



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Julie SEGALINI*
Le 28 mars 2012

Titre :

*Etude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ;
application aux supercondensateurs*

JURY

T. BROUSSE	Professeur	IMN, Ecole Polytechnique de Nantes	Rapporteur
P. AUDEBERT	Professeur	PPSM, ENS Cachan	Rapporteur
M. AMIET	Directeur de service	DGA PARIS	Examineur
P. BERNARD	Directeur de la Recherche	SAFT Bordeaux	Examineur
P. SIMON	Professeur	CIRIMAT, UPS Toulouse	Directeur de thèse
P.-L. TABERNA	Chargé de Recherche	CIRIMAT, UPS Toulouse	Co-Directeur de thèse
T. TZEDAKIS	Professeur	LGC, UPS Toulouse	Examineur
M. SALANNE	Maître de conférence	PECSA, UMPC Paris 06	Examineur
P. LEHMANN	Ingénieur de Recherche	ISL, Saint-Louis	Invité

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *Institut Carnot CIRIMAT*
Directeur(s) de thèse : *P. SIMON et P.-L. TABERNA*

Remerciements

Je remercie tout d'abord Monsieur Philippe Tailhades pour m'avoir accueillie au sein du CIRIMAT.

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse, le Professeur Patrice Simon, pour son enseignement, son expérience, sa disponibilité et pour m'avoir toujours encouragée. Merci également pour la confiance accordée, pour m'avoir donné la possibilité de rencontrer et de travailler auprès d'autres équipes de recherche à travers le monde.

Un grand merci également à mon co-directeur de thèse, le Docteur Pierre-Louis Taberna, pour son savoir inépuisable de l'électrochimie, pour ses précieux conseils, sa pédagogie et sa patience.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Pierre Audebert et au Professeur Thierry Brousse d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse, pour leurs remarques pertinentes et leurs suggestions. Je souhaite remercier Monsieur Patrick Bernard, Monsieur Mathieu Salanne et Madame Pascale Lehmann d'avoir participé au jury et pour l'intérêt particulier qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie également le Professeur Théo Tzedakis pour avoir assuré la présidence du jury de thèse.

Je remercie la Délégation Générale de l'Armement qui a financé cette thèse et en particulier notre correspondant, Monsieur Michel Amiet, qui suit avec intérêt l'évolution de ce sujet depuis plus d'une dizaine d'années.

Mes remerciements vont aussi aux différentes équipes de recherche avec qui j'ai collaboré tout au long de mes différents travaux.

Je remercie vivement le Professeur Yury Gogotsi de l'Université de Drexel à Philadelphie, pour son enseignement dans le domaine du carbone, pour ses conseils et ses critiques qui ont contribué à la réalisation de ce travail et pour sa sympathie. Je remercie également ses thésard et post-doc, Carlos et Volker, pour nos échanges scientifiques.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Katsumi Kaneko, de l'Université de Shinshu à Nagano, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, transmis son savoir et ses compétences mais aussi pour ses grandes qualités humaines. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et mes plus profonds remerciements pour sa générosité et son aide lors du séisme qui a frappé le Japon le 11 mars 2011. Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé durant mes séjours au Japon, Masafumi, Fujimori et en particulier Akimi pour les nombreuses discussions scientifiques et avec qui je garde une belle amitié.

Je remercie également le Professeur Clare Grey, de l'Université de Cambridge, de m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que les thésards et post-doc de son équipe, en

particulier Hao pour m'avoir apporté de nombreuses réponses sur la RMN et pour sa sympathie.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes que j'ai côtoyées au CIRIMAT et qui ont rendu ces 3 ans et demi de thèse très agréables.

Un grand merci à Barbara pour son aide au quotidien, pour toutes les mesures BET et son appui sur ce sujet, pour ses conseils tant scientifiques que personnels, pour sa gentillesse, son soutien constant et son amitié.

Merci à Marie-Jo pour les discussions RMN et ses conseils. Merci à Pascal pour ses explications de la diffusion des rayons X. Merci à Lucien Datas pour son expertise MET.

Merci à Christiane, Nicole, Isabelle et toute l'équipe gestion pour leur gentillesse et leur aide dans les tâches administratives.

Merci aux anciens du bureau 1079 : Marie-Claire, sans cesse sollicitée, merci pour sa patience, Anthony pour les pauses « papotage », Benjamin pour sa bonne humeur, Benoît pour son calme et sa sympathie et JB pour son humour cantalou et le café corsé.

Merci Jérémy pour les discussions électrochimie, son humour et son soutien quotidien. Etsuro-chan, arigato gozaimasu pour sa joie de vivre, les discussions scientifiques, ce fut un plaisir de travailler ensemble à Toulouse comme au Japon. Merci à Wan-Yu pour sa bonne humeur, ses encouragements constants, les chocolats... ! Emilie, ce fut un plaisir de partager deux ans de thèse avec elle. Merci à Peihua, c'était une belle expérience de travailler ensemble durant le stage de master. Merci à Céline, dont j'ai pris la suite des travaux, pour son aide, ses conseils, pour toujours avoir répondu à mes nombreuses questions et pour sa gentillesse. Le relais est à présent passé à Lorie à qui je souhaite plein de réussite !

Merci à Leila, nous avons franchi la ligne d'arrivée en même temps, merci pour ce soutien mutuel. Merci également à Guillaume, en particulier pour son soutien durant la dernière ligne droite. Je pense aussi bien sûr à tous les autres thésards, post-doc, permanents et non-permanents aux côtés desquels j'ai travaillé : Christophe T., Emmanuel, Alicia, Abdé, Vincent, Cyrille, Shaijumon, Corsico, Florent, Hélène, Fred, Hoa, Julien, Aneesha, Lisa, Olivier... Je ne peux pas citer tout le monde, je les remercie tous !

Merci à la super équipe de filles, Justine, Elodie et Maeva, pour leur soutien, leur amitié et nos repas sympathiques.

Merci à Eider, pour sa bonne humeur, son énergie, son amitié, nous nous sommes rencontrées à Toulouse et je suis ravie de continuer à travailler à ses côtés.

Rongying, nous avons parcouru un long chemin ensemble, depuis nos débuts périlleux d'un point de vue communication anglophone, jusqu'à aujourd'hui où elle parle couramment le français ! Elle m'a beaucoup enseigné, c'était un réel plaisir d'apprendre et de travailler

aux côté d'une amie. J'apprécie son humour, son enthousiasme, son amitié, pour être là dans les bons comme les mauvais moments, merci pour tout.

Un grand merci à un super groupe d'amis, ma deuxième famille : Marie, Sophie, Sylvain, Santa, Pauline, merci pour leurs encouragements, Lolo, Alma et Thomas, leur présence le jour J a beaucoup compté, merci à Elise pour son soutien et pour avoir toujours les bons mots.

Comment assez remercier une amie qui m'est si chère, Audrey, nous nous suivons depuis de nombreuses années, de l'IUT jusqu'à la thèse, vivre cette dernière épreuve avec elle a été une réelle chance. Merci pour sa compréhension, son immense soutien, son aide logistique aussi qui a été si précieuse, merci d'être présente dans tous les moments !

Un grand merci à mes parents qui ont toujours cru en moi et encouragée. Merci pour leur soutien sans limite et leur présence le jour J. Merci à ma sœur, pour sa bonne humeur qui est toujours d'un immense réconfort. Et enfin, la personne qui a vécu cette expérience au plus près de moi, Jérémy, que je remercie pour son extrême patience, ses encouragements, son amour.

Merci à tous !

Table des matières

Introduction générale..... 3

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Généralités.....	9
I.1. De la découverte de l'électricité à son stockage	9
I.2. Les différents types de stockage électrochimique de l'énergie électrique.....	11
I.3. Les supercondensateurs	13
I.3.1. Historique.....	13
I.3.2. Les différents types de supercondensateurs.....	15
I.3.3. Intérêt des supercondensateurs et leurs applications	16
II. Les supercondensateurs à double couche électrochimique	21
II.1. Fonctionnement	21
II.2. Energie et puissance d'un supercondensateur	24
II.3. La double couche électrochimique	25
III. Les différentes formes de carbones activés et leur porosité.....	29
III.1. La porosité.....	29
III.2. Les différents types de carbone	30
IV. Etude de la relation taille des pores/taille des ions sur les performances électrochimiques des carbones	33
IV.1. Influence de la porosité sur la capacité de la double couche	33
IV.2. Rôle de la microporosité ; désolvatation des ions.....	37
IV.3. Nouveaux modèles de l'adsorption ionique dans les micropores : Simulations et modélisations moléculaires	46
V. Objectifs de la thèse.....	54

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

I. Matériaux utilisés : Les carbones dérivés de carbure	59
I.1. Synthèse	59
I.2. Porosité des TiC-CDCs.....	60
I.3. Modélisations de la structure des TiC-CDCs.....	63
II. Outils de caractérisation électrochimique	64
II.1. Cellule électrochimique de 4 cm ² à 2 ou 3 électrodes	64
II.1.1. Préparation des matériaux utilisés	64
II.1.2. Assemblage des cellules électrochimiques.....	65
II.2. La microélectrode à cavité.....	66
III. Techniques de caractérisation électrochimiques	69
III.1. Voltammétrie cyclique	69
III.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	71

IV. Techniques de caractérisation structurale	75
IV.1. Adsorption de gaz	75
IV.2. Spectroscopie RMN	81

Chapitre III : Etude de l'accessibilité des ions dans les pores sub-nanométriques de carbone

I. Introduction : le tamisage (« sieving-effect »).....	91
II. Etude qualitative du transport ionique dans les nanopores de carbone.....	91
II.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique des TiC-CDCs	92
II.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique d'un carbone de taille de pore ~ 2 nm ..	95
II.2.1. Préparation du carbone par la méthode « template ».....	96
II.2.2. Caractérisation élémentaire et texturale	98
II.2.3. Caractérisation électrochimique	103
II.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	104
II.4. Conclusions	117
III. Effet de tamisage : saturation de charge ou effet stérique ?.....	117
III.1. Matériaux utilisés	118
III.2. Résultats	120
III.3. Conclusions	125
IV. Conclusions.....	125

Chapitre IV : Influence de la présence du solvant sur l'adsorption des ions dans les pores sub-nanométriques

I. Introduction.....	129
II. Comportement électrochimique des TiC-CDCs dans l'EMI,TFSI solvaté dans l'AN	130
III. Etude cinétique de l'adsorption des anions TFSI	132
III.1. TiC-CDC de taille de pore 1 nm	132
III.2. TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm	136
III.3. Discussion	139
IV. Influence de la nature du solvant sur l'adsorption des ions	142
IV.1. TiC-CDC de taille de pore 1 nm	142
IV.2. TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm	144
IV.3. TiC-CDC de taille de pore 0,8 nm	145
V. Conclusions	146

Chapitre V : Etude de l'adsorption ionique dans les micropores par spectroscopie RMN *in situ*

