



Oxydes polycationiques pour supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique

Pierre Lannelongue

► To cite this version:

Pierre Lannelongue. Oxydes polycationiques pour supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS146 . tel-02294127

HAL Id: tel-02294127

<https://theses.hal.science/tel-02294127>

Submitted on 23 Sep 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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physicochimie des matériaux

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard 459

Et de l'unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie

Oxydes polycationiques pour supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique

Présentée par Pierre LANNELONGUE
Le 21 novembre 2018

Sous la direction de Frédéric FAVIER
et Thierry BROUSSE

Devant le jury composé de

M. Gilles TAILLADES, Professeur, Université de Montpellier

Mme. Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, Professeur, INP, Bordeaux

M. Patrice SIMON, Professeur, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Mme. Marie-Liesse DOUBLET, Directeur de Recherche, ICGM-Montpellier

M. Thierry LE MERCIER, Directeur R&D, Solvay-Aubervilliers

M. Thibaud DELAHAYE, Ingénieur de Recherche, CEA-Marcoule

M. Thierry BROUSSE, Professeur, Université de Nantes

M. Frédéric FAVIER, Directeur de Recherche, ICGM-Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Invité

Invité

Co-directeur de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

*Cette thèse a été effectuée au sein du département Chimie du Solide et la Matière Divisée (CSMD) et de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Je tiens en premier lieu à remercier **Mme. Deborah Jones**, responsable du département CSMD ainsi que **M. Jerzy Zajac**, responsable de l'équipe AIME pour leur accueil au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier l'Agence Nationale de la Recherche qui a financé ces travaux de recherche.*

*Je présente également mes sincères remerciements aux membres du jury. Mes sincères remerciements s'adressent à **MM. Thierry Le Mercier** et **Thibaud Delahaye** pour avoir accepté de participer à ce jury. Un grand merci à **M. Gilles Taillades** d'avoir accepté de présider ce jury, ce fut un plaisir de vous côtoyer depuis mon stage de master. Mes remerciements s'adressent également à **Mme. Liliane Guerlou-Demourgues** et **M. Patrice Simon** pour avoir rapportés ces travaux de thèse ainsi qu'à **Mme. Marie-Liesse Doublet** pour les avoir examinés et avoir participé à la discussion qui permettra d'améliorer ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse, **Frédéric Favier** et **Thierry Brousse**. Merci de m'avoir fait confiance, merci pour votre encadrement, merci pour le temps que vous m'avez accordé, pour les discussions passionnées, pour votre bonne humeur et pour les maux de tête occasionnés lors de nos discussions sur les BSCFs. Fred, je me souviendrai de nos discussions sur la (bonne) musique entre deux tests dans ton bureau !!! Cela sera un grand plaisir de te retrouver lors d'un concert de rue donné par Thierry (ou par son sosie).*

*Mes sincères remerciements s'adressent maintenant à **MM. Olivier Fontaine** (le troisième boss) et **Steven Le Vot**, pour leur participation très active à cette thèse de par leurs idées et discussions toujours pertinentes, mais aussi pour m'avoir permis d'être impliqué sur d'autres projets. Je tiens également à remercier **Mme. Antonella Iadecola**, Ingénieure de recherche du RS2E, pour son aide et son expertise sur la spectroscopie d'absorption des rayons X, ainsi qu'à **M. Moulay Tahar-Sougrati**, Ingénieur de recherche de l'ICGM pour son aide pour la spectroscopie Mössbauer. Mes sincères remerciements s'adressent également à **M. Nae-Lih Wu**, Professeur de l'Université Nationale de Taiwan et son étudiant*

en thèse **M. Mozaffar Abdollahifar** pour leur aide dans ces travaux de thèse en effectuant les tests par diffraction des rayons X operando. Enfin, je tiens à remercier **Ségolène Henry** qui a contribué à ce travail dans le cadre de son stage de master 1.

Les premiers mois de cette thèse ont été réalisés au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. A ce titre, je tiens à remercier les membres que j'ai pu côtoyer pendant ce séjour, qui ont contribué à ce travail et qui ont dû supporter toutes mes questions de néophytes : Nicolas, Camille (mention spéciale pour être venue au synchrotron), Jérémy, Anne-Lise, Mylène, Gaëtan, Laurence et Olivier ; merci.

J'en viens maintenant à remercier les personnes présentes ou qui sont passées au sein de l'équipe AIME, pour leur gentillesse et leur bonne humeur, et sans qui ces trois années se seraient sûrement passées autrement. Un grand merci à Linda, Paul Nord et Paul Sud et Visot (le bureau des premiers jours), ainsi qu'à Charlotte, Rahma, Mathieu, Marion et Ismahan (le bureau des derniers jours). Un énorme énorme merci à la triplète **Alia Loulou, Charlotte Batman Sometimes et Fatima Khalas Machina**, pour tout leur soutien et leur joie de vivre, que cela soit au laboratoire ou à l'extérieur, juste merci ; vous êtes les meilleures. Merci également à Roza, Léa, Eléonore, Laura, Khalil, Anthony, Léonard, Yachao, Roseline, Halima, Chandra, Alix, Aude, Marta, Luca, Stefano, Francesco, Pietro, Nicolas D., Alice, Gaël, Vincent, Filippo, Nicolas B., Svitlana, Cathy, Valérie et Marie.

Pour finir, j'adresse mes plus vifs et chaleureux remerciements à ma famille qui, par leur infaillible soutien, m'a permis de donner le maximum et le meilleur de moi-même. Je souhaiterais vous leur dédier ce manuscrit.

Oxydes polycationiques pour supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique

Résumé :

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie très intéressants lorsque des pics de puissance sont mis en jeu. Toutefois, leur densité d'énergie volumique est la principale limite pour leur intégration, en particulier, dans des systèmes de transport terrestre. L'utilisation de matériaux d'électrode ayant un comportement pseudocapacitif et des masses volumiques élevées permettrait d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. Avec cet objectif, des dispositifs à base des matériaux de la famille $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, nommés BSCFs, ont été développés dans le cadre de cette thèse. Plusieurs compositions de cette famille d'oxydes ont été préparées par un procédé glycine-nitrate et ont été testées comme matériau actif d'électrode positive en milieu aqueux neutre. La capacité volumique de ces matériaux s'avère être beaucoup plus élevée que celle des carbones activés utilisés dans les supercondensateurs commerciaux. Elle a montré également dépendre de la composition en cobalt et en fer, du régime de charge, de la nature de l'électrolyte... Le mécanisme de stockage de charges dans ces matériaux a été exploré grâce à des techniques in situ (absorption des rayons X) et operando (diffraction des rayons X) effectuées aux synchrotrons SOLEIL (France) et SPring-8 (Japon). Enfin, des dispositifs associant une électrode positive à base de BSCF et du carbone activé ou FeWO_4 en tant qu'électrode négative ont démontré l'intérêt d'intégrer de tels matériaux pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

Mots clés : Supercondensateurs, oxydes polycationiques, matériaux pseudocapacitifs, densité d'énergie volumiques, mécanisme de stockage de charges, électrolyte aqueux.

Polycationic oxides for supercapacitors with high volumetric energy density

Abstract :

Supercapacitors are attractive electrochemical energy storage devices for high power applications. However, volumetric energy density is the main limitation for their integration in such applications as terrestrial transport systems. The use of high density pseudocapacitive oxides as electrode material could lead to a volumetric energy density improvement. With this aim, materials from $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ family, so called BSCFs, have been studied. Several compositions have been prepared and evaluated as positive electrode materials in aqueous neutral electrolyte. Volumetric capacitances have shown to be greater than those of activated carbons, already used in marketed supercapacitors. They have also shown to depend on cobalt and iron ratio, charge rate, electrolyte composition... The study of the charge storage mechanism in these materials has been investigated thanks to in situ (X-Ray absorption spectroscopy) and operando (X-Ray diffraction) technics performed at SOLEIL (France) and SPring-8 (Japan) synchrotron facilities. Finally, devices coupling BSCF based positive electrode material with activated carbon or FeWO_4 based negative electrode materials have demonstrated the added value of such materials to improve the volumetric energy density of supercapacitors.

Keywords : Supercapacitors, polycationic oxides, pseudocapacitive materials, volumetric energy density, charges storage mechanism, aqueous electrolyte.

Table des matières

Introduction générale.....	15
----------------------------	----

Chapitre I : Bibliographie : Les oxydes polycationiques dans les supercondensateurs

I.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique - EDLC.....	23
I.1.1. Principe de fonctionnement et caractéristiques des EDLCs.....	23
I.1.2. Matériaux d'électrode d'EDLC.....	27
I.1.3. Applications des EDLCs.....	28
I.1.4. Augmenter la densité d'énergie des EDLCs	30
I.2. Amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs	31
I.2.1. Les supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives.....	32
I.2.1.1 Mécanisme de stockage pseudocapacitif.....	32
I.2.1.2. Les matériaux à comportement pseudocapacitif.....	34
I.2.1.3. Masse volumique des matériaux d'électrode	37
I.2.2. Mise en forme des électrodes.....	38
I.2.2.1. Epaisseur des électrodes.....	38
I.2.2.2. Porosité des électrodes	40
I.3. Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrode de supercondensateurs.....	41
I.3.1. Les oxydes de structure pérovskite	41
I.3.1.1. La structure pérovskite.....	41
I.3.1.2. Les pérovskites pour le stockage de l'énergie.....	43
I.3.2. Oxydes de structure spinelle	47
I.3.2.1. La structure spinelle	47
I.3.2.2. Les spinelles comme matériaux d'électrode de supercondensateurs	49
I.3.3. Les tungstates.....	53
I.3.4. Les oxydes de structure pyrochlore.....	56
I.4. Conclusions.....	58
I.5. Références.....	59

Chapitre II : Etude des propriétés pseudocapacitives de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

II.1. Etude bibliographique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80).....	71
II.2. Voies de synthèse et caractérisations	73
II.2.1. Synthèses de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0.80).....	73

II.2.1.1. Voie Pechini.....	73
II.2.1.2. Hydrogélotion d'acrylates.....	74
II.2.1.3. Le procédé Glycine-Nitrate	76
II.2.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques	77
II.2.3. Fabrication des électrodes.....	78
II.2.4. Méthodes de caractérisation électrochimiques des électrodes.....	78
II.3. Caractérisations de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ et son comportement comme matériau d'électrode.....	79
II.3.1. Caractérisations physico-chimiques de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80).....	79
II.3.2. Comportement électrochimique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)	87
II.4. Influence de la teneur en Co et en Fe dans BSCF sur les performances électrochimiques ..	92
II.4.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des matériaux.....	92
II.4.2. Tests électrochimiques des électrodes à base de BSCFs avec différentes teneurs en Co et Fe	97
II.4.2.1. Voltammétrie cyclique.....	97
II.4.2.2. Comportement des BSCFs en puissance.....	100
II.4.2.3. Mesures d'autodécharge	104
II.4.2.4. Stabilité en cyclage de BSCF-0.80	110
II.4.2.5. Influence des ions de l'électrolyte sur la capacité volumique des BSCFs.....	111
II.5. Conclusion.....	114
II.6. Références	116

Chapitre III : Mécanisme de stockage de charges dans $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

III.1. Etude du comportement électrochimique des BSCFs par Absorption des Rayons X.....	123
III.1.1. L'absorption des rayons X (XAS).....	123
III.1.1.1. Principe et intérêt du XAS.....	123
III.1.1.2. Enregistrements des spectres d'absorption des rayons X	126
III.1.2. Résultats obtenus par Absorption des Rayons X sur les BSCFs	129
III.1.2.1. Matériaux de départ.....	129
III.1.2.2. Etude en conditions in situ	133
III.1.2.3. Comparaison entre la spectroscopie d'absorption des rayons X in situ et la voltammétrie cyclique	145
III.2. Etude des BSCFs par Diffraction des Rayons X operando.....	148
III.2.1. La diffraction des rayons X operando	148
III.2.1.1. Intérêt de la diffraction des rayons X operando	148

III.2.1.2. Paramètres d'enregistrement des diffractogrammes.....	149
III.2.2. Résultats obtenus par Diffraction des Rayons X operando	151
III.2.2.1. Etude de BSCF-0,80 dans Li_2SO_4 0,5M.....	151
III.2.2.2. Effet de la concentration de l'électrolyte.....	153
III.2.2.3. Effet de l'anion.....	154
III.2.2.4. Effet du cation	155
III.3. Discussion sur le mécanisme de stockage de charges dans les électrodes de BSCFs	160
III.4. Conclusion	165
III.5. Références bibliographiques.....	166
 Chapitre IV : Elaboration et caractérisations électrochimiques de dispositifs intégrant BSCF	
IV.1 Dispositifs asymétriques C/BSCF	173
IV.1.1. Matériaux utilisés et montage des cellules.....	173
IV.1.1.1. Carbone activé.....	173
IV.1.1.2. BSCF-0,80.....	174
IV.1.1.3. Montage de la cellule	175
IV.1.1.4. Caractérisations électrochimiques.....	176
IV.1.2. Tests électrochimiques des dispositifs C/BSCF	176
IV.1.2.1. Voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique	176
IV.1.2.2. Mesure de l'autodécharge	186
IV.1.2.3. Stabilité du cyclage	188
IV.2. Dispositifs asymétriques FeWO_4/BSCF	189
IV.2.1. Préparation et caractérisation électrochimique de FeWO_4	190
IV.2.2. Comportement des dispositifs asymétriques FeWO_4 /BSCF	191
IV.2.2.1. Caractéristiques des dispositifs	191
IV.2.2.2. Voltammétrie cyclique et diagrammes de Ragone.....	192
IV.2.2.3. Autodécharge de la cellule FeWO_4 /BSCF	196
IV.2.2.4. Cyclabilité de la cellule FeWO_4 /BSCF	198
IV.3. Conclusion	200
IV.4. Références.....	201
 Conclusion générale	
Références bibliographique	209

Introduction générale

Dans le contexte actuel du développement des énergies renouvelables pour remplacer les énergies fossiles, le stockage de l'énergie s'avère primordial. Toutefois, de très nombreuses applications, utilisées par la grande majorité de la population, exploitent d'ores et déjà le stockage de l'énergie, comme les applications mobiles (téléphones, ordinateurs portables, ...) ou encore le transport. Pour ces applications, le stockage électrochimique via les batteries est largement utilisé. Les batteries présentent de fortes densités d'énergie, mais de faibles densités de puissance. Elles permettent donc de stocker et de restituer une grande quantité d'énergie sur des temps relativement longs. D'un autre côté, il existe des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, complémentaires des batteries. Parmi eux, les supercondensateurs, qui stockent moins d'énergie mais sont plus puissants. Ils peuvent se charger et se décharger en quelques secondes ou minutes et présentent de plus une durée de vie très importante, de l'ordre du million de cycles. Ces dispositifs de puissance, constitués d'électrodes à base de carbone poreux, sont très intéressants pour des applications nécessitant des pics de puissance comme pour le petit outillage ou encore les transports terrestres et particulièrement les transports en commun. Toutefois, du fait de l'utilisation de carbone, les densités volumiques de puissance (et d'énergie) de ces supercondensateurs sont relativement faibles et peuvent limiter leur intégration pour des applications où le volume destiné au stockage dans les systèmes comme les voitures est très restreint. La recherche actuelle vise à améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs (sans impacter négativement la puissance) pour qu'ils puissent être utilisés de manière plus universelle. Cependant, peu d'études se penchent réellement sur l'amélioration des performances volumiques des supercondensateurs. L'amélioration de la densité d'énergie volumique passe par l'étude de matériaux d'électrodes possédant de fortes capacités, mais aussi des masses volumiques importantes afin de limiter le volume des électrodes. Le développement des matériaux ayant un comportement dit pseudocapacitif, comme certains oxydes, a permis d'amorcer la recherche dans cette voie.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet IVEDS, acronyme pour « Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors » financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Ce projet regroupe trois laboratoires faisant partie du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) : l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM),

l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et le Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens (LRCS). L'objectif à terme de ce projet est d'améliorer de 50 % la densité d'énergie volumique des supercondensateurs actuels à base de carbone, actuellement de 7 Wh.L^{-1} . Pour répondre à cet objectif, trois tâches sont mises en place. La première est l'étude de nouveaux matériaux ayant un comportement pseudocapacitif, de haute densité, présentant des capacités spécifiques élevées ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage en milieu aqueux. Cette tâche est menée par l'ICGM et correspond directement au sujet de cette thèse. Un travail sur la formulation d'électrode de haute puissance est également réalisé (2^{nde} tâche). L'objectif est de développer des nanocomposites carbone/oxyde permettant d'associer les avantages de chaque composant à savoir, la bonne capacité de la matière active et la bonne conductivité électronique de l'additif carboné. La dernière tâche de ce projet est une étape originale dans le sens où elle fait office de transition entre le laboratoire et l'industrie. Elle concerne la préparation de prototypes de supercondensateurs à hautes densités volumiques d'énergie et de puissance en milieu aqueux, plus spécifiquement des prototypes au format 18650. L'élaboration des prototypes concerne la préparation des barbotines contenant les oxydes étudiés et les architectures développées lors des deux premières tâches et qui permettront d'enduire les électrodes sur les collecteurs de courant. Elle concerne également le bobinage des électrodes avec le séparateur et l'intégration des bobines dans un boîtier polymère. Cette tâche est menée par l'IMN et le LRCS qui possède une plateforme de prototypage.

Comme précisé dans le paragraphe précédent, le sujet de cette thèse concerne l'étude de nouveaux matériaux à comportement pseudocapacitif dans le but d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. La densité d'énergie volumique des supercondensateurs est proportionnelle à la capacité volumique. Son amélioration passe donc par l'utilisation de matériaux d'électrodes ayant une capacité spécifique élevée pour un volume restreint. Une rupture dans la recherche des supercondensateurs a été amorcée avec les matériaux présentant un comportement pseudocapacitif. Ces matériaux ont un mécanisme de stockage de charges différent de celui des électrodes de carbone. Grâce à des réactions d'oxydoréduction rapides, ces matériaux présentent des capacités théoriques beaucoup plus élevées que le carbone. Plusieurs matériaux ont montré ce type de comportement comme des polymères conducteurs, des nitrures, des MXenes, mais les matériaux présentant jusqu'à présent le plus grand intérêt sont les oxydes, tels que RuO_2 , MnO_2 ou encore Fe_3O_4 . Ces oxydes monocationiques, possédant un seul cation métallique électrochimiquement actif

pouvant s'oxyder et se réduire, présentent des capacités spécifiques comprises entre 80 F.g⁻¹ (Fe₃O₄) et 700 F.g⁻¹ (pour RuO₂) en électrolyte aqueux. Les oxydes ont, de plus, l'avantage de posséder des masses volumiques beaucoup plus élevées que les carbones utilisés dans les supercondensateurs commercialisés. Grâce à cette propriété, les électrodes à base d'oxydes à comportement pseudocapacitif peuvent présenter des capacités comparables à celles des électrodes de carbone, mais pour un volume plus petit. Ces matériaux sont donc une piste très intéressante pour l'amélioration de la densité d'énergie volumique, d'autant plus qu'il existe une large variété d'oxydes n'ayant pas été testés en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateur. Ils présentent une source de recherche bien fournie. Plus spécifiquement, les oxydes polycationiques, *i.e.* possédant plusieurs cations métalliques, comme les pérovskites ou encore les spinelles sont une piste plus qu'intéressante. En effet, leur avantage réside en la possibilité de présenter plus d'un centre électrochimiquement actif, ce qui pourrait potentiellement impliquer plus d'électrons dans le processus de stockage et donc améliorer la capacité. Peu d'oxydes polycationiques ont été reportés dans la littérature comme ayant un comportement pseudocapacitif, le champ de recherche concernant ces matériaux est donc étendu. Pour toutes ces raisons, l'étude d'oxydes polycationiques est la stratégie développée dans le cadre de cette thèse pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. Afin de s'affranchir des problèmes de sécurité induits par l'utilisation des électrolytes à base de solvants organiques, les études de cette thèse ont été effectuées en milieu aqueux.

Le chapitre I de ce mémoire présente un court état de l'art sur les supercondensateurs à double couche électrochimique, du type de ceux qui sont actuellement commercialisés, dans lequel la double couche électrochimique est décrite ainsi que les caractéristiques des matériaux carbonés utilisés en tant que matière active. A cause de la faible masse volumique des carbones, la densité d'énergie volumique de cette famille de supercondensateurs est limitée. Des pistes permettant d'améliorer les performances volumiques des supercondensateurs sont donc également décrites dans ce chapitre. Ensuite, le comportement pseudocapacitif, les matériaux présentant un tel comportement ainsi que leurs avantages et leurs limites sont présentés. Pour finir, un focus est réalisé sur les matériaux polycationiques utilisés en tant que matière active d'électrode de supercondensateur.

Afin d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs, l'utilisation d'un matériau possédant une forte capacité spécifique ainsi qu'une masse volumique élevée est nécessaire. Le chapitre II est consacré à l'étude d'une famille d'oxydes polycationiques, de

formule chimique générale $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, notés BSCFs. L'intérêt de ces oxydes réside dans le fait d'avoir deux centres métalliques, potentiellement électrochimiquement actifs. De plus, la présence du baryum, élément lourd, mais électrochimiquement inactif, confère à ces oxydes une masse volumique proche de 6 g.cm^{-3} , quand celle du carbone est de l'ordre de 1 g.cm^{-3} . Plusieurs synthèses ont été effectuées pour préparer ces matériaux. Ceux-ci ont ensuite été testés électrochimiquement en milieu aqueux neutre et les effets de la composition et de la nature des ions électrolytiques sur la capacité volumique ont été étudiés.

Après avoir démontré les propriétés attractives des BSCFs comme matériau d'électrode de supercondensateur, notre intérêt s'est porté sur le mécanisme de stockage de charges dans ces matériaux. Le chapitre III de ce manuscrit est dédié à l'étude de ce mécanisme. Plusieurs techniques, encore peu utilisées pour l'étude des supercondensateurs, ont été mises en place pour élucider ce mécanisme : l'absorption des rayons X in situ et la diffraction des rayons X operando. Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière ROCK du synchrotron SOLEIL, en France, et sur la ligne de lumière BL12B1 du synchrotron SPring-8, au Japon. L'objectif était de déterminer les éléments électrochimiquement actifs durant le cycle de charge/décharge des électrodes et de pouvoir expliquer l'influence de la composition des BSCFs et de la nature de l'électrolyte sur les performances.

Pour finir, le chapitre IV est consacré à l'élaboration de dispositifs asymétriques, à l'échelle laboratoire, intégrant une électrode de BSCF. Les performances massiques et volumiques de ces dispositifs ont été évaluées en milieu aqueux. Deux types de dispositifs ont été conçus : le premier est un dispositif asymétrique avec une électrode positive en BSCF et une électrode négative en carbone activé, le second intègre une électrode négative avec un autre oxyde polycationique, le tungstate de fer FeWO_4 , en face d'une électrode positive en BSCF.

Enfin, la conclusion reprendra les résultats marquants de ce travail.

Chapitre I

*Bibliographie : Les oxydes polycationiques
dans les supercondensateurs*

Table des matières

I.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique - EDLC.....	23
I.1.1. Principe de fonctionnement et caractéristiques des EDLCs.....	23
I.1.2. Matériaux d'électrode d'EDLC.....	27
I.1.3. Applications des EDLCs.....	28
I.1.4. Augmenter la densité d'énergie des EDLCs	30
I.2. Amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.....	31
I.2.1. Les supercondensateurs à électrodes pseudocapacitives.....	32
I.2.1.1 Mécanisme de stockage pseudocapacitif.....	32
I.2.1.2. Les matériaux à comportement pseudocapacitif	34
I.2.1.3. Masse volumique des matériaux d'électrode	37
I.2.2. Mise en forme des électrodes.....	38
I.2.2.1. Epaisseur des électrodes.....	38
I.2.2.2. Porosité des électrodes	40
I.3. Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrode pseudocapacitive	41
I.3.1. Les oxydes de structure pérovskite	41
I.3.1.1. La structure pérovskite.....	41
I.3.1.2. Les pérovskites pour le stockage de l'énergie.....	43
I.3.2. Oxydes de structure spinelle	47
I.3.2.1. La structure spinelle	47
I.3.2.2. Les spinelles comme matériaux d'électrode pseudocapacitive.....	49
I.3.3. Les tungstates.....	53
I.3.4. Les oxydes de structure pyrochlore.....	56
I.4. Conclusions.....	58
I.5. Références.....	59

I.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique - EDLC

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie dont le principe de stockage est basé sur le stockage capacitif ^[1,2]. Comparés aux batteries (stockage faradique), les supercondensateurs stockent moins d'énergie, actuellement limitée à 10 Wh.kg⁻¹ ^[3] (contre 250 Wh.kg⁻¹ pour les batteries). Cependant, leur puissance est beaucoup plus importante car la cinétique des phénomènes impliqués est plus rapide. Elle peut atteindre 10 kW.kg⁻¹ ^[4] alors que celle des batteries est limitée à 1 kW.kg⁻¹. Si on les compare maintenant avec les condensateurs classiques, ils peuvent débiter plus d'énergie, mais moins de puissance (0,3 Wh.kg⁻¹ et 100 kW.kg⁻¹, pour un condensateur). Les supercondensateurs ont pour avantage d'avoir une très grande stabilité en cyclage, de l'ordre de 10⁶ cycles de charge/décharge car les matériaux d'électrode ne subissent pas le stress mécanique induit par l'expansion/dilatation du matériau lors de l'intercalation d'ions. La densité de puissance et la stabilité en cyclage des supercondensateurs sont donc leurs deux principaux atouts. Actuellement, les recherches menées sur ces dispositifs visent particulièrement à améliorer la densité d'énergie spécifique (en Wh.kg⁻¹) ou volumique (en Wh.L⁻¹). Dans cette partie du document, le principe de fonctionnement des supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC pour Electrochemical Double Layer Capacitor), actuellement commercialisés, les applications ainsi que les stratégies pour améliorer la densité d'énergie seront détaillés.

I.1.1. Principe de fonctionnement et caractéristiques des EDLCs

Les supercondensateurs de type EDLC sont constitués de deux électrodes, plongées dans un électrolyte et entre lesquelles se trouve un séparateur. Le matériau d'électrode est supporté par un collecteur de courant ^[5]. Lors de la polarisation de ces électrodes, les excès de charges (électrode négative) et de trous (électrode positive) sont compensés par adsorption des ions de l'électrolyte de charges opposées au sein de la double couche électrochimique. C'est un stockage dit électrostatique qui est basé sur un processus capacitif. Le schéma du principe de fonctionnement d'un supercondensateur de type EDLC est représenté en Figure I-1. L'électrolyte utilisé est organique, typiquement du tétraéthylammoniumtétrafluoroborate dissous dans de l'acétonitrile ^[6-8] ou du propylène carbonate ^[9], permettant ainsi d'atteindre

des tensions de cellule de 2,7 – 3 V, mais qui pose des problèmes de sécurité du fait de leur inflammabilité et toxicité.

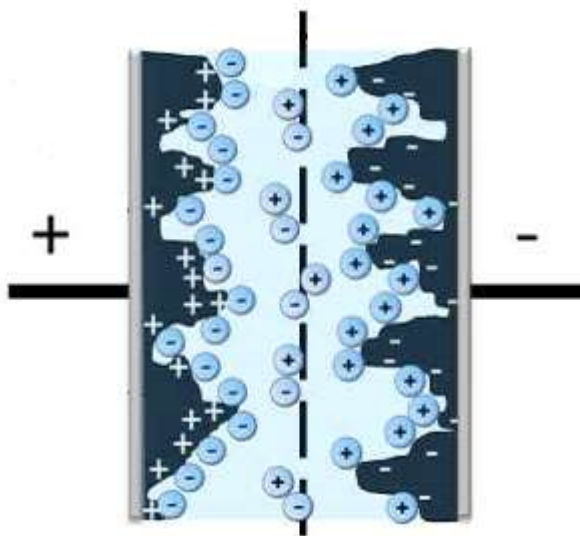


Figure I-1 : Schéma d'un supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC) chargé.

La double couche électrochimique étant le lieu de stockage des charges, sa description doit permettre de mieux comprendre le mécanisme impliqué. Elle a souvent été étudiée et plusieurs modèles ont été développés pour la décrire. Tout d'abord, Helmholtz la décrit comme une couche compacte formée par les ions électrolytiques compensant l'excès (ou le déficit) de charges dans l'électrode ^[10]. Ensuite, le modèle de Gouy-Chapman ^[11,12] la décrit plutôt comme une couche diffuse dans laquelle les ions de l'électrolyte sont distribués de manière à ce que la concentration de ces ions diminue avec la distance les séparant de l'électrode. Plus tard, Stern propose son propre modèle et décrit la double couche électrochimique comme l'association d'une couche compacte et d'une couche diffuse ^[13]. Enfin, un dernier modèle a été proposé par Grahame en 1947 ^[14]. Il a gardé le modèle de Stern, cependant il divise la couche compacte en deux et considère la couche interne d'Helmholtz (IHP : Inner Helmholtz Plan) et la couche externe d'Helmholtz (OHP : Outer Helmholtz Plan). La première contient des anions pouvant se désolvater et pouvant s'approcher plus près de la surface de l'électrode que les cations. La seconde couche correspond à la distance minimale à laquelle les ions solvatés peuvent s'approcher de la surface de l'électrode. Un schéma de la double couche électrochimique selon Grahame est

représenté en Figure I-2 ^[15]. La capacité de la double couche électrochimique (et donc du supercondensateur) s'écrit donc :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \quad I-1$$

Avec C_{dc} , la capacité de la double couche électrochimique, C_c la capacité de la couche compacte et C_d la capacité de la couche diffuse.

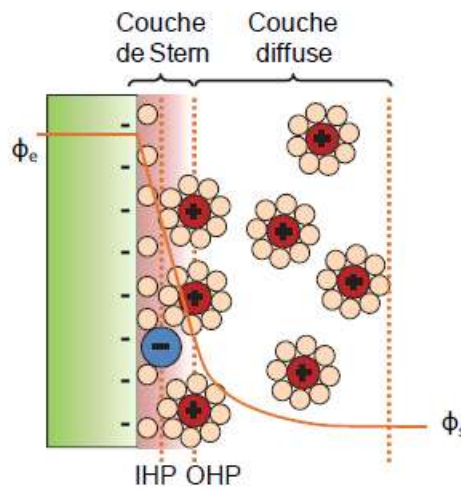


Figure I-2 : Représentation de la double couche électrochimique selon le modèle de Grahame ^[16].

Dans les supercondensateurs, la quantité de charges stockées Q varie linéairement avec la tension de cellule appliquée ΔU ^[5]. Son expression est :

$$Q = C \cdot \Delta U \quad I-2$$

Avec Q , la quantité de charges stockées (en Coulomb, C), ΔU la tension de cellule (en Volt, V) et C la capacité (en Farad, F). Attention, ici C est bien la capacité de stockage exprimée en Farad. Elle vient du mot anglais «capacitance» et est caractéristique des processus capacitifs dans les condensateurs et supercondensateurs. Il ne faut pas la confondre avec la capacité Q exprimée en C ou A.h (de l'anglais «capacity») correspondant à la quantité de charges stockées et qui est une grandeur caractéristique des phénomènes faradiques ayant lieu dans les batteries. La capacité d'un matériau d'électrode de supercondensateur s'écrit selon la relation suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{l} \quad I-3$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-2} \text{ F.m}^{-1}$), ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte, S la surface de l'électrode (en mètre carré, m^2) et l la distance (en mètre, m) séparant l'excès de charges en surface de l'électrode et les charges opposées de l'électrolyte (typiquement quelques angströms ^[17]). La capacité est constante avec le potentiel pendant le temps nécessaire au stockage ; son expression s'écrit donc :

$$C = \int i \cdot \frac{dt}{\Delta U} = i \cdot \frac{\Delta t}{\Delta U} \quad I-4$$

Avec Δt le temps de stockage de charges dans le matériau (en seconde, s). Le voltammogramme d'un supercondensateur a une forme rectangulaire caractéristique de la linéarité entre la quantité de charges stockées et la fenêtre de potentiel. Un exemple d'un voltammogramme d'un matériau de supercondensateur est représenté en Figure I-3.a. La courbe de décharge, représentant le potentiel en fonction de l'état de décharge, d'une électrode de supercondensateur se traduit par une diminution linéaire du potentiel (Figure I-3.b) ^[3].

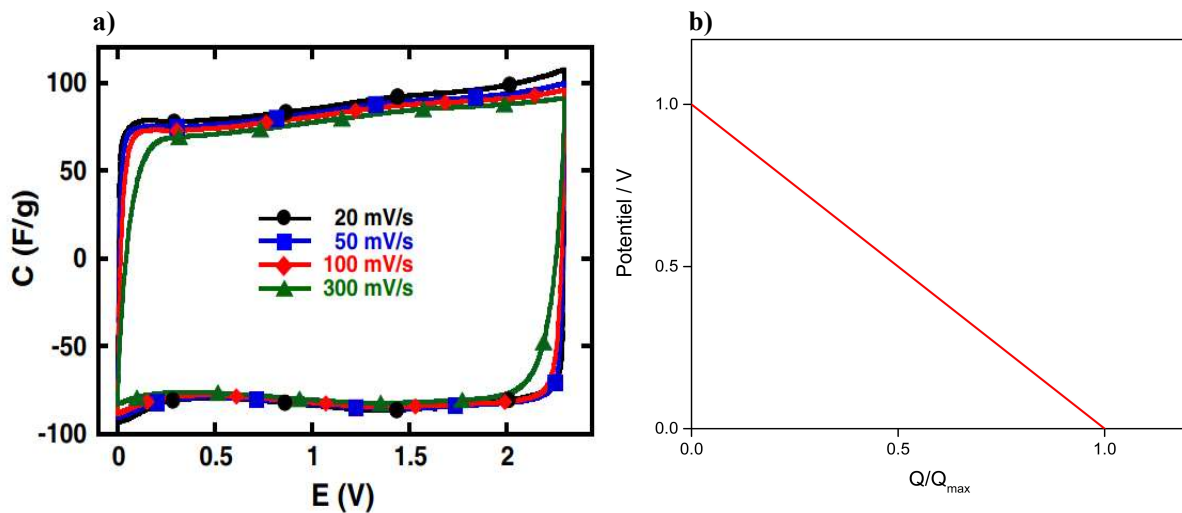


Figure I-3 :a) Voltammogramme typique d'un EDLC (électrodes à base de carbone dérivé de carbure) fonctionnant en milieu organique (Net_4BF_4 dans de l'acétonitrile) ^[18] et b) courbe de décharge d'un EDLC.

Une autre représentation de la courbe de décharge est de tracer le potentiel en fonction du temps de décharge. L'intégration de cette dernière courbe, suivie de la multiplication par le

courant permet de calculer l'énergie $E_{\max}$ (en Watt.heure, W.h) du dispositif, qui a pour expression :

$$E_{\max} = \frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta U^2 \quad I-5$$

Avec C en A.h.V⁻¹. Sa puissance maximale, $P_{\max}$ (en Watt, W), s'écrit quant à elle :

$$P_{\max} = \frac{\Delta U_{\max}^2}{4 \cdot ESR} \quad I-6$$

L'ESR étant la résistance série équivalente (Equivalent Series Resistance) en Ohm (Ω).

I.1.2. Matériaux d'électrode d'EDLC

La principale caractéristique des électrodes utilisées dans les EDLCs est leur surface spécifique très développée. Elle permet, selon la relation I-3 d'obtenir des capacités importantes et donc de meilleures densités d'énergie que les condensateurs. Ces électrodes sont faites à partir de carbone.

Outre les grandes surfaces spécifiques qu'ils peuvent atteindre, les carbones sont choisis grâce à leur (généralement) bonne conductivité électronique, leurs bonnes stabilités chimique et thermique ainsi qu'une distribution de taille de pores contrôlable. Plusieurs types de carbones ont été testés comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs tels que les carbones activés ^[19,20], les nanotubes ^[21] et nanofibres de carbone ^[22], des carbones dérivés de carbure (CDC) ^[23], des aérogels ^[24], des templates de carbone ^[25], du graphène ^[26] ou encore des carbones à structure « d'oignon » ^[27]. Les microstructures de ces carbones sont représentées en Figure I-4 ^[28].

Les carbones utilisés dans les dispositifs commercialisés sont les carbones activés. Ces carbones présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 2000 m².g⁻¹ et des capacités spécifiques allant de 100 F.g⁻¹ en milieu organique jusqu'à 200 F.g⁻¹ en milieu aqueux. La taille des pores dans les électrodes de carbone est un paramètre très important. Il a en effet été démontré une augmentation de la capacité des électrodes lorsque la taille des pores diminue, à condition que les pores soient plus petits que les ions électrolytiques solvatés ^[23]. Ce

phénomène est possible du fait de la désolvatation des ions dans ces pores, leur permettant ainsi d'avoir une distance d'approche de la surface des électrodes encore plus petite. Ce phénomène a été observé dans des électrolytes organiques, mais également dans des liquides ioniques ^[29]. Le contrôle de la taille des pores lors de la préparation des carbones est donc un paramètre clé pour la fabrication des EDLCs à plus grande capacité spécifique qui sont développés dans la recherche.

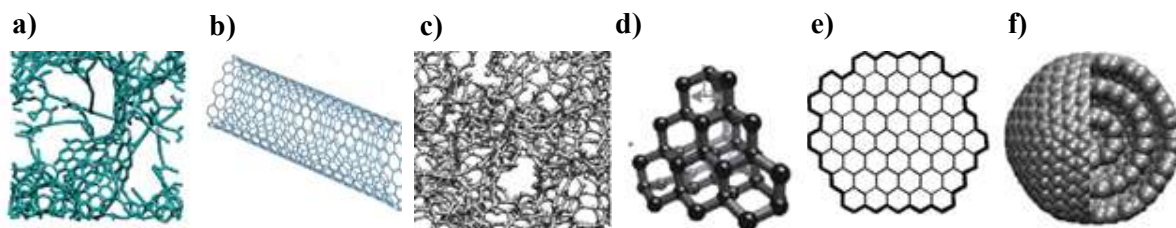


Figure I-4 : Microstructure des carbones utilisés dans l'étude des supercondensateurs. a) Carbone activé, b) Nanotube de carbone, c) Carbone dérivé de carbures, d) template de carbone, e) graphène et f) carbone à structure « d'oignon » ^[28].

I.1.3. Applications des EDLCs

Les supercondensateurs sont des systèmes de puissance permettant de stocker et de restituer les charges électriques plus rapidement que les batteries. Ces dispositifs sont donc utilisés pour des applications nécessitant un pic de puissance.

Il est donc possible de retrouver des supercondensateurs de capacité modérée dans l'électronique, pour la réalisation de tampon de puissance, pour alimenter des capteurs ou encore pour la sauvegarde de mémoire ^[30]. Ces petits dispositifs sont également utilisés dans l'outillage comme les tournevis électriques (Batavia Duo Flash Cell ^[31]) qui sont peu utilisés au quotidien et sont souvent déchargés. Ils nécessitent donc une charge rapide que ne peut soutenir une batterie.

Il est également possible de retrouver des supercondensateurs dans les grues portuaires. Les supercondensateurs sont capables de fournir l'énergie nécessaire pour élever les charges, et de récupérer l'énergie cinétique lors de leur descente.

Cependant, le marché pour lequel les supercondensateurs prennent de plus en plus d'importance est le marché du transport. Ils permettent par exemple d'ouvrir les portes de l'Airbus A380 en cas d'urgence. Toutefois, les propriétés des supercondensateurs les rendent

intéressants pour le transport terrestre, notamment pour les véhicules électriques ou hybrides. Ils sont utilisés dans les systèmes Stop & Start permettant de récupérer l'énergie de freinage, de la stocker puis de l'utiliser pour redémarrer. Pour cela, ils sont associés dans les voitures à des batteries et permettent de diminuer la consommation d'essence et de limiter la pollution. Les coûts sont ainsi réduits et la décharge profonde des batteries peut être évitée. Ces dispositifs ont été intégrés par PSA dans leurs Citroën C4 et C5, ou encore dans la Peugeot 308 avec le système e-HDi ^[32]. Mazda intègre également des supercondensateurs permettant de récupérer l'énergie de freinage qui va par la suite alimenter les fonctions électriques de leurs véhicules grâce à leur système i-Eloop ^[33]. Cette technologie devient alors très intéressante pour les transports en commun car les supercondensateurs peuvent stocker rapidement assez d'énergie pour assurer le redémarrage du véhicule et assurer son autonomie entre deux stations. Ce mode de fonctionnement se retrouve dans les bus Man Lion's City Hybrid ^[34], utilisant des supercondensateurs fabriqués par la société MAN ou encore pour les tramways fabriqués par la société Stadler Rail et dont des prototypes ont été testés par l'opérateur de tramway Transports Publics Genevois ^[35]. Dans certaines villes, des infrastructures ont été construites pour le développement de lignes de bus électriques utilisant des supercondensateurs. Ces infrastructures sont des totems intégrant des supercondensateurs installés au niveau des arrêts de bus et qui peuvent se connecter à un dispositif placé sur le toit des bus. On peut retrouver ces totems dans la ville de Ningbo, en Chine, qui alimentent les bus de la société China South Locomotive & Rolling Stock Corporation (CRS) ^[36].

En France, le groupe Bolloré à travers la société Blue Solutions a développé ce système à Paris avec les Bluetrams ^[37] (Figure I-5.a). Le premier Bluetram a été inauguré sur les Champs Elysées lors de la COP21 en décembre 2015. Il est alimenté par deux packs de supercondensateurs de 16 modules alors que les stations sont constituées de 28 modules composés de 20 supercondensateurs Batscap 3000 F. De même, à Nice, la société Power Vehicule Innovation (PVI) a testé, à partir de fin 2014, son bus électrique à supercondensateurs Watt System (Figure I-5.b et I-5.c) sur un trajet de 4 km comprenant 9 arrêts, dont 6 présentent des totems de recharge ^[38]. Depuis le début des essais, le bus Watt System a effectué plus de 10000 km pour plus de 30000 recharges.

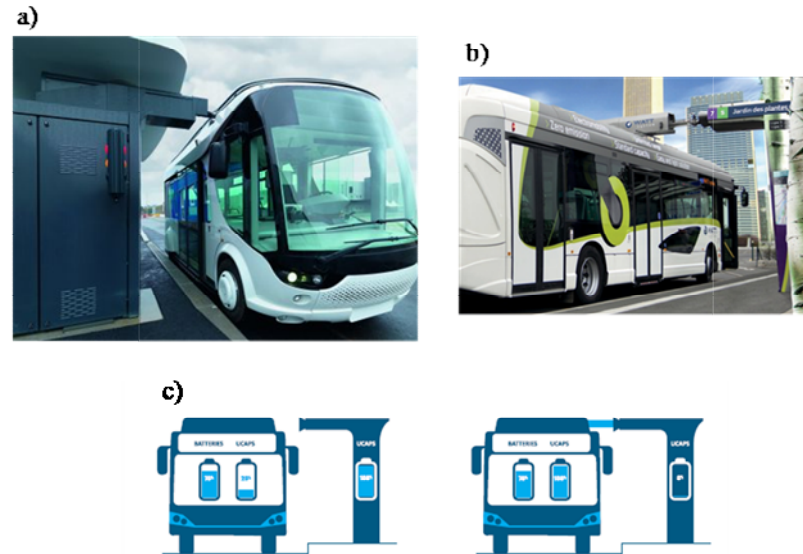


Figure I-5 : a) Bluetram connecté à une station pour la charge des supercondensateurs^[37], b) bus Watt System connecté à un totem en station^[38] et c) charge des supercondensateurs d'un bus Watt System en station^[39].

Bien que les supercondensateurs soient utilisés pour des applications diverses et variées, du petit outillage au transport, l'énergie délivrée par les supercondensateurs reste inférieure à celle des batteries. La grande majorité des travaux réalisés sur les supercondensateurs a pour objectif d'améliorer leur densité d'énergie massique, tout en conservant la densité de puissance.

I.1.4. Augmenter la densité d'énergie des EDLCs

D'après la relation I-5, deux voies sont possibles pour améliorer la densité d'énergie : augmenter la tension de cellule ou augmenter la capacité. Plusieurs stratégies ont été suivies pour augmenter la capacité des électrodes et la tension de cellule.

La tension de cellule est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. L'utilisation de liquide ionique ayant une fenêtre de stabilité pouvant aller jusqu'à 6 V^[40] permettrait de remplacer les électrolytes organiques. Dans un dispositif de type supercondensateur avec des liquides ioniques, des tensions de cellule allant jusqu'à 4 V sont reportées^[40-44], ce qui permettrait donc de doubler la densité d'énergie des systèmes actuels. Cependant, leur coût peut être un frein à leur incorporation dans le dispositif. De plus

en plus d'études tendent vers l'utilisation d'électrolytes aqueux, certes moins stables électrochimiquement (ils sont théoriquement limités par la décomposition de l'eau en O_2 et H_2 : $E^\circ = 1,23$ V) mais plus sûrs et meilleurs conducteurs ioniques que les électrolytes organiques. Les électrolytes types « water-in-salt » sont une bonne alternative permettant d'améliorer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes aqueux en repoussant les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau du fait d'une concentration en molécules d'eau plus faible qui diminue la cinétique de ces réactions ^[45-49].

Les stratégies pour améliorer la capacité sont diverses mais sont basées sur le même principe qui consiste à associer une contribution faradique à la capacité de la double couche électrochimique. Ceci est possible en greffant des molécules capables de s'oxyder et se réduire en surface des électrodes ^[50-57]. Le greffage peut se faire également au niveau des ions de l'électrolyte via la synthèse des liquides ioniques birédox ^[58]. L'autre stratégie est l'utilisation d'électrolytes à activité redox dont les ions seraient également capables de s'oxyder et se réduire lorsqu'ils s'adsorbent sur les électrodes ^[59-63]. Ces stratégies ont permis de doubler la capacité de stockage des électrodes à base de carbone activé.

Un point généralement oublié dans la littérature est de rapporter les performances des supercondensateurs par rapport à leur volume. Lorsque des systèmes embarqués doivent être alimentés en électricité (voitures, transports en commun, grues portuaires par exemple), les dispositifs de stockage de l'énergie doivent occuper le moins de place possible (à l'exception du domaine aéronautique pour lequel le critère gravimétrique reste le plus important). Pour cela, les performances volumiques (en $Wh.L^{-1}$ et en $kW.L^{-1}$) doivent être les plus élevées possibles. Les carbones utilisés dans les EDLCs actuellement commercialisés sont peu denses, leur masse volumique étant de 1 g.cm^{-3} en moyenne (2 g.cm^{-3} pour les plus denses), ce qui limite la densité d'énergie volumique des EDLCs à des valeurs inférieures à 10 Wh.L^{-1} . Plusieurs paramètres permettant d'optimiser les densités volumiques d'énergie et de puissance des supercondensateurs (pour des prototypes de laboratoire) sont décrits par la suite.

I.2. Amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs

L'amélioration de la densité d'énergie volumique passe par l'utilisation de matériaux à masse volumique élevée. Cependant, afin de ne pas trop pénaliser les performances gravimétriques, il est important de faire un compromis entre la masse volumique et la capacité

spécifique. Pour cela, des matériaux d'électrodes différents des carbones activés utilisés usuellement sont à envisager. Ces matériaux ont un comportement pseudocapacitif. Ils fonctionnent en électrolyte aqueux et stockent les charges différemment des électrodes carbonées.

I.2.1. Les supercondensateurs à base de matériaux à comportement pseudocapacitifs

I.2.1.1 Mécanisme de stockage pseudocapacitif

Le stockage pseudocapacitif est un processus de stockage de charges distinct du stockage faradique et du stockage capacitif bien qu'il ait des points communs avec ceux-ci. En effet, la signature électrochimique d'une électrode à comportement pseudocapacitif est identique à celle d'un matériau capacitif. Cependant, le mécanisme impliqué dans le stockage de charges est différent puisqu'il est d'origine faradique.

En 1999, Conway fait une description de la pseudocapacité ^[5] : *« La pseudocapacité survient à la surface des électrodes où un mécanisme de stockage de charges complètement différent (i.e. de celui dans la double couche électrochimique) se produit. Il est d'origine faradique, impliquant le passage de charges à travers la double couche, comme durant la charge et la décharge d'une batterie, mais la capacité vient de la relation spéciale, pouvant exister pour des raisons thermodynamiques, entre la quantité de charges pouvant être acceptée (Δq) et la variation du potentiel (ΔV), de telle sorte que la dérivée $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ ou dq/dV , qui est équivalente à une capacité, peut être formulée et expérimentalement mesurée par des techniques en courant continu, alternatif ou transitoire. »*

A noter que les termes « capacité » dans la citation ci-dessus sont traduits du mot anglais « capacitance », le terme pseudocapacité s'applique donc uniquement aux supercondensateurs. Comme dans le cas du stockage capacitif, la charge stockée évolue linéairement avec la différence de potentiel (relation I-2). La courbe de décharge d'une électrode pseudocapacitive est donc identique à celle d'une électrode capacitive. De plus, lorsqu'une vitesse de balayage constante du potentiel est appliquée, la capacité s'écrit également selon la relation I-4.

Le stockage pseudocapacitif est possible grâce à des réactions d'oxydoréduction très rapides, réversibles et non limitées par la diffusion des ions. A l'inverse des matériaux

d'électrodes faradiques, ces réactions d'oxydoréduction n'entraînent pas de changement de phase ou de déstructuration. Les variations des degrés d'oxydation dans les matériaux à comportement pseudocapacitif n'ont pas lieu à potentiel constant mais se font en continu sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel (voir Figure I-6.a). Les performances des supercondensateurs à base de matériaux à comportement pseudocapacitif sont intermédiaires en termes d'énergie et de puissance entre celles des supercondensateurs à double couche électrochimique et des batteries.

Il est important de noter que la caractéristique d'un matériau avec un comportement pseudocapacitif est l'évolution linéaire de la quantité de charges en fonction du potentiel et non pas la cinétique très rapide des réactions d'oxydoréduction impliquées [64]. Les voltammogrammes d'une électrode fabriquée à partir d'un matériau à comportement pseudocapacitif auront une forme quasi rectangulaire, comme pour les condensateurs diélectriques ou les supercondensateurs à double couche électrochimique (voir figure I-6.a) ; une paire de pics larges et de faible intensité peut éventuellement être présente contrairement aux voltammogrammes d'un matériau faradique qui présentent des pics très intenses (voir Figure I-6.b), témoins des réactions d'oxydoréduction ayant lieu à potentiel constant. Ce point est très important car de nombreuses études dans la littérature font état d'oxydes à comportement pseudocapacitif alors que leur comportement est de type faradique. Ainsi de nombreux matériaux de batterie sont proposés à tort comme électrodes ayant un comportement pseudocapacitif.

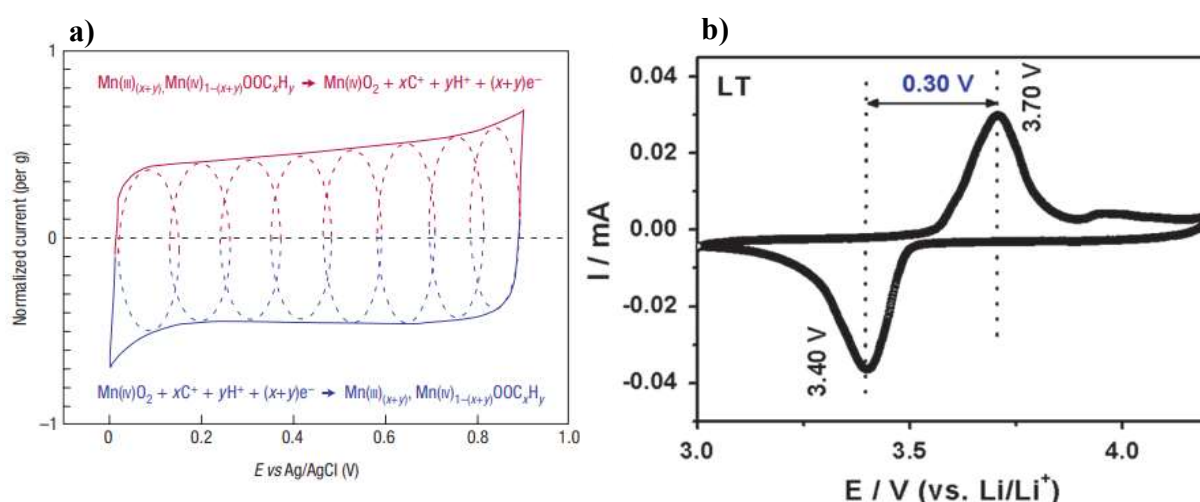
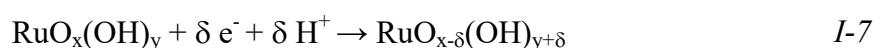


Figure I-6 : Comparaison d'un voltammogramme d'un matériau a) avec un comportement pseudocapacitif (MnO_2) [65] : les lignes en pointillés représentent les réactions d'oxydoréduction successives et b) faradique (LiCoO_2) [66].

I.2.1.2. Les matériaux à comportement pseudocapacitif

Les supercondensateurs à base de matériaux avec un comportement pseudocapacitif possèdent une meilleure densité d'énergie que les EDLCs grâce au transfert électronique mis en jeu dans le mécanisme de stockage de charges. Malheureusement, leur densité de puissance est plus faible à cause notamment de la cinétique de réaction redox plus lente que l'adsorption de charges. Plusieurs familles de matériaux ont été reportées comme ayant un comportement pseudocapacitif comme les polymères conducteurs ^[67], des nitrures de métaux de transition (VN, Mo_xN) ^[68-70] ou encore des matériaux bidimensionnels appelés MXene ^[71]. Cependant, les matériaux les plus étudiés sont les oxydes de métaux de transition.

Le premier comportement pseudocapacitif a été découvert par S. Trasatti pour le dioxyde de ruthénium RuO₂ ^[72]. Il s'agit du matériau qui a permis à Conway de mettre en avant le stockage pseudocapacitif ^[5]. Cet oxyde a pour avantages de posséder de très bonnes conductivités électronique, de type métallique (de l'ordre de 10⁻² S.cm⁻¹) ^[73] et ionique (protonique). De plus, le ruthénium possède neuf degrés d'oxydation, allant de 0 à +VIII, ce qui confère au dioxyde de ruthénium hydraté RuO₂.xH₂O ou RuO_x(OH)_y une capacité théorique supérieure à 2000 F.g⁻¹, calculée sur la base de réactions d'oxydoréduction totales entre Ru²⁺ et Ru⁶⁺. Cependant, l'ensemble du matériau ne participe pas au stockage. La variation de charges due à l'oxydation et la réduction du ruthénium est compensée par les protons de l'électrolyte. Le stockage de charges dans une électrode de RuO₂ hydraté peut s'écrire selon l'équation :



Zheng et al. reportent une capacité de 720 F.g⁻¹ pour une électrode de RuO₂ hydraté, obtenue dans de l'acide sulfurique ^[74]. Cette capacité reportée est nettement supérieure à celle des carbones activés. Elle est due à la matrice hydratée qui facilite le transfert des électrons et des protons. Toutefois, ces électrodes ont une mauvaise rétention de capacité à fort régime de charge. Pour pallier cet inconvénient, des composites sont fabriqués à partir de nanoparticules de RuO₂ hydraté et de carbone activé ou bien de noir de carbone (acétylène black). Du fait de faibles teneurs en RuO₂ (10 %) dans ces composites, la capacité peut atteindre 1200 F.g⁻¹ (de RuO₂) ^[75].

Malgré les capacités très élevées obtenues pour ce matériau, son prix ainsi que sa toxicité limitent son utilisation dans les supercondensateurs. De nouveaux matériaux

développant un comportement pseudocapacitif apparaissent. Deux oxydes se démarquent dans le sens où ils sont considérés comme les deux oxydes à comportement pseudocapacitif de référence. Le premier, le dioxyde de manganèse MnO_2 , est utilisé comme matériau d'électrode positive, et le second, la magnétite, Fe_3O_4 , est utilisé comme matériau d'électrode négative.

Le caractère pseudocapacitif de MnO_2 a été mis en évidence par Goodenough [76]. Il implique la réduction réversible du Mn^{4+} en Mn^{3+} avec une compensation de charges assurée par les cations et/ou les protons de l'électrolyte [77]. Un schéma représentant le mécanisme de stockage de charges d'une électrode de MnO_2 est en figure I-7 et l'équation du stockage de charge dans cette électrode s'écrit comme suit :

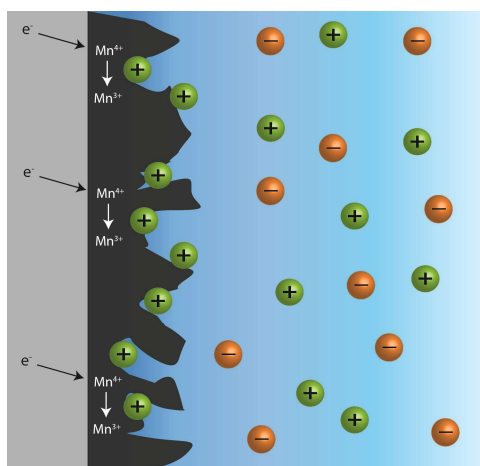
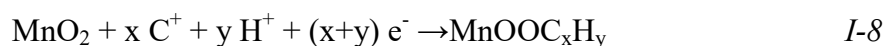


Figure I-7 : Schéma du stockage de charges dans une électrode de MnO_2 .

En supposant une réduction complète du Mn^{4+} et une fenêtre de potentiel de 1 V, sa capacité théorique est de 1110 F.g^{-1} . Les études sur MnO_2 reportent une fenêtre de potentiel comprise entre 0,8 et 1 V (entre 0 et 1 V vs Ag/AgCl). Cependant, cet oxyde possède une faible conductivité électronique, comprise entre 10^{-7} et $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ selon la variété cristalline [78], limitant ainsi sa capacité à cycliser à fort régime. Des capacités spécifiques comprises entre 120 et 250 F.g^{-1} sont obtenues à des vitesses de balayage de 5 mV.s^{-1} [78]. Ces valeurs diffèrent selon la variété cristalline et particulièrement selon la taille des cavités, des canaux ou encore des distances interfeuillet caractéristiques de leur microstructure. En effet, la capacité de MnO_2 sera d'autant importante que les dimensions des cavités, des canaux ou des distances

interfeuillets seront élevées. Ainsi, MnO_2 de type spinelle, ayant une structure 3D avec des cavités de dimensions $5 \text{ \AA} \times 6.3 \text{ \AA}$, et la birnessite, avec une structure 2D et une distance interfeuillets de $7 \text{ \AA}$, présentent les meilleures capacités avec 240 et 225 F.g^{-1} respectivement, obtenues dans une solution de K_2SO_4 à $0,5 \text{ M}$ et à 5 mV.s^{-1} [78]. Durant le processus de charge/décharge, la birnessite subit une expansion/contraction selon l'axe z qui est attribuée à la désintercalation/intercalation des ions de l'électrolyte [79,80] alors que la structure spinelle subit une contraction/expansion [79].

Améliorer la densité de puissance des électrodes à base de MnO_2 est possible en décorant des carbones de grande surface spécifique par des oxydes [81]. Cette technique permet d'avoir une meilleure interface entre l'oxyde et le carbone mais aussi d'améliorer la percolation électronique. Des décorations de nanofibres de carbone par du MnO_2 sous sa forme birnessite ont donc été réalisées, permettant d'obtenir une capacité de 160 F.g^{-1} de composite (équivalent à 267 F.g^{-1} de MnO_2) dans une solution de Na_2SO_4 à 1 M . La perte de capacité du composite lorsque la vitesse de balayage augmente de 5 à 200 mV.s^{-1} est équivalente à la perte de capacité de la birnessite lorsque la vitesse de balayage passe de 5 à 50 mV.s^{-1} [82], ce qui est caractéristique d'une meilleure densité de puissance.

La magnétite Fe_3O_4 est l'oxyde ayant un comportement pseudocapacitif de référence comme matériau d'électrode négative. Une électrode à base de magnétite peut être utilisée dans une fenêtre de potentiel allant de $-0,8$ à $0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Le voltammogramme de cette électrode est particulier car bien qu'une enveloppe capacitive soit observable, la présence d'une paire de larges pics d'oxydoréduction à $-0,15$ et $-0,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ est caractéristique d'un mélange entre un comportement pseudocapacitif et faradique [83] (voir voltammogramme en Figure I-8). Le stockage de charges dans cette électrode implique le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et dans le cas où la totalité du Fe^{3+} se réduit, sa capacité théorique est de 695 F.g^{-1} . Cependant, une capacité de 5 F.g^{-1} dans une solution de Na_2SO_4 à 1 M est obtenue par N-L Wu et al. [84]. Plus tard, T. Cottineau et al. reportent une valeur de 75 F.g^{-1} dans une solution de K_2SO_4 à $0,1 \text{ M}$, les auteurs attribuent cette meilleure valeur à une surface spécifique plus développée [83].

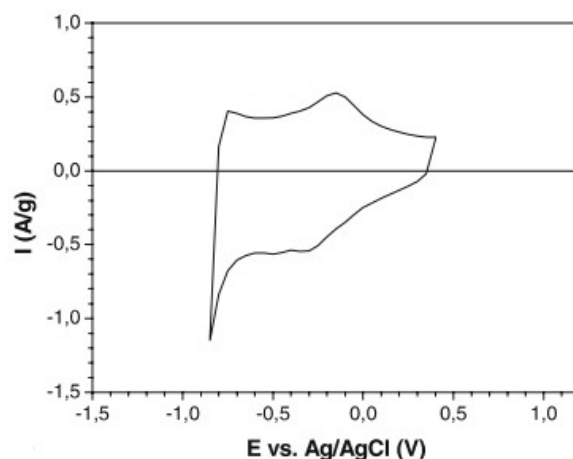


Figure I-8 : Voltammogramme d'une électrode à base de Fe_3O_4 ^[83].

Les électrodes à base d'oxydes ayant un comportement pseudocapacitif sont testées dans des électrolytes aqueux qui sont plus sûrs, du point de vue de la sécurité, que les électrolytes organiques, mais ont une fenêtre de stabilité très limitée. Contrairement aux carbones activés, les oxydes ne sont pas forcément capables de cycliser à des potentiels à la fois positifs et négatifs, ce qui limite la fabrication de supercondensateurs symétriques constitués de deux électrodes à base du même oxyde (densité d'énergie très limitée). Un oxyde à comportement pseudocapacitif est donc souvent associé à une électrode à base de carbone ou à base d'un autre oxyde à comportement pseudocapacitif. Ainsi, un dispositif C/MnO₂ débite des densités d'énergie de l'ordre de 20 Wh.kg⁻¹ ^[85-88] et peut maintenir près de 90 % de sa capacité sur environ 200 000 cycles de charge/décharge ^[89]. Un dispositif asymétrique combinant des électrodes à base de différents oxydes, une à base de MnO₂ et l'autre de Fe₃O₄, a été étudié en milieu aqueux (K₂SO₄ à 0,1 M) ^[90]. Une densité d'énergie honorable de 9 Wh.kg⁻¹ a été démontrée, ce qui est plus faible que celles reportées pour les dispositifs C/MnO₂ du fait notamment d'une moins bonne capacité de l'oxyde de fer comparée à celle d'un carbone activé. Ce dispositif a montré une bonne tenue en cyclage avec une stabilisation de la densité d'énergie sur 2000 cycles de charge/décharge après une légère perte.

I.2.1.3. Masse volumique des matériaux d'électrode

L'amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs est possible grâce à l'utilisation de matériaux actifs ayant une masse volumique importante. A capacité

spécifique équivalente, l'électrode ayant la masse volumique la plus importante permettra de fabriquer un supercondensateur avec une meilleure densité d'énergie volumique. Evidemment, cela se fera au détriment de la densité d'énergie massique. Dans le cadre de sa thèse, Nicolas Goubard-Bretesché a mis au point une feuille de calculs basée sur les caractéristiques du supercondensateur nommé BCAP3000 de Maxwell Technologies à partir de laquelle il est possible de déterminer la densité d'énergie volumique d'un supercondensateur en modifiant des paramètres comme la porosité, l'épaisseur, la masse volumique des matériaux d'électrodes, la capacité ou encore la tension de cellule ^[91]. Une prévision de la densité d'énergie volumique de divers dispositifs a pu être réalisée. Les résultats qui en découlent montrent que l'utilisation d'électrodes d'une masse volumique de 5 g.cm^{-3} (proche de celle de MnO_2) et de capacité de 100 F.g^{-1} permettrait de doubler la densité d'énergie volumique en comparaison avec un dispositif ayant des électrodes d'une masse volumique de 1 g.cm^{-3} , typiquement en carbone activé (Figure I-10.b). De même, un dispositif symétrique $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$ ($7 \text{ g.cm}^{-3} / 200 \text{ F.g}^{-1}$) aurait une densité d'énergie volumique à peu près deux fois plus grande que celle du dispositif symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ ($4,5 \text{ g.cm}^{-3}/200 \text{ F.g}^{-1}$). De plus, en envisageant un dispositif avec des électrodes de RuO_2 d'une capacité de 700 F.g^{-1} , elle peut être triplée par rapport aux électrodes de 200 F.g^{-1} .

Outre les matériaux d'électrodes, une mise en forme optimale des électrodes de supercondensateurs doit être envisagée afin d'améliorer la densité d'énergie volumique. Cette mise en forme nécessite d'optimiser l'épaisseur des électrodes ainsi que leur porosité. L'influence de ces deux paramètres sur la densité d'énergie volumique est détaillée ci-dessous. Cependant, cet aspect n'a pas été développé dans le cadre de cette thèse.

I.2.2. Mise en forme des électrodes

I.2.2.1. Epaisseur des électrodes

Jusqu'ici, les performances sont rapportées à la masse ou au volume de matière active dans les électrodes. Or, pour évaluer les performances d'un dispositif, il faut prendre en compte la masse ou le volume de tous les constituants, dont l'électrolyte, les collecteurs de courant, les séparateurs et le packaging. Dans ces conditions, les performances sont généralement divisées par 4 ou 5 dans la mesure où l'épaisseur et le grammage des électrodes

sont similaires à ceux utilisés dans les dispositifs industriels, c'est-à-dire des épaisseurs allant de 100 à 200 μm ou des grammages de l'ordre de 10 mg de matière active par cm^2 (Figure I-9) [92]. Pour des électrodes plus fines, la densité d'énergie massique peut être divisée par 12 alors que la densité d'énergie volumique peut l'être par 100.

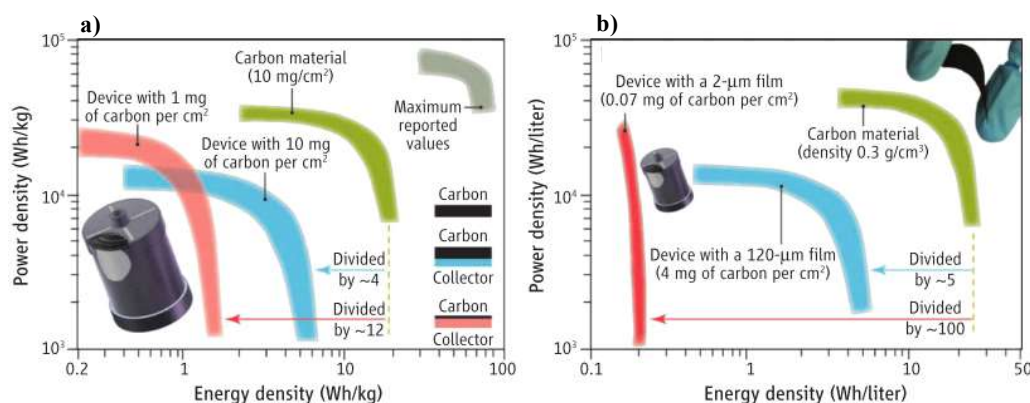


Figure I-9 : Comparaison de la densité d'énergie et de la densité de puissance, a) massiques et b) volumiques de supercondensateurs en fonction de l'épaisseur des électrodes [92].

Dans les supercondensateurs, la masse de la matière active correspond seulement à environ 30 % de la masse totale du dispositif. Même si diminuer le grammage ou l'épaisseur de l'électrode permet d'améliorer sa capacité (rapportée à la masse ou au volume de matière active), la capacité et la densité d'énergie rapportées aux dimensions du dispositif sont nettement plus faibles. Pour une électrode à comportement pseudocapacitif, l'augmentation de la capacité observée grâce à l'utilisation de film mince est d'autant plus marquée car l'ensemble du volume de l'électrode participe au mécanisme au stockage de charges, améliorant considérablement les densités d'énergie massique et volumique de l'électrode. A titre de comparaison, la capacité d'un film mince de MnO_2 approche la capacité théorique de cet oxyde à 1000 F.g^{-1} , alors que pour une électrode épaisse pouvant intégrer un dispositif, elle est de l'ordre de 200 F.g^{-1} .

De nombreux travaux sur les électrodes de type couche mince reportent des capacités très élevées. Malheureusement, la faible quantité de matière active limite les densités massiques ou volumiques du dispositif correspondant. Il est important de noter que plus l'électrode est épaisse, plus les performances d'un dispositif sont importantes.

I.2.2.2. Porosité des électrodes

La porosité de l'électrode est un paramètre également déterminant pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. La porosité d'une électrode est importante car elle permet aux ions de l'électrolyte d'accéder aux pores de l'électrode et donc de diffuser rapidement dans les électrodes lors du fonctionnement du supercondensateur. Cependant, une porosité trop importante est pénalisante. En effet, d'un côté le dispositif sera plus lourd car l'électrolyte présent dans les pores apporte une masse supplémentaire qui ne participe pas au stockage (si la densité de l'électrolyte est plus élevée que celle de l'électrode); d'autre part, une porosité trop grande tend à diminuer la densité d'énergie volumique.

La porosité des électrodes d'un supercondensateur commercial est de l'ordre de 50 %. Par contre, celle des électrodes de laboratoires (films autosupportés) est plutôt de l'ordre de 80 %. Grâce à la même fiche de calcul que celle évoquée dans le paragraphe I.2.1.3, il a été mis en avant une possible amélioration de la densité d'énergie volumique d'un supercondensateur $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ (capacité d'une électrode de MnO_2 de 200 F.g^{-1}) d'un facteur 2,5 lorsque la porosité diminue de 70 à 40 % (Figure I-10.a). Une meilleure densité d'énergie volumique des dispositifs graphite/graphite, $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$, C/MnO_2 et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ est également attendue lorsque la porosité des électrodes est plus faible.

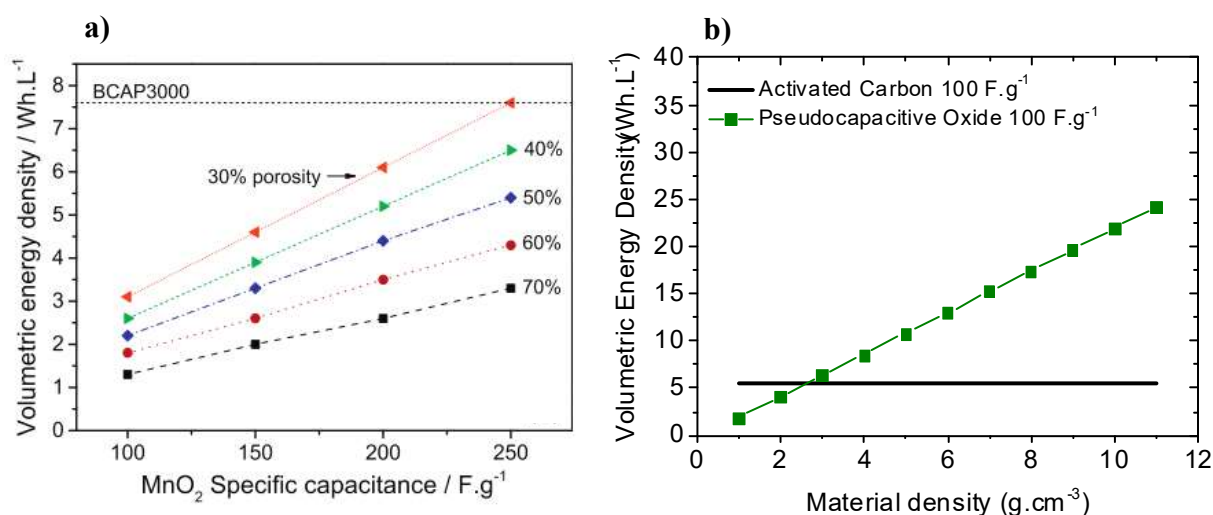


Figure I-10 : Evolution de la densité d'énergie volumique d'un supercondensateur a) symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ en fonction de la capacité d'une électrode de MnO_2 et de sa porosité et b) en fonction de la masse volumique de la matière active de l'électrode. La ligne noire correspond à la densité d'énergie volumique d'un supercondensateur dont les électrodes sont faites à base de carbone activé de masse volumique de 1 g.cm^{-3} [91].

Il est maintenant clair que l'utilisation d'oxydes à comportement pseudocapacitif avec une masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} et si possible, avec une capacité spécifique la plus élevée possible, est une voie intéressante pour améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs (Figure I-10.b). Une grande quantité d'oxydes présente une masse volumique élevée, toutefois la majorité des études sur les oxydes à comportement pseudocapacitif négligent les oxydes polycationiques, pour lesquels plusieurs centres pourraient être électrochimiquement actifs et permettraient donc d'obtenir de meilleures capacités. Certains ont cependant été étudiés et sont présentés dans la partie suivante.

I.3. Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrode de supercondensateurs

L'intérêt des oxydes polycationiques réside dans la possibilité d'avoir plusieurs centres électrochimiquement actifs, permettant ainsi d'avoir de meilleures capacités. Plusieurs familles d'oxydes polycationiques ont été étudiées en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur fonctionnant en milieu aqueux. Celles-ci comprennent majoritairement les pérovskites et les spinelles, mais aussi les tungstates et les pyrochlores. Dans la littérature, de nombreux oxydes sont néanmoins annoncés comme ayant un comportement pseudocapacitif alors que les voltammogrammes prouvent un comportement faradique.

I.3.1. Les oxydes de structure pérovskite

I.3.1.1. La structure pérovskite

La famille des oxydes de type pérovskite englobe tous les matériaux de formule ABO_3 où A est à l'origine un cation divalent de type alcalino-terreux et B un cation tétravalent de type métaux de transition ou terres rares. Cependant, les charges des cations peuvent être différentes. Ainsi, les cations du site A de la pérovskite peuvent également être des métaux alcalins ou des lanthanides, alors que le site B de la pérovskite peut également accueillir des ions de métaux trivalents ou pentavalents. De plus, les sites A et B peuvent être substitués par des ions de charges identiques ou différentes, ce qui entraîne une sous-stœchiométrie en oxygène plus ou moins importante qui va dépendre des charges des ions présents dans le matériau, mais aussi des taux de substitution sur les différents sites. La formule des matériaux de structure pérovskite peut donc s'écrire $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$. Etant donnés les différents

éléments pouvant être intégrés dans les pérovskites et les possibilités de substitution de ces éléments, un très grand nombre de matériaux de type pérovskite peuvent être formulés.

La structure pérovskite est définie comme un réseau d'octaèdres d'oxygènes liés par leurs sommets. Au centre des octaèdres se trouve le site B de la pérovskite, dont les ions ont une coordinence de 6. Le site A, quant à lui, se trouve au milieu des cuboctaèdres, c'est-à-dire au milieu d'un réseau de huit octaèdres BO_6 (*i.e.* deux couches de quatre octaèdres). Les ions du site A ont donc une coordinence de 12. La structure pérovskite peut être décrite comme un empilement cubique des ions présents sur le site A, dont les centres des faces sont occupés par les ions O^{2-} et les ions du site B se trouvent au milieu du cube. Cette structure est représentée en Figure I-11. Cependant, la structure cubique des pérovskites peut subir des distorsions qui sont induites par des rayons ioniques des ions des sites A et B éventuellement trop différents. Lorsque les ions sur le site A sont trop gros ou lorsque les ions sur le site B sont trop petits pour une structure cubique, les distorsions entraînent la formation d'une structure hexagonale ou quadratique ^[93], mais si les ions du site A sont trop petits ou les ions du site B sont trop gros, la structure peut être orthorhombique ou bien rhomboédrique ^[93-95].

