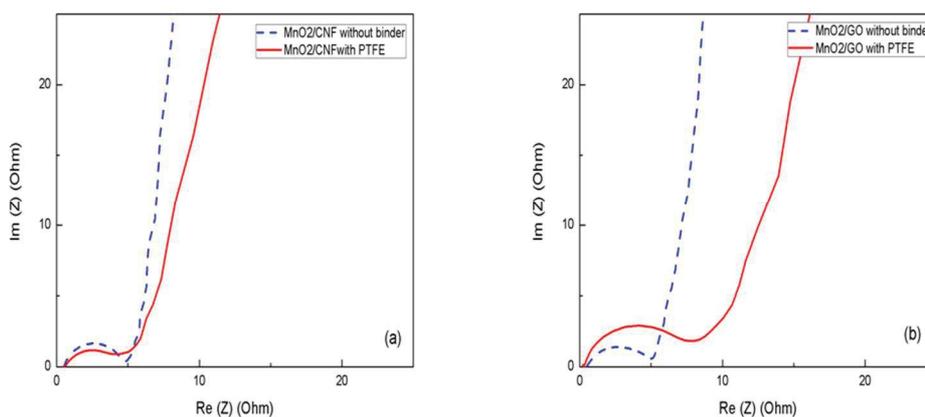


Figure 3.14 : Diagrammes de Nyquist des électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO_2/CNF (a) et MnO_2/GO

Ces changements confirment les modifications apportées par l'absence de liant et/ou le procédé de fabrication, et visibles sur les deux premières caractérisations. Comme il l'était attendu, l'absence de liant permet de diminuer la résistance de l'électrode, améliorant par conséquent ses propriétés électrochimiques. Ces changements sont toutefois plus importants pour les électrodes à base de MnO_2/GO , ce qui peut s'expliquer par la morphologie du substrat carboné. La présence de PTFE dans l'électrode ne permet peut-être pas, ou du moins, peut dégrader, la percolation de charges au sein du matériau d'électrode constitué de feuillets.

6. Conclusion

Alors que la synthèse de MnO_2 sur des nanofibres a montré dans une précédente étude une optimisation du comportement électrochimique de cet oxyde, la synthèse micro-ondes présentée ici se dévoile être une approche pertinente pour la décoration de nano-objets de carbone tels que des fibres de carbone et des feuillets de graphène partiellement oxydés avec une couche épaisse de MnO_2 . Les deux échantillons produits de cette façon sont constitués d'une couche de dioxyde de manganèse de la forme birnessite cristallisée à la surface des substrats carbonés grâce à la réactivité de surface de ceux-ci lors de l'étape de nucléation favorisée par les groupements et les défauts résiduels. Les caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales des substrats carbonés ne sont pas dégradées lors du traitement aux micro-ondes. Des capacités spécifiques de 159 et 187 F par gramme de matériau actif, c'est-à-dire du matériau composite dans son intégralité constitué de 40% de carbone et 60% de MnO_2 , sont particulièrement attractives. La présence du substrat carboné améliore la conductivité électronique des matériaux composites leur offrant une bonne rétention de la capacité à des régimes de cyclage rapides mais aussi sur 2500 cycles. La présence de ces particules de carbone est aussi un réel avantage pour l'obtention d'électrodes sans ajout de noir d'acétylène et de PTFE. En effet, la réalisation d'électrodes flexibles sans liant, rendue possible par la décoration de nanofibres de carbone et de feuillets d'oxyde de graphène, a permis d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes de MnO_2 . Ces électrodes, dont la tenue peut être expliquée par l'entrelacement des particules de matériau composite, montrent effectivement un comportement capacitif intéressant, qui n'est pas altéré par l'absence d'additif carboné. La synthèse par micro-ondes a donc abouti à l'obtention d'un matériau aux propriétés attractives pour les applications en supercondensateur, grâce notamment à l'optimisation de la percolation de charges au sein de celui-ci.

7. Résumé

Des substrats carbonés, des nanofibres de carbone (CNF) et des feuillets de graphène partiellement oxydés (GO) ont été décorés par des oxydes de manganèse par une voie de synthèse assistée par micro-ondes. La croissance des particules de MnO_2 de forme birnessite à la surface des substrats est induite par les interactions chimiques entre les ions manganèse et la surface des carbones lors de l'étape de nucléation. Les propriétés chimiques, morphologiques et structurales des substrats carbonés restent inchangées à l'issue de la décoration par MnO_2 . Les capacités spécifiques développées par les électrodes préparées avec les matériaux composites MnO_2/CNF et MnO_2/GO ont été mesurées à 159 et 187 F.g^{-1} respectivement à une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} en électrolyte aqueux Na_2SO_4 1M. Malgré les différences morphologiques des deux matériaux composites préparés, les électrodes présentent des réponses électrochimiques très similaires notamment en terme de rétention de la capacité à des régimes de charge/décharge allant jusqu'à 200 mV.s^{-1} et 10 A.g^{-1} . Ce point montre à quel point l'interface $\text{MnO}_2/\text{carbone}$ est un aspect dominant dans le comportement électrochimique de ces nanocomposites. Avec une bonne rétention de capacité sur 2500 cycles à une densité de courant de 1 A.g^{-1} , les matériaux composites MnO_2/CNF et MnO_2/GO représentent des matériaux électro-actifs prometteurs pour les applications en supercondensateurs.

8. Références

- [1] A. Laforgue, All-textile flexible supercapacitors using electrospun poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers, *J. Power Sources*. 196 (2011) 559–564.
- [2] Y. Wang, Y. Shi, C.X. Zhao, J.I. Wong, X.W. Sun, H.Y. Yang, Printed all-solid flexible microsupercapacitors: towards the general route for high energy storage devices., *Nanotechnology*. 25 (2014) 094010.
- [3] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes., *Nano Lett.* 9 (2009) 1872–6.
- [4] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4761.
- [5] Z. Dong, S.J. Kennedy, Y. Wu, Electrospinning materials for energy-related applications and devices, *J. Power Sources*. 196 (2011) 4886–4904.
- [6] J. Miao, M. Miyauchi, T.J. Simmons, J.S. Dordick, R.J. Linhardt, Electrospinning of Nanomaterials and Applications in Electronic Components and Devices, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 5507–5519.
- [7] a. G. Pandolfo, a. F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27.
- [8] V. Presser, L. Zhang, J.J. Niu, J.K. McDonough, C. Perez, H. Fong, et al., Flexible nanofelts of carbide-derived carbon with ultra-high power handling capability, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 423–430.
- [9] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–69. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15669155>.
- [10] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950.

- [11] J. Jang, J. Bae, Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor, *Sens. Actuators B.* 122 (2007) 7–13.
- [12] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng, N. Wu, Highly conductive electrospun carbon nanofiber/MnO₂ coaxial nano-cables for high energy and power density supercapacitors, *J. Power Sources.* 208 (2012) 345–353.
- [13] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, Coaxial carbon nanofibers/MnO₂ nanocomposites as freestanding electrodes for high-performance electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 9240–9247.
- [14] Z. Li, Y. Mi, X. Liu, S. Liu, S. Yang, J. Wang, Flexible graphène/MnO₂ composite papers for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14706.
- [15] J. Mu, B. Chen, Z. Guo, M. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang, et al., Highly dispersed Fe₃O₄ nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials, *Nanoscale.* 3 (2011) 5034.
- [16] T. Ren, Y. Si, J. Yang, B. Ding, X. Yang, F. Hong, et al., Polyacrylonitrile/polybenzoxazine-based Fe₃O₄@carbon nanofibers: hierarchical porous structure and magnetic adsorption property, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 15919.
- [17] Y. Wu, R. Balakrishna, M.V. Reddy, a. S. Nair, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna, Functional properties of electrospun NiO/RuO₂ composite carbon nanofibers, *J. Alloys Compd.* 517 (2012) 69–74.
- [18] M. Toupin, T. Brousse, D. Be, Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 3946–3952.
- [19] J. Li, Q.M. Yang, I. Zhitomirsky, , *J. Power Sources.* 185 (2008) 1569–1574.
- [20] V. Subramanian, H.W. Zhu, B. Wei, , *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 827–832.
- [21] W. Wei, X. Cui, W. Chena, D.G. Ivey, , *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1697–1721.

- [22] G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J.R. McDonough, et al., Solution-processed graphène/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors., *Nano Lett.* 11 (2011) 2905–11.
- [23] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in situ study of the thermal behavior of manganese dioxide materials: toward selected electrode materials for supercapacitors., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 3493–505.
- [24] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 206 (2012) 454–462.
- [25] C.L. Shi, Q. Zhao, H. Li, Z.M. Liao, D.P. Yu, , *Nano Energy.* 6 (2014) 82–91.
- [26] Y.K. Zhou, M. Toupin, D. Bélanger, T. Brousse, F. Favier, Electrochemical preparation and characterization of Birnessite-type layered manganese oxide films, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1351–1354.
- [27] X.Y. Lang, A. Hirata, T. Fujita, W.W. Chen, , *Nat. Nanotechnol.* 4 (2011) 2822–2830.
- [28] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, Graphène Oxide MnO₂, 4 (n.d.).
- [29] Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes., *Nano Lett.* 10 (2010) 2727–33.
- [30] Y.-T. Wu, C.-C. Hu, Effects of the electrochemical activation and multiwall carbon nanotubes on the capacitive characteristics of thick MnO₂ deposits, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 2060–2066.
- [31] Y.K. Zhou, B.L. He, F.B. Zhang, H.L. Li, Hydrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 482–487.
- [32] G.X. Wang, B.L. Zhang, Z.L. Yu, M.Z. Qu, Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 1169–1174.

- [33] E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Performance of Manganese Oxide/CNTs Composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A229.
- [34] O. Ghodbane, M. Louro, L. Coustan, a. Patru, F. Favier, Microstructural and Morphological Effects on Charge Storage Properties in MnO₂-Carbon Nanofibers Based Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2315–A2321.
- [35] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, a. Siokou, et al., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 833–840.
- [36] S.-B. Ma, K.-Y. Ahn, E.-S. Lee, K.-H. Oh, K.-B. Kim, Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 375–382.
- [37] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J.O. Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, 104 (2004) 3893–3946.
- [38] K.J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganguli, P. a. Ramakrishnan, Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves, *Chem. Mater.* 11 (1999) 882–895.
- [39] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis., *Nanoscale.* 2 (2010) 1358–1374. doi:10.1039/b9nr00377k.
- [40] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, Platinum Nanoparticle Ensemble-on- Rapid Synthesis , and Used as New Sensing, 4 (2010) 3959–3968.
- [41] S. Baek, S.-H. Yu, S.-K. Park, A. Pucci, C. Marichy, D.-C. Lee, et al., A one-pot microwave-assisted non-aqueous sol–gel approach to metal oxide/graphène nanocomposites for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 1 (2011) 1687.
- [42] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, et al., Improved synthesis of graphène oxide., *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–14.

- [43] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, E. Sacher, The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment, *Carbon* N. Y. 46 (2008) 196–205.
- [44] A. Cormie, A. Cross, A.F. Hollenkamp, S.W. Donne, Cycle stability of birnessite manganese dioxide for electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7470–7478.
- [45] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1130–9.
- [46] A. Nieto-Márquez, R. Romero, A. Romero, J.L. Valverde, Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1664.
- [47] C.M. Julien, M. Massot, Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel, 97 (2003).
- [48] F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, D.R.T. Zahn, Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 185–190.
- [49] C. Julien, M. Massot, C. Poinignon, Lattice vibrations of manganese oxides, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 689–700.
- [50] K. Rout, M. Mohapatra, S. Anand, A critical analysis of cation adsorption from single and binary solutions on low surface area β -MnO₂, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 205–218.
- [51] E. Widjaja, J.T. Sampanthar, The detection of laser-induced structural change of MnO₂ using in situ Raman spectroscopy combined with self-modeling curve resolution technique., *Anal. Chim. Acta.* 585 (2007) 241–5.
- [52] M. a Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, a Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1291.

- [53] M. Nakamizo, R. Kammereck, P.L. Walker Jr., Laser raman studies on carbons, *Carbon N. Y.* 12 (1974) 259–267.
- [54] P. Li, T.J. Zhao, J.H. Zhou, Z.J. Sui, Y.C. Dai, W.K. Yuan, Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 2701–2710.
- [55] a. C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman spectrum of graphène and graphène layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 1–4.
- [56] S. Stankovich, D. a. Dikin, R.D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al., Synthesis of graphène-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565.
- [57] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff, , *Carbon N. Y.* 40 (2010) 2106–2112.
- [58] P.C. Gao, P.A. Russo, D.E. Conte, S. Baek, F. Moser, N. Pinna, et al., Morphology Effects on the Supercapacitive Electrochemical Performances of Iron Oxide/Reduced Graphène Oxide Nanocomposites, *ChemElectroChem.* 1 (2014) 747–754.
- [59] S. Devaraj, N. Munichandraiah, , *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 80–88.
- [60] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schottl, I. Dekany, T. Szabo, et al., , *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1106.
- [61] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, Crystalline MnO[sub 2] as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2171.
- [62] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, Birnessite as Possible Candidate for Hybrid Carbon/MnO₂ Electrochemical Capacitor, *ECS Trans.* 112 (2008) 7270–7277.

- [63] D. Yan, H. Zhang, S. Li, G. Zhu, Z. Wang, H. Xu, et al., Formation of ultrafine three-dimensional hierarchical birnessite-type MnO₂ nanoflowers for supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 607 (2014) 245–250.
- [64] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor, *J. Power Sources.* 196 (2011) 580–586.
- [65] T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger, A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 614–622.
- [66] A. Di Fabio, A. Giorgi, M. Mastragostino, F. Soavi, Carbon-Poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 845.

Chapitre 4 : Etude des contributions faradiques dans le mécanisme de stockage de MnO₂

Table des matières

1. Introduction	129
2. Conditions expérimentales	131
1. Synthèse des oxydes de manganèse	131
2. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:	133
3. Résultats et discussions	133
4. Conclusion.....	153
5. Résumé	154
6. Références	155

Chapitre 4 : Etude des contributions faradiques dans le mécanisme de stockage de MnO₂

1. Introduction

Du fait de la contribution faradique à leur mécanisme de stockage, les oxydes métalliques sont les matériaux pseudo-capacitifs les plus étudiés [1–3]. Néanmoins, leur utilisation à l'échelle industrielle implique que ceux-ci répondent à plusieurs spécifications. En effet, leur synthèse doit être facile et peu coûteuse, et le rapport entre la densité d'énergie qu'ils délivrent grâce aux réactions faradiques, et la densité de puissance doit être raisonnable. Comme il l'a été déjà vu au cours des premiers chapitres de ce manuscrit, MnO₂ est donc un matériau pseudo-capacitif particulièrement intéressant. Les chapitres 2 et 3 ont en effet montré que différentes voies de synthèse permettaient d'obtenir très facilement, parfois en quelques minutes, un dioxyde de manganèse aux performances électrochimiques attractives. Le mécanisme de stockage de MnO₂, décrit par l'équation bilan ci-après, a été étudié à plusieurs reprises et a été établi comme mettant en jeu des réactions redox rapides de type Mn(III)/Mn(IV) et impliquant des échanges cationiques, lors desquels les cations présents dans la solution électrolytique compensent les variations de degrés d'oxydation du manganèse [4].



Néanmoins, même si le mécanisme global de stockage de MnO₂ est connu, et bien qu'il ait été décrit comme siégeant principalement à la surface du matériau d'électrode, il a été montré, grâce à des études de diffraction des rayons X in situ au cours des cycles charge/décharge, que les mécanismes de stockage des charges dépendaient de l'allotrope de MnO₂ considéré et impliquaient sa structure au-delà de la surface [2,5]. Cette pseudo-capacité est une capacité de « cœur », d'intercalation ou d'insertion, éventuellement à dissocier de la contribution faradique de la surface dans la capacité totale développée par le matériau.

Il existe plusieurs types de dioxydes de manganèse possédant comme base unitaire de la structure des octaèdres MnO₆. La complexité des différentes formes allotropiques a déjà été étudiée et peut être illustrée par le grand nombre d'appellations servant à décrire une structure identique ne différant parfois que très peu dans sa composition chimique. La birnessite est une

phase de MnO₂ ayant une structure à 2 dimensions, en feuillets séparés généralement par un espace interfeuille de 7 Å environ. Elle est aussi appelée δ-MnO₂ ou OL-MnO₂ pour octahedrallayer [6,7]. De la même façon, la cryptomelane peut être identifiée comme α-MnO₂ ou OMS-2 pour octahedral molecular sieves 2 et la spinelle en tant que λ-MnO₂. [3,8] Du fait de leurs propriétés d'échange cationique différentes [3], les différentes structures de ces allotropes vont à priori induire la prédominance d'un processus de stockage des charges de surface ou de cœur. Mais contrairement aux supercondensateurs à double couche électrochimique, dans lesquels le processus de stockage des charges est purement électrostatique, la présence simultanée de ces deux processus faradiques rend l'analyse du comportement des allotropes de MnO₂ lors des cycles charge/décharge, très complexe [9–11]. Ces matériaux sont, pour cette raison, qualifiés de matériaux « pseudo-capacitif ». Le terme de pseudo-capacitif a été le centre d'une étude menée par Thierry Brousse, Daniel Bélanger, et Jeffrey W. Long [11], dans laquelle ils reprennent la définition déjà établie par Conway [12], et proposent que ce terme soit uniquement utilisé dans le cas de matériaux dont le mécanisme de stockage est différent du stockage purement capacitif des EDLCs mais dont la signature électrochimique admet un caractère capacitif du même type que les matériaux carbonés utilisés en électrolyte aqueux donc capables de définir une capacité constante sur une plage de potentiel variable. Ceux-ci sont donc à différencier des matériaux dont la signature électrochimique se rapproche de celle des batteries, dans laquelle les pics redox dus aux contributions faradiques sont très visibles en voltammétrie cyclique, mais qui n'est pas, à juste titre, capacitive.

Si la structure du matériau d'électrodes joue un rôle majeur dans les mécanismes de stockage, il en est de même pour la nature des ions de l'électrolyte. En effet, connaître les propriétés de transport des électrolytes ainsi que la taille des ions qui le composent procure des informations sur les interactions qui existent entre les ions eux-mêmes, entre ions et solvant, ou ions et matériau d'électrode. Les mécanismes d'adsorption des ions dans les électrodes carbonées ont été étudiés à maintes reprises et les rapports entre porosité des matériaux d'électrode et évolution de la capacité ont mis en évidence l'influence de la taille des ions sur celle-ci [13]. En ce qui concerne les mécanismes de stockage du dioxyde de manganèse, l'influence de la nature de l'anion sur les processus d'intercalation du cation et les réactions redox au sein de la structure a déjà été étudiée et cette étude a montré que le volume et la taille de l'anion jouent un rôle dans sur les réactions redox impliquées au sein de la structure de MnO₂ et par conséquent sur les performances en cyclage de celui-ci [14]. La taille du cation a, tout comme l'anion, un

rôle primordial sur les performances en cyclage de MnO₂. En effet, un cation dont la taille est trop importante pourra influencer de façon négative le comportement du matériau d'électrode en limitant par exemple les phénomènes d'intercalation ou d'insertion dans des sites cristallographiques de trop petite taille. La différenciation des phénomènes de stockage au sein des matériaux pseudo-capacitif étant encore difficile, le dioxyde de manganèse, qui a déjà été beaucoup étudié, semble le matériau de choix pour tenter de mettre en évidence les phénomènes d'intercalation/désintercalation (d'insertion/désinsertion), et donc la capacité de « cœur » développée par celui-ci.

L'objectif de ce travail a donc été de mettre en évidence ces différents phénomènes par l'utilisation de différents électrolytes et de différents allotropes de MnO₂. Les comportements électrochimiques en voltammétrie cyclique de MnO₂ amorphe, birnessite, cryptomelane et spinelle ont donc été comparés dans différents électrolytes aqueux. Pour ce faire, des électrolytes possédant tous le même anion ont été choisis, le cation étant le seul à varier. Les cations choisis sont de tailles différentes, mais les solutions ont été utilisées à une même concentration. Les allotropes de MnO₂ choisis sont des phases bien connues, avec des structures cristallographiques différentes, permettant de varier la taille des cavités et des sites d'intercalation ou d'insertion potentiels.

2. Conditions expérimentales

1. Synthèse des oxydes de manganèse

Synthèse de MnO₂ amorphe :

La synthèse de MnO₂ amorphe est la même synthèse que celle utilisée dans le chapitre 2. 0,013 moles KMnO₄ (99%, Alfa Aesar) ont été dissoutes dans 100 mL d'eau déminéralisée et maintenues à 20°C grâce un bain d'eau fraîche de façon à éviter tout échauffement indésirable de la solution. Dans un même temps, 0,019 moles de sulfate de manganèse monohydraté (99%, VWR) ont été dissoutes dans 100 mL d'eau déminéralisée. Cette dernière solution a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution de KMnO₄ sous agitation magnétique sur une heure. L'agitation est maintenue durant 1 h à l'issue du mélange. La suspension obtenue a alors été

filtrée sur buchner et la poudre rincée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que le filtrat ait le même pH que celui de l'eau déminéralisée. Le produit final a été séché à 90 °C durant une nuit.

Synthèse de MnO₂ Birnessite :

La synthèse de la phase Birnessite de MnO₂, comme elle est présentée dans une précédente étude sur le mécanisme de stockage de charge dans MnO₂, a nécessité deux solutions. La solution (A) a été préparée, dans un premier temps, par la dissolution de 0,04 moles de KMnO₄ (99% Alfa Aesar) et de 1,2 moles de NaOH (ACS grade, VWR) dans 400 mL d'eau. La solution (B), contenant 0,112 moles de MnCl₂.4H₂O (99%, Aldrich) dans 400 mL d'eau, a été ajoutée, au goutte à goutte, à la solution (A) sous agitation, dans un bain de glace. La suspension obtenue a été conservée sous agitation, à température ambiante, durant 24 h puis lavée et séchée à 90 °C pendant une nuit.