I. Etat de l'art	151
II. Etude d'adsorption à la surface d'une électrode non chargée.....	154
II.1. Spectroscopie RMN du ^{11}B	154
II.2. Comparaison des spectres RMN du ^{11}B , ^{19}F et ^1H	159
II.3. Interaction et échange entre les différents environnements de l'anion BF_4^-	167
III. Mesure de RMN <i>in situ</i>	169
III.1. Composition des cellules électrochimiques	169
III.2. Résultats	171
IV. Conclusions.....	175
<hr/>	
Conclusion générale et perspectives	179
<hr/>	
Liste des figures	187
Liste des tableaux	195
Références bibliographiques	199

Introduction générale

Introduction générale

Le modèle économique de nos sociétés actuelles repose sur une croissance permanente. Cette croissance économique constante se traduit par plusieurs facteurs : le développement des pays émergents, une industrialisation florissante de nos sociétés, une création permanente de nouveaux besoins mais également de nouveaux services pour les consommateurs. Bien que l'augmentation de la « richesse mondiale » soit un élément positif pour le bien-être et le confort des individus, cela pose un problème majeur : comment soutenir une croissance infinie avec des ressources finies ? Le recours aux énergies dites renouvelables est une solution. Le photovoltaïque, l'éolien, la géothermie, l'énergie marée motrice, la biomasse sont toutes des alternatives possibles. Cependant, ces systèmes n'offrent pas une disponibilité continue car la production est sujette aux aléas des conditions climatiques régionales. Par conséquent, il est nécessaire de stocker cette énergie pour qu'elle puisse être restituée ultérieurement en fonction des besoins. Au-delà des énergies renouvelables, ce constat est aussi valable pour tous les systèmes électriques nomades. Les dispositifs mobiles (téléphones, ordinateurs portables...), les véhicules hybrides et électriques sont autant d'exemples où l'énergie électrique doit être conservée et restituée sur demande. Il est également évident que la recherche dans le domaine du stockage de l'énergie électrique permettra de répondre à un enjeu de taille auquel est confrontée notre société : le problème du rejet des gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

Le développement de nouvelles technologies toujours plus gourmandes en énergie motive particulièrement les recherches dans le domaine du stockage, en particulier sur les accumulateurs électrochimiques (Lithium-ion, lithium métal-polymère...) et les supercondensateurs. Les supercondensateurs sont des dispositifs très puissants par rapport aux accumulateurs électrochimiques, ceux-ci peuvent se charger et se décharger en quelques secondes et ce pour des millions de cycles (10^6).^{1,2} Cependant, leur densité d'énergie ($\sim 5 \text{ Wh.kg}^{-1}$) est bien inférieure à celle des accumulateurs électrochimiques ($\sim 150 \text{ kWh.kg}^{-1}$ pour les batteries au lithium). Les supercondensateurs et les accumulateurs électrochimiques sont donc deux systèmes complémentaires qui permettent à eux seuls de couvrir la grande majorité des besoins en énergie et puissance embarquées.

Aujourd'hui, les supercondensateurs à base de carbone sont les plus développés, ils représentent environ 90% des supercondensateurs commerciaux. Les applications de ces systèmes, de plus en plus nombreuses dans le domaine de l'électronique de puissance,^{3,4,5}

concerne maintenant également le domaine du transport (véhicules hybrides, tramways, bus). Le marché du véhicule hybride, susceptible de générer des volumes importants, vient récemment d'adopter la technologie des supercondensateurs pour le démarrage de véhicule et la récupération de l'énergie de freinage (Citroën C3,⁶ Mazda i-ELOOP,⁷ Peugeot 308⁸). Par exemple, couplés aux accumulateurs électrochimiques, les supercondensateurs sont idéaux pour la fonction « *stop and start* » des véhicules électriques reposant sur l'arrêt et le redémarrage du moteur instantanément et silencieusement.⁶ Ainsi, la consommation de carburant est diminuée d'environ 20% et les émissions de CO₂ réduites jusqu'à 15%.

Les supercondensateurs ouvrent également des perspectives intéressantes dans le domaine militaire. Ceux-ci peuvent servir dans des applications traditionnelles, comme les émetteurs radio et l'alimentation électrique de secours, dans des technologies émergentes, comme les chaînes cinématiques des véhicules hybrides, et dans des systèmes futurs, comme les canons électromagnétiques. De plus, le bon rendement des supercondensateurs à basse température permet leur utilisation dans des conditions extrêmes. La DGA soutient donc depuis plusieurs années les recherches visant à améliorer les performances des supercondensateurs. C'est dans ce contexte que cette thèse a été financée par la DGA.

Le challenge aujourd'hui dans le domaine des supercondensateurs est d'augmenter leur densité d'énergie. Cela est possible en augmentant la capacité des électrodes. Dans les supercondensateurs carbone/carbone, le stockage des charges électriques se fait par adsorption électrostatique d'ions d'un électrolyte sur ces électrodes, celles-ci étant composées de carbone poreux de très grande surface spécifique (1500 m².g⁻¹). Récemment, une augmentation de 50% de la capacité⁹ a été mise en évidence en utilisant des carbones dérivés de carbure (CDCs) dont la taille des pores, monodisperse et étroitement contrôlée, est inférieure au nanomètre. Ce résultat est totalement inattendu puisque l'on pensait que les micropores (< 1 nm), étaient inaccessibles aux ions solvatés (c'est-à-dire entourés de molécules de solvant) dont la taille est comprise entre 1 et 2 nm. De plus, cette importante rupture scientifique a mis en évidence que les ions doivent être au moins partiellement désolvatés dans les micropores. Cependant, la compréhension des phénomènes impliqués dans le stockage des charges dans ces nanopores reste incomplète à ce jour. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les mécanismes d'adsorption des ions dans les nanopores pour comprendre l'origine de l'augmentation anormale de la capacité. Pour cela, nous avons orienté nos recherches sur l'influence de la relation taille des pores/taille des ions sur le comportement capacitif. Nous avons étudié l'accessibilité des ions aux nanopores et le transport ionique dans

cet espace confiné. Les effets de solvation/désolvation des ions dans des nanopores de diamètre différent ont également été observés. Par ailleurs, nous avons étudié l'interface électrode/électrolyte par une approche plus fondamentale, en utilisant la spectroscopie RMN *in situ*.

Le premier chapitre de cette thèse présente l'état de l'art des différents travaux menés sur les supercondensateurs et en particulier sur les mécanismes de stockage des charges électriques dans ces systèmes. Tout d'abord, les différents types de supercondensateurs et leur principe de fonctionnement seront brièvement présentés. Les supercondensateurs à double couche, qui font l'objet de cette thèse, sont ensuite décrits ainsi que les matériaux qui les constituent, ceux-ci étant déterminants pour les performances de capacité et de puissance. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art sur le rôle de la porosité des carbones dans le stockage capacitif des charges du point de vue expérimental et théorique. En effet, de nombreux travaux expérimentaux ont confirmé l'importante augmentation de capacité dans les nanopores. Par ailleurs, les modélisations et simulations mathématiques de l'adsorption des ions, de plus en plus nombreuses, apportent des informations sur l'organisation et la structure des molécules d'électrolyte dans l'espace confiné des micropores.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux, les outils expérimentaux et les méthodes de caractérisation que nous avons utilisés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'accessibilité des ions dans les nanopores. Nous avons étudié l'influence de la taille des pores de carbones dérivés de carbure sur le transport ionique. Par ailleurs, nous avons utilisés des mélanges d'électrolytes composés d'ions de taille différente pour comprendre l'origine des limitations de capacité lorsque la effective taille des ions excède la taille des pores.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés aux effets de solvation des ions sur leur adsorption dans les nanopores. L'utilisation d'électrolytes composés de solvants différents a permis d'étudier l'influence du solvant sur l'adsorption des ions.

Le cinquième chapitre est dédié à une étude plus fondamentale du confinement de l'électrolyte dans les pores de carbone. En utilisant la spectroscopie RMN *in situ*, nous avons étudié l'environnement des ions au niveau de l'interface électrode/électrolyte.

Enfin, la conclusion générale synthétise les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et présente les perspectives envisageables à l'issue de ces travaux.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Généralités

I.1. De la découverte de l'électricité à son stockage

Les premiers travaux sur l'électricité datent de l'Antiquité ; on les doit au philosophe Thales de Milet qui vers 600 av. JC mit en évidence que l'ambre jaune, préalablement frottée, possède des propriétés électrostatiques lui permettant d'attirer des corps légers à distance, tels que les cheveux ou encore une plume d'oiseau. Cependant ce n'est que bien plus tard, à la fin du XVI^{ème} siècle, que le physicien anglais William Gilbert établit les premières lois dans le domaine de l'électricité et du magnétisme en étudiant cette résine naturelle. C'est lui qui donna le nom d'« électricité » au phénomène, dérivé du mot grec « électron » qui désigne l'ambre jaune. La génération et les effets des charges statiques ont été examinés par plusieurs scientifiques, mais c'est grâce aux expérimentations de Stephen Gray et Granville Wheler au début du XVIII^{ème} siècle, que la conduction électrique a été découverte. Ils sont les premiers à décrire deux classes de matériaux : ceux capables de faire circuler le fluide électrique (les conducteurs) et ceux qui gardent le fluide électrique à leur surface (les isolants). En s'inspirant de ces découvertes, le chimiste français Charles Dufay mit en évidence l'existence de deux fluides électriques, l'électricité vitreuse (positive) et l'électricité résineuse (négative). Il révèle ainsi en 1733, la loi fondamentale de l'électricité : « les charges semblables se repoussent et les charges dissemblables s'attirent ».

Durant ce siècle, l'étude de l'électricité est alors très populaire et de nombreuses expérimentations sont réalisées pour générer l'électricité ou pour électriser différents corps. C'est en étudiant les phénomènes d'électricité statique, plus précisément en voulant électriser de l'eau, que Pieter Van Musschenbroek, professeur de physique à Leyde aux Pays-Bas, a découvert qu'il était possible d'accumuler l'électricité. Lors de son expérience, il tenait à la main une bouteille à moitié remplie d'eau dont le bouchon était traversé par une tige métallique plongeant dans le liquide. Cette tige, en forme de crochet à son autre extrémité, était reliée à une machine électrique. Durant « l'électrisation » de l'eau, il n'observe aucun phénomène particulier, mais lorsqu'il approche son autre main de la tige métallique pour la retirer de l'eau, il ressent une violente secousse. Bien qu'à cette époque Musschenbroek ne savait comment expliquer l'origine de cette commotion, il venait d'inventer le premier

condensateur permettant de stocker l'électricité, appelé « bouteille de Leyde » du nom de la ville (Figure I. 1).

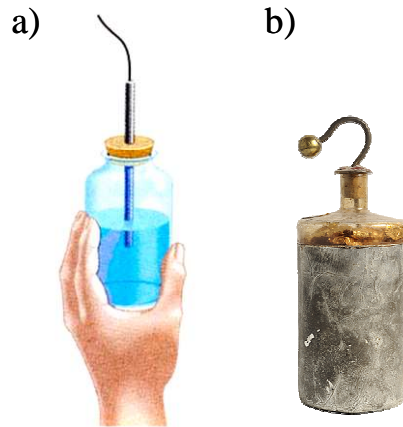


Figure I. 1 : Schéma (a) et photo (b) de la Bouteille de Leyde. La photo (b) présente une version améliorée de la Bouteille de Leyde sur laquelle est déposée une feuille métallique.