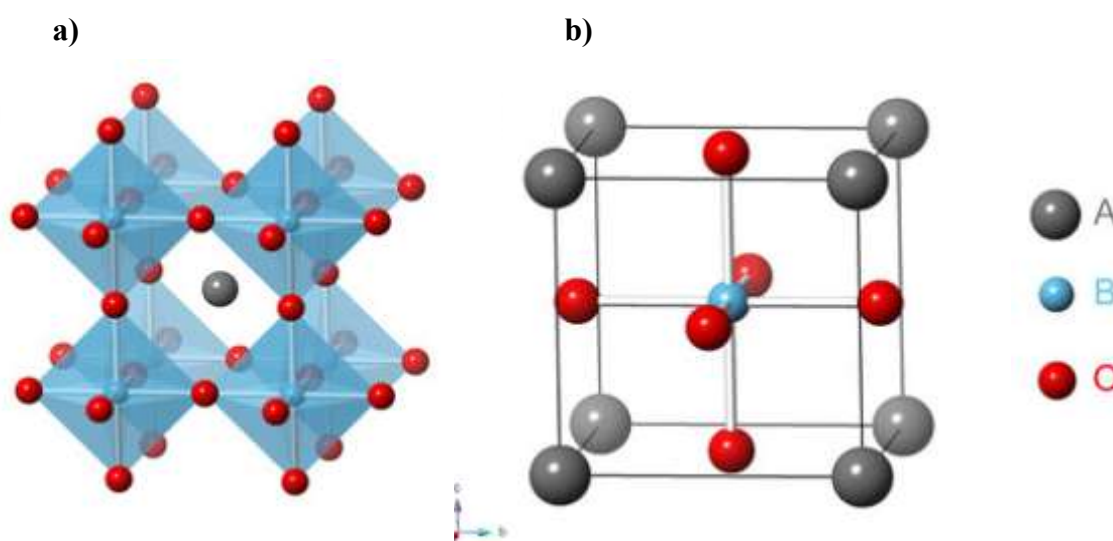


Figure I-11 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 ^[96]. a) Réseau d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets avec les ions du site B au milieu du cuboactèdre. b) Représentation de la structure pérovskite cubique avec les ions du site A comme origine.

Les matériaux de la famille pérovskite sont très présents dans les applications à visée énergétique. Il est possible de les retrouver en tant que matériaux thermoélectriques ^[97-99] et piézoélectriques ^[100-102]. Ils sont également de bons catalyseurs pour la réaction de réduction

de l'oxygène, ORR, ou la réaction d'évolution de l'oxygène, OER ^[103,104]. Ainsi, ils sont souvent utilisés en tant que membrane pour la séparation de l'oxygène ^[105,106]. Lorsque ces matériaux sont isolants électriquement, ils peuvent être de bons électrolytes pour les piles à combustible à conduction protonique fonctionnant à haute température PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell) ^[107-110], alors que s'ils sont conducteurs mixtes (à la fois ionique et électronique) ils sont de bons candidats comme électrodes d'électrolyseur ^[111], de pile à combustible PCFC ^[112-114] ou encore de piles à combustible à électrolyte solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ^[115-117]. Grâce à la présence de plusieurs cations métalliques pouvant accepter plusieurs degrés d'oxydation, les oxydes de la famille pérovskite sont également étudiés comme matériau actif d'électrode de supercondensateurs.

I.3.1.2. Les pérovskites pour le stockage de l'énergie

PM Wilde et al. reportent le ruthénate de strontium SrRuO_3 comme matériau d'électrode ayant un comportement pseudocapacitif ^[118,119]. Cette pérovskite a été étudiée dans l'espoir d'obtenir des performances similaires à celle du dioxyde de ruthénium hydraté $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (l'oxyde à comportement pseudocapacitif présentant la capacité gravimétrique la plus élevée à ce jour), mais avec un matériau contenant 17 % massique de ruthénium en moins (43 % contre 60 %), donc moins coûteux. Une capacité spécifique très modeste de 8 F.g^{-1} est obtenue, principalement via un processus de stockage dans la double couche électrochimique, en milieu aqueux et basique. Les pics faradiques présents sur le voltammogramme correspondent à des réactions redox impliquant les couples Ru(IV)/Ru(V) et Ru(III)/Ru(IV) avec une compensation de charges assurée par les protons présents dans l'électrolyte. Cette faible capacité peut être améliorée en augmentant la conductivité protonique de la pérovskite par un dopage qui va induire des distorsions au sein du matériau. Ainsi, le matériau $\text{Sr}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, préparé dans les mêmes conditions que la pérovskite non dopée, possède une capacité spécifique de 28 F.g^{-1} , mais qui reste encore très faible par rapport à celle de $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cependant, une température de calcination plus faible (500°C au lieu de 800°C) permet d'augmenter la capacité jusqu'à 160 F.g^{-1} , sans doute du fait d'une plus grande surface spécifique. Il est important de noter que le manganèse n'est pas électrochimiquement actif et n'est pas un site de stockage de charges. Peu de travaux sur cet oxyde ont été menés. Il est cependant possible de noter deux études sur le matériau SrRuO_3 . Tout d'abord, celle de TS Hyun et al. ^[120] sur des nanofibres de composites $\text{SrRuO}_3\text{-RuO}_2$ qui

ont démontré une capacité spécifique de 192 F.g^{-1} à 10 mV.s^{-1} en milieu aqueux acide. Elle est cinq fois supérieure à celle de nanofibres de RuO_2 anhydre grâce à une meilleure accessibilité des protons à la structure. Enfin, plus récemment, A Galal et al. ^[121], ont mélangé un matériau qui stocke les charges dans la double couche électrochimique, l'oxyde de graphène réduit, avec l'oxyde SrRuO_3 . Une capacité maximum de 160 F.g^{-1} a été obtenue à 1 A.g^{-1} en milieu aqueux basique, ce qui a permis de multiplier la capacité par deux, en comparaison avec une électrode d'oxyde de graphène réduit, et par trois en comparaison avec une électrode de SrRuO_3 .

Le mécanisme de stockage de charges dans des matériaux à comportement pseudocapacitif implique l'adsorption/insertion/intercalation de cations venant de l'électrolyte. Mais en 2014, un mécanisme de stockage de charges mettant en jeu une intercalation d'anions est mis en évidence grâce à l'étude de JT Mefford et al. sur la manganite de lanthane LaMnO_3 ^[122]. Le mécanisme de stockage proposé dans cet article est divisé en deux parties qui sont schématisées en figure I-12. La première étape correspond à l'intercalation d'ions O^{2-} à la surface du matériau qui va, par diffusion le long des arêtes des octaèdres d'oxygènes, combler une lacune d'oxygène. Cette intercalation s'accompagne de l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} . Ensuite, un excès d'oxygène est intercalé dans le matériau pendant que le manganèse va diffuser vers la surface. Là aussi, cette étape entraîne de nouvelles réactions d'oxydation, de Mn^{3+} en Mn^{4+} . Les voltammogrammes obtenus en électrolytes aqueux basique et neutre ont une forme caractéristique d'un comportement pseudocapacitif (voltammogramme en figure I-13.a). Une paire de pics redox est présente dans le cas de l'électrolyte basique. Des capacités spécifiques de 587 et 610 F.g^{-1} ont été obtenues dans $\text{KOH } 1 \text{ M}$ pour des oxydes sous et sur-stœchiométriques en oxygène, respectivement. Cependant, le très faible grammage ($51 \mu \text{g.cm}^{-2}$) ainsi que l'utilisation d'un carbone mésoporeux ordonné à très forte capacité conduisent à une surestimation de la capacité spécifique de l'électrode à base de LaMnO_3 . La poursuite des travaux sur ce matériau a mis en avant des comportements différents. En effet, selon X Lang et al. ^[123] et XW Wang et al. ^[124], la signature électrochimique de LaMnO_3 est un mélange entre un comportement pseudocapacitif et faradique en milieu aqueux et basique (KOH). Par contre, l'étude menée par ZA Elsiddig et al. ^[125] a montré un comportement faradique, toujours en milieu aqueux et basique, cependant dans ce cas, le matériau admet une sur-stœchiométrie de manganèse. Les voltammogrammes obtenus pour ces matériaux sont représentés en figure I-13.

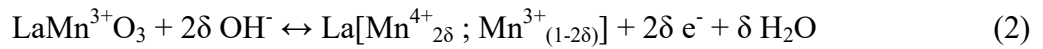
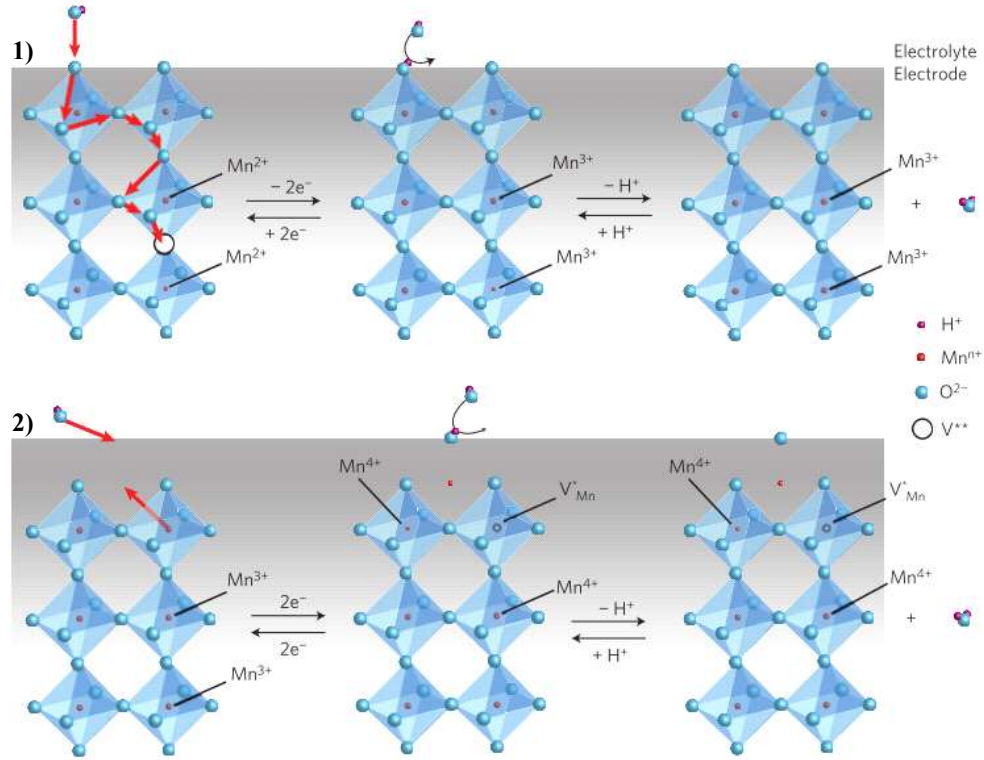


Figure I-12 : Représentation schématique du mécanisme de stockage de charges par intercalation d'anions dans le matériau de la famille pérovskite LaMnO_3 [122]. La première étape (1) est l'intercalation d' O^{2-} dans les lacunes d'oxygène avec oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} . La seconde étape (2) est l'oxydation de Mn^{3+} en Mn^{4+} après intercalation d'un excès d'oxygène et diffusion de manganèse vers la surface du matériau.

Suite à cette étude, un intérêt pour cette famille de matériau s'est développé et de plus en plus d'articles faisant état d'oxydes de type pérovskite comme matériau d'électrode de supercondensateurs ont été publiés. Ainsi, des pérovskites à base de lanthane mais avec différents métaux de transition sur le site B apparaissent dans la littérature. C'est le cas du nickelate de lanthane LaNiO_3 qui s'avère avoir un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre (Na_2SO_4) [126,127] mais un comportement de type faradique en milieu basique (KOH) [128-130]. La cobaltite de lanthane LaCoO_3 est également reportée comme matériau avec un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre Na_2SO_4 [131] tout comme la ferrite de lanthane LaFeO_3 en milieu basique (LiOH) [132]. Les voltammogrammes sont également présents en Figure I-13.

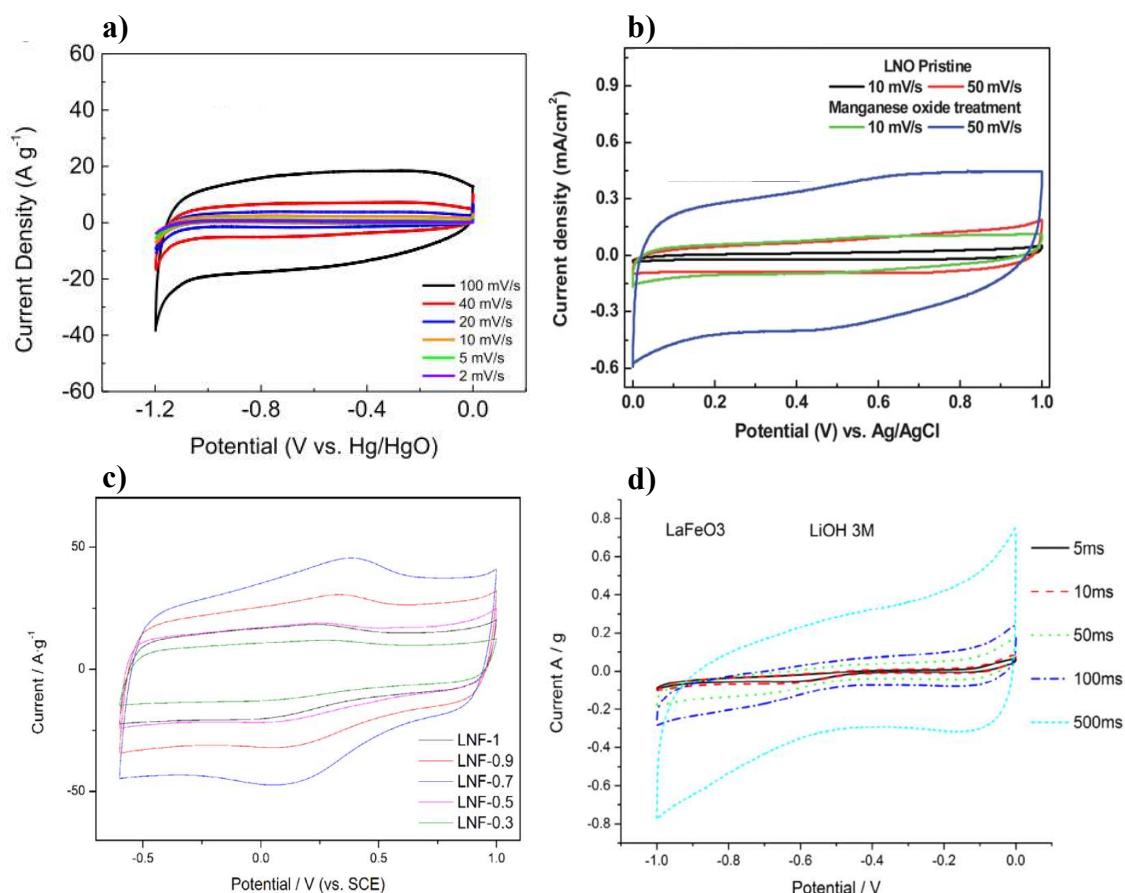


Figure I-2 : Voltammogrammes d'électrodes à base de pérovskites contenant du lanthane obtenus dans différents électrolytes aqueux. a) Comportement pseudocapacitif de LaMnO_3 en milieu neutre ^[122], b) Comportement pseudocapacitif de LaNiO_3 en milieu neutre ^[126] (courbes rouge et noir), c) Comportement pseudocapacitif de LaCoO_3 en milieu neutre ^[131] (courbe verte) et d) Comportement pseudocapacitif de LaFeO_3 en milieu basique ^[132].

Changer l'ion du site A par du baryum confère également un comportement pseudocapacitif à BaMnO_3 en milieu neutre (NaNO_3) entre 0 et 0,8 V vs SCE ^[133] alors que remplacer le lanthane par du strontium dans la cobaltite pour former $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ entraîne à la fois un comportement pseudocapacitif et faradique dans KOH ^[134] (à noter qu'aucun test en électrolyte aqueux neutre n'est répertorié pour ce matériau).

Comme mentionné plus haut, les lacunes d'oxygène présentes dans le matériau sont les porteurs de charges et participent donc au mécanisme de stockage ; en avoir plus permettrait donc d'améliorer la capacité spécifique des pérovskites. Un moyen d'augmenter le nombre de lacunes est de doper les matériaux, plus spécifiquement de substituer les ions des sites A et/ou B par des ions de valence différente. Ainsi une substitution du lanthane (La^{3+}) par du strontium (Sr^{2+}) a été étudiée sur les manganites ^[123,124,135], les nickelates ^[127] et les

cobaltites ^[131]. Pour ces matériaux, la diminution de la valence moyenne sur le site A des pérovskites est compensée par une diminution de la stœchiométrie en oxygène et donc par une augmentation des lacunes. Cependant, une trop forte substitution entraîne une distorsion des octaèdres BO₆ à cause de la différence des rayons ioniques entre La³⁺ et Sr²⁺, ce qui limiterait l'insertion des ions O²⁻ dans les lacunes. Ainsi, des capacités maximales ont été obtenues avec des taux de substitution de lanthane par 15 % de strontium pour la manganite ^[123], et par 30 % de strontium pour le nickelate ^[127] et la cobaltite ^[131]. De plus, une augmentation de la capacité est observée en comparaison avec les oxydes non substitués. Un dopage du site B de la pérovskite est également possible pour augmenter le taux de lacunes d'oxygène ^[136] mais aussi pour améliorer les propriétés de transport électrique ^[137] des oxydes. La co-substitution des sites A et B de LaMnO₃, respectivement par Sr et Co donne lieu à des oxydes ayant un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux (KNO₃) ^[136], alors que ce comportement est faradique en milieu basique (pour rappel, un comportement mixte pseudocapacitif et faradique était obtenu en milieu basique pour l'oxyde non substitué ^[123,124]). La co-substitution des sites A et B par Sr et Cu permet de conserver le caractère à la fois pseudocapacitif et faradique en milieu basique et aussi de conserver le comportement pseudocapacitif en milieu neutre (Na₂SO₄) ^[138]. La co-substitution semble conduire à une amélioration de la capacité spécifique des matériaux. De plus, le taux de substitution de lanthane par le strontium permettant d'atteindre la capacité maximale est décalé avec des taux de 30 et 50 % pour les manganites dopés au cobalt et au cuivre, respectivement. De même, une substitution du cobalt par du niobium pour former l'oxyde SrCo_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ} (en comparaison avec SrCoO_{3-δ}) entraîne une augmentation de la capacité tout en gardant le comportement à la fois pseudocapacitif et faradique dans KOH ^[139].

I.3.2. Oxydes de structure spinelle

I.3.2.1. La structure spinelle

La spinelle est un minéral constitué de magnésium et d'aluminium ayant pour formule MgAl₂O₄. Cette formule, que l'on peut écrire plus généralement AB₂O₄, est caractéristique de tous les oxydes appartenant à la famille des spinelles, pour lesquels A est un cation divalent et B un cation trivalent. Un oxyde de type spinelle a une structure cubique comprenant huit unités formulaires. Il est cependant possible de distinguer deux types de spinelle : les spinelles directes et inverses. Dans les deux cas, les ions oxygène forment un empilement compact

cubique à faces centrées. Dans le cas de la spinelle directe, les cations bivalents occupent 1/8 des sites tétraédriques alors que les cations trivalents combinent la moitié des sites octaédriques. Ces spinelles directes peuvent donc être écrites avec la formule $(A^{2+})_{[4]}(B^{3+})_{[6]}O_4$. Dans les spinelles inverses, la moitié des cations trivalents occupent 1/8 des sites tétraédriques, les autres cations trivalents vont occuper la moitié des sites octaédriques avec les cations bivalents. La formule de la spinelle inverse devient ainsi $(B^{3+})_{[4]}(A^{2+}B^{3+})_{[6]}O_4$. La formule de la spinelle s'écrit $(A^{2+}_{1-2\lambda}B^{3+}_{2\lambda})_{[4]}(A^{2+}_{2\lambda}B^{3+}_{2-2\lambda})_{[6]}O_4$ où λ représente le degré d'inversion de la spinelle. La spinelle est directe pour un degré d'inversion nul et inverse pour un degré de 0,5. La structure cristallographique de la spinelle directe $MgAl_2O_4$ est schématisée en figure I-14.

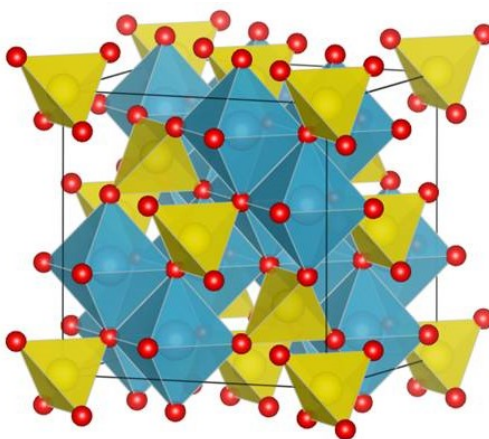


Figure I-14 : Schéma de la structure de la spinelle directe $MgAl_2O_4$. Les ions O^{2-} sont représentés en rouge, les ions Mg^{2+} se trouvent au milieu des tétraèdres jaunes et les ions Al^{3+} se situent au milieu des octaèdres bleus.

Les oxydes de type spinelle peuvent être utilisés comme matériaux d'électrode pour les batteries Li-ion ^[140,141] mais également en tant qu'électrocatalyseur pour l'ORR et l'OER ^[142,143]. Cependant, les spinelles à base de cations de métaux de transition pouvant accepter plusieurs degrés d'oxydation, ainsi que la présence de sites tétraédriques et octaédriques vacants permettant de faciliter l'intercalation des ions électrolytiques ^[144] ont conduit à l'étude de cette famille d'oxydes polycationiques en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs. De nombreuses spinelles AB_2O_4 avec A et B = Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn ont ainsi été étudiées comme matériaux d'électrode de supercondensateurs.

I.3.2.2. Les spinelles comme matériaux d'électrode de supercondensateurs

Parmi les spinelles répertoriées dans la littérature, la manganite de zinc ZnMn_2O_4 démontre un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre (Na_2SO_4) [145,146] et basique (KOH) [147,148] (voir Figure I-15). Ce matériau a été préparé de plusieurs façons : procédé de combustion de solution [145], électrospinning [146], combustion par l'urée [147] ou encore par voie hydrothermale [148]; différentes surfaces spécifiques peuvent ainsi être obtenues. Les surfaces spécifiques des oxydes préparés par combustion de solution, combustion par l'urée et par voie hydrothermale sont respectivement de 42, 2,6 et 21,3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (celle des nanofibres préparées par électrospinning n'étant pas précisée). Les capacités spécifiques maximales respectives obtenues sont de 150, 160 et 152 $\text{F}.\text{g}^{-1}$ à 2 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$ et étonnamment similaires (attention, l'électrolyte utilisé n'est pas le même) alors que les surfaces spécifiques sont assez différentes. La stabilité en cyclage de cet oxyde est exceptionnelle, puisque la totalité de la capacité est maintenue pendant 10000 cycles à 2,5 $\text{A}.\text{g}^{-1}$ et ceci avec une efficacité coulombique supérieure à 99 % [145] (voir Figure I-15). Le mécanisme de stockage de charges est attribué à des réactions d'oxydoréduction de surface impliquant les ions Mn^{3+} alors que les ions Zn^{2+} ne semblent pas participer. Le fait intéressant est que, bien qu'ils ne participent pas au stockage de charges, les ions Zn^{2+} favorisent la stabilité en cyclage de cette spinelle en comparaison avec le matériau Mn_3O_4 [149]. Remplacer le zinc par du nickel permet d'obtenir un oxyde présentant également un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre avec une capacité spécifique similaire à 2 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$ [150] tout en conservant une très bonne stabilité. L'influence du nickel sur le mécanisme de stockage n'a cependant pas été étudiée. Contrairement à ZnMn_2O_4 , NiMn_2O_4 a un comportement de type batterie en milieu basique [151], tout comme CoMn_2O_4 [152].

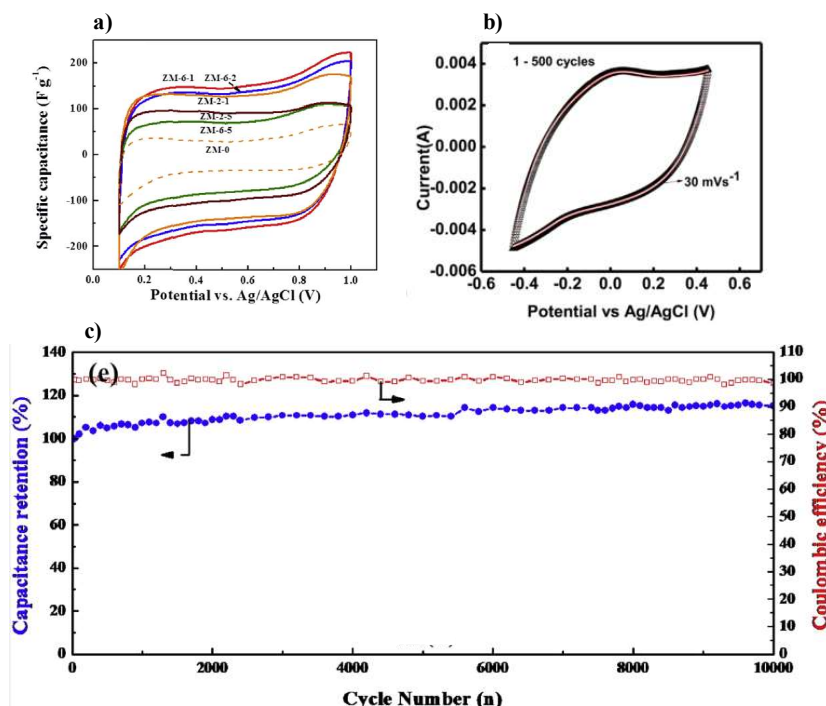


Figure I-3 : a) Voltammogrammes d'électrodes à base de ZnMn_2O_4 obtenus dans Na_2SO_4 à 2 mV.s^{-1} [145], b) dans KOH à 30 mV.s^{-1} [147] et c) stabilité en cyclage de l'électrode testée dans Na_2SO_4 sur 10000 cycles à $2,5 \text{ A.g}^{-1}$ [145].

Les ferrites font également partie des spinelles étudiées comme matériaux d'électrode de supercondensateurs. La ferrite de zinc ZnFe_2O_4 a été testée en milieu basique KOH [153,154]. Une capacité spécifique de 94 F.g^{-1} a été obtenue pour une densité de courant de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ [153]. Cependant, une autre étude sur un dispositif symétrique comprenant deux électrodes composites de ZnFe_2O_4 avec un film de nanotubes de carbone a démontré une mauvaise stabilité en cyclage avec une rétention de seulement 70 % à 100 mV.s^{-1} [155].

L'équipe de Nae-Lih Wu a étudié la ferrite de manganèse MnFe_2O_4 en milieu aqueux NaCl [156]. Une capacité spécifique modeste de 15 F.g^{-1} à 20 mV.s^{-1} est tout d'abord obtenue. Cependant, avec une diminution de la température de calcination de 600 à 350°C , une augmentation de la capacité jusqu'à 102 F.g^{-1} est observée du fait d'une meilleure surface spécifique. Une valeur similaire de la capacité est obtenue dans une solution de KCl [157]. La capacité d'une électrode à base de MnFe_2O_4 est optimisée lorsque cet oxyde est mélangé à de l'acétylène black (additif carboné pour améliorer la conductivité électronique) à hauteur d'un ratio massique (MnFe_2O_4 : acétylène black) de $7 : 3$ [158]. Il est important de noter qu'une paire de pics redox de faible intensité est présente sur le voltammogramme. Tout d'abord, les auteurs ont attribué le mécanisme de stockage de charges dans MnFe_2O_4 à des réactions redox

impliquant les ions manganèse avec une compensation de charges assurée par les cations électrolytiques^[156], comme il est possible de l'observer pour MnO_2 . Toutefois, après des analyses XANES in situ, il s'avère qu'à la fois le manganèse et le fer sont électrochimiquement actifs ^[157] (voir Figure I-16). L'énergie du seuil d'absorption du manganèse augmente sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel appliquée (de -0,1 à 0,8 V vs Ag/AgCl) alors que celui du fer augmente seulement entre 0,1 et 0,5 V vs Ag/AgCl, correspondant à la région où est présente la paire de pics redox. La spinelle MnFe_2O_4 a également un comportement pseudocapacitif en milieu basique ^[159,160]. Cependant, que cela soit en milieu neutre ou basique, le choix des ions de l'électrolyte est très important. En effet, R. Wang et al. ont démontré une diminution de la capacité d'une électrode à base de MnFe_2O_4 lorsque l'électrolyte KOH est remplacé par NaOH et LiOH ^[159]. Les auteurs attribuent ce comportement à l'augmentation du rayon ionique des cations électrolytiques hydratés entre K^+ (le plus petit) et Li^+ (le plus grand). En termes de cyclabilité, une électrode de MnFe_2O_4 présente une rétention totale de sa capacité sur 3000 cycles dans du NaCl alors qu'une électrode de MnO_2 subit une perte de performances de l'ordre de 70 % sur seulement 500 cycles dans les mêmes conditions ^[158], ce qui veut dire que le fer, en plus de participer au stockage de charges, permettrait également de favoriser la tenue en cyclage. De plus, un dispositif symétrique avec deux électrodes de MnFe_2O_4 a aussi démontré une rétention totale de sa capacité sur 10000 cycles à 3 A.g⁻¹ dans du KOH ^[160]. Comparée à la magnétite Fe_3O_4 , la substitution d'un fer par du manganèse conserve la présence de la paire de pics redox observée sur le cycle. Cependant, cela permet d'améliorer la capacité spécifique, une valeur de 75 F.g⁻¹ étant reportée par Cottineau et al. pour Fe_3O_4 ^[83]. De même, le manganèse présent dans la ferrite permettrait de favoriser la tenue en cyclage comparé à la magnétite, qui selon les travaux de M.P. Kumar et al. ^[161], perd 14 % de sa capacité après 4000 cycles à 1 A.g⁻¹ dans KOH. L'équipe de Nae-Lih Wu a également étudié, en plus de la ferrite de manganèse, les ferrites de nickel, de cobalt et la magnétite ^[156]. Comme la ferrite de manganèse, ces dernières présentent un comportement pseudocapacitif mais avec des capacités beaucoup plus faibles. Ces performances plus faibles sont attribuées au fait que ces trois oxydes sont des spinelles inverses, c'est-à-dire que les ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} occupent les sites octaédriques alors que pour la ferrite de manganèse, les ions Mn^{2+} occupent les sites tétraédriques. Il semblerait donc que les ions bivalents positionnés en site tétraédrique favoriseraient le stockage de charges pseudocapacitif dans les spinelles.

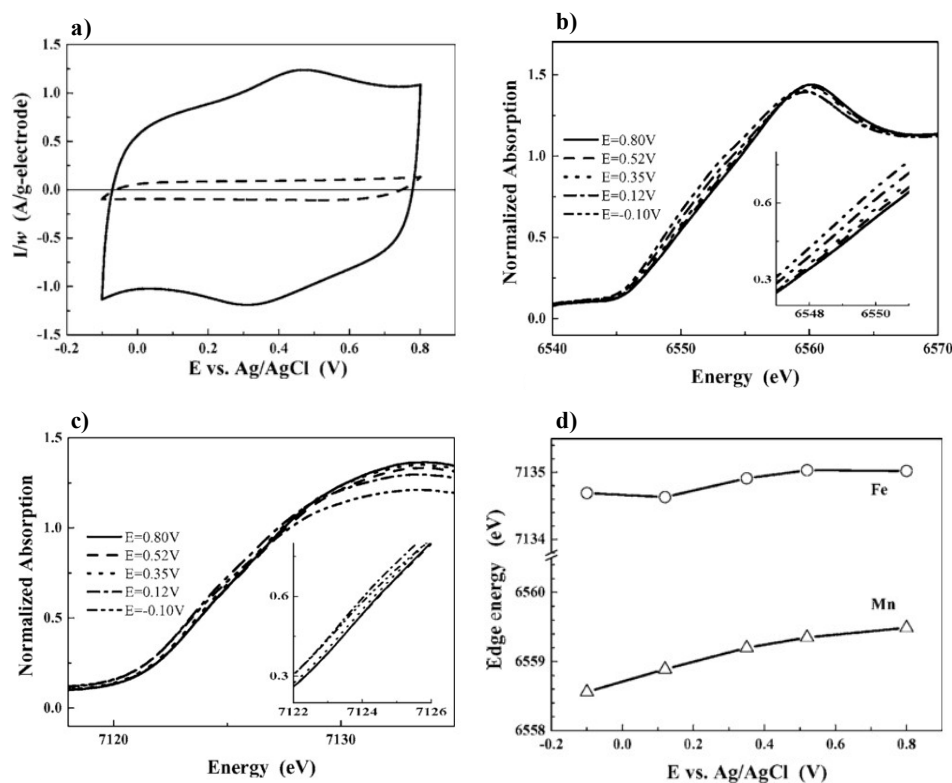


Figure I-16 : Etude d'une électrode à base de $MnFe_2O_4$ dans une solution de KCl ; a) Voltammogramme (trait plein) enregistré à 20 mV.s⁻¹ ; b) Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du manganèse ; c) Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du fer et d) Evolution des énergies de seuil d'absorption des rayons X du manganèse et du fer dans le spinelle en fonction du potentiel. Cette étude a été réalisée par S.L. Kuo et al. ^[157].

Enfin, parmi les spinelles étudiées en tant que matériau d'électrode de supercondensateurs, il est possible de retrouver les cobaltites. Une très grande majorité des études publiées sur les cobaltites ont été réalisées en milieu basique KOH. Ainsi, les comportements reportés pour les matériaux $NiCo_2O_4$ ^[162,163], $ZnCo_2O_4$ ^[164,165] et $MnCo_2O_4$ ^[152] sont de type faradique et non de type pseudocapacitif. Cependant, une étude sur les cobaltites de nickel $NiCo_2O_4$ sort du lot car les tests sont effectués dans KCl ^[166]. Dans ce cas, le comportement électrochimique de cet oxyde est de type pseudocapacitif et une capacité spécifique de 30 F.g⁻¹ est reportée à 4 mV.s⁻¹. Le fait intéressant est que la substitution du cobalt par du manganèse dans cet oxyde permet de tripler les performances car une capacité de 100 F.g⁻¹ est obtenue pour la composition $NiMn_{0.5}Co_{1.5}O_4$. Cette différence dans les performances ne peut pas être expliquée par une meilleure surface spécifique, puisqu'elle est plus petite pour l'oxyde substitué. Des analyses XANES ont été effectuées et ont permis de démontrer que tous les ions métalliques, Ni, Mn et Co, sont électrochimiquement actifs, ce

qui explique la meilleure capacité de $\text{NiMn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ (voir Figure I-17). Après l'étude de plusieurs compositions, les auteurs ont démontré que des taux de substitution plus élevés entraînaient une baisse de la capacité qui pourrait être due à des impuretés non actives électrochimiquement. Des tests de tenue en cyclage sont cependant manquants pour compléter l'étude.

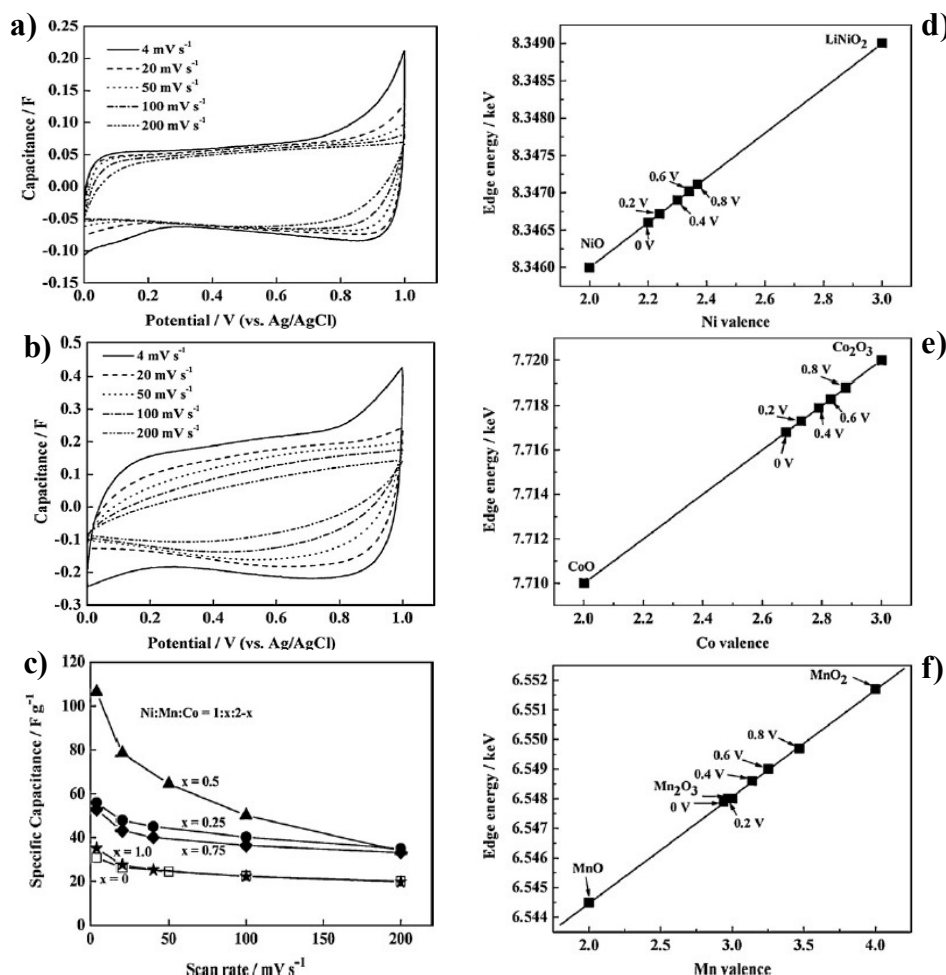


Figure I-17 : Etude d'électrodes à base de NiCo_2O_4 et $\text{NiMn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ dans une solution de KCl ; a) Voltammogrammes de l'électrode à base NiCo_2O_4 , b) Voltammogrammes de l'électrode à base de $\text{NiMn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, c) Evolution de la capacité spécifique des électrodes $\text{NiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ en fonction de la vitesse de balayage ; Evolution des énergies de seuil d'absorption d) du nickel, e) du cobalt et f) du manganèse en fonction de la valence des métaux de transition à plusieurs potentiels appliqués. Cette étude a été menée par S.K. Chang et al. [166].

I.3.3. Les tungstates

Les tungstates, de formule AWO_4 (A^{2+} et W^{6+}), peuvent cristalliser dans deux structures distinctes selon la taille du rayon ionique des ions bivalents A^{2+} [167]. Pour des

éléments A^{2+} avec des rayons ioniques supérieurs à 0,99 Å, comme Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ou Sr^{2+} , la structure est de type scheelite. Elle cristallise dans une structure quadratique dans laquelle les ions W^{6+} ont une coordination 4 alors que les ions bivalents ont une coordination 8. Pour de plus petits rayons ioniques, inférieurs à 0,77 Å comme Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} ou Zn^{2+} , les tungstates cristallisent dans la structure wolframite qui est monoclinique et constituée de plans d'octaèdres distordus WO_6 et AO_6 consécutifs reliés par leurs sommets. Ces deux structures sont représentées en Figure I-18. Grâce aux métaux de transition pouvant accepter différentes valences et au tungstène pouvant prendre le degré d'oxydation W^{5+} et W^{6+} , plusieurs tungstates de type wolframite ont été étudiés comme matériaux d'électrode de supercondensateurs.

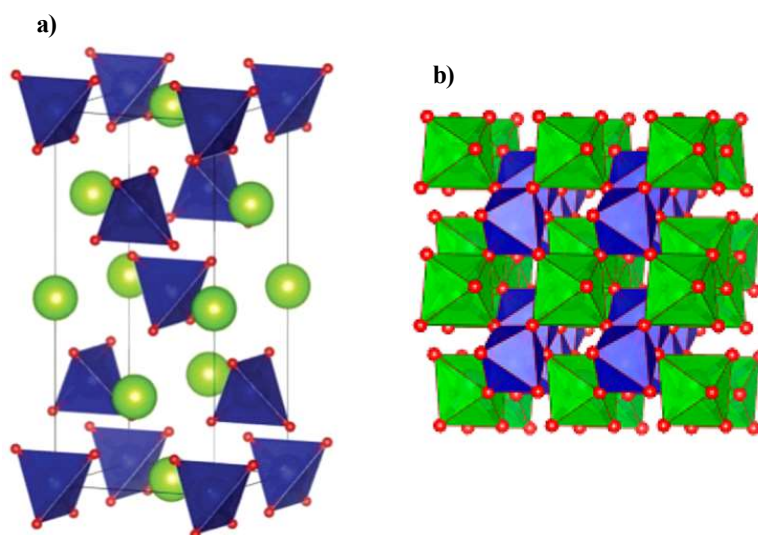


Figure I-18 : Représentation de la structure des tungstates a) de type scheelite où le tungstène se trouve au milieu de tétraèdres d'oxygène (en bleu) et les ions bivalents sont représentés en vert ^[168] et b) de type wolframite avec sa succession de plans d'octaèdres AO_6 et WO_6 ^[169].

C'est le cas du tungstate de nickel $NiWO_4$ ^[170-173], cependant les voltammogrammes reportés présentent des pics redox de forte intensité caractéristiques du comportement d'un matériau de batterie plutôt que d'un matériau à comportement pseudocapacitif. Il en est de même pour le tungstate de cobalt $CoWO_4$ ^[174-176]. Néanmoins, deux études sur $CoWO_4$ présentent un comportement pseudocapacitif dans les mêmes conditions ^[173,177] (même électrolyte à la concentration près et même fenêtre de potentiel). La différence entre ces deux séries d'études vient de la taille des particules. Les matériaux préparés présentant un caractère pseudocapacitif ont des particules plus petites, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'apparition du caractère pseudocapacitif peut être attribuée à l'abaissement de la taille des

particules. En effet, un matériau de batterie préparé à l'échelle nanométrique peut voir sa densité de puissance améliorée grâce aux chemins de diffusion des ions et électrons plus courts, ce qui peut ressembler à un comportement pseudocapacitif, que l'on appelle extrinsèque. Cet effet a déjà été observé sur le matériau de batterie LiCoO_2 [178]. La même observation peut être faite pour le tungstate de manganèse MnWO_4 [179,180]. Des composites $\text{NiWO}_4\text{-CoWO}_4$ ont été préparés par simple précipitation [173,181]; il s'agit de la voie de synthèse des matériaux ayant montré un comportement pseudocapacitif. L'association du matériau de type batterie (NiWO_4) au matériau à comportement pseudocapacitif dit extrinsèque (CoWO_4) dans une même électrode conduit à une électrode ayant également un comportement de type batterie. Le tungstate de cuivre CuWO_4 est également reporté et présente un caractère pseudocapacitif avec une capacité de 77 F.g^{-1} à 20 mV.s^{-1} [182]. Cependant, le faible grammage de l'électrode, environ $50 \mu\text{g}$ déposés sur une électrode de carbone vitreux, n'est pas représentatif des grammages usuels des électrodes dans les supercondensateurs.

Des études plus poussées sur le tungstate de fer FeWO_4 ont été menées pendant la thèse de Nicolas Goubard-Bretesché. Ce matériau, préparé par voies hydrothermale, polyol et micro-ondes en phase liquide, a démontré un comportement pseudocapacitif [16,183] (voir voltammogrammes en Figure I-19). Les capacités obtenues sont variées et dépendent de la voie de synthèse utilisée. Ainsi, des valeurs de capacités de 15, 65 et 105 F.g^{-1} sont obtenues à 2 mV.s^{-1} dans du LiNO_3 5 M pour les matériaux préparés par voie hydrothermale, polyol et micro-ondes respectivement. Ces valeurs différentes peuvent tout d'abord être attribuées à une variation des surfaces spécifiques, qui sont 20, 85 et $76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivement. Par la suite, des mesures XANES operando ont démontré que seul le fer était actif électrochimiquement et que les réactions d'oxydoréduction responsables du stockage de charges impliquent le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [16] (voir Figure I-19). Les capacités variables entre les matériaux peuvent donc être expliquées par une différence de variation de la valence du fer pendant le cyclage; la variation étant plus importante pour FeWO_4 préparé par micro-ondes, du fait, a priori, du caractère amorphe du FeWO_4 obtenue par cette méthode qui facilite l'accessibilité des sites actifs pour les ions électrolytiques. Ce matériau a de plus démontré une rétention de capacité supérieure à 85 % sur 10000 cycles à 20 mV.s^{-1} , soulignant ainsi l'intérêt pour ce matériau. A tel point que ces mêmes auteurs ont testé un dispositif asymétrique, de type pile bouton, avec FeWO_4 comme électrode négative et MnO_2 comme

électrode positive, qui a démontré une stabilité de la capacité de 84 % sur 40000 cycles à 20 mV.s^{-1} [184].

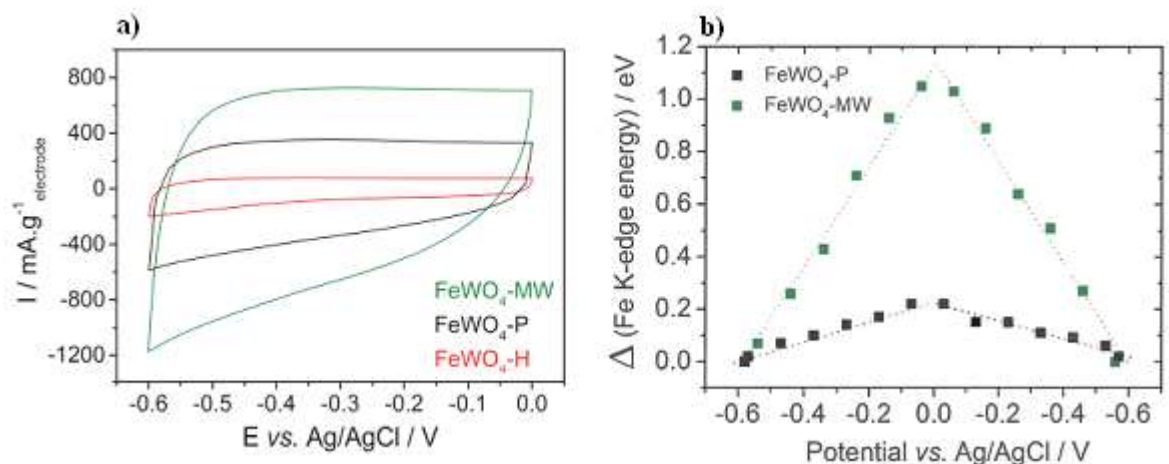


Figure I-19 : Etude d'électrodes à base de FeWO_4 dans une solution de LiNO_3 ; a) Voltammogrammes d'électrodes à base de FeWO_4 préparé par voie hydrothermale (H), polyol (P) et micro-ondes (MW) ; b) Variation de l'énergie du seuil d'absorption des rayons X du seuil K du fer. Cette étude a été conduite par N. Goubard-Bretesché dans le cadre de sa thèse [16].

I.3.4. Les oxydes de structure pyrochlore

Les pyrochlores font partie des matériaux catalogués comme oxydes polycationiques. Ils cristallisent dans une structure cubique et ont pour formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ où le site A accueille généralement des ions terres rares trivalents alors que des ions tétra ou pentavalents occupent le site B. Ces oxydes possèdent une large gamme de caractéristiques physiques et chimiques comme un point de fusion élevé, de bonnes stabilités et conductivités thermiques, une activité catalytique importante vis-à-vis de l'ORR et l'OER ainsi que de bonnes conductivités électriques et ioniques.

Malgré toutes ces propriétés, seulement un article dans la littérature reporte un oxyde de type pyrochlore comme matériau d'électrode de supercondensateur. A. Shanmugavani et al. ont étudié l'oxyde pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_{1,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_7$ en milieu aqueux acide H_2SO_4 [185] (voir Figure I-20). Les voltammogrammes obtenus sont caractéristiques d'un comportement pseudocapacitif avec une paire de pics redox de très faible intensité. Les auteurs reportent une capacité de 80 F.g^{-1} à 2 mV.s^{-1} . Etant la seule étude sur cette famille de matériaux, de

nombreux points restent encore à étudier, notamment le mécanisme de stockage de charges mais aussi la stabilité en cyclage, bien que la capacité reste la même sur 100 cycles.

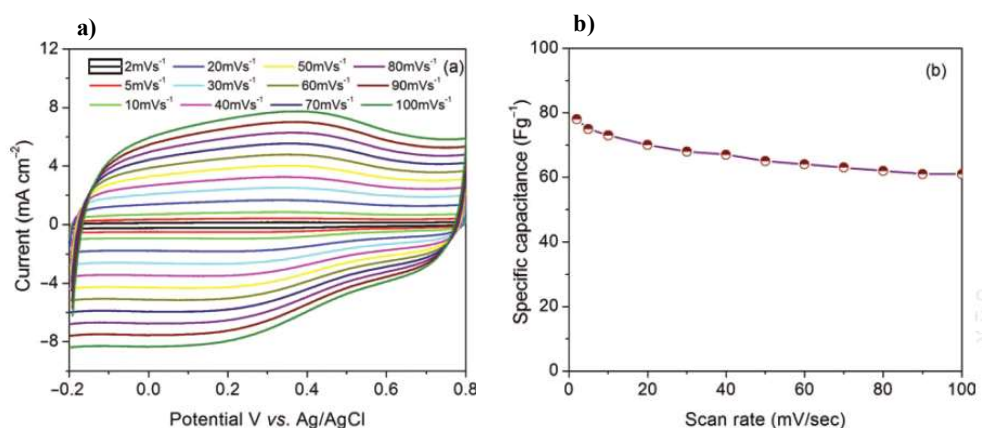


Figure I-20 : Etude d'une électrode à base de $\text{La}_2\text{Sn}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_7$ dans une solution de H_2SO_4 ; a) Voltammogrammes obtenus à plusieurs vitesses de balayage et b) Evolution de la capacité spécifique de l'électrode en fonction de la vitesse de balayage. Cette étude a été réalisée par A. Shanmugavani et al. [185].

De nombreux oxydes sont répertoriés comme matériaux ayant un comportement pseudocapacitif alors qu'ils présentent un comportement de type batterie lorsqu'ils sont testés en milieu basique. A l'inverse, ces mêmes oxydes testés en électrolyte aqueux et neutre présentent un comportement pseudocapacitif véritable. Il est très intéressant de noter que MnFe_2O_4 et $\text{NiMn}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ sont les seuls oxydes polycationiques testés comme matériaux d'électrode de supercondensateurs, avec un comportement pseudocapacitif, qui présentent plusieurs centres redox actifs.

La comparaison des capacités spécifiques des différentes électrodes est compliquée, car d'un matériau à l'autre, la formulation des électrodes est différente (additifs carbonés différents avec un comportement capacitif plus ou moins important qui va influencer sur la capacité mesurée), les électrolytes utilisés, les conditions de mesures (vitesse de balayage en voltamétrie cyclique ou densité de courant appliquée en cyclage galvanostatique) ainsi que le grammage ne sont pas forcément les mêmes. Le point très important à noter est le très faible grammage des électrodes, *i.e.* 1 mg d'oxyde par cm² voire moins pour la plupart, alors que le grammage des électrodes standard est plutôt de l'ordre de 10 mg.cm⁻² et leur épaisseur de 100 à 200 μm [92]. Un si faible grammage conduit à d'extraordinaires performances qui ne

sont malheureusement pas représentatives de la mise en forme des électrodes dans les supercondensateurs commerciaux.

I.4. Conclusions

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie présentant de meilleures densités de puissance que les batteries mais de moins bonnes densités d'énergie. L'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs dont les électrodes sont fabriquées à base de carbone peut se faire en améliorant la tension de cellule (travail sur l'électrolyte), ou en améliorant la capacité de stockage des électrodes de carbone (greffage de surface, électrolytes à activité redox). Toutefois, augmenter la capacité de stockage des électrodes peut se faire en intégrant des matériaux ayant un comportement pseudocapacitif comme les oxydes (RuO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4). De meilleures capacités sont généralement obtenues grâce aux réactions d'oxydoréduction rapides et réversibles mises en jeu. Dans l'objectif d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs, afin que ces dispositifs prennent le moins de volume possible, plusieurs paramètres doivent être optimisés comme l'épaisseur des électrodes, leur porosité ainsi que la masse volumique de la matière active. A même capacité d'électrode, une densité d'énergie volumique multipliée par deux est attendue pour des matériaux ayant une masse volumique cinq fois supérieure à celle des carbones. Les oxydes polycationiques ayant potentiellement plusieurs centres électrochimiquement actifs peuvent également présenter de bonnes capacités spécifiques et, suivant les éléments les constituant, leur masse volumique peut être importante.

Les oxydes polycationiques représentent un grand intérêt pour l'amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. De ce fait, des oxydes polycationiques appartenant à la famille ayant pour formule chimique générale $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ sont étudiés dans le chapitre II comme matériaux d'électrode de supercondensateurs.

I.5. Références

- 1 Conway, B. E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 1539-1548 (1991).
- 2 Burke, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* **91**, 37-50 (2000).
- 3 Huggins, R. A. Supercapacitors and electrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* **134**, 179-195 (2000).
- 4 Long, J. W. *et al.* Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin* **36**, 513-522 (2011).
- 5 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (Springer US, 1999).
- 6 Boukhalfa, S. *et al.* In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors. *ACS Nano* **8**, 2495-2503 (2014).
- 7 Sun, M. *et al.* Preparation and electrochemical properties of poly-2,5-dihydroxyaniline/activated carbon composite electrode in organic electrolyte. *Journal of Applied Polymer Science* **127**, 4672-4680 (2013).
- 8 Deschamps, M. *et al.* Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR. *Nature Materials* **12**, 351-358 (2013).
- 9 Shen, H. H. & Hu, C. C. A high-voltage asymmetric electrical double-layer capacitors using propylene carbonate. *Electrochemistry Communications* **70**, 23-27 (2016).
- 10 H., H. Studien über elektrische Grenzsichten. *Annalen der Physik* **243**, 337-382 (1879).
- 11 Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **9**, 457-468 (1910).
- 12 Chapman, D. L. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philosophical Magazine* **25**, 475-481, doi:10.1080/14786440408634187 (1913).
- 13 Otto, S. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **30**, 508-516 (1924).
- 14 Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* **41**, 441-501 (1947).
- 15 Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. & Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* **26**, 2219-2251 (2014).
- 16 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 17 Xia, J., Chen, F., Li, J. & Tao, N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nature Nanotechnology* **4**, 505-509 (2009).
- 18 Tsai, W.-Y. *et al.* Ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon for high-power supercapacitors. *Electrochemistry Communications* **34**, 109-112 (2013).
- 19 Zhang, L. L. & Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* **38**, 2520-2531 (2009).
- 20 Nitin, C. *et al.* Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials* **29**, 1605336 (2017).
- 21 Yu, J. *et al.* Omnidirectionally Stretchable High-Performance Supercapacitor Based on Isotropic Buckled Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **10**, 5204-5211 (2016).
- 22 Chen, L.-F. *et al.* Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. *ACS Nano* **6**, 7092-7102 (2012).
- 23 Chmiola, J. *et al.* Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* **313**, 1760-1763 (2006).
- 24 Hao, P. *et al.* Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode. *Nanoscale* **6**, 12120-12129 (2014).

- 25 Gu, W. T. & Yushin, G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment* **3**, 424-473 (2014).
- 26 Zhang, L. L., Zhou, R. & Zhao, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5983-5992 (2010).
- 27 Zeiger, M., Jackel, N., Mochalin, V. N. & Presser, V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 3172-3196 (2016).
- 28 Simon, P. & Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1094-1103 (2013).
- 29 Largeot, C. *et al.* Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 2730-2731 (2008).
- 30 Brousse, T., Favier, F. & Simon, P. *Supercondensateurs à base de carbone ou de matériaux pseudocapacitifs*. Vol. 3 (2017).
- 31 <http://www.supercondensateur.com/tournevis-electrique-sans-fil-a-supercondensateur-batavia-duo-flash-cell>.
- 32 <http://www.largus.fr/actualite-automobile/la-nouvelle-308-e-hdi-a-lessai-694366.html>.
- 33 <https://www.guideautoweb.com/articles/13665/mazda-i-loop-premier-systeme-de-freinage-a-recuperation-d-energie-au-monde-a-utiliser-un-condensateur/>.
- 34 https://www.bus.man.eu/fr/fr/bus-urbains/man-lions-city-hybrid/vue-d_ensemble/vue-d_ensemble.html.
- 35 <http://www.supercondensateur.com/tramway-supercondensateur-avec-recuperation-energie-du-freinage>.
- 36 <http://sciencepost.fr/2015/08/bus-electrique-se-recharge-10-secondes-service-chine/>.
- 37 <https://www.blue-solutions.com/les-applications/mobilite/transports-publics/bluetram/>.
- 38 <http://www.pvi.fr/wattsystem-watt-system,172>.
- 39 <http://www.supercondensateur.com/watt-system-bus-a-supercondensateur>.
- 40 Zhang, S., Brahim, S. & Maat, S. High-voltage operation of binder-free CNT supercapacitors using ionic liquid electrolytes. *Journal of Materials Research* **33**, 1179-1188 (2017).
- 41 Martins, V. L., Torresi, R. M. & Rennie, A. J. R. Design considerations for ionic liquid based electrochemical double layer capacitors. *Electrochimica Acta* **270**, 453-460 (2018).
- 42 Thangavel, R. *et al.* High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. *Journal of Power Sources* **383**, 102-109 (2018).
- 43 Newell, R., Faure-Vincent, J., Iliev, B., Schubert, T. & Aradilla, D. A new high performance ionic liquid mixture electrolyte for large temperature range supercapacitor applications (-70 °C to 80 °C) operating at 3.5V cell voltage. *Electrochimica Acta* **267**, 15-19 (2018).
- 44 Leyva-García, S. *et al.* Electrochemical performance of a superporous activated carbon in ionic liquid-based electrolytes. *Journal of Power Sources* **336**, 419-426 (2016).
- 45 Coustan, L., Shul, G. & Bélanger, D. Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Electrochemistry Communications* **77**, 89-92 (2017).
- 46 Gambou-Bosca, A. & Bélanger, D. Electrochemical characterization of MnO₂-based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **326**, 595-603 (2016).
- 47 Tian, Z. *et al.* Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors. *Functional Materials Letters* **10**, 1750081 (2017).
- 48 Reber, D., Kuhnle, R.-S. & Battaglia, C. High-voltage aqueous supercapacitors based on NaTFSI. *Sustainable Energy & Fuels* **1**, 2155-2161 (2017).
- 49 Lannelongue, P. *et al.* "Water-in-Salt" for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *Journal of the Electrochemical Society* **165**, A657-A663 (2018).

- 50 Menanteau, T., Benoît, C., Breton, T. & Cougnon, C. Enhancing the performance of a diazonium-modified carbon supercapacitor by controlling the grafting process. *Electrochemistry Communications* **63**, 70-73 (2016).
- 51 Legoupy, S., Lebègue, E. & Cougnon, C. Preparation of a tetrahydroxyphenazine-modified carbon as cathode material for supercapacitor in aqueous acid electrolyte. *Electrochemistry Communications* **70**, 47-50 (2016).
- 52 Cougnon, C., Lebègue, E. & Pognon, G. Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* **274**, 551-559 (2015).
- 53 Pognon, G., Cougnon, C., Mayilukila, D. & Bélanger, D. Catechol-Modified Activated Carbon Prepared by the Diazonium Chemistry for Application as Active Electrode Material in Electrochemical Capacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 3788-3796 (2012).
- 54 Algharaibeh, Z., Liu, X. & Pickup, P. G. An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor. *Journal of Power Sources* **187**, 640-643 (2009).
- 55 Pognon, G., Brousse, T., Demarconnay, L. & Bélanger, D. Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon. *Journal of Power Sources* **196**, 4117-4122 (2011).
- 56 Lebègue, E., Benoît, C., Brousse, T., Gaubicher, J. & Cougnon, C. Effect of the Porous Texture of Activated Carbons on the Electrochemical Properties of Molecule-Grafted Carbon Products in Organic Media. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A2289-A2295 (2015).
- 57 Abbas, Q. *et al.* Strategies to Improve the Performance of Carbon/Carbon Capacitors in Salt Aqueous Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5148-A5157 (2015).
- 58 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 59 Gorska, B., Frackowiak, E. & Beguin, F. Redox active electrolytes in carbon/carbon electrochemical capacitors. *Current Opinion in Electrochemistry* (2018).
- 60 Lota, G. & Frackowiak, E. Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **11**, 87-90 (2009).
- 61 Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Ponpandian, N., Melo, J. S. & Lee, Y. S. Improved performance of electric double layer capacitor using redox additive ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) aqueous electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 7913-7919 (2013).
- 62 Chen, L., Bai, H., Huang, Z. & Li, L. Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **7**, 1750-1759 (2014).
- 63 Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Ponpandian, N. & Melo, J. S. Redox additive aqueous polymer gel electrolyte for an electric double layer capacitor. *RSC Advances* **2**, 8937-8940 (2012).
- 64 Brousse, T., Belanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5185-A5189, doi:10.1149/2.0201505jes (2015).
- 65 Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **7**, 845 (2008).
- 66 Xia, H. *et al.* Facile synthesis of chain-like LiCoO_2 nanowire arrays as three-dimensional cathode for microbatteries. *Npg Asia Materials* **6**, e126 (2014).
- 67 Indrajit, S., Abhijit, G., Li-Chyong, C. & Kuei-Hsien, C. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Science & Engineering* **3**, 2-26 (2015).
- 68 D., C., E., B. G. & N., K. P. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Advanced Materials* **18**, 1178-1182 (2006).
- 69 Lucio-Porto, R. *et al.* VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **141**, 203-211 (2014).
- 70 Liu, T. C., Pell, W. G., Conway, B. E. & Roberson, S. L. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors - Comparison with ruthenium oxide. *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 1882-1888 (1998).

- 71 Muhammad, B. *et al.* Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene). *Advanced Materials* **28**, 1517-1522 (2016).
- 72 Trasatti, S. & Buzzanca, G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**, A1-A5 (1971).
- 73 Katsuhiko, N. & Simon, P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface* **17**, 34-37 (2008).
- 74 Zheng, J. P., Cygan, P. J. & Jow, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **142**, 2699-2703 (1995).
- 75 Hu, C. C., Chen, W. C. & Chang, K. H. How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A281-A290 (2004).
- 76 Lee, H. & Goodenough, J. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry* **255**, 220-223 (1999).
- 77 Toupin, M., Brousse, T. & Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials* **16**, 3184-3190 (2004).
- 78 Ghodbane, O., Pascal, J.-L. & Favier, F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **1**, 1130-1139 (2009).
- 79 Ghodbane, O., Ataherian, F., Wu, N.-L. & Favier, F. In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **206**, 454-462 (2012).
- 80 Athouël, L. *et al.* Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 7270-7277 (2008).
- 81 Ghodbane, O., Louro, M., Coustan, L., Patru, A. & Favier, F. Microstructural and Morphological Effects on Charge Storage Properties in MnO₂-Carbon Nanofibers Based Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, A2315-A2321 (2013).
- 82 Coustan, L. & Favier, F. Microwave-Assisted Decoration of Carbon Substrates for Manganese Dioxide-Based Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5133-A5139 (2015).
- 83 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 84 Wu, N.-L., Wang, S.-Y., Han, C.-Y., Wu, D.-S. & Shiue, L.-R. Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **113**, 173-178 (2003).
- 85 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* **153**, 183-190 (2006).
- 86 Li, H., Zhang, X., Ding, R., Qi, L. & Wang, H. Facile synthesis of mesoporous MnO₂ microspheres for high performance AC//MnO₂ aqueous hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta* **108**, 497-505 (2013).
- 87 Hong, M. S., Lee, S. H. & Kim, S. W. Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor. *Electrochemical and Solid State Letters* **5**, A227-A230 (2002).
- 88 Brousse, T., Toupin, M. & Belanger, D. A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A614-A622 (2004).
- 89 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641 (2007).

- 90 Brousse, T. & Belanger, D. A hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ capacitor in mild aqueous electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **6**, A244-A248 (2003).
- 91 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Favier, F. & Brousse, T. Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **206**, 458-463 (2016).
- 92 Gogotsi, Y. & Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **334**, 917-918 (2011).
- 93 Snel, M. D., Groen, W. A. & de With, G. Investigation of the new piezoelectric system $(1-x)\text{Bi}(\text{MgTi})_{0.5}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 3229-3233 (2005).
- 94 Trofimenko, N. & Ullman, H. Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* **118**, 215-227 (1999).
- 95 Nomura, K. & Tanase, S. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Al, Ga, Sc, In, and Lu}$) perovskites. *Solid State Ionics* **98**, 229-236 (1997).
- 96 Du, H. W., Lin, X., Xu, Z. M. & Chu, D. W. Electric double-layer transistors: a review of recent progress. *Journal of Materials Science* **50**, 5641-5673 (2015).
- 97 Kim, C. M., Seo, J. W., Cha, J. S. & Park, K. Electrical transport properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0.1$) thermoelectric materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 15556-15568 (2015).
- 98 Weidenkaff, A. *et al.* Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies. *Renewable Energy* **33**, 342-347 (2008).
- 99 Keawprak, N., Tu, R. & Goto, T. Thermoelectricity of CaIrO_3 ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **117**, 466-469 (2009).
- 100 Liu, Z. H., Wu, H., Paterson, A., Ren, W. & Ye, Z. G. Effects of $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ Modification on the Relaxor Behavior and Piezoelectricity of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ceramics. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **64**, 1608-1616 (2017).
- 101 Chen, Y. *et al.* Effects of BaHfO_3 addition on the phase transition and piezoelectric properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ -based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 68-74 (2018).
- 102 Zhuang, Y. Y. *et al.* Microstructure and elastic properties of BaTiO_3 nanofibers sintered in various atmospheres. *Ceramics International* **44**, 2426-2431 (2018).
- 103 Ashok, A. *et al.* Combustion synthesis of bifunctional LaMO_3 ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **809**, 22-30 (2018).
- 104 Li, C. H., Yu, Z. Y., Liu, H. X. & Chen, K. High surface area LaMnO_3 nanoparticles enhancing electrochemical catalytic activity for rechargeable lithium-air batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **113**, 151-156 (2018).
- 105 Bragina, O. A. & Nemudry, A. P. Influence of Mo-doping on structure and oxygen permeation properties of $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science* **539**, 313-319 (2017).
- 106 Sunarso, J., Hashim, S. S., Zhu, N. & Zhou, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science* **61**, 57-77 (2017).
- 107 Dailly, J., Ancelin, M. & Marrony, M. Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity. *Solid State Ionics* **306**, 69-75 (2017).
- 108 Taillades, G. *et al.* Intermediate Temperature Anode-Supported Fuel Cell Based on $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ Electrolyte with Novel Pr_2NiO_4 Cathode. *Fuel Cells* **10**, 166-173 (2010).
- 109 Park, M. Y., Seo, K. D., Park, J. Y. & Lim, H. T. Durability tests of BCY-BZY electrolyte fuel cells under severe operating conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 2341-2347 (2018).
- 110 Danilov, N. *et al.* Grain and grain boundary transport in $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y or lanthanide}$) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application. *Journal of Power Sources* **366**, 161-168 (2017).

- 111 Lo Faro, M., Trocino, S., Zignani, S. C., Antonucci, V. & Arico, A. S. Production of syngas by solid oxide electrolysis: A case study. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 27859-27865 (2017).
- 112 Lim, D. K., Im, H. N., Singh, B. & Song, S. J. Investigations on Electrochemical Performance of a Proton-Conducting Ceramic-Electrolyte Fuel Cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, F547-F554 (2015).
- 113 Oda, H., Okuyama, Y., Sakai, T. & Matsumoto, H. Preparation of Nano-Structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cell by Bead-Milling Method. *Materials Transactions* **55**, 722-727 (2014).
- 114 Wang, B., Bi, L. & Zhao, X. S. Liquid-phase synthesis of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton conducting solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **44**, 5139-5144 (2018).
- 115 Dzul, I., Hernandez, T., Carrillo, R. H., Pena, Y. & Rojo, T. Synthesis and electric properties of perovskite $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ for SOFC applications. *Ionics* **20**, 1031-1037 (2014).
- 116 Liu, Y. X., Wang, S. F., Hsu, Y. F., Kai, H. W. & Jasinski, P. Characteristics of $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 1654-1662 (2018).
- 117 Liu, P. *et al.* $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based dual-gradient cathodes for solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **44**, 4516-4519 (2018).
- 118 Wilde, P. M., Guthrie, T. J., Oesten, R. & Garcke, J. Strontium ruthenate perovskite as the active material for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **461**, 154-160 (1999).
- 119 Wohlfahrt-Mehrens, M. *et al.* New materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources* **105**, 182-188 (2002).
- 120 Hyun, T. S., Kim, H. G. & Kim, I. D. Facile synthesis and electrochemical properties of conducting SrRuO_3 - RuO_2 composite nanofibre mats. *Journal of Power Sources* **195**, 1522-1528 (2010).
- 121 Galal, A., Hassan, H. K., Jacob, T. & Atta, N. F. Enhancing the specific capacitance of SrRuO_3 and reduced graphene oxide in NaNO_3 , H_3PO_4 and KOH electrolytes. *Electrochimica Acta* **260**, 738-747 (2018).
- 122 Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P. & Stevenson, K. J. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nature Materials* **13**, 726-732 (2014).
- 123 Lang, X. Q., Mo, H. Y., Hu, X. Y. & Tian, H. W. Supercapacitor performance of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Dalton Transactions* **46**, 13720-13730 (2017).
- 124 Wang, X. W. *et al.* Structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ powder as an electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds* **675**, 195-200 (2016).
- 125 Elsiddig, Z. A. *et al.* Modulating Mn^{4+} Ions and Oxygen Vacancies in Nonstoichiometric LaMnO_3 Perovskite by a Facile Sol-Gel Method as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta* **253**, 422-429 (2017).
- 126 Hwang, D. K., Kim, S., Lee, J. H., Hwang, I. S. & Kim, I. D. Phase evolution of perovskite LaNiO_3 nanofibers for supercapacitor application and p-type gas sensing properties of LaOCl - NiO composite nanofibers. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 1959-1965 (2011).
- 127 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Sr-doped Lanthanum Nickelate Nanofibers for High Energy Density Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **174**, 41-50 (2015).
- 128 Li, Z. J., Zhang, W. Y., Wang, H. Y. & Yang, B. C. Two-dimensional perovskite LaNiO_3 nanosheets with hierarchical porous structure for high-rate capacitive energy storage. *Electrochimica Acta* **258**, 561-570 (2017).
- 129 Che, W. *et al.* Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds* **731**, 381-388 (2018).
- 130 Shao, T. Y. *et al.* Hollow spherical LaNiO_3 supercapacitor electrode synthesized by a facile template-free method. *Materials Letters* **201**, 122-124 (2017).

- 131 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution. *Electrochimica Acta* **178**, 398-406 (2015).
- 132 Arjun, N., Pan, G. T. & Yang, T. C. K. The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications. *Results in Physics* **7**, 920-926, doi:10.1016/j.rinp.2017.02.013 (2017).
- 133 Shanmugavadeivel, M., Dhayabaran, V. V. & Subramanian, M. Nanosized BaMnO₃ as high performance supercapacitor electrode material: Fabrication and characterization. *Materials Letters* **181**, 335-339 (2016).
- 134 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. P. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *Acs Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 135 Lu, J. B. *et al.* A preliminary study of the pseudo-capacitance features of strontium doped lanthanum manganite. *Rsc Advances* **5**, 5858-5862 (2015).
- 136 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Structure, morphology and electrochemical properties of La_xSr_{1-x}Co_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. *Journal of Alloys and Compounds* **624**, 31-39 (2015).
- 137 Kostogloudis, G. C., Fertis, P. & Ftikos, C. Electronic conductivity in the Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-δ} system. *Solid State Ionics* **118**, 241-249 (1999).
- 138 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Synthesis, structure and electrochemical properties of lanthanum manganese nanofibers doped with Sr and Cu. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 204-213 (2015).
- 139 Zhu, L. *et al.* Perovskite SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} as an Anion-Intercalated Electrode Material for Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Energy Density. *Angewandte Chemie-International Edition* **55**, 9576-9579 (2016).
- 140 Guyomard, D., Le Gal La Salle, A., Piffard, Y., Verbaere, A. & Tournoux, M. Negative and positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Serie IIC - Chemistry* **2**, 603-610 (1999).
- 141 Park, K. *et al.* Spinel-embedded lithium-rich composites for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **360**, 453-459 (2017).
- 142 Zhong, H. X., Zhang, Y. & Zhang, X. B. Superior oxygen reduction electrocatalyst: Hollow porous spinel microsphere. *Chem* **4**, 196-198 (2018).
- 143 Si, C. *et al.* Mesoporous nanostructured spinel-type MFe₂O₄ (M = Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochimica Acta* **245**, 829-838 (2017).
- 144 Bhagwan, J., Rani, S., Sivasankaran, V., Yadav, K. L. & Sharma, Y. Improved energy storage, magnetic and electrical properties of aligned, mesoporous and high aspect ratio nanofibers of spinel-NiMn₂O₄. *Applied Surface Science* **426**, 913-923 (2017).
- 145 Abdollahifar, M. *et al.* High-performance carbon-coated ZnMn₂O₄ nanocrystallite supercapacitors with tailored microstructures enabled by a novel solution combustion method. *Journal of Power Sources* **378**, 90-97 (2018).
- 146 Radhamani, A. V., Surendra, M. K. & Rao, M. S. R. Tailoring the supercapacitance of Mn₂O₃ nanofibers by nanocompositing with spinel-ZnMn₂O₄. *Materials & Design* **139**, 162-171 (2018).
- 147 Sahoo, A. & Sharma, Y. Synthesis and characterization of nanostructured ternary zinc manganese oxide as novel supercapacitor material. *Materials Chemistry and Physics* **149**, 721-727 (2015).
- 148 Guo, N., Wei, X. Q., Deng, X. L. & Xu, X. J. Synthesis and property of spinel porous ZnMn₂O₄ microspheres. *Applied Surface Science* **356**, 1127-1134 (2015).
- 149 Dong, R. *et al.* Enhanced Supercapacitor Performance of Mn₃O₄ Nanocrystals by Doping Transition-Metal Ions. *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**, 9508-9516 (2013).