Synthèse de MnO₂ Cryptomélane :

MnO₂ Cryptomélane a été obtenu par cuisson à 400 °C pendant 60 h sous air de la phase birnessite de MnO₂ obtenue précédemment.

Synthèse de MnO₂ Spinnelle :

Le précurseur de la phase spinnelle de MnO₂, LiMn₂O₄, a été préparé par la dissolution dans un premier temps de LiNO₃ et de Mn(NO₃)₂.2H₂O en proportion 1/2, dans un mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol en proportion molaire 1/4. La solution est chauffée à 90 °C pendant 30 minutes, puis la température progressivement augmentée jusqu'à 140 °C afin de déclencher l'estérification et d'éliminer l'excès d'éthylène glycol. La solution est ensuite chauffée à 180 °C sous vide jusqu'à l'obtention d'une poudre marron. Cette poudre est alors recuite à 250 °C sous air. Le précurseur LiMn₂O₄ ainsi synthétisé est hydrolysé dans une solution aqueuse de HCl 0,5 M à température ambiante pendant 24 heures, pour obtenir la phase spinnelle de MnO₂.

2. Préparation des électrodes et caractérisation électrochimique:

Cette étude étant ciblée sur les comportements de plusieurs allotropes de MnO₂, ceux-ci ont été mélangés à du PTFE avec un rapport massique 90/10 dans de l'acétone. Lorsque la pâte obtenue est homogène et élastique, elle est coupée en pièces carrées qui sont alors pressées dans une grille d'acier inoxydable, faisant office de collecteur de courant. Dans le but d'assurer une bonne imprégnation des différents électrolytes au sein des électrodes, celles-ci sont séchées toute une nuit sous vide à température ambiante puis immergées, toujours sous vide, avec les différentes solutions électrolytiques.

Dans cette étude, les propriétés électrochimiques ont été mesurées avec un potentiostat VMP3 Biologic exploité sous le logiciel EC-Lab V10.38. Les mesures ont été effectuées en configuration 3 électrodes avec différentes solutions électrolytiques : Li₂SO₄, K₂SO₄, (NEt₄)₂SO₄, (NMe₄)₂SO₄, toutes de concentration 0,5 M. Les électrodes ont été testées en voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV/s de manière à vérifier leur comportement capacitif et la rétention de leur capacité.

3. Résultats et discussions

Microstructures cristallographiques des oxydes de manganèse

Les structures cristallographiques des différentes phases de MnO₂ synthétisées dans cette étude sont schématisées sur la figure 4.1. Cette figure montre les microstructures des phases birnessite (a), cryptomelane (b) et spinelle (c), constituées d'empilements d'octaèdres MnO₆. Ces octaèdres, pour former ces différentes structures, partagent entre eux leurs faces, leurs arêtes ou leurs sommets. La phase birnessite de MnO₂ (a) se forme par la réduction de MnO₄⁺ en MnO₂. Cette voie de synthèse conduit à MnO₂ hydraté dont la structure en feuillet est construite sur des MnO₆ partageant des arêtes et contient des ions sodium Na⁺. Ce sont ces cations qui assurent la stabilité de la structure en feuillet de la birnessite, d'espace inter-feuillets de 7 Å. La cryptomelane est obtenue par cuisson de la birnessite à 400 °C sous air. La structure en feuillet de la birnessite est, dans ce cas, convertie en une structure en tunnel. Lors de cette conversion, une partie des cations Na⁺ sont extraits de la structure en feuillets, qui, instable, se transforme

en tunnels 2 x 2 d'octaèdres partageant des arêtes, de dimension de 5 Å de côté et de 6,3 Å de diagonale. La phase spinelle est une phase tridimensionnelle lithiée, constituée de cavités 1 x 1 d'octaèdres partageant des arêtes. La taille du site tétraédrique ainsi formée est de 2,9 Å.

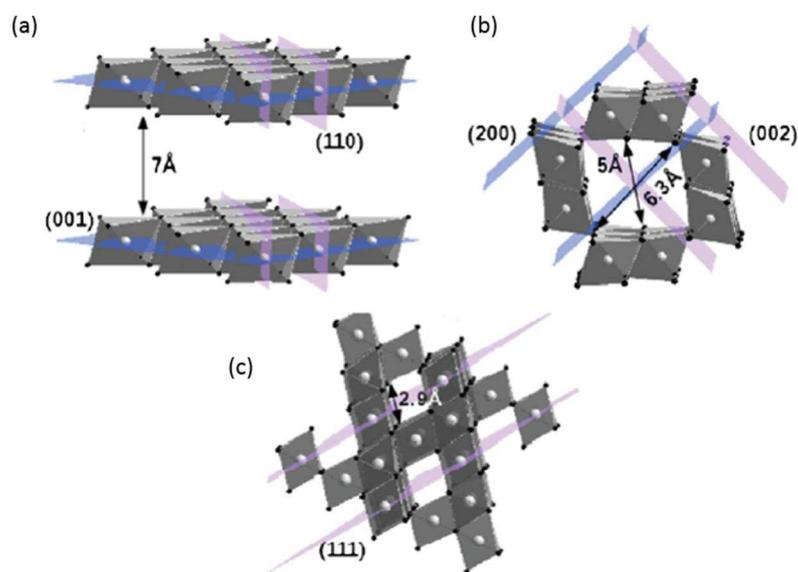


Figure 4.1 : Structure cristallographique de la phase birnessite (a), cryptomelane (b) et spinelle (c)

La structure de la birnessite permet une grande mobilité des cations dans l'espace inter-feuillets via des ajustements rapides de celui-ci. Cette mobilité va donc faciliter les processus d'intercalation et de désintercalation des cations. Les structures en tunnel de la cryptomelane ou la spinelle vont au contraire rendre plus difficile l'intercalation des cations dans la structure, et être, à priori, plus favorables aux réactions faradiques de surface.

Les surfaces spécifiques des allotropes de MnO₂ ont été évaluées par adsorption/désorption d'azote et calculées selon la méthode Brunauer, Emmet, Teller (BET) à partir des isothermes d'adsorption obtenues. Les valeurs de ces surfaces spécifiques sont données par le tableau 4.1. Avec une surface spécifique de 78 m².g⁻¹, la phase amorphe développe une surface plus importante que les autres phases de MnO₂ préparées. Toutefois, la surface mesurée ici n'est pas forcément la surface accessible par les ions, et elle reste très inférieure aux surfaces spécifiques développées par les matériaux carbonés utilisés généralement pour les supercondensateurs. De plus, il a été montré dans l'étude du chapitre 2, que concernant le dioxyde de manganèse, il n'existe pas de corrélation entre la surface spécifique et la capacité spécifique du matériau.

Tableau 4.1 : Surfaces spécifiques des allotropes de MnO₂, amorphe, birnessite, cryptomélane et spinelle

Allotrope de MnO ₂	Amorphe	Birnessite	Cryptomélane	Spinelle
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	78	40	50	50

Diffraction des rayons X

Les diagrammes de poudre des différentes phases de MnO₂ synthétisées dans cette étude sont présentés dans la figure 4.2. Celle-ci montre les quatre diffractogrammes des phases de MnO₂ : la phase amorphe (a), la birnessite (b), la cryptomélane (c), et la spinelle (f).

Le caractère amorphe de MnO₂ synthétisé par co-précipitation est confirmé par la présence de trois pics de faible intensité, mal définis et assez larges sur l'ensemble du diffractogramme (a). Les deux diffractogrammes correspondant aux phases amorphe (a) et birnessite (b) montrent tout de même des pics dont la position est similaire. Ces pics et leur emplacement confirment que la phase amorphe dérive de la phase birnessite. Cette dernière est bien connue pour sa structure en feuillets. Cette structure 2D est généralement confirmée grâce aux trois pics situés aux angles $2\theta = 12,2, 24,7$ et $36,9$ (JCPDS 43-1456). La phase birnessite est associée au groupe d'espace C2/m [7,15]. Une telle structure contient, dans ses couches, un mélange de Mn(IV) et de Mn(III) [16–18]. Le diagramme de poudre de la cryptomélane (c) est tout à fait différent de ceux de la phase amorphe et birnessite. Ce diagramme présente des pics bien plus fins et intenses, indication que le recuit de la birnessite conduit à une phase cryptomélane bien plus cristallisée que la phase birnessite initiale. Les principaux pics de ce diagramme, situés aux angles $2\theta = 12,7, 18,1, 28,7, 37,5, 41,9$ et $49,5^\circ$ (JCPDS 29-1020) correspondent à la structure en tunnel 2 x 2 de MnO₂ dans le groupe d'espace I4/m [19]. Le diffractogramme de la phase spinelle (d) montre que cette phase est moins cristallisée que la précédente. Toutefois, les principaux pics présents aux positions $2\theta = 19,3, 37,3, 38,9, 45,2$ et $49,6^\circ$ (JCPDS 44-0992) confirment sa structure tridimensionnelle. Cette structure cubique est associée au groupe d'espace Fd3m.

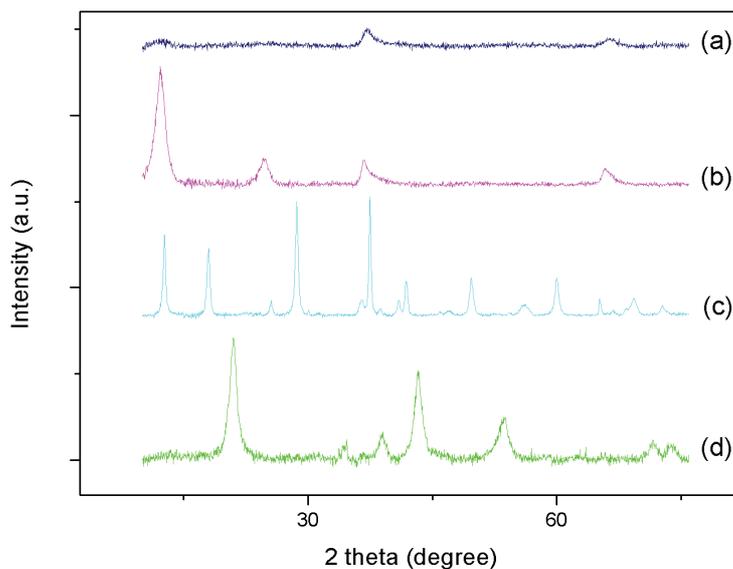


Figure 4.2 : Diagrammes de poudre des allotropes de MnO₂: amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d)

Taille des différents cations des électrolytes aqueux

Dans cette étude, quatre électrolytes différents ont été utilisés. Li₂SO₄, K₂SO₄, (NEt₄)₂SO₄, (NMe₄)₂SO₄, à une concentration de 0,5 M. Chaque électrolyte possède des propriétés différentes, liées notamment la taille de leurs cations. Les tailles des différents cations sont données dans le tableau 4.2.

Les cations monovalents, comme ceux constituant les électrolytes utilisés, lorsqu'ils sont en solution, s'entourent d'une première couche d'hydratation. L'ion Li⁺, le plus petit de la série est aussi le plus polarisant et de ce fait s'entoure de 4 molécules d'eau en symétrie tétraédrique [20]. Ce cation, très petit, crée avec l'eau des interactions électrostatiques très fortes et par conséquent s'entoure d'autres couches d'hydratation. L'ion Li⁺ modifie en fait localement la structure de l'eau en rompant les liaisons hydrogène, induisant l'organisation en nombreuses couches de solvant autour de lui, expliquant son rayon hydraté bien supérieur à son rayon « nu ». Au contraire, les ions K⁺, NH₄⁺ et NMe₄⁺ sont dits déstructurants, ils créent aussi avec l'eau des interactions fortes dues aux ruptures des liaisons hydrogène mais ne peuvent pas s'entourer d'autant de molécules d'eau, leur solvation est donc bien plus faible [21].

Tableau 4.2 : Rayon des cations présents dans les électrolytes utilisés exprimés en Angströms [22]

Cation	Rayon (Å)	Rayon hydraté (Å)	Rayon 1 ^{ère} couche d'hydratation (Å)
Li ⁺	0,68	3,82	1,95
K ⁺	1,38	3,31	2,81
(NH ₄) ⁺	1,45	3,31	2,94
(NMe ₄) ⁺	3,22	3,22	3,22

Tableau 4.3 : Dimensions des cavités de la structure des allotropes considérés

Allotrope	Dimensions de la cavité (Å)
Birnessite	7
Cryptomelane	5 x 6,2
Spinel	2.9

Les tableaux 4.2 et 4.3 mettent en évidence les tailles des cations et des cavités des oxydes préparés. Il est important de souligner que le rayon hydraté n'est pas forcément le rayon effectif des ions une fois inséré/intercalé/confiné dans la structure du matériau. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les ions pouvaient être désolvatés en milieux confinés [5,23,24]. Dès 1996, Lynden-Bell [23] et al ont montré qu'en milieux confinés, l'hydratation des ions était incomplète. Tanimura et al [24] ont ensuite montré que même des cations alcalins pouvaient perdre une partie de leur sphère d'hydratation pour accéder à l'intérieur d'une structure cristalline. Néanmoins, même en considérant le rayon ionique, il reste évident que l'ion tétraméthylammonium ne pourra être, par exemple, intercalé dans les cavités des différentes phases de MnO₂ préparées du fait de sa taille.

Evaluation des propriétés électrochimiques

Des essais de voltammétrie cyclique à différentes vitesses de cyclage ont été effectués sur chacun des allotropes, dans les différents électrolytes. La figure 4.3 montre les voltammogrammes de MnO₂ amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d) et le tableau 4.4, les capacités développées par ceux-ci en fonction de l'électrolyte, pour différentes vitesses de cyclage. Les phases amorphe et birnessite du dioxyde de manganèse sont les

matériaux qui présentent la signature électrochimique la plus capacitive. Mis à part en milieu Li₂SO₄, les graphes de MnO₂ amorphe sont plutôt rectangulaires, de formes assez similaires à celles des graphes présentés dans la figure 4.3 pour la phase birnessite. La cryptomelane et la birnessite sont les matériaux pour lesquels les processus faradiques sont les plus visibles, notamment dans le cas de la cryptomelane utilisée avec l'électrolyte sulfate de lithium.

La figure 4.3 permet de voir l'influence sur la capacité de la taille des cations de l'électrolyte, en fonction du matériau. De manière générale, les matériaux présentent des capacités plus élevées lorsqu'ils sont utilisés avec Li₂SO₄, électrolyte dont les cations, lorsqu'ils sont insérés/intercalés sont les plus petits. Les matériaux montrent des comportements assez similaires lorsqu'ils sont utilisés en milieu K₂SO₄ ou (NMe₄)₂SO₄. Les tailles de ces cations sont d'ailleurs très proches. Par contre, K₂SO₄ semble être ici l'électrolyte le plus intéressant d'un point de vue du stockage, puisque même si les capacités spécifiques que les matériaux développent ne sont pas forcément les meilleures dans la série, les courbes de voltammétrie montrent les réponses les plus capacitatives et généralement les moins résistives. De manière générale, lorsque (NMe₄)₂SO₄ est utilisé, les capacités spécifiques développées par les matériaux sont les plus faibles, sans que la réponse soit plus résistive.

Par contre, on constate que pour chaque matériau, et chaque électrolyte, la réponse électrochimique face à l'augmentation de la vitesse de balayage est similaire. Chaque graphe montre que les systèmes étudiés sont plutôt pseudo-capacitifs, mais deviennent de plus en plus résistif lorsque cette vitesse augmente. Les courbes correspondant à un cycle charge/décharge à 200 mV.s⁻¹ traduisent, par leur forme, un stockage de charges limité. Les pics redox visibles dans le cas de la cryptomelane « s'effacent » progressivement avec la vitesse de balayage. Au-delà de 50 mV.s⁻¹, les pics observés à des vitesses inférieures entre 0,5 et 0,6 V et entre 0,1 et 0,2 V ne peuvent plus être distingués.

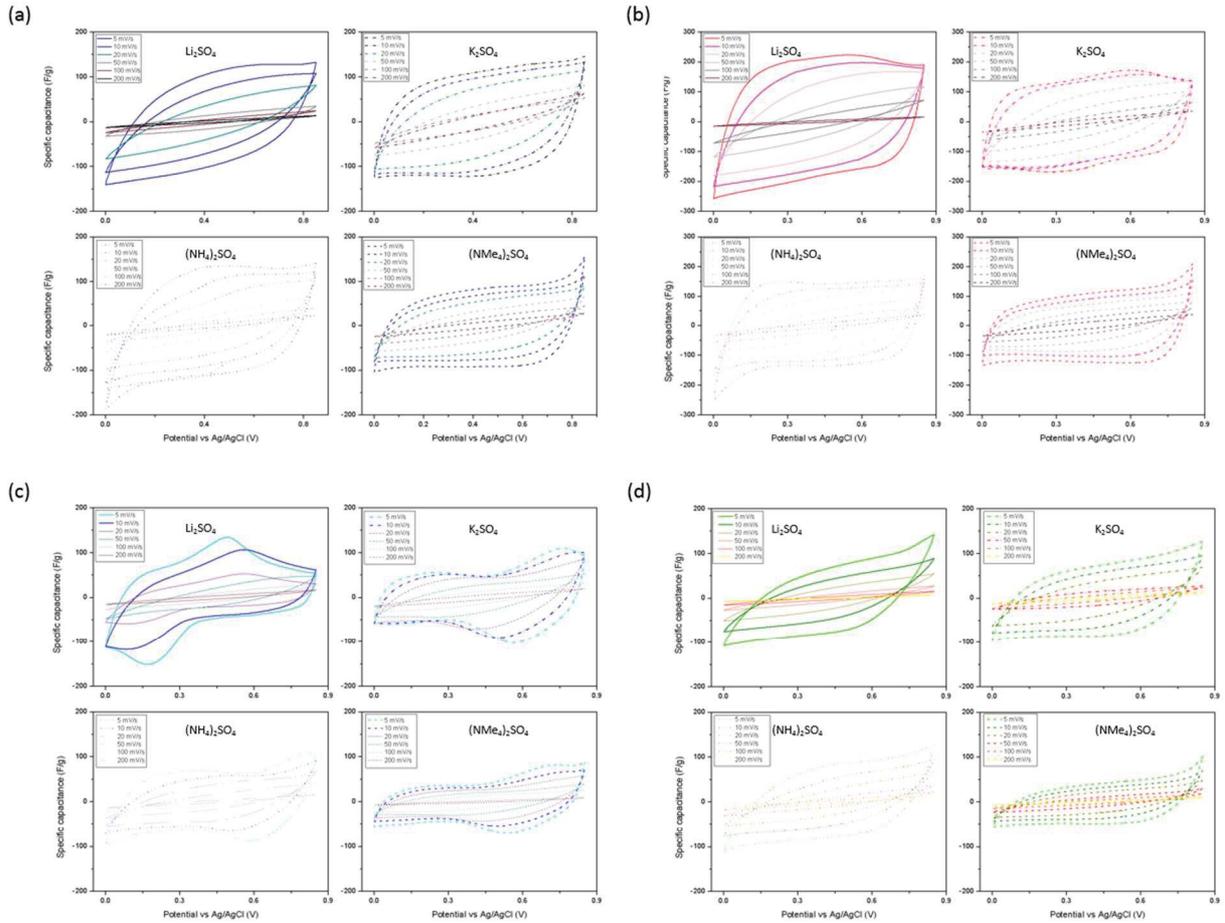


Figure 4.3 : Voltammogrammes des électrodes préparées à partir des phases amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinel (d) pour chaque électrolyte pour des vitesses de balayage de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La figure 4.4 précise l'évolution de la capacité relative des différents matériaux d'électrode en fonction de la vitesse de cyclage de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces capacités relatives ont été calculées à partir des valeurs données par le tableau 4.4. Quelque soit l'allotrope considéré, la capacité est très dépendante de cette vitesse et diminue drastiquement jusqu'à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La capacité atteint une valeur minimale pour la vitesse de cyclage de 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La perte de capacité à cette vitesse atteint des valeurs comprises entre 80 % de la capacité à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour la cryptomelane en milieu K_2SO_4 et $(\text{NMe}_4)_2\text{SO}_4$, et 94 % pour les phases amorphe et spinelle en milieu Li_2SO_4 .

Tableau 4.4 : Capacités spécifiques développées par chaque allotrope en fonction de la vitesse de cyclage et de l'électrolyte utilisé

Vitesse de cyclage		5	10	20	50	100	200
Amorphe	Li ₂ SO ₄	139,1	87,2	54,8	31,3	17,0	9,2
	K ₂ SO ₄	111,9	91,8	66,8	32,6	19,6	15,0
	(NH ₄) ₂ SO ₄	117,3	88,6	60,8	32,6	19,6	11,9
	(NMe ₄) ₂ SO ₄	97,4	57,7	40,3	21,6	12,9	10,6
Birnessite	Li ₂ SO ₄	199,6	150,5	109,4	59,3	40,3	23,8
	K ₂ SO ₄	125,0	108,5	82,4	45,3	25,3	12,9
	(NH ₄) ₂ SO ₄	107,1	83,3	59,4	31,2	17,6	9,4
	(NMe ₄) ₂ SO ₄	111,7	72,4	51,0	29,7	16,7	12,7
Cryptomelane	Li ₂ SO ₄	101,6	85,9	56,3	31,6	18,1	9,5
	K ₂ SO ₄	75,8	70,6	60,8	40,7	25,3	14,2
	(NH ₄) ₂ SO ₄	81,1	65,6	48,3	20,1	15,7	8,6
	(NMe ₄) ₂ SO ₄	55,4	44,6	35,4	24,6	16,7	10,1
Spinelle	Li ₂ SO ₄	78,3	52,4	32,3	15,6	8,6	4,7
	K ₂ SO ₄	105,9	81,8	57,8	30,4	17,0	9,1
	(NH ₄) ₂ SO ₄	80,2	55,1	35,9	18,9	10,8	6,0
	(NMe ₄) ₂ SO ₄	55,8	37,9	29,3	18,6	12,2	7,5

Il est par contre intéressant de remarquer que les capacités relatives des électrodes en milieu (NMe₄)₂SO₄ sont souvent les plus élevées, en particulier à grande vitesse de cyclage. Même si ces valeurs relatives restent très proches de celles des électrodes utilisées dans les autres électrolytes, la perte de capacité lorsque les électrodes sont utilisées en (NMe₄)₂SO₄ est toujours la plus faible. Ce cation étant trop grand pour rentrer dans les cavités des allotropes cristallisés préparés, la capacité est développée uniquement via les interactions surfaciques, éventuellement limitées par la diffusion au sein de l'électrolyte. MnO₂ amorphe, pouvant être considéré comme développant principalement de la capacité de surface due à sa structure très désordonnée, montre une perte de capacité presque aussi importante que les autres allotropes.