Malgré ses mises en garde quant à la reproduction de cette expérience, celle-ci fut de nombreuses fois répétée, étant une source inépuisable de divertissement, et connue plusieurs améliorations. A Paris, la bouteille de Leyde suscita la curiosité de l'Abbé Nollet, qui remplaça l'eau par des feuilles de clinquant (d'or ou d'argent). Puis, l'anglais Winkler perfectionna la bouteille en recouvrant la paroi externe avec une feuille d'étain et constata que la décharge obtenue était plus forte. Daniel Galath fut le premier à combiner plusieurs bouteilles en parallèle dans une « batterie » pour augmenter l'intensité de la décharge produite.

Ce n'est qu'à la fin du XVIII^{ème} siècle, que Benjamin Franklin proposa les premières explications du fonctionnement du condensateur. Il décrit que l'électrisation de la bouteille de Leyde entraînait un surcroît d'électricité (qualifiée d'électricité positive) à l'armature métallique interne reliée à la machine électrique et un défaut (qualifié d'électricité négative) à l'armature externe. En réunissant les deux armatures métalliques, un flux d'électricité se produit pour rétablir l'équilibre entre les armatures interne et externe. Selon sa théorie, le verre est imperméable à ce flux d'électricité et les charges électriques de signe contraire s'accumulent en surface de part et d'autre de la paroi de la bouteille en verre. Le principe de fonctionnement du condensateur est alors énoncé.

Vers la fin du XVIII^{ème} siècle, la compréhension et la définition du phénomène électrique devenait de plus en plus précise et de nouveaux termes ont été introduits comme la notion de « capacité » qui définit la quantité d'électricité pouvant être accumulée par un corps. Ce terme va être utilisé par Alessandro Volta pour établir la relation entre la

capacité (C), la quantité d'électricité stockée (Q) et le potentiel électrique (U) défini par $Q=CU$. L'académicien français Charles Augustin Coulomb établit ensuite la loi fondamentale de la force électrostatique en démontrant que la force entre deux objets électrisés est inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare.

Au XIX^{ème} siècle, le physicien et chimiste anglais Mickael Faraday proposa la notion de champ électrique et donna son nom au Farad, l'unité de capacité électrique. Il énonça que le champ électrique dépend du potentiel électrique des armatures du condensateur et de l'épaisseur du diélectrique qui les sépare.

Actuellement, le condensateur est un composant très largement utilisé dans l'électronique. Les plus petits sont constitués de deux petites plaques métalliques séparées par un isolant ou alors il s'agit de deux feuilles métalliques minces séparées par un isolant et enroulées sur elles-mêmes. Le stockage des charges se faisant en surface des armatures métalliques, il est nécessaire d'avoir une grande surface pour obtenir une large capacité ; par exemple la bouteille de Leyde initialement fabriquée avait une capacité d'environ 1 nanofarad. Aujourd'hui la capacité des condensateurs s'étend du picofarads à quelques centaines de microfarads.

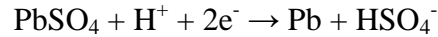
I.2. Les différents types de stockage électrochimique de l'énergie électrique

Les deux grandeurs qui caractérisent ces systèmes sont l'énergie, qui correspond à la quantité de charges électriques pouvant être stockées, et la puissance, qui est définie par la quantité d'énergie par unité de temps que peut fournir le système. On distingue deux types de stockage de l'énergie électrique, les processus faradiques qui font intervenir des réactions électrochimiques et les processus dits non faradiques pour lesquels le stockage de l'énergie est électrostatique et n'implique aucune réaction chimique. Chacun de ces deux types de stockage confèrent des propriétés différentes aux systèmes (par exemple en termes de capacité).

• Les processus faradiques : les accumulateurs électrochimiques

Dans les systèmes fonctionnant avec des processus faradiques, c'est le cas des accumulateurs électrochimiques, l'énergie électrique est transformée en énergie chimique par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction. Par définition, ces réactions correspondent à un transfert d'un ou plusieurs électrons entre deux espèces. Dans les accumulateurs

électrochimiques, le courant électrique est utilisé pour réaliser les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent entre les électrodes et l'électrolyte, transformant ainsi électrochimiquement la matière active des électrodes. Par exemple dans une batterie plomb-acide, la réaction faradique qui se produit pour réaliser la charge de l'électrode négative est la suivante :



Lors de cette réaction, 2 moles d'électrons sont échangées pour transformer une mole de Pb^{2+} en Pb^0 . Dans un accumulateur, la quantité d'électricité stockée sera d'autant plus grande que le nombre de mole d'électrons transféré par mole de réactif est grand. Le stockage des charges se fait *dans le volume du matériau actif* ce qui permet d'atteindre de grandes densités d'énergie. Cependant, lors des réactions faradiques, la structure des électrodes est modifiée ce qui entraîne une dégradation au cours des cycles de charge et de décharge. D'autre part, la cinétique des processus faradiques affecte les temps de charge et de décharge des accumulateurs, ce qui limite leur performance en termes de puissance.

En résumé, les systèmes dont le fonctionnement repose sur des processus faradiques possèdent une puissance peu élevée et une durée de vie limitée ; cependant le stockage des charges qui implique la totalité de la matière active de l'électrode leur confère une grande densité d'énergie.

- ***Processus non faradiques : les condensateurs diélectriques***

Contrairement aux processus faradiques, les processus non faradiques ne reposent sur aucune réaction électrochimique, ils impliquent uniquement des *phénomènes électrostatiques*. C'est le principe même du fonctionnement des condensateurs diélectriques qui accumulent les charges électrostatiquement à la surface des armatures métalliques. Ces *phénomènes de surface* sont donc rapides et totalement réversibles puisqu'ils n'entraînent aucune modification dans la nature ou dans la structure du matériau lors de la charge et de la décharge du système. Par conséquent, les processus électrostatiques confèrent à ces systèmes de stockage d'énergie une grande puissance et une durée de vie théoriquement illimitée.

D'après la relation établie par Volta, la quantité de charges stockées dans un condensateur est proportionnelle à la tension appliquée à celui-ci et à la capacité qu'il peut emmagasiner.

Cette capacité dépend de la configuration du système et de la propriété des matériaux qui le composent :

$$C = S \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad \text{Equation I. 1}$$

avec C la capacité en Farad (F), S la surface des électrodes métalliques (en m^2), ϵ_0 la permittivité du vide (en F.m^{-1}), ϵ la permittivité relative du diélectrique (sans dimension) et d la distance entre les deux armatures métalliques (en m).

Il existe d'autres dispositifs dont le fonctionnement repose sur le stockage électrostatique de l'énergie, il s'agit des supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Dans ces systèmes, la charge est stockée électrostatiquement de manière similaire aux condensateurs diélectriques, à la différence que ce sont les ions d'un électrolyte qui compensent la charge présente à la surface d'électrodes de très grande surface spécifique. Cette surface couplée à une faible distance d'approche ($< \sim 0,5 \text{ nm}$) explique que la capacité des supercondensateurs soit beaucoup plus élevée que celle des condensateurs diélectriques (jusqu'à un million de fois supérieure). Ces systèmes possèdent donc une densité d'énergie supérieure aux condensateurs conventionnels tout en préservant une puissance élevée grâce à un stockage des charges électrostatique. Les supercondensateurs à double couche électrochimique sont détaillés dans ce qui suit.

I.3. Les supercondensateurs

I.3.1. Historique

Le principe de stockage de l'énergie dans une double couche électrochimique formée à l'interface électrode/électrolyte, sur lequel repose le fonctionnement des supercondensateurs, a été mis en évidence par le physicien Hermann von Helmholtz dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle. Il observa, suite à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte, que le phénomène de décomposition de l'électrolyte faisait apparaître un seuil de tension en dessous duquel le comportement du système était principalement capacitif. Le concept de supercondensateur n'est pas des plus récents, même si le premier brevet relatif aux supercondensateurs n'a été

déposé qu'en 1957 par Howard Becker du groupe américain General Electric.¹⁰ C'est en expérimentant de nouveaux dispositifs utilisant des électrodes en carbone poreux et un électrolyte aqueux à base d'acide sulfurique qu'il observa une capacité exceptionnellement élevée. En 1970, la société américaine Standard Oil of Ohio (Sohio) Corporation déposa un autre brevet¹¹ décrivant des dispositifs de haute densité d'énergie qui fonctionnent à des tensions plus élevées grâce à l'utilisation d'électrolytes organiques. Ils cédèrent leur brevet à la société japonaise NEC qui commercialisa les premiers supercondensateurs en électrolyte aqueux en 1971 sous le nom de « supercapacitorsTM ». Les premiers modèles étaient destinés principalement à la sauvegarde de mémoire informatique et avaient une énergie spécifique relativement faible, ($< 0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$). En 1978, la compagnie Matsushita, ancien nom de Panasonic Corporation, commercialisa les « Gold Capacitors » et les premiers dispositifs composés d'électrolytes organiques. En 1987, la société Elna fabriqua les premiers supercondensateurs sous forme de piles boutons (similaire en apparence aux piles communément utilisées dans les montres). A la même époque, les supercondensateurs de forte puissance sont développés principalement pour des applications militaires et d'électronique de puissance. Le Tableau I. 1 présente quelques exemples de supercondensateurs commerciaux et leurs principaux fabricants.

Tableau I. 1 : Caractéristiques de différents supercondensateurs commerciaux actuellement commercialisés.^{12,13,14}

Fabricants	Tension de fonctionnement (V)	Capacité (F)	R _{série} (mΩ)	Energie spécifique (Wh/kg)	Puissance maximale (kW/kg)	Masse (kg)
<i>Batscap</i>	2,7	2680	0,2	4,2	18,2	0,5
<i>Maxwell</i>	2,7	2885	0,38	4,2	8,8	0,55
<i>EPCOS</i>	2,7	3400	0,45	4,3	6,7	0,6
<i>NessCap</i>	2,7	5000	0,33	5,44	5,2	0,93
<i>Nippon Chemi-con</i>	2,5	2400	0,8	4	3,8	0,52

1.3.2. Les différents types de supercondensateurs

On distingue plusieurs types de supercondensateurs, en fonction de la nature des matériaux utilisés dans ces systèmes. Il existe les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs¹⁵ et les supercondensateurs hybrides.¹⁶

• *Les supercondensateurs « pseudo-capacitif »*

Dans les supercondensateurs dits pseudo-capacitifs des réactions faradiques réversibles et rapides ont lieu à la surface de la matière active ce qui a pour effet d'augmenter la capacité des électrodes et donc la densité d'énergie du système. Deux types de matériaux permettant d'obtenir une pseudo-capacité sont particulièrement étudiés : les oxydes métalliques,¹⁷ tels que RuO_2 ^{18,19,20} et MnO_2 ^{21,22,23,24,25} et les polymères conducteurs.^{26,27,28,29,30}

Ces matériaux présentent un intérêt certain puisque la pseudo-capacité obtenue avec de tels systèmes est supérieure à celle des matériaux carbonés utilisant un stockage de double couche. Cependant, les pseudo-capacités, comme les accumulateurs, impliquent des réactions électrochimiques dans leur fonctionnement entraînant un vieillissement durant le cyclage. Ce type de supercondensateur est donc adapté pour des applications ne nécessitant pas un grand nombre de cycles mais une importante densité d'énergie.