- 150 Vijaya Sankar, K. *et al.* Studies on the electrochemical intercalation/de-intercalation mechanism of NiMn_2O_4 for high stable pseudocapacitor electrodes. *Rsc Advances* **5**, 27649-27656 (2015).
- 151 Kim, M. R., Naidukalla, R. M., Kim, S., Kim, M.-R. & Kim, I. D. NiMn_2O_4 Nanosheet-Decorated Hierarchically Porous Polyaromatic Carbon Spheres for High-Performance Supercapacitors. *ChemElectroChem* **4**, 1214-1221 (2017).
- 152 Xu, Y. *et al.* Facile synthesis route of porous MnCo_2O_4 and CoMn_2O_4 nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitor *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 16480-16488 (2014).
- 153 Li, L. *et al.* Uniformly Dispersed ZnFe_2O_4 Nanoparticles on Nitrogen-Modified Graphene for High-Performance Supercapacitor as Electrode. *Scientific Reports* **7** (2017).
- 154 Vadiyar, M. M., Kolecar, S. S., Chang, J. Y., Kashale, A. A. & Ghule, A. V. Reflux Condensation Mediated Deposition of Co_3O_4 Nanosheets and ZnFe_2O_4 Nanoflakes Electrodes for Flexible Asymmetric Supercapacitor. *Electrochimica Acta* (2016).
- 155 Raut, S. S. *et al.* Zinc Ferrite Anchored Multiwalled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 137-142 (2018).
- 156 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical capacitor of MnFe_2O_4 with NaCl electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **8**, A495-A499 (2005).
- 157 Kuo, S.-L., Jyh-Fu, L. & Wu, N.-L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous MnFe_2O_4 supercapacitor. *Journal of Electrochemical Society* **154**, A34 - A38 (2007).
- 158 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical characterization on MnFe_2O_4 /carbon black composite aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources* **162**, 1437-1443 (2006).
- 159 Wang, R. Y. *et al.* Electrochemical properties of manganese ferrite-based supercapacitors in aqueous electrolyte: The effect of ionic radius. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **457**, 94-99 (2014).
- 160 Vignesh, V., Subramani, K., Sathish, M. & Navamathavan, R. Electrochemical investigation of manganese ferrites prepared via a facile synthesis route for supercapacitor applications. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **538**, 668-677 (2018).
- 161 Kumar, M. P., Lathika, L. M., Mohanachandran, A. P. & Rakhi, R. B. A High-Performance Flexible Supercapacitor Anode Based On Polyaniline/ Fe_3O_4 Composite@Carbon Cloth. *ChemistrySelect* **3**, 3234-3240 (2018).
- 162 Zhang, C. *et al.* Interface polarization matters: Enhancing supercapacitor performance of spinel NiCo_2O_4 nanowires by reduced graphene oxide coating. *Electrochimica Acta* **260**, 814-822 (2018).
- 163 An, C. *et al.* Porous NiCo_2O_4 nanostructures for high performance supercapacitors via a microemulsion technique. *Nano Energy* **10**, 125-134 (2014).
- 164 Rajesh, J. A., Min, B. K., Kim, J. H., Kim, H. & Ahn, K. S. Cubic Spinel AB_2O_4 Type Porous ZnCo_2O_4 Microspheres: Facile Hydrothermal Synthesis and Their Electrochemical Performances in Pseudocapacitor. *Journal of the Electrochemical Society* **10**, A2418-A2427 (2016).
- 165 Chen, S. *et al.* Porous ZnCo_2O_4 nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2**, 177-183 (2015).
- 166 Chang, S. K. *et al.* Structural and electrochemical properties of manganese substituted nickel cobaltite for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* **67**, 67-72 (2012).
- 167 Yu, S. H. *et al.* General synthesis of single-crystal tungstate nanorods-nanowires - A facile, low-temperature solution approach. *Advanced Functional Materials* **13**, 639-647 (2003).
- 168 Ferrara, C., Eames, C., Islam, M. S. & Tealdi, C. Lattice strain effects on doping, hydration and proton transport in scheelite-type electrolytes for solid oxide fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 29330-29336 (2016).
- 169 Garg, A. B. *et al.* Pressure-Driven Isostructural Phase Transition in InNbO_4 : In Situ Experimental and Theoretical Investigations. *Inorganic Chemistry* **56**, 5420-5430 (2017).

- 170 Niu, L. Y. *et al.* Simple Synthesis of Amorphous NiWO₄ Nanostructure and Its Application as a Novel Cathode Material for Asymmetric Supercapacitors. *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**, 8044-8052 (2013).
- 171 Kumar, R. D., Andou, Y. & Karuppuachamy, S. Synthesis and characterization of nanostructured Ni-WO₃ and NiWO₄ for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds* **654**, 349-356 (2016).
- 172 Nithiyanantham, U., Ede, S. R., Anantharaj, S. & Kundu, S. Self-Assembled NiWO₄ Nanoparticles into Chain-like Aggregates on DNA Scaffold with Pronounced Catalytic and Supercapacitor Activities. *Crystal Growth & Design* **15**, 673-686 (2015).
- 173 Xu, X. Y. *et al.* Fabrication of CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites with good supercapacitive performances. *Electrochimica Acta* **174**, 837-845 (2015).
- 174 Kumar, R. D. & Karuppuachamy, S. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co -WO₃ and CoWO₄ for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds* **674**, 384-391 (2016).
- 175 Xu, X. W. *et al.* Straightforward synthesis of hierarchical Co₃O₄@CoWO₄/rGO core-shell arrays on Ni as hybrid electrodes for asymmetric supercapacitors. *Ceramics International* **42**, 10719-10725 (2016).
- 176 Xu, X., Shen, J., Li, N. & Ye, M. X. Facile synthesis of reduced graphene oxide/CoWO₄ nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors. *Electrochimica Acta* **150**, 23-34 (2014).
- 177 Xing, X., Gui, Y., Zhang, G. & Song, C. CoWO₄ nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances. *Electrochimica Acta* **157**, 15-22 (2015).
- 178 Simon, P., Gogotsi, Y. & Dunn, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science* **343**, 1210-1211 (2014).
- 179 Tang, J. H., Shen, J. F., Li, N. & Ye, M. X. Facile synthesis of layered MnWO₄/reduced graphene oxide for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds* **666**, 15-22 (2016).
- 180 Li, F. H., Xu, X. Y., Huo, J. L. & Wang, W. A simple synthesis of MnWO₄ nanoparticles as a novel energy storage material. *Materials Chemistry and Physics* **167**, 22-27 (2015).
- 181 Wang, Y. D. *et al.* High rate capability of mesoporous NiWO₄-CoWO₄ nanocomposite as a positive material for hybrid supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics* **182**, 394-401 (2016).
- 182 Kumar, R. D. & Karuppuachamy, S. Microwave-assisted synthesis of copper tungstate nanopowder for supercapacitor applications. *Ceramics International* **40**, 12397-12402 (2014).
- 183 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Payen, C., Favier, F. & Brousse, T. Nanocrystalline FeWO₄ as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications* **57**, 61-64 (2015).
- 184 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Buvat, G., Favier, F. & Brousse, T. Electrochemical study of aqueous asymmetric FeWO₄/MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources* **326**, 695-701 (2016).
- 185 Shanmugavani, A., Murugeswari, R., Sanjeeviraja, C. & Selvan, R. K. Nanocrystalline Pyrochlore La₂Sn_{1.6}Zr_{0.4}O₇ as a New Candidate for Supercapacitor Electrodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **15**, 2790-2797 (2015).

Chapitre II

Etude des propriétés pseudocapacitives de
 $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$

Table des matières

II.1. Etude bibliographique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)	71
II.2. Voies de synthèse et caractérisations	73
II.2.1. Synthèses de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0.80).....	73
II.2.1.1. Voie Pechini.....	73
II.2.1.2. Hydrogélotion d'acrylates	74
II.2.1.3. Le procédé Glycine-Nitrate	76
II.2.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques	77
II.2.3. Fabrication des électrodes.....	78
II.2.4. Méthodes de caractérisation électrochimiques des électrodes.....	78
II.3. Caractérisations de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ et son comportement comme matériau d'électrode	79
II.3.1. Caractérisations physico-chimiques de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80).....	79
II.3.2. Comportement électrochimique de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)	87
II.4. Influence de la teneur en Co et en Fe dans BSCF sur les performances électrochimiques ..	92
II.4.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des matériaux.....	92
II.4.2. Tests électrochimiques des électrodes à base de BSCFs avec différentes teneurs en Co et Fe	97
II.4.2.1. Voltammétrie cyclique.....	97
II.4.2.2. Comportement des BSCFs en puissance.....	100
II.4.2.3. Mesures d'autodécharge	104
II.4.2.4. Stabilité en cyclage de BSCF-0.80	110
II.4.2.5. Influence des ions de l'électrolyte sur la capacité volumique des BSCFs.....	111
II.5. Conclusion	114
II.6. Références bibliographiques	116

L'amélioration de la densité d'énergie massique des supercondensateurs passe par l'étude d'oxydes à comportement pseudocapacitif, de capacité spécifique élevée et de masse volumique faible. Au contraire, l'amélioration de la densité d'énergie volumique doit se faire en considérant des matériaux d'électrode ayant une capacité spécifique importante et une masse volumique plus élevée. Comme il l'a été démontré dans le chapitre précédent, ceci permet d'augmenter la capacité volumique. La stratégie de cette thèse est donc l'étude d'oxydes polycationiques comme matériaux d'électrode de supercondensateurs. L'intérêt de l'utilisation d'oxydes polycationiques a été traité dans le chapitre précédent. Une grande variété d'oxydes polycationiques existant, il est possible d'envisager l'étude d'oxydes présentant des éléments lourds afin d'obtenir des matériaux de masse volumique plus élevée. Un compromis entre la masse volumique des matériaux d'électrodes et la masse des électrodes doit cependant être envisagé pour ne pas trop pénaliser les performances massiques des supercondensateurs. Ce chapitre se focalise sur une famille d'oxydes de type pérovskite, de formule chimique générale, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$, qui contiennent potentiellement deux centres électrochimiquement actifs, le cobalt et le fer, ainsi qu'un élément lourd, le baryum. Ces matériaux sont nommés par la suite BSCFs lorsqu'il est fait mention de la famille d'oxydes et BSCF-x lorsqu'il est fait mention d'une composition en particulier, x étant la teneur en cobalt sur le site B de la pérovskite. Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur le matériau $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, noté BSCF-0,80 (matériau de la famille des BSCFs le plus étudié dans la littérature), sera tout d'abord détaillée avant de se focaliser sur les voies de synthèse mises en œuvre pour préparer les matériaux. Ce chapitre traitera par la suite des caractérisations physico-chimiques des poudres obtenues ainsi que des caractérisations électrochimiques des électrodes préparées à partir de différentes compositions de BSCFs.

II.1. Etude bibliographique de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)

Le matériau BSCF-0,80, de la famille des pérovskites ABO_3 , cristallise dans une maille cubique. C'est le strontium sur le site A qui la stabilise, le matériau $BaCoO_3$ cristallisant dans la structure hexagonale ^[1]. Le baryum dans le BSCF-0,80 confère à ce matériau une masse volumique de $5,8 \text{ g.cm}^{-3}$ (paramètre de maille de $0,397\text{-}0,398 \text{ nm}$) ^[2,3]. Cette masse volumique, presque six fois supérieure à celle d'un carbone activé, rend ce matériau intéressant pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

Ce matériau possède une très bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) ^[4] et de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) ^[5,6]. A ce titre, BSCF-0,80 est un matériau bien connu dans les applications de conversion de l'énergie impliquant ces réactions. Il fait partie des meilleurs matériaux de cathode pour piles à combustible à électrolyte solide (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) ^[7], et à céramique conductrice protonique (PCFC pour Proton Ceramic Fuel Cell) ^[8]. Il est aussi utilisé en tant qu'anode d'électrolyseur de la vapeur d'eau (SOEC pour Solid Oxide Electrolysis Cell) ^[9]. L'avantage de ce matériau pour ces applications est sa bonne conductivité électronique dans la gamme de température 600-1000°C. Des valeurs de l'ordre de 30 S.cm⁻¹ sont obtenues entre 500 et 900°C ^[10-12]. Du fait de cette bonne conductivité électronique, ce matériau a également été étudié pour des applications de thermoélectricité ^[12,13]. La présence de lacunes dans BSCF-0,80 lui confère une conductivité ionique, des ions O²⁻, qui procède par diffusion lacunaire. Cette conductivité mixte est très importante pour les matériaux de piles à combustible et d'électrolyseurs car elle permet d'agrandir la surface des points de triple contact et donc la surface active pour la réduction de l'oxygène. Une conductivité ionique de 0.018 S.cm⁻¹ est obtenue à 700°C et 0.006 S.cm⁻¹ à 600°C ^[14]. De plus, BSCF-0.80 est perméable à l'oxygène avec des flux de l'ordre de 2 μmol.cm⁻².s⁻¹ à 900°C ^[11]. Il peut ainsi également être utilisé comme membrane de séparation de l'oxygène ^[2,3,11,15]. Cependant, comme électrode de supercondensateurs, la température de fonctionnement de ce matériau sera la température ambiante. Or, il n'existe pas à notre connaissance de valeurs de conductivité électronique et ionique de BSCF-0,80 reportées à température ambiante. Une valeur de conductivité électronique de 2 S.cm⁻¹ à 200°C ^[12] ainsi qu'une valeur de la conductivité totale (électronique et ionique) de 0,14 S.cm⁻¹ à 70°C ^[16] ont été relevées. La conductivité totale est généralement assimilée à la conductivité électronique dans le cas de BSCF-0,80 car la conductivité ionique est deux ordres de grandeur plus faible que la conductivité électronique ^[17,18]. Ces conductivités seront donc plus faibles à température ambiante, d'autant plus que ces valeurs ont été obtenues sur des échantillons qui ont été densifiés, ce qui limite la contribution des joints de grains à la résistance électronique totale. On notera que la mise en forme des électrodes dans les supercondensateurs n'inclut pas de densification. La conductivité de BSCF-0,80 à température ambiante devrait être plus faible que celle du carbone activé, cependant, elle devrait être comparable à celle de MnO₂.

Dans BSCF-0,80, le cobalt et le fer ont une coordinence de 6, ils peuvent avoir un degré d'oxydation de +II, +III ou +IV. A l'inverse, le baryum et le strontium en coordinence

12 n'ont pas d'autre degré d'oxydation que +II. Si BSCF-0,80 est utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateurs, à la fois le cobalt et le fer seraient donc susceptibles de participer au stockage de charges. A ce jour, seule une étude récente sur BSCF-0,80, en tant que matériau d'électrode de supercondensateurs, est reportée par Y. Liu et al. dans la littérature ^[19]. Ces auteurs décrivent BSCF-0,80 comme un matériau d'électrode à comportement pseudocapacitif peu performant du fait d'une très mauvaise tenue en cyclage. En effet, la valeur initiale de la capacité de 600 F.g⁻¹ chute à environ 300 F.g⁻¹ au bout de 5000 cycles (à noter que le grammage de l'électrode n'est pas reporté dans l'article). Cette forte perte de capacité est due à une dissolution importante du baryum et du strontium dans l'électrolyte, une solution de KOH à 6 M. Aucune étude n'a été réalisée dans un électrolyte aqueux neutre et moins concentré. De plus, aucun voltammogramme n'a été fourni permettant de confirmer le caractère pseudocapacitif de BSCF-0,80 dans une solution de KOH à 6 M.

Dans le cadre de cette thèse, BSCF-0,80 a été étudié en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs. Cet oxyde a été synthétisé de plusieurs manières qui sont décrites par la suite. Après avoir sélectionné les meilleures conditions de préparation (voie de synthèse, température de calcination), plusieurs compositions ont été testées : $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ avec $0,75 \leq x \leq 0,90$.

II.2. Voies de synthèse et caractérisations

L'objectif est de préparer des BSCFs ayant des surfaces spécifiques les plus élevées possibles. Pour cela des synthèses nécessitant de faibles températures ont été réalisées telles que la voie hydrothermale ou la synthèse assistée par micro-ondes ; sans succès. De fortes températures de calcination sont nécessaires pour former les BSCFs, ainsi plusieurs voies de synthèse passant par la formation d'un gel ont été utilisées.

II.2.1. Synthèses de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF-0.80)

II.2.1.1. Voie Pechini

Brevetée en 1967 par M.P. Pechini, cette synthèse lui a permis de préparer des titanates et des niobates de plomb et d'alcalino-terreux ^[20]. Son principe se base sur la formation de chélates entre des précurseurs métalliques et un acide α -hydroxycarboxylique. En présence d'alcool polyhydroxyle et suite à une activation thermique, les chélates formés

peuvent subir une réaction de polyestérification, durant laquelle ni cristallisation ni ségrégation ne se produit, créant ainsi une résine. Par la suite, la résine est calcinée afin d'éliminer tous les composants organiques et d'obtenir l'oxyde désiré.

BSCF-0,80 a été préparé par la voie Pechini en dissolvant en proportions stœchiométriques du nitrate de baryum ($Ba(NO_3)_2$), de strontium ($Sr(NO_3)_2$), de cobalt ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) dans de l'eau distillée à 70°C et sous agitation magnétique. Après dissolution, de l'acide citrique (AC) est ajouté dans le milieu de telle sorte que le nombre de moles d'AC soit quatre fois supérieur à celui des nitrates métalliques. Par la suite, de l'éthylène glycol (EG) est introduit à hauteur d'un ratio molaire EG/AC de 3. Tous ces précurseurs ont été fournis par Sigma Aldrich. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures à 70°C pour permettre l'évaporation du solvant jusqu'à l'obtention d'un gel contenant les ions métalliques. Ce gel subit ensuite une polymérisation à 300°C pendant 5 heures avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹. La résine résultante est broyée puis calcinée, soit à 850°C, soit à 950°C, pendant 10 heures avec la même vitesse de montée en température.

II.2.1.2. Hydrogélolation d'acrylates

Le principe de la synthèse par hydrogélolation des acrylates est basé sur la réaction d'addition de Michael, plus particulièrement par la neutralisation de l'ammoniac par l'acide acrylique [121]. Cette réaction entraîne la formation de l'acide 3,3',3''-nitrilopropionique (NTP), de formule $N(CH_2CH_2CO_2H)_3$. Le NTP crée facilement des liaisons hydrogène avec de l'eau pour donner un liquide visqueux. Il est alors capable d'absorber plusieurs fois sa propre masse en eau et peut former un hydrogel. Le NTP peut réagir avec des acrylates de métaux, généralement insolubles, afin de produire un complexe métallique dans lequel les ions métalliques sont distribués de façon homogène [122]. Le passage du complexe à l'oxyde désiré se fait grâce à une étape de traitement thermique. Les avantages de cette voie de synthèse reportés dans la littérature sont : une bonne homogénéité, une mise en œuvre simple et des temps de calcination faibles.

Cette synthèse a été effectuée par Ségolène Henry dans le cadre de son stage de fin de 1^{ère} année du Master Chimie et Sciences des Matériaux de l'Université de Montpellier, en 2017. Le protocole est inspiré de celui élaboré par Z. Khani et al. [123].

La première étape de cette synthèse est la préparation des acrylates de métaux de transition. Les précurseurs utilisés sont les acétates correspondants. Les acétates sont transformés en acrylates par une réaction de type métathèse entre les acétates et l'acide acrylique. Pour cela, 30 mmol d'acétate de baryum ($Ba(CH_3COO)_2$, Alfa Aesar), de strontium ($Sr(CH_3COO)_2$, Sigma Aldrich) et de cobalt ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, Sigma Aldrich) sont dissoutes séparément dans 100 mL d'eau distillée. 60 mmol d'acide acrylique (Sigma Aldrich) sont ensuite ajoutées dans chaque solution. Ces solutions sont par la suite maintenues sous agitation magnétique et sous reflux pendant une heure. Le solvant est alors éliminé à l'évaporateur rotatif. Les acrylates ainsi obtenus sont enfin séchés toute une nuit sous vide. L'hydratation des acrylates formés a été vérifiée par analyse thermogravimétrique (ATG), de la température ambiante jusqu'à 500°C avec une vitesse de 10°C.min⁻¹. Les thermogrammes obtenus ont montré que les acrylates de baryum et de strontium étaient monohydratés ($Ba(CH_2CHCOO)_2 \cdot H_2O$ et $Sr(CH_2CHCOO)_2 \cdot H_2O$ respectivement) alors que l'acrylate de cobalt était dihydraté ($Co(CH_2CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$). A noter que la préparation de l'acrylate de fer à partir de l'acétate de fer a été réalisée. Cependant, au lieu d'obtenir une solution homogène avant le passage à l'évaporateur rotatif, un précipité brun était présent dans le mélange. Le choix a été donc fait de ne pas utiliser l'acrylate de fer comme précurseur mais une solution de nitrate de fer.

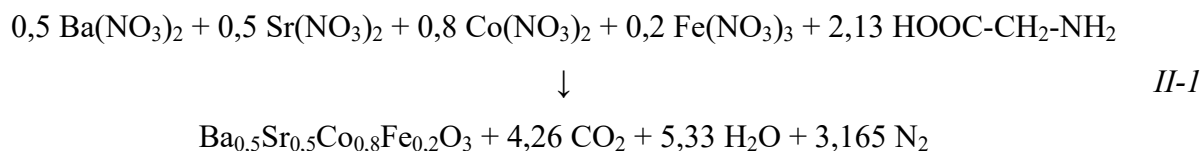
La seconde étape est la réaction d'addition de Michael pour former le NTP ; elle est réalisée séparément pour chaque précurseur d'acrylate. Ainsi, sont dissous séparément les acrylates de baryum, de strontium et de cobalt, en quantité stœchiométrique dans 100 mL d'eau distillée et dans trois ballons différents. Selon le protocole établi par Z. Khani et al., une solution d'ammoniac NH_4OH (30 % de NH_3 dans H_2O , Carlo Rega Reagents) est introduite avec un ratio molaire NH_4OH : acrylate de 100. Le mélange est mis sous agitation magnétique et sous reflux pendant 30 minutes puis de l'acide acrylique est ajouté avec un ratio Acide : NH_4OH de 2. Le tout est laissé sous reflux pendant une nuit puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif, entraînant ainsi la formation des hydrogels contenant les ions métalliques. Le même protocole est appliqué avec une solution de 100 mL de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$, Sigma Aldrich). L'hydrogel de strontium est ensuite récupéré avec 100 mL d'eau distillée et est transvasé dans le ballon contenant l'hydrogel de baryum avant d'éliminer de nouveau le solvant à l'évaporateur rotatif. La même étape est répétée avec l'hydrogel de cobalt puis celui de fer. Finalement, le produit résultant est récupéré puis est calciné à 850°C pendant 10 heures avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

II.2.1.3. Le procédé Glycine-Nitrate

II.2.1.3.1. Principe de synthèse et protocole

Le procédé Glycine-Nitrate (GNP pour Glycine-Nitrate Process) est une synthèse impliquant l'autocombustion d'un précurseur formé par dissolution de sels métalliques. La solution subissant la combustion est constituée de deux éléments : des oxydants (combustibles) comme les nitrates, et un combustible, ici la glycine. Ce combustible libère de la chaleur lors de la combustion, ce procédé est donc exothermique. Cependant, le rôle de la glycine est double car elle agit d'abord en tant qu'agent complexant. Elle permet ainsi une bonne homogénéité des ions métalliques dans le milieu réactionnel et empêche également la précipitation des sels métalliques. La glycine est constituée d'un groupement carboxylique – COOH qui favorise la complexation des cations alcalins et alcalino-terreux comme Ba^{2+} et Sr^{2+} , mais aussi d'un groupement amine $-NH_2$ qui facilite la complexation des métaux de transition comme les ions cobalt et fer [24]. Durant la combustion, plusieurs gaz sont formés : CO_2 , H_2O et N_2 , puis sont évacués [24]. Leur évacuation permet de dissiper la chaleur, et donc d'éviter une augmentation locale de la température ainsi qu'un frittage prématuré des particules. L'étape de combustion débute et se termine rapidement, permettant ainsi d'avoir des temps de synthèse relativement courts comparés à une synthèse classique par voie solide. La cristallinité de l'oxyde préparé peut dépendre de plusieurs paramètres comme le ratio combustible/oxydants ou encore la température de calcination [25].

Typiquement, BSCF-0,80 a été synthétisé en dissolvant dans de l'eau distillée des nitrates de baryum, de strontium, de cobalt et de fer (mêmes sels que ceux utilisés dans la synthèse Pechini). Le mélange est chauffé à $100^\circ C$ sous agitation magnétique. Après dissolution, de la glycine ($HOOC-CH_2-NH_2$, Sigma Aldrich) est ajoutée en large excès. La masse minimale de glycine à ajouter est déterminée selon l'équation II-1 :

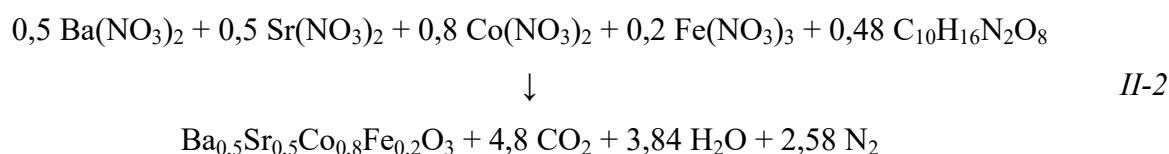


Le nombre de moles de glycine déterminé selon l'équation II-1 est multiplié par 2,5. Selon Civera et al. [25], un ratio molaire glycine/nitrates de 2,5 associé à une combustion à

600°C permet d'obtenir une pérovskite déjà cristallisée. L'eau de la solution est évaporée à 100°C sur la plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un liquide très visqueux, qui est le précurseur de la combustion. A cet instant, le précurseur est transféré dans un four préalablement chauffé à 600°C, à l'intérieur duquel la combustion se déclenche au bout d'environ 5 minutes. Après combustion, les cendres obtenues sont maintenues à 600°C pendant 1 heure pour éliminer un maximum de résidus carbonés. Enfin, une étape de calcination est réalisée, soit à 850°C, soit à 950°C pendant 10 heures avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

II.2.1.3.2. Procédé Glycine-Nitrate modifié

La combustion lors de la synthèse de BSCF-0,80 est difficilement contrôlable, dans le sens où une partie des cendres obtenues est perdue à l'extérieur du creuset. Plusieurs protocoles ont été mis en place dans la littérature pour éviter ce problème mais également pour obtenir un produit plus propre (avec moins de résidus carbonés). Une approche intéressante est l'ajout d'éthylène diamine tétraacétique acide ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, EDTA), qui permet de produire des complexes avec la plupart des cations métalliques, plus stables et plus solubles que les complexes formés par la glycine [26]. Le protocole reste le même que dans le paragraphe précédent et seule la calcination à 850°C a été réalisée. L'EDTA (Sigma Aldrich) est ajouté dans la solution après la glycine. La masse minimale est déterminée selon l'équation II-2 :



Le nombre de moles d'EDTA a été multiplié par 2.

II.2.2. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Les poudres BSCF-0,80 obtenues à l'aide de ces synthèses ont été caractérisées par diffraction des rayons (DRX) pour vérifier leur structure cristalline, à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert en configuration Bragg-Brentano θ -2 θ et avec la raie $K\alpha_1$

du cuivre (1,5406 Å). Les diffractogrammes ont été obtenus pour des angles 2θ allant de 10 à 90° avec un pas de 0,032°. La surface spécifique des poudres a été déterminée grâce à la méthode Brauner-Emmet-Teller (BET) sur un Micromeritics Tristar II à partir des courbes d'adsorption d'azote. La morphologie des poudres a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), sur un Hitachi S4800. La stœchiométrie des matériaux a été déterminée par analyse dispersive en énergie (EDS) sur un FEI Quanta 200 FEG.

II.2.3. Fabrication des électrodes

La fabrication d'une électrode de supercondensateur nécessite le mélange de trois constituants : la matière active qui participe au stockage de charges, un additif carboné permettant d'augmenter la conductivité électronique de l'électrode, et un liant qui permet la stabilité mécanique de l'électrode. Les électrodes testées dans le cadre de cette thèse sont des films autosupportés. Le protocole de préparation de l'électrode est celui décrit par T. Brousse et al. [27]. Dans un bécher sont mélangés 60 % en masse de BSCF (matière active), 30 % en masse de noir d'acétylène (100% compressed, Alfa Aesar), 10 % en masse de polytétrafluoroéthylène (PTFE, 60 % en masse dans de l'eau, Sigma Aldrich) et de l'éthanol. Le mélange est agité magnétiquement et chauffé à 60°C pour homogénéiser les différents constituants et évaporer le solvant. Une pâte est ainsi obtenue. Celle-ci est par la suite étalée plusieurs fois à l'aide d'un rouleau en verre jusqu'à avoir un film d'une épaisseur d'environ 150 µm. Le film est séché toute une nuit pour éliminer les dernières traces d'éthanol. Un disque de 10 mm de diamètre est coupé puis est pressé (10 tonnes) dans une grille d'acier inoxydable qui joue le rôle de collecteur de courant. Le grammage des électrodes préparées est compris entre 5 et 7 mg_{BSCF}.cm⁻², soit entre 8.3 et 11.7 mg_{électrode}.cm⁻², ce qui correspond à des grammages cohérents pour la mise en œuvre d'électrodes de supercondensateur [28].

II.2.4. Méthodes de caractérisation électrochimiques des électrodes

Les électrodes préparées ont été testées électrochimiquement en montage 3 électrodes, avec BSCF comme électrode de travail, une contre électrode en platine et Ag/AgCl (NaCl 3M) en tant que référence. Les tests ont été effectués en milieu aqueux neutre, acide et basique. Les tests sur les électrodes BSCF-0,80 ont été effectués par voltammétrie cyclique à l'aide d'un galvanostat-potentiostat VMP3 de Biologic fonctionnant avec le logiciel EC-Lab.

La capacité spécifique C_{spe} (en $F.g^{-1}$) de ces électrodes a été déterminée en utilisant la relation II-3 :

$$C_{spe} = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i \cdot dV}{\Delta V \cdot v \cdot m} \quad II-3$$

Où $\int_{V_i}^{V_f} i \cdot dV$ est l'aire de la partie positive du voltammogramme, ΔV est la fenêtre de potentiel considérée (en V), v est la vitesse de balayage (en $V.s^{-1}$) et m la masse de matière active (en g). La capacité volumique intrinsèque au matériau actif C_{vol} (en $F.cm^{-3}$) a été calculée selon la relation II-4 :

$$C_{vol} = C_{spe} \cdot \rho \quad II-4$$

ρ étant la masse volumique cristallographique (en $g.cm^{-3}$). La capacité volumique déterminée grâce à cette formule correspond à la capacité volumique intrinsèque de la matière active et non pas celle de l'électrode (car la porosité de l'électrode n'est pas prise en compte).

Une fois la meilleure voie de synthèse sélectionnée (meilleures capacités spécifique et volumique obtenues), l'étude se portera sur l'influence de la composition de l'oxyde sur les performances et une étude plus poussée sera effectuée (étude du phénomène d'autodécharge et évaluation de la stabilité en cyclage).

II.3. Caractérisations de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ et son comportement comme matériau d'électrode

II.3.1. Caractérisations physico-chimiques de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)

Dans cette partie, les matériaux BSCF-0,80 préparés selon les voies de synthèse détaillées dans le paragraphe II.2.1 sont notés :

- BSCF-0,80-P : synthèse par voie Pechini
- BSCF-0,80-HA : hydrogélotion des acrylates
- BSCF-0,80-GNP : procédé Glycine-Nitrate
- BSCF-0,80-mGNP : procédé Glycine-Nitrate modifié

Les diffractogrammes des poudres BSCF-0,80-P, BSCF-0,80-HA, BSCF-0,80-GNP et BSCF-0,80-mGNP sont respectivement en Figure II-1.a, b, c et d.

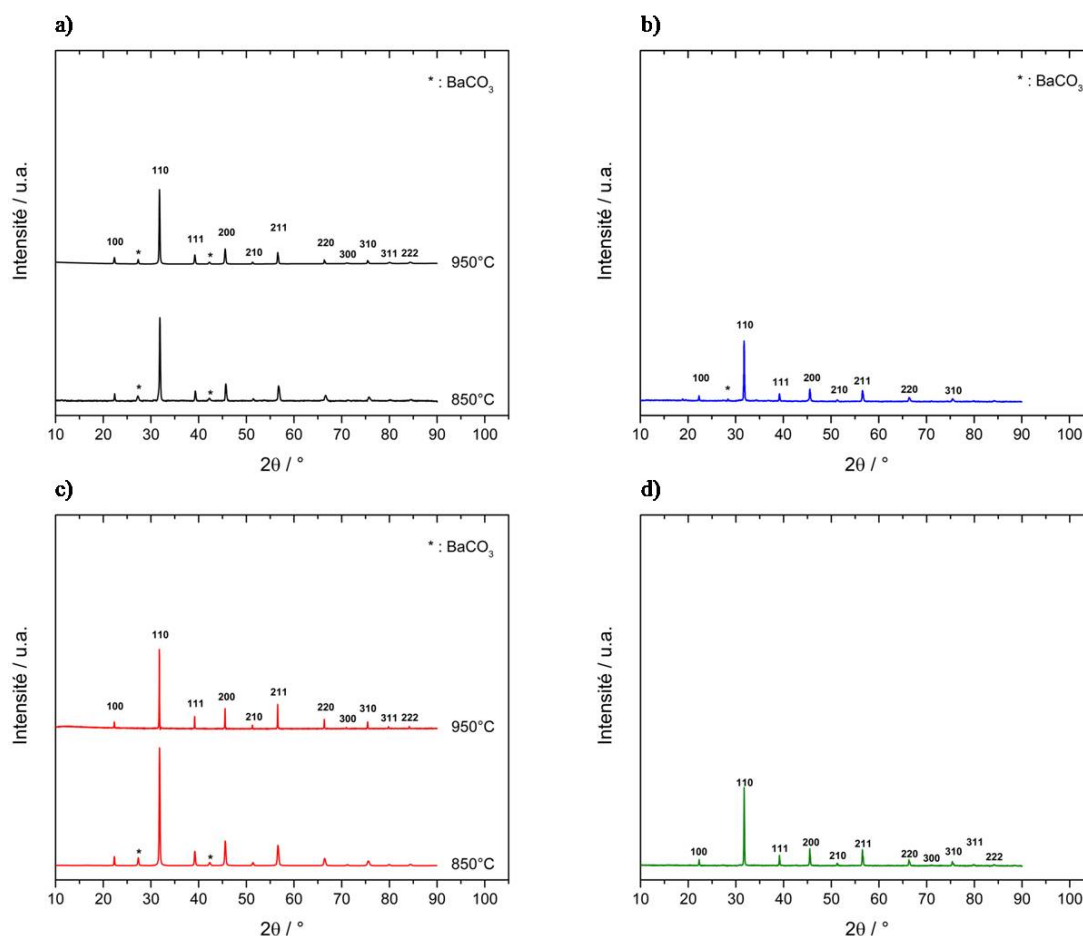


Figure II-1: Diffractogrammes des rayons X des poudres a) BSCF-0,80-P calcinées à 850°C et 950°C, b) BSCF-0,80-HA (calcinée à 850°C), c) BSCF-0,80-GNP calcinées à 850°C et 950°C et d) BSCF-0,80-mGNP (calcinée à 850°C).

Pour toutes les synthèses effectuées, ces diffractogrammes montrent que la phase BSCF est formée (Banque de données HighScore Plus, Reference Pattern 00-020-0127 ^[29]). Ils présentent tous les pics caractéristiques de la structure cubique et leur groupe d'espace est bien le groupe Pm-3m comme attendu. Les pics sont tous très bien définis, confirmant la haute cristallinité de ces matériaux qui a pu être favorisée grâce à la température de calcination élevée. Toutefois, des impuretés de carbonates de baryum $BaCO_3$ (Banque de données HighScore Plus, Reference Pattern 00-001-0506 ^[30]) sont retrouvées dans les cas des poudres préparées par voie Pechini, hydrogélotion d'acrylates et GNP avec une calcination à 850°C. Une calcination à 950°C après une synthèse par GNP permet de supprimer ces carbonates. La synthèse mGNP accompagnée d'une calcination à 850°C ne produit pas de carbonate de baryum, ce qui pourrait être dû à une meilleure complexation des ions Ba^{2+}

grâce à l'ajout d'EDTA dans la solution. Le carbonate de baryum est indésirable car c'est un composé qui n'est pas actif électrochimiquement, il apportera simplement de la « masse morte ». Les paramètres de maille de ces BSCF-0,80 ont été calculés par affinement Le Bail à l'aide du logiciel FullProf[®]. Ces paramètres (a) ainsi que les volumes de maille (V) correspondants sont récapitulés dans le Tableau II-1. Les paramètres de maille des BSCF-0,80-P et BSCF-0,8-GNP sont similaires alors que ceux des deux autres sont légèrement plus faibles. Ces paramètres sont toutefois similaires à ceux observés dans la littérature [2,3].

Tableau II-1 : Paramètre et volume de maille des différents BSCF-0,80 préparés. Ces valeurs ont été extraites par affinement Le Bail.

Matériaux	a / Å	V / Å ³
BSCF-0,80-P (850°C)	3,984 (2)	63,233(1)
BSCF-0,80-P (950°C)	3,987 (4)	63,390(2)
BSCF-0,80-HA	3,974 (2)	62,763(1)
BSCF-0,80-GNP (850°C)	3,985 (2)	63,276(1)
BSCF-0,80-GNP (950°C)	3,984 (2)	63,218(1)
BSCF-0,80-mGNP	3,968 (5)	62,476(2)

Calculer la masse volumique cristallographique de ces échantillons ne sera possible qu'après vérification de la stœchiométrie du baryum, du strontium, du cobalt et du fer afin de déterminer la masse molaire des matériaux. La composition chimique a donc été déterminée par EDS sur quatre zones. Les pourcentages atomiques utilisés pour calculer ces ratios sont donc la moyenne de quatre pourcentages. Les ratios atomiques Ba/(Ba+Sr), Co/(Co+Fe) ainsi que (Ba+Sr)/(Co+Fe) sont reportés dans le Tableau II-2. D'après les ratios obtenus, il s'avère que les BSCF-0,80 préparés par voie Pechini et par hydrogélotion des acrylates sont lacunaires sur le site A de la pérovskite (site du baryum et du strontium), ce qui veut dire que pour assurer l'électroneutralité des matériaux, soit les degrés d'oxydation du cobalt et du fer sont plus élevés que ce qui est initialement attendu, soit la sous-stœchiométrie en oxygène est très importante. De plus, le pourcentage atomique de baryum dévie légèrement de la stœchiométrie ciblée. Cette dernière observation peut également se faire pour BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C. En réalité, cette déviation de la stœchiométrie du baryum et du

strontium se retrouve pour les matériaux dont le diffractogramme montre la présence de carbonate de baryum. Pour appuyer ce dernier point, les proportions de baryum et de strontium correspondent à celles visées pour BSCF-0,80-GNP calciné à 950°C et pour BSCF-0,80-mGNP. Les proportions en cobalt et en fer sont en accord avec l'objectif, à l'exception de BSCF-0,80-HA qui présente une sur-stœchiométrie en cobalt. Ces résultats mettent en avant la difficulté de contrôler la composition pour la synthèse par hydrogélotion des acrylates.

Suite à ces analyses EDS, les formules chimiques expérimentales de ces BSCFs s'écrivent comme suit :

- BSCF-0,80-P (850°C) : $(Ba_{0,55}Sr_{0,45})_{0,92}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$
- BSCF-0,80-P (950°C) : $(Ba_{0,53}Sr_{0,47})_{0,94}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$
- BSCF-0,80-HA : $(Ba_{0,53}Sr_{0,47})_{0,88}Co_{0,84}Fe_{0,16}O_{3-\delta}$
- BSCF-0,80-GNP (850°C) : $Ba_{0,54}Sr_{0,46}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$
- BSCF-0,80-GNP (950°C) : $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$
- BSCF-0,80-mGNP : $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$

Tableau II-2 : Valeurs des ratios atomiques Ba/Sr, Co/Fe et (Ba+Sr)/(Co+Fe) des BSCF-0,80 préparés. Ces valeurs ont été obtenues par analyse EDS.

Synthèse	Ba/(Ba+Sr)	Co/(Co+Fe)	(Ba+Sr)/(Co+Fe)
Objectif	0,5	0.80	1
BSCF-0,80-P (850°C)	0,55 ($\pm$ 0,02)	0,78 ($\pm$ 0,02)	0,92 ($\pm$ 0,02)
BSCF-0,80-P (950°C)	0,53 ($\pm$ 0,03)	0,80 ($\pm$ 0,02)	0,94 ($\pm$ 0,02)
BSCF-0,80-HA	0,53 ($\pm$ 0,04)	0,84 ($\pm$ 0,03)	0,88 ($\pm$ 0,03)
BSCF-0,80-GNP (850°C)	0,54 ($\pm$ 0,02)	0,81 ($\pm$ 0,01)	0,96 ($\pm$ 0,01)
BSCF-0,80-GNP (950°C)	0,51 ($\pm$ 0,03)	0,80 ($\pm$ 0,02)	1,04 ($\pm$ 0,02)
BSCF-0,80-mGNP	0,51 ($\pm$ 0,01)	0,80 ($\pm$ 0,01)	0,97 ($\pm$ 0,02)

La masse volumique cristallographique du BSCF est une caractéristique primordiale qui doit être connue car par la suite, elle permettra de calculer la capacité volumique intrinsèque de BSCF-0,80 (voir relation II-4). La masse volumique cristallographique est

calculée à partir de la masse molaire du composé ainsi que du volume de maille obtenu grâce à l'affinement Le Bail (voir Tableau II-1). Le calcul de la masse volumique cristallographique ρ des différents BSCF-0,80 se fait grâce à la formule II-5 ci-dessous :

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot V} \quad II-5$$

Avec ρ la masse volumique cristallographique de BSCF-0,80 (en g.cm^{-3}), Z le nombre d'unités formulaires dans la maille (ici $Z = 1$), M la masse molaire de BSCF-0,80 (en g.mol^{-1}), N_A le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et V le volume d'une maille (en cm^3). La masse molaire ainsi que la masse volumique cristallographique des BSCF-0,80 préparés sont listées dans le Tableau II-3. Les échantillons ayant un déficit sur le site A de la pérovskite présentent une masse volumique cristallographique plus faible que les autres, avec des valeurs s'écartant de $5,8 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur reportée dans la littérature [2,3]. Ceci peut s'expliquer par la plus faible teneur en baryum qui est l'élément le plus lourd présent dans BSCF-0,80. En revanche, les BSCFs-0,80 préparés par GNP et mGNP ont des masses volumiques cristallographiques proches de $5,8 \text{ g.cm}^{-3}$. BSCF-0,80-mGNP présente la masse volumique la plus élevée.

Tableau II-3 : Masses molaires et masses volumiques cristallographiques des BSCFs-0,80

Synthèse	M / g.mol^{-1}	ρ / g.cm^{-3}
BSCF-0,80-P (850°C)	212,08	5,571 (1)
BSCF-0,80-P (950°C)	213,43	5,593 (1)
BSCF-0,80-HA	206,30	5,460 (1)
BSCF-0,80-GNP (850°C)	220,77	5,795 (1)
BSCF-0,80-GNP (950°C)	218,78	5,747 (1)
BSCF-0,80-mGNP	218,78	5,817 (1)

La morphologie des BSCFs-0,80 a été observée par MEB. Les clichés sont représentés en Figure II-2. L'observation de ces clichés montre que les particules obtenues sont de taille micrométrique, quelle que soit la synthèse utilisée. La synthèse par voie Pechini entraîne la formation des particules les plus grandes, de taille non homogène. Des tailles allant de la

vingtaine à la centaine de micromètres sont obtenues. Les particules obtenues par GNP sont limitées à 50 μm alors que les synthèses HA et mGNP conduisent à des particules de 10 μm ou moins. La taille micrométrique des particules peut être expliquée par la température de calcination importante utilisée qui favorise leur croissance. Les particules plus grandes obtenues à 950°C comparées à 850°C (voir Figures II-2.a vs II-2.c et Figures II-2.g vs II-2.i) vont également dans ce sens. En effectuant un grossissement plus important, il est possible d'observer que les BSCFs-0,80 issus des synthèses GNP et mGNP possèdent des pores ouverts qui sont particulièrement visibles sur la Figure II-2.h correspondant à BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C. Cependant, cette porosité n'est pas présente pour les poudres issues des synthèses Pechini et HA. Elle est en fait due à l'évacuation des gaz lors de la combustion du précurseur. BSCF-0,80-GNP calciné à 950°C (Figure II-2.j) présente également cette porosité mais en plus faible proportion à cause des particules plus grandes qui semblent avoir commencé à fritter.

L'étude de la morphologie des poudres a été complétée par la mesure de leur surface spécifique par adsorption d'azote (méthode BET). Les isothermes correspondant sont présentées en Figure II-3. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) ainsi que les tailles et volumes de pores (V_p) obtenus à partir des calculs BJH sont reportés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Surfaces spécifiques (BET), tailles et volumes de pores (calculs BJH) des BSCFs-0,80

Synthèse	$S_{\text{BET}} \pm 0,1 / \text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Taille des pores / nm	$V_p / 10^{-3} \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
BSCF-0,80-P (850°C)	1,2	9	3,3
BSCF-0,80-P (950°C)	0,4	13	1,1
BSCF-0,80-HA	0,9	10	3,6
BSCF-0,80-GNP (850°C)	1,4	7	4,3
BSCF-0,80-GNP (950°C)	0,6	5	1,7
BSCF-0,80-mGNP	2	15	7,1

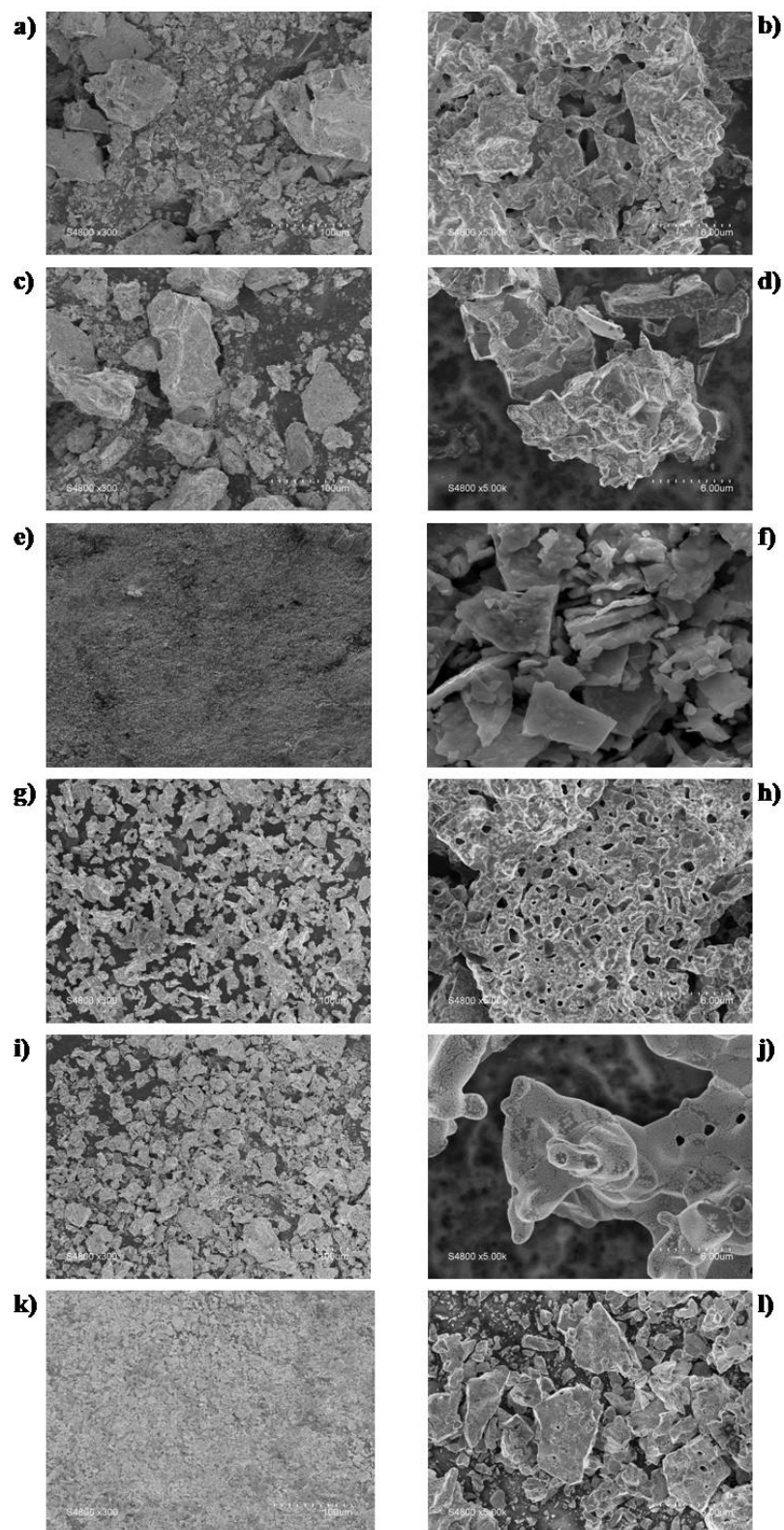


Figure II-2 : Clichés MEB des poudres BSCF-0,80-P (850°C), BSCF-0,80-P (950°C), BSCF-0,80-HA (850°C), BSCF-0,80-GNP (850°C), BSCF-0,80-GNP (950°C) et BSCF-0,80-mGNP (850°C) grossis 300 fois (respectivement a), c), e), g), i) et k)) et 5000 fois (respectivement b), d), f), h), j) et l)).

Les isothermes d'adsorption de tous les BSCFs-0,80 enregistrées sont de type IV, caractéristique d'une structure mésoporeuse. La taille des pores mesurée est comprise entre 5 et 15 nm, ce qui confirme la présence de mésoporosité. Comme évoqué précédemment, cette porosité correspond à un réseau intra-particules pour BSCF-0,80-GNP et BSCF-0,80-mGNP permettant d'évacuer les gaz produits pendant la combustion. Dans les autres cas, cette porosité est en réalité une porosité inter-particules. Les volumes de pores des matériaux calcinés à 950°C sont plus petits que ceux calcinés à 850°C, ce qui est cohérent avec la plus grande taille des particules. Les BSCF-0,80-GNP et BSCF-0,80-mGNP ont également des volumes de pores plus élevés que ceux des BSCF-0,80-P et BSCF-0,80-HA grâce à leur porosité intra-particules en plus de leur porosité inter-particules. La surface spécifique de ces matériaux est très faible, elle est comprise entre 0,5 et 2 $m^2.g^{-1}$. Ces faibles valeurs sont cohérentes avec les observations effectuées par MEB, à savoir la grande taille des particules due à la température de calcination élevée. De plus, l'évolution de la surface spécifique selon la méthode de préparation suit la même évolution que le volume des pores.

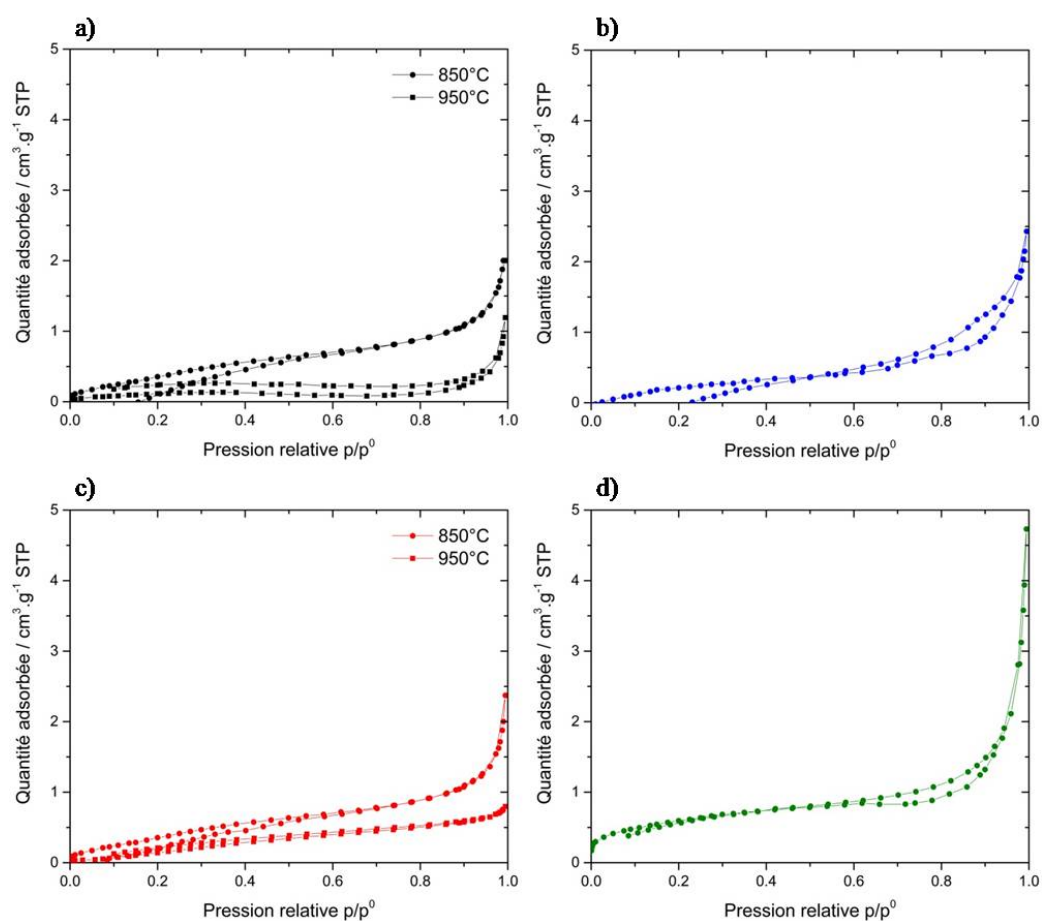


Figure II-3 : Isothermes d'adsorption d'azote a) des BSCFs-0,80-P, b) de BSCF-0,80-HA (850°C), c) des BSCFs-0,80GNP et d) de BSCF-0,80-mGNP (850°C).

Ces caractérisations physico-chimiques ont montré que les matériaux synthétisés sont morphologiquement similaires avec des caractéristiques bien loin de celles des carbones activés utilisés dans les EDLCs commercialisés, notamment en termes de taille de particules et de surface spécifique. Par la suite, ces BSCFs-0,80 ont été testés comme matériaux d'électrode de supercondensateur.

II.3.2. Comportement électrochimique de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF-0,80)

Les électrodes à base de BSCF-0,80 ont été testées dans un montage à trois électrodes comme décrit dans le paragraphe II.2.4. Les tests ont été effectués dans un électrolyte aqueux, par voltammétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} . Tout d'abord, plusieurs électrolytes de différents pH ont été testés afin de vérifier le comportement électrochimique des électrodes en fonction de l'acidité du milieu. Les voltammogrammes des électrodes faites à partir de BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C enregistrés dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH, d'acide sulfurique H_2SO_4 et de nitrate de lithium LiNO_3 de concentration 0,5 M sont représentés en Figure II-4. Le comportement électrochimique de BSCF-0,80-GNP diffère selon l'électrolyte utilisé. Dans un électrolyte basique, le voltammogramme n'a pas une forme rectangulaire et n'est donc pas caractéristique d'un comportement capacitif ou pseudocapacitif alors que dans l'acide sulfurique, le voltammogramme « rectangulaire » correspondant suggère un comportement pseudocapacitif, dans une fenêtre de potentiel allant de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl. Cependant, la capacité est très limitée étant donné le faible courant débité. En revanche, dans un électrolyte aqueux neutre (LiNO_3), la forme quasi rectangulaire du voltammogramme suggère un comportement pseudocapacitif dans les mêmes conditions de potentiel, avec un courant débité pendant le cyclage permettant d'atteindre des capacités intéressantes.

Pour ces raisons, les électrolytes aqueux basiques et acides ne sont pas envisagés pour la suite de l'étude et les différentes électrodes à base de BSCF-0,80 ont été testées seulement dans LiNO_3 0,5 M.

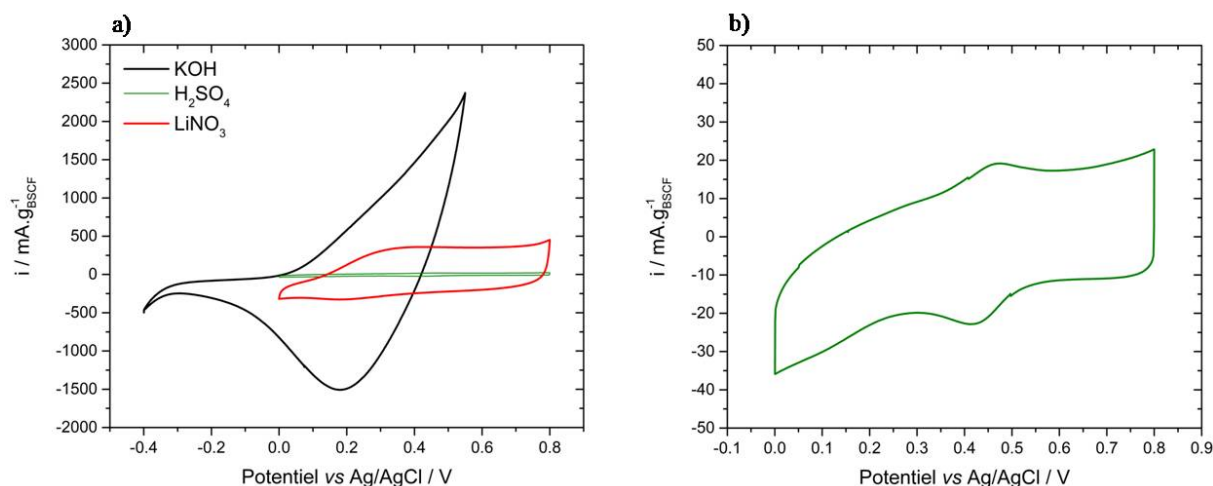


Figure II-4 : Voltammogrammes enregistrés pour une électrode à base de BSCF-0,80-GNP à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a) dans une solution de KOH, de H_2SO_4 et de LiNO_3 à $0,5 \text{ M}$; b) est un zoom du voltammogramme enregistré dans H_2SO_4 .

Les voltammogrammes des différentes électrodes sont représentés en Figure II-5. Les formes de ceux-ci sont similaires et leur enveloppe est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif. Toutefois, une distorsion de cette enveloppe est observable vis-à-vis de la forme quasi rectangulaire (la forme quasi rectangulaire trouve son origine dans la relation linéaire entre la quantité de charges stockées et la largeur de la fenêtre de potentiel balayée) communément admise pour un matériau ayant un comportement pseudocapacitif idéal. Une contribution faradique serait donc à l'origine de cette distorsion comme il l'a déjà été remarquée pour un oxyde de fer Fe_3O_4 [31]. Ces électrodes sont capables de cycliser sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl. BSCF-0,80 peut donc être utilisé comme matériau d'électrode positive de supercondensateur. Dans un dispositif complet, elle pourrait donc être associée à une électrode de carbone activé, de Fe_3O_4 ou encore de FeWO_4 . En dessous de 0 V et au-dessus de 0,8 V vs Ag/AgCl, l'électrolyte commence à se dégrader via les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement. Le témoin de ces phénomènes est la diminution du courant à 0 V vs Ag/AgCl, qui est observée en Figure II-5.d, et son augmentation à 0,8 V vs Ag/AgCl, qui est visualisée sur les voltammogrammes des Figures II-5.b et II-5.c. Bien que la forme de ces courbes soit similaire, les aires sont différentes d'une électrode à l'autre, suggérant une différence de capacités.

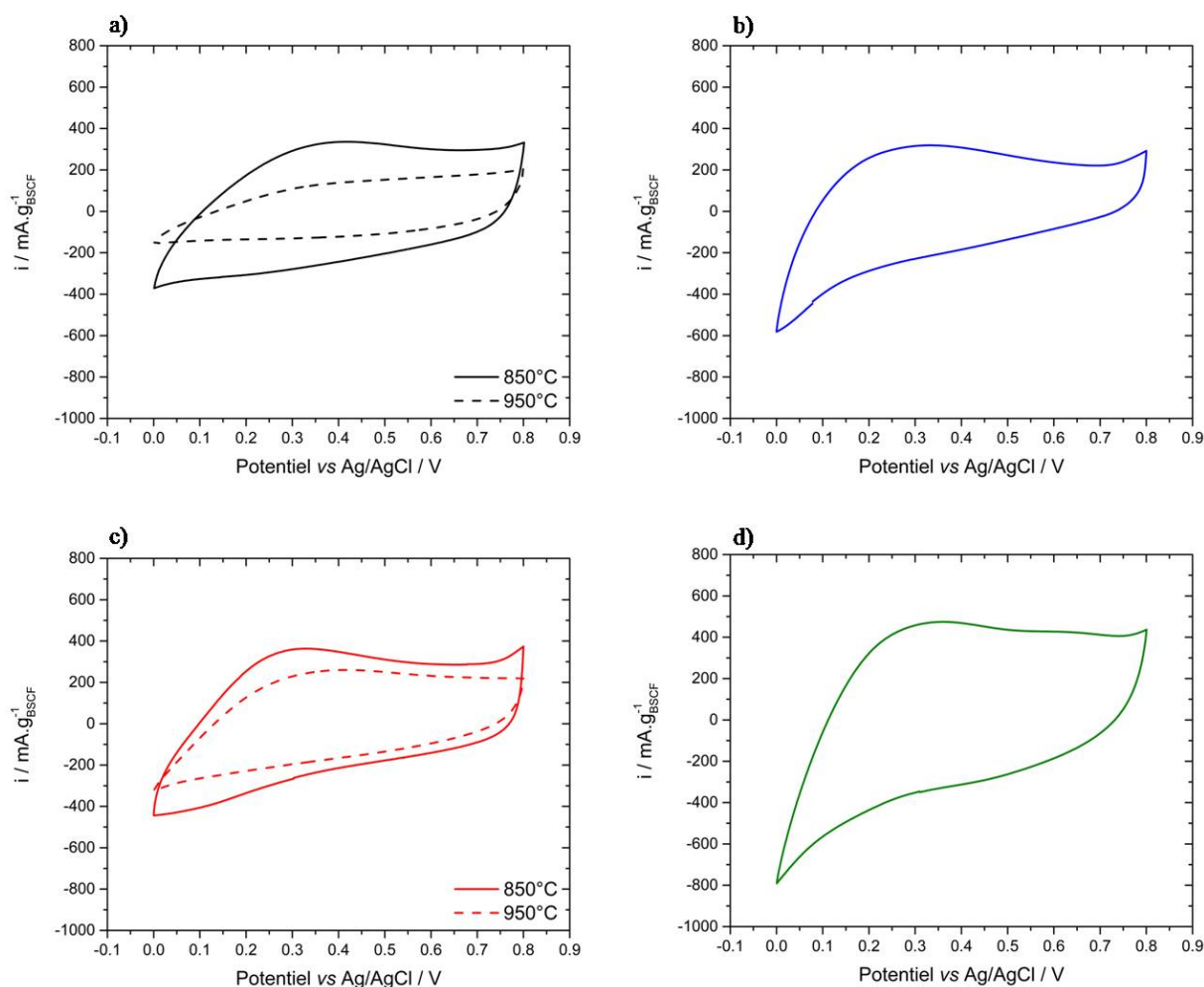


Figure II-5 : Voltammogrammes a) de BSCF-0,80-P calciné à 850°C et 950°C, b) de BSCF-0,80-HA calciné à 850°C, c) de BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C et 950°C et d) de BSCF-0,80-mGNP calciné à 850°C. Ces voltammogrammes ont été enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans une solution de LiNO_3 0,5 M.

Etant donné la forme distordue de ces voltammogrammes et le comportement pseudocapacitif non idéal des électrodes à base de BSCF-0,80, les capacités, capacités spécifiques et capacités volumiques doivent être exprimées en C, C.g^{-1} et C.cm^{-3} respectivement [32]. Toutefois, pour faciliter la comparaison avec les valeurs de la littérature, les valeurs seront également reportées en F, F.g^{-1} et F.cm^{-3} . Les capacités spécifiques calculées à partir des voltammogrammes ci-dessus sont résumées en Figure II-6. Les capacités spécifiques annoncées dans ce manuscrit sont rapportées à la masse de matière active ; la contribution du noir d'acétylène pouvant être négligée (la capacité spécifique d'une électrode de noir d'acétylène à 90 % en masse est de 3 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} , dans LiNO_3 5 M et pour une

fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl), seule la matière active participe au stockage de charges.

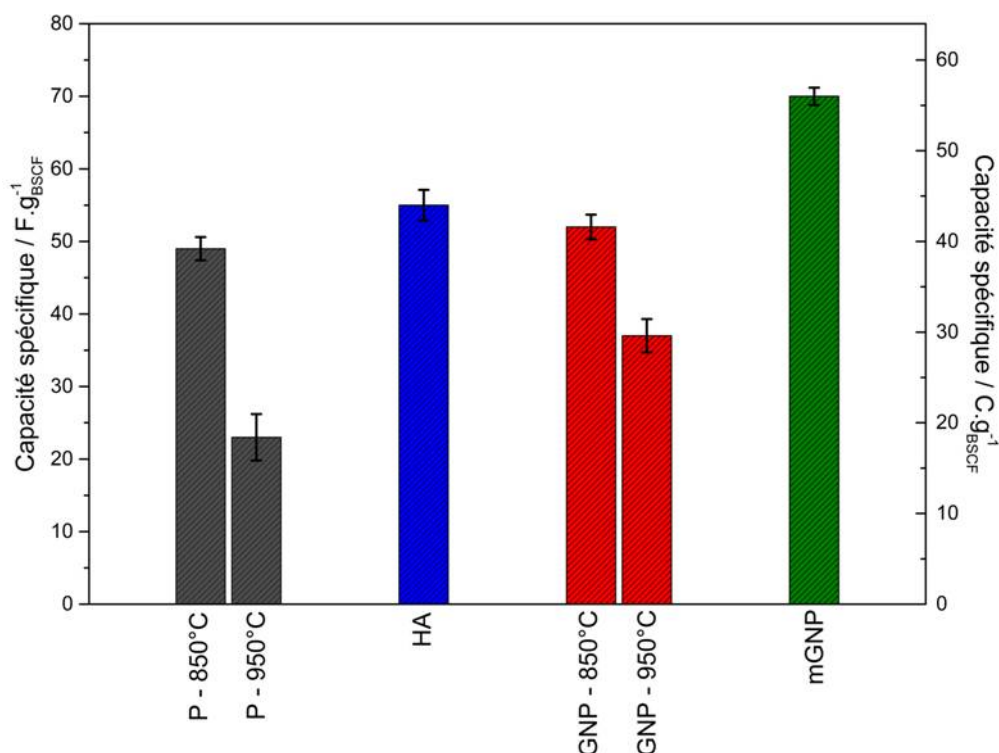


Figure II-6 : Capacités spécifiques des électrodes à base de BSCF-0,80-P calciné à 850°C et 950°C, de BSCF-0,80-HA calciné à 850°C, de BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C et 950°C et de BSCF-0,80-mGNP calciné à 850°C en $F.g^{-1}$ et $C.g^{-1}$ à $5 mV.s^{-1}$ dans $LiNO_3$ 0,5 M

Les capacités spécifiques de BSCF-0,80-HA, de BSCF-0,80-P et de BSCF-0,80-GNP calcinés à 850°C sont similaires à l'incertitude près à $5 mV.s^{-1}$, avec des valeurs autour de 42 $C.g^{-1}$, soit 52 $F.g^{-1}$. Cette similarité semble normale étant données les caractéristiques morphologiques comparables des différents oxydes. La capacité surfacique est supérieure à $1600 \mu C.cm^{-2}$, soit $2000 \mu F.cm^{-2}$. La capacité surfacique de la double couche électrochimique d'un carbone activé est souvent considérée être entre 10 et 20 $\mu F.cm^{-2}$. Les très fortes capacités surfaciques obtenues pour les BSCFs-0,80 comparées à celle d'un carbone activé, démontrent que le comportement des BSCFs-0,80 est pseudocapacitif et que le mécanisme de stockage de charges se fait donc par des réactions redox. A noter que la présence de lacunes sur le site A de la pérovskite, observée pour les oxydes BSCF-0,80-P et BSCF-0,80-HA, n'a pas d'impact négatif sur la capacité, puisque la capacité de BSCF-0,80-GNP (stœchiométrique sur le site A) a une capacité similaire. Les oxydes calcinés à 950°C ont une capacité plus

faible que leur correspondant ayant subi une calcination à seulement 850°C. Ceci semble cohérent avec la plus faible surface spécifique des oxydes chauffés à plus haute température. Toutefois, la différence de surface spécifique est trop faible pour observer une telle diminution de la capacité. Elle pourrait être expliquée par un nombre de sites électrochimiquement actifs moins important. L'électrode présentant la meilleure capacité est celle à base de BSCF-0.80-mGNP. Sa capacité spécifique est de 55 C.g⁻¹, soit 69 F.g⁻¹. Cette amélioration de performance par rapport à son homologue à base de BSCF-0,80-GNP calciné à 850°C peut être due à la surface spécifique légèrement plus grande ; toutefois, le plus probable est que cette amélioration découle de l'absence de carbonates de baryum, masse morte dans l'électrode. La capacité volumique intrinsèque de BSCF-0,80-mGNP s'élève donc à 317 C.cm⁻³, soit 396 F.cm⁻³. Comparé à la capacité volumique d'un carbone activé, de capacité spécifique et masse volumique moyennes de 100 F.g⁻¹ et 1 g.cm⁻³ respectivement, soit une capacité volumique de 100 F.cm⁻³ (100 C.cm⁻³ en considérant une fenêtre de potentiel de 1 V), la capacité volumique intrinsèque de BSCF-0,80-mGNP est 4 fois supérieure à celle d'un carbone activé, malgré une capacité spécifique plus faible. Il est possible de déterminer approximativement la capacité volumique d'une électrode à base de BSCF-0,80 en multipliant la capacité volumique intrinsèque à BSCF-0,80 par la compacité de l'électrode (1 – porosité ; typiquement 20 % dans le cas d'une électrode autosupportée) et par le ratio massique de BSCF-0,80 (60 %). En première approximation, la capacité volumique de l'électrode à base de BSCF-0.80-mGNP est de 38 C.cm⁻³, soit 48 F.cm⁻³, ce qui est environ un facteur 3 par rapport à une électrode autosupportée contenant 75 % de carbone activé.

D'après les tests effectués par voltammétrie cyclique, la synthèse mGNP permet de préparer l'oxyde BSCF-0,80 présentant la meilleure capacité spécifique grâce notamment à l'absence de carbonates à l'issue de la synthèse (contrairement aux synthèses P, HA et GNP). De plus, sa rapidité, sa facilité de mise en œuvre ainsi que l'excellent contrôle de la stœchiométrie en font une voie de synthèse de choix pour la poursuite de l'étude. Dans la suite de ce chapitre, l'influence des teneurs en cobalt et en fer dans BSCF sur les performances électrochimiques est évaluée. Pour cela quatre BSCFs avec différents ratios Co/Fe sont préparés par la voie de synthèse mGNP. La stabilité en cyclage ainsi que le phénomène d'autodécharge seront étudiés sur l'électrode présentant la meilleure capacité.

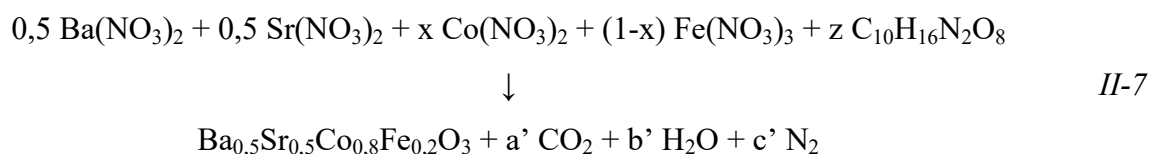
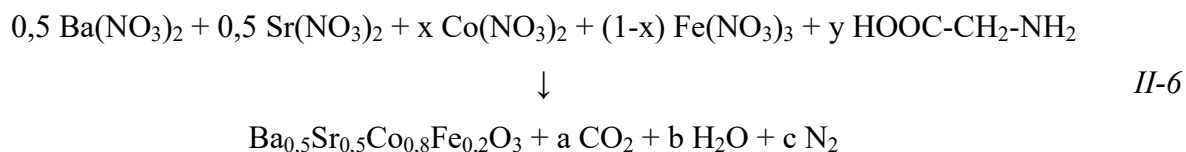
II.4. Influence de la teneur en Co et en Fe dans BSCF sur les performances électrochimiques

Quatre phases ont été préparées. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans le journal *Electrochimica Acta* ^[33]. Les quatre oxydes étudiés dans cette partie sont :

- $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,75}Fe_{0,25}O_{3-\delta}$: BSCF-0,75
- $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,80}Fe_{0,20}O_{3-\delta}$: BSCF-0,80
- $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,85}Fe_{0,15}O_{3-\delta}$: BSCF-0,85
- $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,90}Fe_{0,10}O_{3-\delta}$: BSCF-0,90

II.4.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des matériaux

Ces oxydes ont été préparés par le procédé Glycine-Nitrate modifié (mGNP) décrit en paragraphe II.2.1.3.2. Afin de prendre en compte la stœchiométrie en Co et en Fe dans les BSCFs, les réactions de synthèse II-1 et II-2 servant à calculer la masse de glycine et d'EDTA sont généralisées comme suit :



Où x correspond au coefficient stœchiométrique du cobalt, y est le coefficient stœchiométrique de la glycine : $y = (12-3x)/4.5$, a , b et c sont les coefficients stœchiométriques du CO_2 , de H_2O et de N_2 produits par la glycine respectivement, avec $a = 2y$, $b=2,5y$ et $c = (5-x+y)/2$; z est le coefficient stœchiométrique de l'EDTA : $z = (12-3x)/20$, a' , b' et c' sont les coefficients stœchiométriques de CO_2 , H_2O et N_2 produits par l'EDTA respectivement, avec $a' = 10z$, $b' = 8z$ et $c' = (5-x+2z)/2$.

Les diffractogrammes des 4 matériaux sont présentés en Figure II-7.a. Ces diffractogrammes montrent que, quelle que soit leur composition dans cette gamme, les BSCFs cristallisent tous dans la structure cubique et leur groupe d'espace est toujours le groupe Pm-3m. L'augmentation de la teneur en cobalt au détriment du fer n'entraîne donc pas de distorsion au sein de la structure du fait de la différence des rayons ioniques. L'affinement Le Bail utilisé pour déterminer les paramètres de maille et les volumes de maille (Figure II-7.b) a montré une diminution du paramètre de maille et donc du volume lorsque la teneur en cobalt dans les BSCFs est plus importante. Les valeurs des paramètres et volumes de maille sont dans le Tableau II-6.

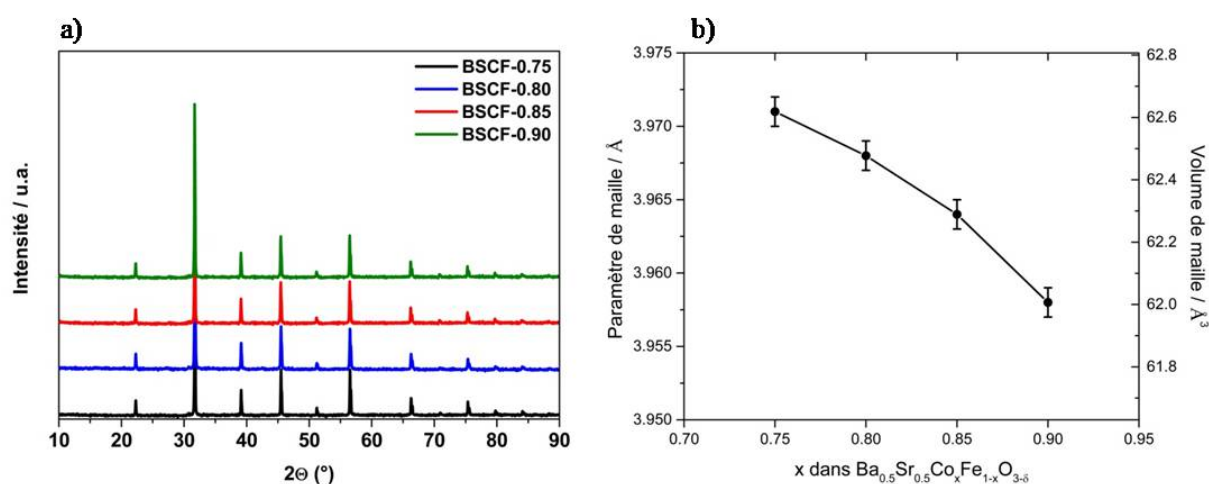


Figure II-7 : a) Diffractogrammes des rayons X des BSCFs préparés par mGNP et b) Evolution des paramètres et des volumes de maille (déterminés par affinement Le Bail) des BSCFs en fonction de la teneur en cobalt.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (Figure II-8.a-d) montrent que les BSCFs préparés ont la même morphologie, quelle que soit la teneur en cobalt. Les particules ont une taille de l'ordre de la dizaine de μm , cohérente avec les faibles surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote, dont les isothermes de type IV sont représentés en Figure II-8.e. Les surfaces spécifiques sont similaires d'une composition à l'autre, elles sont comprises entre 1 et 2 $m^2.g^{-1}$. Elles sont également reportées dans le Tableau II-6.