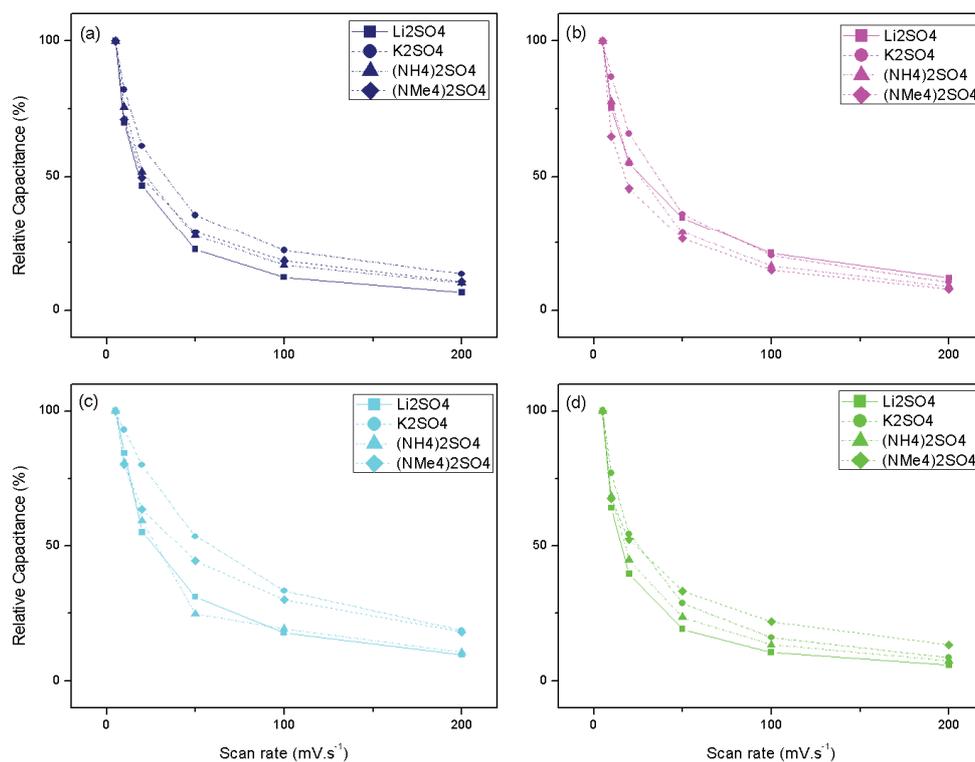


Figure 4.4 : Evolution de la capacité relative développée par les électrodes à base de MnO₂ amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d) en fonction de la vitesse de balayage comprise entre 5 et 200 mV.s⁻¹

Pour les autres électrolytes, les mécanismes électrochimiques sont aussi dépendants des propriétés de diffusion des cations dans les matériaux et les capacités sont donc beaucoup plus dépendantes de la vitesse de cyclage.

A ce stade de l'étude, il peut être intéressant de se focaliser sur l'influence sur les comportements pseudo-capacitifs des différentes phases préparées, de deux cations en particulier, ceux dont les diamètres « nus » ou pour une simple couche d'hydratation sont les plus petits et plus grands, soit Li⁺ et (NMe₄)⁺. La figure 4.5 montre le cinquantième cycle de voltammétrie cyclique effectué à une vitesse de balayage modéré, 5 mV.s⁻¹, pour chacun des allotropes dans les deux électrolytes Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄.

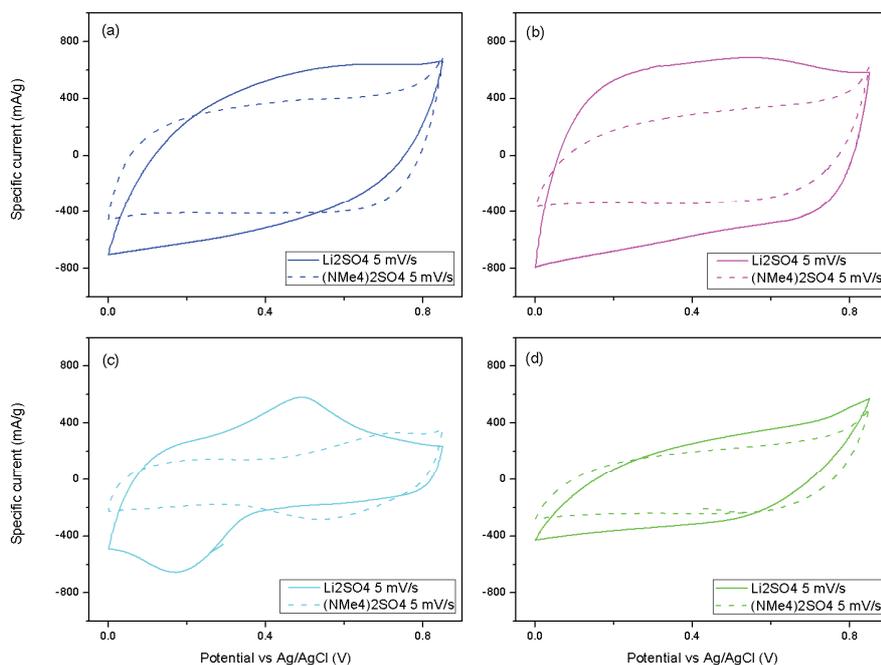


Figure 4.5 : Voltammétrie cyclique des quatre allotropes de MnO₂, amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d) à 5 mV.s⁻¹ dans Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄ 0.5 M

Les cycles de voltammétrie cyclique sont plus ou moins larges mais restent caractéristiques d'un comportement pseudo-capacitif. Les phases de MnO₂ amorphe (a) et spinelle (d) apparaissent ici comme étant les plus « résistives ». Leurs cycles voltammétriques, que ce soit en Li₂SO₄ ou en (NMe₄)₂SO₄, s'éloignent de la forme rectangulaire, notamment en ce qui concerne la spinelle. Ces deux matériaux montrent par ailleurs, la plus faible différence de forme et d'aire sous la courbe lorsqu'ils sont cyclés dans l'un ou l'autre électrolyte. MnO₂ amorphe semble même plus « résistif » en milieu Li₂SO₄.

Les deux autres phases, birnessite et cryptomelane, présentent des cycles voltammétriques très variables en fonction de l'électrolyte utilisé. En ce qui concerne la birnessite, la figure 4.5 montre que lorsque cette phase est utilisée en milieu Li₂SO₄, elle admet un caractère plus capacitif que dans (NMe₄)₂SO₄. Le cycle dans ce cas est rectangulaire mais surtout plus large, présentant des densités de courant plus élevées. Les différences entre les deux cycles, correspondant à l'emploi de l'un ou l'autre électrolyte, sont encore plus flagrantes lorsqu'il s'agit de la cryptomelane. Pour cet allotrope utilisé en milieu Li₂SO₄, le cycle de voltammétrie laisse apparaître les pics caractéristiques des réactions redox, mettant en évidence la

contribution des phénomènes faradiques mis en jeu dans le stockage des charges. Ces pics, situés aux alentours de 0,5 et 0,2 V, n'apparaissent pas lorsque cette électrode est cyclée en milieu (NMe₄)₂SO₄.

	Amorphe	Birnessite	Cryptomelane	Spinel
Li ₂ SO ₄	139 F.g ⁻¹	200 F.g ⁻¹	102 F.g ⁻¹	78 F.g ⁻¹
(NMe ₄) ₂ SO ₄	97 F.g ⁻¹	112 F.g ⁻¹	55 F.g ⁻¹	56 F.g ⁻¹

Tableau 4.5 : Capacités spécifiques de MnO₂ amorphe, birnessite, cryptomelane et spinelle en fonction de l'électrolyte utilisé, déterminées à l'issue des cycles voltammétriques à 5 mV.s⁻¹.

Le tableau 4.5 liste les capacités spécifiques développées par les différents allotropes pour les deux électrolytes, Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄, à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹. Comme le montre la figure 4.5, la différence de capacités développées par un matériau lorsqu'il est utilisé dans l'un ou l'autre électrolyte n'est pas identique pour les différents allotropes. Dans le cas des phases amorphe et spinelle, la différence entre la capacité développée en solution Li₂SO₄ et en solution (NMe₄)₂SO₄ se situe respectivement aux alentours de 30 et 26 %. Une telle variation de capacité peut être due à des différences intrinsèques aux électrolytes; les cations Li⁺ et (NMe₄)⁺ ayant des propriétés de diffusion au sein de la solution très différentes.

Pour les autres allotropes, birnessite et spinelle, la perte de capacité est plus importante. La birnessite, qui présente une capacité de 200 F.g⁻¹ en solution Li₂SO₄, voit ses performances diminuer considérablement en milieu (NMe₄)₂SO₄. En effet, le cycle voltammétrique visible sur la figure 4.5b, correspondant à cet allotrope dans cet électrolyte est considérablement déformé avec des angles plus arrondis et surtout une perte importante de densité de courant. La capacité de la birnessite dans ce cas diminue à 112 F.g⁻¹, soit une perte de 44 %.

La cryptomelane présente elle aussi une capacité spécifique plus basse lorsqu'elle est utilisée en milieu (NMe₄)₂SO₄. Alors que, lorsque ce matériau est cyclé en solution Li₂SO₄, le cycle voltammétrique qui le caractérise est assez capacitif, présentant des pics d'oxydo-réduction, et correspondant à une capacité spécifique de 102 F.g⁻¹, son comportement change lorsque l'électrolyte utilisé est (NMe₄)₂SO₄. Les contributions faradiques ne sont alors plus visibles, et la capacité diminue passant de 102 à 55 F.g⁻¹, soit une perte de 45 %.

La figure 4.4 a permis de montrer que la capacité relative diminuait de façon très rapide lorsque la vitesse de cyclage augmentait. La figure 4.6 exprime les capacités spécifiques

développées par les quatre allotropes de MnO₂, amorphe, birnessite, cryptomelane et spinelle, dans Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄ en fonction de la vitesse de cyclage en échelle logarithmique. Avec une telle échelle, les courbes obtenues prennent la forme de droites dont les pentes dépendent de la nature du matériau d'électrode et des électrolytes utilisés.

En effet, les électrodes de MnO₂ amorphe (a) et de MnO₂ birnessite (b) sont caractérisées par des droites aux pentes très proches lorsqu'elles sont mises en œuvre en présence des cations Li⁺ ou (NMe₄)⁺, égales respectivement à - 0,58 et - 0,53 pour MnO₂ amorphe, et - 0,42 et - 0,46 pour la birnessite. Les valeurs de toutes les pentes sont listées dans le tableau 4.6.

	Li ₂ SO ₄	(NMe ₄) ₂ SO ₄
Amorphe	-0,58	-0,53
Birnessite	- 0,42	- 0,46
Cryptomelane	- 0,52	- 0,36
Spinel	- 0,59	- 0,39

Tableau 4.6 : Pentes des courbes ($\log C = f(\log v)$) pour chaque allotrope

Les droites correspondant à la cryptomelane et à la spinelle présentent des pentes aux valeurs plus éloignées lorsque ces matériaux cyclent en milieu Li₂SO₄ ou (NMe₄)₂SO₄. Ceci peut s'expliquer par le fait que les mécanismes de stockage de ces deux matériaux diffèrent en fonction de l'électrolyte. Au contraire, pour les phases amorphe et birnessite, les faibles variations de pente signifient que lorsque la vitesse de balayage augmente, les ions, quelque soit leur taille, sont impliqués de façon assez similaire.

Dans le cas de la cryptomelane ou de la spinelle, les pentes des courbes représentatives de leurs capacités en milieu (NMe₄)₂SO₄ sont bien plus faibles que les valeurs de celles en milieu Li₂SO₄. Les valeurs de pente plus importante pour Li₂SO₄ s'expliquent par le fait que le mécanisme de stockage des charges implique des phénomènes d'intercalation/désintercalation (cryptomelane) et d'insertion/désinsertion (spinelle) des ions Li⁺ dans la structure. La capacité associée décroît ensuite très rapidement avec la vitesse de cyclage, du fait des limites de diffusion des ions au sein du matériau à plus haut régime.

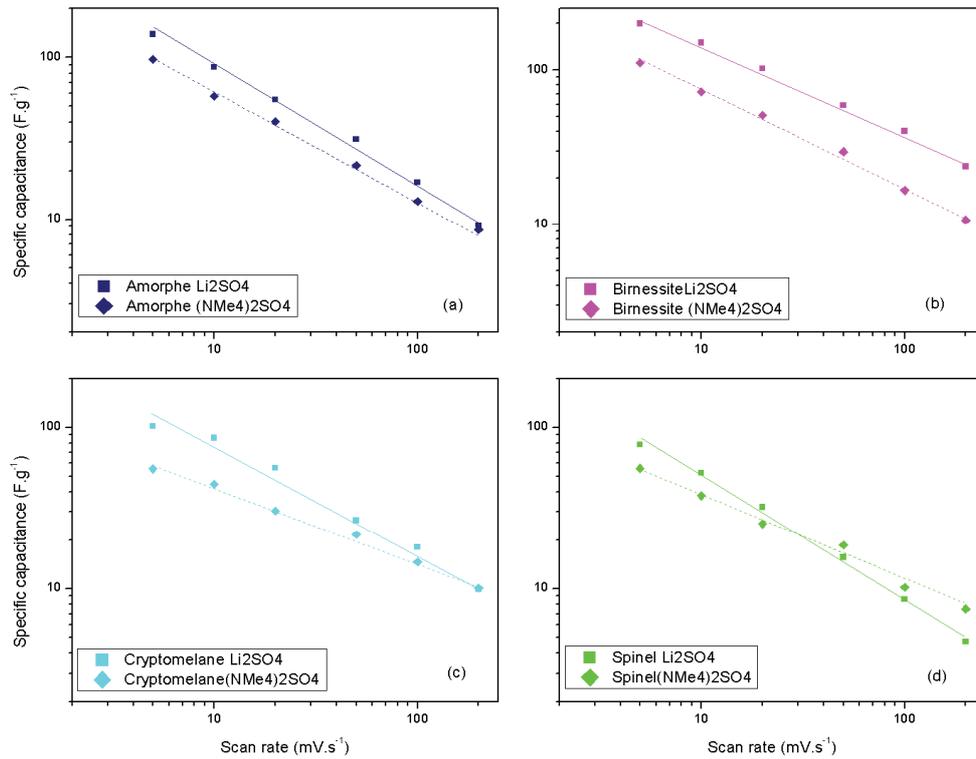
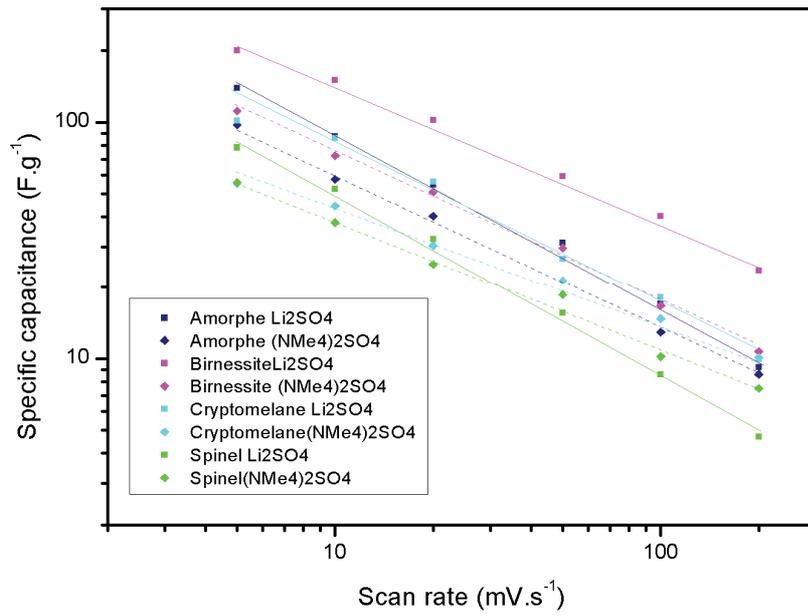


Figure 4.6 : Evolution de la capacité spécifique des différents allotropes avec la vitesse de balayage pour Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄ en échelle logarithmique

La perte de capacité avec l'électrolyte (NMe₄)₂SO₄ est nettement plus faible pour les matériaux cryptomelane et spinelle. Comme suggéré plus haut, les ions de cet électrolyte étant en fait trop gros pour pénétrer dans ces structures, la réactivité de ces deux matériaux vis à vis des ions (NMe₄)⁺ reste majoritairement surfacique. Limitée à des phénomènes de surface, la capacité à faible vitesse de cyclage est moindre comparée à celle du même matériau dans Li₂SO₄. Cette capacité venant donc essentiellement des réactions de surface du matériau d'électrode, les cations ne sont que peu (ou pas) échangés au sein de la structure. Le mécanisme de stockage des charges ne dépend donc pas des propriétés de diffusion au sein du matériau, et l'effet de l'augmentation de la vitesse de cyclage est moindre, tout comme la perte de capacité correspondante.

La détermination de cette pente permet d'exprimer C , la capacité spécifique de chaque matériau en fonction de v , la vitesse de cyclage, par l'équation [25]:

$$\log C = a \log v + \log C_1 \quad (\text{Eq. 4. 1})$$

Dans cette équation, C est donc la capacité spécifique du matériau, a , la pente déterminée ci-avant, v , la vitesse de cyclage, et C_1 la valeur de la capacité spécifique pour une vitesse de cyclage de 1 mV.s⁻¹. Cette équation montre encore une fois que la capacité diminue lorsque v augmente. Or, il est maintenant intéressant d'exprimer la capacité en fonction d'une fonction appropriée de la vitesse de cyclage de façon à extrapoler la valeur de la capacité lorsque celle-ci tend vers 0 ou l'infini. La dépendance de la capacité à la vitesse de cyclage dévoile les phénomènes de diffusion au sein du matériau, se traduisant par la dépendance de la quantité de charges stockées à ces phénomènes. Une relation linéaire entre C , la capacité spécifique et $v^{-1/2}$, l'inverse de la racine de la vitesse de cyclage peut alors être exprimée avec la capacité C_∞ l'ordonnée à l'origine, et la capacité lorsque v tend vers l'infini. Cette relation peut s'écrire :

$$C = \text{constante} \times v^{-1/2} + C_\infty \quad (\text{Eq. 4. 2})$$

Ici l'ordonnée à l'origine C_∞ est la capacité lorsque la vitesse de cyclage v tend vers l'infini. En exprimant la capacité en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de cyclage, cette équation permet de mettre en évidence la capacité spécifique uniquement due aux contributions mises en jeu à la surface de l'électrode lorsque v tend vers l'infini, et par conséquent lorsque cette vitesse de cyclage est trop grande pour permettre la contribution du

cœur du matériau par la diffusion d'espèces électrolytiques. Les courbes associées à cette fonction sont montrées dans la figure 4.7. De façon similaire, exprimer l'inverse de la capacité en fonction de la racine carrée de la vitesse de cyclage, permet d'obtenir, à l'ordonnée à l'origine de chaque courbe, la capacité du matériau lorsque cette vitesse tend vers 0 par l'équation :

$$C^{-1} = \text{constante} \times v^{1/2} + C_0^{-1} \quad (\text{Eq. 4. 3})$$

Ici, C_0^{-1} représente l'ordonnée à l'origine, soit l'inverse de la capacité lorsque la vitesse de cyclage tend vers 0. Cette capacité peut donc être assimilée à la capacité totale que peut développer le matériau, à une vitesse très faible, lorsque les contributions surfaciques et de cœur sont optimisées sans impact sur la diffusion des espèces. Cette capacité sera donc composée de la contribution de la surface mais aussi des régions moins accessibles du matériau, son cœur, en particulier. Ces équations ont déjà été utilisées, notamment par Ardizzone et al, dans le cas de l'étude des contributions à la capacité de RuO₂ des régions plus ou moins accessibles du matériau d'électrode [26,27].

Les figures 4.7 et 4.8 montrent donc l'évolution de la capacité en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse ($C = f(v^{-1/2})$) et de l'inverse de la capacité en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($C^{-1} = f(v^{1/2})$). Dans chaque figure, se trouvent un graphe global constitué des courbes correspondant à chaque matériau et chaque électrolyte, et un graphe pour chaque allotrope. Les graphes de la figure 4.7 permettent de mettre en évidence la capacité due à la surface du matériau C_∞ tandis que ceux de la figure 4.8 permettent d'obtenir la capacité totale du matériau C_0 . Grâce à ces deux valeurs, la contribution du cœur du matériau à la capacité, C_{bulk} , se calcule facilement : $C_{\text{bulk}} = C_0 - C_\infty$. Les valeurs de C_∞ et de C_0 sont listées dans le tableau 4.7, avec leurs valeurs d'incertitude (évaluées grâce à l'incertitude de la courbe de tendance automatiquement générée par le logiciel OriginLab).