• *Les supercondensateurs « hybrides »*

Les supercondensateurs hybrides pourraient aussi s'appeler batteries hybrides car ce sont des systèmes qui associent une électrode de supercondensateur à une électrode d'accumulateur électrochimique. Les systèmes hybrides offrent une alternative attractive par rapport aux supercondensateurs classiques car ils permettent de bénéficier à la fois de la puissance du supercondensateur et de la densité d'énergie d'un accumulateur. De plus, la combinaison d'électrodes différentes permet d'augmenter la tension de la cellule et donc de stocker une plus grande densité d'énergie par rapport aux supercondensateurs conventionnels.

Il existe plusieurs associations d'électrodes possibles : une électrode de carbone avec une électrode pseudo-capacitive à base d'oxyde métallique^{24,25,31} ou de polymère conducteur^{15,32,33}, ou alors une électrode de carbone associée avec une électrode à insertion de lithium^{15,16,34} ou à une électrode composite constituée par exemple de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / nanofibres

de carbone³⁵ comme dans les systèmes hybrides récemment développés par Nippon Chemi-con. Par exemple, habituellement limitée à 1,2 V en milieu aqueux, une tension de fonctionnement de 2 V a été atteinte pour un système asymétrique carbone activé/MnO₂.²⁵

Les systèmes hybrides offrent une densité d'énergie élevée avec un nombre de cycles de charge et de décharge plus limité que les supercondensateurs à double couche électrochimique, ils sont donc destinés à des applications spécifiques ne nécessitant que quelques dizaines de milliers de cycles.

- ***Les supercondensateurs de type électrostatique : supercondensateurs à double couche électrochimique***

Dans les supercondensateurs à double couche électrochimique, le mécanisme de stockage des charges est purement électrostatique, comme dans les condensateurs diélectriques conventionnels. La différence avec ces systèmes est que les armatures métalliques du condensateur sont remplacées par des électrodes en carbone poreux de grande surface spécifique et le diélectrique par l'électrolyte. Nos travaux portant sur les supercondensateurs à double couche électrochimique, nous nous intéresserons plus particulièrement à ces systèmes.

Durant les quinze dernières années, la densité d'énergie des supercondensateurs n'a fait qu'augmenter pour atteindre environ 5 Wh.kg⁻¹ élargissant considérablement leur domaine d'application, notamment dans le domaine des transports (les véhicules électriques ou hybrides) et les transports en commun urbains. La puissance maximale atteint 20 kW.kg⁻¹ pour les plus performants. L'enjeu des prochaines années est de doubler la densité d'énergie de ces systèmes dans le but d'étendre leur domaine d'application.

1.3.3. Intérêt des supercondensateurs et leurs applications

On recense aujourd'hui trois grands types de systèmes de stockage de l'énergie électrique : les condensateurs, les supercondensateurs et les accumulateurs électrochimiques. Les performances en termes d'énergie et de puissance sont différentes pour chacun de ces systèmes. Leur utilisation est donc adaptée à des applications dont les besoins en énergie et en puissance sont différents. On peut comparer les supercondensateurs aux sources d'alimentation classiques (condensateurs conventionnels et accumulateurs électrochimiques) à

l'aide d'un diagramme de Ragone (Figure I. 2) qui représente la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique.

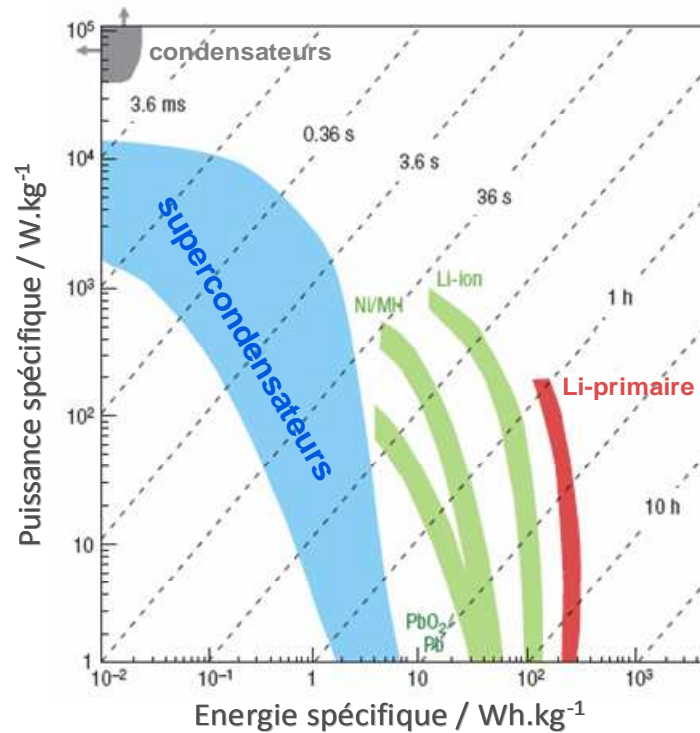


Figure I. 2 : Diagramme de Ragone¹⁵ représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique de différents systèmes de stockage de l'énergie.

Les condensateurs et les accumulateurs électrochimiques se trouvent aux deux extrémités du diagramme de Ragone (Figure I. 2). Si les condensateurs offrent une grande densité de puissance grâce à leur stockage électrostatique très rapide, ces dispositifs n'offrent cependant qu'une faible densité de stockage d'énergie. A l'opposé, on retrouve les accumulateurs électrochimiques qui ont une grande densité d'énergie (atteignant aujourd'hui jusqu'à 250 Wh.kg^{-1} pour les accumulateurs au Lithium), mais dont la puissance est généralement limitée par la cinétique des réactions redox. Toutefois, certains accumulateurs à base de nickel-hydrure métallique peuvent atteindre aujourd'hui une puissance d'environ 15 kW.kg^{-1} mais ceci au détriment de la cyclabilité et de la gamme de température d'utilisation. Entre les condensateurs et les accumulateurs, la zone de densités de puissance et d'énergie intermédiaire est celle des supercondensateurs. Bien que leur densité d'énergie ne soit pas comparable à celle des accumulateurs électrochimiques, celle-ci est bien supérieure à celle des condensateurs conventionnels. Par ailleurs, les supercondensateurs ont une grande densité de puissance et peuvent donc être utilisés en complément des accumulateurs

électrochimiques. Le mode de fonctionnement basé sur des phénomènes électrostatiques permet aux supercondensateurs de se charger et décharger très rapidement contrairement aux accumulateurs électrochimiques. Ces phénomènes étant totalement réversibles, les supercondensateurs ont un rendement charge/décharge élevé (> 95%) par rapport aux accumulateurs électrochimiques (~90%) avec une durée de vie qui dépasse le million de cycles puisque la structure des électrodes n'est pas affectée durant les cycles de charge/décharge. Ces systèmes peuvent également fonctionner à des températures allant jusqu'à -40°C dans des électrolytes appropriés.

Tableau I. 2 : Comparaison des performances des accumulateurs électrochimiques, des condensateurs et des supercondensateurs à double couche électrochimique.^{3,5,15,36}

	Condensateur	Supercondensateur	Accumulateur électrochimique
Principe de fonctionnement	Electrostatique : Adsorption des charges électriques à la surface des électrodes	Electrostatique : Adsorption des ions à la surface des électrodes	Réactions faradiques
Puissance maximale (kW.kg^{-1})	$\gg 50$	1 – 20	≤ 20
Energie (Wh.kg^{-1})	< 0,1	1 – 10	30 - 250
Durée de vie (cycles)	infinie	1 M	~ 10 000
Temps de charge/décharge	$\mu\text{s} - \text{ms}$	quelques secondes	15 minutes - quelques heures
Rendement énergétique	~ 100%	> 95%	~ 85%

Les premières applications des supercondensateurs sont issues du domaine militaire, pour répondre aux besoins élevés de puissance électrique des soldats et des véhicules militaires. Ces systèmes sont utilisés dans l'armée dans les émetteurs radio et les alimentations électriques de secours et de capteurs autonomes. Ils sont également envisagés dans des technologies émergentes comme les chaînes cinématiques des véhicules hybrides ou encore les canons électriques pour la propulsion de projectiles à très grande vitesse. Actuellement, la DGA teste certains de ses équipements au moyen d'une plateforme d'essais électriques mobile ECCE (Essais des composants d'une chaîne électrique)³⁷ équipée de supercondensateurs (Figure I. 3). D'autre part, le rendement coulombique élevé des

supercondensateurs à basse température permet leur utilisation dans des conditions climatiques extrêmes.



Figure I. 3 : Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE³⁷ utilisée par la DGA.

L'énergie, le transport et le développement durable continuent aujourd'hui d'intéresser le domaine militaire mais suscitent également un vif intérêt dans le domaine civil, pour des applications aussi bien embarquées que stationnaires. Dans le domaine des transports, la technologie des supercondensateurs est très intéressante puisque ces systèmes sont à même d'assurer les très grandes vitesses de charge et de décharge que représentent les phases de freinage et d'accélération. L'intégration des supercondensateurs dans un véhicule hybride permet d'absorber les demandes instantanées de forte puissance ; les batteries sont ainsi moins sensiblement sollicitées ce qui permet de prolonger leur durée de vie.



Figure I. 4 : Application des supercondensateurs dans le domaine du transport. Voiture électrique « Blue Car » de Bolloré utilisée pour le service Autolib (a),³⁸ Mazda i-ELOOP utilisant les supercondensateurs pour la récupération de l'énergie au freinage (b),⁷ Tramway Alstom Citadis en service sur la ligne T3 du tramway parisien (c).³⁹

Plusieurs constructeurs automobiles intègrent des supercondensateurs dans leurs véhicules (Toyota, BMW, Renault, PSA-Citroën, Honda, Mazda). On compte aussi parmi ces industriels le groupe français Bolloré et sa filiale Batscap, qui a très récemment lancé à Paris l'« Autolib », un service de location de voitures totalement électriques fonctionnant grâce à

des batteries Li-polymères et des supercondensateurs pour répondre aux pics de puissance (Figure I. 4b).⁴⁰

Dans le domaine des transports publics urbains (autobus, tramways et métro), le groupe Alstom a installé des supercondensateurs sur la ligne T3 du Tramway parisien permettant de s'affranchir des câbles caténaires pour le franchissement de carrefours pour une meilleure intégration des tramways dans le paysage urbain (Figure I. 4c). L'utilisation des supercondensateurs pour la récupération de l'énergie de freinage du tramway permet de réaliser des économies d'électricité de 20%.⁴¹

Par ailleurs, on trouve les supercondensateurs dans d'autres domaines, tel qu'au Japon dans les grues portuaires motorisées.³ Elles intègrent des supercondensateurs pour récupérer l'énergie cinétique lors de la descente du plateau porteur et de la restituer en phase de levage. Grâce à ce système, on diminue la consommation de carburant de 30% et de 25% les émissions de CO₂.