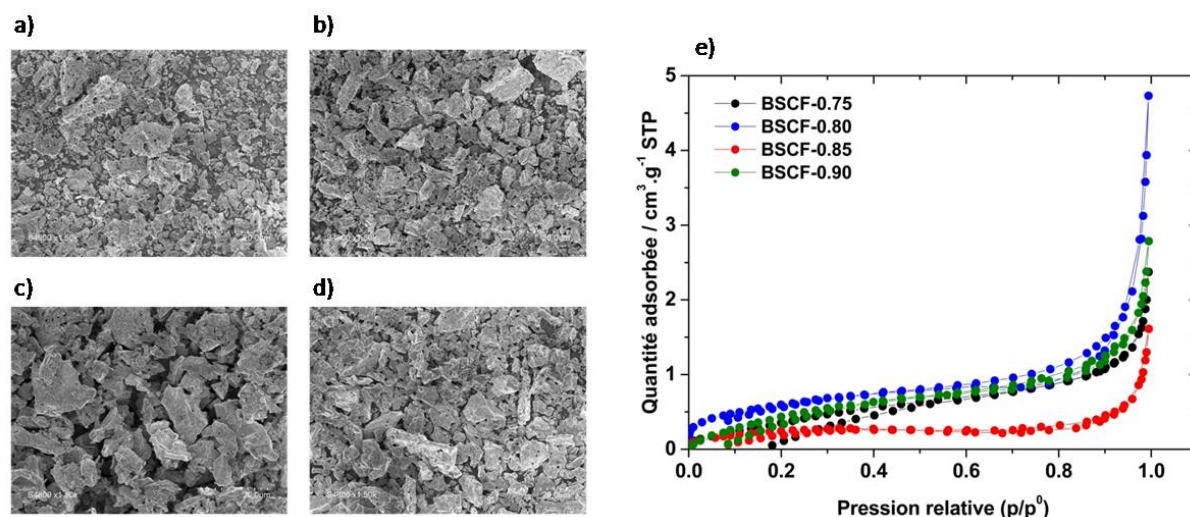


Figure II-8 : Clichés MEB de a) BSCF-0,75, b) BSCF-0,80, c) BSCF-0,85 et d) BSCF-0,90 préparés par mGNP ; e) isothermes d'adsorption d'azote des BSCFs.

La composition chimique des BSCFs a également été évaluée à l'aide de l'EDS. Les ratios atomiques Ba/(Ba+Sr), Co/(Co+Fe) et (Ba+Sr)/(Co+Fe) sont données dans le Tableau II-5. Ces ratios confirment l'excellent contrôle de la stœchiométrie via la synthèse mGNP puisque les ratios obtenus correspondent à ceux attendus. Les masses volumiques cristallographiques des BSCFs, déterminées grâce à la relation II-5 et à partir des masses molaires des BSCFs dont les compositions ont été confirmées par EDS, sont aussi reportées dans le Tableau II-6. En cohérence avec l'évolution des paramètres de maille, la masse volumique cristallographique augmente avec la teneur en cobalt dans les BSCFs. Des valeurs comprises entre 5,799 et 5,870 g.cm⁻³ sont obtenues.

Tableau II-5 : Valeurs des ratios atomiques Ba/(Ba+Sr), Co/(Co+Fe) et (Ba+Sr)/(Co+Fe) des BSCFs préparés par mGNP. Ces valeurs ont été obtenues par analyse EDS.

Matériau	Ba/(Ba+Sr)	Co/(Co+Fe)	(Ba+Sr)/(Co+Fe)
BSCF-0,75	0,51 (± 0,01)	0,75 (± 0,02)	0,98 (± 0,02)
BSCF-0,80	0,51 (± 0,01)	0,80 (± 0,01)	0,96 (± 0,02)
BSCF-0,85	0,49 (± 0,03)	0,85 (± 0,01)	0,98 (± 0,03)
BSCF-0,90	0,51 (± 0,04)	0,90 (± 0,02)	0,96 (± 0,05)

Pour un oxyde de type pérovskite stœchiométrique en oxygène, le degré d'oxydation de son site B est +4, alors que pour une pérovskite sous-stœchiométrique (comme dans le cas des BSCFs), ce degré d'oxydation est plus faible. Les lacunes d'oxygène et le degré d'oxydation du site B sont fortement corrélés. Une étude de Z. Chen et al. a démontré que plus la teneur en cobalt était importante dans les BSCFs, plus la non stœchiométrie en oxygène l'était également à cause d'une valence plus importante pour le fer par rapport au cobalt ^[11]. D'autres études ont démontré que le fer dans les BSCFs avait un degré d'oxydation +3 ^[15] ou alors que le fer était un mélange de Fe^{3+} et Fe^{4+} ^[12,16,34]. Pour analyser la valence de Fe dans les BSCFs préparés par mGNP, la spectroscopie Mössbauer a été utilisée. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante sur des échantillons contenant 30 à 40 mg de fer par cm^2 . Le spectromètre fonctionne en transmission à accélération constante. La source de rayons gamma ($^{57}Co/Rh$, 650 MBqq) est maintenue à température ambiante. L'échelle de déplacement isomérique est étalonnée en utilisant la raie du Fe comme standard à 295 K. Les données obtenues ont été analysées en utilisant la méthode des moindres carrés et une combinaison de lignes Lorentziennes à l'aide du programme MOSFIT. Les spectres Mössbauer sont reportés en Figure II-9. Les spectres de BSCF-0,75 et BSCF-0,80 sont constitués de deux sextets attribués à des ions Fe^{3+} , sextets avec un ordre magnétique, et de deux doublets assignés à des ions Fe^{3+} et Fe^{4+} sans ordre magnétique. Le spectre de BSCF-0,85 est une superposition de deux sextets attribués à des ions Fe^{3+} avec un ordre magnétique et d'un doublet assigné à des ions Fe^{4+} sans ordre magnétique. Enfin, le spectre de BSCF-0,90 est simplement un doublet assigné à des ions Fe^{4+} sans ordre magnétique. Dans ce cas, le fer dans les BSCFs est présent sous sa forme Fe^{3+} et Fe^{4+} comme cela a été démontré par Mueller et al. ^[34] et non pas seulement sous sa forme Fe^{3+} . Les pourcentages de Fe^{3+} et de Fe^{4+} sont reportés dans le Tableau II-6. Le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs pourrait donc impliquer le couple Fe^{3+}/Fe^{4+} . Il s'avère que plus la teneur en cobalt est importante dans les BSCFs et plus la proportion en Fe^{3+} diminue, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que du Fe^{4+} pour BSCF-0,90. Le degré d'oxydation moyen du fer dans BSCF-0,75, BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 est respectivement de +3,14, +3,31, +3,44 et +4,00. Les rayons ioniques de Co^{3+} et Co^{4+} en coordinence VI sont plus petits que ceux de Fe^{3+} et Fe^{4+} dans la même coordinence, alors que celui de Co^{2+} non. La diminution du paramètre et du volume de maille avec l'augmentation de la quantité de cobalt, démontrée par DRX, est une preuve que le degré d'oxydation du cobalt dans les BSCFs préparés est +3 et/ou +4. Le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs pourrait donc impliquer également le couple Co^{3+}/Co^{4+} .

Tableau II-6 : Valeurs des paramètres (a) et des volumes (V) de maille, de la masse volumique cristallographique (ρ), de la surface spécifique (S_{BET}) et des pourcentages de Fe^{3+} et Fe^{4+} des BSCFs préparés par mGNP.

Matériau	$a / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$	$S_{BET} / \text{m}^2.\text{g}^{-1}$	% Fe^{3+}	% Fe^{4+}
BSCF-0,75	3,971(1)	62,618(3)	5,799(2)	$1,5 \pm 0,1$	86	14
BSCF-0,80	3,968(1)	62,476(3)	5,817(3)	$2 \pm 0,1$	69	31
BSCF-0,85	3,964(1)	62,287(3)	5,839(2)	$1 \pm 0,1$	56	44
BSCF-0,90	3,958(1)	62,005(3)	5,870(2)	$1,5 \pm 0,1$	-	100

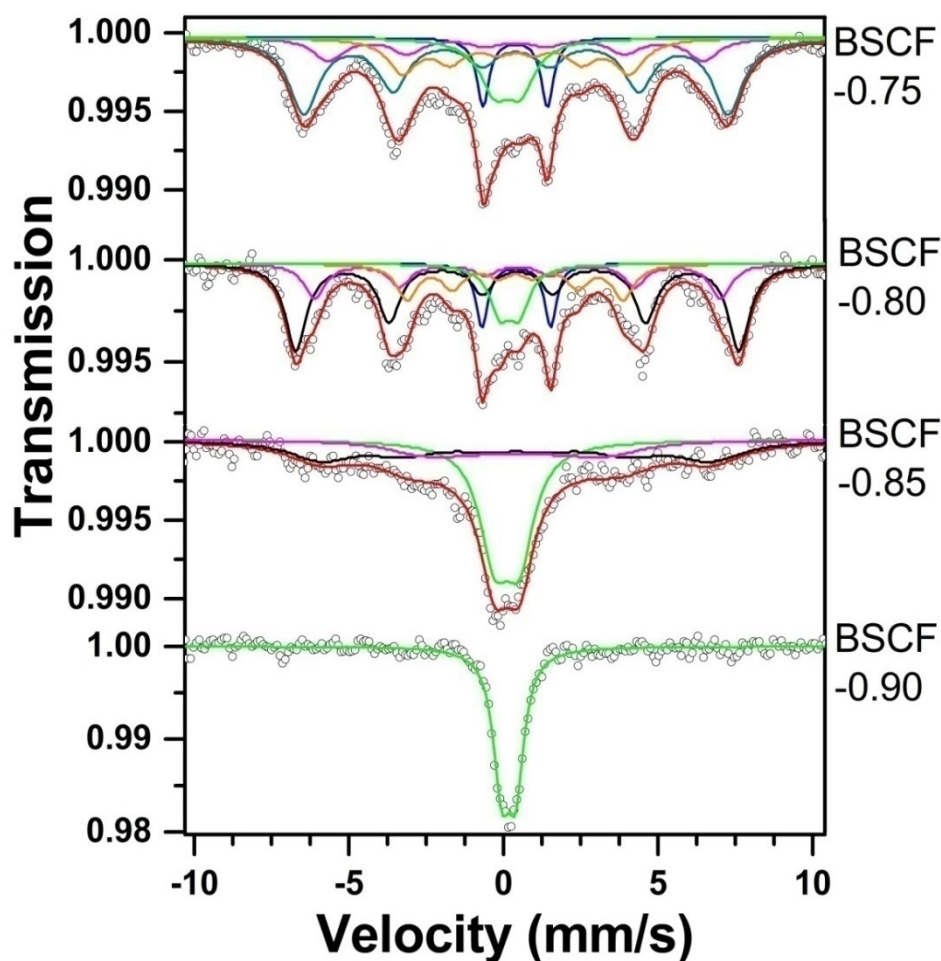


Figure II-9 : Spectres Mössbauer des BSCFs préparés par mGNP. Les lignes noire, rose et orange sont des sextets assignés à des ions Fe^{3+} avec un ordre magnétique. La ligne bleue est un doublet assigné à des ions Fe^{3+} sans ordre magnétique. La ligne verte est un doublet assigné à des ions Fe^{4+} sans ordre magnétique.

II.4.2. Tests électrochimiques des électrodes à base de BSCFs avec différentes teneurs en Co et Fe

II.4.2.1. Voltammétrie cyclique

Les électrodes à base des BSCFs préparés ont été testées à 5 mV.s^{-1} dans une solution de LiNO_3 0,5 M. Plusieurs études ont montré que la capacité d'électrodes à base de MnO_2 ou de RuO_2 et même de LaMnO_3 augmente avec la concentration de l'électrolyte. Les électrodes à base des BSCFs ont donc également été testées dans une solution de LiNO_3 5 M. Les voltammogrammes enregistrés dans LiNO_3 0,5 et 5 M sont en Figures II-10.a et II-10.b, respectivement. A l'image de BSCF-0,80, les voltammogrammes enregistrés pour les autres compositions dans LiNO_3 0,5 M présentent la même enveloppe rectangulaire légèrement distordue, notamment à la limite basse de la fenêtre de potentiel, à laquelle se superpose un pic peu intense dans la région 0,1 – 0,4 V vs Ag/AgCl. Le comportement électrochimique est donc similaire d'une composition à l'autre et est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif avec potentiellement une faible contribution faradique. Par contre, les aires de ces voltammogrammes sont différentes, ce qui veut dire que la capacité des BSCFs dépend du ratio Co/Fe.

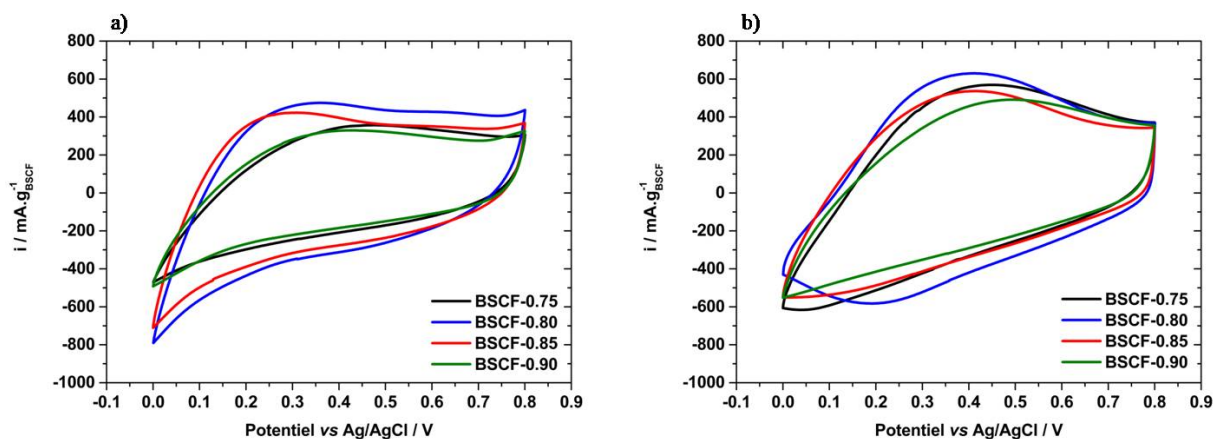


Figure II-10 : Voltammogrammes des BSCFs enregistés à 5 mV.s^{-1} dans a) LiNO_3 0,5 M et b) dans LiNO_3 5 M.

Les voltammogrammes enregistrés dans LiNO_3 5 M présentent également des formes similaires d'une composition à l'autre. Toutefois, la forme globale est légèrement différente de celle obtenue dans LiNO_3 0,5 M. Bien que l'enveloppe soit la même, son aire est plus importante dans LiNO_3 5 M que 0,5 M, suggérant de meilleures capacités. Toutefois, cette

augmentation ne peut pas être attribuée à un phénomène de déplétion des ions dans l'électrolyte le moins concentré. En effet, des calculs basés sur la capacité de l'électrode BSCF-0,8 (valeurs détaillées plus bas) ont montré que dans $LiNO_3$ 0,5 M, $2,5 \cdot 10^{18}$ ions Li^+ ont été consommés pendant la décharge de l'électrode pour $6,02 \cdot 10^{21}$ ions disponibles initialement, et que dans $LiNO_3$ 5 M, $3,37 \cdot 10^{18}$ ions Li^+ ont été consommés pour $6,02 \cdot 10^{22}$ ions Li^+ disponibles initialement. Ceci veut dire que la concentration des ions reste 3 à 4 ordres de grandeur plus grande que ce qui a été consommé. De plus, l'épaisseur de l'électrode et sa macroporosité ne limiteraient pas la diffusion des ions dans l'électrode. Par contre, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte semble entraîner une augmentation de l'intensité du pic présent sur les voltammogrammes (Figure II-10.b). Ainsi, l'augmentation de l'aire des voltammogrammes, du fait de l'électrolyte plus concentré, serait due à une contribution faradique plus importante. L'allure des voltammogrammes des BSCFs enregistrés dans $LiNO_3$ 5 M ressemble donc plus à celle du voltammogramme de la magnétite Fe_3O_4 , ce qui veut dire que le comportement des BSCFs dans $LiNO_3$ 5 M reste tout de même pseudocapacitif. De même que dans $LiNO_3$ 0,5 M, les aires des voltammogrammes sont différentes d'une composition à l'autre, signifiant que dans l'électrolyte le plus concentré, la capacité est également dépendante du ratio Co/Fe.

Les évolutions des capacités spécifiques et volumiques des BSCFs à $5mV.s^{-1}$ en fonction de la teneur en cobalt sont données en Figures II-11.a et II-11.b, respectivement. Les valeurs des capacités spécifiques et volumiques obtenues dans $LiNO_3$ 5 M sont reportées dans le Tableau II-7. Dans les deux électrolytes testés, les capacités augmentent lorsque la teneur en cobalt sur le site B de la pérovskite augmente de 75 à 80 % avant de diminuer pour des teneurs plus importantes. Comme attendu d'après les voltammogrammes, les capacités dans $LiNO_3$ 5 M sont plus importantes que dans $LiNO_3$ 0,5 M. La concentration de l'électrolyte est un paramètre important pour obtenir les performances optimales d'une électrode de supercondensateur, cependant elle n'est pas systématiquement étudiée dans la littérature. Les capacités spécifiques et volumiques maximales dans $LiNO_3$ 5 M, obtenues donc pour l'oxyde BSCF-0,80, sont de $70 C.g^{-1}$, soit $87 F.g^{-1}$ et $400 C.cm^{-3}$ soit $500 F.cm^{-3}$, respectivement. En considérant la composition $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}^{3+}Fe_{0,2}^{3+}O_{2,5}$ et en supposant une complète oxydation de Co^{3+} et Fe^{3+} en Co^{4+} et Fe^{4+} , respectivement, la capacité théorique de BSCF-0,80 serait de $460 C.g^{-1}$, soit $570 F.g^{-1}$. Pour cette composition spécifique, ce calcul suggère que seulement environ 15 % des sites cationiques du cobalt et du fer sont actifs électrochimiquement. Cette

valeur est cohérente avec celle reportée pour d'autres oxydes à comportement pseudocapacitif comme MnO_2 . En comparaison avec une électrode classique en carbone activé (100 F.g^{-1} , 1 g.cm^{-3} , 100 F.cm^{-3}), la capacité volumique de BSCF-0,80 est cinq fois supérieure malgré une capacité spécifique plus faible, démontrant ainsi l'importance de la masse volumique pour atteindre des performances volumiques intéressantes. Plus généralement, la capacité volumique dans $LiNO_3$ 5 M des BSCFs préparés est 3 à 5 fois plus grande que celle du carbone activé. La suite de l'étude se poursuivra dans $LiNO_3$ 5 M. L'évolution des capacités en fonction du ratio Co/Fe ne peut pas être expliquée par les caractéristiques morphologiques des BSCFs puisque celles-ci sont identiques. Toutefois, l'évolution non linéaire en fonction de la composition laisse envisager que plusieurs centres sont actifs électrochimiquement. Pour aller plus loin dans l'analyse du mécanisme de stockage de charges dans ces matériaux, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques analytiques plus pointues, ce qui est l'objet du chapitre III de ce manuscrit.

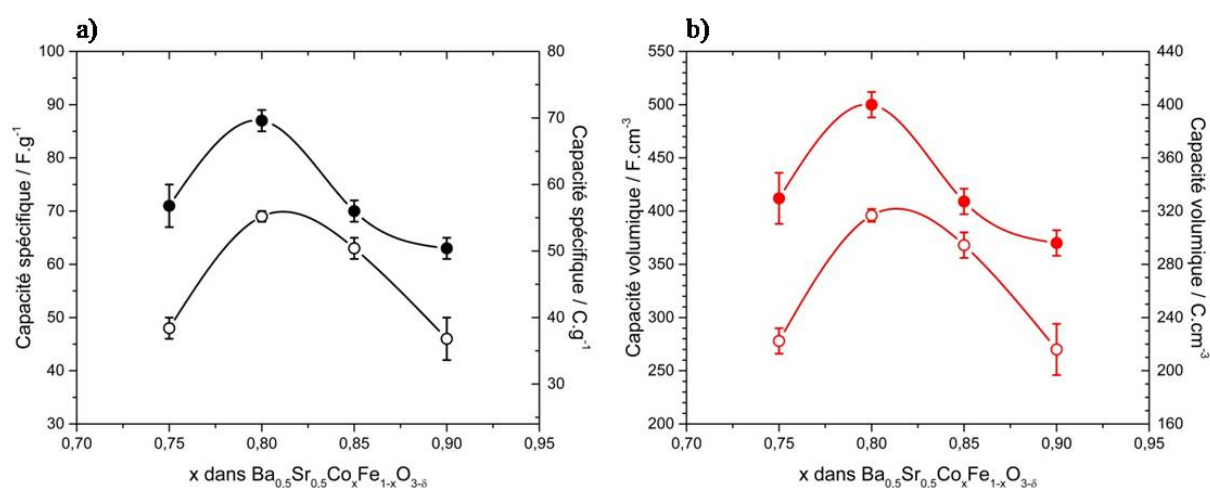


Figure II-11 : Evolution en fonction de la teneur en cobalt (x) a) des capacités spécifiques des BSCFs dans $LiNO_3$ 0,5 M (ronds noirs vides) et $LiNO_3$ 5 M (ronds noirs pleins) et b) des capacités volumiques des BSCFs dans $LiNO_3$ 0,5 M (ronds noirs vides) et $LiNO_3$ 5 M (ronds rouges pleins), à 5 mV.s^{-1} . Les lignes entre les points ont été obtenues par une procédure faisant partie du logiciel utilisée pour tracer les courbes. Elles n'ont aucun sens physique mais servent simplement à faciliter la lecture du graphe.

Tableau II-7 : Capacités spécifiques et volumiques des BSCFs dans $LiNO_3$ 5 M, à 5 mV.s^{-1} .

Matériau	$C_{spe} / C.g^{-1} - F.g^{-1}$	$C_{vol} / C.cm^{-3} - F.cm^{-3}$
BSCF-0,75	57 – 71	330 – 412
BSCF-0,80	70 – 87	400 – 500
BSCF-0,85	56 – 70	327 – 409
BSCF-0,90	50 – 63	296 – 370

II.4.2.2. Comportement des BSCFs en puissance

Le comportement des électrodes de supercondensateur en puissance peut être évalué en suivant l'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant (pour des tests en cyclage galvanostatique) ou de la vitesse de balayage (pour des tests en voltammétrie cyclique). En effet, la puissance est caractérisée par la capacité des électrodes à se charger et se décharger rapidement. Les dispositifs intégrant des électrodes capables de retenir le plus de capacité lorsque la densité de courant ou la vitesse de balayage augmente présenteront donc les puissances les plus intéressantes. La Figure II-12 représente les voltammogrammes des électrodes à base de BSCFs enregistrés à des vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV.s^{-1} dans une solution de LiNO_3 5 M. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les voltammogrammes des quatre électrodes se distordent, suggérant un comportement de plus en plus résistif et donc une diminution de la capacité.

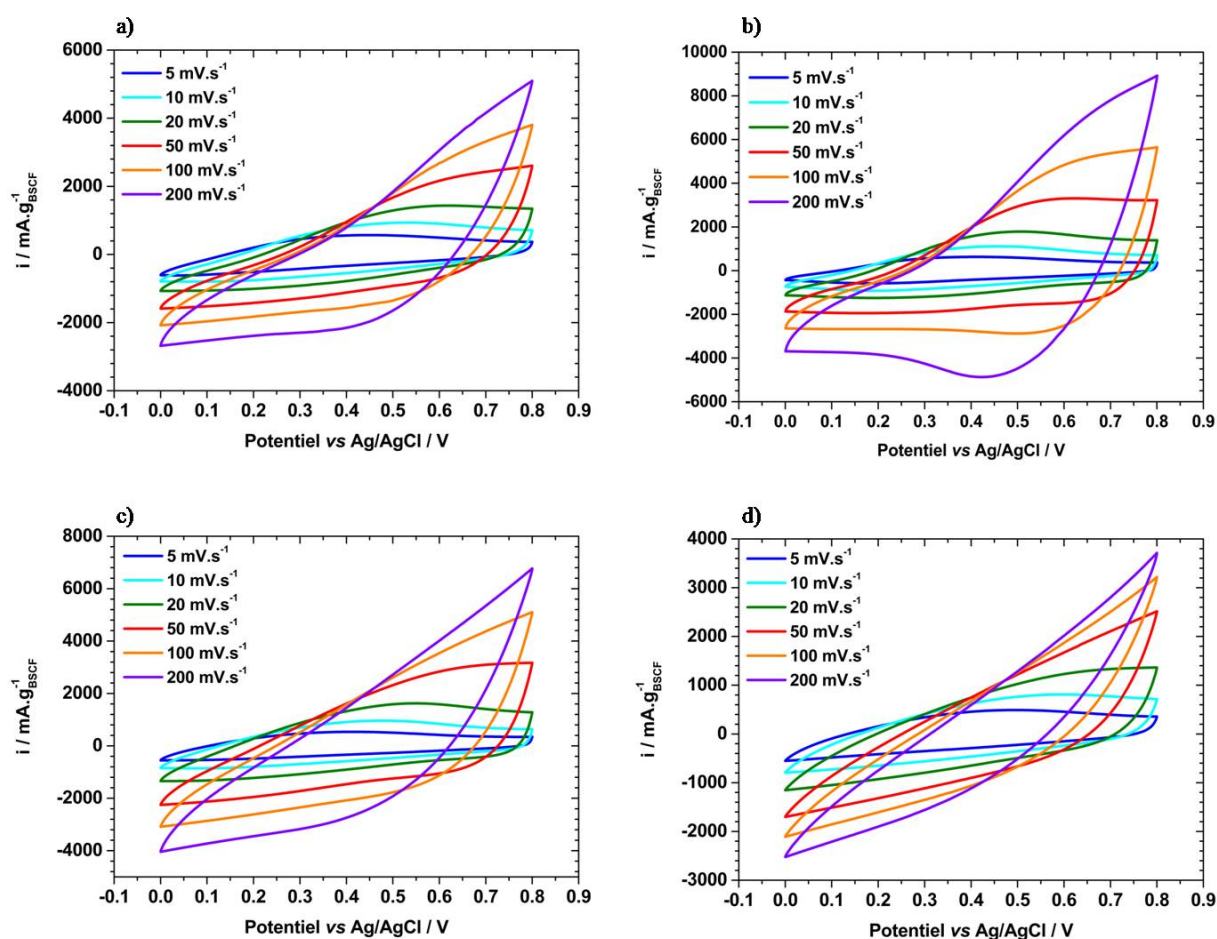


Figure II-12 : Voltammogrammes des électrodes à base de a) BSCF-0,75, b) BSCF-0,80, BSCF-0,85 et d) BSCF-0,90, enregistrés à des vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV.s^{-1} et dans LiNO_3 5 M.

En figure II-13 se trouve l'évolution des capacités volumiques en fonction de la vitesse de balayage. Pour les 4 électrodes, les capacités chutent fortement avec la vitesse de balayage. BSCF-0,75, BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 retiennent seulement 14, 21, 20 et 12 % de leur capacité lorsque la vitesse de balayage augmente de 5 à 200 $mV.s^{-1}$, respectivement. De telles rétentions limitent la puissance de ces matériaux. Le profil de cette chute est similaire d'une électrode à l'autre : de 5 à 50 $mV.s^{-1}$, la capacité perd 50 à 60 % de sa valeur puis elle diminue de 20 à 30 % jusqu'à 200 $mV.s^{-1}$. Cette forte diminution de la capacité se retrouve également avec MnO_2 [35]. Une telle rétention de la capacité en fonction de la vitesse de balayage se retrouve généralement dans les oxydes à comportement pseudocapacitif du fait de leur faible conductivité électronique, de leur cinétique de transfert de charges lente ou d'un transport des ions limité à travers l'électrode. Comme discuté dans la partie II-1, BSCF-0,80 a un comportement de type semi-conducteur et présenterait une valeur de conductivité électronique largement inférieure à $0,14 S.cm^{-1}$ à température ambiante (la valeur n'est pas connue du fait du manque d'études sur le sujet à cette température de fonctionnement et d'une mise en forme du matériau non comparable à celle d'une électrode de supercondensateur). Il n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse d'obtenir une valeur de la conductivité électronique à température ambiante des BSCFs non frittés. Les rétentions de capacités en fonction de la vitesse de balayage relativement similaires des différents BSCFs suggéreraient que les conductivités électroniques des BSCFs seraient proches et ne dépendraient que légèrement de la composition.

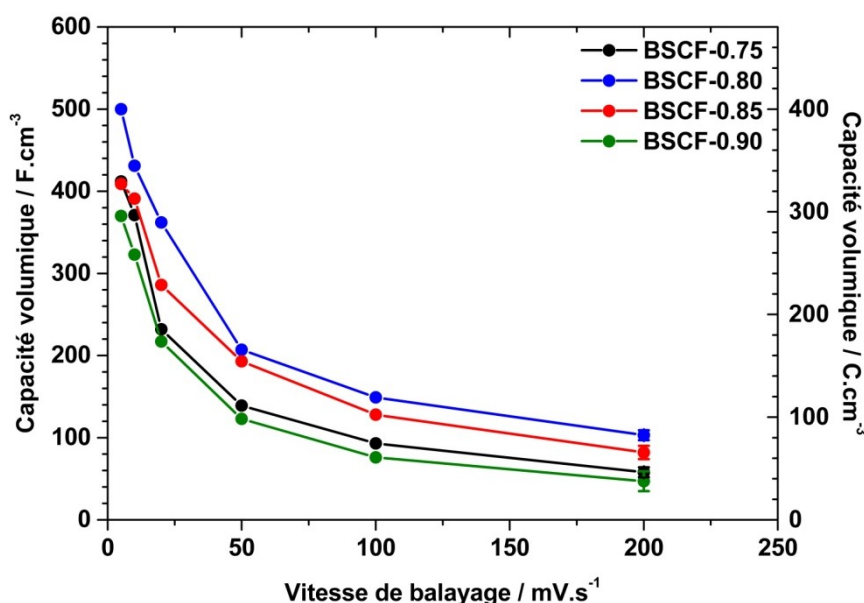


Figure II-13 : Evolution des capacités volumiques des BSCFs en fonction de la vitesse de balayage dans $LiNO_3$ 5 M.

Afin d'obtenir plus d'informations sur le rôle de la conductivité électronique des BSCFs dans la mauvaise rétention des capacités en fonction de la vitesse de balayage, des tests ont été effectués sur des électrodes à base de BSCF-0,80 mais avec différents ratios massiques BSCF: noir d'acétylène: PTFE, *i.e.* 45:45:10, 60:30:10 et 75:15:10, présentant le même grammage de BSCF-0,80. Les voltammogrammes correspondants, enregistrés dans $LiNO_3$ 5 M à des vitesses de balayage allant de 5 à 200 mV.s^{-1} sont en Figure II-14. Les électrodes avec les ratios 45:45:10 et 60:30:10 présentent des voltammogrammes similaires en forme et en intensité. Ils se distordent également de plus en plus avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Par contre, l'électrode avec le ratio 75:15:10 montre des voltammogrammes moins capacitifs.

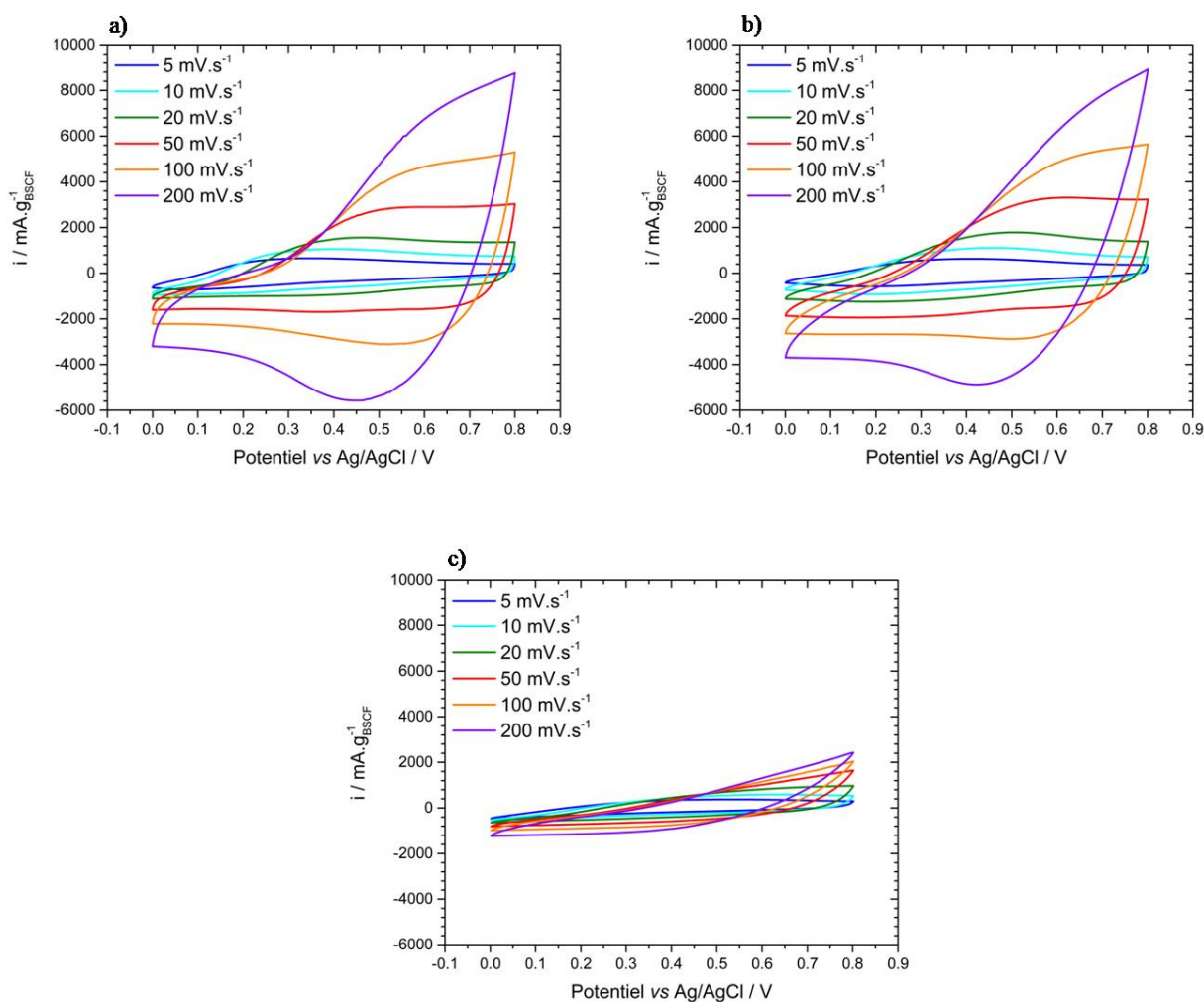


Figure II-14 : Voltammogrammes enregistrés de 5 à 200 mV.s^{-1} dans $LiNO_3$ 5 M d'électrodes à base de BSCF-0,80 avec des ratios BSCF: noir d'acétylène: PTFE de a) 45:45:10, b) 60:30:10 et c) 75:15:10.

Les évolutions des capacités volumiques et relatives en fonction de la vitesse de balayage sont en Figure II-15. Les valeurs des capacités volumiques à 5 mV.s^{-1} et 200 mV.s^{-1} ainsi que la rétention de la capacité à 200 mV.s^{-1} sont données dans le Tableau II-8. La capacité est identique à 5 mV.s^{-1} pour les électrodes contenant 45 et 60 % en masse de BSCF-0,80 alors qu'elle diminue de moitié lorsque la teneur en BSCF-0,80 est augmentée jusqu'à 75 % en masse. De plus, la rétention de la capacité est deux fois plus faible pour l'électrode contenant le plus de BSCF-0,80. Ces résultats démontrent qu'un seuil de percolation du noir d'acétylène est atteint dans une électrode à partir de 30 % en masse. La capacité à 5 mV.s^{-1} et sa rétention à 200 mV.s^{-1} deux fois plus faible lorsque ce seuil n'est pas atteint prouvent que la conductivité électronique des électrodes est gouvernée principalement par la conductivité du noir d'acétylène. Les légères différences dans les rétentions de capacités en fonction de la vitesse de balayage des électrodes à base de BSCFs (avec différentes teneurs en cobalt et en fer) n'ont pas pour origine la conductivité électronique des BSCFs mais, plus probablement des cinétiques de transfert de charges et/ou des conductivités ioniques qui sont dépendantes de la composition des BSCFs.

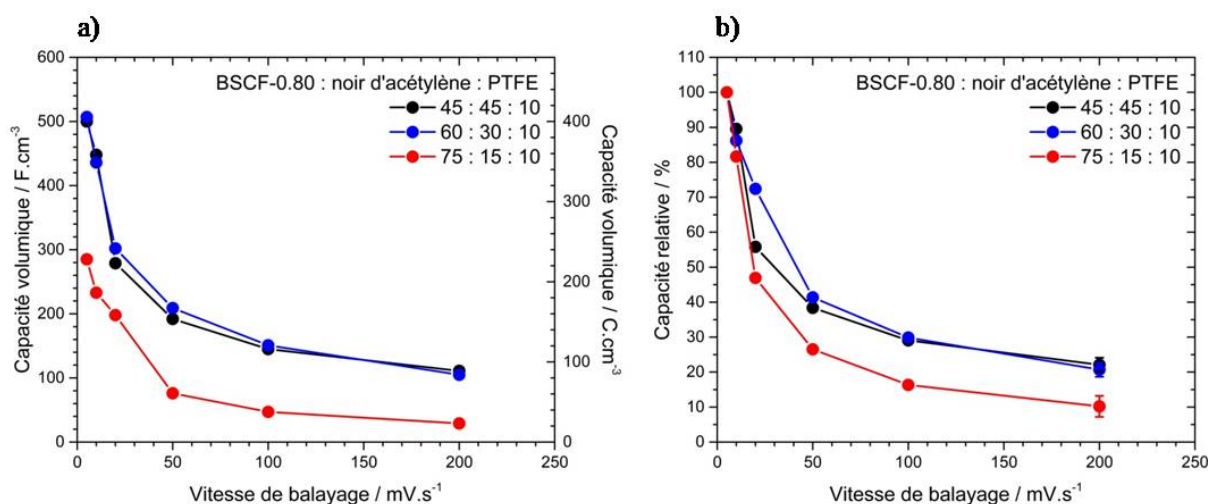


Figure II-15 : Evolutions a) des capacités volumiques et b) des capacités relatives des électrodes à base de BSCF-0,80 avec des ratios BSCF: acétylène: PTFE de 45:45:10, 60:30:10 et 75:15:10, en fonction de la vitesse de balayage, dans LiNO_3 5 M.

Tableau II-8 : Capacités volumiques à 5 et 200 $mV.s^{-1}$ et rétention de la capacité à 200 $mV.s^{-1}$ des électrodes à base de BSCF-0,80 avec des ratios BSCF: noir d'acétylène: PTFE de 45:45:10, 60:30:10 et 75:15:10, dans $LiNO_3$ 5 M.

Ratio BSCF:acétylène:PTFE	$C_{vol} / C.cm^{-3} - F.cm^{-3}$ 5 $mV.s^{-1}$	$C_{vol} / C.cm^{-3} - F.cm^{-3}$ 200 $mV.s^{-1}$	Rétention à 200 $mV.s^{-1}$ / %
45:45:10	400 – 500	89 – 111	22
60:30 :10	406 – 507	84 – 105	21
75:15:10	228 – 285	23 – 29	10

II.4.2.3. Mesures d'autodécharge

L'autodécharge est un phénomène caractérisant la chute du potentiel d'un dispositif lorsque celui est en circuit ouvert. En effet, lorsque le dispositif est chargé, son potentiel est très élevé par rapport à son potentiel d'équilibre. A la fin de la charge, le potentiel du dispositif va avoir tendance à revenir vers son potentiel d'équilibre, *i.e.* le potentiel en circuit ouvert (OCP pour Open Circuit Potential), via les phénomènes d'autodécharge. Cette diminution induit un abaissement des performances. Afin de maintenir la charge du dispositif à un potentiel différent de l'OCP, il est nécessaire d'appliquer un courant de fuite. Ce courant est issu de réactions ayant lieu au potentiel de charge, plus il est élevé, plus les réactions se produisant au potentiel appliqué sont importantes.

Les phénomènes causant l'autodécharge peuvent se distinguer en trois catégories. Ces trois catégories sont les fuites ohmiques entre les électrodes d'un circuit complet du fait de court-circuit, des réactions Faradiques (limitées par de l'activation ou de la diffusion) ou encore une redistribution de charges. Conway^[36,37] ou encore Andreas^[38,39] ont pu modéliser les profils d'autodécharge afin de discriminer les contributions venant des réactions Faradiques et des redistributions de charges.

- **Les réactions Faradiques contrôlées par activation** : les espèces réactantes sont présentes en forte concentration et sont attachées en partie ou totalement à

l'électrode. Les limitations dues à la diffusion sont supprimées. Ces réactions peuvent être par exemple la décomposition de l'électrolyte ou bien la réaction d'un élément présent en surface de l'électrode comme une fonctionnalité de surface. Si ce phénomène cause l'autodécharge d'un dispositif, il est possible de l'identifier en traçant l'évolution du potentiel en fonction du logarithme décimal du temps : $V = f(\log t)$. Dans ce cas, le profil d'autodécharge est constitué d'un plateau suivi d'un profil linéaire. Ce profil est représenté en Figure II-16.a.

- **Les réactions Faradiques contrôlées par diffusion** : elles sont dues à des entités présentes en faible concentration, comme des impuretés dans l'électrolyte. Un exemple est la réaction de réduction du dioxygène dissous en H_2O_2 . Ce phénomène est reconnaissable sur la courbe d'évolution du potentiel en fonction de la racine carrée du temps : $V = f(t^{1/2})$. Le profil d'autodécharge correspondra à un profil linéaire décroissant. Sa représentation est en Figure II-16.b.
- **La redistribution de charges** : ce phénomène a lieu lorsque le potentiel en surface du matériau est différent de celui du cœur, c'est-à-dire lorsque l'un est chargé plus rapidement que l'autre. Durant l'autodécharge, le potentiel tend à s'homogénéiser dans l'ensemble du matériau. Ce phénomène peut s'identifier sur la courbe $V = f(\log t)$ par un ralentissement du profil d'autodécharge pour des log de t élevés (Figure II-16.c).

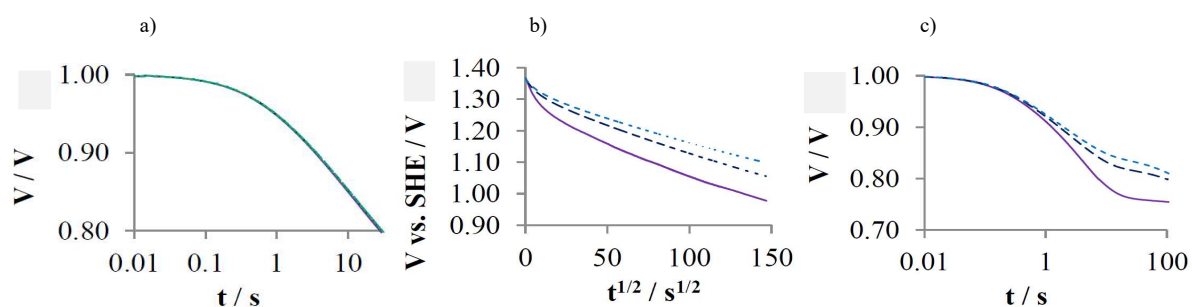


Figure II- 16 : Profils d'autodécharges caractérisés par a) une réaction faradique limitée par de l'activation, b) une réaction faradique limitée par de la diffusion et c) une redistributions de charges^[38].

L'autodécharge d'une électrode à base de BSCF-0,80, présentant les meilleures capacités, a été étudiée dans $LiNO_3$ 5 M. A l'aide d'une mesure potentiostatique, un potentiel constant est appliqué à l'électrode pendant 3 heures afin de déterminer le courant de fuite. Ensuite, les mesures d'autodécharge sont réalisées pendant 10 heures à partir de chaque potentiel appliqué, *i.e.* de 0,4 à 0,9 V vs Ag/AgCl par pas de 0,1 V.

L'évolution du courant de fuite en fonction du potentiel appliqué est en Figure II-17. En premier lieu, le courant de fuite augmente linéairement et légèrement avec l'augmentation du potentiel (jusqu'à 0,8 V vs Ag/AgCl). Les valeurs obtenues, de l'ordre de 1 à 2 mA.g⁻¹ de BSCF-0,80, sont faibles par rapport à celles présentées dans la littérature notamment pour des électrodes à base de carbone activé [40]. Puis, lorsque le potentiel appliqué est de 0,9 V vs Ag/AgCl, la pente de la courbe est plus élevée, témoignant de la présence de réactions parasites plus importantes. Ce changement de pente témoigne de l'instabilité de l'électrode à ce potentiel. Le choix de cycler jusqu'à 0,8 V vs Ag/AgCl est donc judicieux puisqu'il permet de limiter le courant de fuite.

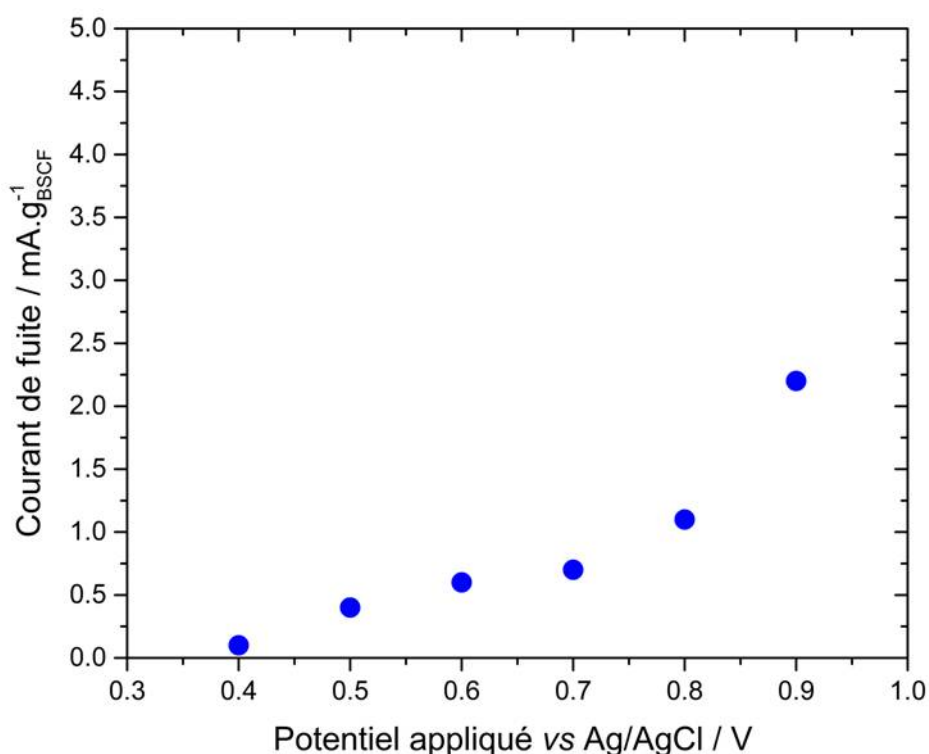


Figure II- 17 : Evolution du courant de fuite en fonction du potentiel appliqué. Les tests ont été effectués sur une électrode à base de BSCF-0,80 dans $LiNO_3$ 5 M.

Les évolutions du potentiel de l'électrode à base de BSCF-0,80, après être restée 3 heures à potentiel constant, en fonction du temps, du logarithme décimal du temps et de la racine carrée du temps sont représentées en Figure II-18. Après la polarisation, le potentiel de l'électrode diminue jusqu'à se stabiliser à une valeur supérieure à celle de l'OCP, *i.e.* 0,32 V *vs* Ag/AgCl). Plus le potentiel appliqué est élevé, plus le potentiel de stabilisation l'est aussi. Comme évoqué plus haut, cette diminution du potentiel est souvent attribuée à des réactions parasites et, selon les modèles de Conway et d'Andreas, tracer ce potentiel en fonction de $\log t$ et de $t^{1/2}$ permet d'assigner les cinétiques des phénomènes d'autodécharge. Quel que soit le potentiel appliqué, le profil d'autodécharge *vs* $\log t$ montre une évolution linéaire après un plateau. De plus, son profil *vs* $t^{1/2}$ n'est pas linéaire, suggérant que le mécanisme d'autodécharge n'est pas contrôlé par de la diffusion mais par des réactions faradiques gouvernées par de l'activation. La décomposition de l'électrolyte pourrait expliquer ce comportement pour les potentiels proches de la limite de stabilité de l'électrolyte, *i.e.* 0,8 et 0,9 V *vs* Ag/AgCl [41,42]. Pour les potentiels plus faibles, de 0,4 à 0,7 V *vs* Ag/AgCl, la décomposition de l'électrolyte ne se produit pas. Des réactions impliquant d'autres espèces en grandes quantités (non connues pour l'instant) devraient expliquer ce profil d'autodécharge. Des études sur MnO_2 [38] et RuO_2 [37], et plus récemment sur $FeWO_4$ [43], ont démontré que le mécanisme d'autodécharge était limité par des réactions faradiques gouvernées par de l'activation couplées à de la redistribution de charges. Cela ne semble pas être le cas pour l'électrode de BSCF-0,80, puisque sur la Figure II-18.b, il n'y a pas de ralentissement de l'autodécharge pour les forts $\log t$ (caractéristique d'une redistribution de charges).

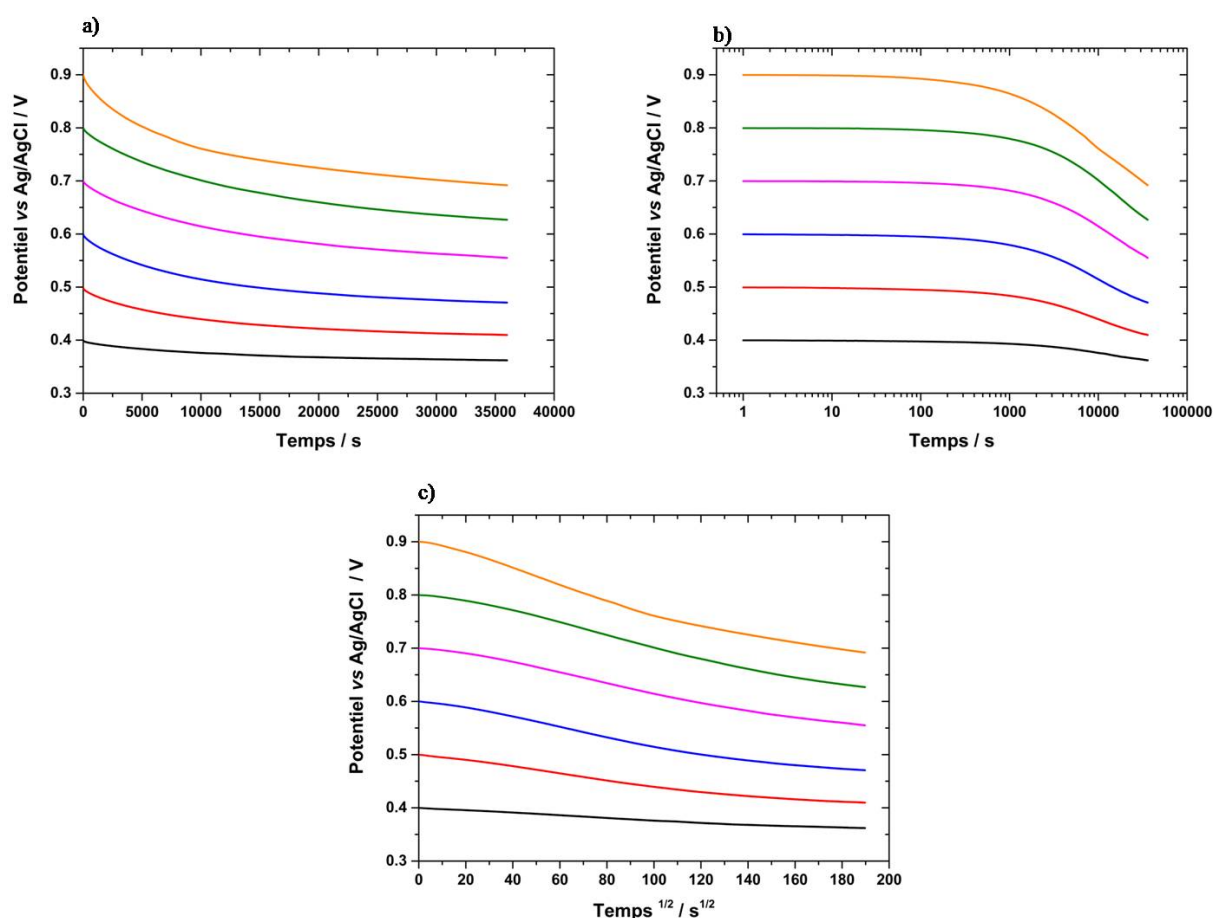


Figure II- 18 : Profils d'autodécharge d'une électrode de BSCF-0,80 obtenus par chronopotentiométrie dans $LiNO_3$ 5 M après une polarisation de 3 heures à 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 et 0,9 V vs Ag/AgCl. Evolution du potentiel vs. a) t , b) $\log t$ et c) $t^{1/2}$.

Une mesure d'autodécharge supplémentaire a été effectuée sur l'électrode de BSCF-0,80 dans $LiNO_3$ 5 M afin de calculer le courant d'autodécharge i_{sd} et le temps d'autodécharge t_{sd} . Le courant d'autodécharge est la somme des courants des divers phénomènes conduisant à l'autodécharge du système. Le temps d'autodécharge est le temps mis par le système pour atteindre la moitié de sa fenêtre de potentiel (dans le cas d'une électrode de BSCF-0,80, pour passer de 0,8 à 0,4 V vs Ag/AgCl), c'est-à-dire le temps que met le système pour perdre la moitié des charges stockées ($Q_{max}/2$). Pour cela, l'électrode a été chargée de 0 jusqu'à 0,8 V vs Ag/AgCl par cyclage galvanostatique avec une densité de courant de $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ de BSCF-0,80. La charge maximale stockée Q_{max} en C est calculée grâce à la relation II-8 :

$$Q_{max} = i \cdot t \quad II-8$$

Où i est le courant appliqué (en A) et t le temps nécessaire pour charger l'électrode de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl (en s). La charge maximale calculée est de 0,48 C. Le potentiel est par la suite maintenu pendant 3 heures par une technique de chronoampérométrie. Enfin, la mesure d'autodécharge est réalisée, comme précédemment, par chronopotentiométrie, jusqu'à ce que le potentiel atteigne 0,4 V vs Ag/AgCl. La courbe d'autodécharge est représentée en Figure II-19. Le temps nécessaire (t_{sd}) pour atteindre 0,4 V vs Ag/AgCl, et donc $Q_{max}/2 = 0.24$ C, en circuit ouvert est de 7 jours et 18 heures, ce qui est un temps d'autodécharge plutôt encourageant, sachant que les mesures ont été effectuées dans un système non optimisé (large espace entre les électrodes et électrolyte non désaéré suggérant la présence d'oxygène dissout). Le courant d'autodécharge i_{sd} est déterminé grâce à la relation II-9 :

$$i_{sd} = \frac{Q_{max}}{2} \cdot \frac{1}{t_{sd}} \quad II-9$$

Le courant d'autodécharge a été par la suite normalisé par la capacité de l'électrode obtenue à 5 mV.s^{-1} (0.54 C ou 0.67F). Le courant d'autodécharge de l'électrode de BSCF-0,80 est donc de $0,66 \mu\text{A.C}^{-1}$, soit $0,53 \mu\text{A.F}^{-1}$, ce qui est très faible en comparaison avec les courants d'autodécharge typiques de $10 \mu\text{A.F}^{-1}$ pour des électrodes à base de carbone activé [44].

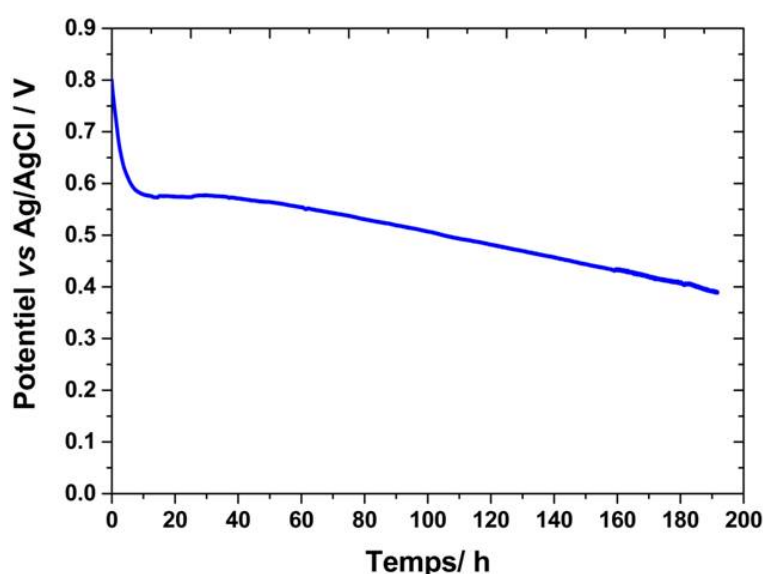


Figure II- 19 : Profil d'autodécharge d'une électrode BSCF-0,80 dans LiNO_3 5 M.

II.4.2.4. Stabilité en cyclage de BSCF-0.80

La cyclabilité des électrodes est l'une des caractéristiques, avec la puissance, primordiales des supercondensateurs. La cyclabilité d'une électrode de BSCF-0,80 dans $LiNO_3$ 5 M a été évaluée par cyclage galvanostatique à une densité de courant de $1,2 \text{ A.g}^{-1}$ de BSCF-0,80, entre 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl et durant 2000 cycles de charge/décharge. La durée d'un cycle de charge/décharge est d'environ 1 minute et 20 secondes (cela correspond, si l'on fait un parallèle, à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} en voltammétrie cyclique). L'évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles est présentée en Figure II-20.a. Pour le 1^{er} cycle, la capacité volumique de BSCF-0,80 est de 290 C.cm^{-3} soit 362 F.cm^{-3} . Sur les 300 premiers cycles, une chute de la capacité est enregistrée jusqu'à une valeur de 272 C.cm^{-3} , c'est-à-dire 340 F.cm^{-3} . Enfin, cette chute a tendance à s'atténuer jusqu'à stabilisation de la capacité sur les cycles suivants, à une valeur de 258 C.cm^{-3} soit 322 F.cm^{-3} . Finalement, sur l'ensemble des 2000 cycles de charge/décharge, BSCF-0,80 est finalement capable de retenir 90 % de sa capacité volumique, ce qui est intéressant pour une électrode de supercondensateur. De plus, l'efficacité coulombique (Figure II-20.b), supérieure à 99 % sur l'ensemble des cycles effectués, témoigne de la très bonne réversibilité entre la charge et la décharge. La diminution de la capacité peut être mise en parallèle avec l'augmentation de la résistance série équivalente (extraite de la chute ohmique sur les courbes galvanostatiques), qui augmente de 4,3 à 4,9 Ω , soit d'environ 12 %.

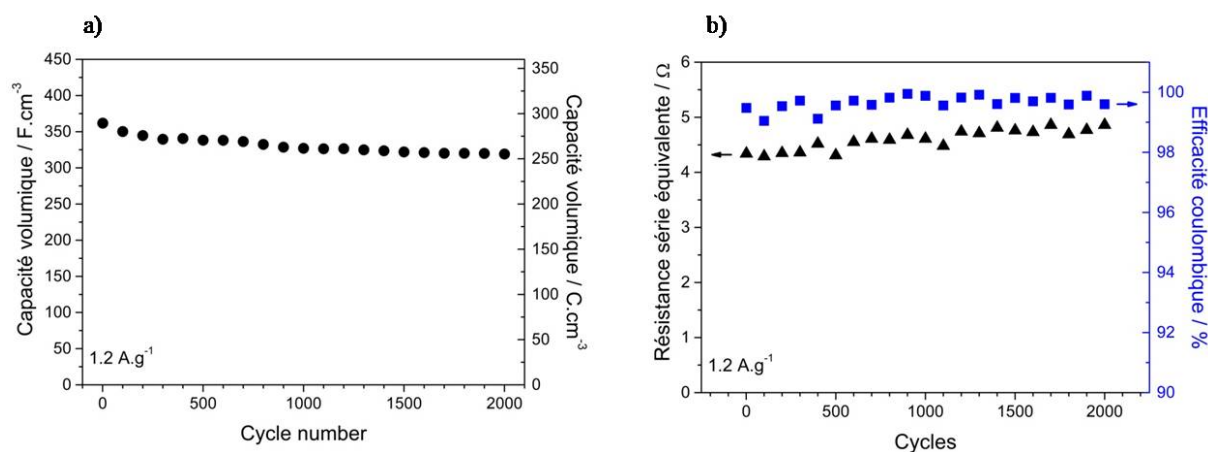


Figure II-20 : Evolution sur 2000 cycles de charge/décharge, à $1,2 \text{ A.g}^{-1}$ et dans $LiNO_3$ 5 M, a) des capacités volumiques de BSCF-0,80 et b) de la résistance série équivalente et l'efficacité coulombique.

II.4.2.5. Influence des ions de l'électrolyte sur la capacité volumique des BSCFs

Comme les mécanismes de stockage de charges dans les matériaux à comportement pseudocapacitif impliquent généralement l'intercalation/désintercalation (ou adsorption/désorption) des ions de l'électrolyte, le choix de l'électrolyte est un critère important pour l'optimisation des performances des électrodes de supercondensateurs. La plupart des électrolytes aqueux sont des électrolytes alcalins : sels de lithium, de sodium ou encore de potassium, présentant des rayons ioniques, des rayons ioniques hydratés, des coefficients de diffusion et des conductivités ioniques différents. Le Tableau II-9 récapitule les rayons ioniques et rayons ioniques hydratés de certains cations et anions ^[45].

Tableau II-9 : Valeurs des rayons ioniques et rayons ioniques hydratés de certains ions ^[45].

Ions	Rayon ionique / Å	Rayon ionique hydraté / Å
Li^+	0,6	3,82
Na^+	0,95	3,58
K^+	1,33	3,31
NO_3^-	2,64	3,35
SO_4^{2-}	2,90	3,79

Plusieurs études sur la relation entre les ions de l'électrolyte et la capacité des matériaux ont été menées. Par exemple, Li et al. ^[46] ont démontré que la capacité spécifique de MnO_2 était plus importante dans Li_2SO_4 , que dans Na_2SO_4 ou K_2SO_4 . Ces auteurs attribuent ce résultat à la facilité d'intercalation des ions Li^+ du fait que leur rayon ionique est le plus petit comparé à Na^+ et K^+ , ce qui va à l'encontre de plusieurs études démontrant que les électrolytes les plus intéressants pour MnO_2 sont des sels de sodium ^[47-49]. A l'inverse, Wen et al. ^[50] n'ont pas trouvé de différence de capacités en utilisant trois électrolytes qui sont $LiClO_4$, $NaClO_4$ et $KClO_4$. Malgré toutes ces études, la relation entre l'électrolyte (la taille de ces ions, en particulier) et la capacité des électrodes est encore mal comprise.

Les BSCFs, avec différentes teneurs en cobalt et en fer, ont donc été testés dans plusieurs électrolytes afin de suivre l'évolution des capacités en fonction de la composition et des ions de l'électrolyte. Ces tests ont été effectués par voltammétrie cyclique à 5 mV.s^{-1} dans Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 0,5 M, mais aussi dans LiNO_3 1 M. Les voltammogrammes des BSCFs à 5 mV.s^{-1} dans ces électrolytes sont présentés en Figure II-21. Ils montrent clairement la différence de performances de chaque BSCF d'un électrolyte à l'autre.

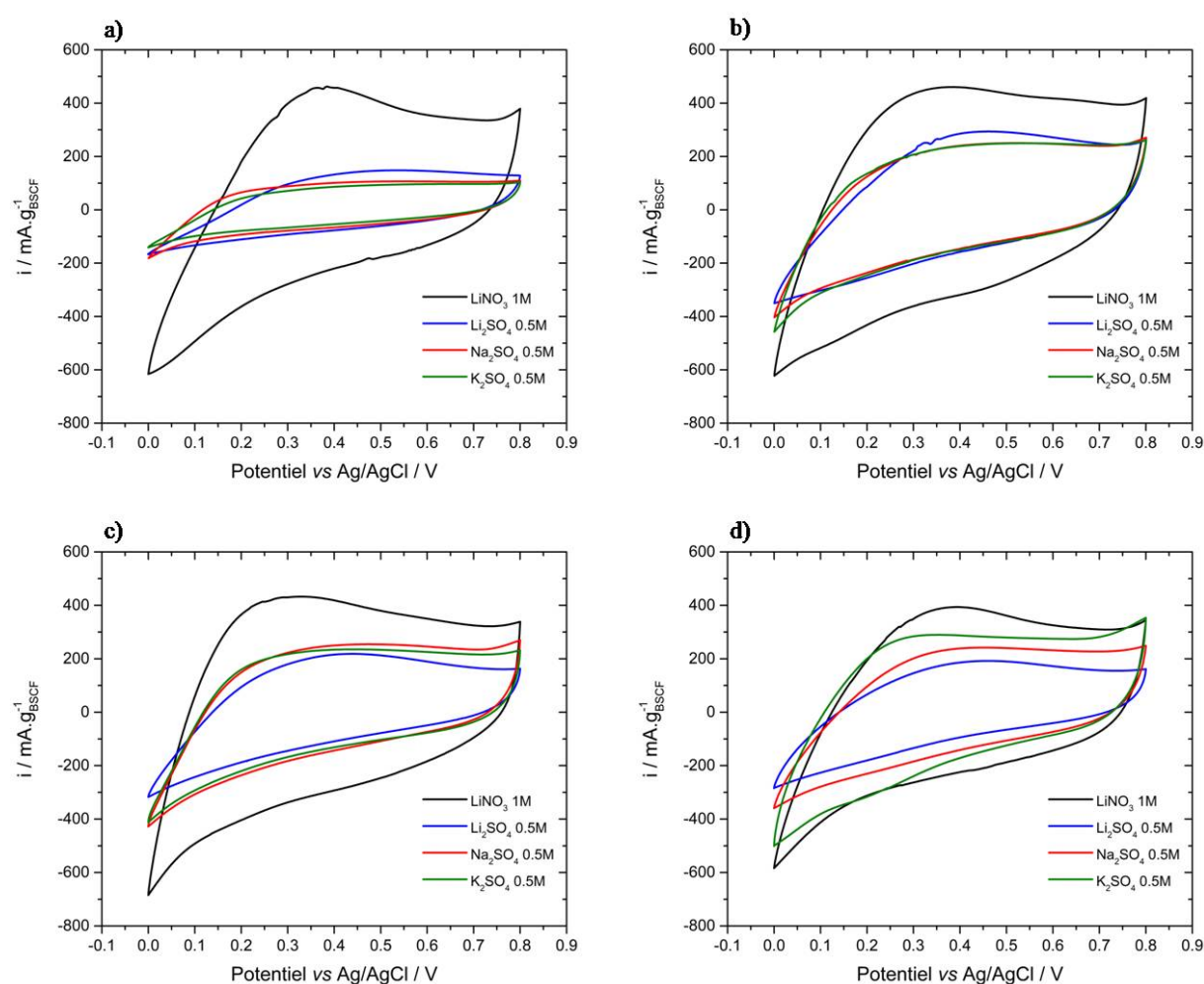


Figure II-21 : Voltammogrammes à 5 mV.s^{-1} enregistrés dans Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 0.5 M et dans LiNO_3 1 M pour a) BSCF-0,75, b) BSCF-0,80, c) BSCF-0,85 et d) BSCF-0,90.

L'évolution des capacités volumiques en fonction du ratio Co/Fe dans les BSCFs et selon les électrolytes utilisés est donnée en Figure II-22.a. Pour BSCF-0,75 et BSCF-0,80, la capacité augmente avec la teneur en cobalt, quel que soit l'électrolyte utilisé. Toutefois, quel

que soit le cation, la capacité de BSCF-0,75 et de BSCF-0,80 est la même dans les sulfates. Pour ces deux compositions, la taille et la nature du cation de l'électrolyte ne semblent pas avoir d'influence sur le mécanisme de stockage de charges. Par contre, l'influence de l'anion sur la capacité est identifiée, puisque la capacité dans $LiNO_3$ est supérieure à celle dans les sulfates, d'un facteur 3,5 pour BSCF-0,75 et d'un facteur 2 pour BSCF-0,80 à concentration de cations équivalente. L'influence de la nature des anions sur la capacité n'est pas clairement évoquée, à notre connaissance, dans la littérature. Une étude a tout de même fait la corrélation entre la capacité optimale de la birnessite (forme lamellaire du MnO_2) et deux paramètres qui sont la basicité des anions et leur volume ^[51]. Les auteurs ont démontré que lorsque le pKa des sels de lithium augmentait, et que lorsque le volume des anions diminuait, la fenêtre de potentiel de la birnessite et sa capacité étaient améliorées. Ainsi, ils ont démontré que la meilleure capacité pour la birnessite était obtenue pour $LiNO_3$. Pour les BSCFs avec une teneur en cobalt supérieure à 80 % sur le site B de la pérovskite, la capacité diminue dans le nitrate. Pour les autres électrolytes, le comportement est différent puisque la capacité diminue pour BSCF-0,85 avant d'augmenter de nouveau pour BSCF-0,90 (excepté pour Li_2SO_4 , dans lequel la capacité stagne). L'amélioration de la capacité pour ces compositions suit l'ordre suivant : $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$, la capacité la plus élevée est donc atteinte pour l'électrolyte présentant le cation hydraté le plus petit qui pourrait s'insérer plus facilement. Toutefois, seuls les sites tétraédriques dans les BSCFs peuvent accueillir les cations. Or, leur taille permet seulement l'accueil des ions Li^+ non hydratés. L'influence des cations sur la capacité des BSCFs n'est donc pas un effet de taille, mais il semblerait que la nature des ions électrolytiques joue un rôle dans le mécanisme de stockage de charges. En augmentant la vitesse de balayage à 50 mV.s^{-1} (Figure II-22.b), l'évolution de la capacité des BSCFs en fonction de la composition et de la nature des ions électrolytiques est la même qu'à 5 mV.s^{-1} (avec des capacités plus faibles) suggérant que l'influence des ions ne dépend pas de la vitesse de balayage. Le comportement général des BSCFs dans ces électrolytes démontre la complexité du mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs. Ces tests ont montré qu'il dépendait, selon la composition de BSCFs, de la nature du cation et de l'anion de la solution électrolytique.

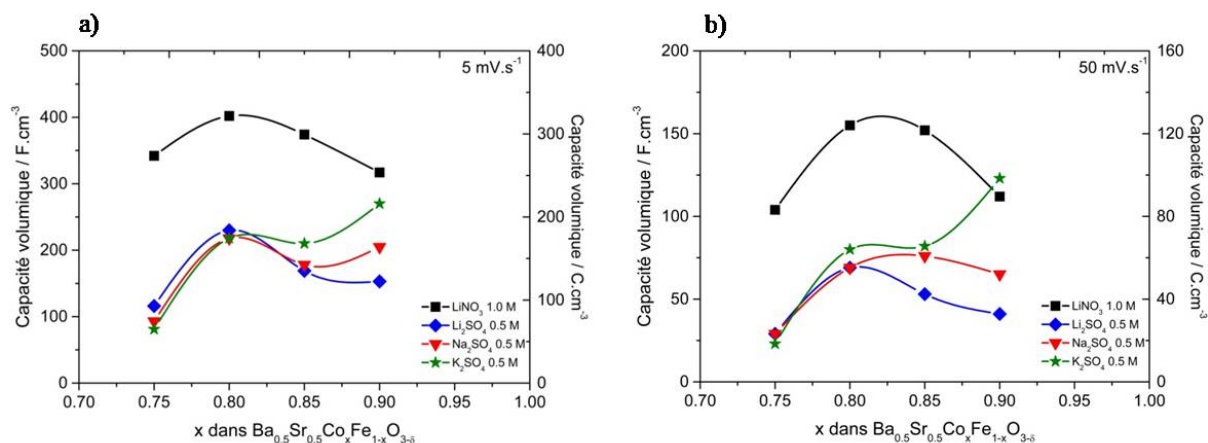


Figure II-22 : Evolution des capacités volumiques des électrodes à base de BSCFs en fonction de la teneur en cobalt, dans $LiNO_3$ 1 M, du Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 à 0,5 M, a) à $5 mV.s^{-1}$ et b) à $50 mV.s^{-1}$.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'oxyde $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (BSCF-0,80) a été testé en tant que matériau d'électrode de supercondensateur, en milieu aqueux. Différentes voies de synthèse ont été utilisées pour les préparer (Pechini, Hydrogélotion des acrylates, procédé Glycine-Nitrate). Les poudres résultantes présentent des caractéristiques morphologiques très différentes de celles des carbones activés utilisés dans les supercondensateurs commerciaux. En effet, des tailles de particules de l'ordre de la dizaine de micromètres ainsi que de très faibles surfaces spécifiques, limitées à $2 m^2.g^{-1}$, ont été obtenues. Les électrodes à base de BSCF-0,80 montrent un comportement pseudocapacitif ressemblant à Fe_3O_4 (voltammogramme de forme rectangulaire distordu et présence d'un pic redox de faible intensité) en milieu aqueux neutre. Une capacité spécifique de $69 F.g^{-1}$ ($55 C.g^{-1}$) a été obtenue à $5 mV.s^{-1}$ dans $LiNO_3$ 0,5 M pour BSCF-0,80 préparé par le procédé Glycine-Nitrate modifié par l'ajout d'EDTA (mGNP). Comparé aux matériaux préparés via les autres voies de synthèse, BSCF-0,80-mGNP bénéficie de l'absence d'impuretés de carbonate de baryum, non actives électrochimiquement, qui apportent de la masse morte. Bien que la capacité spécifique soit plus faible que celle du carbone activé, la masse volumique de BSCF-0,80 lui permet d'atteindre une capacité volumique intrinsèque de $396 F.cm^{-3}$ (soit $317 C.cm^{-3}$), soit quatre fois supérieure à celle du carbone activé. Une électrode à base de BSCF-0,80, quant à elle, a une capacité volumique de $48 F.cm^{-3}$ ($38 C.cm^{-3}$) contre $15 F.cm^{-3}$ pour celle de carbone activé. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte permet d'améliorer la capacité en

augmentant légèrement l'intensité du pic redox. Ainsi une capacité volumique intrinsèque de 500 F.cm^{-3} (400 C.cm^{-3}) est obtenue pour BSCF-0,80-mGNP à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M, soit une capacité de 60 F.cm^{-3} (48 C.cm^{-3}). Cette électrode présente également une très bonne stabilité sur 2000 cycles de charge/décharge avec une excellente efficacité coulombique entre la charge et la décharge. De plus, le courant d'autodécharge du BSCF-0,80-mGNP est très faible comparé à celui du carbone activé. Ces résultats ont permis de mettre en avant l'intérêt des matériaux de la famille BSCFs comme matériaux présentant un comportement pseudocapacitif potentiellement utiles au sein d'une électrode de supercondensateur.