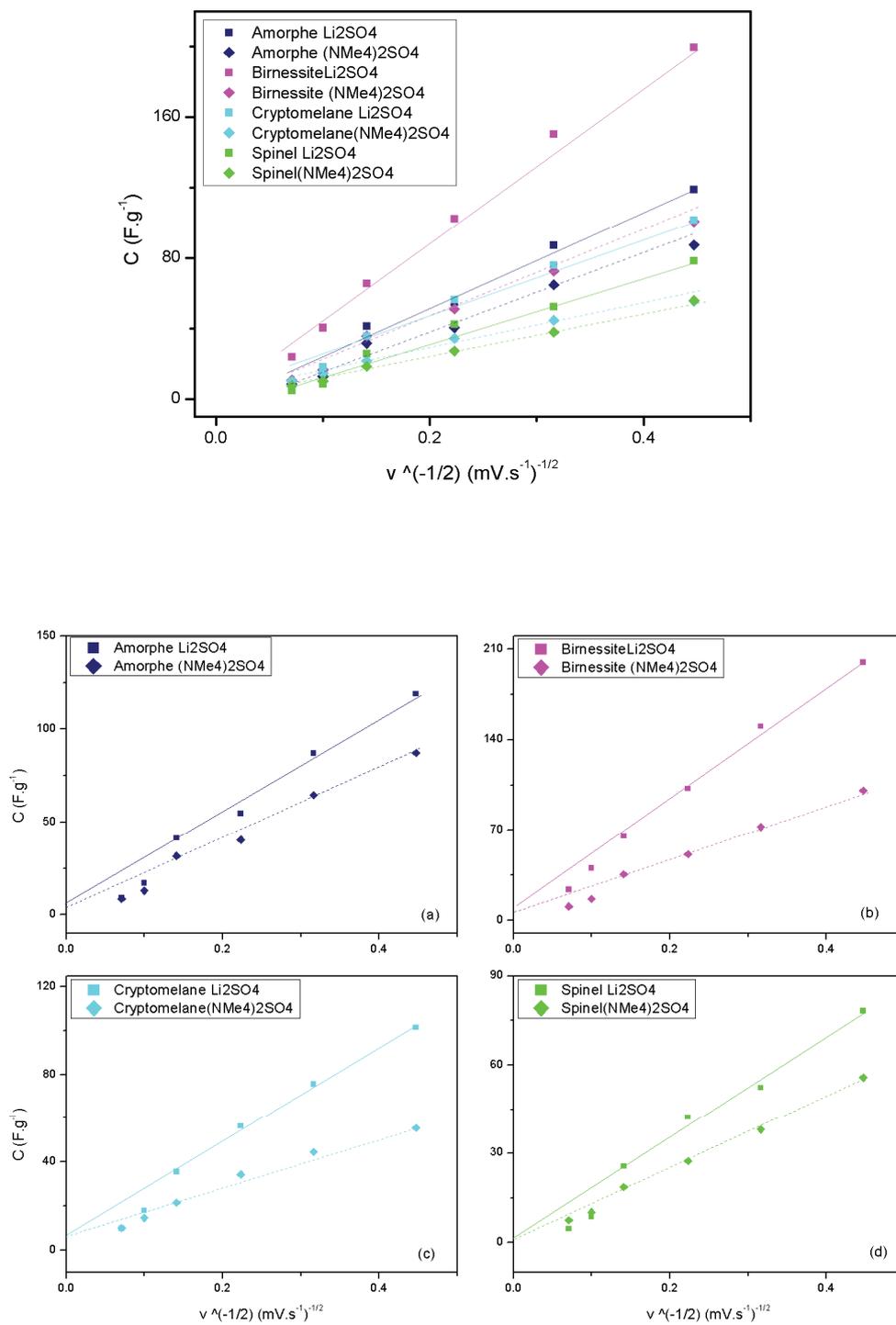


Figure 4.7 : Evolution de la capacité spécifique des différents allotropes de MnO₂ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage en vue de la détermination de la capacité due au stockage de charge dans les parties les plus accessibles du matériau (surface)

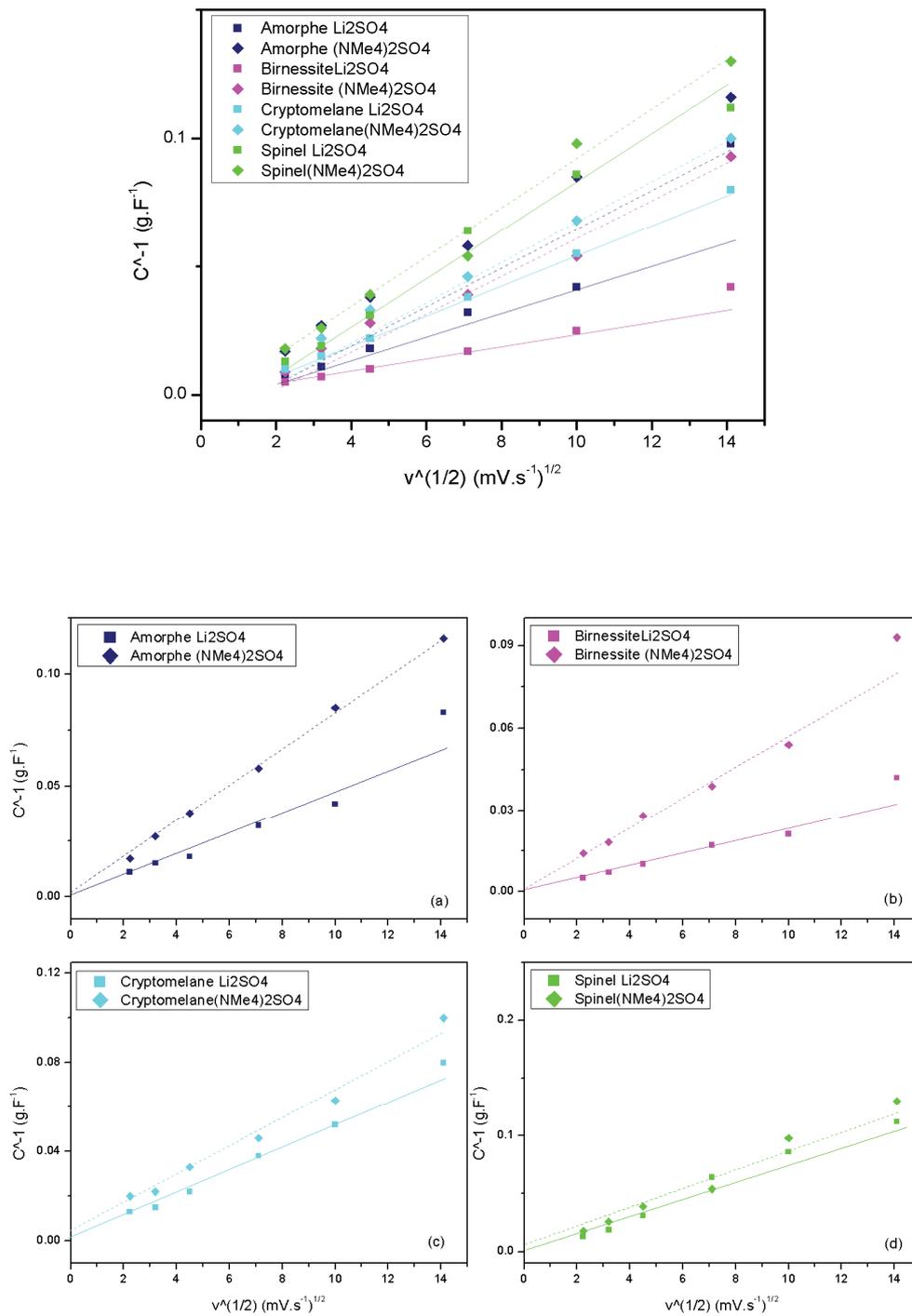


Figure 4.8 : Evolution de l'inverse de la capacité spécifique des différents allotropes de MnO₂ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en vue de la détermination de la capacité totale du matériau

Sur les graphes de la figure 4.7, les droites de tendance de chaque série de données coupent l'axe des ordonnées sur un point très similaire pour chacun des allotropes. Ce point correspond à C_{∞} , et est pour la phase amorphe, birnessite et cryptomelane très proche de 6-7 F.g⁻¹. La contribution de la surface pour la quatrième phase de MnO₂ étudiée ici, la phase spinelle, est plus faible que celles des autres phases, égale à 2 F.g⁻¹. En première approximation et excepté pour cette dernière phase de MnO₂, les contributions de surface à la capacité totale des phases de MnO₂ semblent être relativement indépendantes de la nature de l'électrolyte et du matériau considéré, puisque toutes proches de 6-7 F.g⁻¹ (ou 2 F.g⁻¹).

Tableau 4.7 : Contribution de surface et capacité totale de MnO₂ amorphe, birnessite, cryptomelane, et spinel en fonction de l'électrolyte utilisé pour la mesure

Allotrope MnO ₂	de	Li ₂ SO ₄		(NMe ₄) ₂ SO ₄	
		C_{∞} (F.g ⁻¹)	C_0 (F.g ⁻¹)	C_{∞} (F.g ⁻¹)	C_0 (F.g ⁻¹)
Amorphe		6,1 ± 1,4	709 ± 95	5,8 ± 0,9	490 ± 87
Birnessite		7,7 ± 1,4	1210 ± 181	6,4 ± 1,0	1159 ± 166
Cryptomelane		6,3 ± 1,1	476 ± 68	6,3 ± 1,1	196 ± 25
Spinelle		2,1 ± 0,3	416 ± 64	1,6 ± 0,3	204 ± 29

Les graphes de la figure 4.8 ont permis de déterminer les capacités totales développées par les électrodes, lorsque la vitesse tend vers 0, favorisant ainsi les échanges cationiques, en particulier au cœur du matériau. En effet, à une vitesse de balayage très faible, la cinétique de transport et de diffusion des ions au sein de l'électrolyte et du matériau n'est pas altérée par la vitesse de variation de potentiel imposée. Le tableau 4.7 présente ces valeurs. Les valeurs de capacités totales déterminées pour les allotropes préparés sont très grandes devant celles de la contribution de la surface. A très faible vitesse de balayage, la contribution du cœur du matériau est donc la plus importante. Toutefois, ces valeurs sont différentes pour chaque allotropes montrant l'impact de la structure du matériau sur les phénomènes d'intercalation/d'insertion qui contribuent à la capacité spécifique de ceux-ci. La capacité spécifique déterminée dans le cas de la birnessite, de valeurs 1210 et 1159 F.g⁻¹ dans Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄ respectivement, se rapproche fortement de la capacité théorique du matériau (environ 1300 F.g⁻¹), montrant que sa structure permet un échange cationique optimisé quel que soit l'électrolyte utilisé dans cette étude. Dans ce cas, les phénomènes faradiques sont prépondérants et les processus d'intercalation/insertion favorisés. La diminution de cette capacité « totale » développée par les phases amorphe, cryptomelane et spinelle lorsque l'on passe de Li₂SO₄ à (NMe₄)₂SO₄ met

l'accent sur la difficulté voire l'impossibilité pour les cations NMe_4^+ à pénétrer au sein de la structure du matériau. Mais, alors que l'on pourrait s'attendre à ce que la capacité totale développée par la spinelle ou la cryptomelane en milieu $(\text{NMe}_4)_2\text{SO}_4$ soit égale à la capacité surfacique déterminée lorsque v tend vers l'infini, étant donné que le cation est trop gros pour pénétrer dans la structure, ce point n'est pas vérifié ici.

La répartition entre la contribution purement surfacique (double couche ou/et faradique) à la capacité du matériau et la contribution de cœur est donc très dépendante de la vitesse de cyclage et cette dernière contribution, si elle est rendue possible grâce aux conditions expérimentales, confère au matériau des propriétés remarquables en terme de stockage de charges. Néanmoins, une comparaison des capacités C_0 obtenues pour les matériaux de cette étude, avec celles « mesurées » à vitesse de cyclage infinie, C_∞ , suggère que, contrairement à ce qui était supposé plus haut, les capacités C_∞ ne correspondent pas à la contribution « totale » de la surface. En effet, pour un matériau, tel que MnO_2 spinelle, cyclé en milieu $(\text{NMe}_4)_2\text{SO}_4$, pour lequel seule la surface est accessible, C_0 et C_∞ devraient être similaires. Or, ce n'est manifestement pas le cas.

Quel que soit le matériau considéré, la capacité développée par les matériaux à très grande vitesse de cyclage (C_∞) est très faible, montrant que l'augmentation de la vitesse de cyclage ne va pas seulement impacter les contributions de cœur du matériau, mais aussi les contributions de surface. L'impact de cette augmentation se ressent donc au niveau de la mobilité des charges. La diffusion des charges peut être limitée au sein même de l'électrolyte, mais aussi au niveau des sites actifs de la surface de MnO_2 où sont attendues les réactions rédox. Une très grande vitesse de cyclage pourrait alors limiter ces réactions. Les très faibles valeurs de capacités spécifiques C_∞ , listées dans le tableau 4.7, pourraient donc être expliquées par l'unique contribution de la double couche, contribution électrostatique à différencier d'une contribution faradique de surface.

Si ces valeurs C_∞ correspondent à la contribution de la double couche à la capacité totale développée par les matériaux, alors il doit être possible de les rapporter aux valeurs des surfaces spécifiques développées par ces mêmes matériaux. Or, la phase amorphe, développant la surface spécifique la plus importante, soit $78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (cf tableau 4.1), développe une capacité spécifique équivalente ($6-7 \text{ F}.\text{g}^{-1}$) à celle des autres matériaux pour de très grandes vitesses de cyclage. La phase cryptomelane, qui développe une surface spécifique de $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ équivalente

à celle de la spinelle, mais presque moitié moins que celle développée par la phase amorphe, montre également une capacité d'environ 6 F.g^{-1} , capacité équivalente à celle de la phase amorphe mais presque trois fois supérieure à celle de la spinelle. Il ne semble donc pas possible d'établir de corrélation entre ces très faibles valeurs de capacité C_{∞} et les surfaces spécifiques développées par les matériaux.

Il est aussi intéressant de vérifier si ces faibles valeurs de capacités spécifiques, toutes équivalentes et proches de 6 F.g^{-1} peuvent être dues à une faible conductivité électronique des matériaux. La valeur de conductivité électronique de chaque matériau est donnée dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Conductivités électroniques des différentes phases de MnO₂ [3]

Allotrope de MnO ₂	Amorphe	Birnessite	Cryptomélane	Spinelle
Conductivité électronique S.cm ⁻¹	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Les valeurs de conductivité de ces allotropes de MnO₂ sont disparates et ne permettent pas d'expliquer, encore une fois, pourquoi les valeurs, potentiellement caractéristiques de la capacité de double couche, aussi faibles qu'elles soient, sont très similaires quels que soient le matériau et l'électrolyte considérés. Ainsi, la conductivité électronique de la birnessite est 10^3 fois plus faible que celle de la cryptomélane. Par ailleurs, la phase spinelle, dont la capacité à très grande vitesse de cyclage est la plus faible, n'est pas le matériau le moins conducteur.

Il reste donc difficile, au regard de ces différentes constatations, d'établir un lien entre cette capacité de surface et une capacité de double couche et enfin de conclure sur l'origine de cette contribution à la capacité totale développée par les phases de MnO₂.

4. Conclusion

Cette étude permet de comparer les comportements de quatre allotropes de MnO₂ dans différents électrolytes. Les électrolytes diffèrent entre eux par la taille de leurs cations. Les capacités de chaque matériau ont été calculées et exprimées en fonction de la vitesse de cyclage. Les matériaux ont montré des comportements capacitifs différents entre eux mais aussi en fonction de l'électrolyte utilisé, la birnessite se démarquant grâce à sa grande capacité spécifique. Les meilleures performances électrochimiques ont été développées, quel que soit l'allotrope, avec Li₂SO₄. Cet électrolyte permet également de mettre en évidence des phénomènes redox notamment avec la cryptomelane. La capacité spécifique des électrodes décroît drastiquement avec la vitesse de cyclage. Les processus faradiques impliqués ont lieu à la surface mais aussi au cœur du matériau actif. L'expression de la capacité en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de cyclage, et celle de l'inverse de la capacité en fonction de la racine carrée de la vitesse de cyclage ont montré qu'à très faible vitesse cyclage, la capacité totale du matériau est bien supérieure à la contribution de la surface. Les oxydes de manganèse montrent donc ici la dépendance de leurs propriétés électrochimiques à la vitesse de cyclage. Leur faible rétention de capacité avec l'augmentation de la vitesse de cyclage trouve son origine dans les cinétiques des phénomènes faradiques impliqués dans leur mécanisme de stockage. Ceux-ci sont très influencés par la mobilité des ions au sein de l'électrolyte mais aussi et surtout de la structure du matériau. Les résultats de cette étude ont été obtenus à partir d'électrodes constituées de MnO₂ et de PTFE dans un ratio (90/10). Il serait intéressant de vérifier la pertinence de ces résultats par l'étude d'électrode uniquement constituées de MnO₂. L'emploi d'une micro-électrode à cavité permettrait alors l'emploi de quelques microgrammes de matière active, sans liant, dans le but de vérifier le comportement électrochimique du seul matériau.

5. Résumé

Quatre allotropes de dioxyde manganèse (amorphe, birnessite, cryptomelane et spinelle) ont été synthétisés dans le but de comparer leur comportement électrochimique dans différents électrolytes (K₂SO₄, Li₂SO₄, (NEt₄)₂SO₄, (NMe₄)₂SO₄). Ces quatre électrolytes se différencient par la taille de leurs cations. L'étude voltammétrique a montré que ces matériaux possédaient des comportements différents entre eux mais aussi en fonction de l'électrolyte. L'étude de la capacité des matériaux en fonction de la vitesse de cyclage et, en particulier, en milieu Li₂SO₄ et (NMe₄)₂SO₄, a permis d'extraire les différentes contributions du matériau à la capacité spécifique de celui-ci, permettant de séparer les contributions de surface ou de cœur du matériau.

6. Références

- [1] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors, *J. Power Sources*. 206 (2012) 454–462.
- [2] O. Ghodbane, M. Louro, L. Coustan, a. Patru, F. Favier, Microstructural and Morphological Effects on Charge Storage Properties in MnO₂-Carbon Nanofibers Based Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2315–A2321.
- [3] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1130–9.
- [4] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, D. Be, Charge Storage Mechanism of MnO Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor, *Chem. Mater.* (2004)
- [5] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in situ study of the thermal behavior of manganese dioxide materials: toward selected electrode materials for supercapacitors., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 3493–505.
- [6] C.. Julien, M. Massot, C. Poinsignon, Lattice vibrations of manganese oxides, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 689–700.
- [7] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, Birnessite as Possible Candidate for Hybrid Carbon/MnO₂ Electrochemical Capacitor, *ECS Trans.* 112 (2008) 7270–7277.
- [8] Y.-P. Lin, C.-B. Tsai, W.-H. Ho, N.-L. Wu, Comparative study on nanostructured MnO₂/carbon composites synthesized by spontaneous reduction for supercapacitor application, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 367–372.
- [9] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science*. 343 (2014) 1210–1211.
- [10] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–69.
- [11] T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189.
- [12] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors fundamentals and technological applications*, Kluwer Acad. 10 (1999) 221–257.

- [13] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer., *Science*. 313 (2006) 1760–1763.
- [14] A. Boisset, L. Athouël, Comparative Performances of Birnessite and Cryptomelane MnO₂ as Electrode Material in Neutral Aqueous Lithium Salt for Supercapacitor Application, *Journal of electrochemical Society* (2013).
- [15] F. Moser, L. Athouël, O. Crosnier, F. Favier, D. Bélanger, T. Brousse, Transparent electrochemical capacitor based on electrodeposited MnO₂ thin film electrodes and gel-type electrolyte, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1259–1261.
- [16] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov, A. Manceau, *Am. Miner.* 82 (1997).
- [17] E. Silvester, A. Manceau, V.A. Drits, *Am. Miner.* 82 (1997).
- [18] M. Ramstedt, V. Shchukarev, S. Sjöberg, Characterization of hydrous manganite (o-MnOOH) surfaces an XPS study, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 632–636.
- [19] M. Toupin, T. Brousse, D. Be, Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide, *Chem. Mater.* (2002) 3946–3952.
- [20] J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Inter Ed. Editions C (1994).
- [21] H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1157–1204.
- [22] H. Ashjian, Q.N. Le, J. Lissy, Daria Nowakiwska. Marler, David Owen. Shim, S. Sui Fai Wong, , 1991.
- [23] R. Lynden-Bell, J. Rasaiah, , *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9266.
- [24] A. Tanimura, A. Kovalenko, F. Hirata, , *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 638.
- [25] G. Fregonara, G. Fregonara, S. Trasatti, S. Trasatti, “Inner” and “Outer” Active Surface Electrodes, (1989) 5–9.
- [26] L. Athouel, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, et al., , *Electrochim. Acta.* 86 (2012) 268–273.
- [27] S. Ardizzione, G. Fregonara, S. Trasatti, , *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 263.

Chapitre 5 : Optimisation des performances d'électrodes flexibles en carbone par l'utilisation de liquides ioniques fonctionnalisés

Table des matières

1. Introduction:	159
2. Conditions expérimentales	163
1. Synthèse des liquides ioniques Biredox	163
2. Préparation et caractérisation de l'oxyde de graphène réduit:.....	166
3. Caractérisation physique de l'oxyde de graphène réduit.....	166
4. Préparation des électrodes	167
5. Caractérisation électrochimique	168
3. Résultats et discussions	168
1. Matériaux d'électrodes	168
2. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la capacité des matériaux carbonés.....	170
3. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur le comportement en autodécharge des matériaux carbonés.....	175
4. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la puissance des supercondensateurs préparés à partir des matériaux carbonés.....	177
5. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la stabilité en cyclage galvanostatique des dispositifs préparés à partir des différents matériaux carbonés.....	180
4. Conclusion.....	183
5. Résumé	184
6. Références	185

Chapitre 5 : Optimisation des performances d'électrodes flexibles en carbone par l'utilisation de liquides ioniques fonctionnalisés

1. Introduction:

Comme précisé dans l'état de l'art (chapitre 1), il existe deux principaux types de supercondensateurs : les condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs) et les pseudo-condensateurs. Les condensateurs à double couche électrochimique, dans lesquels la séparation de charges provient de l'adsorption des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes alors polarisées, permettent un stockage purement électrostatique de l'énergie, excluant toute contribution faradique. C'est d'ailleurs grâce à ce comportement purement électrostatique que la densité de puissance délivrée par les EDLCs peut être aussi élevée, avec des valeurs pouvant avoisiner 18 kW.kg^{-1} [1]. Malheureusement, ces dispositifs ne permettent de délivrer qu'une densité d'énergie assez limitée de l'ordre de quelques Wh.kg^{-1} .