Au-delà du véhicule électrique et des systèmes hybrides, les supercondensateurs peuvent également alimenter des sous-ensembles autonomes comme par exemple l'ouverture d'urgence des portes de l'A380^{3,41} ou encore être intégrés dans le système d'orientation des pales d'éolienne⁵ comme le fait le groupe allemand Enercon.⁴² Ils sont également utilisés comme source d'énergie primaire pour l'alimentation de nombreux appareils portables qui nécessitent des pics de puissance (outillage, jouets, sauvegarde de mémoire, appareils photo...).^{4,5,41}



Figure I. 5 : Diverses applications des supercondensateurs : souris sans fil équipée de supercondensateur pour une recharge instantanée (Genius DX-Eco) (a),⁴³ carte graphique équipée de supercondensateur de type NEC Proadlizer (b),⁴⁴ cellule utilisant les supercondensateurs pour améliorer les flashes de téléphone portable (c).⁴⁵

II. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

II.1. Fonctionnement

Les supercondensateurs à double couche électrochimique auxquels nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse, sont des systèmes symétriques puisque les deux électrodes sont identiques. Le fonctionnement de ces dispositifs repose sur des phénomènes électrostatiques : les ions de l'électrolyte sont adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active (carbone) lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes. Dans ces systèmes, les matières actives sont déposées sur des collecteurs de courant métalliques qui leur transmettent les charges électriques et les électrodes sont immergées dans un électrolyte et sont séparées par un séparateur.

La Figure I. 6 ci-dessous présente schématiquement la structure du supercondensateur à double couche électrochimique à l'état déchargé (Figure I. 6a), c'est-à-dire lorsque aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes, et à l'état chargé (Figure I. 6b) lorsque les électrodes sont polarisées.

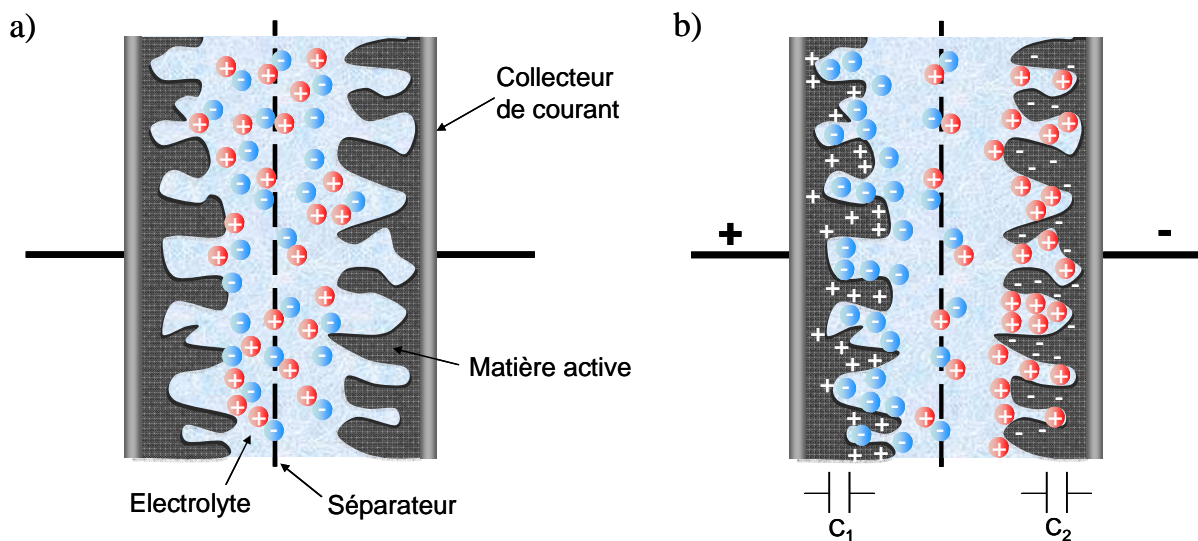


Figure I. 6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b).

Lors de la charge du système, les anions de l'électrolyte sont adsorbés dans les pores de la matière active à la surface de l'électrode chargée positivement et à l'inverse les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode chargée négativement. Lors de ce processus, il y a formation d'une double couche électrochimique à l'interface matière active/électrolyte, celle-ci sera décrite en détail ultérieurement dans ce chapitre.

La matière active est un des éléments les plus importants d'un supercondensateur puisqu'elle détermine la capacité du système. Le point clé permettant d'obtenir une capacité élevée est d'utiliser des matériaux actifs poreux de très grande surface spécifique. D'autre part, ces matériaux doivent être conducteurs électriques et chimiquement stables pour assurer le bon fonctionnement du système. Un des matériaux qui réunit l'ensemble de ces propriétés est le carbone. Il peut se présenter sous de nombreuses formes structurales et morphologiques³⁶ et il peut être issu de matériaux naturels organiques ou de synthèse. Le carbone (matière active) se trouve généralement sous forme de poudre fine qui est mélangée avec un liant,⁴⁶ généralement du polyfluorure de vinylidène (PVDF), du polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de la carboxyméthylcellulose (CMC), pour former un film qui sera ensuite étalé sur un collecteur de courant. La surface spécifique du carbone, sa porosité (texture, distribution de taille de pore), sa pureté, sa conductivité électronique ou encore sa mouillabilité sont autant de paramètres qui influent sur la quantité de charges stockées dans les supercondensateurs. Ces propriétés, auxquelles nous nous sommes plus particulièrement intéressés durant cette thèse, seront plus amplement discutées dans la suite de l'étude bibliographique.

Les collecteurs de courant sur lesquels sont déposés les films de carbone doivent être de très bons conducteurs électriques, stables chimiquement et résistant à la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec l'électrolyte. Pour ces raisons, l'aluminium est utilisé en milieu organique et l'acier inoxydable en milieu aqueux.

Le séparateur assure la conductivité ionique et l'isolation électronique. Le choix du séparateur repose principalement sur sa stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte et sur sa stabilité thermique. Les matériaux les plus couramment utilisés sont la cellulose, le polypropylène poreux ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

L'électrolyte est l'élément qui détermine la tension de fonctionnement du supercondensateur. La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte définit les tensions auxquelles les électrodes peuvent être polarisées sans générer de réactions faradiques liées à la décomposition de l'électrolyte. On distingue 3 types d'électrolyte : les électrolytes aqueux et organiques,^{47,48} qui sont constitués de sels dissous dans un solvant, et les liquides ioniques dont le point de fusion est inférieur à 100°C,⁴⁹ qui sont généralement liquides à température ambiante.

Tableau I. 3 : Propriétés des différents types d'électrolytes.⁴⁷

Electrolytes	Tension de cellule du supercondensateur (V)	Température de fonctionnement (°C)	Conductivité à 25°C (mS.cm ⁻¹)	Capacité maximale (F.g ⁻¹)
Aqueux	≤ 0,9	-40 – 80	> 400	250 – 300
Organiques	2,3 – 2,7	-20 – 80	~ 50	150 – 200
Liquides Ioniques	≤ 5 ^{49,50,51,52}	-100 – 100 ^{53,54}	< 15	60 ⁵¹ – 160 ⁵²

Le Tableau I. 3 rassemble les différents types d'électrolyte et leurs principales propriétés qui déterminent le choix de l'électrolyte en fonction de l'application à laquelle est destiné le supercondensateur. La concentration en sel doit être suffisamment élevée dans l'électrolyte pour favoriser une conductivité élevée et d'autre part pour éviter une diminution de la concentration des ions à des potentiels élevés^{55,56} qui conduirait à une limitation de la capacité.

Dans les supercondensateurs commerciaux, les différents éléments présentés précédemment peuvent être superposés et enroulés (Figure I. 7a), assemblés selon un modèle prismatique (plaques) (Figure I. 7b) ou encore sous forme de pile bouton.

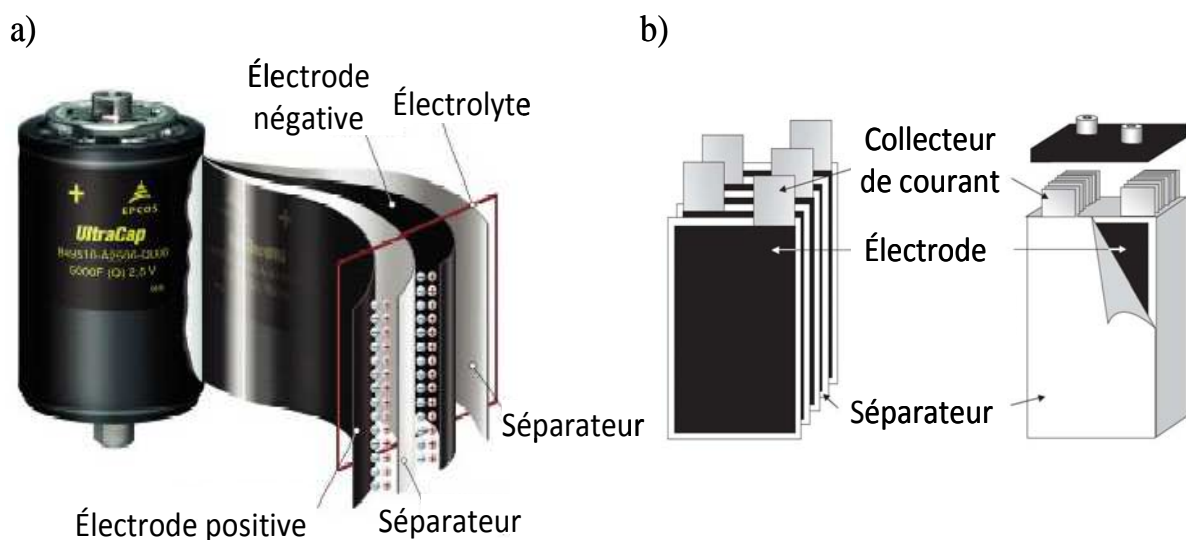


Figure I. 7 : Schémas de supercondensateurs commerciaux sous forme enroulée (a) et sous forme prismatique (b).

A l'état chargé, le supercondensateur est équivalent à deux électrodes de capacité C_1 et C_2 en série (Figure I. 6b). La capacité totale (C) du système s'écrit alors selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Equation I. 2}$$

II.2. Energie et puissance d'un supercondensateur

L'énergie stockée dans un supercondensateur est décrite par l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{2} \times C U_{\max}^2 \quad (\text{J}) \quad \text{Equation I. 3}$$

avec C la capacité du système (en F) et U_{\max} la tension de fonctionnement de la cellule. Comme l'indique l'Equation I. 3, l'énergie est proportionnelle à la capacité, qui elle-même dépend des caractéristiques de la matière active (surface spécifique et distribution de taille de pore) de l'électrode. D'autre part, l'énergie est dépendante de la tension maximale de fonctionnement du système déterminée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte ; plus celle-ci est large, plus les performances d'énergie seront élevées.^{5,36}

La capacité de ces systèmes à stocker et restituer l'énergie rapidement est exprimée par la puissance et peut être calculée selon l'équation suivante :

$$P = \frac{U_{\max}^2}{4R} \quad (\text{W}) \quad \text{Equation I. 4}$$

avec R la résistance équivalente série du système (Ω). D'après l'équation I.4, la résistance équivalente série doit être la plus faible possible pour obtenir une puissance élevée. Cette résistance correspond à la somme de plusieurs contributions : la résistance due à l'électrolyte dans le séparateur qui dépend de sa conductivité, la résistance des électrodes qui résulte de la conductivité de la matière active, les résistances d'interface⁵⁷ (électrolyte/électrode et électrode/collecteur de courant), ou encore la résistance ionique (migration) due au mouvement des ions dans la porosité de la matière active. Cette dernière contribution a été étudiée dans cette thèse et sera plus particulièrement développée dans le Chapitre III. Enfin, comme l'énergie, la puissance est caractérisée par la tension maximale de fonctionnement du supercondensateur.