La variation de la teneur en cobalt dans les BSCFs a montré que les performances des électrodes dépendaient du ratio Co/Fe. L'évolution de la capacité en fonction de la teneur en cobalt dans les BSCFs n'est pas linéaire, mais présente un maximum pour la composition BSCF-0,80, ce qui laisse à penser que le mécanisme de stockage de charges est complexe, et impliquerait peut-être plus d'un centre électrochimiquement actif. A ceci s'ajoute l'influence des ions de l'électrolyte sur ce mécanisme. Les premières études ont effectivement montré que les anions avaient un impact sur la capacité pour les BSCFs ayant les plus faibles teneurs en cobalt (i.e. BSCF-0,75 et BSCF-0,90). Pour les autres compositions, BSCF-0,85 et BSCF-0,90, l'impact viendrait des cations de l'électrolyte. Une étude plus poussée du mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs a donc été réalisée notamment par absorption des rayons X in situ et par diffraction des rayons X operando. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

II.6. Références

- 1 Hammouda, S. B. *et al.* Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts $ACoO_3$ (A=La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental* **215**, 60-73 (2017).
- 2 Chen, Y. *et al.* The influence of impurity ions on the permeation and oxygen reduction properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite. *Journal of Membrane Science* **449**, 86-96 (2014).
- 3 Borhan, A. I., Gromada, M., Samoila, P. & Gherca, D. Fabrication and characterization of cubic $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite for a novel “star-shaped” oxygen membrane with a developed surface. *Materials Science and Engineering: B* **209**, 66-74 (2016).
- 4 Suntivich, J., May, K. J., Gasteiger, H. A., Goodenough, J. B. & Shao-Horn, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science* **334**, 1383-1385 (2011).
- 5 Fabbri, E. *et al.* Composite Electrode Boosts the Activity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Perovskite and Carbon toward Oxygen Reduction in Alkaline Media. *ACS Catalysis* **4**, 1061-1070 (2014).
- 6 Celorrio, V., Tiwari, D. & Fermin, D. J. Composition-Dependent Reactivity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ toward the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 22291-22297 (2016).
- 7 Zhou, W., Ran, R. & Shao, Z. P. Progress in understanding and development of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **192**, 231-246 (2009).
- 8 Taillades, G., Pers, P., Mao, V. & Taillades, M. High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 12330-12336 (2016).
- 9 Zhang, W. Q., Yu, B. & Xu, J. M. Investigation of single SOEC with BSCF anode and SDC barrier layer. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 837-842 (2012).
- 10 Wei, B. *et al.* Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$). *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 2827-2832 (2006).
- 11 Chen, Z., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z. & Liu, S. Assessment of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta* **52**, 7343-7351 (2007).
- 12 Jung, J.-I., Mixture, S. T. & Edwards, D. D. Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$, $0 < x < 0.8$) in air. *Solid State Ionics* **181**, 1287-1293 (2010).
- 13 Jung, J.-I., Mixture, S. T. & Edwards, D. D. Seebeck coefficient and electrical conductivity of BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.8$) as a function of temperature and partial oxygen pressure. *Solid State Ionics* **206**, 50-56 (2012).
- 14 Bucher, E., Egger, A., Ried, P., Sitte, W. & Holtappels, P. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **179**, 1032-1035 (2008).
- 15 Brisotto, M. *et al.* High temperature stability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ oxygen separation perovskite membranes. *Journal of the European Ceramic Society* **36**, 1679-1690 (2016).
- 16 Harvey, A. S. *et al.* Oxidation states of Co and Fe in $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x, y = 0.2-0.8$) and oxygen desorption in the temperature range 300-1273 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 3090-3098 (2009).
- 17 Afzal, M. *et al.* Fabrication of novel electrolyte-layer free fuel cell with semi-ionic conductor ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ - $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$) and Schottky barrier. *Journal of Power Sources* **328**, 136-142 (2016).

- 18 Toprak, M. S., Darab, M., Syvertsen, G. E. & Muhammed, M. Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation – As potential cathode material for solid oxide fuels cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9448-9454 (2010).
- 19 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 20 Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. (1967).
- 21 Walker, E. H., Owens, J. W., Etienne, M. & Walker, D. The novel low temperature synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel using “gel” precursors. *Materials Research Bulletin* **37**, 1041-1050 (2002).
- 22 Walker, E. H., Apblett, A. W., Walker, R. & Zachary, A. The Novel Synthesis of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ Using the Michael-Addition Directed Hydrogelation of Acrylates for Materials Synthesis (MADHAMS) Method. *Chemistry of Materials* **16**, 5336-5343 (2004).
- 23 Khani, Z. *et al.* New synthesis of nanopowders of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 790-798 (2009).
- 24 Chick, L. A. *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters* **10**, 6-12 (1990).
- 25 Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. & Specchia, V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today* **83**, 199-211, doi:https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00220-7 (2003).
- 26 Zhou, X. *et al.* Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process. *Journal of Power Sources* **196**, 5000-5006 (2011).
- 27 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/ MnO_2 aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641 (2007).
- 28 Gogotsi, Y. & Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **334**, 917-918 (2011).
- 29 Saburo, M. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, $BaFeO_{3-x}$. *Journal of the American Ceramic Society* **49**, 600-605 (1966).
- 30 Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. & Frevel, L. K. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **10**, 457-512 (1938).
- 31 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 32 Balducci, A., Belanger, D., Brousse, T., Long, J. W. & Sugimoto, W. A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *Journal of the Electrochemical Society* **164**, A1487-A1488, doi:10.1149/2.0851707jes (2017).
- 33 Lannelongue, P. *et al.* Investigation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ as a pseudocapacitive electrode material with high volumetric capacitance. *Electrochimica Acta* **271**, 677-684 (2018).
- 34 Mueller, D., A. De Souza, R., Brendt, J., Samuelis, D. & Martin, M. Oxidation states of the transition metal cations in the highly nonstoichiometric perovskite-type oxide $Ba_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 1960-1963 (2009).
- 35 Coustan, L., Lannelongue, P., Arcidiacono, P. & Favier, F. Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides. *Electrochimica Acta* **206**, 479-489 (2016).
- 36 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (Springer US, 1999).
- 37 Conway, B. E., Pell, W. G. & Liu, T. C. Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources* **65**, 53-59 (1997).

- 38 Andreas, H. A., Black, J. M. & Oickle, A. A. Self-discharge in Manganese Oxide Electrochemical Capacitor Electrodes in Aqueous Electrolytes with Comparisons to Faradaic and Charge Redistribution Models. *Electrochimica Acta* **140**, 116-124 (2014).
- 39 Andreas, H. A. Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5047-A5053 (2015).
- 40 García-Cruz, L., Ratajczak, P., Iniesta, J., Montiel, V. & Béguin, F. Self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* **202**, 66-72 (2016).
- 41 Andreas, H. A., Lussier, K. & Oickle, A. M. Effect of Fe-contamination on rate of self-discharge in carbon-based aqueous electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **187**, 275-283 (2009).
- 42 Oickle, A. M. & Andreas, H. A. Examination of Water Electrolysis and Oxygen Reduction As Self-Discharge Mechanisms for Carbon-Based, Aqueous Electrolyte Electrochemical Capacitors. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 4283-4288 (2011).
- 43 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 44 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 45 Zhong, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **44**, 7484-7539 (2015).
- 46 Li, S., Qi, L., Lu, L. & Wang, H. Facile preparation and performance of mesoporous manganese oxide for supercapacitors utilizing neutral aqueous electrolytes. *RSC Advances* **2**, 3298-3308 (2012).
- 47 Xu, C., Li, B., Du, H., Kang, F. & Zeng, Y. Supercapacitive studies on amorphous MnO_2 in mild solutions. *Journal of Power Sources* **184**, 691-694 (2008).
- 48 Xu, C., Wei, C., Li, B., Kang, F. & Guan, Z. Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations. *Journal of Power Sources* **196**, 7854-7859 (2011).
- 49 Shao, J., Li, X., Qu, Q. & Wu, Y. Study on different power and cycling performance of crystalline $K_xMnO_2 \cdot nH_2O$ as cathode material for supercapacitors in Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , and K_2SO_4 aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **223**, 56-61 (2013).
- 50 Wen, S., Lee, J.-W., Yeo, I.-H., Park, J. & Mho, S.-i. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO_2 and RuO_2 . *Electrochimica Acta* **50**, 849-855 (2004).
- 51 Boisset, A. *et al.* Comparative Performances of Birnessite and Cryptomelane MnO_2 as Electrode Material in Neutral Aqueous Lithium Salt for Supercapacitor Application. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 7408-7422 (2013).

Chapitre III

Mécanisme de stockage de charges dans $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$

Table des matières

III.1. Etude du comportement électrochimique des BSCFs par Absorption des Rayons X.....	123
III.1.1. L'absorption des rayons X (XAS).....	123
III.1.1.1. Principe et intérêt du XAS.....	123
III.1.1.2. Enregistrements des spectres d'absorption des rayons X.....	126
III.1.2. Résultats obtenus par Absorption des Rayons X sur les BSCFs	129
III.1.2.1. Matériaux de départ.....	129
III.1.2.2. Etude en conditions in situ	133
III.1.2.3. Comparaison entre la spectroscopie d'absorption des rayons X in situ et la voltammétrie cyclique	145
III.2. Etude des BSCFs par Diffraction des Rayons X operando.....	148
III.2.1. La diffraction des rayons X operando	148
III.2.1.1. Intérêt de la diffraction des rayons X operando	148
III.2.1.2. Paramètres d'enregistrement des diffractogrammes.....	149
III.2.2. Résultats obtenus par Diffraction des Rayons X operando	151
III.2.2.1. Etude de BSCF-0,80 dans Li_2SO_4 0,5M.....	151
III.2.2.2. Effet de la concentration de l'électrolyte.....	153
III.2.2.3. Effet de l'anion.....	154
III.2.2.4. Effet du cation	155
III.3. Discussion sur le mécanisme de stockage de charges dans les électrodes de BSCFs	160
III.4. Conclusion	165
III.5. Références bibliographiques.....	166

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les propriétés pseudocapacitives intéressantes des oxydes de la famille BSCF. Il a toutefois révélé plusieurs zones d'ombre, comme l'influence de la composition en cobalt et en fer ainsi que celle des ions de l'électrolyte sur les performances enregistrées. De plus, les couples et les réactions redox impliqués dans le stockage de charges dans les BSCFs sont encore inconnus. Ce nouveau chapitre est donc dédié à l'étude du mécanisme de stockage de charges dans ces oxydes. L'objectif premier est donc d'identifier les éléments électrochimiquement actifs ainsi que de savoir comment est assurée la compensation de charges pendant le cycle de charge/décharge. Pour cela, il est nécessaire de connaître la valence du cobalt et du fer durant le cyclage des électrodes à base de BSCFs (conditions in situ ou operando). La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-Ray Absorption Spectroscopy) et la diffraction des rayons X operando ont donc été utilisées pour tenter de répondre à ces objectifs.

III.1. Etude du comportement électrochimique des BSCFs par Absorption des Rayons X

III.1.1. L'absorption des rayons X (XAS)

III.1.1.1. Principe et intérêt du XAS

L'absorption des rayons X est une méthode d'analyse structurale permettant de sonder l'environnement local d'un élément particulier pouvant faire partie d'un composé complexe. Les informations pouvant en être extraites sont la structure électronique et l'état d'oxydation de l'élément absorbeur, mais aussi la symétrie autour de celui-ci ainsi que sa coordinence. Le principe de cette technique est basé sur l'effet photo-électrique consistant en l'absorption d'un photon X de haute énergie par l'élément absorbeur considéré, puis par l'éjection d'un de ses électrons, permettant ainsi de mesurer le coefficient d'absorption de l'élément étudié grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{III-1}$$

Où I_t est l'intensité du rayonnement X transmis, I_0 est l'intensité du rayonnement X incident, μ est le coefficient d'absorption de l'élément étudié et x est l'épaisseur de l'échantillon. Plus précisément, un rayonnement X est envoyé sur un échantillon. L'énergie de ce rayonnement X est modulée à l'aide d'un monochromateur, jusqu'à des valeurs supérieures

à l'énergie d'ionisation de l'élément sondé. Un détecteur permet ainsi de suivre l'évolution du coefficient d'absorption au voisinage de ce seuil en fonction de l'énergie du rayonnement X. Le spectre résultant est appelé spectre XAS. La Figure III-1 représente l'allure typique d'un spectre XAS. Celui-ci est constitué de trois zones :

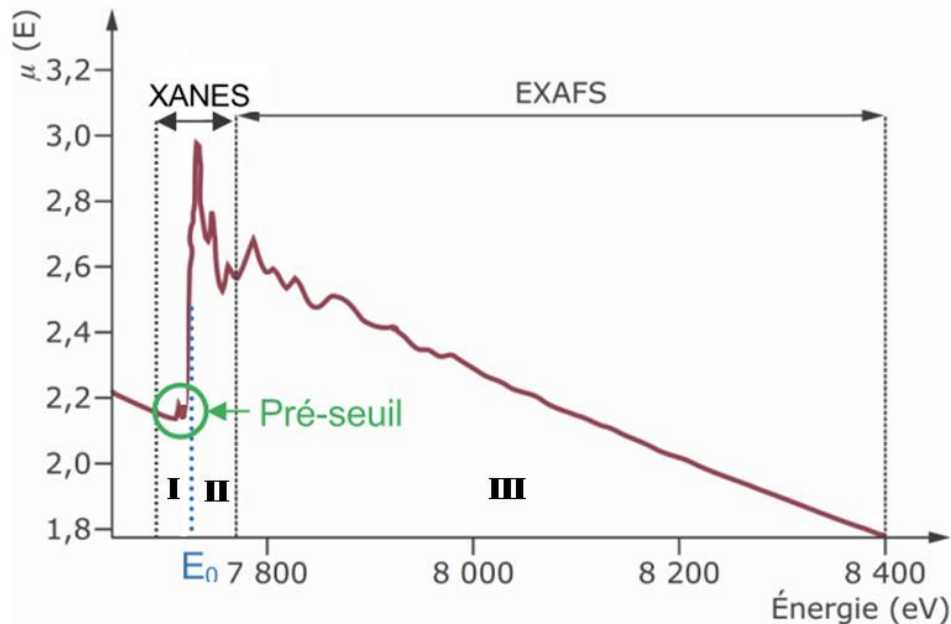


Figure III-1: Exemple d'un spectre d'absorption de rayons X enregistré au seuil K du cobalt.

- **Zone I, le pré-seuil :** Cette zone correspond à des énergies du rayonnement X incident inférieures à l'énergie d'ionisation de l'élément étudié, mais suffisamment élevées pour exciter un de ses électrons. Une faible augmentation de l'absorption de l'échantillon est observée sous la forme d'un pic. Ce pic est appelé pré-seuil d'absorption. Il correspond à une transition électronique vers la première orbitale partiellement occupée.
- **Zone II, le seuil d'absorption :** Ce seuil correspond à la zone d'énergie où un saut du coefficient d'absorption de l'élément est observable. Ce saut est dû à l'éjection d'un électron (photoélectron) de cœur vers le continuum car l'énergie du rayonnement est équivalente à l'énergie d'ionisation de l'élément. L'énergie du seuil d'absorption est propre à chaque élément étudié, et plus précisément, elle est propre à la valence de chaque élément. En effet, plus la valence d'un élément est importante, plus il sera

difficile d'arracher un électron de cœur, et une énergie incidente plus élevée sera nécessaire. Le seuil d'absorption permet donc de déterminer la valence des éléments absorbeurs. La valence des éléments varie linéairement avec l'énergie du seuil. Par la suite, l'électron de cœur éjecté est diffusé par les atomes voisins (diffusion multiple) créant des phénomènes d'interférences qui se traduisent sur le spectre par des oscillations. Cette zone est généralement limitée à une cinquantaine d'eV après le saut du coefficient d'absorption.

- **Zone III** : Cette zone correspondant aux plus hautes énergies est caractéristique de phénomènes provenant de l'interaction entre l'élément absorbeur et le photoélectron. Le photoélectron peut être assimilé à une onde sphérique. Cette onde est diffusée vers les atomes voisins de l'élément absorbeur avant d'être rétrodiffusée par ces derniers. Sur le spectre XAS, ce phénomène se traduit par une augmentation de l'absorption lorsque les ondes émises et rétrodiffusées sont en phase et par une diminution de l'absorption lorsqu'elles ne le sont pas. Des oscillations, avec des périodes importantes et une amplitude décroissante, sont donc présentes sur la zone III du spectre. Cette zone donne des informations sur les distances atomiques ainsi que la coordinence des atomes voisins de l'élément absorbeur.

L'analyse des régions du pré-seuil et du seuil d'absorption s'appelle XANES, pour X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy, alors que l'analyse de la région des plus hautes énergies est l'EXAFS, pour Extended X-Ray Absorption Fine Structure.

La spectroscopie d'absorption des rayons X nécessitant un rayonnement X polychromatique continu et de très forte intensité pour effectuer un balayage en énergie, elle est généralement effectuée à l'aide d'un rayonnement synchrotron. En effet, la très grande intensité du rayonnement synchrotron permet d'obtenir des spectres d'une résolution très élevée avec un très bon rapport signal/bruit ainsi qu'une vitesse d'acquisition rapide. Les réactions impliquées dans le stockage pseudocapacitif étant rapides, la spectroscopie d'absorption des rayons X utilisant un rayonnement synchrotron autorise a priori la caractérisation d'électrodes ayant un comportement pseudocapacitif en conditions in situ et operando. A l'aide des conditions in situ, la valence des métaux de transition peut être suivie lorsqu'un potentiel fixe est appliqué. Le temps d'acquisition rapide des spectres (quelques minutes suffisent) évite de rester trop longtemps au potentiel choisi, et limite les réactions parasites. A titre d'exemple, l'acquisition d'un spectre Mössbauer nécessite plusieurs heures,

ce qui peut conduire à la modification ou pire à la dégradation de l'électrode et de l'électrolyte, surtout à des potentiels proches des limites de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette technique est donc plus adaptée à des mesures in situ sur des matériaux de batterie que de supercondensateur. Les conditions operando permettent donc de suivre l'évolution en temps réel de la valence des métaux de transition lors du cyclage des électrodes. Plusieurs études rapportent l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X en conditions in situ sur des électrodes à comportement pseudocapacitif comme $MnFe_2O_4$ ^[1] ou $NiMn_{0,5}Co_{1,5}O_4$ ^[2], toutefois seule l'étude sur le tungstate de fer $FeWO_4$ effectuée par Nicolas Goubard utilise des conditions operando ^[3]. Le synchrotron permet également d'obtenir une gamme d'énergie importante et autorise ainsi à sonder différents éléments pour un même échantillon.

III.1.1.2. Enregistrements des spectres d'absorption des rayons X

III.1.1.2.1. La ligne de lumière

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été effectuées au synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du LURE), à Saint-Aubin, plus particulièrement sur la ligne de lumière ROCK (pour Rocking Optics for Chemical Kinetics). Cette ligne est exclusivement utilisée pour l'étude de matériaux par absorption des rayons X lors de processus chimiques ayant des cinétiques rapides, dans les domaines des batteries, des supercondensateurs ou encore de la catalyse. Elle est équipée de deux monochromateurs Quick-EXAFS Si(111) et Si(200) qui permettent de balayer une large gamme d'énergie du rayonnement X incident allant de 4 à 43 keV. Les monochromateurs peuvent osciller avec une amplitude angulaire de 4°. Pour des oscillations de fortes amplitudes, les monochromateurs peuvent osciller jusqu'à une fréquence de 20 Hz alors que pour les plus faibles oscillations (0,3-0,5°), la fréquence d'utilisation peut être augmentée jusqu'à 30 Hz sans altérer la qualité du rayonnement X. Un flux de photons très important peut être délivré par la ligne de lumière ROCK, dans une gamme comprise entre 10^{11} et 10^{12} ph.s⁻¹ (photons par seconde). Ceci permet d'obtenir une très bonne résolution pour un temps d'acquisition de 25 ms avec un ratio signal/bruit convenable, très adapté aux mesures operando. Plus de détails techniques concernant la structure de la ligne ROCK se trouvent dans l'article intitulé « ROCK : the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL » ^[4].

III.1.1.2.2. Cellule électrochimique et préparation des électrodes

La cellule électrochimique ayant été utilisée pour effectuer les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X est une cellule de type 3-électrodes qui a été fabriquée au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Cette cellule est représentée en Figure III-2. Celle-ci doit absorber le moins possible le rayonnement X. Pour cela, il faut jouer sur l'épaisseur du compartiment contenant l'électrolyte et les électrodes. Il doit être le plus mince possible mais permettre d'accueillir les électrodes. L'épaisseur de ce compartiment est de 1,5 mm. Avec une telle épaisseur d'électrolyte contenant de l'eau, le calcul théorique conduit à une valeur d'absorption de 85 % du rayonnement X par la cellule au seuil K du fer. Du fait de la forte brillance du rayonnement synchrotron, cette absorption n'est pas préjudiciable pour réaliser les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X. La cellule électrochimique est donc construite sur la base de deux plaques en plexiglas entre lesquelles se trouve l'électrolyte et qui supporte l'ensemble des composants de la cellule. L'électrode de travail est placée dans l'électrolyte entre deux fenêtres en film polyimide de 10 μm d'épaisseur (Kapton[®]) qui permettent de limiter l'absorption. Deux brides de 4 mm d'épaisseur, assurant l'étanchéité, sont placées en butée à l'extérieur de la cellule grâce à des joints. Ainsi, les films polyimides sont plaqués contre les parois de la cellule. L'électrode de référence (Ag/AgCl) et la contre électrode (platine) se trouvent de part et d'autre de l'électrode de travail.

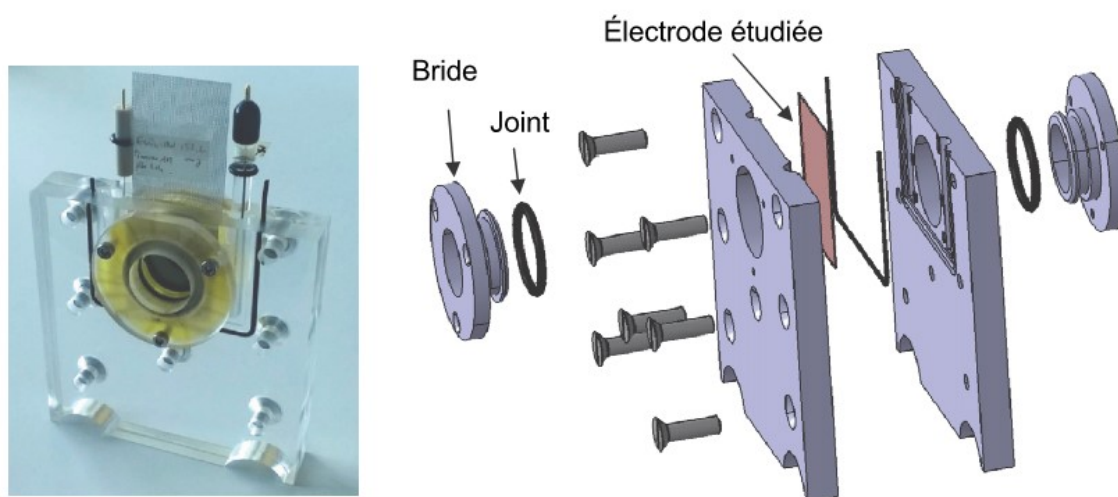


Figure III-2 : Photographie et représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée lors des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X. Figure issue de la thèse de Nicolas Goubard^[3].

L'électrode de travail a été préparée selon le même protocole que dans le Chapitre II. Les poudres de BSCFs, de noir d'acétylène ainsi que le PTFE en solution ont été mélangés à hauteur de 60, 30 et 10 % en masse respectivement, dans de l'éthanol. Après évaporation, la pâte a été étalée jusqu'à l'obtention d'un film qui est par la suite séché toute une nuit. Des disques de 10 mm de diamètre ont été coupés à l'emporte pièce. Les électrodes coupées ont un grammage de $6,6 \text{ mg}_{\text{BSCF}} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit $11 \text{ mg}_{\text{électrode}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces électrodes sont enfin pressées dans une grille d'acier inoxydable servant de collecteur de courant. La grille d'acier inoxydable a été entaillée au préalable (voir Figure III-3), afin d'éviter l'absorption des photons X par la grille. Cette entaille, ayant pour dimensions 2 mm x 5 mm, permet d'illuminer directement le matériau d'électrode avec le rayonnement X qui sonde une surface de 0,3 mm x 3 mm. Cette discontinuité dans le collecteur de courant est sans grande influence sur les propriétés électrochimiques.

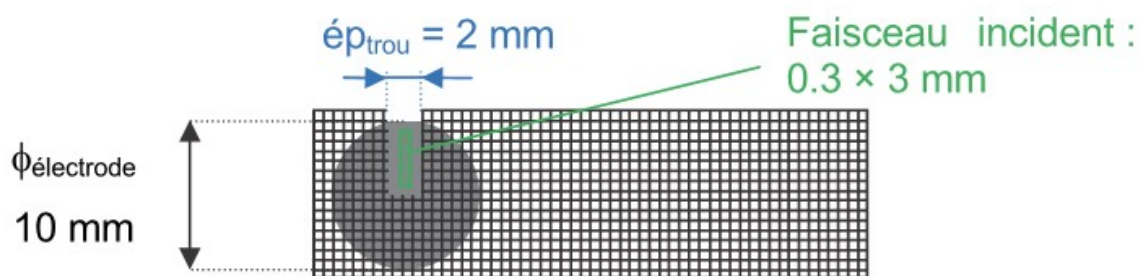


Figure III-3 : Représentation schématique de l'électrode de travail à base de BSCF utilisée pour la spectroscopie d'absorption des rayons X. Figure issue de la thèse de Nicolas Goubard^[3].

III.1.1.2.3. Conditions d'enregistrement des spectres d'absorption des rayons X

L'objectif à atteindre par l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X dans le cadre de cette étude est l'évolution des valences du fer et du cobalt en fonction de l'état de charge et de décharge des électrodes de BSCF. A ce titre, seule la partie XANES sera considérée.

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été effectuées aux seuils K du fer (7112 eV) et du cobalt (7709 eV). Elles ont tout d'abord été réalisées en conditions operando, lors du cyclage des électrodes à base de BSCF à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Malgré une bonne qualité des spectres au seuil K du fer, la résolution au niveau du seuil K du cobalt n'était pas optimale. En effet, le rapport signal/bruit était assez faible et un doute allait

persister sur l'analyse du déplacement du seuil du cobalt en fonction du potentiel de l'électrode. Ce déplacement pourrait alors être dû à un changement de valence selon le potentiel de l'électrode ou au bruit résultant de la mesure. Suite à ces premiers tests, les mesures ont donc été effectuées en conditions in situ.

L'application du potentiel aux électrodes a été effectuée par chronoampérométrie. Le potentiel de l'électrode a été maintenu pendant 10 minutes avant d'être augmenté à la valeur suivante de mesure. Des potentiels allant de 0 à 0,8 V puis de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl (fenêtre utilisée dans le Chapitre II) ont été appliqués par pas de 0,2 V. Pour chaque potentiel, les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés à une fréquence de 2 Hz, soit deux spectres enregistrés par seconde et 1200 spectres pour chaque potentiel. Par la suite, l'ensemble des spectres ont été moyennés pour augmenter le rapport signal/bruit, jusqu'à obtenir un spectre pour une minute d'exposition au rayonnement X. Les spectres ont été comparés à ceux de matériaux de références tels que le sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ (Fe^{2+}), les oxydes de fer Fe_3O_4 ($Fe^{2,67+}$) et Fe_2O_3 (Fe^{3+}), des oxydes de cobalt CoO (Co^{2+}) et Co_3O_4 ($Co^{2,67+}$). Les mesures ont été réalisées sur les électrodes à base des BSCFs préparés par le procédé Glycine-Nitrate modifié (mGNP) et les 4 compositions BSCF-0,75, BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 ont été étudiées. L'électrolyte utilisé est $LiNO_3$ 5 M. Avant leur installation dans la cellule de mesure, les électrodes ont été activées électrochimiquement par voltammétrie cyclique (50 cycles à 20 mV.s^{-1}).

On peut également noter que les tests ont aussi été effectués dans les sulfates de lithium, sodium et potassium afin de vérifier l'influence des cations sur le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs. Toutefois, les résultats obtenus n'ont pas été concluants quant à l'impact de la nature du cation électrolytique sur le mécanisme. La présentation des résultats issus de la spectroscopie d'absorption des rayons X se focalisera donc sur ceux obtenus dans le nitrate de lithium.

III.1.2. Résultats obtenus par Absorption des Rayons X sur les BSCFs

III.1.2.1. Matériaux de départ

Des spectres d'absorption des rayons X ont tout d'abord été enregistrés sur les matériaux dits « pristines », n'ayant subi aucun test électrochimique afin de déterminer les degrés d'oxydation moyens du cobalt et du fer des BSCFs avant toute « altération » de

l'électrode. Pour cela, les électrodes à base de BSCFs ont simplement été placées, « à sec », dans la cellule électrochimique et les spectres d'absorption aux seuils K du fer et du cobalt ont été collectés. Ces spectres sont par la suite comparés à ceux des matériaux de référence dont la valence des deux éléments est connue.

Les spectres obtenus au seuil K du cobalt pour les électrodes à base de BSCFs sont représentés en Figure III-4. Ces spectres sont comparés à ceux des oxydes CoO (Co^{2+}) et Co_3O_4 ($Co^{2,67+}$). Les spectres au seuil K du cobalt des divers BSCFs sont à première vue superposables, ce qui laisse suggérer que le degré d'oxydation moyen du cobalt est le même, quelle que soit la composition des BSCFs. Cependant, un zoom sur les spectres d'absorption montre que l'énergie du seuil d'absorption de BSCF-0,90 est légèrement plus élevée que les trois autres, avec un décalage de 0,2 eV. Le degré d'oxydation moyen du cobalt pour cette composition est donc légèrement plus élevé. De plus, les énergies de seuil des BSCFs sont plus élevées que celles des matériaux de référence. Le degré d'oxydation moyen du cobalt dans ces matériaux est donc supérieur à +2,67. En estimant une variation linéaire de la valence en fonction de l'énergie du seuil d'absorption, la valence moyenne du cobalt dans ces matériaux est de l'ordre de +3.

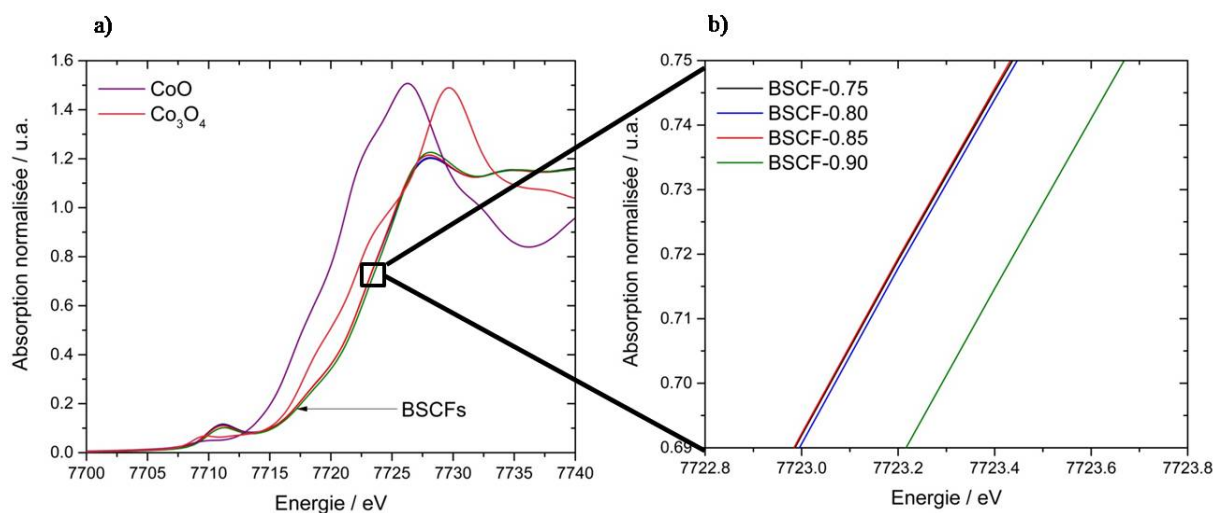


Figure III-4 : a) Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt des électrodes à base de BSCFs et des matériaux de références CoO et Co_3O_4 b) zoom sur les seuils d'absorption.

Les spectres au seuil K du fer des électrodes à base de BSCFs (Figure III-5) ont été comparés à ceux du sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ (Fe^{2+}), de Fe_3O_4 ($Fe^{2,67+}$) et de Fe_2O_3 (Fe^{3+}).

Comme pour les spectres au seuil du cobalt, les spectres au seuil du fer des différents BSCFs sont superposables. Un zoom de ces spectres montre un léger décalage de l'énergie de seuil d'absorption de BSCF-0,90 de 0,1 eV. Les spectres d'absorption des BSCFs sont proches, et même en partie superposables avec celui de Fe_2O_3 . Le degré d'oxydation du fer dépend peu de la composition des BSCFs, il est proche de +3.

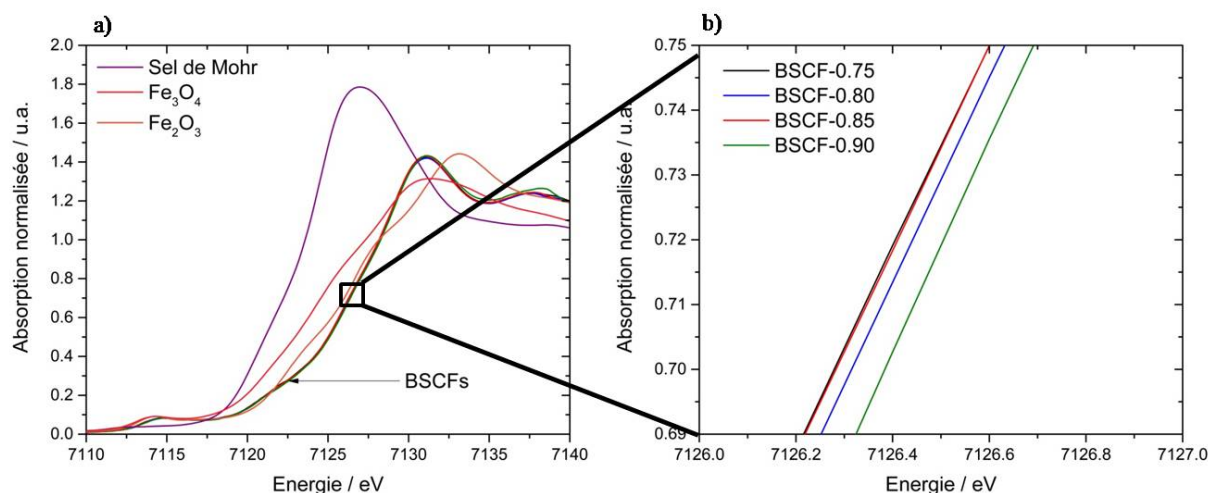


Figure III-5: a) Spectres d'absorption des rayons X au seuil K du fer des électrodes à base de BSCFs et des matériaux de références $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , b) zoom sur les seuils d'absorption.

Grâce aux spectres des matériaux de référence, il est donc possible de déterminer précisément le degré d'oxydation moyen du cobalt et du fer dans les différents BSCFs. Pour cela, les degrés d'oxydation moyens du cobalt et du fer des matériaux de référence sont tracés en fonction de l'énergie de leur seuil d'absorption. Ensuite, les énergies du seuil d'absorption du cobalt et du fer des BSCFs sont reportées sur la courbe afin de déterminer leur degré d'oxydation moyen. Les énergies des seuils d'absorption sont relevées de la même manière pour tous les échantillons afin d'effectuer une comparaison optimale entre les différents matériaux. Ici, les énergies de seuil d'absorption ont été relevées pour une absorption normalisée de 0,72 (u.a.), zone pour laquelle il existe une linéarité entre le degré d'oxydation des métaux dans les matériaux de référence et les énergies de leur seuil d'absorption. L'évolution des degrés d'oxydation moyens du cobalt et du fer en fonction des énergies de seuil est présentée en Figure III-6.a et III-6.b, respectivement. Les degrés d'oxydation de ces éléments dans les BSCFs sont reportés dans le Tableau III-1. Dans ce tableau est également répertoriée la sous-stœchiométrie en oxygène δ généralement observée dans les BSCFs. Le

degré d'oxydation moyen du cobalt est identique pour les trois composés BSCF-0,75, BSCF-0,80 et BSCF-0,85 avec une valeur de +3 alors que celui de BSCF-0,90, comme attendu d'après les spectres d'absorption, est plus élevé (+3,08), suggérant qu'il y a un mélange de Co^{3+} et de Co^{4+} , à hauteur de 8 % molaire de Co^{4+} dans BSCF-0,90. Par contre, le degré d'oxydation moyen du fer dans les BSCFs est similaire quelle que soit la composition, avec des valeurs oscillant autour de +3,10, suggérant également un mélange Fe^{3+} et Fe^{4+} , à hauteur de 10 % molaire de Fe^{4+} dans les BSCFs préparés. Ces valeurs sont par contre en contradiction avec les tests effectués par spectroscopie Mössbauer sur les poudres BSCFs (voir Paragraphe II.4.1.). Ces derniers ont démontré une augmentation du taux de Fe^{4+} lorsque la teneur en fer diminue dans les BSCFs, de BSCF-0,75 à BSCF-0,90. Nous n'avons pas pour l'instant d'explication à cet écart entre les deux mesures. De plus, en considérant les degrés d'oxydation déterminés par XANES, la sous-stœchiométrie en oxygène est de l'ordre de 0,5, ce qui est assez éloigné de celle reportée par Chen et al. ^[5] (0,32 pour BSCF-0,80, obtenu par dosage iodométrique).

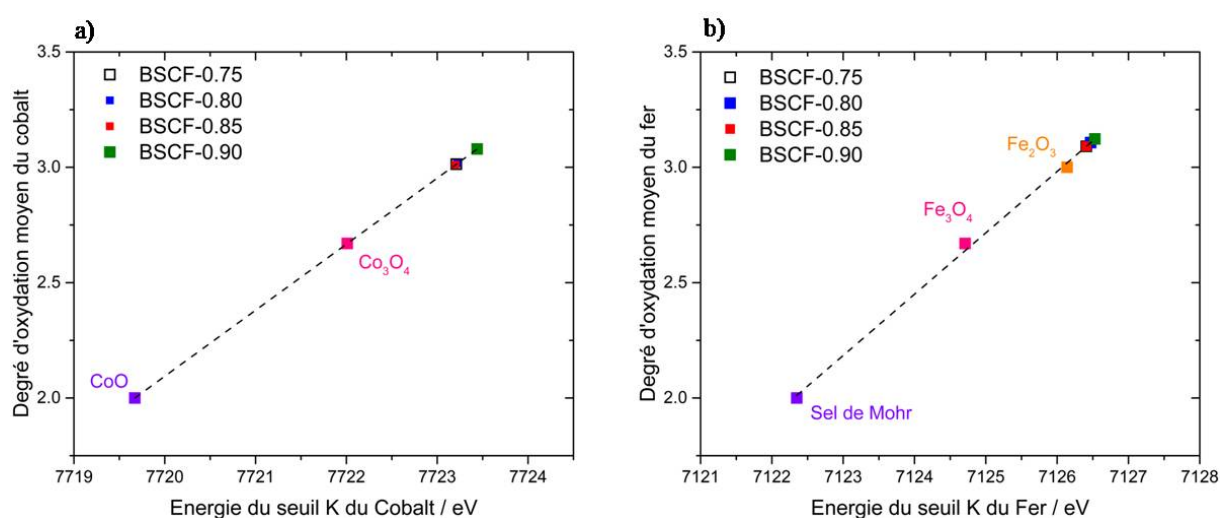


Figure III-6: Evolution en fonction de l'énergie des seuils d'absorption a) du degré d'oxydation moyen du cobalt et b) du degré d'oxydation moyen du fer des BSCFs.

Tableau III-1 : Degrés d'oxydation moyens du cobalt et du fer, et sous-stœchiométrie en oxygène des BSCFs, déterminés par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Matériaux	DO _{Co}	DO _{Fe}	Sous-stœchiométrie en oxygène δ
BSCF-0,75	+3,01	+3,09	0,48
BSCF-0,80	+3,01	+3,10	0,49
BSCF-0,85	+3,01	+3,09	0,49
BSCF-0,90	+3,08	+3,12	0,46

III.1.2.2. Etude en conditions in situ

III.1.2.2.1. Exemple de BSCF-0,75

III.1.2.2.1.1. Seuil K du Fer

Sur la Figure III-7.a sont présentés tous les spectres d'absorption au seuil K du fer enregistrés pour l'électrode à base de BSCF-0,75 en conditions in situ dans $LiNO_3$ 5 M ; c'est-à-dire les spectres enregistrés de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl puis de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl par pas de 0,2 V. La première chose remarquable sur ces spectres est l'apparition d'un pic d'absorption, le pré-seuil, lorsque l'énergie du rayon incident augmente jusqu'à 7115 eV. Ce pré-seuil est présent sur tous les spectres enregistrés et est caractéristique d'une transition électronique vers des états discrets. Typiquement, il s'agit d'une transition électronique vers le premier niveau partiellement occupé par les électrons ^[6]. Ici, ce pré-seuil est caractéristique d'une transition électronique de l'orbitale 1s à l'orbitale 3d. Ensuite, l'absorption des rayons X par le fer se fait pour des énergies comprises entre 7120 et 7130 eV. L'augmentation de l'absorption normalisée est caractéristique d'une transition électronique vers le premier niveau non occupé. Dans le cas du fer, il s'agit d'une transition de l'orbitale 1s vers l'orbitale 4p. A première vue, dans cette zone d'énergie, il n'est pas possible de conclure sur l'évolution de l'énergie du seuil d'absorption du fer en fonction du potentiel appliqué. Pour cela, un zoom des spectres est appliqué sur la zone encadrée en Figure III-7.a, qui est par la suite représentée en Figure III-7.b. Sur cette nouvelle figure, un déplacement du seuil d'absorption du fer en fonction du potentiel est clairement visible. Plus précisément, lorsque le potentiel passe de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl, le seuil d'absorption du fer est décalé vers de plus hautes énergies. Comme discuté précédemment, ce décalage de seuil vers de plus hautes valeurs d'énergie lorsque le potentiel appliqué augmente traduit une augmentation de la valence dans cette gamme de potentiel. De 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl, le fer subit donc une réaction d'oxydation. A l'inverse,

lorsque le potentiel diminue de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl, l'énergie du seuil du fer diminue. Le fer subit donc une réaction de réduction et de manière réversible étant donné que les seuils à 0 V vs Ag/AgCl (en début et fin de cycle) sont au même niveau d'énergie.

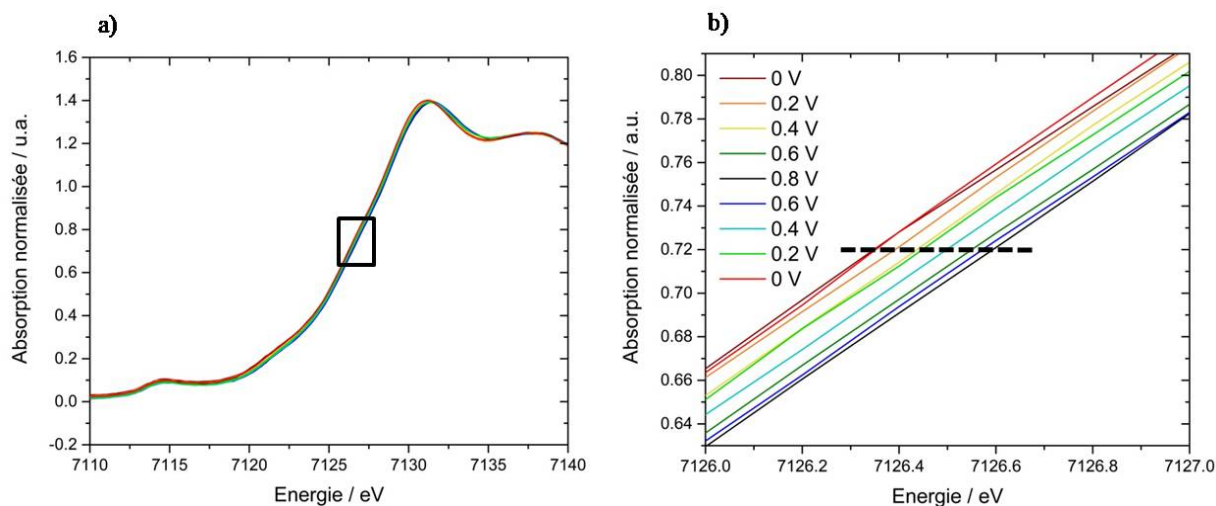


Figure III-7 : a) Spectres d'absorption au seuil K du fer de l'électrode à base de BSCF-0,75 enregistrés dans $LiNO_3$ 5 M, et pour des potentiels allant de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl puis de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl, par pas de 0,2 V, b) Zoom sur les énergies d'absorption du seuil K du fer. La ligne en pointillés représente l'absorption normalisée à laquelle les énergies des seuils ont été récoltées.

L'évolution des énergies du seuil d'absorption du fer a été tracée en fonction du potentiel appliqué à l'électrode (Figure III-8). Ces énergies ont été relevées pour une absorption normalisée de 0,72 (ligne en pointillés sur la Figure III-7.b), de la même manière que dans le paragraphe III.2.1. Il est possible d'observer une évolution quasi linéaire des énergies de seuil en fonction du potentiel appliqué, que cela soit pendant les réactions d'oxydation ou de réduction. Cette évolution montre que les réactions se font sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel et non pas à un potentiel donné, ce qui est une caractéristique d'un comportement pseudocapacitif. Cette courbe montre également un déplacement de l'énergie du seuil du fer de 0,25 eV.

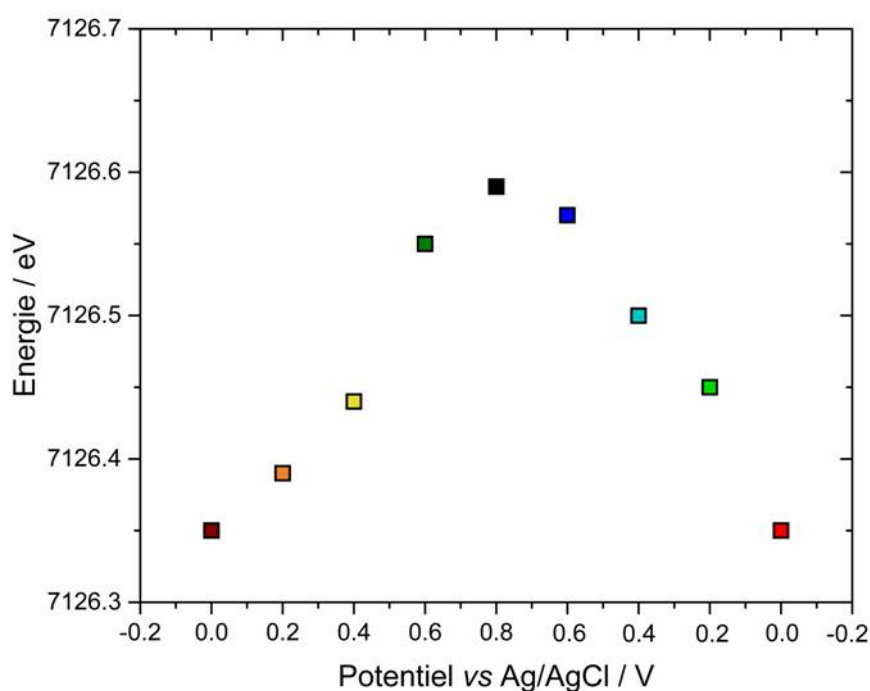


Figure III-8 : Evolution de l'énergie du seuil K du fer dans BSCF-0,75 en fonction du potentiel appliqué à l'électrode, dans $LiNO_3$ 5 M .

Afin de voir comment se traduit quantitativement ce déplacement de l'énergie du seuil en termes de valence, les degrés d'oxydation des matériaux de référence en fonction de leur énergie de seuil ont été tracés. Comme la courbe obtenue est linéaire, les énergies du seuil du fer de BSCF-0,75 durant l'oxydation, *i.e.* de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl, ont été reportées (voir Figure III-9). Quel que soit le potentiel appliqué, les énergies du seuil K du fer dans BSCF-0,75 sont au-delà de l'énergie du seuil dans Fe_2O_3 , démontrant que le degré d'oxydation moyen du fer est supérieur à +3. Les degrés d'oxydation moyens relevés à 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl, pendant l'oxydation de l'électrode, sont de +3,10 et +3,17 respectivement. Avant l'oxydation, un mélange de Fe^{3+} et Fe^{4+} est donc présent dans l'électrode de BSCF-0,75, avec environ 10 % de Fe^{4+} . A la fin de l'oxydation, une plus grande quantité de Fe^{4+} est présente, environ 17 %. Dans ces conditions in situ, le fer dans BSCF-0,75 est donc électrochimiquement actif. Toujours dans ces conditions, un cation Fe^{3+} pourrait subir des réactions d'oxydation impliquant un échange de 0,07 électron. Dans BSCF-0,75, le fer est donc impliqué dans le transfert de 0,0175 électron (valeur pondérée par la stœchiométrie en fer), du fait de l'oxydation du Fe^{3+} en Fe^{4+} .

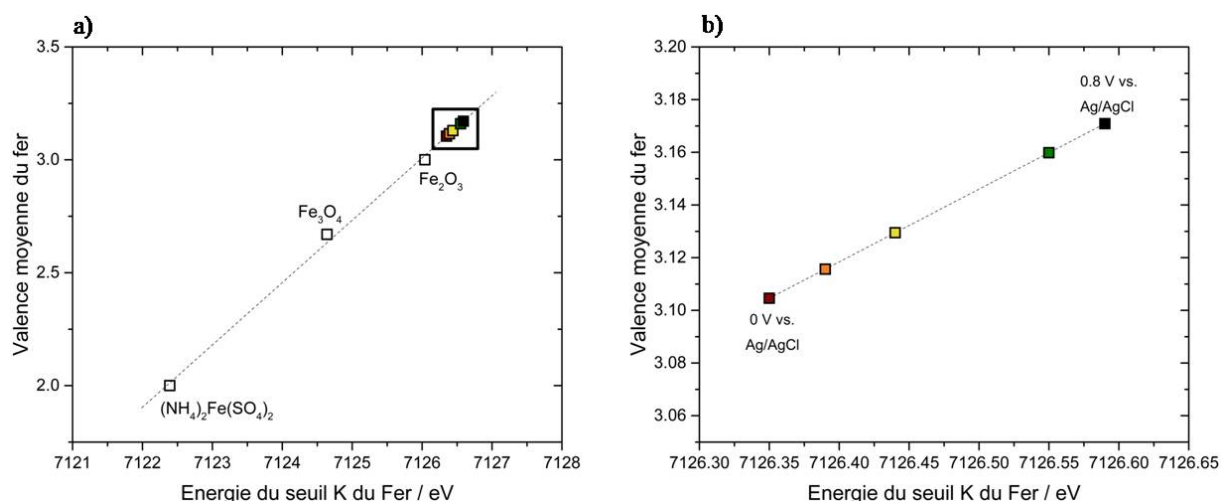


Figure III-9 : Evolution de la valence moyenne du fer dans BSCF-0,75 selon les énergies du seuil (et donc du potentiel appliqué) déterminées à partir des spectres d'absorption des rayons X dans $LiNO_3$ 5 M; a) comparaison avec les matériaux de référence et b) zoom du BSCF-0,75.

III.1.2.2.1.2. Seuil K du Cobalt

De la même manière que pour le seuil K du fer, les spectres d'absorption ont été enregistrés au seuil K du cobalt pour une électrode à base de BSCF-0,75 dans $LiNO_3$ 5 M et pour les mêmes potentiels appliqués. Ces spectres sont représentés en Figure III-10. Ici aussi, un pré-seuil d'absorption est présent aux alentours de 7710 eV, celui-ci peut être attribué à une transition électronique de l'orbitale 1s à l'orbitale 3d du cobalt partiellement remplie. Le cobalt absorbe les rayons X dans une gamme d'énergie allant de 7715 à 7730 eV. Tout comme le fer, cette absorption coïncide avec la transition électronique de l'orbitale 1s à l'orbitale 4p, première orbitale non remplie. Le zoom des spectres d'absorption, effectué aux alentours d'une absorption normalisée de 0,72 montre également un déplacement de l'énergie du seuil d'absorption du cobalt avec le potentiel appliqué, prouvant que le cobalt a également une activité électrochimique lors du cyclage de l'électrode à base de BSCF-0,75.

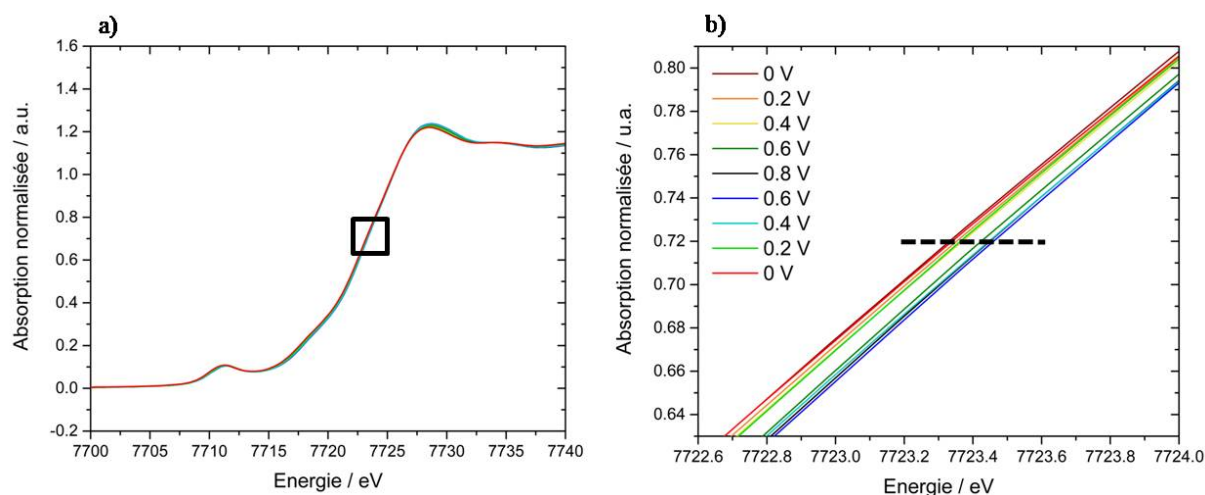


Figure III-10 : a) Spectres d'absorption au spectre K du cobalt de l'électrode à base de BSCF-0,75 enregistrés dans $LiNO_3$ 5 M, et pour des potentiels allant de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl puis de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl, par pas de 0,2 V, b) Zoom sur les énergies d'absorption du seuil K du cobalt. La ligne en pointillés représente l'absorption normalisée à laquelle les énergies des seuils ont été récoltées.

L'évolution des énergies du seuil d'absorption du cobalt, toujours relevées pour une absorption normalisée de 0,72, en fonction du potentiel appliqué (Figure III-11) montre une augmentation quasi linéaire de l'énergie lorsque le potentiel appliqué augmente (jusqu'à 0,8 V vs Ag/AgCl), avec un déplacement de l'énergie du seuil de 0,12 eV. Ceci témoigne que des réactions électrochimiques, plus particulièrement des réactions d'oxydation du cobalt, ont lieu et impliquent le cobalt sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel. Ensuite, l'énergie de seuil diminue de manière quasi réversible lorsque le potentiel revient vers 0 V vs Ag/AgCl, du fait de la réduction du cobalt. Toutefois, alors qu'une diminution de l'énergie était attendue sur l'ensemble de la fenêtre allant de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl, comme observée dans le cas du seuil K du fer, cette diminution n'a lieu qu'à partir de 0,6 V vs Ag/AgCl. En effet, de 0,8 à 0,6 V vs Ag/AgCl, l'énergie du seuil du cobalt continue d'augmenter. Ce comportement peut être attribué à un transfert électronique du cobalt vers le fer au début du scan cathodique. Le cobalt pourrait continuer à s'oxyder entre 0,8 et 0,6 V vs Ag/AgCl et pourrait fournir des électrons au fer, qui en retour se réduirait sur cette même plage de potentiel. Ce comportement particulier du cobalt est discuté plus loin sur la base de différences entre cinétiques de transfert de charge pour le fer et le cobalt. A noter qu'un déplacement important de l'énergie de seuil a lieu entre 0,4 et 0,2 V vs Ag/AgCl, signifiant que le cobalt est réduit principalement dans cette gamme restreinte de potentiel.

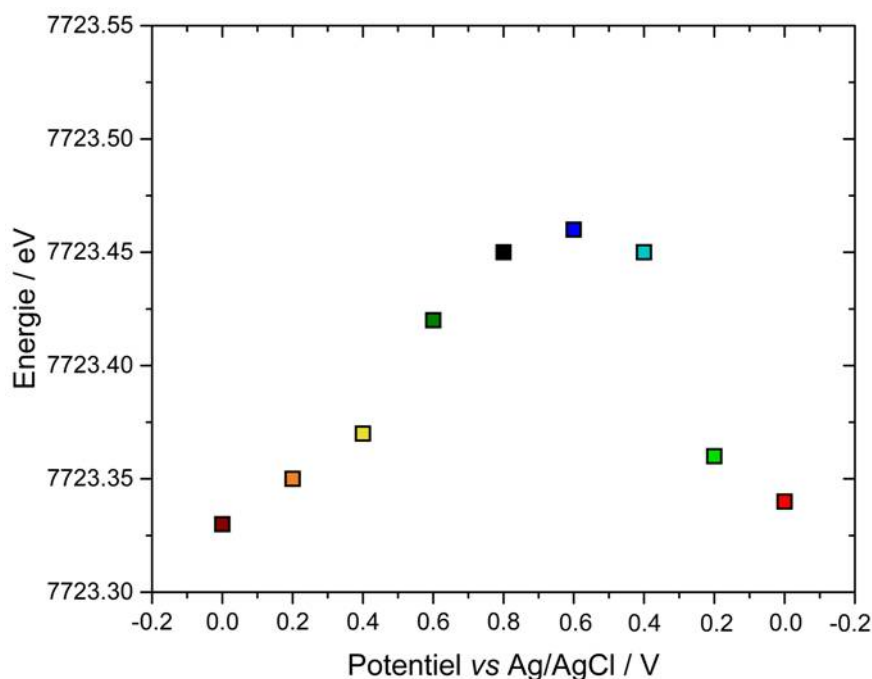


Figure III-11 : Evolution de l'énergie du seuil K du cobalt dans BSCF-0,75 en fonction du potentiel appliqué à l'électrode, dans $LiNO_3$ 5 M.

La Figure III-12 représente l'évolution du degré d'oxydation moyen du cobalt en fonction de l'énergie de seuil. Toutes les énergies sont supérieures à celle mesurée pour Co_3O_4 , la valence moyenne du cobalt n'est donc jamais inférieure à +2,67 pendant le cyclage de cette électrode. Les degrés d'oxydation moyens du cobalt dans BSCF-0,75 à 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl sont +3,03 et +3,06 respectivement. Avant l'oxydation, le cobalt dans BSCF-0,75 est présent en quasi totalité sous sa forme Co^{3+} . A la fin de l'oxydation de l'électrode, la valence moyenne du cobalt est légèrement plus importante, caractéristique d'une oxydation d'une partie des cations Co^{3+} en Co^{4+} . Dans les conditions in situ utilisées dans le cadre de cette étude, un cation cobalt serait donc capable d'échanger 0,03 électron lors de son oxydation, ce qui est deux fois moins que pour l'oxydation du fer dans la même gamme de potentiel. Toutefois, en considérant la stœchiométrie de BSCF-0,75, le cobalt est responsable du transfert de 0,0225 électron (valeur pondérée par la stœchiométrie en cobalt), soit plus que le fer. En conditions in situ, le retour à un potentiel de 0,6 V vs Ag/AgCl ne semble pas propice à la réduction du cobalt. En effet, de 0,8 à 0,6 V vs Ag/AgCl, le cobalt continue de s'oxyder. Il perd 0,0025 électron dont 0,0015 est sans doute échangé avec le fer.

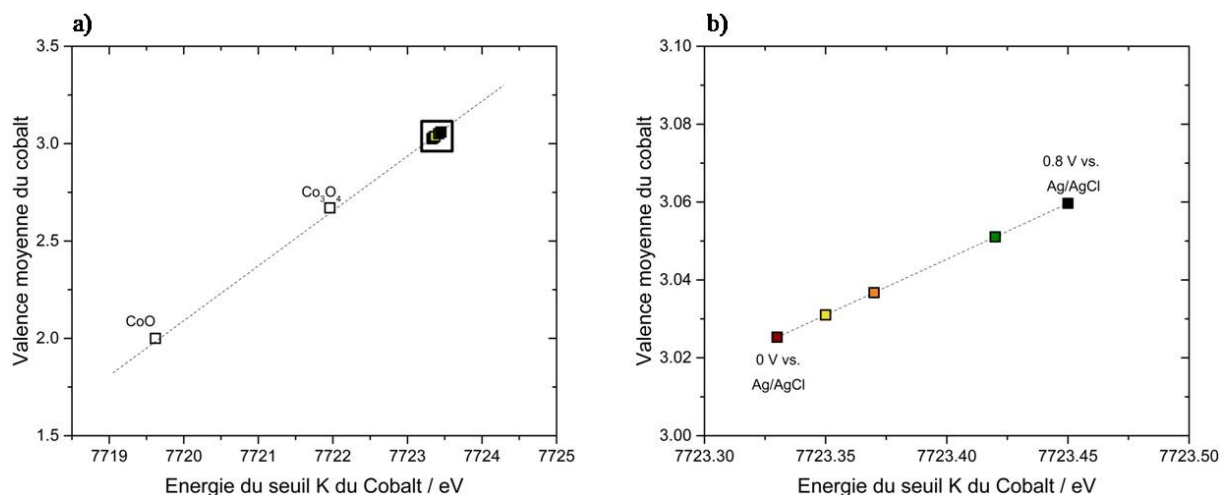


Figure III-12 : Evolution de la valence moyenne du cobalt dans BSCF-0,75 selon les énergies du seuil (et donc du potentiel appliqué) déterminées à partir des spectres d'absorption des rayons X ; a) comparaison avec les matériaux de référence et b) zoom du BSCF-0,75.

III.1.2.2.1.3. Conclusion sur l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X in situ de BSCF-0,75

Cette étude a démontré, qu'en conditions in situ, à la fois le fer et le cobalt ont une activité électrochimique, et que les deux éléments participent au mécanisme de stockage de charges dans BSCF-0,75. A notre connaissance, le fait d'avoir plusieurs éléments actifs électrochimiquement dans une électrode ayant un comportement pseudocapacitif a seulement été démontré à deux occasions : sur les oxydes $MnFe_2O_4$ et $NiCo_2O_4$ ainsi que leur dérivé $NiCo_{1,5}Mn_{0,5}O_4$. Plus précisément, les réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans le mécanisme de stockage de BSCF-0,75 impliquent les couples Fe^{3+}/Fe^{4+} et Co^{3+}/Co^{4+} . Cette étude a également démontré que, même si le fer subit une variation de son degré d'oxydation moyen plus importante que le cobalt, ce dernier est responsable d'un échange d'électrons plus important du fait de la teneur plus importante en cobalt dans la phase.

Dans la partie suivante, l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X in situ a été étendue à l'ensemble des compositions étudiées dans le chapitre II (partie II.4.) afin de suivre l'influence de la composition en cobalt et en fer sur le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs.

III.1.2.2.2. Influence de la teneur en cobalt et en fer sur le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs

Les spectres d'absorption des rayons X aux seuils K du fer et du cobalt pour les matériaux BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 ont été enregistrés dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.2.2.1. Ces spectres, centrés sur l'énergie des seuils d'absorption (absorption normalisée de 0,72 u.a.) sont représentés en Figure III-13. Pour ces trois électrodes, l'énergie du seuil du fer se déplace en fonction du potentiel appliqué. Dans les trois cas, cette énergie augmente lorsque le potentiel appliqué va de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl, puis diminue dans le sens inverse. Cependant, la variation de l'énergie est différente d'une composition à l'autre. La même observation peut être faite pour l'énergie du seuil du cobalt, à la différence que pour les trois électrodes, et comme pour BSCF-0,75, l'énergie du seuil du cobalt continue à augmenter lorsque le potentiel diminue de 0,8 à 0,6 V *vs* Ag/AgCl avant de décroître pour le reste du scan cathodique. Quelle que soit la composition des électrodes, le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs implique donc les deux éléments, fer et cobalt. Lorsque le potentiel des électrodes augmente de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl, cobalt et fer sont oxydés. Lorsqu'il diminue de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl, cobalt (à partir de 0,6 V *vs* Ag/AgCl) et fer sont réduits.

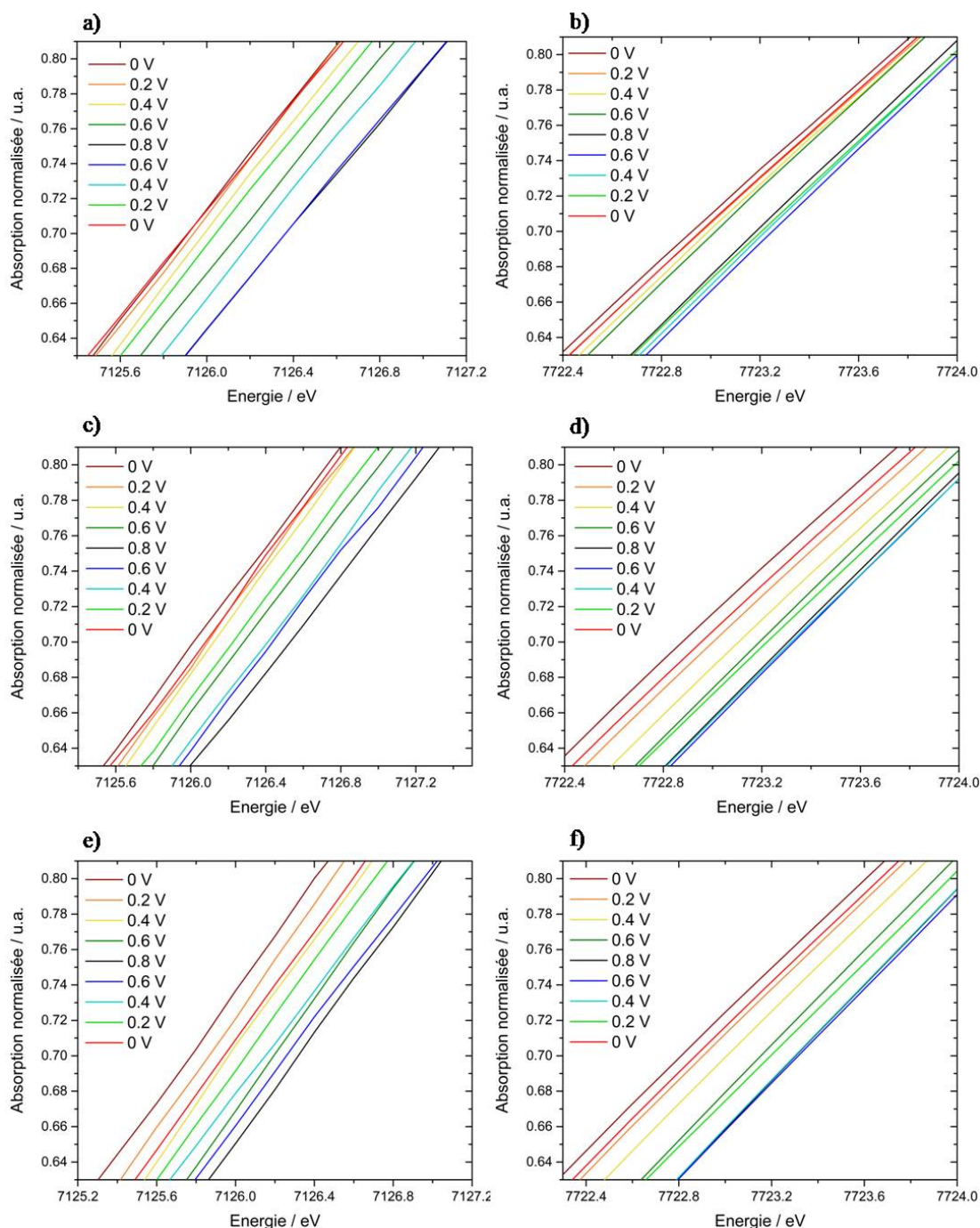


Figure III-13 : Spectres d'absorption des électrodes BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 centrés sur l'énergie du seuil K du fer (Figures a, c et e respectivement) et sur l'énergie du seuil K du cobalt (Figures b, d et f respectivement). Ces spectres ont été obtenus dans $LiNO_3$ 5 M.

Le déplacement des énergies des seuils du fer et du cobalt varie d'une composition à l'autre, suggérant donc des variations plus ou moins importantes du degré d'oxydation de ces deux éléments en fonction du potentiel appliqué. Pour une meilleure vision, les variations des

énergies des seuils du fer et du cobalt ont été tracées en fonction du potentiel appliqué en Figure III-14.a et III-14.b, respectivement. Pour les quatre échantillons, l'évolution de l'énergie du seuil du fer est quasi linéaire dans la gamme de potentiel considérée. Si l'on considère que la quantité de charges échangées est directement proportionnelle au degré d'oxydation du fer, cette quasi linéarité est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif.

Encore dans le cas du fer, le déplacement du seuil d'énergie pendant l'oxydation est plus important lorsque la teneur en fer dans les BSCFs est de moins en moins grande, *i.e.* lorsque celle en cobalt est de plus en plus élevée. Ceci veut dire que la variation du degré d'oxydation moyen du fer a une plus grande amplitude pour BSCF-0,90 que pour BSCF-0,75. Le déplacement maximal du fer (à 0,8 V *vs* Ag/AgCl) dans les électrodes BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 est de 0,46, 0,52 et 0,54 eV, respectivement. Pour rappel, le déplacement du seuil K du fer dans BSCF-0,75 n'est que de 0,25 eV. Dans le cas du cobalt également, le déplacement de l'énergie du seuil est plus marqué lorsque la teneur en cobalt dans les BSCFs est plus élevée. La variation du degré d'oxydation moyen du cobalt est donc également plus importante dans le cas de BSCF-0,90 que dans celui des autres compositions. Il faut noter que la réduction du cobalt pour les électrodes BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 se fait en grande partie entre 0,2 et 0 V *vs* Ag/AgCl. De plus, pour les électrodes BSCF-0,85 et BSCF-0,90, le déplacement de l'énergie des seuils du cobalt, mais aussi du fer, n'est pas complètement réversible puisque la valeur du déplacement à la fin de la réduction est supérieure à celle mesurée en début d'oxydation. Ce comportement peut être attribué aux conditions *in situ* appliquées à ces électrodes pendant l'étude, différentes de celles qu'implique un mode « *operando* », à savoir la voltammétrie cyclique. En effet, la réversibilité entre la charge et la décharge des électrodes à base de BSCFs a été démontrée dans le chapitre II.

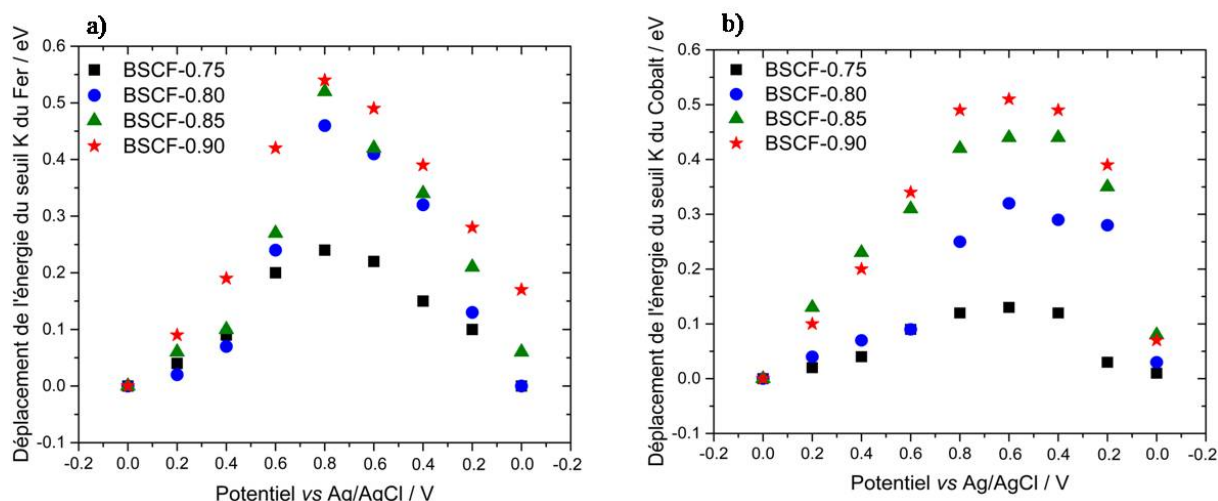


Figure III-14 : Déplacement en fonction du potentiel appliqué de l'énergie des seuils K du fer (a) et du cobalt (b) des électrodes de BSCFs dans $LiNO_3$ 5 M.

L'évolution du degré d'oxydation moyen du fer et du cobalt dans les BSCFs en fonction du potentiel pendant l'étape d'oxydation (Figure III-15.a et III-15.b respectivement) montre qu'à 0 V vs Ag/AgCl, le degré d'oxydation moyen du fer et du cobalt diminue en même temps que la teneur en fer dans les BSCFs. Ceci résulte donc en une diminution de la valence moyenne du site B de la pérovskite, *i.e.* le site du fer et du cobalt (Figure III-15.c). De plus, lorsque la teneur en cobalt dans BSCF est plus importante, les mélanges Fe^{3+}/Fe^{4+} et Co^{3+}/Co^{4+} initialement observés à 0 V vs Ag/AgCl pour BSCF-0,75 ont tendance à être remplacés par des mélanges Fe^{2+}/Fe^{3+} (pour BSCF-0,90) et Co^{2+}/Co^{3+} respectivement (valences moyennes inférieures à +3, voir Tableau III-2). Une augmentation du nombre de lacunes d'oxygènes est donc attendue lorsque la teneur en cobalt dans BSCFs est plus élevée. Pendant l'oxydation, la variation des degrés d'oxydation moyens du fer et du cobalt est plus importante lorsque la teneur en cobalt est de plus en plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer du fait d'une quantité plus importante de Fe^{3+} pouvant être oxydée, pour BSCF-0,80 et BSCF-0,85, alors que BSCF-0,90 pourrait bénéficier de l'oxydation de quelques ions Fe^{2+} en Fe^{3+} puis de l'oxydation de Fe^{3+} en Fe^{4+} . De manière similaire, ces trois électrodes pourraient également bénéficier de l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} puis de Co^{3+} en Co^{4+} alors que pour BSCF-0,75, Co^{3+} est oxydé en Co^{4+} .