Contrairement aux EDLCs, les supercondensateurs à base d'électrodes pseudo-capacitives, dans lesquels un transfert de charge se fait via des réactions redox réversibles, impliquent un stockage électrochimique de l'énergie permettant de délivrer des densités d'énergie bien plus importantes qu'avec les EDLCs. Néanmoins, la cinétique de ces réactions redox ne leur permettent pas de délivrer une puissance aussi conséquente que ces derniers [2]. Alors que les EDLCs sont toujours constitués d'électrodes de carbone, les supercondensateurs à base d'électrodes pseudo-capacitives peuvent être constitués d'électrodes préparées à partir d'oxydes métalliques, de polymères conducteurs, ou de groupements organiques faradiques greffés à la surface des électrodes.

Pour ces deux types de supercondensateurs, le principal enjeu est d'augmenter la densité d'énergie produite par le dispositif sans en altérer les performances en puissance. Comme il l'a déjà été vu, la densité d'énergie dépend directement de la tension de la cellule. Pour augmenter cette fenêtre de potentiel, les liquides ioniques (LIs), qui sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C , et notamment inférieure à la température ambiante, sont particulièrement efficaces [3]. Malgré leur faible conductivité et leur viscosité parfois élevée, ils ont été particulièrement étudiés dans le cas des EDLCs, démontrant des résultats très prometteurs [4,5], avec en plus, des avantages considérables en terme de sécurité des dispositifs

du fait de leur caractère non volatile, leur grande stabilité thermique et leur faible inflammabilité.

Toutes ces propriétés font des liquides ioniques des substituts très attractifs pour les électrolytes non aqueux tels que ceux préparés à base d'acétonitrile ou de carbonate de propylène. De plus, ils permettent d'adapter les propriétés des ions qui les constituent en fonction des exigences imposées par le dispositif [6–8]. L'amélioration de la capacité spécifique du dispositif passe, dans le cas des EDLCs, par l'optimisation de l'interface électrode/électrolyte en développant de nouveaux carbones poreux avec une taille de pores adaptée à la taille des ions de l'électrolyte. Dans le cas des pseudo-condensateurs, le greffage d'entités redox à la surface d'électrodes de carbone a été suggéré pour développer des performances très intéressantes malgré le risque d'une altération importante de l'accessibilité à la porosité. Une stratégie alternative à cette dernière approche est d'ajouter des espèces redox au sein même de l'électrolyte avec l'objectif d'augmenter les contributions faradiques impliquées dans le stockage.

Frackowiak et al. ont récemment étudié l'emploi de solutions aqueuses d'iodure de potassium en tant qu'électrolytes actifs [9–11]. Cette étude a montré que ces solutions permettent d'assurer une bonne conductivité ionique tout en induisant une augmentation remarquable de la capacité de l'électrode positive, notamment grâce aux réactions faradiques impliquant l'ion iodure. D'autres molécules hydrosolubles ont déjà été utilisées dans le même but d'induire des réactions faradiques, comme les hydroquinones[12,13] et les p-phénylenediamines[14]. Tous ces travaux ont été menés sur des espèces oxydables ou réductibles, de façon réversible, mais uniquement à l'une ou l'autre électrode. Dans ces cas, la forte capacité développée par l'électrode concernée doit toutefois être contre balancée par la capacité de l'électrode opposée en jouant notamment sur la quantité de matière active de celle-ci. Ce n'est que très récemment que Wang et al. ont montré que l'utilisation simultanée d'espèces oxydables et réductibles (KI et VOSO_4) en électrolyte aqueux pouvait dépasser cette limite. Ces deux composés réagissent à l'anode et la cathode avec pour effet d'augmenter notablement la capacité de chacune des électrodes du dispositif [15]. Bien que ces travaux aient démontré le potentiel remarquable des espèces redox au sein de l'électrolyte de supercondensateurs à base d'électrodes pseudo-capacitives, ils ont aussi montré plusieurs limitations dues à leur utilisation en électrolyte aqueux, en particulier la fenêtre de potentiel limitée à 1,2 V, leur faible solubilité dans l'eau et leur grande vitesse de diffusion, augmentant le courant d'auto-décharge des dispositifs.

Récemment, Sathyamoorthy et al. ont utilisé l'hydroquinone dissoute dans des liquides ioniques protiques et démontré l'effet des réactions redox sur la capacité et la stabilité [16].

Dans notre étude, une nouvelle voie a été imaginée. Elle implique des liquides ioniques biredox originaux dans lesquels le cation et l'anion supportent tous les deux des groupements redox spécifiques. En 2009, plusieurs études ont été menées sur les liquides ioniques redox préparés avec un ferrocène greffé sur un ion imidazolium [17], ou avec TEMPO [18,19]. Par ailleurs, d'autres liquides ioniques étudiés proviennent de la combinaison d'une espèce redox avec un cation ou un anion. Ces fonctionnalités redox disponibles sur les deux ions, cation et anion permettraient, à priori, d'augmenter les performances des liquides ioniques employés en tant qu'électrolytes pour supercondensateurs, l'électrolyte participant alors au stockage de charges à travers les fonctions faradiques qu'il porte. Un tel concept est illustré sur la figure 5.1.

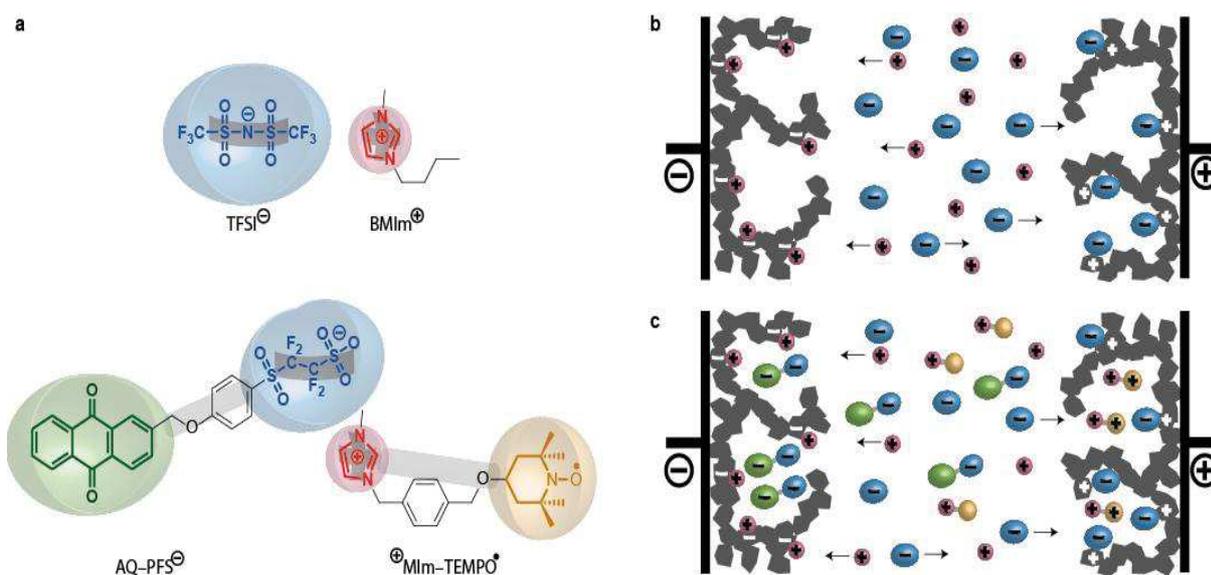


Figure 5.1 : (a) Structure du liquide ionique BMImTFSI et du liquide ionique Biredox, constitué de l'anion perfluorosulfonate fonctionnalisé par un groupement anthraquinone (AQ-PFS⁻) et le cation methylimidazolium fonctionnalisé par un groupement TEMPO (MIm⁺-TEMPO[•]). Comparaison du mécanisme de stockage dans les EDLCs (b) avec le modèle de supercondensateurs désiré dans cette étude, auquel s'ajoutent des processus Faradiques dus à l'activité des ions dans le liquide ionique biredox (c).

Contrairement aux EDLCs dont le stockage est purement électrostatique et aux pseudocondensateurs dont le stockage des charges n'a lieu qu'au niveau de l'électrode, dans de tels supercondensateurs à base de biredox, la capacité n'est pas limitée à la seule contribution des

électrodes, puisque les réactions faradiques au sein de l'électrolyte participent aussi au processus de stockage de charge.

Dans ce travail, ce concept a été mis œuvre grâce à l'utilisation de liquides ioniques biredox, dans lesquels l'anion (TFSI) et le cation (BMIm) sont respectivement fonctionnalisés avec des groupements anthraquinone et TEMPO. Ce travail semble être la première étude rapportant l'utilisation de biredox en tant qu'électrolyte pour supercondensateurs. Cette approche est une alternative intéressante aux études faites précédemment puisqu'elle permet de compenser les limitations énoncées, de plusieurs façons :

- En combinant les avantages des liquides ioniques et des entités faradiques
- En provoquant des réactions faradiques au niveau des deux électrodes, sans la nécessité de modification de la surface du matériau d'électrode
- En combinant la séparation de charges (polarisation) ainsi que le confinement des espèces redox lors de la charge
- Et finalement en combinant les effets électrostatiques et faradiques lors de la décharge.

Cette étude montre dans un premier temps le poids prépondérant du travail effectué par Eléonore Mourad et Olivier Fontaine de l'équipe du CMOS de l'ICGM, et qui concerne la synthèse du liquide ionique biredox (figure 5.1D). L'influence des caractéristiques poreuses des carbones activés et de l'oxyde de graphène partiellement réduit (rGO) sur l'activité du liquide ionique biredox a été mise en évidence grâce notamment à la voltammétrie cyclique, où des améliorations de la capacité ont été mises en évidence en fonction du carbone utilisé par rapport à un liquide ionique BMImTFSI simple. La capacité obtenue est conservée à 90 % sur plus de 2000 cycles avec un carbone activé utilisé comme matériau d'électrode. La taille des ions redox actifs s'est avérée être une limite à la diffusion de ceux-ci à travers les électrodes de carbone nanoporeux, diminuant drastiquement le courant d'auto-décharge du dispositif comparée à ceux rapportés pour de telles espèces. Un tel électrolyte ouvre de nouvelles opportunités pour le développement de supercondensateurs de haute performance.

2. Conditions expérimentales

1. Synthèse des liquides ioniques Biredox

Les liquides ioniques ont été préparés par l'équipe CMOS de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Pour cela, un bromure imidazolium portant un fragment TEMPO et un sel de lithium avec un anion perfluorosulfonate portant un fragment anthraquinone, ont été synthétisés séparément avant l'exécution d'une réaction métathétique afin d'obtenir le liquide ionique biredox, comme cela est montré sur la figure 5.2.

La synthèse du premier produit, le bromure imidazolium portant le fragment TEMPO, implique la synthèse de Williamson, synthèse organique formant un éther-oxyde à partir d'un halogénure organique et d'un alcool, dans le cas de cette étude, à partir de 4-hydroxyl-TEMPO et de α - α' -dibromo-p-xylene, suivie par une réaction de quaternisation avec le 1-méthylimidazole pour obtenir enfin TEMPO-MetIm+Br-. La synthèse de l'anion Li-perfluorosulfonate, vecteur du groupement anthraquinone, se déroule de façon similaire, par la synthèse d'un éther à partir de chlorométhyl-anthraquinone et de l'alkoxyde approprié. Les deux composés ainsi synthétisés, sont finalement ré-associés conduisant au liquide ionique biredox final.

Le 2-chlorométhylanthraquinone et le 4-hydroxy-TEMPO de Sigma-Aldrich Reagent Co., Germany, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium de Solvionic et le 2-(4-oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetra-fluoroéthansulfonate de lithium de ERAS Lab, Grenoble, France ont été utilisés tels que reçus. Tous les solvants utilisés pendant cette synthèse sont des solvants purifiés à 99,9 %.

Dans un premier temps, 2,9 mmol de hydroxy-TEMPO ont été dissouts dans le plus petit volume possible d'acétone, tandis que 5 mmol d'hydrure de sodium ont été ajoutés en petites quantités favorisant l'évolution d'hydrogène au sein du mélange. Celui-ci a ensuite été agité pendant 10 min à température ambiante avant que 4,3 mmol de α - α' -dibromo-p-xylene soient ajoutés. Au bout de 3 h d'agitation à température ambiante, un précipité orange est obtenu. L'excès d'acétone a été évaporé sous vide. Le précipité obtenu a ensuite été mis en suspension dans 15 mL d'eau distillée. La phase aqueuse a été lavée au dichlorométhane trois fois, la phase

organique séchée sur du sulfate de magnésium et le solvant évaporé par mise sous vide. Le produit obtenu a ensuite été purifié par chromatographie flash avec un ratio cyclohexane/acétone de 90/10. Le rendement global de la synthèse est de 65 %. Ce composé a été par la suite mélangé dans du méthanol avec le 1-méthylimidazole, puis ce mélange chauffé à 45 °C une nuit. La réaction de ce mélange a abouti en l'obtention d'un liquide orangé plutôt visqueux, le composé **1**, figure 5.2.

La seconde étape a consisté en la dissolution du sel de lithium. En effet, 18 mmol de 2-(4-oxydophenylsulfanyl)-1,1,2,2-tetra-fluoroethansulfonate de lithium ont été dissouts dans du diméthylformamide (DMF) suivie de son séchage par distillation azéotropique en utilisant un montage « Dean_Stark receiver » (azéotrope toluène-air). 20 mmol de 2-chlorométhyl anthraquinone ont ensuite été ajoutés. Le mélange ainsi obtenu a été agité sous atmosphère inerte d'argon à 80 °C pendant 24 h. L'addition de 20 mL de dichlorométhane a permis de précipiter le produit de ce mélange, qui a ensuite été lavé plusieurs fois à l'aide ce même solvant jusqu'à obtenir le composé **2** (figure 5.2), un solide jaunâtre.

La synthèse se poursuit par la dissolution individuelle de **1** et **2** dans un très faible volume d'eau, dans des masses respectives de 150 et 200 mg. Ceux-ci sont ensuite mélangés dans un même contenant puis le mélange placé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le liquide ionique biredox obtenu alors a été extrait à l'aide de dichlorométhane, puis la phase organique lavée et séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant a été retiré par évaporateur à rotation. Le liquide ionique biredox, solide jaunâtre, a finalement été obtenu avec un rendement de 80 %.

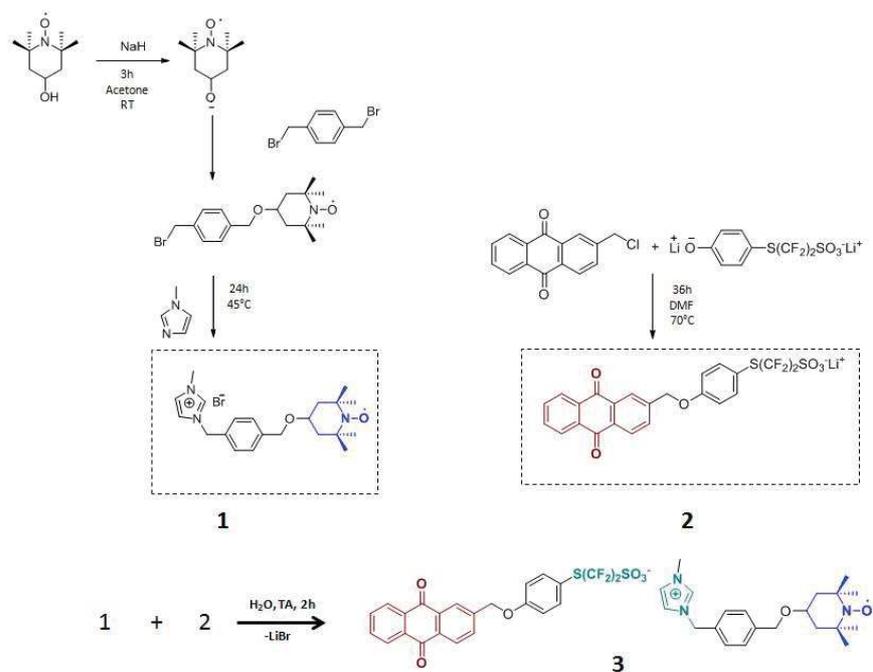


Figure 5.2 : Synthèse des différents réactifs et produits nécessaires à l'obtention du liquide ionique biredox

La figure 5.3 montre les résultats de spectroscopie infra-rouge effectuée sur les composés. Cette analyse permet de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques du TEMPO et de l'anthraquinone.

Sur cette figure, le spectre final (3) correspondant au liquide ionique biredox n'est pas identique au spectre potentiel correspondant à la convolution simple des spectres des composés avant la réaction méthanétique. Ceci confirme qu'après l'échange ionique, le produit obtenu est une combinaison des deux réactifs et non un simple mélange de ceux-ci. Sur le spectre, la présence de bandes supplémentaires est caractéristique des nouvelles interactions se faisant probablement entre l'anion sulfonate et le cation imidazolium.

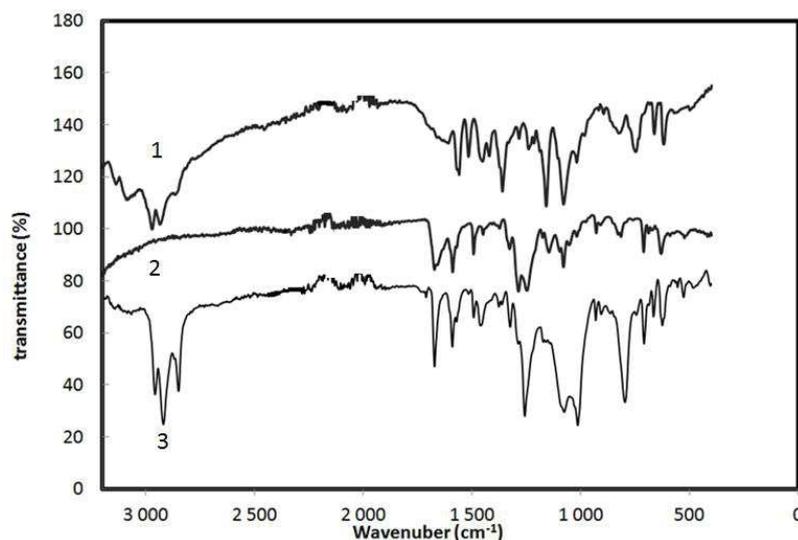


Figure 5.3 : Spectres infra-rouge du cation Tempo(1), de l'anion anthraquinone (2) et du liquide ionique biredox (3).

2. Préparation et caractérisation de l'oxyde de graphène réduit:

L'oxyde de graphène a été obtenu de la même façon qu'au chapitre 3, c'est-à-dire par la méthode d'Hummer modifiée [20]. Le graphite partiellement oxydé (GO) obtenu ainsi est ensuite mis en suspension dans de l'alcool benzylique puis soumis aux ultra-sons pendant 2 h avant d'être chauffé et soumis à l'irradiation par les micro-ondes pendant 5 min à 190 °C. L'alcool benzylique joue ici le rôle d'agent réducteur de GO dont l'effet est accentué par le traitement aux micro-ondes.

3. Caractérisation physique de l'oxyde de graphène réduit

Les structures avant et après réduction de l'oxyde de graphène ont été vérifiées par diffractométrie des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert (radiation Cu $K\alpha$) en configuration Bragg-Brentano dans un domaine angulaire allant de 5° à 50°. Les caractéristiques de surface des poudres carbonées ont été évaluées par l'étude des isothermes d'adsorption/désorption d'azote mesurée à 77 K avec un automate Micromeritics ASAP 2010.

Les distributions de taille de pores ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Avant la mesure, chaque échantillon a été dégazé de la même façon : la poudre est chauffée avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis maintenue à 120 °C pendant 8 h sous un vide inférieur à 2 Pa. Les spectres Raman ont été enregistrés par rétrodiffusion à l'aide d'un spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis IR² sous laser He/Ne de longueur d'onde = 633 nm.

4. Préparation des électrodes

Les électrodes utilisées dans cette étude ont été préparées avec du PICA (JACOBY carbon company) et du YP50 (Kuraray Chemical co). Ces carbones activés ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. Une série d'électrode a été préparée avec l'oxyde de graphène réduit (rGO) synthétisé. Ces poudres ont été mélangées à du noir d'acétylène et du PTFE en suspension dans de l'eau à 60 % en masse, dans un ratio de 75/15/10. Ce mélange a ensuite été agité manuellement dans de l'acétone jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Cette pâte a ensuite été étalée plusieurs fois sur une plaque en verre à l'aide d'un rouleau jusqu'à obtenir un film souple et auto-supporté d'une épaisseur d'environ 150 µm. Des disques de films de 10 à 20 mg/cm² ont été découpés puis pressés à 10 pendant 5 secondes sur une mousse de nickel utilisée en tant que collecteur de courant dans une cellule à deux électrodes de type Swagelok. Les électrodes ont été séchées une nuit sous vide à température ambiante puis imprégnées sous vide par l'électrolyte durant une heure.

Les carbones activés sont les matériaux d'électrode les plus couramment utilisés pour les EDLCs, du fait de leur grande surface spécifique, leur faible coût, et leur excellente stabilité chimique et thermique mais aussi de leur relativement bonne conductivité électronique et facilité d'emploi et de modification. La structure et la permittivité ionique de certains carbones nanostructurés jouent un rôle important dans la capacité spécifique de ceux-ci. Cette étude permet aussi de comparer le comportement de deux carbones activés, PICA et YP50, aux caractéristiques sensiblement différentes.