En résumé, une tension de cellule élevée, qui est principalement limitée par la stabilité de l'électrolyte, est nécessaire pour atteindre une énergie et une puissance élevée (Equation I. 3 et 4). D'autre part, la densité d'énergie peut être améliorée en augmentant la capacité, laquelle dépend de l'interface carbone/électrolyte. La maîtrise de cette interface carbone/électrolyte et sa compréhension fondamentale permettra d'optimiser la quantité de charges stockée par unité de masse ou de volume et ainsi d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs. Ces travaux de thèse ont consisté à étudier et caractériser cette interface au travers de l'étude de l'adsorption des ions dans les pores des électrodes de carbone. Dans ce qui suit, nous allons présenter plus en détail cette interface, c'est à dire la structure de la double couche électrochimique.

II.3. La double couche électrochimique

- *Le modèle d'Helmholtz*

Le concept de double couche électrochimique a été introduit pour la première fois par Helmholtz en 1879. Les ions en solutions dans l'électrolyte forment une monocouche compacte et compensent l'excès de charges à la surface du métal (Figure I. 8).

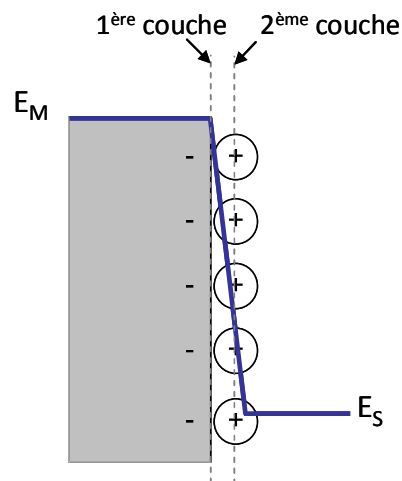


Figure I. 8 : Modèle de la double couche de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée.

Les deux plans présentés Figure I. 8, chacun formé par des charges opposées, constituent la double couche que Helmholtz assimile à un condensateur plan chargé.^{58,59} Dans ce modèle simple et basique, l'une des armatures correspond au plan passant par les charges de la surface du métal (première couche) et l'autre coïncide avec le centre des ions solvatés de

la solution attirés à la surface du métal (seconde couche). Dans ce modèle, la variation de potentiel électrique est linéaire entre ces deux plans. La capacité de la double couche peut donc être décrite par l'Equation I. 5 similaire à l'expression d'un condensateur diélectrique (Equation I. 1) :

$$C = S \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad \text{Equation I. 5}$$

Dans le cas de la double couche, la capacité est proportionnelle à la surface spécifique (S) de l'électrode, à la constante diélectrique relative (ϵ) de l'électrolyte et inversement proportionnelle à la distance (d) de séparation des charges. Cette dernière correspond à la l'épaisseur de la double couche, c'est-à-dire à la distance entre l'axe du plan formé par l'alignement des ions et la matière active.

Cependant, le modèle bidimensionnel d'Helmholtz est incomplet. Il ne tient pas compte de l'agitation thermique naturelle des ions, qui a tendance à homogénéiser la concentration des ions dans l'électrolyte ; et néglige la présence de contre ions.

- **Le modèle de Gouy-Chapman**

Les modèles mathématiques proposés par Gouy en 1910⁶⁰ et par Chapman en 1913⁶¹ prennent en compte l'agitation thermique des ions. Ils ont remplacé la seconde couche plane par une couche diffuse dont le potentiel diminue exponentiellement en fonction de la distance par rapport à l'interface (Figure I. 9). Dans ce modèle, lorsque le potentiel de l'électrode augmente, le potentiel de la double couche diminue d'autant plus rapidement car la couche diffuse est plus compacte à la surface de l'électrode.

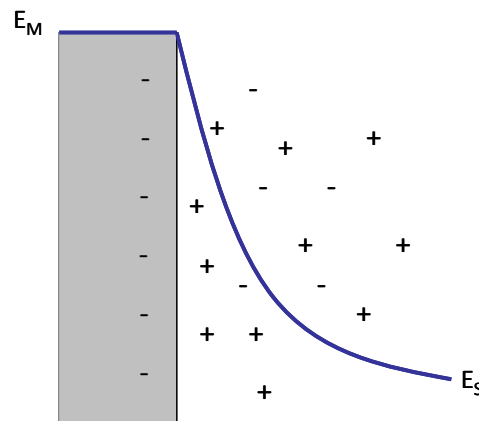


Figure I. 9 : Modèle de la double couche de Gouy-Chapman composée de charges ponctuelles.

Le modèle Gouy-Chapman considère les ions comme des charges ponctuelles, c'est-à-dire dépourvus de molécules de solvant qui les entourent. Cependant, pour des surfaces dont la densité de charges est très élevée, ces charges ponctuelles sont extrêmement proches de la surface ce qui entraîne une surestimation de la capacité.

• **Le modèle de Stern**

En 1924, Stern propose un nouveau schéma de la double couche en combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. Son modèle possède d'une part une couche d'ions adsorbés (d'Helmholtz). D'autre part, Stern inclut dans son schéma la couche diffuse proposée dans le modèle de Gouy-Chapman à laquelle il apporte une correction.⁶² Selon sa théorie, les ions ont une taille finie qui inclut leur couche de solvation. Par conséquent les premiers ions de la couche diffuse de Gouy-Chapman ne sont pas directement à la surface mais à une certaine distance (0,5 – 2 nm selon la nature de l'électrolyte, aqueux ou organique) de celle-ci (Figure I. 10).

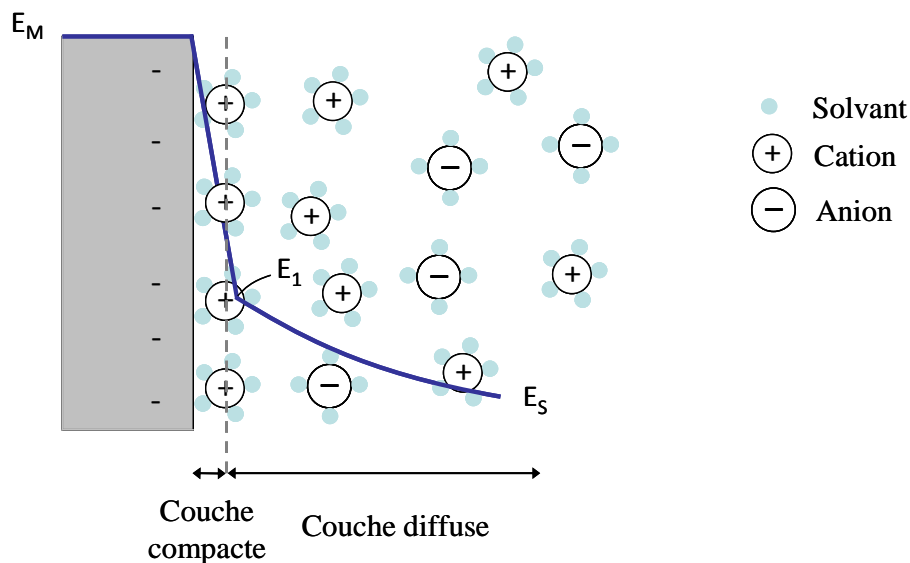


Figure I. 10 : Modèle de la double couche modèle de Stern pour une taille d'ion définie combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman.

Selon le modèle de Stern, la capacité de la double couche, C_{dc} , correspond à l'association en série (Figure I. 11) de la capacité de la couche d'Helmholtz, C_H , et de la couche diffuse de Gouy-Chapman, C_{GC} .

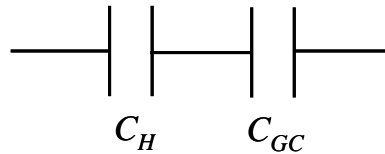


Figure I. 11 : Circuit équivalent de la capacité de la double couche.

La capacité de la double couche peut être calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad \text{Equation I. 6}$$

D'après l'Equation I. 6, la capacité de la double couche est limitée par la plus faible des deux capacités C_H ou C_{GC} . De plus, la capacité dépend de la concentration ionique de la solution et du potentiel de l'électrode. Le modèle de Gouy-Chapman-Stern suffit à décrire aujourd'hui la double couche formée dans un supercondensateur. De plus, les électrolytes utilisés étant très concentrés, la C_{GC} est très élevée (la couche diffuse est compressée) ce qui signifie que la capacité de double couche peut être prise égale à la capacité d'Helmholtz.

Le modèle de Stern a été par la suite approfondi par Grahame,⁶³ en divisant la couche compacte en un plan interne d'Helmholtz (PIH) et un plan externe d'Helmholtz (PEH). Le PIH est formé par des molécules de solvants ou des ions spécifiquement adsorbés (non solvatés très proches de l'interface). En milieu aqueux, ces derniers sont principalement des anions qui sont généralement plus petits et moins hydratés que les cations et peuvent chimiquement s'adsorber directement à la surface de l'électrode. Le PEH est constitué d'ions solvatés les plus proches de l'interface. Enfin, la couche diffuse s'étend au-delà du PEH jusqu'à une distance pour laquelle le potentiel devient constant.

Dans les supercondensateurs, pour les concentrations d'électrolyte typiques utilisées, l'épaisseur de la double couche, c'est-à-dire la distance de séparation des charges, n'est que de l'ordre de 0,5 – 2 nanomètres d'épaisseur et correspond approximativement à l'épaisseur de la couche de solvation autour d'un ion. Afin, de minimiser l'épaisseur de la double couche, dont dépend sa capacité (Equation I. 5), les ions doivent approcher la surface de l'électrode au plus près. Ce facteur est particulièrement dépendant de la porosité du carbone constituant l'électrode.^{41,47} D'autre part, d'après l'Equation I. 5, la capacité de la double couche est proportionnelle à la surface spécifique de l'électrode. La quantité de charges stockées au sein de la double couche électrochimique est donc conditionnée par la porosité et la surface

spécifique du carbone.^{36,64,65} Cependant, l'accessibilité des pores aux ions de l'électrolyte et donc la taille des pores joue un rôle déterminant sur la formation de la double couche électrochimique et par conséquent sur les performances capacitives.^{66,67} C'est ce que nous allons voir dans ce qui suit.

III. Les différentes formes de carbones activés et leur porosité

III.1. La porosité

D'après la classification IUPAC¹, il existe plusieurs catégories de pores classés selon leur diamètre⁶⁸ : les micropores, les mésopores et les macropores. Par définition, un micropore est un pore dont le diamètre est inférieur à 2 nm, on parle même de sub-nanopores lorsque leur diamètre est inférieur à 1 nm. Un mésopore a un diamètre compris entre 2 et 50 nm et un macropore a un diamètre supérieur à 50 nm. Un matériau est dit microporeux, mésoporeux ou macroporeux selon le type de pores majoritaire dans sa structure. Généralement, un matériau comprend des pores de différentes tailles qui forment un réseau poreux comme cela est illustré Figure I. 12.