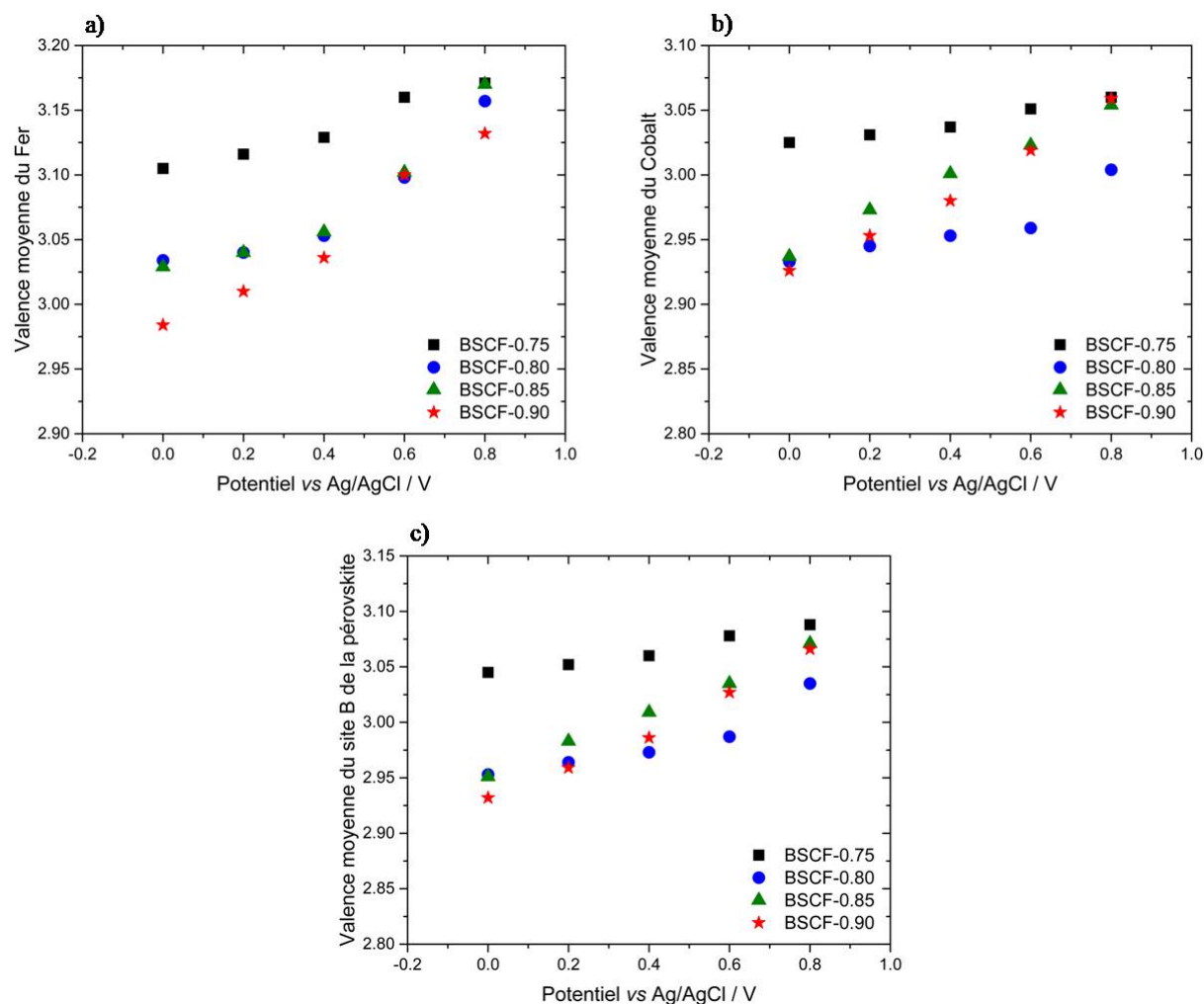


Figure III-15 : Evolution de la valence moyenne a) du fer, b) du cobalt et c) du site B de la pérovskite dans les électrodes de BSCFs en fonction du potentiel appliqué. Ces valeurs ont été obtenues grâce aux énergies des seuils d'absorption du fer et du cobalt.

Tableau III-2 : Degrés d'oxydation moyens (DO) à 0 et 0,8 V vs Ag/AgCl du fer et du cobalt des BSCFs ainsi que leur variation (ΔDO) pendant l'étape d'oxydation.

Matériaux	DO _{Fe} 0 V vs. Ag/AgCl	DO _{Fe} 0.8 V vs. Ag/AgCl	ΔDO_{Fe}	DO _{Co} 0 V vs. Ag/AgCl	DO _{Co} 0.8 V vs. Ag/AgCl	ΔDO_{Co}
BSCF-0,75	3,10	3,17	0,07	3,03	3,06	0,03
BSCF-0,80	3,03	3,16	0,13	2,93	3,00	0,07
BSCF-0,85	3,03	3,17	0,14	2,94	3,05	0,11
BSCF-0,90	2,98	3,13	0,15	2,93	3,06	0,13

Finalement, l'évaluation des degrés d'oxydation moyens du site B de la pérovskite par spectroscopie d'absorption des rayons X a démontré que le cobalt et le fer peuvent échanger 0,04, 0,08, 0,12 et 0,13 électron dans BSCF-0,75, BSCF-0,80, BSCF-0,85 et BSCF-0,90 respectivement, lorsque le potentiel des électrodes augmente de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl en conditions *in situ*.

III.1.2.3. Comparaison entre la spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* et la voltammétrie cyclique

A défaut de n'avoir pu effectuer les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X en conditions *operando*, c'est-à-dire au cours d'un cyclage voltampérométrique continu, les valences moyennes des éléments métalliques ont été évaluées à plusieurs potentiels lors d'une polarisation de 10 minutes. Comme précisé plus haut, ces conditions *in situ* ne sont pas représentatives du fonctionnement réel des électrodes de supercondensateurs où le potentiel ne reste pas constant pendant la charge ou la décharge des électrodes. Les résultats obtenus dans cette partie du mémoire ne sont donc pas complètement représentatifs du mécanisme de stockage de charges réel dans des électrodes de BSCFs. Ils permettent cependant une première analyse de celui-ci ainsi qu'une comparaison avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique présentés en chapitre II.

Dans le paragraphe III.1.2.2.2. il a été vu que la variation du degré d'oxydation moyen du fer et du cobalt durant leur oxydation augmente avec la teneur en cobalt dans les BSCFs, suggérant une augmentation de la capacité avec la teneur en cobalt. Or les résultats obtenus par voltammétrie cyclique ont montré une évolution différente avec la composition des BSCFs. Cette comparaison est illustrée en Figure III-16.

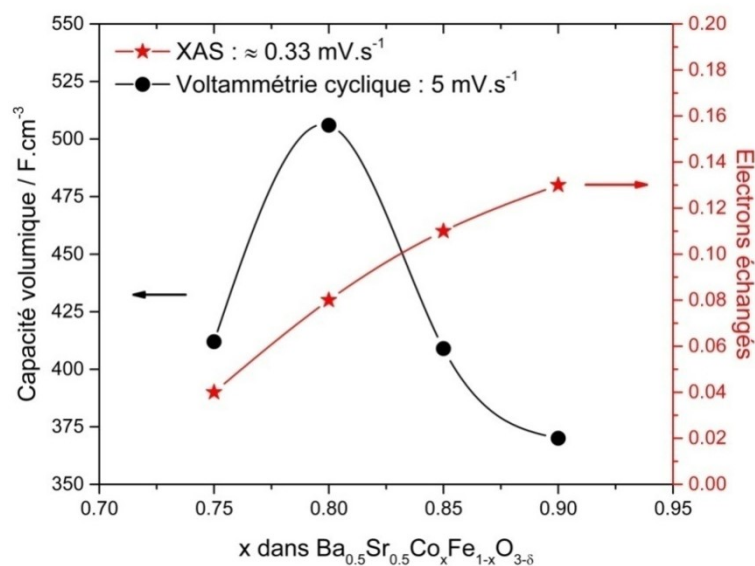


Figure III-16 : Comparaison entre les capacités volumiques des électrodes de BSCFs obtenues par voltammétrie cyclique à 5 mV.s^{-1} et les nombres d'électrons échangés évalués par spectroscopie d'absorption des rayons X lors de l'oxydation du fer et du cobalt.

En effet, en voltammétrie cyclique, pour des vitesses de balayage supérieures à 5 mV.s^{-1} , la capacité est maximale pour l'électrode BSCF-0,80. Par spectroscopie d'absorption des rayons X, la capacité calculée augmente de manière quasi linéaire. Cette différence de comportement pourrait être due à la différence de « régime » de fonctionnement. La durée d'un cycle de charge/décharge pour la réalisation des mesures XANES était de 90 minutes, soit équivalente à une vitesse de balayage de $0,33\text{ mV.s}^{-1}$, donc beaucoup plus faible que celles utilisées en voltammétrie cyclique (mais également beaucoup plus faible que le régime de fonctionnement des supercondensateurs). Une différence de comportement due à la vitesse de balayage a donc été envisagée. Pour cela, des nouveaux tests en voltammétrie cyclique ont été effectués à des vitesses de balayage allant de $0,1$ à 2 mV.s^{-1} pour compléter ceux déjà réalisés entre 5 et 200 mV.s^{-1} (Figure III-17). L'évolution de la capacité volumique en fonction de la composition des BSCFs et de la vitesse de balayage montre que la capacité augmente linéairement avec la teneur en cobalt pour une vitesse de balayage de $0,1\text{ mV.s}^{-1}$. A partir d'une vitesse de balayage de $0,5\text{ mV.s}^{-1}$, le comportement « en cloche » est à nouveau observé. Par contre, à $0,33\text{ mV.s}^{-1}$, la capacité volumique augmente quasi linéairement avec la teneur en cobalt avant d'être atténuée pour BSCF-0,90. A cette vitesse, ce comportement est similaire à celui observé lors de l'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X. Cette similitude suggère que le comportement des cations fer et cobalt révélés par analyse des

spectres XANES dans nos conditions in situ sont cohérentes avec celles qui auraient été sans doute obtenues en conditions operando (à des vitesses très lentes, de l'ordre de $0,33 \text{ mV.s}^{-1}$).

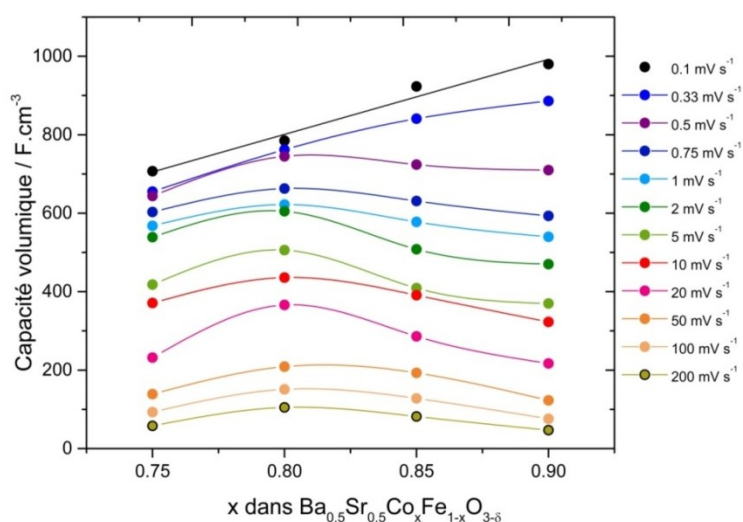


Figure III-17 : Evolution de la capacité volumique des BSCFs en fonction de la composition et de la vitesse de balayage.

Les évolutions du nombre d'électrons échangés par l'ensemble du fer ou du cobalt en fonction de la composition des BSCFs, évaluées sur la base des résultats obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons X sont représentées en Figure III-18.

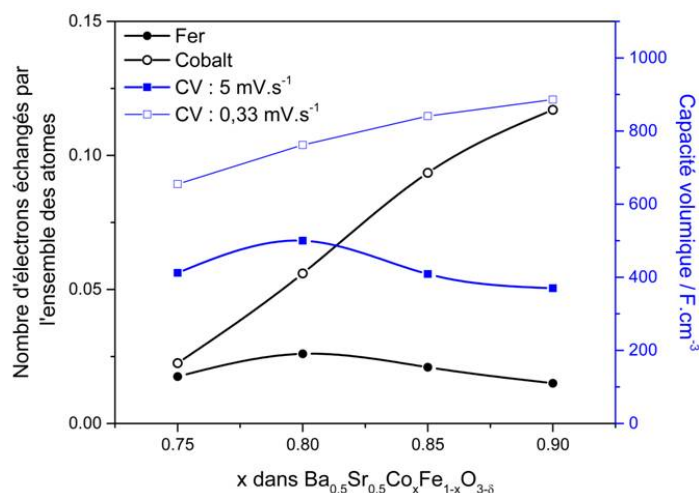


Figure III-18 : Evolution du nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation spécifique du cobalt et du fer dans les électrodes de BSCFs et de la capacité volumique à 0,33 et 5 $mV.s^{-1}$ dans $LiNO_3$ 5 M. Le nombre d'électrons échangés a été évalué par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Dans les conditions in situ utilisées pour les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X, le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation du cobalt augmente avec la teneur en cobalt dans les BSCFs. Par contre, le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation du fer augmente avec la teneur en cobalt jusqu'à la composition BSCF-0,80 avant de diminuer pour les plus fortes teneurs en cobalt (*i.e.* les plus faibles teneurs en fer). La courbe en cloche du nombre d'électrons échangés par le fer ressemble à celle de la capacité des électrodes à 5 mV.s^{-1} également représentée sur la figure III-18. De plus, dans les conditions in situ, et du fait de la teneur en cobalt dans les BSCFs étudiés (par rapport au fer), la grande majorité des électrons impliqués dans le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs sont issus de l'oxydation/réduction du cobalt. Ceci suggère qu'à très faible vitesse de balayage, jusqu'à $0,33 \text{ mV.s}^{-1}$, le cobalt contribue de façon majoritaire à la capacité des BSCFs à stocker les charges. En revanche, pour les vitesses de balayage plus élevées, l'évolution de la capacité des BSCFs a un profil similaire à celle du nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation du fer. Dans ces conditions, c'est donc le fer qui «piloterait» l'évolution de la capacité plus que le cobalt. Ceci suggère que le cobalt a une activité électrochimique qui diminue avec la vitesse de balayage. Les cinétiques des réactions redox du cobalt plus lentes que celle du fer pourraient expliquer les évolutions de la capacité des BSCFs en fonction de leur composition et du régime de charge/décharge.

Les résultats XANES suggèrent donc qu'à très faible vitesse de balayage, le mécanisme de stockage de charges implique «électrochimiquement» à la fois le fer et le cobalt, avec une contribution à la capacité plus importante de la part du cobalt. En revanche, le fer contribue plus à la capacité que le cobalt lorsque l'on augmente la vitesse de balayage au-delà de $0,33 \text{ mV.s}^{-1}$ du fait d'une cinétique de transfert de charges plus faible du cation cobalt. Le cobalt est donc l'élément limitant la capacité des électrodes de BSCFs.

III.2. Etude des BSCFs par Diffraction des Rayons X operando

III.2.1. La diffraction des rayons X operando

III.2.1.1. Intérêt de la diffraction des rayons X operando

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation physico-chimique classique des matériaux cristallisés. Elle permet notamment d'identifier les phases cristallines en présence et de déterminer le cas échéant la structure d'un matériau. La diffraction des

rayons X en mode operando est utilisée par la communauté des batteries afin d'étudier le mécanisme de stockage de charges. Elle permet de suivre, en fonction de l'état de charge des électrodes, les possibles évolutions structurales et changements de phase de l'électrode induits par l'insertion/désinsertion du lithium et du sodium, responsables du stockage de charges dans les batteries Li et Na-ion ^[7-9]. La diffraction des rayons X operando est également utilisée par la communauté des supercondensateurs pour apporter plus de précisions sur le mécanisme de stockage de charges dans les électrodes ^[10,11]. Ghodbane et al. ^[12] ont pu élucider grâce à la diffraction des rayons X operando l'influence des cations électrolytiques dans le mécanisme de stockage de plusieurs variétés de MnO_2 en se basant sur le déplacement des pics de diffraction. Ils ont notamment pu discriminer les effets de contraction et de dilatation de maille dus à une intercalation/désintercalation des ions de ceux dus à une modification de la liaison métal-oxygène du fait de l'oxydation/réduction des ions métalliques.

A travers la diffraction des rayons X operando, l'objectif est donc de comprendre et d'apporter plus d'informations sur le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs et plus particulièrement sur l'influence des ions électrolytiques sur celui-ci.

Tout comme pour la spectroscopie d'absorption des rayons X, l'acquisition des diffractogrammes en conditions operando doit être rapide. Le faisceau de rayons X vient donc également d'un rayonnement synchrotron.

III.2.1.2. Paramètres d'enregistrement des diffractogrammes

Les expériences de diffraction des rayons X operando ont été réalisées en collaboration avec le Professeur Nae-Lih Wu et Mozaffar Abdollahifar de l'Université Nationale de Taiwan à Taipei. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière BL12B1 du synchrotron SPring-8 (Super Photon Ring-8 GeV) se situant au Japon. Cette ligne de lumière est équipée d'un monochromateur Si(111) permettant de balayer une gamme d'énergie allant de 5 à 70 keV et de délivrer un faisceau de photons de 10^{11} ph.s⁻¹. La cellule électrochimique ressemble à celle utilisée pour les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X. Elle est représentée en Figure III-19. Elle est constituée de deux plaques en polyacrylique qui ont été perforées au niveau de la position de l'électrode de travail. Ces orifices sont occultés par deux films de Kapton permettant le passage du faisceau X. L'électrode de référence utilisée est Ag/AgCl et la contre électrode est en platine.

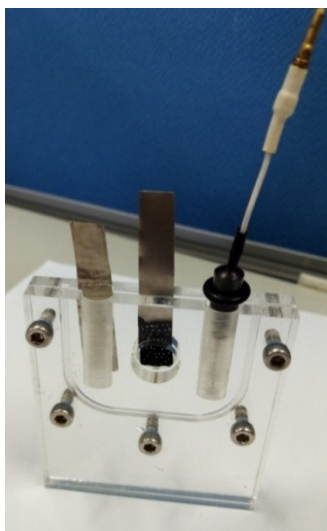


Figure III-19 : Photographie de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de diffraction des rayons X operando.

L'électrode de travail est préparée en mélangeant la poudre de BSCF, le noir d'acétylène et le PTFE à hauteur de 60, 30 et 10 % en masse respectivement dans quelques gouttes de solvant pour en faire une pâte. Cette pâte est utilisée pour recouvrir un substrat en acier inoxydable (collecteur de courant) sur une surface de 0,7 cm x 1,2 cm. Le grammage de l'électrode de travail est de l'ordre de $1,5\text{-}2\text{ mg}_{\text{BSCF}}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit $2,5\text{-}3,3\text{ mg}_{\text{electrode}}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour des raisons d'accès limités à la ligne de lumière, seules les compositions BSCF-0,80 et BSCF-0,90 ont été testées dans les électrolytes, LiNO_3 , Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 . Les électrodes ont tout d'abord été activées électrochimiquement par voltammétrie cyclique à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés en transmission à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($1,505\text{ \AA}$), pour des angles 2θ allant de 20 à 55° . Seulement 15 secondes sont nécessaires pour obtenir un diffractogramme. Les diffractogrammes ont été enregistrés lors d'un cyclage à $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de 0 à $0,8$ puis de $0,8$ à 0 V vs Ag/AgCl pour les électrodes de BSCF-0,80. En tout, 12 diffractogrammes sont obtenus, ce qui correspond à peu près à un diffractogramme tous les $0,16\text{ V}$. Pour les électrodes de BSCF-0,90, plus de spectres étaient nécessaires pour un rapport signal/bruit équivalent, les mesures ont donc été réalisées à $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans ces conditions, 26 spectres ont été obtenus, soit un spectre tous les 67 mV environ.

III.2.2. Résultats obtenus par Diffraction des Rayons X operando

III.2.2.1. Etude de BSCF-0,80 dans Li_2SO_4 0,5 M

Les diffractogrammes enregistrés en conditions operando d'une électrode à base de BSCF-0,80 dans Li_2SO_4 0,5 M à 5 mV.s^{-1} sont représentés en Figure III-20. Treize diagrammes y sont représentés. Le 1^{er}, en vert correspond à la poudre sèche de BSCF-0,80, ceux en noir sont ceux enregistrés lorsque le potentiel augmente de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl, c'est-à-dire lors de l'oxydation du cobalt et du fer, le rouge correspondant au diffractogramme enregistré à l'OCP de l'électrode. Enfin, les diffractogrammes en bleu ont été enregistrés lorsque le potentiel diminue de 0,8 à 0 V vs Ag/AgCl, soit pendant la réduction des cations métalliques. Chaque diffractogramme est enregistré avec un potentiel décalé d'environ 0,16 V. Les diffractogrammes obtenus correspondent tous à ceux de la poudre de BSCF-0,80. Un pic supplémentaire est tout de même présent à 44° , il provient du collecteur de courant. Le cyclage de l'électrode ne semble pas induire de changement de phase cristalline. En effet, sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel, BSCF-0,80 garde son groupe d'espace Pm-3m. Ce comportement est attendu pour les matériaux à comportement pseudocapacitif. En cas de transition structurale pendant le cyclage, l'électrode se serait sans doute plutôt comportée comme un matériau de type batterie.

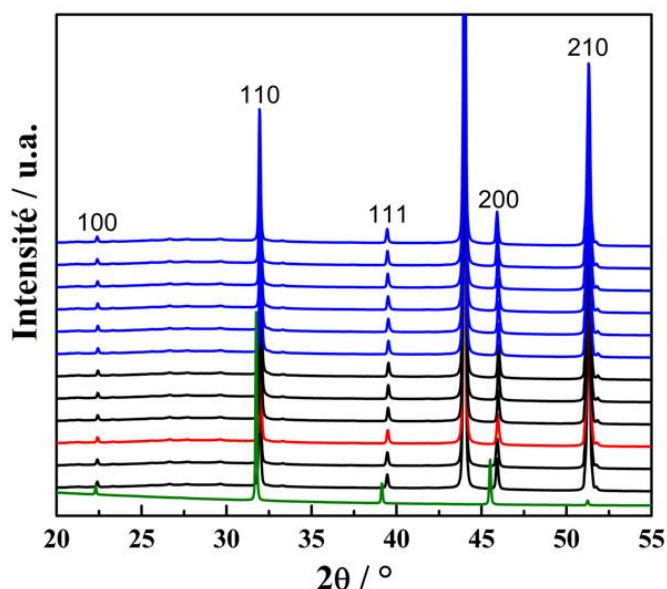


Figure III-20 : Diffractogrammes des rayons X d'une électrode de BSCF-0,80 enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans Li_2SO_4 0,5 M. Chaque diffractogramme est décalé d'environ 0,16V. Le diffractogramme vert correspond à celui de la poudre, les noirs sont obtenus pendant l'augmentation du potentiel (de 0 à 0,8 V vs. Ag/AgCl), les vert pendant la diminution du potentiel (de 0,8 à 0 V vs. g/AgCl) et le rouge à l'OCP de l'électrode.

Sur la Figure III-20, le cyclage ne semble pas induire de déplacement des pics de diffraction de BSCF-0,80. Toutefois, des zooms ont été effectués sur les pics de diffraction caractéristiques des plans (100), (110) et (111). Ceux-ci sont représentés respectivement en Figure III-21.a, III-21.b et III-21.c. Le code couleur est celui utilisé pour la Figure III-20 et restera le même jusqu'à la fin de cette partie du présent chapitre. La première chose remarquable est le déplacement vers de plus grands angles des pics de diffraction lorsque l'électrode se trouve à l'OCP (rouge) par rapport aux pics issus du diffractogramme de la poudre (vert). Ce déplacement est caractéristique d'une contraction de la maille cristalline lorsque l'électrode est simplement plongée dans l'électrolyte. Ceci est en contradiction avec les observations faites sur MnO_2 qui ont mis en évidence un gonflement de la maille due à une intercalation des ions au sein de l'électrode. De plus, des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X ont montré qu'entre la phase initiale (poudre sèche) et celle identifiée à l'OCP, le cobalt et le fer se réduisaient. Un phénomène s'apparentant à une expansion aurait donc été attendu. A ce stade, ce phénomène de contraction de la maille de BSCF-0,80 reste inexpliqué.

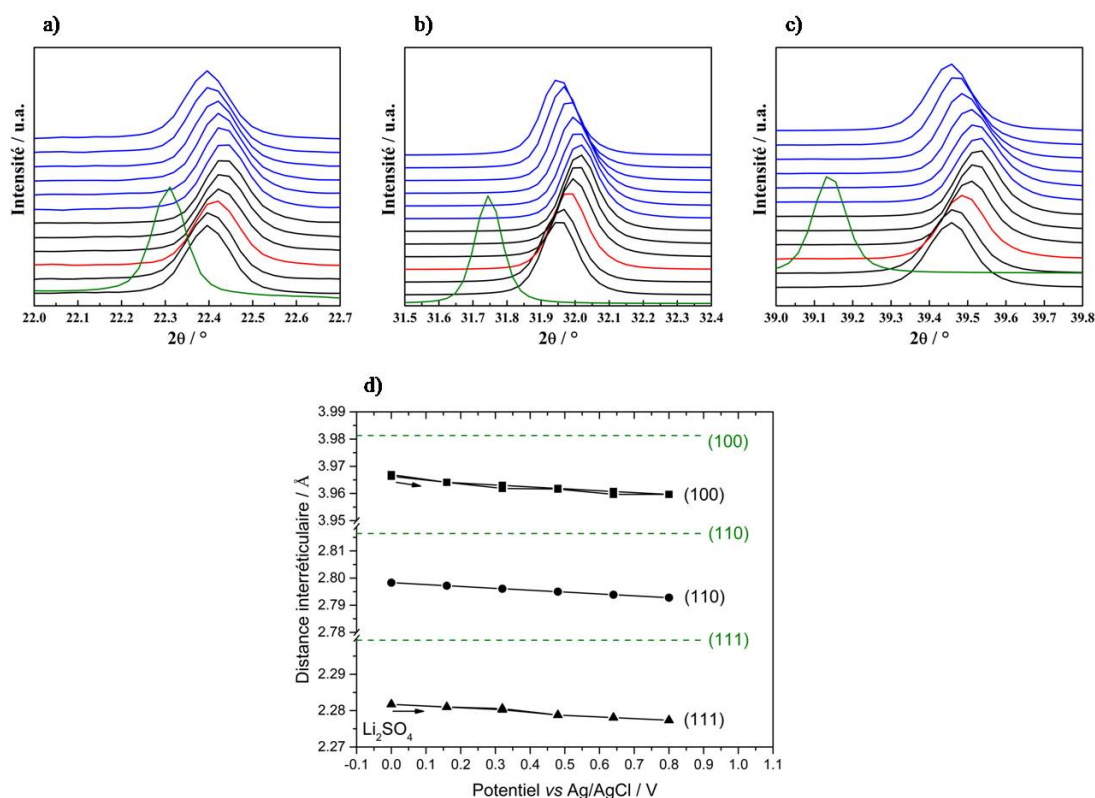


Figure III-21 : Pics de diffraction des plans a) (100), b) (110) et c) (111) de BSCF-0,80 en fonction du potentiel, enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans Li_2SO_4 0,5 M ; d) Evolution de la distance interréticulaire en fonction du potentiel de l'électrode. Les lignes vertes en pointillés correspondent à la distance interréticulaire des pics (100), (110) et (111) des poudres.

Un déplacement des trois pics sélectionnés est observé lors du cyclage. Tout d'abord, les pics se déplacent vers de plus grands angles de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl, lors de l'oxydation de Fe et Co, puis vers de plus petits angles lors de la réduction de Fe et Co, de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl. La maille de BSCF-0,80 se contracte donc de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl puis, de manière réversible, se dilate de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl. Les variations des distances interréticulaires selon les plans (100), (110) et (111) représentées en Figure III-21.d, déterminées grâce à la loi de Bragg, sont de $7,0 \cdot 10^{-3}$, $5,1 \cdot 10^{-3}$ et $3,9 \cdot 10^{-3}$ Å, respectivement. Ce phénomène de contraction/expansion est dû à une diminution/augmentation de la distance métal-oxygène du fait de l'oxydation/réduction du cobalt et du fer lorsque le potentiel varie de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl et de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl, respectivement.

III.2.2.2. Effet de la concentration de l'électrolyte

L'effet de la concentration a été évalué en augmentant la concentration du sulfate de lithium de 0,5 à 2 M (concentration maximale admise par la cellule de mesure). L'évolution du diffractogramme durant le cyclage est similaire, à savoir une contraction de la structure de BSCF-0,80 de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl suivie d'une expansion de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl, comme le suggère la Figure III-22.a. Par contre, par opposition à ce qui a été observé dans le sulfate de lithium 0,5 M, l'immersion dans cet électrolyte plus concentré entraîne un léger déplacement du pic (100) vers des angles plus petits, soit une expansion de la structure BSCF-0,80 à l'OCP. En Figure III-22.b sont représentées les évolutions des distances interréticulaires pendant le cyclage. Le déplacement est de $11,2 \cdot 10^{-3}$ Å selon le plan (100). Cette valeur, plus élevée que dans Li_2SO_4 0,5 M, suggère une diminution/augmentation plus marquée de la distance de liaison métal-oxygène pendant le cyclage. Les déplacements de l'énergie du seuil K du fer de BSCF-0,80 que nous avons mesurés par spectroscopie d'absorption des rayons X in situ dans $LiNO_3$ 1 M et 5 M sont cohérents avec ces amplitudes plus importantes observées par diffraction des rayons X. Des déplacements de 0,4 et 0,52 eV ont été obtenus au seuil K du fer dans $LiNO_3$ 1 M et 5 M, respectivement. Cette augmentation traduit une oxydation plus importante du fer et donc une variation plus importante de la distance de liaison métal-oxygène lorsque l'électrolyte est plus concentré.

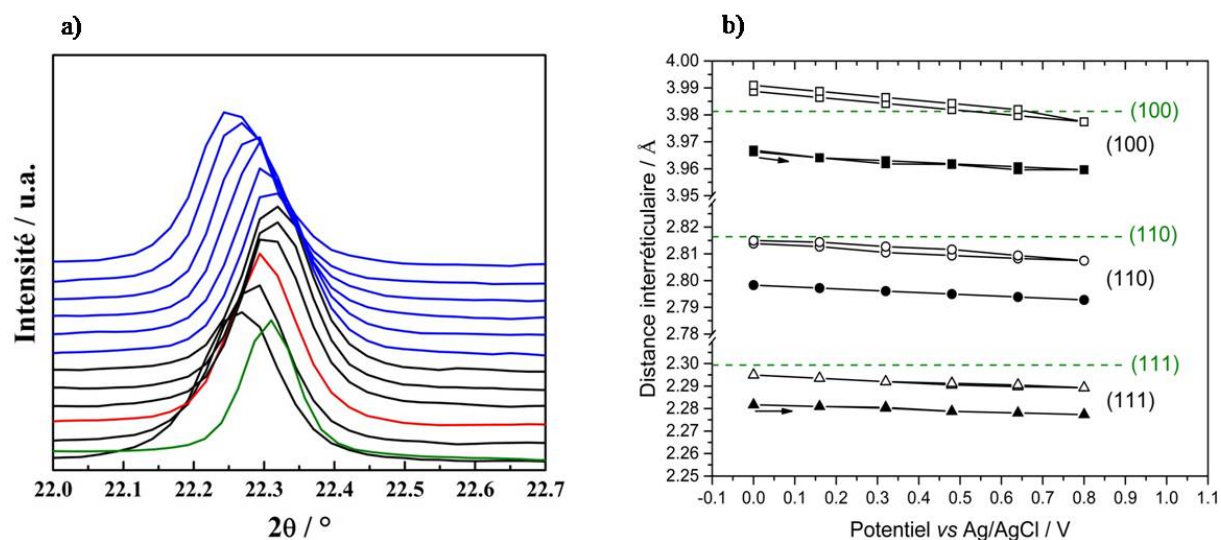


Figure III-22: a) Diffractogrammes des rayons X de BSCF-0,80 centrés sur le pic (100) durant le cyclage dans Li_2SO_4 2 M à 5 mV.s^{-1} et b) Evolution des distances interréticulaires de BSCF-0,80 selon (100) (carrés), (110) (cercles) et (111) (triangles) en fonction du potentiel de l'électrode pendant le cyclage dans Li_2SO_4 0,5 M (symboles pleins) et Li_2SO_4 2M (symboles vides). Les traits verts en pointillés correspondent aux distances interréticulaires de la poudre de BSCF-0,80.

III.2.2.3. Effet de l'anion

En remplaçant le sulfate de lithium par du nitrate de lithium, la maille de BSCF-0,80 subit également une contraction à l'OCP, lorsque l'électrode est plongée dans l'électrolyte (voir courbes rouge et verte sur la Figure III-23.a). Tout comme dans le sulfate, un déplacement du pic (100) est observé durant le cyclage de l'électrode de BSCF-0,80 dans le nitrate de lithium. La Figure III.23.a montre bien un déplacement vers des angles plus élevés lorsque le potentiel augmente de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl (contraction de la maille de BSCF-0,80) avant de revenir à la position initiale à 0 V vs Ag/AgCl (expansion de la maille de BSCF-0,80). Une variation de la distance interréticulaire selon le plan (100) de $10,4 \cdot 10^{-3}\text{ Å}$ a été mesurée. La variation de la distance interréticulaire est donc plus élevée dans le nitrate de lithium que dans le sulfate de lithium (voir Figure III-23.b), ce qui se traduit par une expansion/contraction plus importante à mettre en parallèle avec les plus fortes capacités de BSCF-0,80 enregistrées dans $LiNO_3$ que dans Li_2SO_4 , (voltammétrie cyclique dans le Chapitre II). Un comportement similaire a été montré par Boisset et al. sur MnO_2 [13].

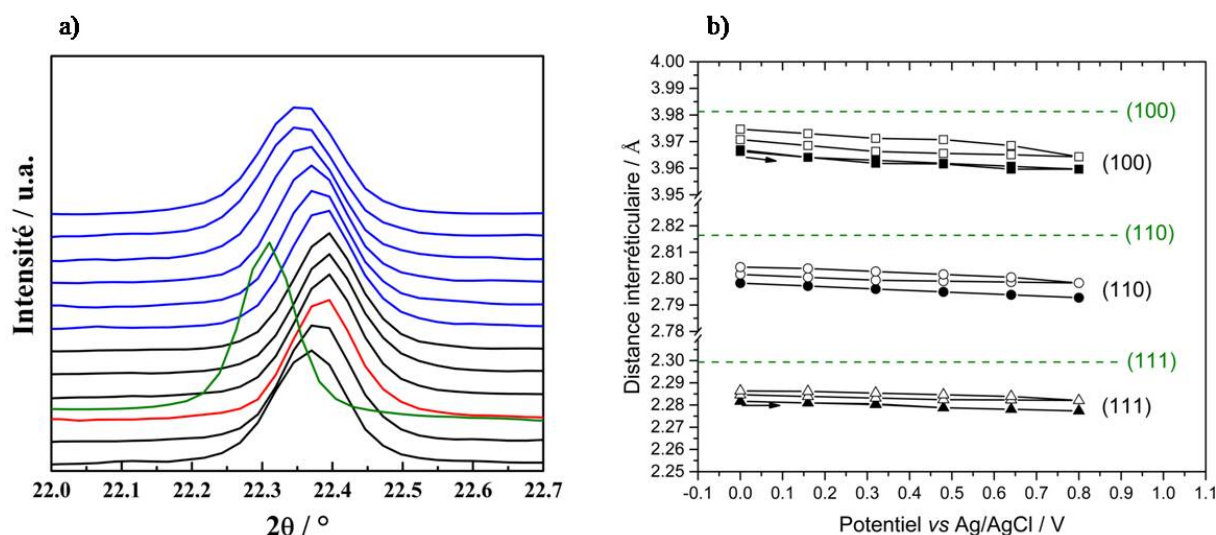


Figure III-23 : a) Diffractogrammes des rayons X de BSCF-0,80 centrés sur le pic (100) durant le cyclage dans $LiNO_3$ 0,5 M à 5 mV.s^{-1} et b) Evolution des distances interréticulaires de BSCF-0,80 selon (100) (carrés), (110) (cercles) et (111) (triangles) en fonction du potentiel de l'électrode pendant le cyclage dans $LiNO_3$ 0,5 M (symboles vides) et Li_2SO_4 0,5M (symboles pleins). Les traits verts en pointillés correspondent aux distances interatomiques de la poudre de BSCF-0,80.

III.2.2.4. Effet du cation

III.2.2.4.1. Etude de BSCF-0,80

Les Figures III-24.a III-24.b et III-24.c montrent les pics de diffraction (100) de BSCF-0,80 lorsque l'électrode est cyclée dans Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 respectivement. Le matériau subit dans chaque cas une contraction lorsque l'électrode est plongée dans l'électrolyte à l'OCP (courbe rouge). Toutefois, cette contraction est plus ou moins importante selon la nature du cation électrolytique mais ne semble pas liée à la taille de celui-ci puisqu'elle est plus sévère dans Li_2SO_4 que dans K_2SO_4 puis dans Na_2SO_4 . Dans les trois cas, les pics sont déplacés vers des angles plus élevés lorsque le potentiel des électrodes augmente jusqu'à 0,8 V vs Ag/AgCl (contraction de la maille de BSCF-0,80) avant d'être déplacés vers des valeurs angulaires plus faibles pour retrouver leur position initiale en revenant à 0 V vs Ag/AgCl (expansion de la maille de BSCF-0,80). Le comportement est donc similaire, quelle que soit la nature du cation électrolytique.

La variation des distances interréticulaires (pic (100)) enregistrée durant le cyclage des électrodes (voir Figure III-24.d, III-24.e et III-24.f) sont de $7,0 \cdot 10^{-3}$, $14,1 \cdot 10^{-3}$ et $10,5 \cdot 10^{-3}$ Å dans Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 , respectivement. Comme dans $LiNO_3$, les variations enregistrées selon les pics (110) et (111) sont plus faibles mais suivent toutefois la même évolution que pour le pic (100). Les capacités de BSCF-0,80 dans ces trois électrolytes mesurées dans le Chapitre II étant similaires ($\sim 230 \text{ F.cm}^{-3}$) et inférieures à celle obtenue dans $LiNO_3$ 1 M (400 F.cm^{-3}), une variation de la distance interréticulaire similaire était donc également attendue pour ces électrolytes. C'est au contraire une variation des distances interréticulaires doublement plus importante qui est obtenue dans Na_2SO_4 que dans Li_2SO_4 . Une influence du cation électrolytique est notable mais elle n'est pas directement liée à la taille de ces cations. A ce stade, l'implication des cations dans le mécanisme de charge/décharge n'est pas démontrée.

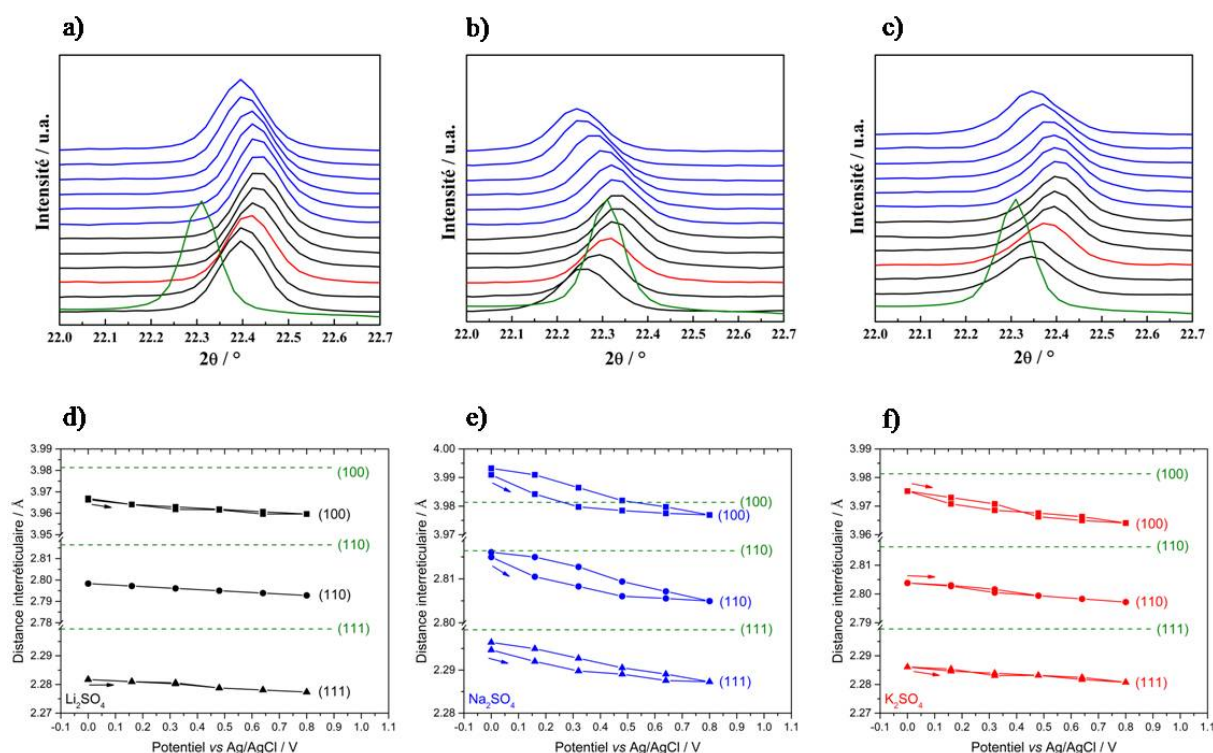


Figure III-24: Diffractogrammes des rayons X de BSCF-0,80 centrés sur le pic (100) durant le cyclage à 5 mV.s^{-1} dans a) Li_2SO_4 0,5 M, b) Na_2SO_4 0,5 M et c) K_2SO_4 0,5 M ; Variations de la distance interréticulaire selon (100) (carrés), (110) (cercles) et (111) (triangles) en fonction du potentiel pendant le cyclage dans d) Li_2SO_4 0,5 M, e) Na_2SO_4 0,5 M et f) K_2SO_4 0,5 M. Les traits verts en pointillés correspondent aux distances interréticulaires de la poudre de BSCF-0,80.

III.2.2.4.2. Etude de BSCF-0,90

Les diagrammes de diffraction d'électrodes à base de BSCF-0,90 ont également été mesurés dans le sulfate de lithium, de sodium et de potassium 0,5 M. C'est pour cette phase qu'un effet des cations électrolytiques sur les capacités a clairement été mis en évidence (Figure II-22, Chapitre II). En effet, pour cette composition, la capacité suit l'ordre suivant à 5 $mV.s^{-1}$: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4$. Cette évolution de capacités est-elle corrélable à des différences sur les diffractogrammes des rayons X correspondants ? Pour rappel, l'acquisition des diffractogrammes s'est faite à 2 $mV.s^{-1}$, pour une meilleure résolution, avec un diffractogramme tous les 67 mV environ.

Les diffractogrammes centrés sur les pics (100) en Figures III-25.a (Li_2SO_4), III-25.b (Na_2SO_4) et III-25.c (K_2SO_4) montrent un comportement différent lors du cyclage que celui du matériau BSCF-0,80. Alors que les pics de diffraction de BSCF-0,80 se déplaçaient vers des angles plus élevés entre 0 et 0,8 V *vs* Ag/AgCl puis moins élevés entre 0,8 et 0 V *vs* Ag/AgCl, le déplacement des pics de BSCF-0,90 est plus complexe. Il est toutefois similaire, quel que soit l'électrolyte testé ici. Tout d'abord, lors de l'augmentation du potentiel de l'électrode, la maille de BSCF-0,90 subit une contraction entre 0 et 0,1 V *vs* Ag/AgCl (déplacement des pics vers des angles plus grands), puis jusqu'à 0,4 V *vs* Ag/AgCl, elle subit une expansion avant de se contracter à nouveau jusqu'à 0,8 V *vs* Ag/AgCl. Ensuite, lors de la diminution du potentiel, BSCF-0,90 continue de se contracter jusqu'à 0,5-0,6V *vs* Ag/AgCl puis finit par subir une expansion.

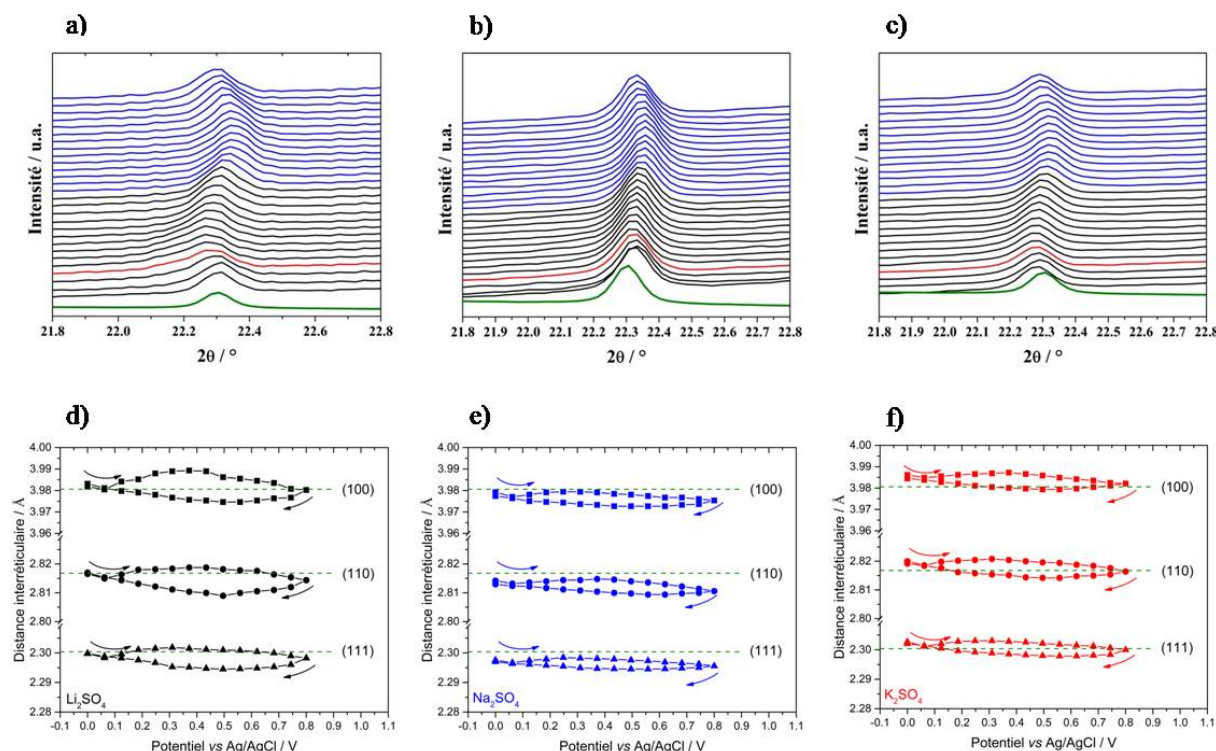


Figure III-25 : Diffractogrammes des rayons X de BSCF-0,90 centrés sur le pic (100) durant le cyclage à 2 mV.s^{-1} dans a) Li_2SO_4 0,5 M, b) Na_2SO_4 0,5 M et c) K_2SO_4 0,5 M ; Variations de la distance interréticulaire selon (100) (carrés), (110) (cercles) et (111) (triangles) en fonction du potentiel pendant le cyclage dans d) Li_2SO_4 0,5 M, e) Na_2SO_4 0,5 M et f) K_2SO_4 0,5 M. Les traits verts en pointillés correspondent aux distances interréticulaires de la poudre de BSCF-0,90.

La variation de la distance interréticulaire (Figures III-25.d, III-25.e et III-25.f) a été calculée pendant l'augmentation du potentiel des électrodes, de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl (oxydation de Fe et Co) en prenant en compte la première expansion, la contraction puis la seconde expansion que le matériau subit pendant ce demi-cycle. Les variations sont de 14,2, 7,4 et $7,9 \cdot 10^{-3}$ Å selon le plan (100) dans Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 respectivement, montrant ainsi clairement un effet des cations. Par contre, les variations des distances interréticulaires ne sont pas cohérentes avec les capacités mesurées pour BSCF-0,90 dans ces différents électrolytes.

III.2.2.4.3. Insertion des cations dans les BSCFs

Généralement, la variation de charges induite par les réactions d'oxydoréduction dans les matériaux à comportement pseudocapacitif est compensée par adsorption des ions électrolytiques en surface du matériau, ou par insertion de ceux-ci au sein du matériau. Les

seuls sites disponibles pour l'insertion de cations électrolytiques dans la maille de BSCF sont les sites tétraédriques inoccupés se situant au milieu des cubes d'arrêtes $a/2$. Un calcul rapide démontre que ces sites tétraédriques ont une dimension de 1,36 Å. Ils seraient donc capables d'accueillir les ions Li^+ non hydratés (rayon ionique de 0.6 Å). Les ions Li^+ ayant un rayon ionique plus petit que le rayon du site tétraédrique (assimilé à une sphère), leur insertion, qui aurait lieu de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl, ne doit pas induire de contraintes mécaniques. Cependant, les ions désolvatés Na^+ (0,95 Å) et K^+ (1,33 Å) ont un rayon trop élevé pour être accueillis dans ces sites. On notera que si, lors du cyclage des électrodes de BSCFs, les phénomènes de contraction/expansion sont dus à une diminution/augmentation de la distance métal-oxygène, cette variation de la distance métal-oxygène conduit à un élargissement des sites tétraédriques. Cependant, une augmentation du site tétraédrique au point de pouvoir accueillir l'ion K^+ n'est pas envisageable. Pour cela, le site tétraédrique devrait avoir une taille au moins deux fois plus importante que sa taille initiale. Ces différents résultats suggèrent que le cycle de charge/décharge des BSCFs induit des variations de la taille de la maille mais que cette « respiration », bien que dépendante de la nature des ions électrolytiques, n'implique pas l'insertion des cations (voire des anions) dans la maille cristalline.

On pense alors à une compensation de charges par adsorption des cations électrolytiques en surface des BSCFs, mais celle-ci est peu probable étant donnée la faible surface spécifique développée par ces matériaux, de l'ordre de 2 m².g⁻¹.

Sur la base des résultats obtenus par voltammétrie cyclique, dans le Chapitre II, un effet des ions électrolytiques sur la capacité des électrodes de BSCFs est clairement observable. Toutefois, les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* et de diffraction des rayons X *operando* n'ont pas permis de l'expliquer de manière univoque, comme on aurait pu l'envisager par compensation des charges par les cations électrolytiques avec un éventuel effet de taille de ces mêmes cations. Un mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs influencé par la nature des ions électrolytiques doit tout de même être considéré sans que leur rôle soit celui de compensateur de charges.

Dans la dernière partie de ce chapitre, plusieurs hypothèses sur le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs sont proposées et discutées sur la base des résultats présentés dans ce chapitre ainsi que dans le chapitre II, tout en s'appuyant sur quelques études bibliographiques sur les BSCFs. Des tests et caractérisations supplémentaires seront

nécessaires pour confirmer ou non ces hypothèses. Ceux-ci seront précisés dans ce paragraphe.

III.3. Discussion sur le mécanisme de stockage de charges dans les électrodes de BSCFs

Les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X in situ ont montré que le cobalt et le fer présents dans les BSCFs étaient tous les deux des centres électrochimiquement actifs responsables du stockage de charges dans ces matériaux. Ces deux métaux de transition s'oxydent de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl et se réduisent de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl. Toutefois, la différence entre les régimes de charge et décharge imposés par les conditions in situ (régime lent) pour la spectroscopie d'absorption des rayons X et par les conditions « *operando* » pour la voltammétrie cyclique (régime rapide) démontre que la cinétique des réactions d'oxydoréduction/transfert de charge du cobalt est plus lente que celles du fer. Il s'avère que le fer pilote l'évolution de la capacité en fonction du régime alors que le cobalt limite le potentiel capacitif des BSCFs.

La variation des degrés d'oxydation du cobalt et du fer pendant les cycles de charge/décharge doit être compensée. Alors qu'habituellement cette compensation est assurée soit par adsorption des cations de la solution électrolytique à la surface des matériaux d'électrodes, soit par insertion ou intercalation de ces ions dans les matériaux, la faible dimension des sites tétraédriques dans les BSCFs ainsi que la faible surface spécifique de ces matériaux rend ce mécanisme peu probable. La compensation des charges par l'intermédiaire d'autres ions doit être envisagée. Dans l'étude de Mefford. et al. sur la pérovskite $LaMnO_{3\pm\delta}$ en milieu aqueux alcalin ^[14], le mécanisme de stockage de charges dans un matériau de supercondensateur implique une compensation de charges par des anions O^{2-} . Ce mécanisme a été étendu par la suite à plusieurs oxydes de la même famille ^[15-18]. Dans le cadre de notre étude sur les BSCFs, une des problématiques a donc été de vérifier si l'oxygène joue un rôle dans le mécanisme de stockage de charges. Pour cela, des électrodes de BSCF-0,80 ont été testées par voltammétrie cyclique (sur 300 cycles), à 5 mV.s⁻¹ dans $LiNO_3$ 5 M et sous différentes atmosphères : sous flux de N_2 , sous air ambiant et sous flux de O_2 . Les évolutions des capacités relatives de ces électrodes (calculées par rapport à celle du premier cycle) durant le cyclage sont représentées en Figure III.26. L'allure des courbes montre que l'atmosphère sous laquelle sont réalisées les mesures est critique, à la fois sur la valeur de la capacité mais également sur son évolution au cours du cyclage. En effet, sous air ambiant, la capacité chute

d'environ 10 % sur 300 cycles de charge/décharge avant de se stabiliser. En revanche, sous flux de N_2 , une forte chute d'environ 35 % est observée sur le même nombre de cycles. La seule différence entre les deux expériences est l'oxygène libre présent sous air ambiant, et absent sous flux de N_2 , suggérant que l'oxygène dissous joue un rôle dans le mécanisme de stockage. Le cyclage d'une électrode sous flux de O_2 a confirmé cette hypothèse en montrant une augmentation de la capacité initiale de 40 % avant stabilisation.

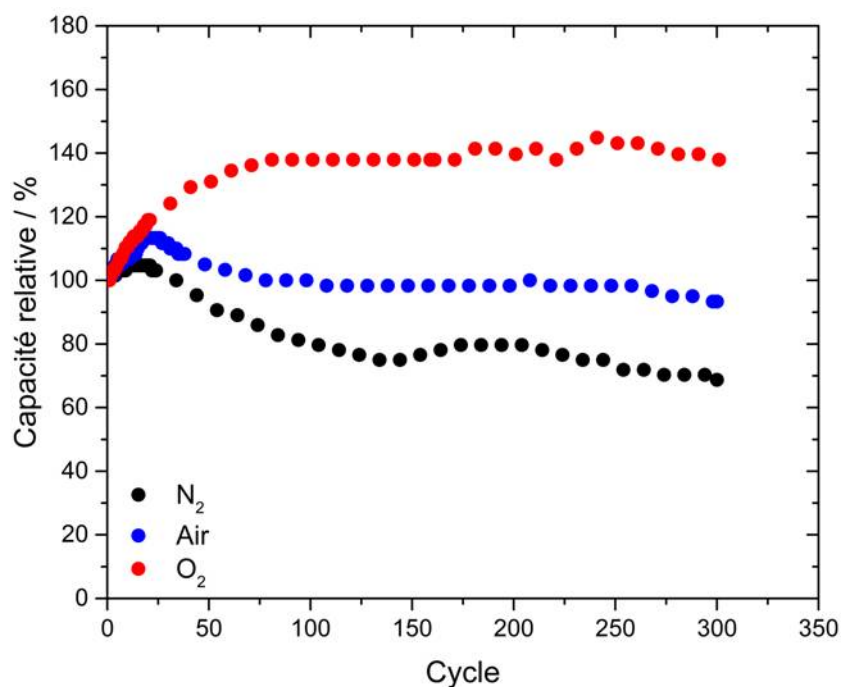
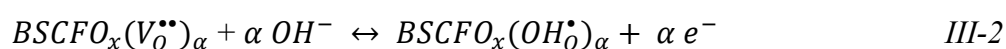


Figure III-26 : Evolution de la capacité relative de trois électrodes à base de BSCF-0,80 testées par voltammétrie cyclique à 5 mV.s⁻¹, dans LiNO₃ 5 M et sous flux de N₂ (noir), air ambiant (bleu) et sous flux de O₂ (rouge).

Dans les piles à combustible SOFC, BSCF-0,80 est bien connu pour absorber des molécules d'eau qui, après réaction à la température de fonctionnement, forment des ions hydroxydes pouvant être accueillis dans les lacunes d'oxygène [19-21]. Toutefois, dans le cadre d'un système aqueux et neutre fonctionnant à température ambiante, le mécanisme devrait être différent. Y. Shao-Horn et al. ont démontré la formation d'ions OH⁻ en surface de BSCF-0,80 en présence d'eau et à température ambiante [22]. Dans cette même étude, les ions OH⁻ s'insèrent dans les lacunes d'oxygène de BSCF-0,80. Une hypothèse serait que l'oxygène dissous dans l'électrolyte se réduise, en présence d'eau, en ions OH⁻. Lorsque le potentiel d'une électrode de BSCF augmente de 0 à 0,8 V vs Ag/AgCl, c'est-à-dire lorsque le fer et le cobalt s'oxydent, les ions OH⁻ s'inséreraient dans les lacunes d'oxygène des BSCFs,

permettant ainsi de compenser la variation de charges. Lorsque le potentiel diminue, *i.e.* lorsque le cobalt et le fer sont réduits, les ions OH^- se désinséreraient des lacunes et diffuseraient vers la surface des BSCFs, éventuellement jusqu'à l'électrolyte. Au regard des régimes rapides auxquels sont soumis les supercondensateurs, ce phénomène de diffusion des ions OH^- dans le matériau serait l'étape limitante du processus de stockage de charges dans les BSCFs.

Une atmosphère en oxygène permettrait donc de favoriser la formation des ions OH^- . En considérant uniquement ce phénomène, le mécanisme impliqué lors de la décharge et la charge des électrodes de BSCF pourrait se résumer selon l'équation suivante :



$V_O^{\bullet\bullet}$ et $OH_O^\bullet$ correspondant à la notation Kröger-Vink d'une lacune d'oxygène dans les BSCFs et à la présence d'un ion OH^- dans un site initialement réservé à l'oxygène, respectivement.

Comme il l'a été plusieurs fois précisé, les performances des électrodes de BSCFs sont influencées par plusieurs paramètres. L'un de ces paramètres est la nature du cation électrolytique. En effet, une capacité plus importante est obtenue pour BSCF-0,85 et BSCF-0,90 dans K_2SO_4 , que dans Na_2SO_4 et Li_2SO_4 . Mais comment une telle influence est-elle possible dans le cadre d'un mécanisme impliquant O_2 et la diffusion/insertion de OH^- dans les lacunes de BSCF ? Une hypothèse réside dans l'implication des Li^+ , Na^+ et K^+ présents dans l'électrolyte avec une partie des ions OH^- quittant les lacunes et diffusant vers la surface des BSCFs lors de la réduction du Fe et du Co. Cette réaction parasite à l'interface électrode/électrolyte, du fait de l'interaction entre les cations et les OH^- , mènerait à la formation des hydroxydes correspondants, *i.e.* LiOH, NaOH et KOH. Une fois formés, ces hydroxydes d'alcalin sont libres de diffuser dans l'électrolyte, s'éloignant éventuellement de la surface de l'électrode. Les ions hydroxydes dissous, « consommés » par l'électrolyte, seraient donc moins disponibles pour être réinsérés dans les BSCFs pour compenser l'oxydation de Fe et Co lors de l'étape suivante, ce qui limiterait la capacité mesurée. Les enthalpies standards de formation de LiOH, NaOH et KOH sont de -484,9, -416,9 et -412,7 kJ.mol⁻¹ respectivement. La formation de l'hydroxyde LiOH serait donc plus facile que celle de NaOH puis de KOH, ce qui accentuerait ce phénomène et expliquerait les meilleures

capacités obtenues dans K_2SO_4 que dans Na_2SO_4 et Li_2SO_4 , en particulier pour BSCF-0,85 et BSCF-0,90.

L'influence des cations est visible pour les matériaux ayant les teneurs en cobalt les plus élevées. Pour les autres matériaux, la capacité est similaire, quel que soit le cation électrolytique. Cette différence de comportement pourrait résulter d'une compétition entre la cinétique des réactions d'oxydoréduction impliquant le cobalt et le fer et celle de formation des hydroxydes alcalins à l'interface solide-liquide. En effet, l'évolution des capacités en fonction du régime imposé suggère que la cinétique de transfert de charges dans les BSCFs est d'autant plus lente que la teneur en cobalt est élevée. Dans ces conditions, à plus forte teneur en cobalt, la cinétique de formation des hydroxydes d'alcalin, qui n'est a priori pas influencée par la composition du BSCF, rendrait plus favorable la « consommation » des ions hydroxydes, expliquant ainsi l'effet des cations électrolytiques sur la capacité pour BSCF-0,85 et BSCF-0,90. A plus faible teneur en cobalt, pour BSCF-0,75 et BSCF-0,80, la cinétique de transfert de charges étant plus rapide, la compétition cinétique serait moins favorable à la formation des hydroxydes. L'effet du cation électrolytique sur la capacité se ferait donc moins ressentir pour ces compositions.

Cette « consommation » des OH^- par l'électrolyte serait compensée par la présence d'une source de O_2 susceptible de renouveler les BSCFs en hydroxydes nécessaires à la compensation de charge. En absence d'air ou de O_2 , la consommation des hydroxydes par l'électrolyte conduirait progressivement à une perte de capacité telle que celle observée lors du cyclage sous N_2 (Figure III-26). A ce titre, BSCF pourrait être assimilé à une « air-supercapacité ». On notera également que, en absence de cette source d'oxygène, l'équilibre de formation des hydroxydes d'alcalin en solution va progressivement limiter cette « consommation » au fur et à mesure que le pH va augmenter au cours des cycles. C'est cet équilibre qui limiterait malgré tout la chute de la capacité en cyclage sous atmosphère déficiente en O_2 .

La concentration de l'électrolyte est également un paramètre influençant la capacité des BSCFs des électrodes. De meilleures capacités ont été obtenues dans $LiNO_3$ 5 M que 0,5 M. La formation des hydroxydes d'alcalin pourrait également expliquer ce comportement dans le sens où avec une plus grande quantité de cations électrolytiques en solution, une plus grande quantité d'hydroxydes d'alcalin peut être formée. L'électrolyte à l'interface pourrait donc être saturé en hydroxydes d'alcalin, ce qui bloquerait les ions OH^- à l'interface

BSCF/électrolyte en limitant leur diffusion dans l'électrolyte. Les ions OH^- seront donc plus facilement réinsérer dans BSCF et ses lacunes d'oxygène lors de l'étape d'oxydation, conduisant ainsi à de meilleures capacités dans l'électrolyte plus concentré.

Le dernier effet observé sur la capacité est l'effet de la nature de l'anion électrolytique. Des capacités plus élevées ont été obtenues dans les nitrates que dans les sulfates. Une explication à ces résultats viendrait du fait que les ions SO_4^{2-} soient une base plus faible que les ions NO_3^- (l'acide sulfurique étant un acide plus fort que l'acide nitrique). De ce fait, les interactions entre les ions SO_4^{2-} et les cations électrolytiques sont plus faibles qu'entre les ions NO_3^- et ces mêmes cations électrolytiques. Les ions sulfates seraient donc plus susceptibles de « libérer » les cations pour interagir avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes d'alcalin, ce qui expliquerait les capacités mesurées plus faibles.

Pendant la réduction du fer et du cobalt, les ions OH^- dans l'électrolyte apportent des charges négatives dans l'électrolyte qui n'étaient pas présentes initialement et qui doivent être compensées. Un moyen de les compenser est l'adsorption/insertion des cations électrolytiques en surface/au sein de la contre électrode. Un autre moyen est d'apporter une nouvelle source de cations dans l'électrolyte. Plusieurs études ont démontré un effet de « leaching » des ions Ba^{2+} et Sr^{2+} des BSCFs qui se retrouvent dans l'électrolyte. Cet effet de leaching a cependant été observé dans des électrolytes aqueux alcalins [23,24]. La possible présence de LiOH, NaOH ou encore KOH dans l'électrolyte pourrait entraîner le détirage des BSCFs en ions Ba^{2+} et Sr^{2+} et permettre ainsi de compenser la variation de charges apportée par les ions OH^- . Dans ces nouvelles conditions, les BSCFs ont un déficit de charges positives qui peut être compensé, soit par insertion des cations électrolytiques dans le site A de la pérovskite, soit par une augmentation du nombre de lacunes d'oxygène.

Il est important de rappeler au lecteur que le mécanisme proposé ci-dessus est basé sur des hypothèses et que les processus discutés doivent être vérifiés. Pour cela, plusieurs techniques sont envisagées. La possible présence d'hydroxydes dans l'électrolyte lors du cyclage des électrodes de BSCFs devrait entraîner une variation du pH. Faire cycliser les électrodes de BSCFs en présence d'une sonde à pH ou d'un indicateur coloré permettrait de confirmer cette variation de pH. De même, la présence de groupement hydroxyles dans les BSCFs pourrait être observée à l'aide des spectroscopies IR ou Raman in situ. Enfin, le phénomène de leaching pourra être démontré en dosant le baryum et le strontium potentiellement présent dans l'électrolyte par ICP.

III.4. Conclusion

Ce chapitre est dédié à l'élucidation du mécanisme de stockage de charges dans les matériaux BSCFs. Des caractérisations *in situ* et *operando* ont été mises en œuvre afin d'atteindre ce but. Bien que le mécanisme ne soit pas encore connu avec précision, plusieurs éléments de réponses ont été apportés. Tout d'abord, la spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* a mis en avant l'activité électrochimique du fer et du cobalt. Il est important de rappeler que seulement peu de matériaux sont reportés dans la littérature comme ayant plusieurs centres électrochimiquement actifs, parmi lesquels $MnFe_2O_4$ [25] et $NiMn_{0,5}Co_{1,5}O_4$ [2], auxquels peuvent s'ajouter maintenant les BSCFs. Toutefois, bien qu'à faible vitesse de balayage (jusqu'à $0,33 \text{ mV.s}^{-1}$) le cobalt contribue le plus au stockage de charges en comparaison du fer, c'est le fer qui contribue le plus pour des vitesses de balayage plus élevées. Une cinétique de réactions d'oxydoréduction plus lente pour le cobalt est suspectée d'être à l'origine de ce comportement. La diffraction des rayons X *operando* a mis en avant un phénomène de « respiration » de la structure cristalline des BSCFs. Un phénomène de contraction a lieu de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl, du fait de l'oxydation du cobalt et du fer, alors qu'un phénomène d'expansion est mis en avant de 0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl, du fait de la réduction des ions métalliques. Un mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs est proposé. Il impliquerait une compensation de charges non pas par adsorption/insertion des cations électrolytiques (processus généralement observé) mais par insertion des ions hydroxydes dans les lacunes d'oxygène des BSCFs lors de l'oxydation du cobalt et du fer. Une augmentation des performances a été observée sous une atmosphère de O_2 . Ce mécanisme est influencé par plusieurs paramètres comme la composition des BSCFs, la vitesse de balayage mais aussi la nature des cations et des anions électrolytiques. La formation d'hydroxydes d'alcalin dans l'électrolyte lors de la réduction du cobalt et du fer permettrait d'expliquer ces influences. Dans tous les cas, le mécanisme de stockage de charges dans les BSCFs apparaît comme très complexe. Cependant, il n'a pas encore été prouvé expérimentalement. Plusieurs expériences comme des tests électrochimiques en présence d'une sonde pH ou d'un indicateur, ou encore des caractérisations par spectroscopie IR et Raman *in situ* permettraient de confirmer ces hypothèses.

Les performances attractives de l'électrode de BSCF-0,80 nous ont menés à nous intéresser aux performances de ce matériau dans un système réel. L'étude de dispositifs asymétriques intégrant une électrode positive à base de BSCF-0,80 fait l'objet du dernier chapitre de ce mémoire.

III.5. Références bibliographiques

- 1 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical characterization on $MnFe_2O_4$ /carbon black composite aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources* **162**, 1437-1443 (2006).
- 2 Chang, S. K. *et al.* Structural and electrochemical properties of manganese substituted nickel cobaltite for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* **67**, 67-72 (2012).
- 3 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 4 Briois, V. *et al.* ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL. *Journal of Physics: Conference Series* **712**, 012149 (2016).
- 5 Chen, Z., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z. & Liu, S. Assessment of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta* **52**, 7343-7351 (2007).
- 6 Yano, J. & Yachandra, V. K. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research* **102**, 241 (2009).
- 7 Sougrati, M. T. *et al.* $TiSnSb$ a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 10069-10076 (2011).
- 8 Darwiche, A. *et al.* Performance and mechanism of $FeSb_2$ as negative electrode for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources* **280**, 588-592 (2015).
- 9 Permien, S. *et al.* What Happens Structurally and Electronically during the Li Conversion Reaction of $CoFe_2O_4$ Nanoparticles: An Operando XAS and XRD Investigation. *Chemistry of Materials* **28**, 434-444 (2016).
- 10 Abdollahifar, M. *et al.* High-performance carbon-coated $ZnMn_2O_4$ nanocrystallite supercapacitors with tailored microstructures enabled by a novel solution combustion method. *Journal of Power Sources* **378**, 90-97 (2018).
- 11 Kuo, S. L., Lee, J. F. & Wu, N. L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous $MnFe_2O_4$ supercapacitor. *Journal of the Electrochemical Society* **154**, A34-A38 (2007).
- 12 Ghodbane, O., Ataherian, F., Wu, N.-L. & Favier, F. In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO_2 -based electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **206**, 454-462 (2012).
- 13 Boisset, A. *et al.* Comparative Performances of Birnessite and Cryptomelane MnO_2 as Electrode Material in Neutral Aqueous Lithium Salt for Supercapacitor Application. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 7408-7422 (2013).
- 14 Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P. & Stevenson, K. J. Anion charge storage through oxygen intercalation in $LaMnO_3$ perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nature Materials* **13**, 726-732 (2014).
- 15 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Synthesis, structure and electrochemical properties of lanthanum manganese nanofibers doped with Sr and Cu. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 204-213 (2015).
- 16 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution. *Electrochimica Acta* **178**, 398-406 (2015).
- 17 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Structure, morphology and electrochemical properties of $La_xSr_{1-x}Co_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-\delta}$ perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. *Journal of Alloys and Compounds* **624**, 31-39 (2015).
- 18 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Sr-doped Lanthanum Nickelate Nanofibers for High Energy Density Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **174**, 41-50 (2015).

- 19 Grimaud, A. *et al.* Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, B683-B694 (2012).
- 20 Peng, R., Wu, T., Liu, W., Liu, X. & Meng, G. Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6218-6225 (2010).
- 21 He, F., Wu, T., Peng, R. & Xia, C. Cathode reaction models and performance analysis of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ - $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* **194**, 263-268 (2009).
- 22 Han, B. *et al.* Nanoscale structural oscillations in perovskite oxides induced by oxygen evolution. *Nature Materials* **16**, 121 (2016).
- 23 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 24 Bick, D. S. *et al.* Stability and Degradation of Perovskite Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta* **218**, 156-162 (2016).
- 25 Kuo, S.-L., Jyh-Fu, L. & Wu, N.-L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous $MnFe_2O_4$ supercapacitor. *Journal of Electrochemical Society* **154**, A34 - A38 (2007).

Chapitre IV

Elaboration et caractérisations électrochimiques de dispositifs intégrant BSCF

Table des matières

IV.1 Dispositifs asymétriques C/BSCF	173
IV.1.1. Matériaux utilisés et montage des cellules	173
IV.1.1.1. Carbone activé.....	173
IV.1.1.2. BSCF-0,80.....	174
IV.1.1.3. Montage de la cellule	175
IV.1.1.4. Caractérisations électrochimiques.....	176
IV.1.2. Tests électrochimiques des dispositifs C/BSCF	176
IV.1.2.1. Voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique	176
IV.1.2.2. Mesure de l'autodécharge	186
IV.1.2.3. Stabilité du cyclage	188
IV.2. Dispositifs asymétriques FeWO₄/BSCF	189
IV.2.1. Préparation et caractérisation électrochimique de FeWO ₄	190
IV.2.2. Comportement des dispositifs asymétriques FeWO ₄ /BSCF	191
IV.2.2.1. Caractéristiques des dispositifs	191
IV.2.2.2. Voltammétrie cyclique et diagrammes de Ragone.....	192
IV.2.2.3. Autodécharge de la cellule FeWO ₄ /BSCF	196
IV.2.2.4. Cyclabilité de la cellule FeWO ₄ /BSCF	198
IV.3. Conclusion	200
IV.4. Références.....	201

Dans le chapitre II, il a été démontré que les matériaux de la famille BSCF ont des propriétés pseudocapacitives intéressantes lorsqu'ils sont utilisés dans des électrolytes aqueux et neutres. Le matériau BSCF-0,80 a montré une capacité spécifique de 87 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} dans $\text{LiNO}_3 \text{ } 5 \text{ M}$, mais surtout une capacité volumique intrinsèque élevée, de 500 F.cm^{-3} , ce qui est cinq fois plus que celle d'un carbone activé classique. De plus, ce même matériau présente une bonne stabilité en cyclage ainsi qu'un faible courant d'autodécharge. Nous avons donc considéré que BSCF-0,80 est un matériau qui mérite d'être testé dans un dispositif aqueux.

La densité d'énergie des supercondensateurs est proportionnelle à la capacité des électrodes (en A.h.V^{-1}) et au carré de la tension de cellule. Pour rappel, la densité d'énergie (en Wh) s'écrit selon la relation suivante :

$$E_{\max} = \frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta U^2 \quad IV-1$$

Améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs passe par l'optimisation de la tension de cellule, et donc par une sélection judicieuse des matériaux d'électrodes. Par exemple, les matériaux d'électrodes MnO_2 (matériau d'électrode positive) et Fe_3O_4 (matériau d'électrode négative) sont stables dans une fenêtre de potentiels positifs et négatifs, respectivement. MnO_2 a une fenêtre de potentiel pouvant aller jusqu'à 1 V (de 0 à 1 V vs Ag/AgCl) alors que celle de Fe_3O_4 est de 0,8 V (de 0 à -0,8 V vs Ag/AgCl) ^[1]. Les dispositifs symétriques $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ont donc des tensions maximales d'utilisation limitées à 1 V et 0,8 V respectivement, du fait de l'absence d'un « vrai » matériau d'électrode négative pour le premier dispositif, et d'électrode positive pour le second dispositif. A l'inverse, la fenêtre de stabilité électrochimique des carbones activés englobe les potentiels positifs et négatifs. Ils peuvent donc être utilisés à la fois comme matériaux d'électrodes positives et négatives. Un dispositif symétrique carbone/carbone peut ainsi fonctionner à une tension supérieure à 2 V en milieu aqueux ^[1]. Optimiser la tension de cellule se fait donc en élaborant des dispositifs asymétriques associant un matériau d'électrode positive à un matériau d'électrode négative. T. Brousse et al. ont ainsi pu élaborer un dispositif asymétrique carbone/ MnO_2 opérant à une tension de cellule de 2 V ^[2].

Le matériau BSCF-0,80 est un matériau électrochimiquement stable dans l'intervalle 0 – 0,8 V vs Ag/AgCl et peut être utilisé comme matériau d'électrode positive. Il ne serait donc

pas judicieux de réaliser un dispositif symétrique comportant deux électrodes de BSCF-0,80, car la densité d'énergie (proportionnelle à la tension de cellule au carré) serait limitée par une tension de cellule de seulement 0,8 V. Une densité d'énergie massique théorique de $1,9 \text{ Wh.kg}^{-1}$ est calculée à 5 mV.s^{-1} pour un dispositif symétrique BSCF/BSCF fonctionnant avec une tension de cellule de 0,8 V. Pour rappel, un supercondensateur fabriqué à partir de deux électrodes de carbone activé présente des densités d'énergie de l'ordre de 10 Wh.kg^{-1} avec une formulation d'électrode optimisée [3], c'est le cas des supercondensateurs 3400 F de Maxwell Technologies avec une tension maximale d'utilisation de 3 V [4]. La conception d'un dispositif à base de BSCF-0,80 optimisé passe donc par le choix et l'intégration au sein d'un système asymétrique d'un matériau capable de cycliser dans les potentiels négatifs par rapport à Ag/AgCl, en complément de BSCF-0,80.

Les matériaux d'électrodes négatives pour supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux ne sont pas très nombreux. Les carbones activés en font partie [2,5-7], tout comme les MXenes [8]. L'oxyde présentant un comportement pseudocapacitif pouvant être utilisé comme matériau d'électrode négative est la magnétite Fe_3O_4 [1]. Toutefois, la magnétite présente une chute importante de sa capacité tout au long du cyclage. Enfin, le tungstate de fer FeWO_4 est également un matériau d'électrode négative à comportement pseudocapacitif [9-11] qui présente une bonne capacité volumique intrinsèque ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage sur au moins 10000 cycles.