5. Caractérisation électrochimique

Les propriétés électrochimiques des dispositifs matériaux d'électrodes/électrolyte ont été évaluées via plusieurs techniques de caractérisation électrochimique avec un potentiostat VMP3 Biologic exploité sous le logiciel EC-Lab V10.38. La voltammétrie cyclique, le cyclage galvanostatique et la coulométrie ont été établis en utilisant une cellule symétrique à deux électrodes de type Swagelok ayant le même matériau carboné, et la même masse, à l'électrode positive et à l'électrode négative. Le séparateur utilisé est un papier filtre Whatman d'épaisseur 260 μm et de diamètre de pores $\text{\O} = 1,6 \mu\text{m}$. La voltammétrie cyclique a été effectuée sur une fenêtre de potentiel de 2,8 V avec des vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV/s. La tenue en cyclage sur 2000 cycles a été évaluée grâce au cyclage galvanostatique, effectué après les mesures de voltammétrie cyclique, à une densité de courant de 1,5 A/g.

3. Résultats et discussions

1. Matériaux d'électrodes

Les diagrammes de poudre de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO) sont montrés dans la figure 5.4 (A). Sur cette figure, un pic particulièrement important se démarque des autres. Ce pic, situé aux alentours de $2\theta = 11^\circ$, observé sur le diffractogramme de GO est caractéristique d'un espace inter-feuillets (d-spacing) de 8 Angströms. Cette distance confirme l'exfoliation du graphite, qui, généralement, présente plutôt un espace inter-feuillets d'environ 3 Angströms.[21] L'augmentation de l'espace inter-feuillets de 3 à 8 Angströms peut être attribuée à la présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface des feuillets d'oxyde de graphène. Le diagramme de poudre correspondant à rGO développe un pic plus faible situé à des angles plus hauts, environ 23° . Ce pic suggère un ré-empilement des feuillets de graphène, et par conséquent, une réduction partielle de celui-ci [22].

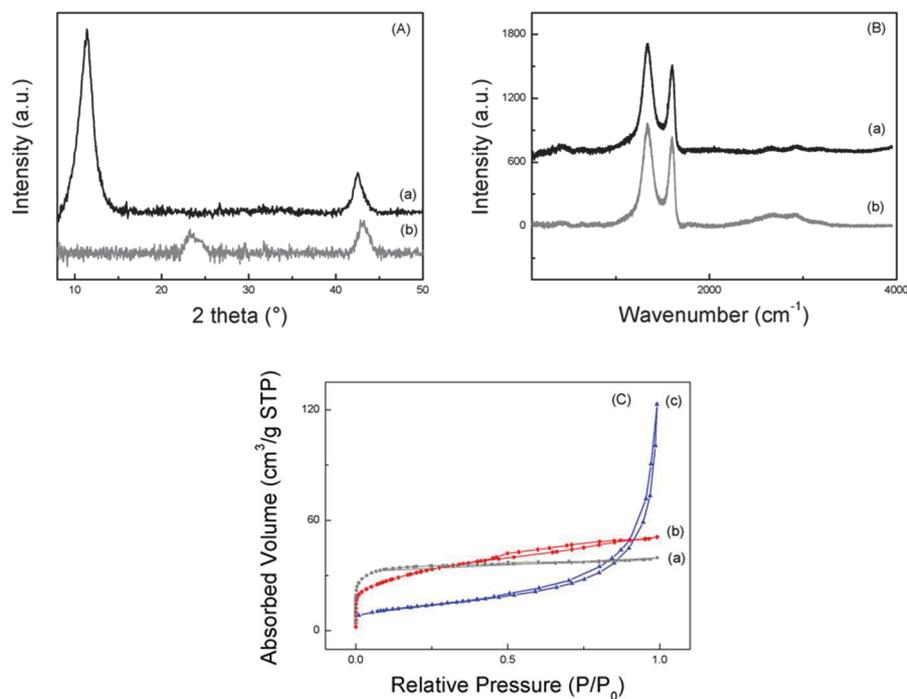


Figure 5.4 : Diagrammes de poudre (A) et spectres Raman (B) de GO (a) et rGO (b) et isothermes d'adsorption (C) correspondant à YP50 (a), PICA (b) et rGO (c)

En spectroscopie raman, les modes de vibrations caractéristiques du carbone sont actifs sur une gamme de longueurs d'onde allant de 1300 à 3300 cm^{-1} . La figure 5.4 (B) montre que les deux spectres correspondant au GO et rGO développent des pics de formes similaires et de positions identiques situés à 1333 et 1600 cm^{-1} . Avec de telles formes et positions, ces pics sont attribués aux bandes D et G du carbone [23]. Ces bandes sont caractéristiques du GO obtenu par la méthode de Hummer. Ces bandes sont toujours présentes après la réduction par micro-ondes. L'efficacité de cette réduction peut être vérifiée par le rapport des intensités de ces bandes, I_D/I_G , qui est un excellent marqueur de la densité de défauts à la surface de matériaux à base de graphène [24,25]. Ici, les rapports I_D/I_G ont été calculés par déconvolution avec PeakFit des courbes et intégration de celles-ci dans la gamme de longueurs d'onde 1000-2000 cm^{-1} . Le rapport I_D/I_G correspondant à l'oxyde de graphène a une valeur de 2,8, significative d'une forte densité de défauts. Ce rapport diminue à 2,1 pour la poudre obtenue à l'issue du traitement aux micro-ondes. Ce traitement a donc eu un impact favorable sur le matériau de départ, dont la densité de défauts de surface a sensiblement diminué. La disparition de défauts démontre la réduction (partielle) du GO.

La figure 5.4 (C) montre les isothermes de sorption d'azote obtenus pour chaque carbone utilisé dans cette étude, YP50 (a), PICA (b) et rGO (c). Il apparaît ici, par les isothermes de type IV, que les deux carbones activés PICA et YP50 développent plutôt une structure mésoporeuse contrairement à rGO, dont l'isotherme type III, caractéristique d'interactions entre le matériau et le gaz faible, révèle par conséquent une structure non poreuse. Ces différentes structures poreuses sont confirmées par la figure 5.5, sur laquelle sont montrées les distributions de taille de pores de chaque carbone. Les courbes (a) et (b), correspondent respectivement aux carbones activés YP50 et PICA et développent une grande quantité de micropores dont la taille avoisine 1 nm de diamètre. Néanmoins, ces deux carbones admettent des structures poreuses différentes puisque la distribution de tailles de pores de PICA montre une quantité de mésopores, de tailles comprises entre 2 et 5 nm, plus grande que YP50. Ces deux carbones contiennent respectivement 49 % et 0,5 % de mésopores.

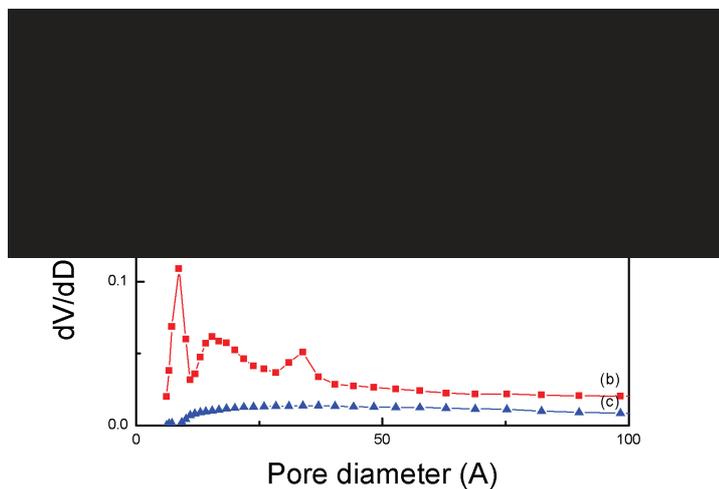


Figure 5.5 : Distribution de tailles de pores des différents carbones: (a) YP50, (b) PICA et (c) rGO

2. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la capacité des matériaux carbonés

Des supercondensateurs symétriques ont été assemblés en utilisant les matériaux d'électrode caractérisés ci-avant. Deux électrolytes ont donc été utilisés ici, le liquide ionique butyl-méthyl imidazolium TFSI (BMImTFSI) et le liquide ionique biredox préparé pour cette étude, à base de BMImTFSI fonctionnalisé. Dans un premier temps, les supercondensateurs ont été soumis

à des cycles de voltammétrie avec des vitesses de balayage croissantes allant de 5 à 200 mV.s⁻¹. La figure 5.6 montre pour chaque matériau d'électrode les courbes obtenues à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ dans le liquide ionique pur (tiret bleu) ou le liquide ionique fonctionnalisé biredox (rouge). Théoriquement, un supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC) parfait admet des courbes de voltammétrie de forme rectangulaire, puisque dans un tel supercondensateur, la capacité C est constante et totalement indépendante du potentiel appliqué. Sur la figure 5.6, les graphes correspondant aux deux carbones activés PICA (A) et YP50 (C) montrent des CVs plutôt rectangulaires lorsqu'ils sont utilisés avec le liquide ionique BMImTFSI (courbe en tirets bleus). Cette forme de voltammogramme est caractéristique du comportement des EDLCs ne développant pas ou peu d'activité rédox. Le dispositif préparé avec des électrodes de rGO utilisé avec BMImTFSI, figure 5.6 (B) courbe bleue, présente un voltammogramme plus oblique que celui des deux autres matériaux. Cette « dérive » de la courbe est symptomatique d'un comportement plus résistif des dispositifs. Néanmoins, des pics redox sont sensiblement visibles en dessous de 1,8 V. Cette activité peut être attribuée aux groupes fonctionnels de surface du rGO. Contrairement aux électrolytes aqueux, l'emploi d'un liquide ionique permet une augmentation considérable de la fenêtre de potentiel effective de travail. En effet, les dispositifs utilisant BMImTFSI en tant qu'électrolyte montrent des fenêtres de potentiel de travail bien supérieures à 1,2 V, excédant même 3 V. La capacité spécifique de tels dispositifs se calcule en utilisant l'intégration sous la courbe des voltammogrammes et différentes équations induites des propositions de De Levie sur la modélisation des supercondensateurs (eq.1) [26]:

$$C_s = \frac{2 \int_{V_i}^{V_f} i \cdot dV}{m \cdot v} \quad (\text{Eq 5.1})$$

Dans cette équation, C_s est la capacité spécifique, i l'intensité du courant et la vitesse de balayage v, m la masse d'une électrode et V le potentiel. Les capacités spécifiques mesurées à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ pour les trois matériaux d'électrodes PICA, rGO et YP50 sont listées dans le tableau 5.1.

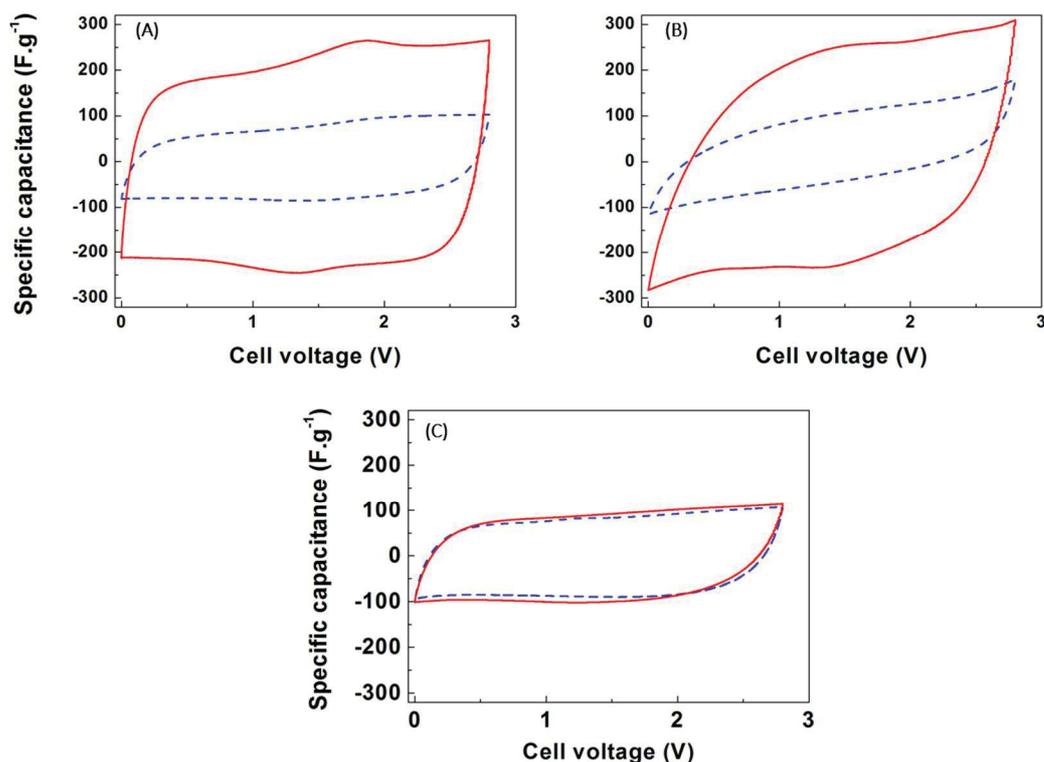


Figure 5.6 : Cycles de voltammétrie obtenus à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le liquide ionique Biredox (ligne rouge) et le liquide ionique pur BMImTFSI (tirets bleu) pour (A) PICA, (B) rGO et (C) YP50.

L'emploi du liquide ionique biredox en tant qu'électrolyte améliore les performances de PICA et de rGO ; les courbes rouges des figures 5.6 (A) et 5.6 (B) montrent les réponses électrochimiques en cyclage voltammétrique de PICA et de rGO en présence du liquide ionique biredox. Ces courbes admettent des amplitudes bien supérieures à celles des mêmes matériaux avec BMImTFSI tout en conservant des formes similaires, quasi rectangulaire pour PICA et plus résistive pour rGO. Cette augmentation significative du courant mesuré se traduit par une augmentation des capacités spécifiques. Ces capacités, listées dans le tableau 5.1, sont presque doublées par l'emploi du biredox, passant de 100 à 200 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ pour PICA et de 135 à 280 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ pour rGO. L'emploi du liquide ionique biredox permet d'augmenter la capacité spécifique des électrodes et donc la densité d'énergie délivrée par le dispositif. Le carbone activé YP50 ne montre pas le même comportement que PICA et rGO. En effet, sur la figure 5.6 (C), les voltammogrammes correspondant à ce carbone utilisé avec BMImTFSI et le liquide ionique biredox sont très similaires et la capacité maintenue à 110 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ malgré la présence du biredox.

Les voltammogrammes représentatifs de la cellule préparée avec les électrodes de rGO apparaissent, comme il l'a été dit plus haut, légèrement plus obliques que ceux de PICA et de YP50, que ce soit avec le liquide ionique classique BMImTFSI ou en présence du biredox. Cette distorsion est caractéristique d'une plus grande résistance série équivalente (ESR) pour ce dispositif. Les mesures sur la cellule deux électrodes faite avec les électrodes de rGO ont été réalisées plusieurs fois mais cette résistance plus importante que dans les autres dispositifs ne peut être attribuée ni à l'électrolyte, les différents électrolytes étant utilisés aussi avec les autres carbones mais ne montrant pas une telle résistance, ni à l'assemblage de la cellule Swagelok, effectué de la même façon pour les autres assemblages et dans la même cellule. De plus, cette forme oblique n'évolue pas lorsque l'électrolyte change, l'ajout du biredox n'a aucune influence sur la forme du voltammogramme si ce n'est d'en augmenter l'amplitude, et il n'en a donc a priori pas sur l'ESR du dispositif complet.

Contrairement aux autres carbones testés (PICA et rGO), l'utilisation de l'électrolyte biredox n'a aucun effet sur les performances de la cellule à base de carbone activé YP50 : la capacité est exactement la même que ce soit avec ou sans le biredox, tout comme la forme du voltammogramme reste inchangée. Or, la capacité spécifique de supercondensateurs préparés avec des électrodes de carbone est étroitement liée à la surface développée par le matériau d'électrode, mais surtout à la partie de celle-ci accessible aux espèces électrolytiques. Une analyse comparative de la surface et des caractéristiques de la porosité de chaque carbone a été effectuée. Il apparaît alors que YP50 est le carbone le plus microporeux, puisque la grande majorité du volume poreux développé, 66 %, provient de micropores dont le diamètre moyen est inférieur à 0,9 nm. Contrairement à celui-ci, rGO offre une surface principalement ouverte, offrant théoriquement un libre accès aux espèces électrolytiques. La structure du carbone activé PICA apparaît quant à elle plus complexe que les deux précédentes avec des micropores de diamètre moyen inférieur à 1 nm, constituant 25 % du volume poreux, et des mesopores dont le diamètre moyen se situe entre 2 et 5 nm. Le volume développé par les mesopores dans le carbone PICA représente 49 % du volume poreux total. Ici, la première hypothèse permettant d'expliquer les différences de comportements électrochimiques entre PICA et YP50, peut donc être basée sur l'accessibilité de la surface des électrodes et notamment des pores aux espèces électrolytiques. Dans le cas de YP50, la majorité des pores possède un diamètre inférieur à ceux de l'anion et du cation fonctionnalisés non solvatés évalués par le logiciel Chemdraw à 21 et 15 Å respectivement. Ceux-ci ne peuvent donc accéder à toute la surface développée par les

micropores, mobilisant donc moins la surface des électrodes, que PICA ou rGO dont les mesopores ou la surface ouverte sont tout à fait disponibles à l'électrosorption de ces gros ions. L'affinité entre le matériau d'électrode et l'électrolyte apparaît comme un paramètre crucial pour une efficacité optimisée des dispositifs. En plus des effets de la nature de l'électrolyte, l'interface entre l'électrolyte et l'électrode est un élément aussi déterminant que la porosité des électrodes et leur perméabilité aux espèces redox électrolytiques. La réponse électrochimique des matériaux face à l'emploi des liquides ioniques biredox montre que l'échange électronique est efficace. Toutefois, il est important de remarquer ici que la taille des pores influe sur la capacité spécifique plus que la surface développée. Contrairement à ce que montrent Chmiola et al [27], il apparaît donc que, dans le cas des molécules biredox, même si les nanopores ne réduisent pas la puissance des supercondensateurs, ils ne permettent pas notamment dans le cas du carbone activé YP50, où la taille moyenne de pores est inférieure à 1nm, d'exalter les performances en terme de capacité.

Tableau 5.1 : Capacités spécifiques et courants d'autodécharge des différents matériaux d'électrode en fonction de l'électrolyte utilisé

Matériau d'électrode	PICA		rGO		YP50	
	BMIImTFSI	Biredox IL	BMIImTFSI	Biredox IL	BMIImTFSI	Biredox IL
Electrolyte						
Capacité spécifique à 5mV.s ⁻¹	100 F/g	200 F/g	135 F/g	280 F/g	103 F/g	111 F/g
Courant d'autodécharge (mA)	4,4 10 ⁻³	2,2 10 ⁻³	3,9 10 ⁻³	2,7 10 ⁻³	1,9 10 ⁻³	1,9 10 ⁻³
Courant d'autodécharge faradique (mA.F ⁻¹)	30,0 10 ⁻³	7,6 10 ⁻³	27,0 10 ⁻³	13,8 10 ⁻³	9,2 10 ⁻³	8,5 10 ⁻³
Courant de fuite (mA.F ⁻¹ .V ⁻¹)	102,0 10 ⁻³	30,9 10 ⁻³	99,2 10 ⁻³	40,1 10 ⁻³	60,4 10 ⁻³	56,0 10 ⁻³

3. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur le comportement en autodécharge des matériaux carbonés

Les courants de fuite et d'autodécharge sont les principales préoccupations lorsque sont utilisés les électrolytes redox. Ces deux courants sont en général identifiés, par l'analyse de l'évolution du potentiel au sein de la cellule chargée en fonction du temps lorsque celle-ci est mise en circuit ouvert, sans application d'un courant. Le potentiel diminue donc progressivement jusqu'à se stabiliser. Dans les pires cas, la chute de potentiel est très rapide, en quelques minutes, rendant le dispositif complètement inutilisable. Ce phénomène provient d'une redistribution des charges au sein des éléments capacitifs du système. Ces courants sont en général très faibles dans le cas des EDLCs utilisés en milieu organique classique NEt_4BF_4 ou en milieu liquide ionique. Les groupements électrolytiques en compensant les excès ou défauts de charges des électrodes sont alors « pris au piège » dans la double couche à l'interface électrolyte/électrode. Dans le cas d'espèces électrolytiques redox, leur migration peut causer une réduction ou une oxydation des groupements faradiques, conduisant alors à une perte progressive et éventuellement plus rapide de la charge stockée. Les mesures d'autodécharge se font en mesurant la chute de potentiel de la cellule en partant d'un état complètement chargé jusqu'à une chute de 50 % de ce potentiel (de 2,8 V à 1,4 V par exemple).

Dans cette étude, les mesures des courants de fuite et d'autodécharge ont été effectuées en cellule deux électrodes de type Swagelok symétrique, constituée d'électrode de carbone activés PICA et YP50 ou de rGO en milieu purement liquide ionique BMImTFSI ou liquide ionique BMImTFSI biredox 0,5 M. Pour chaque matériau et chaque électrolyte, la cellule a été initialement chargée avec un courant de 1 mA jusqu'à 2,8 V et maintenue à ce potentiel pendant deux heures. Le courant de fuite a été mesuré durant cette étape par chronoampérométrie. Une fois complètement chargées, les cellules sont laissées en circuit ouvert et s'auto-déchargent progressivement pendant plusieurs jours durant lesquels la chute de potentiel est mesurée. Dans le cas du liquide ionique fonctionnalisé avec les groupements biredox, les courants de fuite ont été mesurés à 30, 56 et 40 $\mu\text{A}\cdot\text{F}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ pour les électrodes préparées avec PICA, YP50 et rGO respectivement, soit presque 3 et 2 fois moins élevés que pour les dispositifs utilisés dans le liquide ionique pur BMImTFSI, exception faite du dispositif constitué des électrodes de YP50 pour lequel ce courant ne varie que très peu, passant de 56 $\mu\text{A}\cdot\text{F}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ dans le biredox à 61 $\mu\text{A}\cdot\text{F}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$.