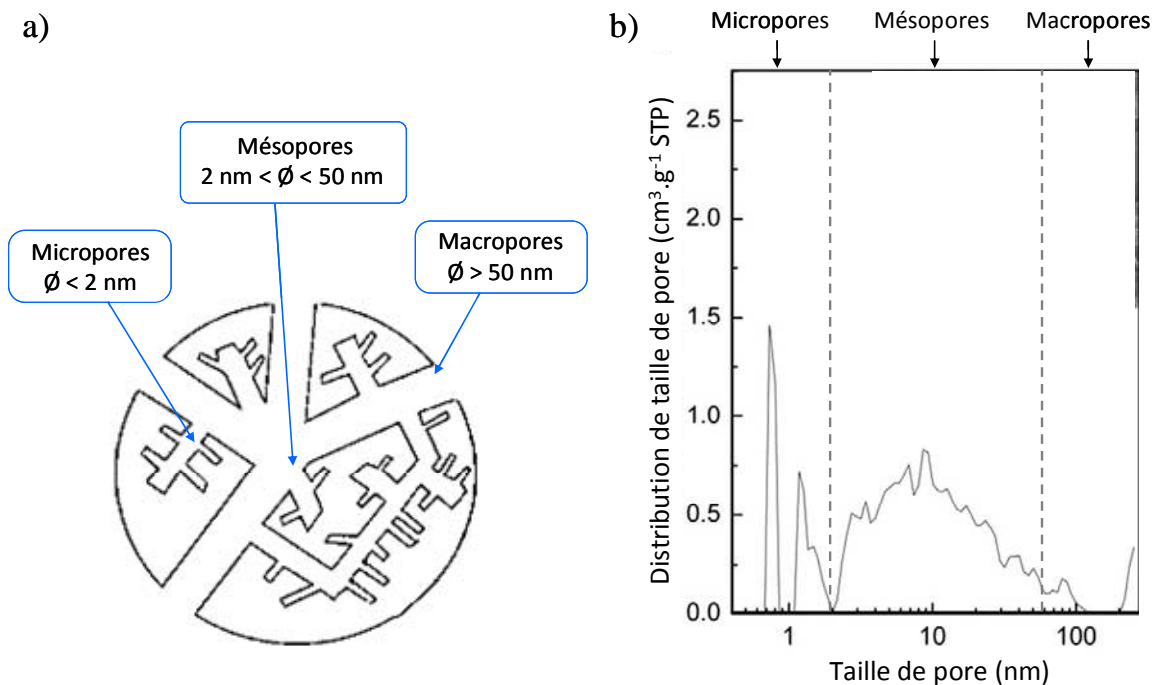


Figure I. 12 : Schéma d'une particule de carbone poreuse⁴¹ (a) possédant des macropores, mésopores et micropores et distribution de taille de pores d'un carbone poreux synthétisé à partir d'os d'animaux⁶⁹ (b).

¹ International Union Of Pure And Applied Chemistry

Les propriétés d'un matériau poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores, ainsi que de leur distribution. Les caractéristiques poreuses des carbones peuvent être soit intrinsèques au matériau, soit créées lors de la synthèse^{70,71} ou lors d'une étape d'activation physique ou chimique comme cela est décrit dans la partie suivante de ce chapitre.

III.2. Les différents types de carbone

D'après l'Equation I. 5, la capacité augmente linéairement avec la surface de l'interface carbone/électrolyte où la séparation des charges a lieu. De plus, la texture de la porosité joue donc un rôle important sur les performances du système car elle a une influence sur la conductivité ionique liée à la mobilité des ions dans les pores.⁶⁴ Il existe une large variété de carbones^{70,72,73} ayant une bonne conductivité et une grande surface spécifique qui peuvent être utilisés dans les supercondensateurs : oignons de carbone, nanotubes de carbone (NTC), graphène, carbones activés, carbones dérivés de carbure, carbones issus de *template*.⁷⁰ la structure de ces différents types de carbone est illustrée Figure I. 13.

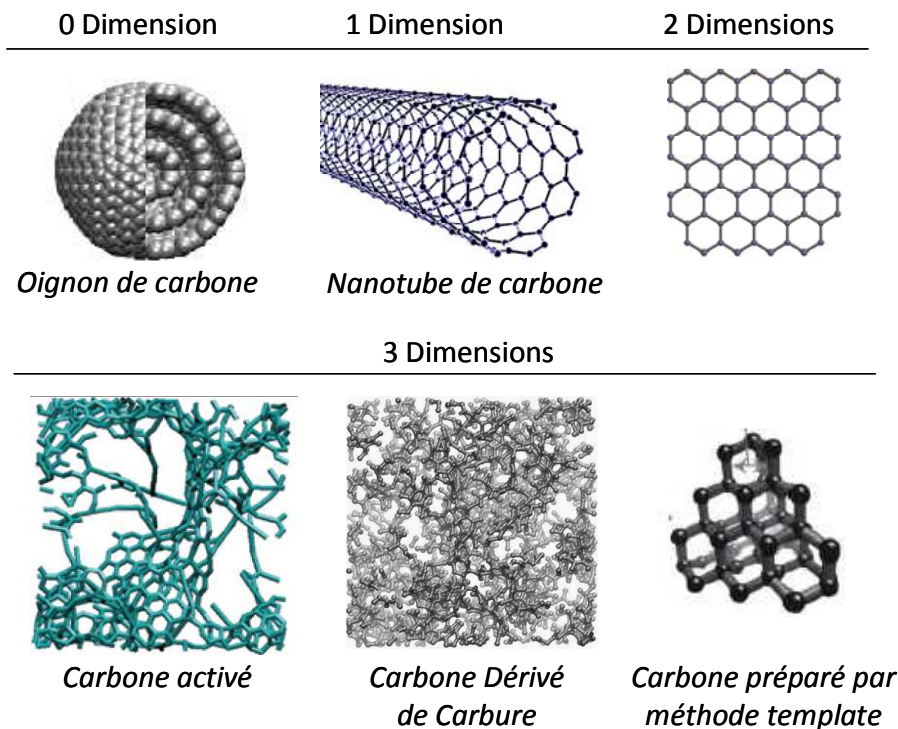


Figure I. 13 : Schémas de la structure de différents carbones de grande surface spécifique utilisés dans les supercondensateurs.

Les oignons de carbone sont des matériaux sans dimension, qui se composent de nanoparticules quasi-sphériques (5 à 10 nm) non poreuses, généralement obtenues par le recuit de nanodiamants sous vide ou sous argon. Leur conductivité élevée et leur surface accessible de 500-600 m².g⁻¹ favorisent une forte puissance,^{74,75,76} mais leur capacité est limitée à 30 F.g⁻¹.^{74,76}

Les nanotubes de carbone (NTCs), qui sont des matériaux unidimensionnels, ont été largement étudiés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs durant ces dix dernières années.^{36,70,75} Des NTCs monofeuillets de diamètre étroit avec une surface spécifique de 1000 m².g⁻¹ ont une capacité moyenne comprise entre 50 et 70 F.g⁻¹ dans des électrolytes non aqueux. Comme les oignons de carbone, les NTCs offrent une surface externe hautement accessible ce qui les rend très attractifs pour les systèmes de forte puissance^{36,70,75,77,78} malgré une capacité volumique modérée à cause de leur faible densité (~0,3 g.cm⁻³). Les NTCs peuvent être utilisés comme substrat pour préparer des électrodes composites en décorant ou recouvrant la surface des NTCs de couches minces de matériaux redox.^{25,35,77,79,80}

Le graphène a attiré un fort intérêt ces trois dernières années⁸¹ dans le domaine des supercondensateurs.⁷⁵ Etant un matériau bidimensionnel, le graphène peut potentiellement combiner une grande surface spécifique accessible et une conductivité élevée. Bien que la surface spécifique d'une monocouche de graphène puisse théoriquement atteindre 2670 m².g⁻¹, le problème majeur à éviter est le ré-empilement des feuillets de graphène lors de la préparation des électrodes. Bien que des capacités atteignant jusqu'à 100 F.g⁻¹ aient été reportées pour des électrodes en graphène en milieu organique,⁷⁵ la faible densité gravimétrique du graphène exfolié reste un problème pour préparer des électrodes épaisses (100-200 µm) et assembler des cellules de plusieurs centaines de Farads. Le graphène peut être fonctionnalisé avec des matériaux redox pour augmenter la densité d'énergie.^{75,82,83,84} Cependant, l'amélioration de la densité d'énergie avec ce type de matériau est au détriment de la densité de puissance, de la gamme de température de fonctionnement et de la cyclabilité. Des capacités de ~150 F.g⁻¹ ont été obtenues dans un électrolyte à base d'acétonitrile en utilisant des feuillets de graphène activé.⁸⁵ Bien que cette valeur soit proche de celle des charbons actifs, ces électrodes ne présentent un intérêt que pour la réalisation de petits systèmes de très grande puissance (micro-supercondensateurs) du fait de la faible quantité de matériau utilisée par cm² d'électrode.⁸⁶

Les charbons actifs (CA) sont préparés en créant un réseau poreux tridimensionnel dans le volume du matériau carboné par un procédé d'activation. Cette étape consiste à

oxyder de façon contrôlée des poudres de carbone ou des précurseurs organiques (houille, coque de noix de coco...) carbonisés dans leur volume en utilisant diverses techniques d'activation telles que l'oxydation dans la vapeur d'eau, KOH ou CO₂.³⁶ Les charbons actifs offrent une grande surface spécifique (jusqu'à ~2700 m².g⁻¹)⁸⁷ grâce aux micropores et aux mésopores créés lors de l'activation. Les charbons actifs sont amorphes et ont une structure en trois dimensions. Ces dernières années, la capacité des carbones activés a été considérablement améliorée, passant de 120 F.g⁻¹¹⁵ à 200 F.g⁻¹ en électrolyte organique comme cela a été récemment reporté par Yushin *et al.*⁸⁸. Ayant une densité (~ 0.5 g.cm⁻³) plus élevée que les NTCs et le graphène, la capacité volumique du charbon actif atteint 50 à 80 F.cm⁻³. Grâce à leur facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle à un coût raisonnable et une capacité élevée, les charbons actifs sont les matériaux d'électrode les plus largement utilisés dans les supercondensateurs commerciaux.

Les aérogels de carbone, préparés par un procédé sol-gel, ont un réseau poreux tridimensionnel (principalement mésoporeux) créé par l'interconnexion des particules de carbone (5–10 nm)^{64,89}. Ces matériaux ont une bonne densité de puissance mais une faible densité d'énergie à cause de leur faible densité, leur usage est donc limité à des substrats pour des matériaux pseudocapacitifs.