Dans ce dernier chapitre, deux types de dispositifs asymétriques ont été assemblés et leurs performances massiques et volumiques ont été évaluées. Les premiers intègrent une électrode positive de BSCF-0,80 ainsi qu'une électrode négative de carbone activé. Ils sont notés par la suite C/BSCF. Comparé à un dispositif symétrique avec des électrodes en carbones activés (C/C), l'avantage des dispositifs C/BSCF est de coupler la densité de puissance élevée associée à l'électrode de carbone activé avec les bonnes performances volumiques de BSCF-0,80. Les derniers dispositifs asymétriques étudiés ici sont constitués de BSCF-0,80 pour l'électrode positive, et du tungstate de fer FeWO_4 pour l'électrode négative. Ces dispositifs sont par la suite notés $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$. L'avantage de ces derniers par rapport aux dispositifs C/C est l'association de deux oxydes polycationiques ayant des masses volumiques élevées, proches de 6 g.cm^{-3} pour BSCF-0,80 et de $7,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour FeWO_4 , permettant a priori d'améliorer les performances volumiques.

IV.1 Dispositifs asymétriques C/BSCF

IV.1.1. Matériaux utilisés et montage des cellules

IV.1.1.1. Carbone activé

Le carbone activé utilisé a été acheté chez ACS Material[®] (Advanced Chemicals Supplier). C'est un carbone ayant une masse volumique de $0,36 \text{ g.cm}^{-3}$, préparé par la méthode «Hard Template» dont les particules ont une taille moyenne de $5 \mu\text{m}$. C'est un carbone mésoporeux avec une distribution de taille de pores allant de 2 à $2,2 \text{ nm}$ et une surface spécifique mesurée par la méthode BET de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Un cliché MEB, extrait de la fiche technique du produit ^[12], est représenté en Figure IV.1. Il possède donc les caractéristiques pour être utilisé comme matériau d'électrode de supercondensateur.



Figure IV-1 : Cliché MEB du carbone activé préparé par ACS Material ^[12].

Les électrodes à base de carbone ont été fabriquées selon le protocole présenté dans le Chapitre II. Cependant, les ratios massiques carbone activé/noir d'acétylène/PTFE sont 75/15/10. Une électrode a été testée dans LiNO_3 5 M, dans une gamme de potentiels négatifs par rapport à Ag/AgCl. Le voltammogramme enregistré de 0 à $-1,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, représenté en Figure IV-2, montre que l'électrode est stable jusqu'à $-0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Au-delà de cette valeur, le courant délivré commence à augmenter (en valeur absolue), signe que la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) commence à apparaître et que l'électrolyte commence à se dégrader. En réalité, à ces potentiels, l'hydrogène produit par la décomposition de l'eau est directement stocké dans les pores du carbone par chimie-sorption du fait de la surtension élevée du carbone vis-à-vis de la HER ^[5]. Ce phénomène est réversible mais reste la prémisse de la HER. La capacité spécifique de carbone activé dans LiNO_3 5 M, à 5 mV.s^{-1} et sur une fenêtre de potentiel allant de $-0,8$ à 0 V vs Ag/AgCl (voltammogramme en Figure IV-3) est de

160 F.g^{-1} . En prenant en compte la masse volumique, sa capacité volumique intrinsèque est de 58 F.cm^{-3} .

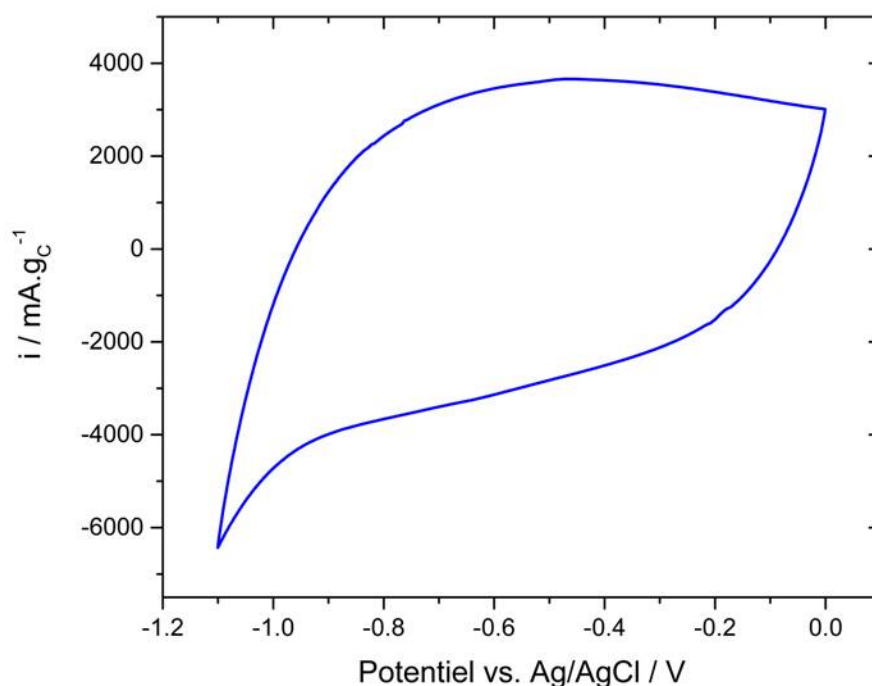


Figure IV-2 : Voltammogramme d'une électrode de carbone activé (ACS Material) enregistré à 20 mV.s^{-1} dans $\text{LiNO}_3 \text{ } 5 \text{ M}$.

IV.1.1.2. BSCF-0,80

Pour l'étude des dispositifs, BSCF-0,80 a été préparé par la méthode mGNP, décrite dans le chapitre II. Toutefois, certains précurseurs ont été achetés auprès de différents fournisseurs. Les nitrates de baryum, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, et de fer, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$, ainsi que la glycine et l'EDTA ont été achetés auprès de Sigma Aldrich. Par contre, les nitrates de strontium, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, et de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$, ont été fournis par EMSURE® (précédemment Sigma Aldrich). Ce changement de précurseurs semble avoir une certaine importance car, malgré des diffractogrammes de rayons X similaires, ainsi que la répétition des synthèses et des caractérisations, la capacité spécifique des nouveaux BSCF-0,80 préparés par mGNP est limitée à 57 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} dans $\text{LiNO}_3 \text{ } 5 \text{ M}$ (contre 87 F.g^{-1} dans le chapitre II). Le voltammogramme correspondant est représenté en Figure IV-3. A noter que les électrodes ont été préparées de la même manière que dans le Chapitre II, avec les mêmes ratios massiques, à savoir 60/30/10 pour BSCF/noir d'acétylène/PTFE.

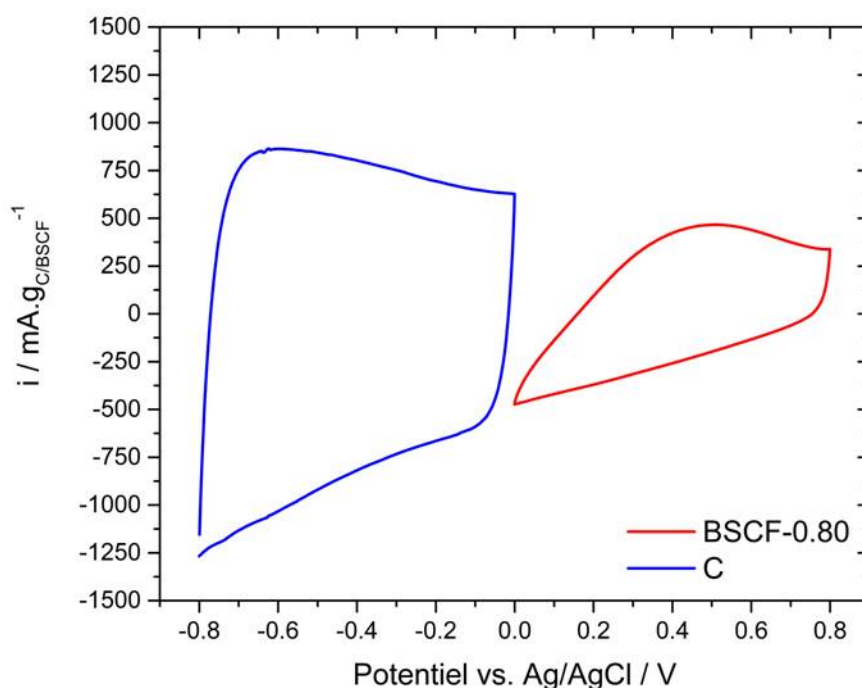


Figure IV-3 : Voltammogrammes enregistrés à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et dans LiNO_3 5 M d'une électrode de carbone activé (bleu) et de BSCF-0,80 (rouge).

IV.1.1.3. Montage de la cellule

La cellule utilisée dans le cadre de cette étude est une cellule de type Swagelok. Celle-ci est représentée en Figure IV-4. Dans cette cellule, les deux électrodes, d'un diamètre de 6 mm, sont placées face à face. Contrairement au Chapitre II, les films d'électrodes préparés sont pressés sur de la mousse de nickel, utilisée comme collecteur de courant. Le grammage des électrodes de carbone est compris entre $3,2$ et $4 \text{ mg}_{\text{C}} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit entre $5,3$ et $6,7 \text{ mg}_{\text{électrode}} \cdot \text{cm}^{-2}$ alors que celui des électrodes de BSCF-0.80 est compris entre $6,4$ et $15,3 \text{ mg}_{\text{BSCF}} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit entre $10,6$ et $25,5 \text{ mg}_{\text{électrode}} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le volume des électrodes de carbone (électrode + mousse de nickel) est compris entre $4,8$ et $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ et celui des électrodes de BSCF se situe entre $4,6$ et $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Entre ces deux électrodes sont placés deux séparateurs en papier de microfibres de verre (papier Whatman®) de 6 mm de diamètre et d'une épaisseur de $260 \text{ } \mu\text{m}$. Ces séparateurs sont préalablement imbibés d'électrolyte. Au niveau de l'entrée supérieure de la cellule, deux séparateurs imbibés sont également introduits avec un fil d'argent enrobé d'une laque d'AgCl. Ce fil fait office de référence. Le choix d'une cellule à trois électrodes a été fait afin de pouvoir suivre en même temps l'évolution de la différence de

potentiel du dispositif, de l'électrode positive ainsi que de l'électrode négative. Les contacts ainsi que la fermeture de la cellule se font par l'intermédiaire de plots en acier inoxydable.

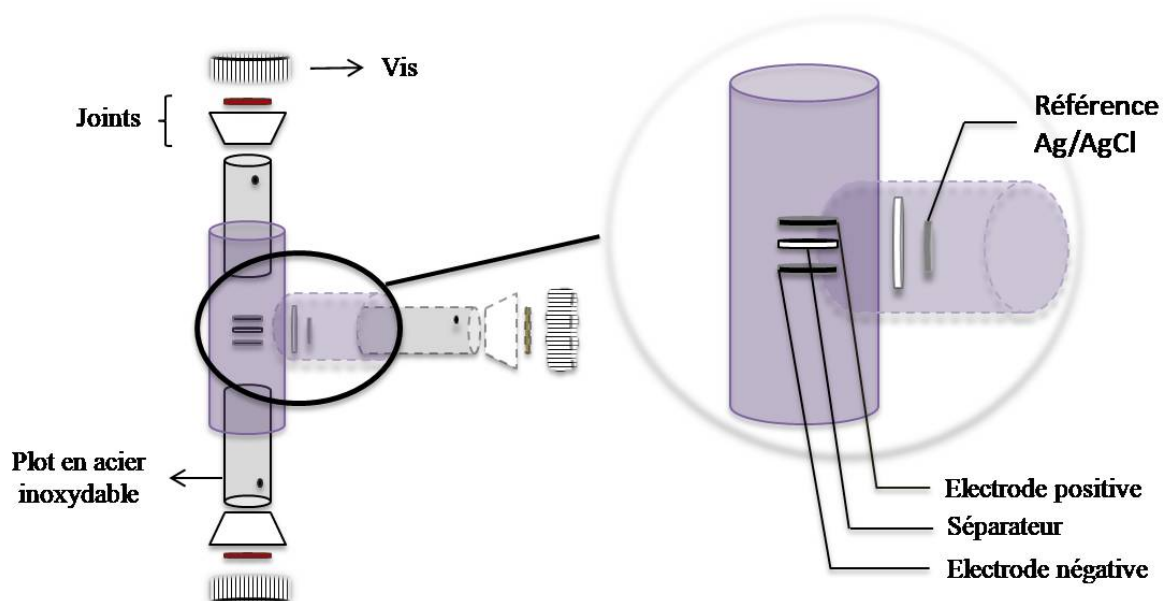


Figure IV-4 : Schéma d'un té union en PTFE utilisé pour les caractérisations électrochimiques des dispositifs asymétriques.

IV.1.1.4. Caractérisations électrochimiques

Plusieurs cellules asymétriques, avec plusieurs ratios de masses BSCF-0,80/C, ont été assemblées puis testées dans LiNO_3 5 M. La tension appliquée à la cellule prend en compte la fenêtre de potentiel de l'électrode de carbone (0,8 V) et celle de BSCF-0,80 (0,8 V). Celle-ci est donc de 1,6 V. Ces cellules ont tout d'abord été caractérisées par voltammétrie cyclique à 5 mV.s^{-1} . Ensuite, les densités d'énergie et de puissance ont été évaluées par cyclage galvanostatique, en appliquant des densités de courant allant de 0,2 à 4 A.g^{-1} . L'autodécharge et la stabilité en cyclage ont été mesurées pour la cellule montrant les performances les plus intéressantes.

IV.1.2. Tests électrochimiques des dispositifs C/BSCF

IV.1.2.1. Voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique

Durant le cyclage d'un supercondensateur, chaque électrode va stocker et libérer la même quantité de charges (en C). La capacité de stockage intrinsèque de chaque électrode est

éventuellement différente, ainsi l'équilibre des charges entre les électrodes pendant le fonctionnement de la cellule va se faire spontanément par ajustement des fenêtres de potentiel des électrodes. L'électrode la plus capacitive verra sa fenêtre de potentiel diminuer alors que celle de moindre capacité augmentera. Le risque est donc qu'une des électrodes cycle en dehors de sa fenêtre de stabilité électrochimique (*i.e.* de -0,8 à 0 V *vs* Ag/AgCl pour le carbone et de 0 à 0,8 V *vs* Ag/AgCl pour BSCF-0,80) entraînant ainsi une dégradation de l'électrolyte. Pour éviter cela, il est important d'équilibrer les masses des électrodes afin d'équilibrer les charges et de garder les fenêtres de potentiel adéquates. L'équilibre des charges dans le dispositif peut être décrit selon l'équation suivante :

$$C^+ \times m^+ \times \Delta U^+ = C^- \times m^- \times \Delta U^- \quad IV-2$$

Avec C^+ et C^- les capacités spécifiques de l'électrode positive et négative respectivement (en F.g⁻¹, gramme de matière active), m^+ et m^- les masses de matière active de l'électrode positive et de l'électrode négative respectivement (en g), et ΔU^+ et ΔU^- sont les fenêtres de potentiel de l'électrode positive et négative respectivement (en V). Pour rappel la capacité spécifique d'une électrode, en C.g⁻¹ correspond à la multiplication de la capacité spécifique, en F.g⁻¹, par la fenêtre de potentiel. A 5 mV.s⁻¹, la capacité de l'électrode de carbone est de 128 C.g⁻¹ (160 F.g⁻¹) et celle de BSCF-0,80 de 45,6 C.g⁻¹ (57 F.g⁻¹), le ratio de masses BSCF/C théorique pour équilibrer les fenêtres de potentiel à cette vitesse de balayage est donc de 128/45,6 = 2,81. En plus de cette cellule ayant un ratio BSCF/C de 2,81, des ratios de 1,5, 2,1, 2,4 et 3,6 ont également été utilisés afin de vérifier l'impact des masses des électrodes sur les performances.

Les voltammogrammes de ces cinq dispositifs enregistrés à 5 mV.s⁻¹ dans LiNO₃ 5 M sont présentés en Figure IV-5. Quel que soit le ratio BSCF/C, les voltammogrammes des dispositifs ont une forme rectangulaire caractéristique d'un supercondensateur. La capacité en charge peut être déterminée par intégration de la partie supérieure du voltammogramme (oxydation). Les capacités expérimentales déterminées par intégration des voltammogrammes ($C_{spe,exp}$) sont reportées dans le Tableau IV-1 ainsi que les capacités spécifiques théoriques ($C_{spe,th}$) déterminées grâce à la relation IV-3 :

$$C_{spe,th} = \frac{C_{spe,C} \cdot m_c \times C_{spe,BSCF} \cdot m_{BSCF}}{C_{spe,C} \cdot m_c + C_{spe,BSCF} \cdot m_{BSCF}} \times \frac{1}{m_c \times m_{BSCF}} \quad IV-3$$

Avec $C_{\text{spe,C}}$ la capacité spécifique du carbone, $C_{\text{spe,BSCF}}$ la capacité spécifique de BSCF-0,80 (en F.g^{-1}) à 5 mV.s^{-1} , m_{C} la masse de carbone et m_{BSCF} la masse de BSCF-0,80 dans les électrodes (en g). A noter que les capacités spécifiques expérimentales sont relatives à la masse de matière active dans les deux électrodes.

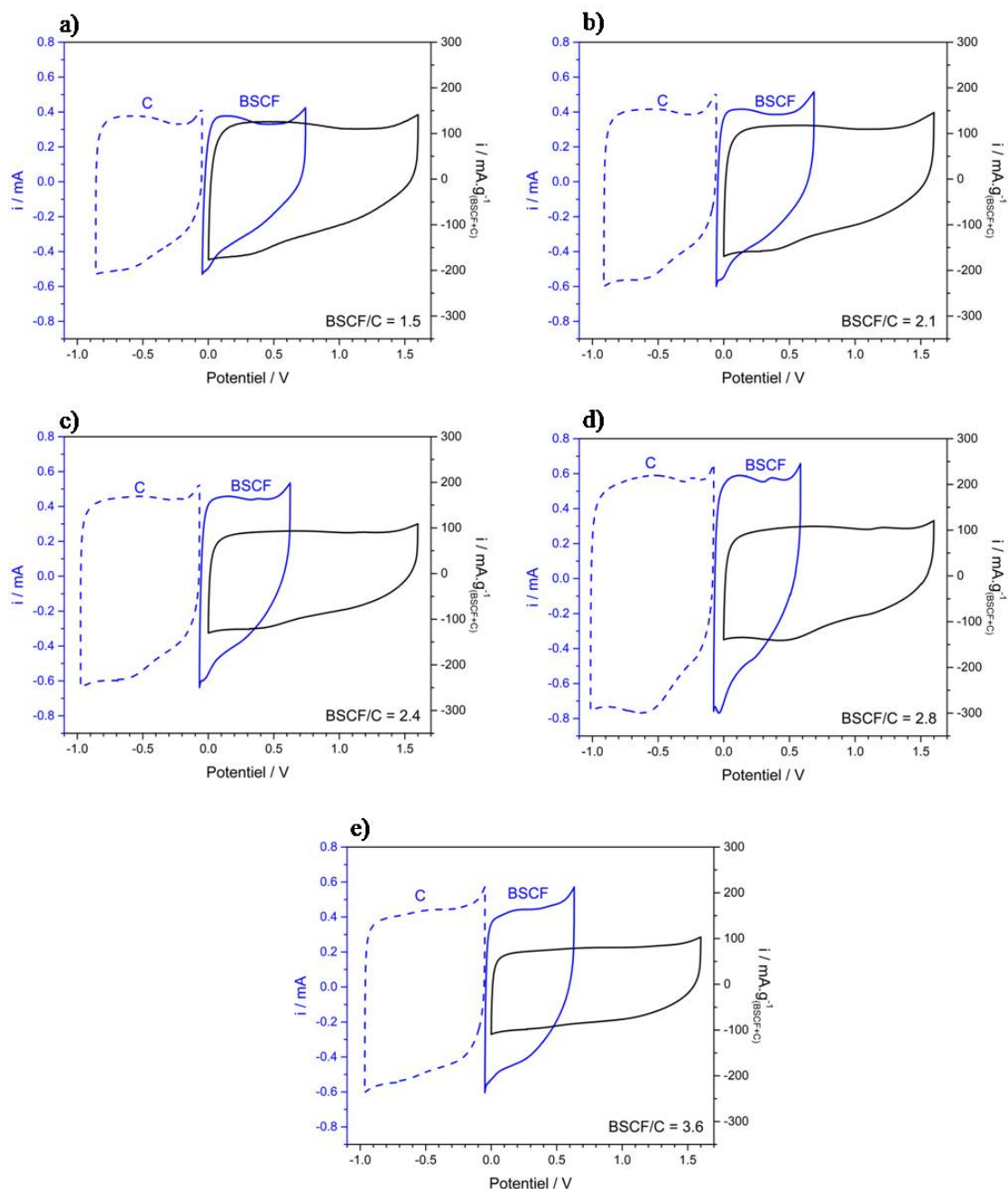


Figure IV-5 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M des dispositifs C/BSCF ayant un ratio massique BSCF/C de a) 1,5, b) 2,1, c) 2,4, d) 2,8 et e) 3,6. Les voltammogrammes en noir correspondent au dispositif, ceux en trait plein bleu correspondent à ceux de l'électrode de BSCF, et ceux en pointillés bleus à ceux de l'électrode de carbone. Pour une meilleure vision, seul un axe des abscisses est représenté sur ces graphes. L'axe des abscisses pour les voltammogrammes des dispositifs (noir)

correspond à la tension de cellule (en V) alors que celui des voltammogrammes des électrodes (bleu) correspond au potentiel des électrodes vs Ag/AgCl (en V également).

La capacité des dispositifs (en F) augmente avec le ratio BSCF/C jusqu'à un ratio de 2,8 avant de diminuer. La capacité spécifique des dispositifs à 5 mV.s⁻¹ est de l'ordre de 20 F.g⁻¹. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques. Par contre, la capacité spécifique (rapportée à la masse de matière active) du dispositif diminue lorsque le ratio augmente. Cet effet sur la capacité spécifique, alors que la capacité augmente, s'explique par la masse de matière active de plus en plus importante, particulièrement celle de BSCF, lorsque le ratio est élevé. Les densités d'énergie massique et volumique ont par la suite été calculées en utilisant les relations IV-4 et IV-5, respectivement. Ces valeurs sont également reportées dans le Tableau IV-1. La densité d'énergie volumique a été calculée en prenant en compte le volume apparent des deux électrodes mises en forme, *i.e.* des électrodes et du support en mousse de nickel (collecteur de courant).

$$E_{mass} = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot \Delta U^2}{m} \quad IV-4$$

$$E_{vol} = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot \Delta U^2}{V} \quad IV-5$$

Où E_{mass} est la densité d'énergie massique (en Wh.kg⁻¹), C est la capacité du dispositif (en A.h.V⁻¹), ΔU est la tension de cellule (en V), m est la masse de carbone et de BSCF (en g), E_{vol} est la densité d'énergie volumique (en Wh.L⁻¹) et V est le volume apparent des électrodes pressées sur les collecteurs de courant (en L).

La densité d'énergie massique étant proportionnelle à la capacité spécifique du dispositif ($\frac{C}{m}$ dans la relation IV-2), il est normal qu'elle suive la même évolution que cette dernière en fonction du ratio BSCF/C. Des valeurs allant de 8,2 Wh.kg⁻¹ pour des ratios de 1,5 et 2,1 jusqu'à 5,7 Wh.kg⁻¹ pour le ratio 3,6 ont été relevées. En comparaison, la densité d'énergie massique théorique d'un dispositif ayant deux électrodes de carbone de capacité de 160 F.g⁻¹ et fonctionnant sur une fenêtre de potentiel de 1,6 V serait de l'ordre de 14 Wh.kg⁻¹. Du point de vue des performances gravimétriques, les dispositifs C/BSCF sont donc désavantagés par rapport à des dispositifs symétriques C/C du fait de la capacité spécifique de BSCF qui est presque trois fois plus faible. Les performances gravimétriques sont donc

négativement impactées par l'oxyde BSCF qui est beaucoup plus lourd que le carbone utilisé dans le cadre de cette étude, la masse volumique de BSCF étant plus de dix fois supérieure.

La densité d'énergie volumique (rapportée au volume apparent des électrodes et des collecteurs de courant) est comprise entre 2,6 et 2,9 Wh.L⁻¹ selon le ratio BSCF/C utilisé. La densité d'énergie la plus élevée est obtenue pour le dispositif ayant un ratio de 2,1. Elle semble également diminuer lorsque ce ratio augmente, malgré l'augmentation de la capacité en F. Cette diminution est attribuée aux volumes apparents des électrodes de plus en plus importants au fur et à mesure que le ratio BSCF/C augmente. Cette augmentation de volume n'est donc pas « amortie » par l'amélioration de la capacité, excepté lorsque le ratio passe de 1,5 à 2,1. La densité d'énergie volumique des dispositifs C/BSCF peut être comparée à celle théorique d'un dispositif asymétrique C/C en considérant la même formulation des électrodes, *i.e.* une électrode supportée ayant environ 80 % de porosité. La densité d'énergie volumique théorique d'un tel dispositif fonctionnant également sur une fenêtre de potentiel de 1,6 V est exprimée selon la relation IV-6 :

$$E_{vol,th} = \frac{1}{2} \cdot C_{vol} \cdot \Delta U^2 \quad IV-6$$

Où $E_{vol,th}$ est la densité d'énergie volumique d'un dispositif symétrique C/C (en Wh.L), C_{vol} est la capacité volumique du dispositif rapportée au volume des électrodes (en A.h.V⁻¹.dm⁻³) et ΔU est la tension de cellule (en V). La capacité volumique du dispositif C_{vol} se calcule grâce à la relation IV-7 et IV-8 :

$$C_{vol} = \frac{C_{vol,C}}{4} \quad IV-7$$

$$C_{vol,C} = C_{vol,C,i} \cdot (1 - \text{porosité}) \quad IV-8$$

Où $C_{vol,C}$ est la capacité volumique d'une électrode de carbone (en F.cm⁻³) et $C_{vol,C,i}$ est la capacité intrinsèque d'une électrode de carbone (58 F.cm⁻³ pour cette étude). En appliquant ces trois formules, la densité d'énergie volumique théorique du dispositif symétrique C/C est de 1 Wh.L⁻¹, ce qui est 2,5 à 3 fois plus faible que la densité d'énergie volumique des

dispositifs C/BSCF. Remplacer une électrode de carbone par une électrode de BSCF permettrait donc de bénéficier de la masse volumique importante de ce dernier, en raison d'un stockage de charges plus conséquent dans BSCF que dans le carbone pour un volume équivalent. Cette observation est à relativiser par rapport à la feuille de calcul créée par N. Goubard et al. ^[13] qui a montré, en modélisant les performances d'un dispositif complet, que l'augmentation de la densité d'énergie volumique pour un dispositif C/oxyde est plus faible que celle suggérée. L'élaboration et les tests électrochimiques d'une cellule symétrique C/C permettraient de confirmer ces résultats.

Tableau IV-1 : Capacités, Capacités spécifiques expérimentales et théoriques et densité d'énergie massiques et volumiques des dispositifs C/BSCF testés à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M.

Ratio BSCF/C	C mF	C _{spe,exp} F.g ⁻¹	C _{spe,th} F.g ⁻¹	E _{mass} Wh.kg ⁻¹	E _{vol} Wh.L ⁻¹
1,5	69	23	23	8,2	2,6
2,1	80	23	22	8,2	2,9
2,4	91	19	21	6,8	2,8
2,8	98	19	21	6,8	2,8
3,6	86	16	20	5,7	2,6

Les voltammogrammes des électrodes de carbone et de BSCF des dispositifs sont également reportés sur la Figure IV-5 (vs Ag/AgCl). Il est possible de constater que seules les électrodes du dispositif C/BSCF ayant un ratio de 1,5 cyclent dans leur fenêtre de stabilité. Pour les autres dispositifs, les électrodes de BSCF cyclent de 0 jusqu'à 0,6-0,7 V vs Ag/AgCl, ce qui est une fenêtre de potentiel plus petite que la fenêtre optimum de 0,8 V déterminée précédemment. Cependant, l'électrode reste tout de même dans sa fenêtre de stabilité électrochimique. Toutefois, afin d'équilibrer les charges dans les deux électrodes, les électrodes de carbone doivent fonctionner sur une fenêtre de potentiel plus importante. Par conséquent, celles-ci cyclent jusqu'à -0,9-1 V vs Ag/AgCl. Or, d'après la Figure IV-2, ces potentiels se trouvent en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrode de carbone dans LiNO_3 5 M, ce qui résulte en la dégradation de l'électrolyte, et conduit donc à la chute des performances lors du cyclage. Il est important de noter que le ratio théorique de 2,8

qui permet d'équilibrer les charges et les fenêtres de potentiel en balançant les masses des électrodes n'est pas respecté expérimentalement. Ceci se confirme en cyclage galvanostatique lorsqu'une densité de courant de $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ est appliquée. Cette valeur appliquée permet d'obtenir un temps de décharge similaire à celui d'un cycle à 5 mV.s^{-1} (voir Figure IV-5). Les courbes galvanostatiques montrent également que seules les électrodes du dispositif avec un ratio de 1,5 sont équilibrées. Les courbes galvanostatiques du dispositif avec un ratio de 2,8 (en Figure IV-6) démontrent également le cyclage de l'électrode de BSCF jusqu'à $0,6 \text{ V}$ vs Ag/AgCl et celle de carbone jusqu'à -1 V vs Ag/AgCl. Ces conditions de tests ne sont donc pas optimales pour étudier ces dispositifs.

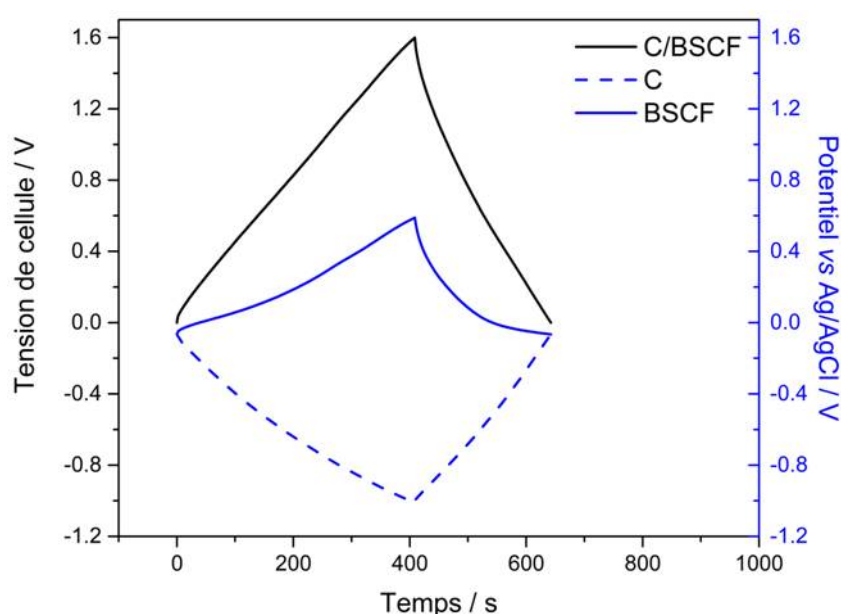


Figure IV-6 : Courbes galvanostatiques du dispositif C/BSCF avec un ratio massique BSCF/C de 2,8, enregistrées à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ dans $\text{LiNO}_3 \text{ } 5 \text{ M}$.

Le ratio de masses théorique permettant d'équilibrer les fenêtres de potentiel des électrodes a été obtenu grâce au rapport des capacités spécifiques des matériaux les constituant. Or, la capacité spécifique des matériaux d'électrodes dépend des conditions de charge et de décharge (vitesse de balayage ou densité de courant appliquées). De plus, le rapport des capacités des deux matériaux d'électrodes n'est pas le même d'une vitesse de balayage/densité de courant à l'autre. Considérer un ratio de masses d'électrodes spécifique pour élaborer un dispositif de type supercondensateur permettrait donc d'équilibrer les fenêtres de potentiel mais uniquement pour une vitesse de balayage (ou une densité de courant) donnée. Dans la suite de l'étude, les dispositifs ont été testés par cyclage

galvanostatique dans LiNO₃ 5 M à des densités de courant de 0,2 à 4 A.g⁻¹ (par gramme de matière active). Ces tests permettent de déterminer les densités de courant pour lesquelles les fenêtres de potentiel des électrodes sont équilibrées, mais aussi d'évaluer les performances (densités d'énergie et de puissance) de ces dispositifs en fonction des conditions appliquées.

Pour chaque densité de courant appliquée, la capacité du dispositif, les densités d'énergie massique et volumique ainsi que les densités de puissance massique et volumique ont été calculées. Les densités d'énergie massique et volumique ont été calculées selon les relations IV-4 et IV-5, respectivement. La capacité ainsi que les densités de puissance massique et volumique ont été calculées grâce aux relations IV-9, IV-10 et IV-11 respectivement :

$$C = \frac{\int_{t_i}^{t_f} u \cdot dt \times i}{\Delta U^2} \quad IV-9$$

$$P_{mass} = \frac{\Delta U^2}{4 \times R \times m} \quad IV-10$$

$$P_{vol} = \frac{\Delta U^2}{4 \times R \times V} \quad IV-11$$

Avec C la capacité du dispositif (en F), $\int_{t_i}^{t_f} u \cdot dt$ l'aire de la courbe galvanostatique pendant la décharge du dispositif (en V.s), t_i et t_f les temps de début et de fin de décharge respectivement (en s), ΔU la tension de cellule (en V), P_{mass} la densité de puissance massique (en W.kg⁻¹), R la résistance série équivalente obtenue par mesure de la chute ohmique observée sur les cycles galvanostatiques (en Ω), m la masse de matière active (en kg), P_{vol} la densité de puissance volumique (en W.L⁻¹) et V le volume apparent des électrodes et des collecteurs de courant (en L).

Les performances des dispositifs C/BSCF sont représentées sous la forme de diagrammes de Ragone (densité de puissance vs densité d'énergie). Les diagrammes correspondants aux performances massiques et volumiques sont en Figure IV-7.a et IV-7.b respectivement. A noter, le dispositif ayant un ratio BSCF/C de 2,8 n'est pas représenté sur ces diagrammes suite à un problème expérimental ayant empêché la poursuite des tests sur cette cellule.

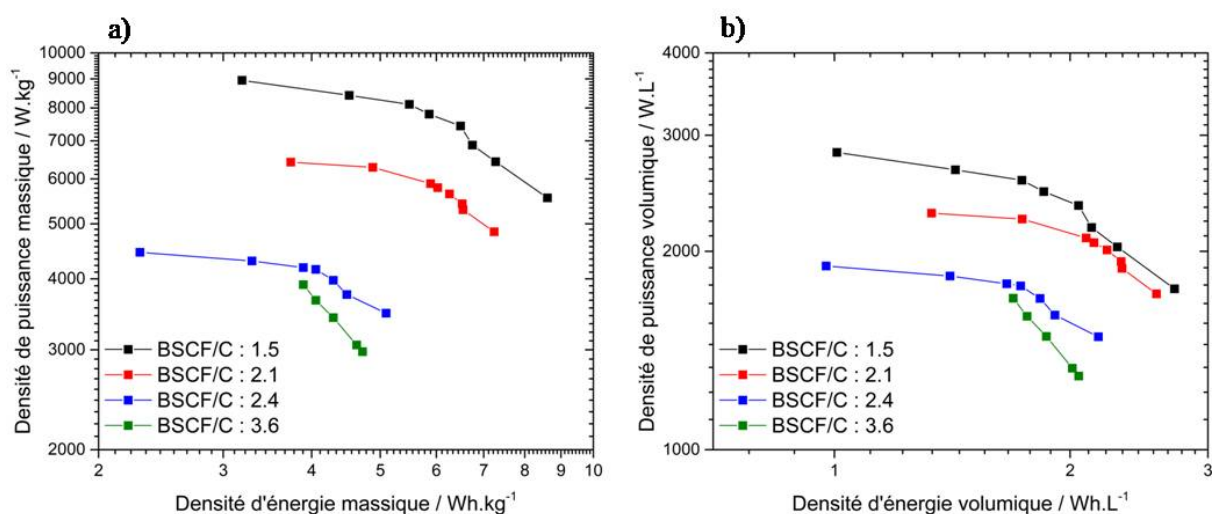


Figure IV-7: Diagrammes de Ragone des dispositifs C/BSCF représentant la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie a) massique et b) volumique des dispositifs C/BSCF. Les tests ont été effectués de 0,2 à 4 A.g⁻¹ de matière active dans LiNO₃ 5 M.

L'augmentation du ratio BSCF/C entraîne une diminution à la fois des densités d'énergie massique et volumique. Comme expliqué plus haut, cette diminution vient de l'augmentation de la masse de matière active et du volume des électrodes car les ratios plus élevés nécessitent d'élaborer des électrodes, notamment de BSCF, avec des grammages (masse de BSCF par cm²) plus élevés. Des valeurs comprises entre 8,6 et 4,7 Wh.kg⁻¹ ainsi que 2,7 et 2,1 Wh.L⁻¹ sont obtenues selon le ratio BSCF/C du dispositif. Ces densités d'énergie sont en accord avec celles mesurées par voltammétrie cyclique. Le dispositif ayant le ratio de 1,5 présente la meilleure densité d'énergie à faible densité de courant avec des valeurs de 8,6 Wh.kg⁻¹ et 2,7 Wh.L⁻¹. Augmenter la densité de courant jusqu'à 4 A.g⁻¹ conduit à des densités d'énergie de 3,2 Wh.kg⁻¹ et de 1 Wh.L⁻¹ pour ce même dispositif. Toutefois, à forte densité de courant, c'est le dispositif avec le ratio 2,1 qui présente les meilleures densités d'énergie avec des valeurs de 3,7 Wh.kg⁻¹ et 1,3 Wh.L⁻¹. Les meilleures densités d'énergie de ce dispositif à forte densité de courant par rapport au dispositif issu du ratio 1,5 sont le fait d'une meilleure capacité. Pour les dispositifs ayant les ratios les plus élevés, la capacité à forte densité de courant est également améliorée, malheureusement, l'augmentation importante de la masse et du volume a plutôt tendance à impacter négativement la densité d'énergie. Augmenter le ratio BSCF/C conduit également à une diminution de la densité de puissance massique et volumique. Le dispositif avec le ratio 1,5 possède des densités de puissance de

5,5 kW.kg⁻¹ et 1,8 kW.L⁻¹ à faible densité de courant mais elles augmentent jusqu'à 8,9 kW.kg⁻¹ et 2,8 kW.L⁻¹ pour une densité de courant de 4 A.g⁻¹. La chute des densités de puissance avec le ratio BSCF/C peut également s'expliquer par les masses et volumes d'électrodes plus élevées. Comparées à un dispositif symétrique C/C, les densités de puissance des dispositifs C/BSCF sont plus faibles. Les réactions d'oxydoréduction impliquées dans l'électrode de BSCF étant cinétiquement plus lentes que l'adsorption des ions en surface de l'électrode de carbone, l'électrode de BSCF dans le dispositif asymétrique C/BSCF limite la densité de puissance par rapport aux systèmes symétriques C/C.

Parmi toutes les densités de courant appliquées à chaque dispositif, une seule conduit à l'équilibre des fenêtres de potentiel des deux électrodes. Les cycles galvanostatiques enregistrés à ces densités de courant sont reportés en Figure IV-8.

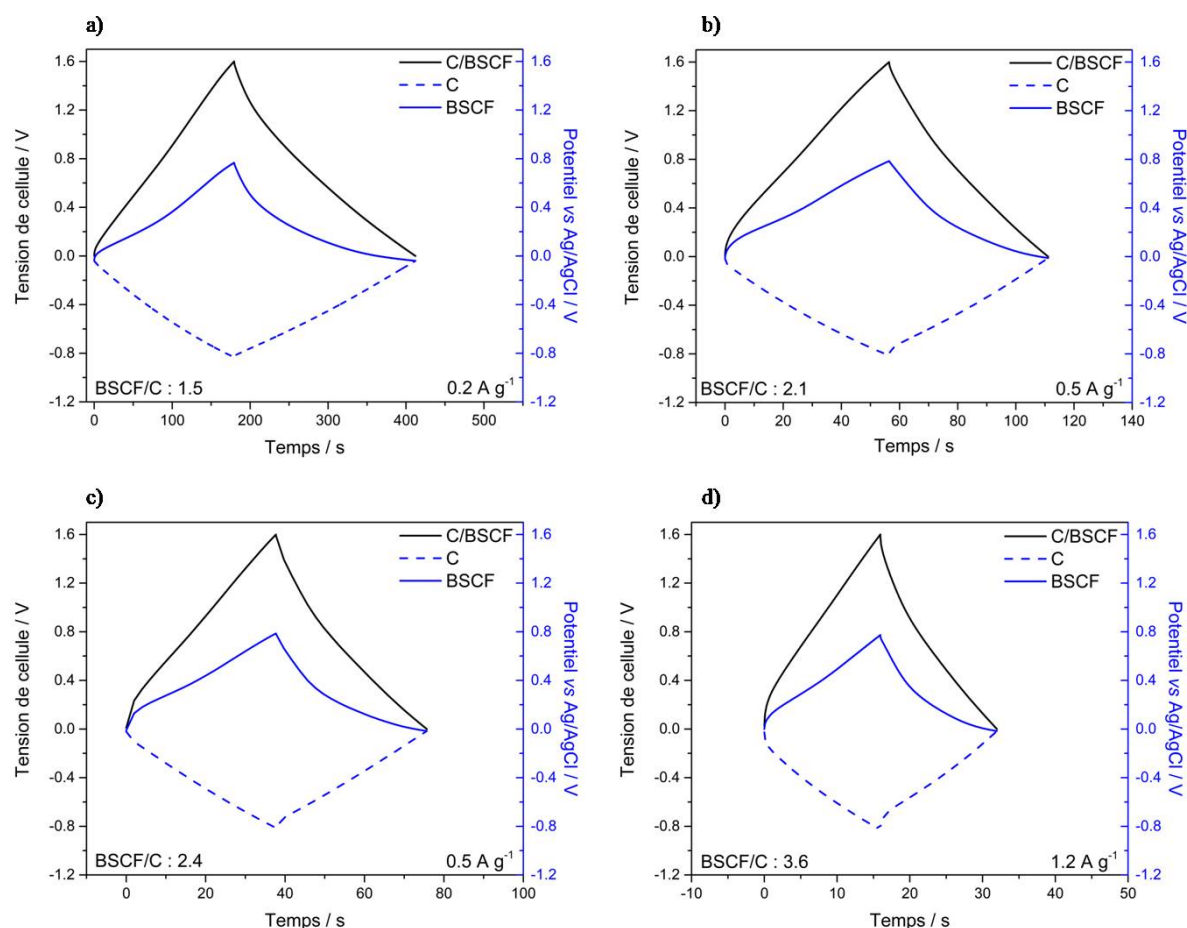


Figure IV-8 : Cycles galvanostatiques des dispositifs C/BSCF et des électrodes de carbone et de BSCF avec des ratios massiques BSCF/C de a) 1,5, b) 2,1, c) 2,4 et d) 3,6 enregistrés à des densités de courant de 0,2, 0,5, 0,5 et 1,2 A.g⁻¹ respectivement dans LiNO₃ 5 M. Ces densités de courant correspondent aux conditions permettant aux électrodes de cycliser dans leur fenêtre de stabilité.

L'équilibre des fenêtres de potentiel des électrodes de carbone et de BSCF des dispositifs avec les ratios de masses BSCF/C de 1,5, 2,1, 2,4 et 3,6 est obtenu pour des densités de courant de 0,2, 0,5, 0,5 et 1,2 A.g⁻¹, respectivement. En dessous de ces densités de courant, l'électrode de carbone cycle en dehors de sa fenêtre de stabilité, à des potentiels inférieurs à -0,8 V vs Ag/AgCl. A l'inverse, au-delà de ces densités de courant, c'est l'électrode de BSCF qui cycle en dehors de sa fenêtre de stabilité. Les densités d'énergie et de puissance massique et volumique de ces dispositifs obtenues à ces densités de courant sont reportées dans le Tableau IV-2. En utilisant les conditions optimales de cyclage, augmenter le ratio de masses de ces dispositifs permettrait de les utiliser à des taux de charge et décharge plus importants. Toutefois, le gain de temps sur la charge et la décharge des dispositifs asymétriques C/BSCF se fait au détriment de la densité d'énergie et de puissance. Le développement du dispositif C/BSCF avec le ratio 2,1 fonctionnant à une densité de courant de 0,5 A.g⁻¹ est un bon compromis entre temps de charge/décharge (approximativement deux minutes pour un cycle), densité d'énergie et densité de puissance.

Tableau IV-2 : Densités d'énergie et de puissance massiques et volumiques des dispositifs asymétriques C/BSCF avec un ratio de masses BSCF/C de 1,5, 2,1, 2,4 et 3,6 calculées à partir des courbes galvanostatiques enregistrées à 0,2, 0,5, 0,5 et 1,2 A.g⁻¹ respectivement dans LiNO₃ 5 M.

Ratio BSCF/C	E _{mass} Wh.kg ⁻¹	P _{mass} kW.kg ⁻¹	E _{vol} Wh.L ⁻¹	P _{vol} kW.L ⁻¹
1.5	8,6	5,5	2,7	1,7
2.1	6,5	5,3	2,3	1,9
2.4	4,5	3,8	1,9	1,6
3.6	3,9	3,9	1,8	1,8

IV.1.2.2. Mesure de l'autodécharge

Le phénomène d'autodécharge que subit le dispositif C/BSCF avec le ratio 2,1 a été évalué dans LiNO₃ 5 M. Le protocole utilisé est le même que décrit dans le chapitre II. Tout d'abord, le dispositif a été chargé de 0 à 1,6 V en appliquant une densité de courant de 0,5 A.g⁻¹. Pendant la charge, le dispositif stocke 0,067 C. Ensuite, la tension de cellule du

dispositif est maintenue à 1,6 V pendant 3 heures, durant lesquelles le courant de fuite a été mesuré. Celui-ci est de 4 mA par gramme de matière active, soit du même ordre de grandeur que pour un dispositif symétrique C/C fonctionnant en milieu aqueux avec une tension de cellule de 1,4 V ^[14]. Pour finir, l'évolution de la tension de la cellule du dispositif est suivie en fonction du temps, à l'aide d'une technique potentiométrique, jusqu'à ce qu'elle atteigne la moitié de sa valeur initiale, soit 0,8 V. L'évolution du potentiel de chaque électrode est enregistrée simultanément. Les profils d'autodécharge tracés en fonction du temps, du logarithme décimal du temps et de la racine carrée du temps sont indiqués en Figure IV-9.a IV-9.b et IV-9.c respectivement.

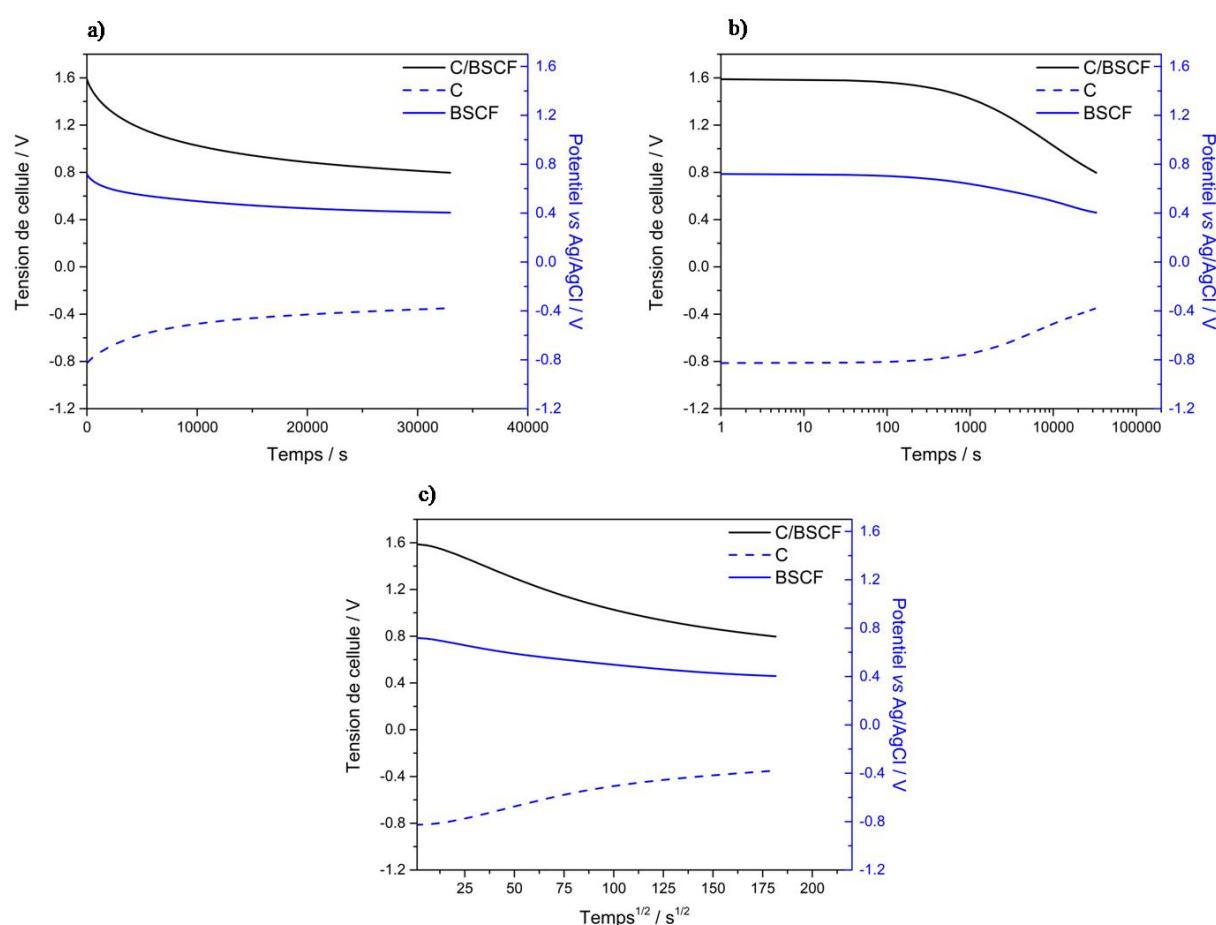


Figure IV-9 : Profils d'autodécharge de dispositif C/BSCF avec un ratio BSCF/C de 2,1 représentés en fonction a) du temps, b) du logarithme décimal du temps et c) de la racine carrée du temps, enregistrés après avoir été chargé jusqu'à 1,6 V à 0,5 A.g⁻¹, et après maintien de la tensions de cellule pendant 3 heures, dans LiNO₃ 5 M.

La moitié de la tension initiale de cellule est atteinte après 10 heures. Il s'agit du temps nécessaire pour que la moitié des charges stockées, soit 0,033 C, soient libérées. Le

courant d'autodécharge peut ainsi être calculé de la même manière que dans le Chapitre II. Celui-ci est de $9 \mu\text{A.F}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur que pour les dispositifs symétriques C/C [15]. Les profils d'autodécharge des électrodes en fonction du temps montrent que durant ces 10 heures, le potentiel de l'électrode de carbone chute de 57 % alors que celle de l'électrode de BSCF perd 40 %. Bien que la contribution de l'électrode de BSCF ne soit pas négligeable, l'autodécharge de ce dispositif C/BSCF est en majorité due à l'électrode de carbone. En suivant le modèle établi par Conway, les profils tracés en fonction du logarithme décimal et de la racine carrée du temps montrent que l'autodécharge de ce dispositif n'est pas régie par des réactions faradiques contrôlées par la diffusion (profil non linéaire en fonction de $t^{1/2}$) mais par l'activation (profil linéaire après un plateau en fonction de $\log t$).

IV.1.2.3. Stabilité du cyclage

Le dispositif ayant le ratio 2,1 présentant le meilleur compromis entre densité d'énergie, densité de puissance et temps de charge/décharge, sa stabilité en cyclage a été évaluée par cyclage galvanostatique à $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ dans LiNO_3 5 M (Figure IV.10.a). Sur 10000 cycles de charge/décharge, le dispositif C/BSCF montre une chute de la capacité de 12 %. Elle est de 17 F.g^{-1} pour le premier cycle puis diminue progressivement jusqu'à 15 F.g^{-1} pour le 10000^{ème}. Cette perte de capacité est faible et pourrait être due à l'électrode de BSCF qui a montré une perte d'environ 10 % de sa capacité sur 2000 cycles de charge/décharge (voir Chapitre II) alors que les électrodes de carbone sont connues pour être particulièrement stables. Durant le cyclage, l'efficacité coulombique du dispositif est supérieure à 98 % prouvant la bonne réversibilité entre la charge et la décharge (et l'équilibrage efficient des électrodes).

Des tests par spectroscopie d'impédance électrochimique, de 1 MHz à 10 mHz, ont été effectués à l'OCV (amplitude de 10 mV) après le 10^{ème} et le 10000^{ème} cycle de charge/décharge. Les diagrammes de Nyquist sont représentés en Figure IV-10.b. L'intersection du diagramme avec l'axe des réels (point à 1 MHz) correspond à la résistance liée aux contacts et aux séparateurs du dispositif. Celle-ci n'est pas liée aux électrodes. Cette résistance est approximativement de 1Ω et ne semble pas évoluer durant le cyclage. Lorsque la fréquence diminue, un arc de cercle est observable. Cet arc de cercle est caractéristique de phénomènes de transferts de charge ayant lieu aux différentes interfaces électrode/collecteur de courant, électrode/électrolyte mais aussi aux interfaces entre les particules des électrodes.

La résistance associée à ces transferts de charges peut être évaluée en reportant les extrémités de l'arc de cercle sur l'axe des réels de l'impédance. Celle-ci augmente légèrement lors du cyclage, de 0,8 à 1 Ω . Enfin, la valeur de la résistance série équivalente, ESR pour Equivalent Serie Resistance, est relevée à la fréquence résonnante, c'est-à-dire lorsque l'impédance est à sa valeur minimale. L'ESR est donc de 2,7 Ω pour le 10^{ème} cycle et augmente jusqu'à 3 Ω après 10000 cycles.

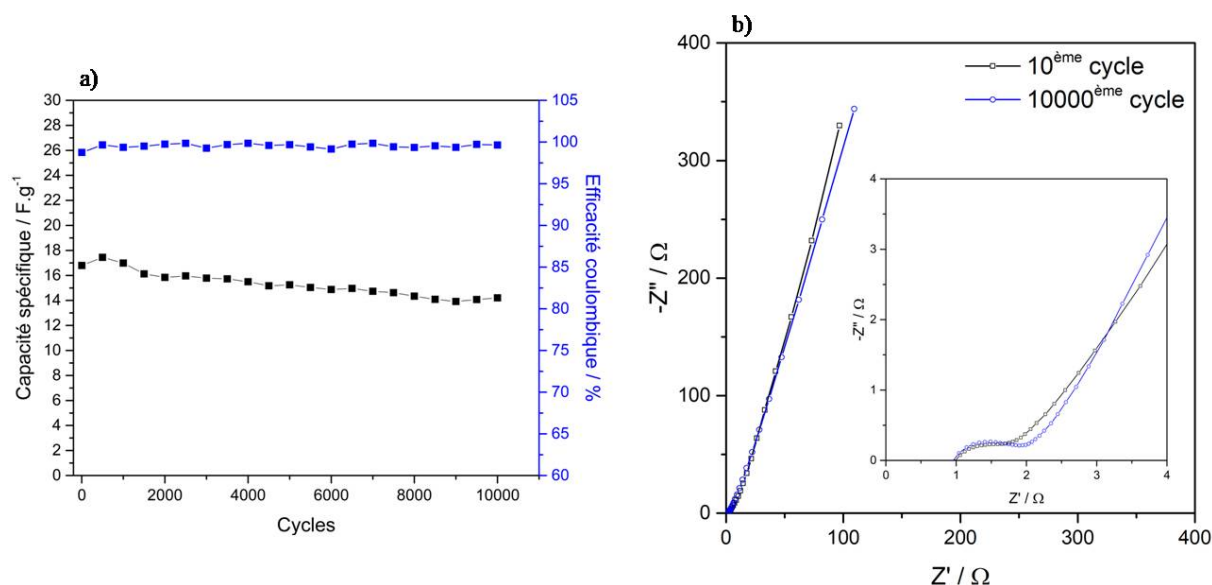


Figure IV-10 : a) Evolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique du dispositif C/BSCF avec un ratio de lasses BSCF/C de 2,1, évaluées par cyclage galvanostatique à 0,5 A.g⁻¹ dans LiNO₃ 5 M ; b) Diagrammes de Nyquist du dispositif enregistrés après le 10^{ème} et le 10000^{ème} cycle.

La perte de capacité du dispositif C/BSCF est donc due à une augmentation de la résistance série équivalente durant le cyclage de la cellule. Toutefois, la faible augmentation de la résistance ainsi que la très bonne efficacité coulombique limitent cette perte conférant donc à ce dispositif asymétrique une bonne stabilité en cyclage.

IV.2. Dispositifs asymétriques FeWO₄/BSCF

Peu de dispositifs asymétriques contenant des électrodes incorporant deux oxydes différents sont reportés dans la littérature. On notera le dispositif Fe₃O₄/MnO₂ qui présente une stabilité médiocre en cyclage [16] et le dispositif FeWO₄/MnO₂ qui a démontré des performances volumiques intéressantes, du fait de la masse volumique élevée, proche de 7,5

g.cm^{-3} , du tungstate de fer, ainsi qu'une bonne stabilité en cyclage. Du fait des bonnes propriétés pseudocapacitives de FeWO_4 et de sa masse volumique élevée, des dispositifs associant une électrode de FeWO_4 à une électrode de BSCF ont été élaborés dans le cadre de la présente étude et les performances de ces nouveaux dispositifs ont été évaluées.

IV.2.1. Préparation et caractérisation électrochimique de FeWO_4

Le tungstate de fer a été synthétisé par précipitation. Du chlorure de fer $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) et du tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous séparément, en quantité stœchiométrique dans 15 mL d'eau distillée. Ensuite, la solution de chlorure de fer est portée à 70°C pendant 10 minutes puis la solution de tungstate de sodium y est ajoutée goutte à goutte entraînant la formation d'un précipité marron. Le précipité est récupéré par filtration puis est lavé trois fois avec de l'eau distillée puis trois fois avec de l'éthanol. Les observations en microscopie électronique à balayage effectuée sur la poudre (Figure IV-11) ont montré la présence de particules de 50 nm de taille moyenne.

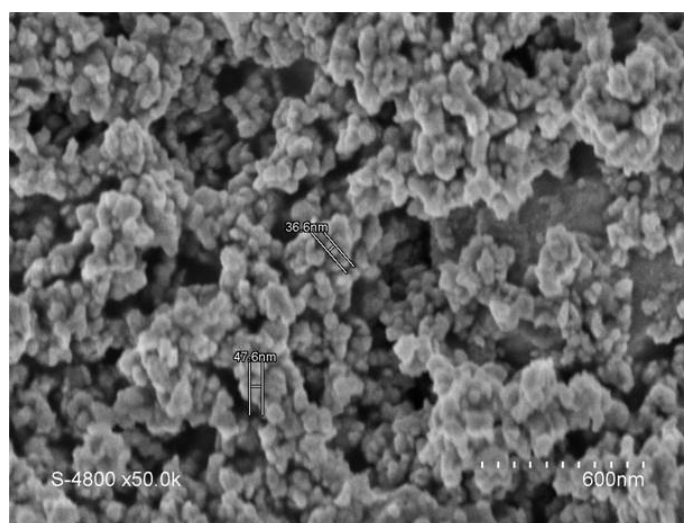


Figure IV-11 : Cliché MEB de la poudre de FeWO_4 préparée par précipitation

L'électrode de FeWO_4 a été préparée de la même façon que celle de BSCF, avec un ratio FeWO_4 /noir d'acétylène/PTFE 60/30/10. La capacité spécifique de cette électrode est de 60 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M. Le voltammogramme correspondant est en Figure IV-12, en même temps que celui de BSCF. Le stockage des charges dans ce matériau se fait par des réactions d'oxydoréduction impliquant le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [10,11] ; l'implication du tungstène

n'a pas encore été prouvée. FeWO_4 peut cycliser de -0,6 à 0 V vs Ag/AgCl. En dessous de cette fenêtre, plus particulièrement en dessous de -0,7 V vs Ag/AgCl, Fe^{2+} présent dans FeWO_4 pourrait se réduire de manière irréversible en Fe^0 , ce qui pourrait entraîner une chute de la capacité d'un dispositif intégrant cet oxyde au fur et à mesure des cycles de charge/décharge.

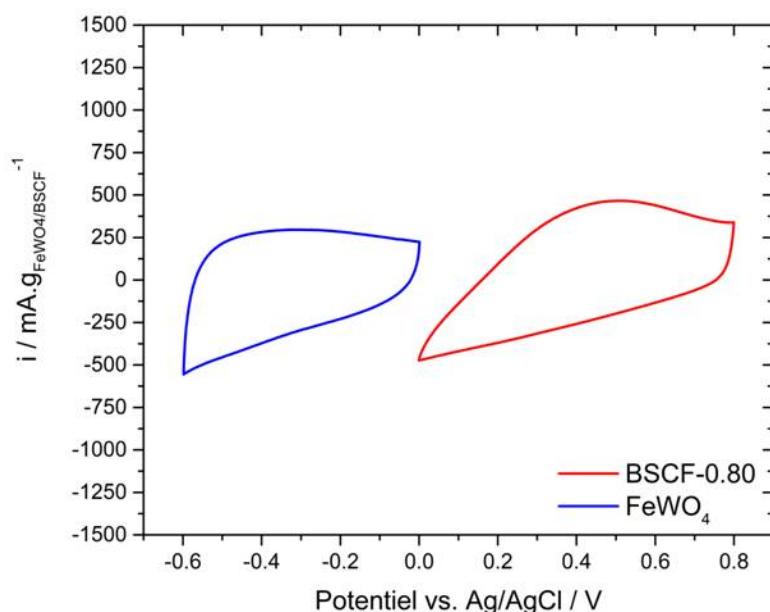


Figure IV-12: Voltammogrammes d'électrodes de FeWO_4 (bleu) et de BSCF (rouge) enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M.

IV.2.2. Comportement des dispositifs asymétriques $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$

IV.2.2.1. Caractéristiques des dispositifs

Les cellules $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ sont également des cellules de type Swagelok en PTFE à trois électrodes. Les films d'électrodes ont été pressés sur de la mousse de nickel puis coupés à l'emporte-pièce de 6 mm de diamètre. En prenant en compte les fenêtres de potentiel complémentaires de FeWO_4 (0,6 V) et BSCF (0,8 V), les dispositifs $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ testés ont été cyclés entre 0 et 1,4 V. Equilibrer les masses des électrodes, pour s'assurer de leur cyclage dans leur fenêtre de stabilité électrochimique, reste toujours un critère très important afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte causant la perte de performances durant le cyclage. La capacité de l'électrode de FeWO_4 étant de 36 C.g^{-1} et celle de BSCF de 45.6 C.g^{-1} , le ratio de masses BSCF/ FeWO_4 qui permettrait d'équilibrer les fenêtres de potentiel des électrodes est de $36/45,6$, soit 0,8. Trois dispositifs ont ainsi été testés avec des ratios de masses

BSCF/FeWO₄ de 0,8, 1,67 et 2. Le grammage des électrodes de BSCF est compris entre 4,4 et 9,4 mg_{BSCF}.cm⁻² (7,4 – 15,6 mg_{électrode}.cm⁻²) et celui de FeWO₄ entre 4,7 et 5,5 mg_{FeWO4}.cm⁻² (7,8 – 9,2 mg_{électrode}.cm⁻²). Le volume des électrodes de FeWO₄ (électrode + mousse de nickel) est compris entre 4,2 et 4,4.10⁻³ cm³ et celui des électrodes de BSCF est entre 4,1 et 5,3.10⁻³ cm³.

IV.2.2.2. Voltammétrie cyclique et diagrammes de Ragone

Les voltammogrammes des trois dispositifs enregistrés à 5 mV.s⁻¹ dans LiNO₃ 5 M sont représentés en Figure IV-13. La forme rectangulaire des voltammogrammes des dispositifs est caractéristique d'un supercondensateur.

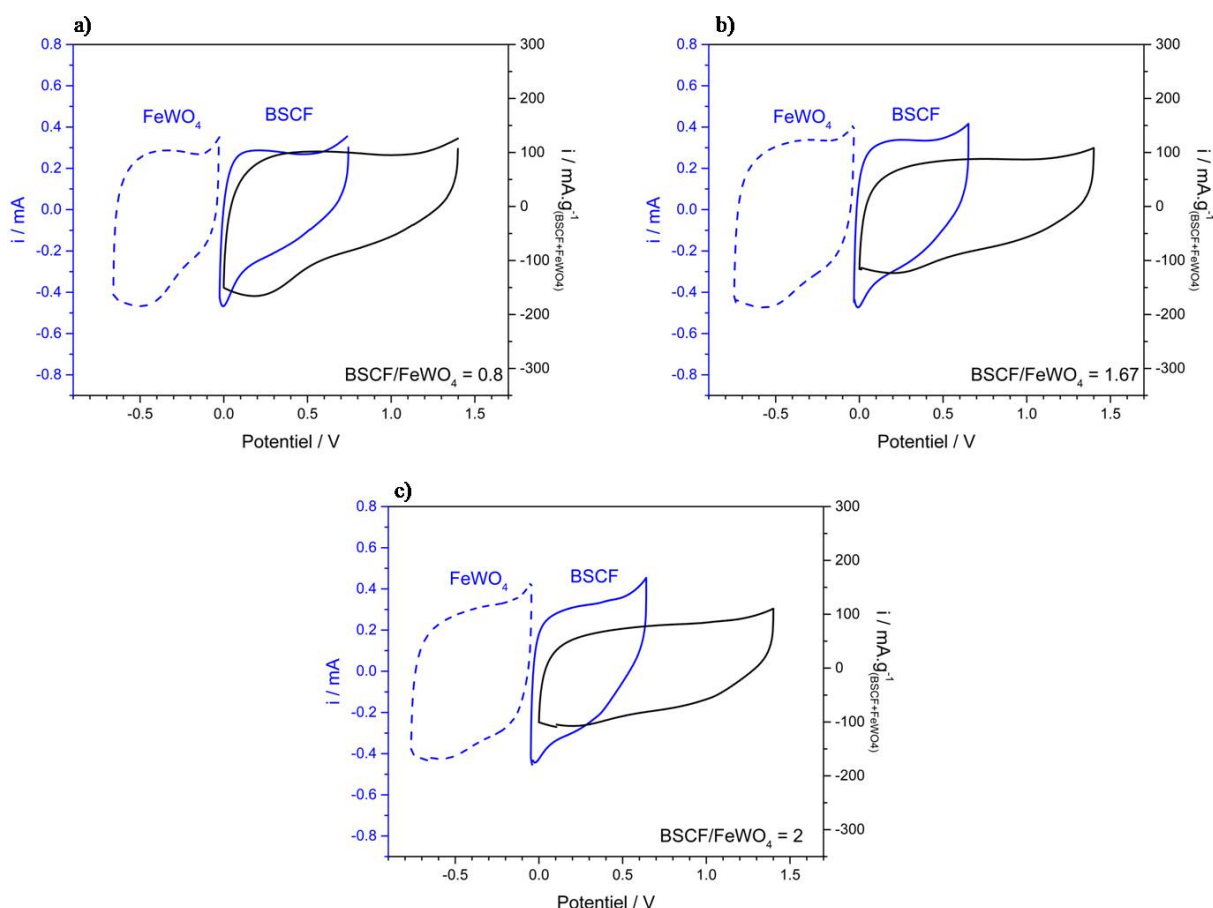


Figure IV-13 ; Voltammogrammes des dispositifs asymétriques FeWO₄/BSCF et des électrodes de FeWO₄ et BSCF, avec un ratio de masses BSCF/FeWO₄ de a) 0,8, b) 1,67 et c) 2, enregistrés à 5 mV.s⁻¹ dans LiNO₃ 5 M. L'axe des abscisses des voltammogrammes des dispositifs (en noir) est la tension de cellule (en V) et celui des voltammogrammes des électrodes (en bleu) est le potentiel vs Ag/AgCl (en V également).

Les performances évaluées par voltammétrie cyclique sont reportées dans le Tableau IV-3. Augmenter la masse de BSCF par rapport au ratio de masses permettant théoriquement d'équilibrer le potentiel des électrodes, entraîne une augmentation de la capacité du dispositif. Toutefois, augmenter le ratio de 1,67 à 2 ne semble plus faire évoluer la capacité. La capacité spécifique des dispositifs est de l'ordre de 17 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} et a tendance à diminuer lorsque le ratio de masses augmente (malgré une meilleure capacité), du fait d'une masse d'électrodes plus importante. Cette évolution est similaire pour la densité d'énergie massique. La densité d'énergie volumique augmente également lorsque le ratio augmente de 0,8 à 1,67 grâce à une meilleure capacité, avant de diminuer pour le ratio le plus élevé (volume des électrodes plus élevé pour une capacité similaire). Pour rappel, les performances volumiques ont été rapportées au volume des électrodes et des collecteurs de courant.

Tableau IV-3 : Valeurs de la capacité, de la capacité spécifique, de la densité d'énergie massique et de la densité d'énergie volumique des dispositifs $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$, à 5 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5 M.

Ratio	C	C_{spe,exp}	E_{mass}	E_{vol}
BSCF/FeWO₄	mF	F.g⁻¹	Wh.kg⁻¹	Wh.L⁻¹
0.8	47	17	4,6	1,5
1.67	62	16	4,4	1,8
2	61	16	4,4	1,7

En se focalisant sur les voltammogrammes des électrodes en Figure IV-13, il est possible d'observer que les électrodes ne cyclent pas dans les fenêtres de potentiel attendues. En effet, bien que l'électrode de BSCF semble cycliser jusqu'à 0,7 V vs Ag/AgCl, ce qui ne pose pas de problème pour le bon fonctionnement du dispositif, l'électrode de FeWO_4 , semble cycliser jusqu'à -0,7 V vs Ag/AgCl, voir plus loin. Cette tendance se retrouve dans les tests par cyclage galvanostatique où l'électrode de BSCF cycle de 0 à 0,7 V vs Ag/AgCl et l'électrode de FeWO_4 de 0 à -0,7 V vs Ag/AgCl pour les dispositifs ayant les ratios 1,67 et 2. La limite basse de la fenêtre de potentiel de FeWO_4 est donc très proche des potentiels entraînant la réduction irréversible du Fe^{2+} en Fe^0 conduisant à une perte de la capacité lors du cyclage. Cet effet a également été observé pour le dispositif avec le ratio 0,8. Quelle que soit la densité de courant appliquée, l'électrode de FeWO_4 a une fenêtre de potentiel de 0,68 V, plus

précisément de -0,05 à -0,73 V vs Ag/AgCl (voir Figure IV-14). Ceci résulte en une courbe galvanostatique du dispositif fortement disproportionnée entre la charge et la décharge. Une faible efficacité coulombique de 80 % est obtenue pour une densité de courant de 0,8 A.g⁻¹ du fait de la décharge plus courte que la charge causée par la réduction irréversible des cations Fe²⁺ qui empêche de restituer la totalité des charges stockées. Pour cette raison, la suite de l'étude n'a pas été menée sur ce dispositif.

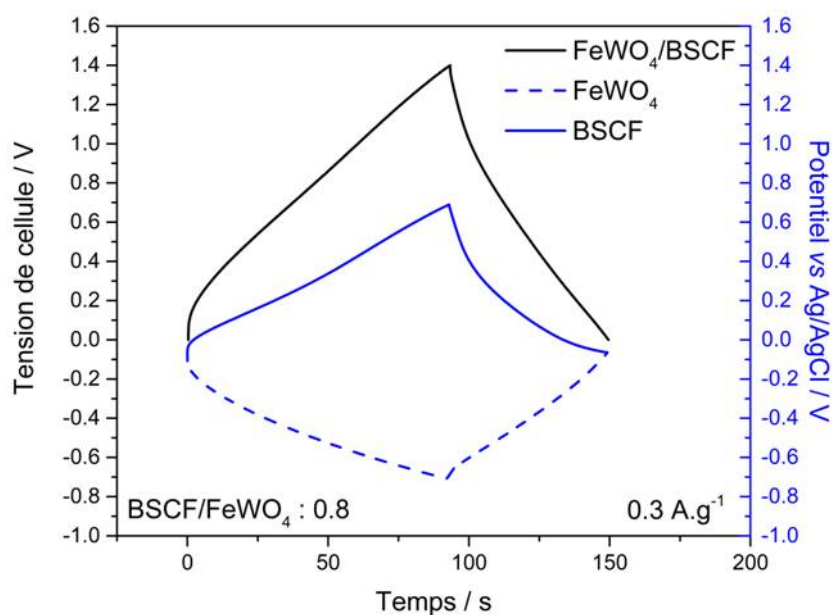
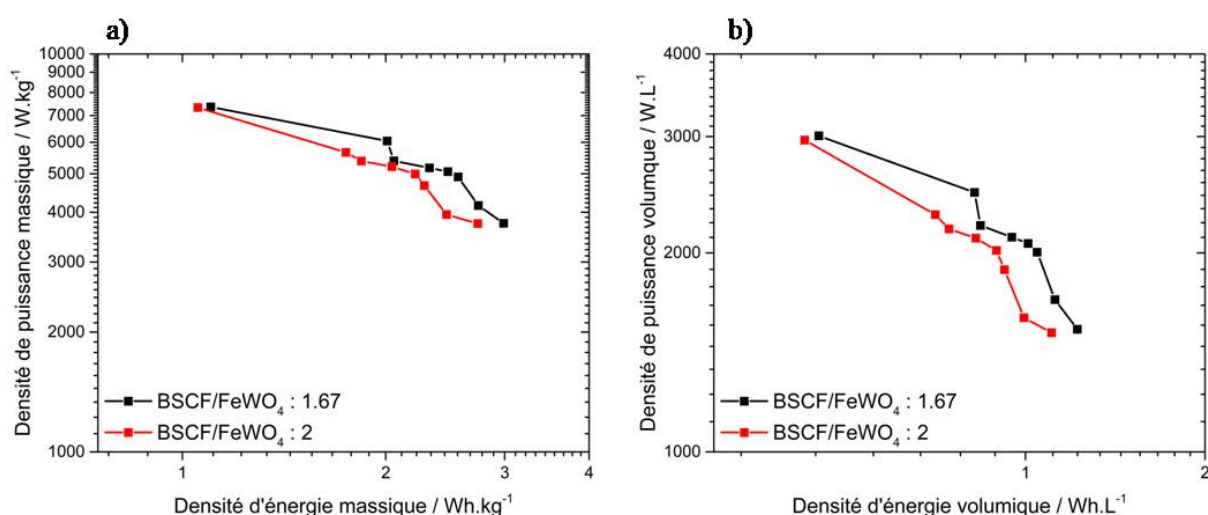


Figure IV-14 : Cycle galvanostatique de la cellule FeWO₄/BSCF ayant un ratio de masses BSCF/FeWO₄ de 0,8 enregistrés dans LiNO₃ 5 M à une densité de courant de 0,3 A.g⁻¹.