$^1.V^{-1}$ dans BMImTFSI. Les valeurs de courant de fuite et d'autodécharge sont listées dans le tableau 5.1.

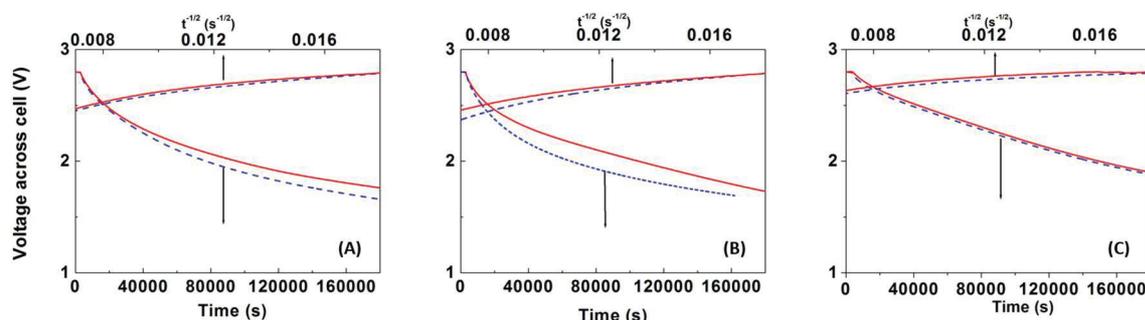


Figure 5.7 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors de l'autodécharge pour PICA (A), rGO (B) et YP50 (C) dans le liquide ionique Biredox (ligne rouge) et le liquide ionique pur BMImTFSI (tirets bleu)

Comme le montre la figure 5.7, les courbes d'autodécharge obtenues pour les différents dispositifs testés présentent des profils très similaires, notamment pour PICA et rGO. Pendant les six premières heures, les supercondensateurs montrent une chute de potentiel plutôt rapide jusqu'à 2,5 V. Les différentes courbes présentent ensuite un plateau descendant aux alentours de 1,7-1,8 V. A la différence des autres matériaux, le graphe correspondant aux électrodes de YP50 montre deux courbes très similaires, n'admettant qu'un léger décalage. Les courants d'autodécharge correspondants, qui ont été mesurés par coulométrie, sont listés dans le tableau 5.1. Les dispositifs constitués du liquide ionique BMImTFSI pur, utilisés en tant que référence, montrent des courants d'autodécharge dont la valeur avoisine $4 \mu A$. Les dispositifs travaillant avec l'électrolyte biredox développent des courants d'autodécharge encore une fois plus faibles, presque 2 à 3 fois inférieurs aux courants précédents. Ceux-ci sont aussi présentés dans le tableau 5.1. Il apparaît encore une fois que le dispositif constitué des électrodes de carbone YP50 présente le même courant d'autodécharge quelque soit l'électrolyte utilisé.

Finalement, quelques soient les matériaux et les électrolytes considérés, les courants d'autodécharge, dont les valeurs ne dépassent pas quelques $\mu A.F^{-1}$, sont très limités. Néanmoins, la diminution du potentiel de la cellule, dans le cas des électrodes de PICA suggère le piégeage des espèces électrochimiques biredox à l'intérieur de la structure poreuse du matériau d'électrode, défavorisant donc le phénomène d'autodécharge. Au contraire, les deux courbes très proches présentées pour YP50 semblent montrer que le courant d'autodécharge

dépend, comme la capacité spécifique, de la nature du matériau. Dans le cas de ce carbone activé, la signature équivalente des deux électrolytes pourrait traduire la faible surface accessible aux ions dans la structure poreuse.

Comme les courants de fuite et d'autodécharge sont les marqueurs de la diffusion des espèces électrolytiques, les divergences entre les différentes courbes, et donc les différents comportements, seront plus facilement mises en évidence en observant l'évolution du potentiel de cellule en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps $t^{-1/2}$, en fonction du matériau d'électrode et de l'électrolyte utilisé. Les figures 5.7 (A) et (B) montrent respectivement les courbes représentatives de ces comportements pour les dispositifs à base de PICA et de rGO. Pour ces deux dispositifs utilisés avec BMImTFSI pur, la chute de tension de la cellule est caractérisée par une droite linéaire à $t^{-1/2}$. Dans le cas de ces dispositifs utilisés avec le liquide ionique BMImTFSI biredox, quelques altérations « détournent » cette droite, notamment dans les gammes de temps plus élevées. Ces déviations à la linéarité de la droite sont plus marquées dans le cas des électrodes de rGO que pour celles préparées avec PICA. Ces modifications peuvent être attribuées à une diffusion des espèces gênées par la structure poreuse du matériau, ce qui n'explique pas la modification de celle-ci dans le cas de rGO. Dans le cas d'une diffusion anormale comme celle-ci, la couche de diffusion n'est plus directement proportionnelle à $t^{-1/2}$, d'autres facteurs doivent être considérés.

4. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la puissance des supercondensateurs préparés à partir des matériaux carbonés

La puissance des supercondensateurs est généralement évaluée par la rétention de la capacité spécifique lorsque les vitesses de balayage des cycles charge/décharge ou les densités de courant augmentent.

La figure 5.8 montre l'évolution de la capacité relative (à gauche) et spécifique (à droite) mesurée par voltammétrie cyclique des dispositifs préparés avec les différents matériaux d'électrode et les différents électrolytes, en fonction de la vitesse de balayage allant de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

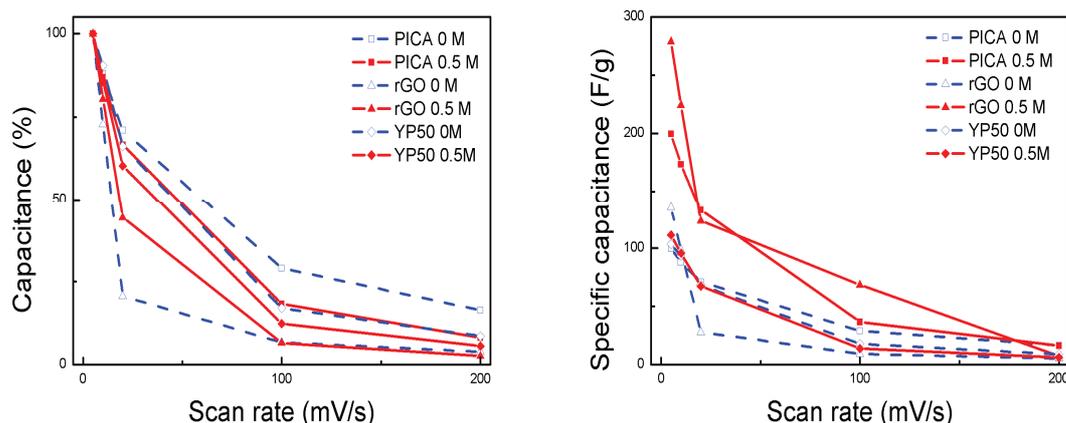


Figure 5.8 : Evolution des capacités relatives (à gauche) et spécifiques (à droite) dans les liquides ioniques biredox (en rouge) et dans les liquides ioniques purs BMImTFSI (en bleu) pour les dispositifs symétriques préparés avec PICA, rGO et YP50 en fonction de la vitesse de balayage.

Les deux graphes de la figure 5.8 montrent que les dispositifs constitués d'électrodes à base de carbone PICA (carrés), rGO (triangles), et YP50 (losanges) admettent une chute considérable de la capacité entre 20 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette chute de la capacité est observée pour les deux électrolytes, les liquides ioniques purs BMImTFSI, symboles bleus vides, et les biredox, symboles rouges pleins. Pour ces deux électrolytes, la chute observée est assez similaire, indiquant donc que celle-ci ne peut pas être seulement due à la présence des entités biredox.

Pour une meilleure analyse de l'effet des espèces électrolytiques biredox sur les propriétés des électrodes de carbone, les densités de puissance et d'énergie de dispositifs symétriques préparés avec des électrodes de PICA ont été calculées et placées dans un diagramme de Ragone pour différents milieux électrolytiques.

Dans un dispositif EDLC conventionnel, la nature électrostatique des processus de charge-décharge réside en l'obtention d'une énergie spécifique plutôt réduite, et une importante puissance spécifique, dépendantes toutes deux de la tension effective d'utilisation.

L'énergie, exprimée en $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, est donnée par l'équation (5.2) :

$$E = \frac{C_{sp} \times \Delta E^2}{2} \quad (\text{Eq } 5.2)$$

La puissance, exprimée en W.kg^{-1} , se calcule grâce à l'équation (5. 3) :

$$P = \frac{\Delta E^2}{4 \times R \times m} \quad (\text{Eq 5.3})$$

Dans ces deux équations, ΔE , exprimée en V, représente le potentiel d'utilisation de la cellule, C_{sp} la capacité spécifique du dispositif, exprimée en F par gramme de matériau actif, R, la résistance série équivalente, en Ω et m la masse des électrodes du supercondensateur. La puissance, directement dépendante de la résistance série équivalente est donc très influencée par la résistance due au transport des ions des électrolytes au travers des séparateurs mais aussi au niveau des interfaces électrolyte-électrode.

Le diagramme de Ragone, présenté par la figure 5.9, montre notamment les bénéfices en terme de densités d'énergie apportés par l'ajout des molécules biredox (carrés) dans l'électrolyte celles-ci montant jusqu'à 70 Wh.kg^{-1} soit deux fois plus que les densités d'énergie développées par les dispositifs constitués du liquide ionique pur BMImTFSI (cercles) ou de ces derniers en concentration 0,5 M dans de l'acétonitrile (losanges). En terme de densité de puissance, l'ajout de biredox dans le liquide ionique ne permet aucune augmentation et ne peut donc atteindre des valeurs telles que celles obtenues avec NEt_4BF_4 en solution dans de l'acétonitrile (triangles) qui est largement utilisé dans les dispositifs commercialisés (hors Japon). Néanmoins, l'ajout des espèces biredox permet d'augmenter la densité de puissance de 5 à 6 kW.kg^{-1} par rapport à BMImTFSI et se rapproche ainsi des valeurs de puissance obtenues pour le mélange des liquides ioniques dans l'acétonitrile.

Les molécules biredox ont aussi été ajoutées à une solution de NEt_4BF_4 dans l'acétonitrile mais ce mélange, bien qu'augmentant légèrement la densité d'énergie des dispositifs utilisant NEt_4BF_4 ne permet pas de conserver la haute densité de puissance procurée par l'emploi de cet électrolyte simple à base de NEt_4BF_4 .

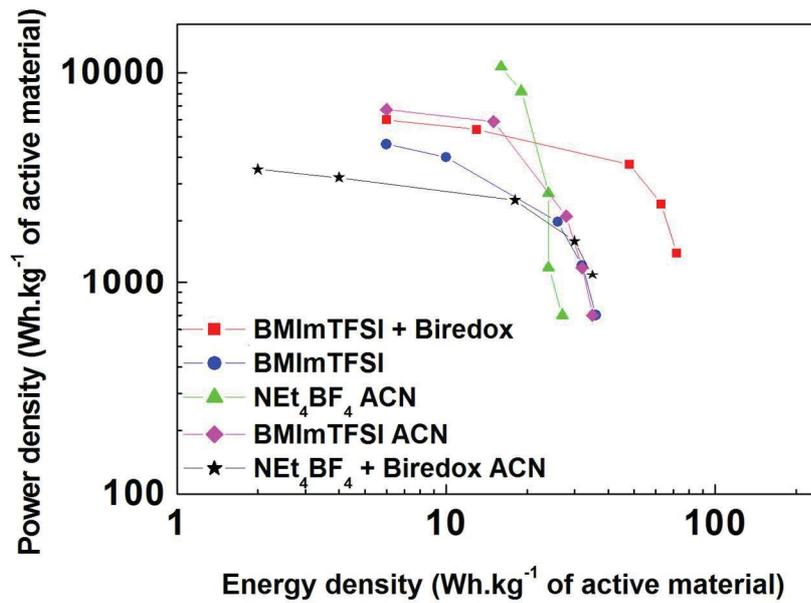


Figure 5.9 : Diagramme de Ragone pour des supercondensateurs symétriques à base de PICA, utilisés avec le mélange BMImTFSI + biredox et d'autres électrolytes.

La mise en évidence des puissances de chaque dispositif permet donc, d'ores et déjà, d'établir que la conductivité ionique des liquides ioniques BMImTFSI n'est que faiblement altérée par la présence des groupements biredox mais aussi que la résistance de transfert de charge associée aux réactions redox induites par la présence du biredox n'a qu'un effet limité sur les performances en puissance des dispositifs.

5. Effet du liquide ionique fonctionnalisé biredox sur la stabilité en cyclage galvanostatique des dispositifs préparés à partir des différents matériaux carbonés

Les supercondensateurs préparés avec les électrodes de PICA, rGO et YP50 ont été soumis à un cyclage galvanostatique. Ils ont donc effectué 2000 cycles sous une densité de courant de 1,5 A.g⁻¹. La figure 5.10 montre l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de

cycles pour chaque matériau carboné utilisé en fonction de l'électrolyte, à savoir BMImTFSI, représenté par les marqueurs vides bleus, et le biredox, marqueurs pleins rouges.

L'étude galvanostatique des différents supercondensateurs conduit aux mêmes observations que la voltammétrie cyclique. A cette densité de courant, l'emploi des liquides ioniques biredox permet de doubler la capacité spécifique, excepté en ce qui concerne le carbone YP50, pour lequel la capacité spécifique par électrode est sensiblement maintenue aux mêmes valeurs que pour le liquide ionique pur.

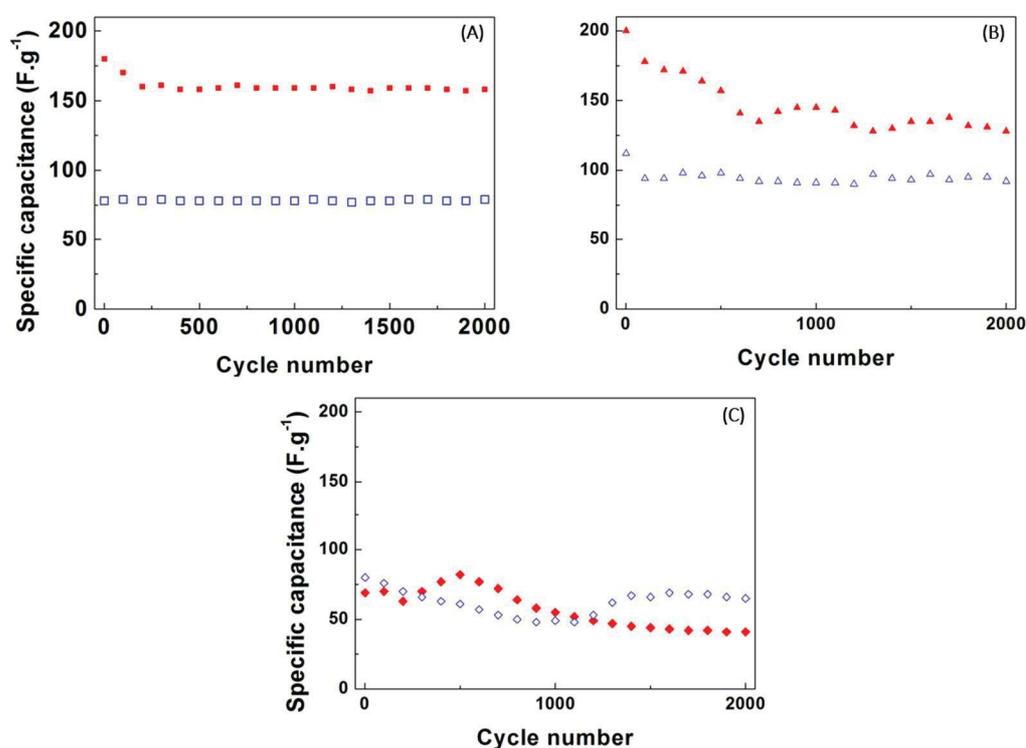


Figure 5.10 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes de PICA (A), rGO (B) et YP50 (C) au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de 1,5 A.g⁻¹.

Roldan et al. se sont intéressés à l'utilisation de l'hydroquinone en tant que composé électroactif dissout en électrolyte aqueux pour des supercondensateurs symétriques préparés avec quatre différents types de matériau d'électrode carboné [28]. Dans cette étude, l'addition de l'hydroquinone à l'électrolyte a nettement augmenté la capacité de tous les matériaux carbonés mais la valeur de ces capacités ainsi que leur stabilité en cyclage varient en fonction de la nature

du carbone. Le comportement en cyclage de ces supercondensateurs a montré une diminution de la capacité des électrodes jusqu'à une valeur équivalente à 65 % de la capacité initiale au bout de 2000 cycles. Cette perte de capacité a été attribuée à une réduction/oxydation incomplète de l'électrolyte au cours du cyclage sur la fenêtre de potentiel utilisée dans ce cas.

La figure 5.10 montre le comportement en cyclage des différents matériaux d'électrode avec les deux électrolytes, liquide ionique BMImTFSI et biredox (0,5 M). Ces graphes montrent une diminution notable de la capacité sur les premiers cycles avec le liquide ionique biredox pour les électrodes à base de PICA et rGO, avant de se stabiliser sur les cycles suivants. Une faible diminution de la capacité est visible sur les cycles de la courbe correspondant aux électrodes de YP50. Cette diminution est plus difficilement visible lorsque les différentes électrodes ont cyclé en présence de BMImTFSI. Comme dans le cas de l'étude de Roldan et al [28], cette perte de capacité pourrait être expliquée par des réactions entre l'anthraquinone des molécules biredox et les protons dus à la présence d'eau résiduelle dans l'électrolyte ou le matériau d'électrode. Or, ces dernières réactions sont irréversibles, et impliqueraient alors une diminution de la quantité d'anthraquinone disponible pour le stockage de charge. La stabilité de la capacité des électrodes peut être expliquée par la taille de la fenêtre de potentiel utilisée. En effet, les 2,8 V utilisés pour le cyclage des électrodes ne correspondent pas à la fenêtre de potentiel maximale sur laquelle peuvent être utilisés électrodes et électrolytes, puisque ceux-ci admettent facilement une fenêtre de potentiel de 3,2 V. Ces 0,4 V semblent donc bénéfiques à la stabilité de l'électrolyte.

4. Conclusion

Les liquides ioniques biredox ont montré à travers cette étude leur potentiel dans l'optimisation des performances de supercondensateurs. Ils ont permis d'ajouter des contributions faradiques entrant en jeu dans le processus de stockage de charge permettant d'augmenter nettement la capacité des dispositifs, puisque celle-ci a été doublée par rapport à la capacité d'un liquide ionique classique BMImTFSI. Même si la taille des molécules de ces liquides ioniques peut apparaître comme une limite à leur utilisation en tant qu'électrolyte pour les supercondensateurs à électrodes à base de carbones microporeux, les performances globales de ceux-ci restent améliorées, en particulier lorsque des mésopores sont présents dans la structure poreuse du matériau d'électrode. Les contributions faradiques impliquées par l'emploi des liquides ioniques biredox ne semblent pas altérer la puissance délivrée par les dispositifs testés ici, étant du même ordre de grandeur que les puissances délivrées par les dispositifs utilisant le liquide ionique classique. L'autodécharge est un excellent marqueur pour juger de l'efficacité d'un électrolyte. Ici, les liquides ioniques biredox montrent des courants d'autodécharge les rendant très intéressants pour les applications en supercondensateur, ces performances pouvant être expliquées par le confinement des espèces redox au sein des pores des électrodes.

5. Résumé

Les supercondensateurs à double couche électronique (EDLCs) sont des dispositifs de stockage capacitifs délivrant une grande puissance grâce aux interactions électrostatiques à l'interface électrode/électrolyte. Développant une importante densité de puissance, l'enjeu principal concernant ces dispositifs reste l'augmentation de la densité d'énergie qu'ils peuvent délivrer, par une augmentation soit de leur capacité spécifique, soit de la fenêtre de potentiel sur laquelle ils sont capables de cycliser. Il est donc très compréhensible que la plupart des travaux effectués sur les EDLCs soient ciblés sur les propriétés structurales et morphologiques de matériaux d'électrodes capacitives très performantes préparées à partir de carbones à la porosité extrêmement contrôlée ou sur la transition des électrolytes organiques classiques aux liquides ioniques offrant une plus grande plage de potentiel. Dans ce chapitre, une alternative à ces stratégies est proposée. Elle est basée sur l'utilisation de nouveaux électrolytes composés de liquides ioniques biredox dans lesquels l'anion et le cation sont fonctionnalisés par des groupements faradiques anthraquinone et TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl), respectivement. Par l'utilisation de ces liquides ioniques biredox, par rapport aux liquides ioniques classiques, la capacité spécifique se voit augmenter jusqu'à 100% soit 200 F.g^{-1} à une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} . La capacité spécifique est très dépendante de la topologie de surface et des propriétés de la structure poreuse des matériaux d'électrode utilisés. Toutefois, cette capacité spécifique importante est maintenue sur au moins 2000 cycles galvanostatiques de charge/décharge, ce qui peut s'expliquer par les courants de fuite et d'autodécharge relativement bas et une bonne stabilité électrochimique de l'électrolyte. Ces électrolytes représentent donc une nouvelle opportunité pour les supercondensateurs à double couche développant de grandes densités d'énergie.

6. Références

- [1] Pseudocapacité EDLC Supercap Supercondensateurs Stockage capacitif et stockage faradique Stockage capacitif : capacité de double couche, (n.d.).
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [3] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251.
- [4] E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, Room-temperature phosphonium ionic liquids for supercapacitor application, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3.
- [5] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *MRS Bull.* 38 (2013) 554–559.
- [6] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future., *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [7] B. Hsia, J. Marschewski, S. Wang, J. Bin In, C. Carraro, D. Poulidakos, et al., Highly flexible, all solid-state micro-supercapacitors from vertically aligned carbon nanotubes., *Nanotechnology.* 25 (2014) 055401.
- [8] a. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, et al., High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources.* 165 (2007) 922–927.
- [9] G. Lota, E. Frackowiak, Striking capacitance of carbon/iodide interface, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 87–90.
- [10] K. Fic, G. Lota, E. Frackowiak, Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes, *Electrochim. Acta.* 60 (2012) 206–212.
- [11] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5842.
- [12] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, Y.S. Lee, J.S. Melo, Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 1086.
- [13] S.T. Senthilkumar, R.K. Selvan, J.S. Melo, Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 12386–12394.
- [14] H. Yu, J. Wu, L. Fan, Y. Lin, K. Xu, Z. Tang, et al., A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor, *J. Power Sources.* 198 (2012) 402–407.

- [15] B. Wang, J.A. Macia Agullo, D.G. Prendiville, X. Zheng, D. Liu, Y. Zhang, et al., A Hybrid Redox-Supercapacitor System with Anionic Catholyte and Cationic Anolyte, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1090–A1093.
- [16] S. Sathyamoorthy, V. Suryanarayanan, D. Velayutham, *J. Power Sources.* 274 (2015) 1135–1139.
- [17] O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, et al., Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid, *J. Electroanal. Chem.* 632 (2009) 88–96.
- [18] X. Chen, D. Xu, L. Qiu, S. Li, W. Zhang, F. Yan, Imidazolium functionalized TEMPO/iodide hybrid redox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 8759.
- [19] H. Yu, J. Wu, J. Lin, L. Fan, M. Huang, Y. Lin, et al., A reversible redox strategy for SWCNT-based supercapacitors using a high-performance electrolyte, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 394–399.
- [20] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, et al., Improved synthesis of graphène oxide., *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–14.
- [21] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, Flexible graphène films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphène sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5856–5857.
- [22] I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, Reduced graphène oxide by chemical graphitization, *Nat. Commun.* 1 (2010) 73.
- [23] M. a Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, a Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1291.
- [24] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman Spectrum of Graphène and Graphène Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
- [25] S. Stankovich, D. a. Dikin, R.D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al., Synthesis of graphène-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565.
- [26] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochim. Acta.* 9 (1964) 1231–1245.
- [27] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer., *Science.* 313 (2006) 1760–1763.

- [28] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 1699–1701.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'est focalisé sur la fabrication d'électrodes souples dans le but d'optimiser la densité d'énergie de supercondensateurs flexibles. Le dioxyde de manganèse, matériau pseudo-capacitif particulièrement intéressant pour les applications en supercondensateurs, a été l'élément principal des études décrites ici. En voulant formuler des encres à partir de ce matériau actif, l'ajout de dispersant durant la synthèse par co-précipitation s'est avéré avoir un impact important sur les structures cristallines et moléculaires de l'oxyde de manganèse obtenu. La nature chimique et la morphologie des poudres obtenues ont été révélées par spectroscopie Raman et photo-électronique à rayons X ainsi que par microscopie électronique et corrélées aux performances électrochimiques en milieu aqueux. L'ajout de SDS lors de la synthèse a permis d'obtenir un matériau aux propriétés de surface optimisées permettant une meilleure stabilité de l'encre correspondante et ainsi l'obtention d'électrodes plus homogènes, expliquant l'augmentation de capacité observée pour ce matériau.

Cette étude a démontré les bonnes performances électrochimiques de MnO_2 mais aussi révélé la faible conductivité de celui-ci. Cette limitation peut être dépassé par un mélange intime avec du carbone. La décoration de nano-objets carbonés par le dioxyde de manganèse a été explorée pour l'obtention d'un matériau composite aux propriétés pseudo-capacitives exaltées. L'utilisation des micro-ondes pour cette synthèse a permis de renoncer à tout pré-traitement des supports carbonés, conduisant en quelques minutes à un dépôt surfacique très homogène de MnO_2 , sur des fibres de carbone mais aussi sur des feuillets d'oxyde de graphène. Dans ce dernier cas, une réduction partielle de l'oxyde de graphène a eu lieu sous l'effet des micro-ondes augmentant la conductivité électronique du matériau composite final.

Le mécanisme de stockage de MnO_2 , malgré un grand nombre d'études, n'est pas complètement élucidé et suscite encore beaucoup de discussions. L'étude de quatre allotropes de MnO_2 , aux structures cristallographiques différentes, mis en œuvre avec plusieurs électrolytes a tenté de mettre en évidence les contributions faradiques intrinsèques à chaque matériau d'électrode. La structure cristallographique de chaque allotrope s'est avérée être un paramètre important sur l'origine de la capacité que celui-ci développe. Par cette étude, les contributions dues à la réactivité de la surface et du cœur du matériau ont été discutées.

Malgré une densité d'énergie limitée, les supercondensateurs préparés à partir d'électrodes de carbones restent les systèmes les plus utilisés. Cette faible densité d'énergie peut être sensiblement augmentée par l'emploi d'électrolytes synthétisés à base de liquides ioniques qui offrent une grande fenêtre de potentiel. L'utilisation de liquides ioniques dont l'anion et le cation ont été fonctionnalisés avec des fonctions faradiques a permis d'augmenter sensiblement la capacité du système par rapport à des liquides ioniques classiques. Les performances électrochimiques restent très dépendantes de la topologie de surface et de la structure poreuse du matériau.

Les différentes études présentées dans ce mémoire ont mis en évidence l'importance de la structure du matériau sur la capacité spécifique des électrodes de supercondensateurs. L'électrolyte peut également être un élément clé dans les processus de stockage des matériaux, et, à l'évidence, sa nature, la taille de ses ions, etc, sont essentielles à l'optimisation d'un supercondensateur.

PERSPECTIVES

Les travaux réalisés lors des différentes études présentées dans ce mémoire de thèse ont montré l'importance des phénomènes faradiques engendrés par l'utilisation de matériaux pseudo-capacitifs dans les performances électrochimiques d'un supercondensateur. Néanmoins, ces travaux peuvent ouvrir la porte à d'autres investigations expérimentales ou théoriques.

En effet, plusieurs études ont montré que le contrôle de la porosité des carbones permet d'augmenter considérablement les performances de celui. Contrôler la porosité de MnO_2 pourrait donc, de façon similaire, compléter les études sur les mécanismes de stockage de ce matériau. Pour ce faire, la synthèse de MnO_2/SDS ayant montré une bonne stabilité en solution, il serait envisageable de procéder à une électrophorèse réactive sous production d'oxygène pour essayer de contrôler la porosité d'électrode épaisse constituées uniquement de MnO_2 .

Il serait également pertinent d'utiliser des microélectrodes à cavité pour étudier les mécanismes de stockage sur une faible quantité de matériau et sans ajout de liant. Cette méthode déjà utilisée par Athouël et al¹, bien que plus délicate, semble être la plus adéquate : elle permet en effet de solliciter l'ensemble du matériau considéré, et de s'affranchir des problèmes de conductivité de MnO_2 . Ainsi, les phénomènes de diffusion sont limités permettant une meilleure analyse de la contribution du cœur du matériau à grande vitesse de cyclage. Le contact direct entre le matériau d'électrode et le collecteur de courant en or, permet de s'affranchir des problèmes de contact entre le matériau d'électrode et le collecteur de courant, paramètre souvent limitant, notamment pour une caractérisation par spectroscopie d'impédance.

Le dépôt de matériaux pseudo-capacitifs sur des substrats carbonés est une approche intéressante pour l'obtention d'un nanocomposite conducteur dont la capacité bénéficie des contributions faradiques. La synthèse par micro-ondes ayant montré un recouvrement homogène des nano-objets de carbone par MnO_2 , il serait envisageable de changer la structure du substrat. Plusieurs morphologies de matériaux carbonés sont aujourd'hui disponibles et étudiés, comme les « oignons » de carbone, les carbones en deux dimensions comme ceux utilisés ici, et d'autres en trois dimensions comme les carbones mésoporeux ou macroporeux

obtenus à partir de templates solides ou moléculaires. Utiliser une autre morphologie afin d'augmenter la surface active du matériau carboné à décorer pourrait être une approche intéressante afin d'augmenter la densité d'énergie des dispositifs.

Les électrodes de supercondensateurs étant majoritairement des matériaux carbonés, l'étude des liquides ioniques fonctionnalisés a montré de nouvelles perspectives pour les EDLCs. En effet, en plus d'augmenter la densité d'énergie grâce à l'augmentation de la fenêtre de potentiel, la présence de fonctions redox a permis d'augmenter la capacité spécifique. Pour une meilleure description du comportement de l'électrolyte, l'utilisation d'une cellule à trois électrodes va mettre en évidence l'activité des groupements redox anthraquinone et TEMPO. Elle va permettre de se focaliser sur l'activité liée à l'électrode négative et l'électrode positive de manière individuelle et sur les contributions faradiques associées. Cette étude a montré que la nature et la structure poreuse du matériau d'électrode était un paramètre critique sur l'activité de l'électrolyte. Il serait donc intéressant de changer dans un premier temps la nature du matériau carboné afin de confirmer le comportement de l'électrolyte et de vérifier notamment l'influence que peut avoir son utilisation sur la résistance série équivalente du dispositif et son comportement en auto-décharge.

Les phénomènes de diffusion, adsorption/intercalation restent critiques du fait de l'importance de leur contribution dans les processus de stockage de charge des EDLCs, pseudo-condensateurs ou batteries. Le champ électrique auquel les espèces sont soumises lorsqu'elles diffusent est un paramètre qui va perturber ces phénomènes. Il serait donc intéressant de déterminer les coefficients de diffusion d'espèces électrolytiques pour les différents systèmes utilisés par des PITT ou GITT (potentiostatic/galvanostatic intermittent titration technique), techniques de caractérisation très utilisées dans le domaine des batteries.

TABLE DES FIGURES

Figure 1. 1 Supercondensateur NEC 1 F.....	15
Figure 1. 2 Supercondensateur Boostcap 3000 F.....	17
Figure 1. 3 Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage de l'énergie[14]	18
Figure 1. 4 Tramway commercialisé par Alstom pour Rio, avec supercondensateurs insérés dans le toit	19
Figure 1. 5 Schéma de fonctionnement du "dôme de fer" en Israel [22]	20
Figure 1. 6 Différents modèles de la double couche électronique à la surface d'une électrode positive, le modèle d' Helmholtz (a), le modèle de Gouy-Chapman (b), et le modèle de Stern (c). IHP et OHP représentent respectivement le plan d'Helmholtz interne et le plan d'Helmholtz externe. [31]	25
Figure 1. 7 Réactions redox mises en jeu lors du cyclage voltammétrique de MnO ₂ [39].....	34
Figure 1. 8 Signature voltammétrique d'un supercondensateur parfait (a) et d'un supercondensateur réel (b)[77].....	37
Figure 2. 1: Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des spectres de spectroscopie d'impédance.....	55
Figure 2. 2 Diagramme de poudre des différents échantillons préparés: Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).....	57
Figure 2. 2 Spectres Raman des différents oxydes de manganèse Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c) et Mn-oxyde/TX100 (d).....	58
Figure 2. 3 Déconvolution du doublet du pic 3s du Manganèse	61
Figure 2. 4 Déconvolution du doublet du pic 1s de l'oxygène de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c) et Mn-oxyde/TX100 (d).....	63
Figure 2. 5 Electroniques micrographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage MEB (à gauche) et Microscopie Electronique à Transmission MET (à droite): Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).....	64
Figure 2. 6 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (à gauche) et distributions de tailles de pores correspondantes pour les Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d).....	67

Figure 2. 7 Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour les électrodes préparées à partir de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d) à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	68
Figure 2. 8 Conservation de la capacité en cyclage de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d). Les capacités spécifiques ont été obtenues par voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	70
Figure 2. 9 Diagramme de Nyquist pour les électrodes de Mn-oxyde (a), Mn-oxyde/SDS (b), Mn-oxyde/CA (c), and Mn-oxyde/TX100 (d) dans une de solution de Na_2SO_4 1 M	71
Figure 2. 10 Mesures des potentiels Zeta des oxydes de manganèse préparés en fonction du pH des solutions : (a) Mn-oxyde, (b) Mn-oxyde/SDS, (c) Mn-oxyde/CA, et Mn-oxyde/TX100 (d).	73
Figure 2. 11 Représentation de la géométrie d'un rhéomètre de type couette[59].....	76
Figure 2. 12 Rhéomètre utilisé lors de l'étude.....	77
Figure 2. 13 Evolution de la viscosité en fonction de taux de cisaillement pour différentes concentrations de Nafion. Les traits pleins correspondent aux dispersions dans le propanol, et les tirets aux dispersions dans le mélange propanol-eau 75-25.	79
Figure 2. 14 Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour l'électrode épaisse MnO_2/SDS et l'électrode pulvérisée sur le collecteur de courant Ni/PU à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} dans $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	80
Figure 2. 15 Diagrammes de Nyquist pour l'électrode épaisse MnO_2/SDS et l'électrode pulvérisée sur le collecteur de courant Ni/PU dans une de solution de Na_2SO_4 1 M	81
Figure 3. 1 Images de microscopie électronique à balayage d'une fibre recouverte de MnO_2 Birnessite sans pré-traitement (à gauche) et avec pré-traitement HCl (à droite)	95
Figure 3. 2 Evolution de la capacité spécifique en cyclage galvanostatique en fonction de la densité de courant et du nombre de cycles.....	96
Figure 3. 3 : Diagramme de poudre des composites $\text{MnO}_2/\text{Carbon}$ préparés par micro-ondes: (a) MnO_2/CNF et (b) MnO_2/GO . * correspond au pic de diffraction (002) du plan graphitique des CNFs.	100
Figure 3. 4 : Images de Microscopie Electronique à Balayage (a et c) et à Transmission (b et d) des matériaux composites préparés par micro-ondes: MnO_2/CNF (a et b) et MnO_2/GO (c et d)	101

Figure 3. 5 : Spectres Raman des CNFs (a) et de GO (c) et leur composites MnO ₂ /CNF (b) et MnO ₂ /GO (d). Deux gamme de longueur d'onde sont mises en avant et correspondent au MnO ₂ et au substrat carboné respectivement en gris clair et gris foncé.	103
Figure 3. 6 : Analyse thermo-gravimétrique de MnO ₂ /CNF (cercles pleins (a)) et de MnO ₂ /GO (carrés pleins (b)). Les courbes simples correspondent à MnO ₂ birnessite tandis que les cercles et les carrés vides correspondent respectivement aux analyses effectuées pour CNF et GO.	105
Figure 3. 7 : Courbe de voltammétrie cyclique de MnO ₂ /CNF (a) et MnO ₂ /GO à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV/s en électrolyte aqueux Na ₂ SO ₄ 1M.....	107
Figure 3. 8 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes composites MnO ₂ /CNF (cercle) et de MnO ₂ /GO (carrés) avec la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique (a) et la densité de courant en cyclage galvanostatique.	108
Figure 3. 9 : Capacité spécifique pour les électrodes de MnO ₂ /CNF (cercles) et MnO ₂ /GO (carrés) développées lors du cyclage galvanostatique à 1 A.g ⁻¹ en solution aqueuse de Na ₂ SO ₄ 1M.	110
Figure 3. 10 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour les électrodes de MnO ₂ /CNF (cercles) et MnO ₂ /GO (carrés) au potentiel de repos en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ 1M.	111
Figure 3. 11 : Electrode flexible sans liant obtenue par filtration des particules sur Buchner.	113
Figure 3. 12 : Courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour les électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO ₂ /CNF (a) et MnO ₂ /GO	114
Figure 3. 13 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues pour les électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO ₂ /CNF (a) et MnO ₂ /GO.....	115
Figure 3. 14 : Diagrammes de Nyquist pour les électrodes préparées avec PTFE (en rouge) et par filtration sans liant (en bleu et discontinue) à partir de MnO ₂ /CNF (a) et MnO ₂ /GO....	116
Figure 4. 1 : Structure cristallographique de la phase birnessite (a), cryptomelane (b) et spinelle (c)	134
Figure 4. 2 : Diagrammes de poudre des allotropes de MnO ₂ : amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d).....	136

Figure 4. 3 : Voltammogrammes des électrodes à base des phases amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinel (d) pour chaque électrolyte pour des vitesses de balayage allant de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	139
Figure 4. 4 : Evolution de la capacité relative développée par les électrodes à base de MnO_2 amorphe (a), birnessite (b), cryptomelane (c) et spinelle (d) en fonction de la vitesse de balayage comprise entre 5 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	141
Figure 4. 5 : Voltammétrie cyclique des quatres allotropes de MnO_2 , amorphe (a), birnessite (b), cryptmelane (c) et spinelle (d) à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans Li_2SO_4 et $(\text{NMe}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5 M	142
Figure 4. 6 : Evolution de la capacité spécifique des différents allotropes avec la vitesse de balayage pour Li_2SO_4 et $(\text{NMe}_4)_2\text{SO}_4$ en échelle logarithmique.....	145
Figure 4. 7 : Evolution de la capacité spécifique des différents allotropes de MnO_2 en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage en vue de la détermination de la capacité due au stockage de charge dans les parties les plus accessibles du matériau (surface)	148
Figure 4. 8 : Evolution de l'inverse de la capacité spécifique des différents allotropes de MnO_2 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en vue de la détermination de la capacité totale du matériau	149
Figure 5. 1 : (a) Structure du liquide ionique BMImTFSI et du liquide ionique Biredox, constitué de l'anion perfluorosulfonate transportant un groupement anthraquinone (AQ-PFS ⁻) et le cation methyl imidazolium transportant un groupement TEMPO (MIm ⁺ -TEMPO●). Comparaison du mécanisme de stockage dans les EDLCs (b) avec le modèle de supercondensateurs désiré dans cette étude, où s'ajoutent des processus Faradiques dus à l'activité des ions dans le liquide ionique biredox (c).....	161
Figure 5. 2 : Synthèse des différents réactifs et produits nécessaires à l'obtention du liquide ionique biredox.....	165
Figure 5. 3 : Spectres infra-rouge du cation Tempo(1), de l'anion anthraquinone (2) et du liquide ionique biredox (3).....	166
Figure 5. 4 : Diagrammes de poudre (A), spectres Raman (B) et isothermes d'adsorptions (C)	169
Figure 5. 5 : Distribution de tailles de pores des différents carbones: (a) YP50, (b) PICA et (c) rGO.....	170

Figure 5. 6 : Cycles de voltammétrie obtenus à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le liquide ionique Biredox (ligne rouge) et le liquide ionique pur BMImTFSI (tirets bleu) pour (A) PICA, (B) rGO et (C) YP50.	172
Figure 5. 7 : Evolution du potentiel en fonction du temps lors de l'autodécharge pour PICA (A), rGO (B) et YP50 (C)	176
Figure 5. 8 : Evolution des capacités relatives (à gauche) et spécifiques (à droite) dans les liquides ioniques biredox (en rouge) et dans les liquides ioniques purs BMImTFSI (en bleu) pour les dispositifs symétriques préparés avec PICA, rGO et YP50 en fonction de la vitesse de balayage.....	178
Figure 5. 9 : Diagramme de Ragone pour des supercondensateurs symétriques à base de PICA, utilisés avec le mélange BMImTFSI + biredox et d'autres électrolytes.	180
Figure 5. 10 : Evolution de la capacité spécifique des électrodes de PICA (A), rGO (B) et YP50 (C) au cours du cyclage galvanostatique avec une densité de courant de $1,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$	181

Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles

Résumé :

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique particulièrement intéressants pour les applications de puissance. Les rendre flexibles permet de considérer de nouvelles possibilités d'intégration. Néanmoins, l'optimisation de la densité d'énergie, point faible de ces dispositifs, passe par la recherche et l'étude de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolytes. Dans ce but, ce travail de thèse s'est orienté vers des matériaux pseudo-capacitifs, avec l'utilisation d'électrodes à base de MnO_2 , et d'électrolytes à base de liquide ionique fonctionnalisé de type biredox. Afin de conserver le caractère flexible des électrodes, le dioxyde de manganèse a d'abord été synthétisé pour la formulation d'encres à pulvériser sur substrat flexible. A cette occasion, l'influence de dispersants sur les performances a été étudiée. Les performances de matériaux nanocomposites à base de fibres de carbone et de graphène décorés par MnO_2 ont ensuite été évaluées. Les contributions faradiques et surfaciques à la capacité développée par MnO_2 ont ensuite été déterminées par une étude électrochimique fine. Enfin, l'étude d'un nouveau liquide ionique fonctionnalisé utilisé dans un dispositif carbone/carbone a confirmé l'attractivité de ces phénomènes faradiques dans les performances électrochimiques d'un supercondensateur.

Mots clés : Stockage de l'énergie, supercondensateurs, dioxyde de manganèse, matériaux composites, pseudo-capacité, liquide ionique.

Pseudo-capacitive materials for flexible supercapacitors

Abstract:

Supercapacitors are attractive electrical energy storage devices for power applications. As flexible devices new integration opportunities can be consider. Nevertheless, the optimization of the energy density, weak point of these devices, proceeds through the search and the study of new electrode materials and electrolytes. In this aim, this thesis work is turned towards so called pseudo-capacitive materials, with the use of MnO_2 -based electrodes, and biredox Ionic Liquid electrolytes. To preserve the flexible behavior of the electrodes, the manganese dioxide was, at first, synthesized for the formulation of an ink to be sprayed on flexible substrates. The influence of dispersing agents on the electrochemical performances was evaluated. Performances of nanocomposite materials prepared with carbon nanofibers and graphène oxide sheets were also studied. Faradaic and surface contributions to the capacity developed by MnO_2 electrode material were then determined by an advanced electrochemical study. Finally, the study of a new Ionic Liquid used in a symmetrical carbon/carbon supercapacitor confirmed the attractiveness of these Faradaic phenomena for the enhancement of the supercapacitor electrochemical performances.

Keywords: Energy storage, supercapacitor, manganese dioxide, composite materials, pseudo-capacitance, ionic liquid.