Les diagrammes de Ragone des dispositifs ayant les ratios 1,67 et 2 ont été tracés en reportant les performances volumiques et massiques pour des densités de courant appliquées allant de 0,25 à 4 A.g⁻¹. Ils sont reportés en Figure IV-15. Les performances entre les deux cellules testées sont similaires, que cela soit en fonction de la masse ou du volume. Les performances plus faibles de la cellule ayant le ratio de masses de 2 résultent de la masse et du volume des électrodes légèrement supérieurs. A faible densité de courant, les densités d'énergie sont de l'ordre de 2,8 Wh.kg⁻¹ et de 1,2 Wh.L⁻¹. La densité d'énergie massique est bien sûr plus faible pour les cellules asymétriques à base d'oxyde que celle de la cellule asymétrique C/BSCF ou encore de la cellule symétrique C/C. Par contre, la densité d'énergie volumique est inférieure à celle de la cellule C/BSCF mais est supérieure à la densité d'énergie volumique de la cellule C/C utilisant deux électrodes à base du carbone activé testés lors de cette étude (environ 1 Wh.L⁻¹ à 5 mV.s⁻¹). A forte densité de courant, les densités

d'énergie sont de $1,1 \text{ Wh.kg}^{-1}$ et $0,4 \text{ Wh.L}^{-1}$. Dans les deux cas, les densités d'énergie sont inférieures à celle de la cellule C/BSCF. Cependant, la densité d'énergie massique est similaire à celle théorique de la cellule C/C fonctionnant à 200 mV.s^{-1} ($1,2 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour la cellule C/C) et la densité d'énergie volumique est même supérieure ($0,1 \text{ Wh.L}^{-1}$ pour la cellule C/C). Les densités de puissance de ces deux cellules sont de l'ordre de $3,8 \text{ kW.kg}^{-1}$ et de $1,5 \text{ kW.L}^{-1}$ à faible densité de courant, et de l'ordre de $7,3 \text{ kW.kg}^{-1}$ et 3 kW.L^{-1} à forte densité de courant. Ces valeurs sont inférieures mais du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les cellules C/BSCF les plus performantes. Elles restent toutefois inférieures à celles des dispositifs C/C commercialisés du fait de la cinétique plus lente des réactions d'oxydoréduction par rapport à l'adsorption des ions impliquée dans les électrodes de carbone activé. Finalement, cette étude a permis de montrer que l'utilisation de deux oxydes ayant un comportement pseudocapacitif permet d'améliorer la densité d'énergie volumique d'un dispositif par rapport à un système symétrique C/C.



Comme dans le cas des cellules C/BSCF, une densité de courant en particulier permet d'avoir un équilibre optimal des fenêtres de potentiel des électrodes, *i.e.* n'affectant pas la cyclabilité de la cellule, tout en conservant une bonne efficacité coulombique. Dans le cas des cellules $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$, ces densités de courant sont de $0,4 \text{ A.g}^{-1}$ pour la cellule ayant le ratio de 1,67 et $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ pour celle avec le ratio de 2. Dans ces conditions, l'électrode de FeWO_4

cycle entre -0,7 et 0 V vs Ag/AgCl et celle de BSCF entre 0 et 0,7 V vs Ag/AgCl (voir Figure IV-16). L'autodécharge et la cyclabilité de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ ont été évaluées sur la cellule ayant un ratio de masses de 2 à une densité de courant de $0,25 \text{ A.g}^{-1}$.

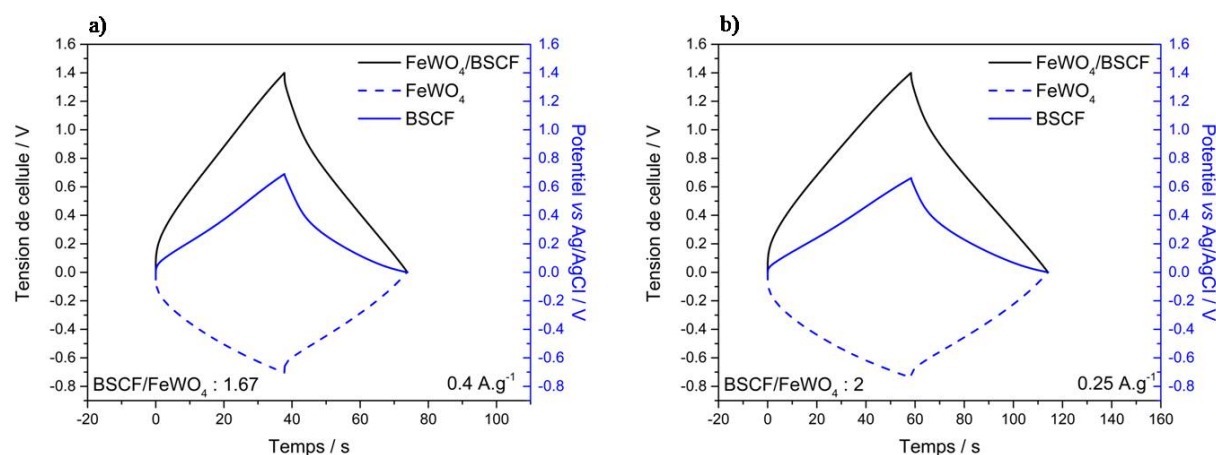


Figure IV- 16 : Cycles galvanostatiques des cellules $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ ayant un ratio de masses $\text{BSCF}/\text{FeWO}_4$ de a) 1,67 enregistré à $0,4 \text{ A.g}^{-1}$ et b) 2 enregistré à $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ et dans LiNO_3 5 M.

IV.2.2.3. Autodécharge de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$

Le protocole utilisé pour évaluer l'autodécharge de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ ayant un ratio de masses $\text{BSCF}/\text{FeWO}_4$ de 2 est le même que celui utilisé pour les mesures discutées dans le paragraphe IV.1.2.2, mais avec une densité de courant appliquée de $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ afin de la charger. Durant la charge, la cellule a stocké 44 mC. La polarisation de la cellule à 1,4 V pendant 3 heures a permis d'obtenir un courant de fuite de $1,6 \text{ mA.g}^{-1}$ ce qui est à la fois plus faible que celui de la cellule C/C fonctionnant à 1,4 V en milieu aqueux ^[14] ou encore de la cellule C/BSCF testée dans la partie précédente. La tension de cellule est divisée par 2 en 47 heures (voir profil d'autodécharge en Figure IV.17.a), soit environ cinq fois plus de temps que la cellule C/BSCF. Durant ce temps, la cellule libère la moitié de ses charges initialement stockées, soit 22 mC. Le courant d'autodécharge de cette cellule est de $4 \mu\text{A.F}^{-1}$, ce qui correspond à environ la moitié de celui de la cellule C/BSCF.

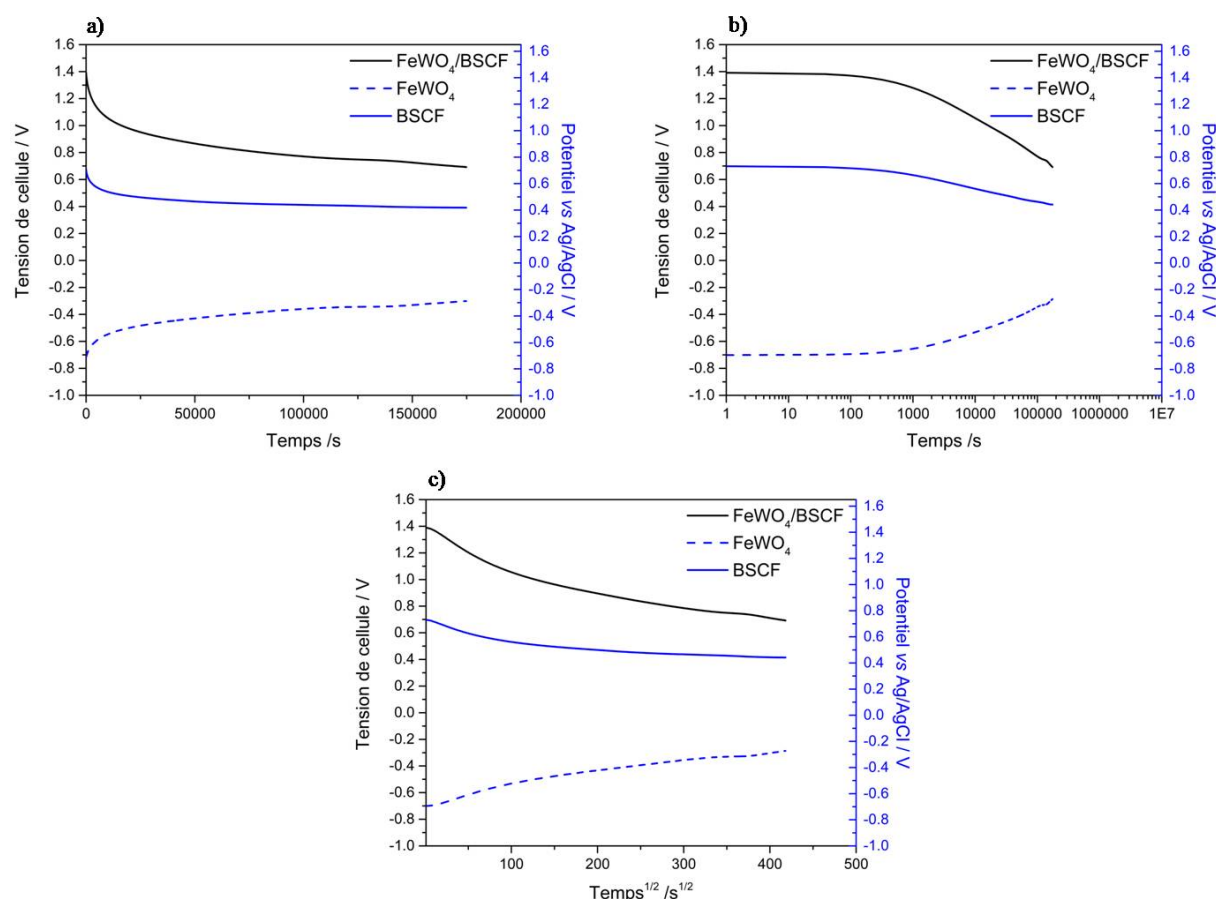


Figure IV-17 : Profils d'autodécharge du dispositif $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ avec un ratio $\text{BSCF}/\text{FeWO}_4$ de 2 représentés en fonction a) du temps, b) du logarithme décimal du temps et c) de la racine carrée du temps, enregistrés après avoir été chargé jusqu'à 1.4 V à $0,25 \text{ A.g}^{-1}$, et après maintien de la tension de cellule pendant 3 heures, dans $\text{LiNO}_3 \text{ 5 M}$.

L'évolution de la tension de cellule en fonction de la racine carrée du temps (Figure IV-17.c) ne présente pas de profil linéaire, que cela soit pour la courbe de la cellule ou celles des électrodes, témoignant de l'absence de phénomènes contrôlés par la diffusion. En revanche, la courbe IV-17.b, représentant l'évolution du potentiel en fonction du logarithme décimal du temps, montre un profil linéaire après un plateau. Comme pour la cellule C/BSCF, l'autodécharge de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ est régie par des phénomènes contrôlés par l'activation. La dégradation de l'électrolyte, du fait d'une tension de cellule proche de la limite de stabilité électrochimique de l'eau, pourrait être responsable de l'autodécharge. L'autodécharge pourrait également être accentuée par la réduction de Fe^{2+} à Fe^0 , le potentiel de l'électrode de FeWO_4 étant à $-0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$ en début de mesure. Un autre phénomène peut être pris en compte, il est notamment visible en fin d'autodécharge de l'électrode de FeWO_4 lorsque son potentiel est tracé en fonction du logarithme décimal du temps. Un ralentissement de l'autodécharge de cette électrode est observé en fin de mesure. Il pourrait être attribué à une redistribution de charges. Ce phénomène a été observé par Nicolas

Goubard-Bretesché dans le cadre de son étude sur FeWO_4 ^[10] et serait dû à la décharge de la surface de l'électrode jusqu'à un potentiel supérieur à celui du cœur du matériau, entraînant ainsi un gradient de potentiel. Ce gradient serait supprimé grâce à une redistribution de charges du cœur du matériau vers sa surface. L'autodécharge de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ serait donc gouvernée par des réactions contrôlées par l'activation couplées à une redistribution de charges comme cela est le cas avec MnO_2 .

IV.2.2.4. Cyclabilité de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$

La cyclabilité de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ avec le ratio de 2 a été évaluée par cyclage galvanostatique à une densité de courant de $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ dans LiNO_3 5 M. L'évolution de la capacité spécifique de la cellule est présentée en Figure IV-18.a. La capacité spécifique initiale est de 12 F.g^{-1} . Celle-ci chute à 10 F.g^{-1} après 47000 cycles de charge/décharge, soit une perte de 17 % de la capacité spécifique. Cette cellule présente ainsi une très bonne stabilité en cyclage. Elle est toutefois inférieure à celle d'une cellule C/MnO_2 mais supérieure à celles des cellules $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ ou $\text{VN-CNT}/\text{MnO}_2\text{-CNT}$. Cette dernière perd 25 % de sa capacité initiale après 1000 cycles ^[17]. Elle est de plus comparable à celle de $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$. La très bonne stabilité en cyclage de FeWO_4 a déjà été démontrée, elle est due à sa structure cristallographique qui permet de favoriser le comportement pseudocapacitif apporté par le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (contrairement à Fe_3O_4). La bonne stabilité de FeWO_4 permet certainement de limiter la perte de la capacité de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$. L'efficacité coulombique du dispositif est plus faible que celle de la cellule C/BSCF puisqu'elle est de 95 % pendant le cyclage. Cette valeur, sensiblement plus faible que celle généralement observée pour les supercondensateurs (valeur de 98-99%), peut être due à la réduction du Fe^{2+} en Fe^0 , la limite inférieure de la fenêtre de potentiel de l'électrode de FeWO_4 étant très proche du potentiel auquel a lieu cette réduction. Toutefois, la cyclabilité de la cellule ne semble pas être affectée par cela. Il est important de noter que ce test a été stoppé après le 47000^{ème} cycle suite à un incident technique ayant détérioré la cellule et non pas du fait de la perte de stabilité de celle-ci. A noter également qu'une stabilité sur un nombre de cycles aussi élevé est rarement reportée dans la littérature pour un dispositif asymétrique complet.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été effectuées à l'OCV après le 10^{ème} et le 47000^{ème} cycle de charge/décharge. Les diagrammes de Nyquist sont représentés en Figure IV-18.b. La résistance liée aux contacts de la cellule est

de $1,3 \Omega$ après le 10^{ème} cycle et augmente légèrement jusqu'à $1,7 \Omega$ après 47000 cycles. L'arc de cercle associé à la résistance de transfert de charges n'est pas clairement défini, il est cependant clairement observable que cette résistance a augmenté pendant le cyclage. Enfin, l'ESR mesurée par impédance a plus que doublé, en augmentant de $7,4$ à $18,3 \Omega$ ce qui démontre la détérioration de la cellule après 47000 cycles. Pour une meilleure vision, l'ESR a également été évaluée à partir de la chute ohmique mesurable sur les cycles galvanostatiques. L'évolution de l'ESR en fonction des cycles de charge/décharge est indiquée en Figure IV-18.c. Tout d'abord, l'ESR est de 14Ω et semble être stable sur les 30000 premiers cycles. Jusqu'à la fin du cyclage, la valeur de l'ESR augmente jusqu'à environ 18Ω , ce qui pourrait expliquer la diminution lente de la capacité sur les 20000 derniers cycles.

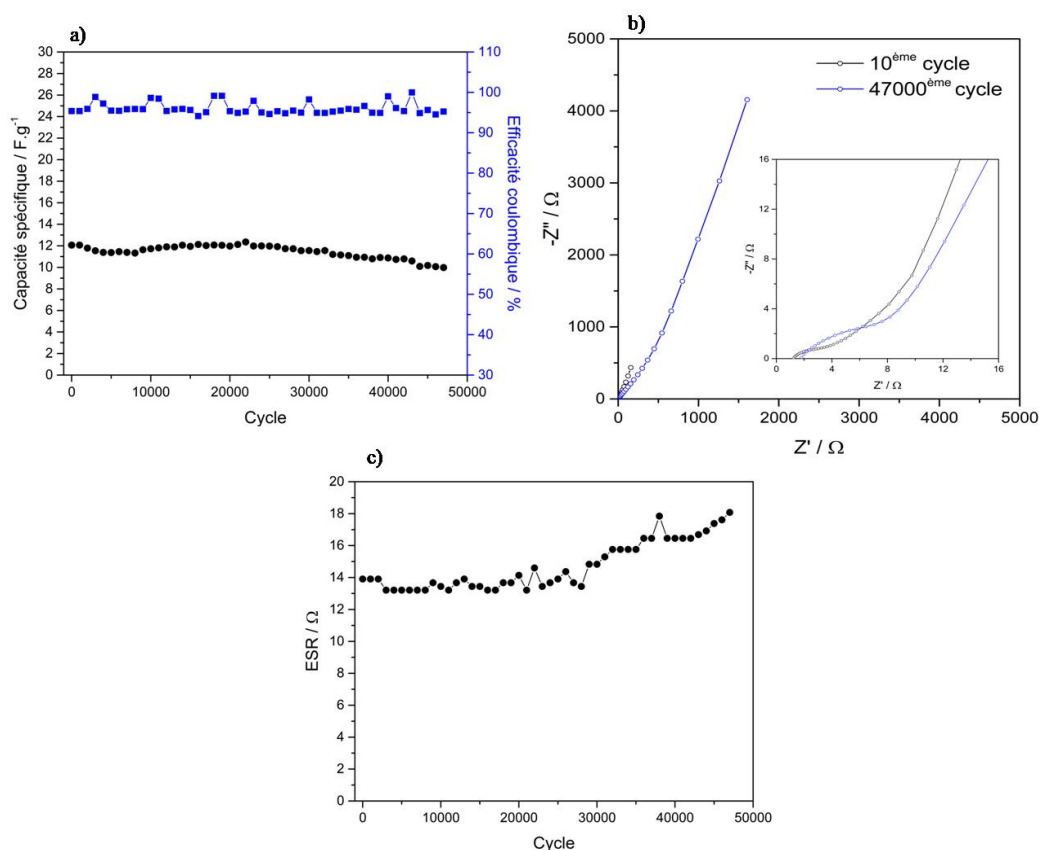


Figure IV-18 : a) Evolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique du dispositif $FeWO_4/BSCF$ avec un ratio de lasses $BSCF/FeWO_4$ de 2, évaluées par cyclage galvanostatique à $0.25 A \cdot g^{-1}$ dans $LiNO_3$ 5 M ; b) Diagrammes de Nyquist du dispositif enregistrés après le 10^{ème} et le 47000^{ème} cycle et c) Evolution de l'ESR évaluée à partir de la chute ohmique sur les cycles galvanostatiques.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, deux dispositifs asymétriques intégrant le matériau BSCF-0,80 ont été élaborés et testés électrochimiquement afin d'évaluer leurs densités d'énergie et de puissance volumiques. Tout d'abord, un dispositif C/BSCF a montré des performances très intéressantes avec des valeurs de $2,3 \text{ Wh.L}^{-1}$ pour la densité d'énergie volumique et $1,9 \text{ kW.L}^{-1}$ pour la densité de puissance volumique à une densité de courant de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. Malgré une capacité plus faible que celle d'une cellule C/C en milieu aqueux, la cellule C/BSCF tire avantage de la forte masse volumique de BSCF qui lui procure une densité d'énergie volumique deux fois plus élevée. Cette cellule possède une autodécharge ainsi qu'un courant de fuite plus faible que ceux d'une cellule C/C. Enfin, sa stabilité en cyclage a démontré une perte de la capacité d'environ 10 % sur 10000 cycles de charge/décharge. L'intégration d'une électrode à base d'oxyde à comportement pseudocapacitif de masse volumique élevée permet donc d'améliorer la densité d'énergie volumique, tout en conservant les mêmes caractéristiques d'autodécharge, avec cependant une limitation de la cyclabilité.

En comparaison, une cellule asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ avec deux oxydes à comportement pseudocapacitif de masse volumique élevée a également été étudiée. Les performances volumiques à $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ sont de $1,2 \text{ Wh.L}^{-1}$ pour la densité d'énergie volumique et de $1,5 \text{ kW.L}^{-1}$ pour la densité de puissance volumique. Cette cellule est donc moins performante que la cellule C/BSCF à cause d'une moins bonne capacité, du fait de la capacité spécifique plus faible de FeWO_4 par rapport au carbone. Toutefois, sa densité d'énergie volumique reste meilleure que celle de la cellule C/C. De plus, l'autodécharge est plus lente que celle des deux autres cellules, et son courant de fuite est plus faible. La cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ présente une bonne stabilité en cyclage sur 47000 cycles de charge/décharge.

Les dispositifs asymétriques C/oxyde semblent les plus performants. Toutefois, l'utilisation d'oxydes à comportement pseudocapacitif permet d'améliorer la densité d'énergie volumique par rapport aux dispositifs utilisant seulement du carbone activé. L'amélioration de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs, en comparaison avec les dispositifs C/oxyde, doit passer par l'intégration d'oxydes à comportement pseudocapacitif de masse volumique importante mais présentant de meilleures capacités que celles de BSCF ou FeWO_4 .

IV.4. Références

- 1 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 2 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.074> (2007).
- 3 Huggins, R. A. Supercapacitors and electrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* **134**, 179-195 (2000).
- 4 http://www.maxwell.com/images/documents/K2_2_85V_DS_3000619EN_3_.pdf.
- 5 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* **153**, 183-190 (2006).
- 6 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., Frackowiak, E. & Béguin, F. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Applied Physics A* **82**, 567-573 (2006).
- 7 Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources* **196**, 580-586 (2011).
- 8 Ling, Z. *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 16676-16681 (2014).
- 9 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Buvat, G., Favier, F. & Brousse, T. Electrochemical study of aqueous asymmetric FeWO₄/MnO₂ supercapacitor. *Journal of Power Sources* **326**, 695-701 (2016).
- 10 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 11 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Payen, C., Favier, F. & Brousse, T. Nanocrystalline FeWO₄ as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications* **57**, 61-64 (2015).
- 12 https://www.acsmaterial.com/media/catalog/product/t/d/tds-porous_carbon.pdf.
- 13 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Favier, F. & Brousse, T. Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **206**, 458-463 (2016).
- 14 García-Cruz, L., Ratajczak, P., Iniesta, J., Montiel, V. & Béguin, F. Self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* **202**, 66-72 (2016).
- 15 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 16 Brousse, T. & Bélanger, D. A hybrid Fe₃O₄-MnO₂ capacitor in mild aqueous electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **6**, A244 - A248 (2003).
- 17 Su, Y. & Zhitomirsky, I. Hybrid MnO₂/carbon nanotube-VN/carbon nanotube supercapacitors. *Journal of Power Sources* **267**, 235-242 (2014).

Conclusion générale

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie présentant des performances, en termes de densité d'énergie et de densité de puissance, intermédiaires entre les batteries et les condensateurs. Leurs atouts, comparés aux batteries, sont leur bonne densité de puissance ainsi que leur stabilité en cyclage. Ces dispositifs sont donc devenus indispensables pour des applications demandant des pics de puissance. Par contre, leur principale limite est leur densité d'énergie, et plus particulièrement leur densité d'énergie volumique. En effet, les électrodes des supercondensateurs commercialisés étant en carbone activé, ces dispositifs peuvent être volumineux, ce qui limite leur intégration dans des applications de transport terrestre, notamment. L'objectif de cette thèse était donc d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

Pour améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs, plusieurs voies sont envisagées, elles ont été développées dans le Chapitre I. Notre intérêt s'est porté sur l'étude d'oxydes à comportement pseudocapacitif. Ces matériaux peuvent présenter des capacités plus importantes que celles en carbone grâce aux réactions d'oxydoréduction rapides et réversibles impliquées dans le stockage de charges. Plusieurs oxydes à comportement pseudocapacitif ont été développés comme RuO_2 , MnO_2 ou encore Fe_3O_4 qui présentent a minima des capacités, en milieu aqueux, de l'ordre de celle du carbone activé mais généralement bien plus. La masse volumique élevée de ces oxydes permettrait donc d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs à condition que leur capacité spécifique soit similaire à celle du carbone activé. Cette voie ouvre donc le champ à l'étude d'une large gamme d'oxydes polycationiques de masse volumique élevée comme les pérovskites, les spinelles, les tungstates ou encore les pyrochlores, tous peu identifiés dans la littérature comme matériaux ayant ce type de comportement.

Dans le Chapitre II, nous nous sommes intéressés à une famille d'oxydes polycationiques de type pérovskite, les BSCFs, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$. Cette famille d'oxydes bien connue dans le domaine des piles à combustible SOFC et PCFC a pour avantage d'avoir une masse volumique de l'ordre de 6 g.cm^{-3} et d'avoir potentiellement deux centres électrochimiquement actifs, le cobalt et le fer. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées pour préparer les BSCFs avec différentes teneurs en Co et en Fe, mais le procédé Glycine-

Nitrate modifié a permis d'obtenir les matériaux aux meilleures capacités en milieu aqueux. Les matériaux de la famille BSCFs ont un comportement pseudocapacitif avec une contribution faradique en milieu aqueux et neutre. La capacité de ces matériaux s'est avérée être dépendante du ratio Co/Fe. La capacité maximale obtenue dans le cadre de cette étude est de 87 F.g^{-1} dans LiNO_3 5 M à 5 mV.s^{-1} . Cette capacité, obtenue pour la composition à 80 % de cobalt sur le site B de la pérovskite, est légèrement inférieure à celle d'un carbone activé classique. Rapportée à sa masse volumique cristallographique, elle est de 500 F.cm^{-3} , soit cinq fois plus élevée que celle d'un carbone activé. Cette même électrode présente également une autodécharge plus lente ainsi qu'un plus faible courant de fuite que les électrodes de carbone. De plus, elle a montré une bonne stabilité en cyclage sur 2000 cycles de charge/décharge avec une rétention de 90 % de sa capacité initiale. Ce chapitre a également pu mettre en avant un effet des ions électrolytiques sur les performances de ce matériau avec notamment un effet de l'anion mais également du cation électrolytique, ce dernier étant particulièrement notable pour les matériaux possédant la plus forte teneur en cobalt. Ce chapitre a donc permis de mettre en avant les bonnes propriétés pseudocapacitives de cette famille de matériaux et plus particulièrement la bonne capacité volumique de ceux-ci. L'influence du ratio Co/Fe sur la capacité ainsi que celle de la nature des ions électrolytiques suggèrent que le mécanisme de stockage de charges dans les matériaux BSCFs est complexe.

Dans le Chapitre III, le mécanisme de stockages de charges dans les matériaux de la famille des BSCFs a été exploré grâce à des techniques *in situ* et *operando*. L'absorption des rayons X *in situ* a permis de conclure sur l'implication à la fois du fer et du cobalt dans le mécanisme de stockage de charges. Le fait d'avoir plusieurs centres électrochimiquement actifs est rare et n'a été reporté dans la littérature que pour deux autres oxydes ayant un comportement pseudocapacitif. Toutefois, fer et cobalt ne sont pas impliqués de la même manière puisque des tests complémentaires ont mis en avant qu'à vitesse de balayage élevée, le cobalt aurait une cinétique de transfert de charge plus lente que le fer, et donc que le fer piloterait l'évolution de la capacité. La diffraction des rayons X *operando* a quant à elle mis en avant un mécanisme de respiration de la structure BSCF durant le cyclage. Cette respiration est induite par un changement de la longueur de liaison métal-oxygène du fait de la réduction ou de l'oxydation du cobalt et du fer. A travers l'absorption et la diffraction des rayons X, la compensation de charges par les ions électrolytiques (plus particulièrement par la nature des ions) a été étudiée. Toutefois, les résultats obtenus n'ont pas permis de conclure quant au rôle de ceux-ci. Des tests complémentaires ont montré l'implication de l'oxygène

et/ou de groupements hydroxyles agissants comme compensateurs de charges en s'insérant dans les lacunes d'oxygène de BSCF lors de l'oxydation. Le mécanisme de stockage de charges de BSCF est complexe, il impliquerait donc à la fois le cobalt et le fer comme centres électrochimiquement actifs, l'oxygène mais aussi des ions hydroxydes comme compensateurs de charges...et dans une certaine mesure, les ions électrolytiques, d'après les tests électrochimiques effectués dans le Chapitre II. Ce chapitre a permis d'apporter les premières explications sur le mécanisme de stockage de charges. Celui-ci n'est toutefois pas encore bien compris et son étude doit être poursuivie.

Pour finir, le Chapitre IV a permis d'évaluer les performances volumiques de dispositifs asymétriques, à l'échelle du laboratoire, intégrant le matériau $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ comme électrode positive. Après association à une électrode négative de carbone activé, le dispositif correspondant présente une densité d'énergie volumique supérieure à une cellule symétrique C/C avec une valeur de $2,3 \text{ Wh.L}^{-1}$ à $0,5 \text{ A.g}^{-1}$. Cet assemblage tire parti de la bonne capacité volumique de BSCF ainsi que de la bonne puissance que peut délivrer une électrode de carbone. Cette cellule possède également des caractéristiques d'autodécharge similaires à celle de la cellule C/C ainsi qu'une bonne stabilité sur 10000 cycles. Le dispositif résultant de l'association de BSCF avec un autre oxyde polycationique de masse volumique élevée, FeWO_4 , a, quant à lui, présenté une moins bonne densité d'énergie volumique, avec une valeur de $1,2 \text{ Wh.L}^{-1}$ à $0,25 \text{ A.g}^{-1}$, ce qui reste tout de même mieux que pour la cellule C/C. Bien que le volume des électrodes soit plus petit que celui d'une électrode de carbone, la cellule $\text{FeWO}_4/\text{BSCF}$ souffre d'une moins bonne capacité (en F) que celle de la cellule C/BSCF. Toutefois, ses caractéristiques d'autodécharge sont meilleures que la cellule C/BSCF et sa stabilité sur 47000 cycles de charge/décharge est très intéressante.

Les matériaux de la famille BSCF s'avèrent donc être d'intéressants candidats comme matériaux d'électrode pour supercondensateurs dans l'objectif d'améliorer leur densité d'énergie volumique. Leur intégration dans un dispositif, en association avec un autre oxyde polycationique, semble toutefois encore être limitée. Pour améliorer la densité d'énergie volumique d'un dispositif incorporant BSCF, son association avec un oxyde ayant une capacité plus élevée que FeWO_4 est souhaitable. De nouveaux candidats doivent être recherchés. Toutefois, bien qu'il soit complexe, l'élucidation de son mécanisme de stockage de charges dans BSCF impliquant l'oxygène ouvrirait la voie à l'étude d'oxydes lacunaires en oxygène. Ainsi, nombre de matériaux d'électrodes pour piles à combustible SOFC et PCFC

pourraient être de bons candidats pour fabriquer des supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique. Cet axe de recherche sera développé dans le cadre d'une future thèse impliquant l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN).

Références bibliographique

Chapitre I : Bibliographie : Les oxydes polycationiques dans les supercondensateurs

- 1 Conway, B. E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society* **138**, 1539-1548 (1991).
- 2 Burke, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* **91**, 37-50 (2000).
- 3 Huggins, R. A. Supercapacitors and electrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* **134**, 179-195 (2000).
- 4 Long, J. W. *et al.* Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin* **36**, 513-522 (2011).
- 5 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (Springer US, 1999).
- 6 Boukhalfa, S. *et al.* In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors. *ACS Nano* **8**, 2495-2503 (2014).
- 7 Sun, M. *et al.* Preparation and electrochemical properties of poly-2,5-dihydroxyaniline/activated carbon composite electrode in organic electrolyte. *Journal of Applied Polymer Science* **127**, 4672-4680 (2013).
- 8 Deschamps, M. *et al.* Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR. *Nature Materials* **12**, 351-358 (2013).
- 9 Shen, H. H. & Hu, C. C. A high-voltage asymmetric electrical double-layer capacitors using propylene carbonate. *Electrochemistry Communications* **70**, 23-27 (2016).
- 10 H., H. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik* **243**, 337-382 (1879).
- 11 Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **9**, 457-468 (1910).
- 12 Chapman, D. L. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *Philosophical Magazine* **25**, 475-481, doi:10.1080/14786440408634187 (1913).
- 13 Otto, S. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **30**, 508-516 (1924).
- 14 Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* **41**, 441-501 (1947).
- 15 Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. & Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* **26**, 2219-2251 (2014).
- 16 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 17 Xia, J., Chen, F., Li, J. & Tao, N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nature Nanotechnology* **4**, 505-509 (2009).
- 18 Tsai, W.-Y. *et al.* Ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon for high-power supercapacitors. *Electrochemistry Communications* **34**, 109-112 (2013).
- 19 Zhang, L. L. & Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* **38**, 2520-2531 (2009).
- 20 Nitin, C. *et al.* Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials* **29**, 1605336 (2017).
- 21 Yu, J. *et al.* Omnidirectionally Stretchable High-Performance Supercapacitor Based on Isotropic Buckled Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **10**, 5204-5211 (2016).
- 22 Chen, L.-F. *et al.* Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. *ACS Nano* **6**, 7092-7102 (2012).

- 23 Chmiola, J. *et al.* Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science* **313**, 1760-1763 (2006).
- 24 Hao, P. *et al.* Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode. *Nanoscale* **6**, 12120-12129 (2014).
- 25 Gu, W. T. & Yushin, G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment* **3**, 424-473 (2014).
- 26 Zhang, L. L., Zhou, R. & Zhao, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5983-5992 (2010).
- 27 Zeiger, M., Jackel, N., Mochalin, V. N. & Presser, V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 3172-3196 (2016).
- 28 Simon, P. & Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1094-1103 (2013).
- 29 Largeot, C. *et al.* Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 2730-2731 (2008).
- 30 Brousse, T., Favier, F. & Simon, P. *Supercondensateurs à base de carbone ou de matériaux pseudocapacitifs*. Vol. 3 (2017).
- 31 <http://www.supercondensateur.com/tournevis-electrique-sans-fil-a-supercondensateur-batavia-duo-flash-cell>.
- 32 <http://www.largus.fr/actualite-automobile/la-nouvelle-308-e-hdi-a-lessai-694366.html>.
- 33 <https://www.guideautoweb.com/articles/13665/mazda-i-eloop-premier-systeme-de-freinage-a-recuperation-d-energie-au-monde-a-utiliser-un-condensateur/>.
- 34 <https://www.bus.man.eu/fr/fr/bus-urbains/man-lions-city-hybrid/vue-d-ensemble/vue-d-ensemble.html>.
- 35 <http://www.supercondensateur.com/tramway-supercondensateur-avec-recuperation-energie-du-freinage>.
- 36 <http://sciencepost.fr/2015/08/bus-electrique-se-recharge-10-secondes-service-chine/>.
- 37 <https://www.blue-solutions.com/les-applications/mobilite/transports-publics/bluetram/>.
- 38 <http://www.pvi.fr/wattsystem-watt-system,172>.
- 39 <http://www.supercondensateur.com/watt-system-bus-a-supercondensateur>.
- 40 Zhang, S., Brahim, S. & Maat, S. High-voltage operation of binder-free CNT supercapacitors using ionic liquid electrolytes. *Journal of Materials Research* **33**, 1179-1188 (2017).
- 41 Martins, V. L., Torresi, R. M. & Rennie, A. J. R. Design considerations for ionic liquid based electrochemical double layer capacitors. *Electrochimica Acta* **270**, 453-460 (2018).
- 42 Thangavel, R. *et al.* High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. *Journal of Power Sources* **383**, 102-109 (2018).
- 43 Newell, R., Faure-Vincent, J., Iliev, B., Schubert, T. & Aradilla, D. A new high performance ionic liquid mixture electrolyte for large temperature range supercapacitor applications (–70 °C to 80 °C) operating at 3.5V cell voltage. *Electrochimica Acta* **267**, 15-19 (2018).
- 44 Leyva-García, S. *et al.* Electrochemical performance of a superporous activated carbon in ionic liquid-based electrolytes. *Journal of Power Sources* **336**, 419-426 (2016).
- 45 Coustan, L., Shul, G. & Bélanger, D. Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Electrochemistry Communications* **77**, 89-92 (2017).
- 46 Gambou-Bosca, A. & Bélanger, D. Electrochemical characterization of MnO₂-based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **326**, 595-603 (2016).
- 47 Tian, Z. *et al.* Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors. *Functional Materials Letters* **10**, 1750081 (2017).

- 48 Reber, D., Kuhnelt, R.-S. & Battaglia, C. High-voltage aqueous supercapacitors based on NaTFSI. *Sustainable Energy & Fuels* **1**, 2155-2161 (2017).
- 49 Lannelongue, P. *et al.* "Water-in-Salt" for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *Journal of the Electrochemical Society* **165**, A657-A663 (2018).
- 50 Menanteau, T., Benoît, C., Breton, T. & Cougnon, C. Enhancing the performance of a diazonium-modified carbon supercapacitor by controlling the grafting process. *Electrochemistry Communications* **63**, 70-73 (2016).
- 51 Legoupy, S., Lebègue, E. & Cougnon, C. Preparation of a tetrahydroxyphenazine-modified carbon as cathode material for supercapacitor in aqueous acid electrolyte. *Electrochemistry Communications* **70**, 47-50 (2016).
- 52 Cougnon, C., Lebègue, E. & Pognon, G. Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* **274**, 551-559 (2015).
- 53 Pognon, G., Cougnon, C., Mayilukila, D. & Bélanger, D. Catechol-Modified Activated Carbon Prepared by the Diazonium Chemistry for Application as Active Electrode Material in Electrochemical Capacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 3788-3796 (2012).
- 54 Algharaibeh, Z., Liu, X. & Pickup, P. G. An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor. *Journal of Power Sources* **187**, 640-643 (2009).
- 55 Pognon, G., Brousse, T., Demarconnay, L. & Bélanger, D. Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon. *Journal of Power Sources* **196**, 4117-4122 (2011).
- 56 Lebègue, E., Benoit, C., Brousse, T., Gaubicher, J. & Cougnon, C. Effect of the Porous Texture of Activated Carbons on the Electrochemical Properties of Molecule-Grafted Carbon Products in Organic Media. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A2289-A2295 (2015).
- 57 Abbas, Q. *et al.* Strategies to Improve the Performance of Carbon/Carbon Capacitors in Salt Aqueous Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5148-A5157 (2015).
- 58 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 59 Gorska, B., Frackowiak, E. & Beguin, F. Redox active electrolytes in carbon/carbon electrochemical capacitors. *Current Opinion in Electrochemistry* (2018).
- 60 Lota, G. & Frackowiak, E. Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **11**, 87-90 (2009).
- 61 Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Ponpandian, N., Melo, J. S. & Lee, Y. S. Improved performance of electric double layer capacitor using redox additive ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) aqueous electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 7913-7919 (2013).
- 62 Chen, L., Bai, H., Huang, Z. & Li, L. Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **7**, 1750-1759 (2014).
- 63 Senthilkumar, S. T., Selvan, R. K., Ponpandian, N. & Melo, J. S. Redox additive aqueous polymer gel electrolyte for an electric double layer capacitor. *RSC Advances* **2**, 8937-8940 (2012).
- 64 Brousse, T., Belanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5185-A5189, doi:10.1149/2.0201505jes (2015).
- 65 Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **7**, 845 (2008).
- 66 Xia, H. *et al.* Facile synthesis of chain-like LiCoO_2 nanowire arrays as three-dimensional cathode for microbatteries. *Npg Asia Materials* **6**, e126 (2014).
- 67 Indrajit, S., Abhijit, G., Li-Chyong, C. & Kuei-Hsien, C. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Science & Engineering* **3**, 2-26 (2015).
- 68 D., C., E., B. G. & N., K. P. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Advanced Materials* **18**, 1178-1182 (2006).

- 69 Lucio-Porto, R. *et al.* VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **141**, 203-211 (2014).
- 70 Liu, T. C., Pell, W. G., Conway, B. E. & Roberson, S. L. Behavior of molybdenum nitrides as materials for electrochemical capacitors - Comparison with ruthenium oxide. *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 1882-1888 (1998).
- 71 Muhammad, B. *et al.* Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene). *Advanced Materials* **28**, 1517-1522 (2016).
- 72 Trasatti, S. & Buzzanca, G. Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**, A1-A5 (1971).
- 73 Katsuhiko, N. & Simon, P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface* **17**, 34-37 (2008).
- 74 Zheng, J. P., Cygan, P. J. & Jow, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **142**, 2699-2703 (1995).
- 75 Hu, C. C., Chen, W. C. & Chang, K. H. How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A281-A290 (2004).
- 76 Lee, H. & Goodenough, J. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry* **255**, 220-223 (1999).
- 77 Toupin, M., Brousse, T. & Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials* **16**, 3184-3190 (2004).
- 78 Ghodbane, O., Pascal, J.-L. & Favier, F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **1**, 1130-1139 (2009).
- 79 Ghodbane, O., Ataherian, F., Wu, N.-L. & Favier, F. In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **206**, 454-462 (2012).
- 80 Athouël, L. *et al.* Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 7270-7277 (2008).
- 81 Ghodbane, O., Louro, M., Coustan, L., Patru, A. & Favier, F. Microstructural and Morphological Effects on Charge Storage Properties in MnO₂-Carbon Nanofibers Based Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, A2315-A2321 (2013).
- 82 Coustan, L. & Favier, F. Microwave-Assisted Decoration of Carbon Substrates for Manganese Dioxide-Based Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5133-A5139 (2015).
- 83 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 84 Wu, N.-L., Wang, S.-Y., Han, C.-Y., Wu, D.-S. & Shiue, L.-R. Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **113**, 173-178 (2003).
- 85 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* **153**, 183-190 (2006).
- 86 Li, H., Zhang, X., Ding, R., Qi, L. & Wang, H. Facile synthesis of mesoporous MnO₂ microspheres for high performance AC//MnO₂ aqueous hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta* **108**, 497-505 (2013).
- 87 Hong, M. S., Lee, S. H. & Kim, S. W. Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor. *Electrochemical and Solid State Letters* **5**, A227-A230 (2002).

- 88 Brousse, T., Toupin, M. & Belanger, D. A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **151**, A614-A622 (2004).
- 89 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641 (2007).
- 90 Brousse, T. & Belanger, D. A hybrid Fe₃O₄-MnO₂ capacitor in mild aqueous electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **6**, A244-A248 (2003).
- 91 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Favier, F. & Brousse, T. Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **206**, 458-463 (2016).
- 92 Gogotsi, Y. & Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **334**, 917-918 (2011).
- 93 Snel, M. D., Groen, W. A. & de With, G. Investigation of the new piezoelectric system (1-x)Bi(MgTi)_{0.5}O₃-xPbTiO₃. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 3229-3233 (2005).
- 94 Trofimenko, N. & Ullman, H. Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* **118**, 215-227 (1999).
- 95 Nomura, K. & Tanase, S. Electrical conduction behavior in (La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-δ} (M^{III}=Al, Ga, Sc, In, and Lu) perovskites. *Solid State Ionics* **98**, 229-236 (1997).
- 96 Du, H. W., Lin, X., Xu, Z. M. & Chu, D. W. Electric double-layer transistors: a review of recent progress. *Journal of Materials Science* **50**, 5641-5673 (2015).
- 97 Kim, C. M., Seo, J. W., Cha, J. S. & Park, K. Electrical transport properties of Ca_{0.9}La_{0.1-x}Bi_xMnO_{3-δ} (0 < x < 0.1) thermoelectric materials. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 15556-15568 (2015).
- 98 Weidenkaff, A. *et al.* Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies. *Renewable Energy* **33**, 342-347 (2008).
- 99 Keawprak, N., Tu, R. & Goto, T. Thermoelectricity of CaIrO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **117**, 466-469 (2009).
- 100 Liu, Z. H., Wu, H., Paterson, A., Ren, W. & Ye, Z. G. Effects of Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃ Modification on the Relaxor Behavior and Piezoelectricity of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **64**, 1608-1616 (2017).
- 101 Chen, Y. *et al.* Effects of BaHfO₃ addition on the phase transition and piezoelectric properties of (K,Na)NbO₃-based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 68-74 (2018).
- 102 Zhuang, Y. Y. *et al.* Microstructure and elastic properties of BaTiO₃ nanofibers sintered in various atmospheres. *Ceramics International* **44**, 2426-2431 (2018).
- 103 Ashok, A. *et al.* Combustion synthesis of bifunctional LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **809**, 22-30 (2018).
- 104 Li, C. H., Yu, Z. Y., Liu, H. X. & Chen, K. High surface area LaMnO₃ nanoparticles enhancing electrochemical catalytic activity for rechargeable lithium-air batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **113**, 151-156 (2018).
- 105 Bragina, O. A. & Nemudry, A. P. Influence of Mo-doping on structure and oxygen permeation properties of SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-δ} perovskite membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science* **539**, 313-319 (2017).
- 106 Sunarso, J., Hashim, S. S., Zhu, N. & Zhou, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science* **61**, 57-77 (2017).
- 107 Dailly, J., Ancelin, M. & Marrony, M. Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity. *Solid State Ionics* **306**, 69-75 (2017).
- 108 Taillades, G. *et al.* Intermediate Temperature Anode-Supported Fuel Cell Based on BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ Electrolyte with Novel Pr₂NiO₄ Cathode. *Fuel Cells* **10**, 166-173 (2010).
- 109 Park, M. Y., Seo, K. D., Park, J. Y. & Lim, H. T. Durability tests of BCY-BZY electrolyte fuel cells under severe operating conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 2341-2347 (2018).

- 110 Danilov, N. *et al.* Grain and grain boundary transport in $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln - Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application. *Journal of Power Sources* **366**, 161-168 (2017).
- 111 Lo Faro, M., Trocino, S., Zignani, S. C., Antonucci, V. & Arico, A. S. Production of syngas by solid oxide electrolysis: A case study. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 27859-27865 (2017).
- 112 Lim, D. K., Im, H. N., Singh, B. & Song, S. J. Investigations on Electrochemical Performance of a Proton-Conducting Ceramic-Electrolyte Fuel Cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, F547-F554 (2015).
- 113 Oda, H., Okuyama, Y., Sakai, T. & Matsumoto, H. Preparation of Nano-Structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cell by Bead-Milling Method. *Materials Transactions* **55**, 722-727 (2014).
- 114 Wang, B., Bi, L. & Zhao, X. S. Liquid-phase synthesis of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton conducting solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **44**, 5139-5144 (2018).
- 115 Dzul, I., Hernandez, T., Carrillo, R. H., Pena, Y. & Rojo, T. Synthesis and electric properties of perovskite $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ for SOFC applications. *Ionics* **20**, 1031-1037 (2014).
- 116 Liu, Y. X., Wang, S. F., Hsu, Y. F., Kai, H. W. & Jasinski, P. Characteristics of $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramics as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 1654-1662 (2018).
- 117 Liu, P. *et al.* $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based dual-gradient cathodes for solid oxide fuel cells. *Ceramics International* **44**, 4516-4519 (2018).
- 118 Wilde, P. M., Guthrie, T. J., Oesten, R. & Garcke, J. Strontium ruthenate perovskite as the active material for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **461**, 154-160 (1999).
- 119 Wohlfahrt-Mehrens, M. *et al.* New materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources* **105**, 182-188 (2002).
- 120 Hyun, T. S., Kim, H. G. & Kim, I. D. Facile synthesis and electrochemical properties of conducting SrRuO_3 - RuO_2 composite nanofibre mats. *Journal of Power Sources* **195**, 1522-1528 (2010).
- 121 Galal, A., Hassan, H. K., Jacob, T. & Atta, N. F. Enhancing the specific capacitance of SrRuO_3 and reduced graphene oxide in NaNO_3 , H_3PO_4 and KOH electrolytes. *Electrochimica Acta* **260**, 738-747 (2018).
- 122 Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P. & Stevenson, K. J. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nature Materials* **13**, 726-732 (2014).
- 123 Lang, X. Q., Mo, H. Y., Hu, X. Y. & Tian, H. W. Supercapacitor performance of perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Dalton Transactions* **46**, 13720-13730 (2017).
- 124 Wang, X. W. *et al.* Structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ powder as an electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds* **675**, 195-200 (2016).
- 125 Elsidig, Z. A. *et al.* Modulating Mn^{4+} Ions and Oxygen Vacancies in Nonstoichiometric LaMnO_3 Perovskite by a Facile Sol-Gel Method as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta* **253**, 422-429 (2017).
- 126 Hwang, D. K., Kim, S., Lee, J. H., Hwang, I. S. & Kim, I. D. Phase evolution of perovskite LaNiO_3 nanofibers for supercapacitor application and p-type gas sensing properties of LaOCl - NiO composite nanofibers. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 1959-1965 (2011).
- 127 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Sr-doped Lanthanum Nickelate Nanofibers for High Energy Density Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **174**, 41-50 (2015).
- 128 Li, Z. J., Zhang, W. Y., Wang, H. Y. & Yang, B. C. Two-dimensional perovskite LaNiO_3 nanosheets with hierarchical porous structure for high-rate capacitive energy storage. *Electrochimica Acta* **258**, 561-570 (2017).

- 129 Che, W. *et al.* Perovskite $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ oxide as an anion-intercalated pseudocapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds* **731**, 381-388 (2018).
- 130 Shao, T. Y. *et al.* Hollow spherical LaNiO_3 supercapacitor electrode synthesized by a facile template-free method. *Materials Letters* **201**, 122-124 (2017).
- 131 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution. *Electrochimica Acta* **178**, 398-406 (2015).
- 132 Arjun, N., Pan, G. T. & Yang, T. C. K. The exploration of Lanthanum based perovskites and their complementary electrolytes for the supercapacitor applications. *Results in Physics* **7**, 920-926, doi:10.1016/j.rinp.2017.02.013 (2017).
- 133 Shanmugavadivel, M., Dhayabaran, V. V. & Subramanian, M. Nanosized BaMnO_3 as high performance supercapacitor electrode material: Fabrication and characterization. *Materials Letters* **181**, 335-339 (2016).
- 134 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. P. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *Acs Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 135 Lu, J. B. *et al.* A preliminary study of the pseudo-capacitance features of strontium doped lanthanum manganite. *Rsc Advances* **5**, 5858-5862 (2015).
- 136 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Structure, morphology and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. *Journal of Alloys and Compounds* **624**, 31-39 (2015).
- 137 Kostogloudis, G. C., Fertis, P. & Ftikos, C. Electronic conductivity in the $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ system. *Solid State Ionics* **118**, 241-249 (1999).
- 138 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Synthesis, structure and electrochemical properties of lanthanum manganese nanofibers doped with Sr and Cu. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 204-213 (2015).
- 139 Zhu, L. *et al.* Perovskite $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as an Anion-Intercalated Electrode Material for Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Energy Density. *Angewandte Chemie-International Edition* **55**, 9576-9579 (2016).
- 140 Guyomard, D., Le Gal La Salle, A., Piffard, Y., Verbaere, A. & Tournoux, M. Negative and positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Serie IIC - Chemistry* **2**, 603-610 (1999).
- 141 Park, K. *et al.* Spinel-embedded lithium-rich composites for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **360**, 453-459 (2017).
- 142 Zhong, H. X., Zhang, Y. & Zhang, X. B. Superior oxygen reduction electrocatalyst: Hollow porous spinel microsphere. *Chem* **4**, 196-198 (2018).
- 143 Si, C. *et al.* Mesoporous nanostructured spinel-type MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochimica Acta* **245**, 829-838 (2017).
- 144 Bhagwan, J., Rani, S., Sivasankaran, V., Yadav, K. L. & Sharma, Y. Improved energy storage, magnetic and electrical properties of aligned, mesoporous and high aspect ratio nanofibers of spinel- NiMn_2O_4 . *Applied Surface Science* **426**, 913-923 (2017).
- 145 Abdollahifar, M. *et al.* High-performance carbon-coated ZnMn_2O_4 nanocrystallite supercapacitors with tailored microstructures enabled by a novel solution combustion method. *Journal of Power Sources* **378**, 90-97 (2018).
- 146 Radhamani, A. V., Surendra, M. K. & Rao, M. S. R. Tailoring the supercapacitance of Mn_2O_3 nanofibers by nanocompositing with spinel- ZnMn_2O_4 . *Materials & Design* **139**, 162-171 (2018).
- 147 Sahoo, A. & Sharma, Y. Synthesis and characterization of nanostructured ternary zinc manganese oxide as novel supercapacitor material. *Materials Chemistry and Physics* **149**, 721-727 (2015).

- 148 Guo, N., Wei, X. Q., Deng, X. L. & Xu, X. J. Synthesis and property of spinel porous ZnMn_2O_4 microspheres. *Applied Surface Science* **356**, 1127-1134 (2015).
- 149 Dong, R. *et al.* Enhanced Supercapacitor Performance of Mn_3O_4 Nanocrystals by Doping Transition-Metal Ions. *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**, 9508-9516 (2013).
- 150 Vijaya Sankar, K. *et al.* Studies on the electrochemical intercalation/de-intercalation mechanism of NiMn_2O_4 for high stable pseudocapacitor electrodes. *Rsc Advances* **5**, 27649-27656 (2015).
- 151 Kim, M. R., Naidukalla, R. M., Kim, S., Kim, M.-R. & Kim, I. D. NiMn_2O_4 Nanosheet-Decorated Hierarchically Porous Polyaromatic Carbon Spheres for High-Performance Supercapacitors. *ChemElectroChem* **4**, 1214-1221 (2017).
- 152 Xu, Y. *et al.* Facile synthesis route of porous MnCo_2O_4 and CoMn_2O_4 nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitor *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 16480-16488 (2014).
- 153 Li, L. *et al.* Uniformly Dispersed ZnFe_2O_4 Nanoparticles on Nitrogen-Modified Graphene for High-Performance Supercapacitor as Electrode. *Scientific Reports* **7** (2017).
- 154 Vadiyar, M. M., Kolecar, S. S., Chang, J. Y., Kashale, A. A. & Ghule, A. V. Reflux Condensation Mediated Deposition of Co_3O_4 Nanosheets and ZnFe_2O_4 Nanoflakes Electrodes for Flexible Asymmetric Supercapacitor. *Electrochimica Acta* (2016).
- 155 Raut, S. S. *et al.* Zinc Ferrite Anchored Multiwalled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 137-142 (2018).
- 156 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical capacitor of MnFe_2O_4 with NaCl electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **8**, A495-A499 (2005).
- 157 Kuo, S.-L., Jyh-Fu, L. & Wu, N.-L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous MnFe_2O_4 supercapacitor. *Journal of Electrochemical Society* **154**, A34 - A38 (2007).
- 158 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical characterization on MnFe_2O_4 /carbon black composite aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources* **162**, 1437-1443 (2006).
- 159 Wang, R. Y. *et al.* Electrochemical properties of manganese ferrite-based supercapacitors in aqueous electrolyte: The effect of ionic radius. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **457**, 94-99 (2014).
- 160 Vignesh, V., Subramani, K., Sathish, M. & Navamathavan, R. Electrochemical investigation of manganese ferrites prepared via a facile synthesis route for supercapacitor applications. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **538**, 668-677 (2018).
- 161 Kumar, M. P., Lathika, L. M., Mohanachandran, A. P. & Rakhi, R. B. A High-Performance Flexible Supercapacitor Anode Based On Polyaniline/ Fe_3O_4 Composite@Carbon Cloth. *ChemistrySelect* **3**, 3234-3240 (2018).
- 162 Zhang, C. *et al.* Interface polarization matters: Enhancing supercapacitor performance of spinel NiCo_2O_4 nanowires by reduced graphene oxide coating. *Electrochimica Acta* **260**, 814-822 (2018).
- 163 An, C. *et al.* Porous NiCo_2O_4 nanostructures for high performance supercapacitors via a microemulsion technique. *Nano Energy* **10**, 125-134 (2014).
- 164 Rajesh, J. A., Min, B. K., Kim, J. H., Kim, H. & Ahn, K. S. Cubic Spinel AB_2O_4 Type Porous ZnCo_2O_4 Microspheres: Facile Hydrothermal Synthesis and Their Electrochemical Performances in Pseudocapacitor. *Journal of the Electrochemical Society* **10**, A2418-A2427 (2016).
- 165 Chen, S. *et al.* Porous ZnCo_2O_4 nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2**, 177-183 (2015).
- 166 Chang, S. K. *et al.* Structural and electrochemical properties of manganese substituted nickel cobaltite for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* **67**, 67-72 (2012).
- 167 Yu, S. H. *et al.* General synthesis of single-crystal tungstate nanorods-nanowires - A facile, low-temperature solution approach. *Advanced Functional Materials* **13**, 639-647 (2003).

- 168 Ferrara, C., Eames, C., Islam, M. S. & Tealdi, C. Lattice strain effects on doping, hydration and proton transport in scheelite-type electrolytes for solid oxide fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 29330-29336 (2016).
- 169 Garg, A. B. *et al.* Pressure-Driven Isostructural Phase Transition in InNbO_4 : In Situ Experimental and Theoretical Investigations. *Inorganic Chemistry* **56**, 5420-5430 (2017).
- 170 Niu, L. Y. *et al.* Simple Synthesis of Amorphous NiWO_4 Nanostructure and Its Application as a Novel Cathode Material for Asymmetric Supercapacitors. *Acs Applied Materials & Interfaces* **5**, 8044-8052 (2013).
- 171 Kumar, R. D., Andou, Y. & Karuppuachamy, S. Synthesis and characterization of nanostructured Ni-WO_3 and NiWO_4 for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds* **654**, 349-356 (2016).
- 172 Nithiyanantham, U., Ede, S. R., Anantharaj, S. & Kundu, S. Self-Assembled NiWO_4 Nanoparticles into Chain-like Aggregates on DNA Scaffold with Pronounced Catalytic and Supercapacitor Activities. *Crystal Growth & Design* **15**, 673-686 (2015).
- 173 Xu, X. Y. *et al.* Fabrication of $\text{CoWO}_4@ \text{NiWO}_4$ nanocomposites with good supercapacitive performances. *Electrochimica Acta* **174**, 837-845 (2015).
- 174 Kumar, R. D. & Karuppuachamy, S. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co-WO_3 and CoWO_4 for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds* **674**, 384-391 (2016).
- 175 Xu, X. W. *et al.* Straightforward synthesis of hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CoWO}_4/\text{rGO}$ core-shell arrays on Ni as hybrid electrodes for asymmetric supercapacitors. *Ceramics International* **42**, 10719-10725 (2016).
- 176 Xu, X., Shen, J., Li, N. & Ye, M. X. Facile synthesis of reduced graphene oxide/ CoWO_4 nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors. *Electrochimica Acta* **150**, 23-34 (2014).
- 177 Xing, X., Gui, Y., Zhang, G. & Song, C. CoWO_4 nanoparticles prepared by two methods displaying different structures and supercapacitive performances. *Electrochimica Acta* **157**, 15-22 (2015).
- 178 Simon, P., Gogotsi, Y. & Dunn, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science* **343**, 1210-1211 (2014).
- 179 Tang, J. H., Shen, J. F., Li, N. & Ye, M. X. Facile synthesis of layered MnWO_4 /reduced graphene oxide for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds* **666**, 15-22 (2016).
- 180 Li, F. H., Xu, X. Y., Huo, J. L. & Wang, W. A simple synthesis of MnWO_4 nanoparticles as a novel energy storage material. *Materials Chemistry and Physics* **167**, 22-27 (2015).
- 181 Wang, Y. D. *et al.* High rate capability of mesoporous $\text{NiWO}_4\text{-CoWO}_4$ nanocomposite as a positive material for hybrid supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics* **182**, 394-401 (2016).
- 182 Kumar, R. D. & Karuppuachamy, S. Microwave-assisted synthesis of copper tungstate nanopowder for supercapacitor applications. *Ceramics International* **40**, 12397-12402 (2014).
- 183 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Payen, C., Favier, F. & Brousse, T. Nanocrystalline FeWO_4 as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications* **57**, 61-64 (2015).
- 184 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Buvat, G., Favier, F. & Brousse, T. Electrochemical study of aqueous asymmetric $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ supercapacitor. *Journal of Power Sources* **326**, 695-701 (2016).
- 185 Shanmugavani, A., Murugeswari, R., Sanjeeviraja, C. & Selvan, R. K. Nanocrystalline Pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_{1.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_7$ as a New Candidate for Supercapacitor Electrodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **15**, 2790-2797 (2015).

Chapitre II : Etude des propriétés pseudocapacitives de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

- 1 Hammouda, S. B. *et al.* Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts ACoO_3 (A=La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental* **215**, 60-73 (2017).
- 2 Chen, Y. *et al.* The influence of impurity ions on the permeation and oxygen reduction properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite. *Journal of Membrane Science* **449**, 86-96 (2014).
- 3 Borhan, A. I., Gromada, M., Samoila, P. & Gherca, D. Fabrication and characterization of cubic $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite for a novel "star-shaped" oxygen membrane with a developed surface. *Materials Science and Engineering: B* **209**, 66-74 (2016).
- 4 Suntivich, J., May, K. J., Gasteiger, H. A., Goodenough, J. B. & Shao-Horn, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science* **334**, 1383-1385 (2011).
- 5 Fabbri, E. *et al.* Composite Electrode Boosts the Activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite and Carbon toward Oxygen Reduction in Alkaline Media. *ACS Catalysis* **4**, 1061-1070 (2014).
- 6 Celorrio, V., Tiwari, D. & Fermin, D. J. Composition-Dependent Reactivity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ toward the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 22291-22297 (2016).
- 7 Zhou, W., Ran, R. & Shao, Z. P. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **192**, 231-246 (2009).
- 8 Taillades, G., Pers, P., Mao, V. & Taillades, M. High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 12330-12336 (2016).
- 9 Zhang, W. Q., Yu, B. & Xu, J. M. Investigation of single SOEC with BSCF anode and SDC barrier layer. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 837-842 (2012).
- 10 Wei, B. *et al.* Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$). *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 2827-2832 (2006).
- 11 Chen, Z., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z. & Liu, S. Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta* **52**, 7343-7351 (2007).
- 12 Jung, J.-I., Mixture, S. T. & Edwards, D. D. Oxygen stoichiometry, electrical conductivity, and thermopower measurements of BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, $0 < x < 0.8$) in air. *Solid State Ionics* **181**, 1287-1293 (2010).
- 13 Jung, J.-I., Mixture, S. T. & Edwards, D. D. Seebeck coefficient and electrical conductivity of BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.8$) as a function of temperature and partial oxygen pressure. *Solid State Ionics* **206**, 50-56 (2012).
- 14 Bucher, E., Egger, A., Ried, P., Sitte, W. & Holtappels, P. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **179**, 1032-1035 (2008).
- 15 Brisotto, M. *et al.* High temperature stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ oxygen separation perovskite membranes. *Journal of the European Ceramic Society* **36**, 1679-1690 (2016).
- 16 Harvey, A. S. *et al.* Oxidation states of Co and Fe in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x, y = 0.2-0.8$) and oxygen desorption in the temperature range 300-1273 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 3090-3098 (2009).
- 17 Afzal, M. *et al.* Fabrication of novel electrolyte-layer free fuel cell with semi-ionic conductor ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) and Schottky barrier. *Journal of Power Sources* **328**, 136-142 (2016).

- 18 Toprak, M. S., Darab, M., Syvertsen, G. E. & Muhammed, M. Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation – As potential cathode material for solid oxide fuels cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9448-9454 (2010).
- 19 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 20 Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. (1967).
- 21 Walker, E. H., Owens, J. W., Etienne, M. & Walker, D. The novel low temperature synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel using “gel” precursors. *Materials Research Bulletin* **37**, 1041-1050 (2002).
- 22 Walker, E. H., Apblett, A. W., Walker, R. & Zachary, A. The Novel Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Using the Michael-Addition Directed Hydrogelation of Acrylates for Materials Synthesis (MADHAMS) Method. *Chemistry of Materials* **16**, 5336-5343 (2004).
- 23 Khani, Z. *et al.* New synthesis of nanopowders of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 790-798 (2009).
- 24 Chick, L. A. *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters* **10**, 6-12 (1990).
- 25 Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. & Specchia, V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today* **83**, 199-211, doi:https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00220-7 (2003).
- 26 Zhou, X. *et al.* Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process. *Journal of Power Sources* **196**, 5000-5006 (2011).
- 27 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/ MnO_2 aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641 (2007).
- 28 Gogotsi, Y. & Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **334**, 917-918 (2011).
- 29 Saburo, M. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} . *Journal of the American Ceramic Society* **49**, 600-605 (1966).
- 30 Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. & Frevel, L. K. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **10**, 457-512 (1938).
- 31 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 32 Balducci, A., Belanger, D., Brousse, T., Long, J. W. & Sugimoto, W. A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *Journal of the Electrochemical Society* **164**, A1487-A1488, doi:10.1149/2.0851707jes (2017).
- 33 Lannelongue, P. *et al.* Investigation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ as a pseudocapacitive electrode material with high volumetric capacitance. *Electrochimica Acta* **271**, 677-684 (2018).
- 34 Mueller, D., A. De Souza, R., Brendt, J., Samuelis, D. & Martin, M. Oxidation states of the transition metal cations in the highly nonstoichiometric perovskite-type oxide $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 1960-1963 (2009).
- 35 Coustan, L., Lannelongue, P., Arcidiacono, P. & Favier, F. Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides. *Electrochimica Acta* **206**, 479-489 (2016).
- 36 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (Springer US, 1999).
- 37 Conway, B. E., Pell, W. G. & Liu, T. C. Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources* **65**, 53-59 (1997).

- 38 Andreas, H. A., Black, J. M. & Oickle, A. A. Self-discharge in Manganese Oxide Electrochemical Capacitor Electrodes in Aqueous Electrolytes with Comparisons to Faradaic and Charge Redistribution Models. *Electrochimica Acta* **140**, 116-124 (2014).
- 39 Andreas, H. A. Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Perspective Article. *Journal of the Electrochemical Society* **162**, A5047-A5053 (2015).
- 40 García-Cruz, L., Ratajczak, P., Iniesta, J., Montiel, V. & Béguin, F. Self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* **202**, 66-72 (2016).
- 41 Andreas, H. A., Lussier, K. & Oickle, A. M. Effect of Fe-contamination on rate of self-discharge in carbon-based aqueous electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **187**, 275-283 (2009).
- 42 Oickle, A. M. & Andreas, H. A. Examination of Water Electrolysis and Oxygen Reduction As Self-Discharge Mechanisms for Carbon-Based, Aqueous Electrolyte Electrochemical Capacitors. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 4283-4288 (2011).
- 43 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 44 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 45 Zhong, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **44**, 7484-7539 (2015).
- 46 Li, S., Qi, L., Lu, L. & Wang, H. Facile preparation and performance of mesoporous manganese oxide for supercapacitors utilizing neutral aqueous electrolytes. *RSC Advances* **2**, 3298-3308 (2012).
- 47 Xu, C., Li, B., Du, H., Kang, F. & Zeng, Y. Supercapacitive studies on amorphous MnO₂ in mild solutions. *Journal of Power Sources* **184**, 691-694 (2008).
- 48 Xu, C., Wei, C., Li, B., Kang, F. & Guan, Z. Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations. *Journal of Power Sources* **196**, 7854-7859 (2011).
- 49 Shao, J., Li, X., Qu, Q. & Wu, Y. Study on different power and cycling performance of crystalline K_xMnO₂·nH₂O as cathode material for supercapacitors in Li₂SO₄, Na₂SO₄, and K₂SO₄ aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **223**, 56-61 (2013).
- 50 Wen, S., Lee, J.-W., Yeo, I.-H., Park, J. & Mho, S.-i. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂. *Electrochimica Acta* **50**, 849-855 (2004).
- 51 Boisset, A. *et al.* Comparative Performances of Birnessite and Cryptomelane MnO₂ as Electrode Material in Neutral Aqueous Lithium Salt for Supercapacitor Application. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 7408-7422 (2013).

Chapitre III : Mécanisme de stockage de charges dans Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ}

- 1 Kuo, S. L. & Wu, N. L. Electrochemical characterization on MnFe₂O₄/carbon black composite aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources* **162**, 1437-1443 (2006).
- 2 Chang, S. K. *et al.* Structural and electrochemical properties of manganese substituted nickel cobaltite for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* **67**, 67-72 (2012).
- 3 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 4 Briois, V. *et al.* ROCK: the new Quick-EXAFS beamline at SOLEIL. *Journal of Physics: Conference Series* **712**, 012149 (2016).
- 5 Chen, Z., Ran, R., Zhou, W., Shao, Z. & Liu, S. Assessment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (y = 0.0–1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta* **52**, 7343-7351 (2007).

- 6 Yano, J. & Yachandra, V. K. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research* **102**, 241 (2009).
- 7 Sougrati, M. T. *et al.* TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 10069-10076 (2011).
- 8 Darwiche, A. *et al.* Performance and mechanism of FeSb₂ as negative electrode for Na-ion batteries. *Journal of Power Sources* **280**, 588-592 (2015).
- 9 Permien, S. *et al.* What Happens Structurally and Electronically during the Li Conversion Reaction of CoFe₂O₄ Nanoparticles: An Operando XAS and XRD Investigation. *Chemistry of Materials* **28**, 434-444 (2016).
- 10 Abdollahifar, M. *et al.* High-performance carbon-coated ZnMn₂O₄ nanocrystallite supercapacitors with tailored microstructures enabled by a novel solution combustion method. *Journal of Power Sources* **378**, 90-97 (2018).
- 11 Kuo, S. L., Lee, J. F. & Wu, N. L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous MnFe₂O₄ supercapacitor. *Journal of the Electrochemical Society* **154**, A34-A38 (2007).
- 12 Ghodbane, O., Ataherian, F., Wu, N.-L. & Favier, F. In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **206**, 454-462 (2012).
- 13 Boisset, A. *et al.* Comparative Performances of Birnessite and Cryptomelane MnO₂ as Electrode Material in Neutral Aqueous Lithium Salt for Supercapacitor Application. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 7408-7422 (2013).
- 14 Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P. & Stevenson, K. J. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO₃ perovskite pseudocapacitor electrodes. *Nature Materials* **13**, 726-732 (2014).
- 15 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Synthesis, structure and electrochemical properties of lanthanum manganese nanofibers doped with Sr and Cu. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 204-213 (2015).
- 16 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Symmetric/Asymmetric Supercapacitor Based on the Perovskite-type Lanthanum Cobaltate Nanofibers with Sr-substitution. *Electrochimica Acta* **178**, 398-406 (2015).
- 17 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Structure, morphology and electrochemical properties of La_xSr_{1-x}Co_{0.1}Mn_{0.9}O_{3-δ} perovskite nanofibers prepared by electrospinning method. *Journal of Alloys and Compounds* **624**, 31-39 (2015).
- 18 Cao, Y., Lin, B. P., Sun, Y., Yang, H. & Zhang, X. Q. Sr-doped Lanthanum Nickelate Nanofibers for High Energy Density Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **174**, 41-50 (2015).
- 19 Grimaud, A. *et al.* Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H⁺-SOFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, B683-B694 (2012).
- 20 Peng, R., Wu, T., Liu, W., Liu, X. & Meng, G. Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6218-6225 (2010).
- 21 He, F., Wu, T., Peng, R. & Xia, C. Cathode reaction models and performance analysis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte. *Journal of Power Sources* **194**, 263-268 (2009).
- 22 Han, B. *et al.* Nanoscale structural oscillations in perovskite oxides induced by oxygen evolution. *Nature Materials* **16**, 121 (2016).
- 23 Liu, Y., Dinh, J., Tade, M. O. & Shao, Z. Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 23774-23783 (2016).
- 24 Bick, D. S. *et al.* Stability and Degradation of Perovskite Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta* **218**, 156-162 (2016).

- 25 Kuo, S.-L., Jyh-Fu, L. & Wu, N.-L. Study on pseudocapacitance mechanism of aqueous MnFe_2O_4 supercapacitor. *Journal of Electrochemical Society* **154**, A34 - A38 (2007).

Chapitre IV : Elaboration et caractérisations électrochimiques de dispositifs intégrant BSCF

- 1 Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T. & Bélanger, D. Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A* **82**, 599-606 (2006).
- 2 Brousse, T. *et al.* Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/ MnO_2 aqueous electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources* **173**, 633-641, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.074> (2007).
- 3 Huggins, R. A. Supercapacitors and electrochemical pulse sources. *Solid State Ionics* **134**, 179-195 (2000).
- 4 http://www.maxwell.com/images/documents/K2_2_85V_DS_3000619EN_3_.pdf.
- 5 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources* **153**, 183-190 (2006).
- 6 Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., Frackowiak, E. & Béguin, F. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Applied Physics A* **82**, 567-573 (2006).
- 7 Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/ MnO_2 supercapacitor. *Journal of Power Sources* **196**, 580-586 (2011).
- 8 Ling, Z. *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 16676-16681 (2014).
- 9 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Buvat, G., Favier, F. & Brousse, T. Electrochemical study of aqueous asymmetric $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ supercapacitor. *Journal of Power Sources* **326**, 695-701 (2016).
- 10 Goubard-Bretesché, N. *Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique*, Université de Nantes (2016).
- 11 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Payen, C., Favier, F. & Brousse, T. Nanocrystalline FeWO_4 as a pseudocapacitive electrode material for high volumetric energy density supercapacitors operated in an aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications* **57**, 61-64 (2015).
- 12 https://www.acsmaterial.com/media/catalog/product/t/d/tds-porous_carbon.pdf.
- 13 Goubard-Bretesché, N., Crosnier, O., Favier, F. & Brousse, T. Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **206**, 458-463 (2016).
- 14 García-Cruz, L., Ratajczak, P., Iniesta, J., Montiel, V. & Béguin, F. Self-discharge of AC/AC electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta* **202**, 66-72 (2016).
- 15 Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446-454 (2017).
- 16 Brousse, T. & Bélanger, D. A hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ capacitor in mild aqueous electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters* **6**, A244 - A248 (2003).
- 17 Su, Y. & Zhitomirsky, I. Hybrid MnO_2 /carbon nanotube-VN/carbon nanotube supercapacitors. *Journal of Power Sources* **267**, 235-242 (2014).

Oxydes polycationiques pour supercondensateurs à haute densité d'énergie volumique

Résumé :

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie très intéressants lorsque des pics de puissance sont mis en jeu. Toutefois, leur densité d'énergie volumique est la principale limite pour leur intégration, en particulier, dans des systèmes de transport terrestre. L'utilisation de matériaux d'électrode ayant un comportement pseudocapacitif et des masses volumiques élevées permettrait d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. Avec cet objectif, des dispositifs à base des matériaux de la famille $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, nommés BSCFs, ont été développés dans le cadre de cette thèse. Plusieurs compositions de cette famille d'oxydes ont été préparées par un procédé glycine-nitrate et ont été testées comme matériau actif d'électrode positive en milieu aqueux neutre. La capacité volumique de ces matériaux s'avère être beaucoup plus élevée que celle des carbones activés utilisés dans les supercondensateurs commerciaux. Elle a montré également dépendre de la composition en cobalt et en fer, du régime de charge, de la nature de l'électrolyte... Le mécanisme de stockage de charges dans ces matériaux a été exploré grâce à des techniques in situ (absorption des rayons X) et operando (diffraction des rayons X) effectuées aux synchrotrons SOLEIL (France) et SPring-8 (Japon). Enfin, des dispositifs associant une électrode positive à base de BSCF et du carbone activé ou FeWO_4 en tant qu'électrode négative ont démontré l'intérêt d'intégrer de tels matériaux pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

Mots clés : Supercondensateurs, oxydes polycationiques, matériaux pseudocapacitifs, densité d'énergie volumiques, mécanisme de stockage de charges, électrolyte aqueux.

Polycationic oxides for supercapacitors with high volumetric energy density

Abstract :

Supercapacitors are attractive electrochemical energy storage devices for high power applications. However, volumetric energy density is the main limitation for their integration in such applications as terrestrial transport systems. The use of high density pseudocapacitive oxides as electrode material could lead to a volumetric energy density improvement. With this aim, materials from $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ family, so called BSCFs, have been studied. Several compositions have been prepared and evaluated as positive electrode materials in aqueous neutral electrolyte. Volumetric capacitances have shown to be greater than those of activated carbons, already used in marketed supercapacitors. They have also shown to depend on cobalt and iron ratio, charge rate, electrolyte composition... The study of the charge storage mechanism in these materials has been investigated thanks to in situ (X-Ray absorption spectroscopy) and operando (X-Ray diffraction) technics performed at SOLEIL (France) and SPring-8 (Japan) synchrotron facilities. Finally, devices coupling BSCF based positive electrode material with activated carbon or FeWO_4 based negative electrode materials have demonstrated the added value of such materials to improve the volumetric energy density of supercapacitors.

Keywords : Supercapacitors, polycationic oxides, pseudocapacitive materials, volumetric energy density, charges storage mechanism, aqueous electrolyte.