Les carbones poreux issus de répliques de matériaux modèles, appelés aussi « *template* », résultent de la carbonisation d'un composé organique imprégné dans une matrice inorganique (silice, zéolite, membrane d'alumine) utilisée comme « moule » qui est ensuite éliminée. Grâce à cette technique, il est possible de préparer des carbones à une, deux ou trois dimension(s) tels que les nanotubes de carbone, le graphène ou des carbones nanoporeux.^{71,90} Ce procédé permet d'obtenir des tailles de pores contrôlées avec précision dans le domaine mésoporeux et une grande surface spécifique.⁹¹

Les Carbones Dérivés de Carbure (CDCs) sont préparés à partir de l'extraction des métaux d'un carbure par réaction avec un gaz (halogène) à haute température. Cette méthode permet la synthèse de carbones amorphes micro- et mésoporeux avec une surface spécifique comprise entre 1000 et 3000 m².g⁻¹. Les CDCs ont une taille de pore contrôlée puisque la porosité résulte des lacunes créées dans la structure lors de la perte des atomes métalliques. La taille des pores peut être ajustée en variant la température de synthèse.^{92,93} La technologie des CDCs permet le contrôle de la porosité des carbones à l'échelle atomique. Il est donc possible d'obtenir des tailles de pores avec une précision de l'ordre de l'Angstrom en changeant les paramètres de synthèse, tels que la température, le temps ou l'environnement.

IV. Etude de la relation taille des pores/taille des ions sur les performances électrochimiques des carbones

Nos travaux étant focalisés sur l'étude de l'adsorption des ions dans les pores de petites dimensions ($< 1 \text{ nm}$) pour augmenter la capacité des carbones, nous allons dans ce qui suit présenter l'état de l'art sur la compréhension des mécanismes d'adsorption des ions dans les carbones microporeux.

IV.1. Influence de la porosité sur la capacité de la double couche

Pendant longtemps, la préparation des carbones pour les supercondensateurs n'a reposé que sur le seul critère de la surface spécifique, puisque la capacité des carbones était proportionnelle à la surface développée (Equation I. 5). Généralement, cette surface spécifique est augmentée par le développement de la microporosité. Plusieurs groupes se sont intéressés à l'influence de la porosité (surface spécifique et diamètre des pores) sur la capacité des électrodes. En utilisant des carbones activés de différentes tailles de pores (micropores et mésopores) ainsi que des électrolytes de différentes tailles d'ions, plusieurs auteurs ont mis en évidence qu'il n'y a pas de relation linéaire entre la surface spécifique et la capacité des électrodes.^{65,66,67,94,95}

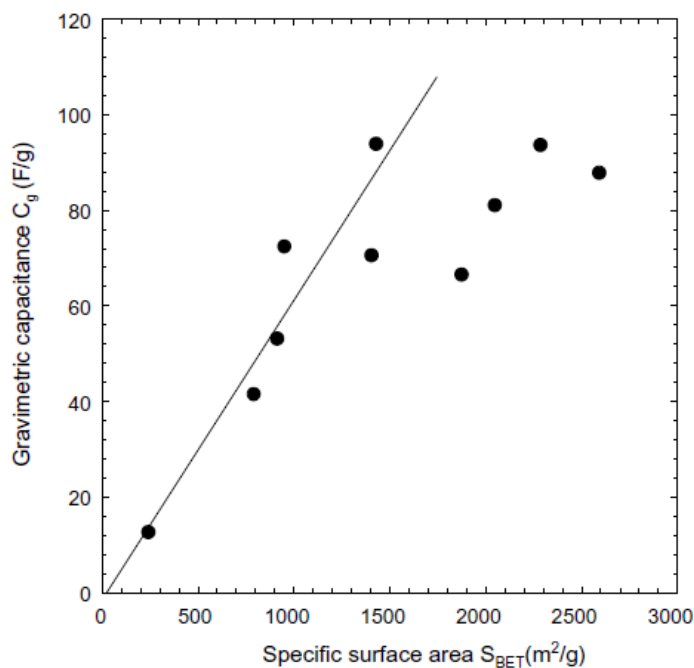


Figure I. 14 : Capacité gravimétrique en fonction de la surface spécifique des carbones.⁶⁵

Les résultats de Barbieri *et al.*⁶⁵ présentés Figure I. 14 montrent qu'au-delà de $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ la capacité est constante quelque soit la surface spécifique du carbone. En augmentant la surface spécifique et donc le volume poreux, la paroi des pores devient plus fine. Ils suggèrent alors que la saturation de la capacité, même pour les échantillons les plus poreux, résulte d'un manque d'espace dans les parois des pores de carbone pour permettre l'accumulation des charges.

Par ailleurs, la caractérisation de la surface spécifique et de la porosité d'un matériau se fait traditionnellement par adsorption de gaz. Cependant, il est difficile de corrélérer directement la capacité des électrodes à la surface spécifique mesurée par cette technique simplement en considérant que la surface accessible par le gaz est similaire à la surface accessible pour l'électrolyte.³⁶ En effet, tandis que l'adsorption du gaz est susceptible de pénétrer la majorité des pores ouverts dont la taille minimale est proche de la taille moléculaire du gaz adsorbé, l'accessibilité de l'électrolyte est plus sensible à la variation de structure du carbone et à ses propriétés de surface. La pénétration de l'électrolyte dans des pores étroits, en particulier des électrolytes organiques ayant des molécules larges, devrait être plus restreinte. Il paraît évident que la capacité des électrodes est influencée par l'accessibilité des pores de carbone aux ions de l'électrolyte, tous les pores ne sont pas électrochimiquement accessibles.

Vers la fin des années 90, plusieurs auteurs expliquent que la présence de micropores peut entraîner une diminution de la capacité.^{67,96} Bien que ceux-ci favorisent une grande surface spécifique, la plupart du temps ils sont difficilement ou non accessibles pour les ions de l'électrolyte dû à un effet de taille. En pratique, la surface réelle estimée par adsorption de gaz diffère de la surface active accessible pour les ions de l'électrolyte.⁹⁴ Les relations entre la surface spécifique, le volume total des pores, la taille des pores moyenne, la distribution de taille de pore et les performances capacitatives des carbones activés sont complexes. Il paraît évident qu'un carbone activé ne peut être uniquement caractérisé par sa surface spécifique. Il est également nécessaire de tenir compte de l'accessibilité de l'électrolyte dans les pores et par conséquent de la distribution de taille de pore. Par exemple, Qu et Shi ont observé, en milieu aqueux, que certains carbones activés dont la surface spécifique est faible, ont une capacité plus élevée que des carbones de grande surface spécifique.⁶⁷ Ils expliquent que l'une des raisons à l'origine de ce résultat est la présence d'étroits micropores probablement non accessibles pour les ions de l'électrolyte car, entourés de leur couche de solvatation, ceux-ci sont trop larges pour entrer dans les pores. Par conséquent, la surface spécifique des

micropores non accessibles ne contribue pas à la capacité de la double couche. Par ailleurs, Niu *et al.*⁹⁷ ont étudié des électrodes constituées de nanotubes de carbones multi-feuillets dont la surface spécifique n'est pas très élevée ($430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Leur porosité est mésoporeuse, le diamètre des nanotubes est de 8 nm et leur enchevêtrement forme un réseau poreux dont la taille moyenne de pore est de 9,2 nm. Ce réseau poreux a la particularité d'être constitué de pores ouverts facilement accessibles pour l'électrolyte. Dans ces conditions, ils ont obtenu une capacité spécifique de $102 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ en milieu aqueux, correspondant à une capacité de double couche de $24 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces résultats révèlent que la réponse capacitive des électrodes ne dépend pas uniquement de la surface spécifique du carbone et que l'accessibilité des pores est un point clé influençant les performances capacitive et de puissance.

D'après des études approfondies sur l'accessibilité des micropores en solutions aqueuses réalisées par Soffer *et al.*,⁹⁸ Koresh et Soffer^{99,100} et Shi,⁶⁶ il a été déduit que les micropores sont accessibles pour les solutions aqueuses. La taille d'une molécule d'azote ($\sim 1,1 \text{ \AA}$) étant similaire à celle des ions OH^- ou K^+ hydratés, ils supposaient que les micropores, qui peuvent adsorber les molécules d'azote, étaient aussi capables d'adsorber des petits ions hydratés.^{66,67} En principe, les pores plus larges que 0,5 nm sont accessibles pour les solutions aqueuses. Cependant, en milieu organique la taille des ions solvatés est bien plus grande qu'en milieu aqueux. Par exemple dans l'acétonitrile, elle est estimée à environ 1,16 nm pour le tétrafluoroborate (BF_4^-) et 1,30 nm pour le tétraéthylammonium ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$)¹⁶⁶ qui sont deux ions couramment utilisés dans les supercondensateurs fonctionnant en liquides organiques. Or pour former une double couche, il était admis que la totalité de la surface doit être accessible de sorte que chaque paroi des pores soit recouverte au moins d'une monocouche d'ions. Par conséquent, il était considéré que les micropores ($< 2 \text{ nm}$) n'étaient pas accessibles pour les électrolytes organiques et ne contribuaient pas à la capacité totale de la double couche.

Ces premières études montrent que la porosité des électrodes est un paramètre important influençant les performances capacitatives du matériau. D'autres groupes s'intéressaient alors à la texture poreuse du carbone qui détermine la conductivité ionique liée à la mobilité des ions à l'intérieur des pores. Il est évident que le mouvement des ions dans les petits pores (micropores inférieurs à 2 nm) est plus difficile que dans des pores plus larges (mésopores supérieurs à 2 nm). Par exemple, Qu et Shi ont observé d'après leurs travaux en milieu aqueux que les pores dont la taille est plus large que 1,1 nm, qui représentent environ 25% de la surface totale d'un charbon actif, peuvent être accessibles en moins de 0,1 s, alors

que les pores d'environ 0,6 nm, représentant 70% de la surface totale, ne sont atteints qu'au bout de 5 s.⁶⁷ Cette différence s'explique principalement par le changement du taux de diffusion de l'électrolyte dans les pores de différentes tailles mais également par les connections entre les petits et larges pores constituant le réseau.

Par ailleurs, dans le but d'approfondir la relation entre la taille des pores de carbone et celle des ions de l'électrolyte, Endo *et al.*⁹⁶ ont caractérisé une variété de carbones poreux de différentes tailles de pore en milieu aqueux (H_2SO_4/H_2O) ainsi qu'en milieu organique ($LiClO_4$ /carbonate de polypropylène). D'après leurs résultats, les meilleures performances capacitatives sont obtenues lorsque la taille des pores est deux à trois fois supérieure à celle des ions solvatés. Dans ces travaux, ils mettent en évidence que les ions doivent entrer dans les pores entourés d'une couche de solvation intacte⁹⁶. Eliad *et al.*¹⁰¹ ont confirmé cette caractéristique en étudiant des tissus de carbones microporeux pour estimer la taille des ions de différents électrolytes aqueux. Ils montrent que les ions pénètrent dans les pores dans un état hydraté et que la couche de solvation qui les entoure ne peut en être détachée à cause d'une grande énergie de solvation. De plus par cette analyse, ils mettent en évidence l'effet de tamisage, c'est-à-dire que plus les ions sont larges plus ils sont freinés lors de leur adsorption dans les pores.

A l'issue de ces études, il était donc admis que la taille minimale des pores de carbone devait être supérieure à 2 nm pour être accessible aux ions solvatés dont la taille se situe entre 1 et 2 nm. En deçà de cette valeur on pensait que les pores n'étaient pas accessibles (Figure I. 15a). Par ailleurs, les carbones dont les pores sont trop larges (Figure I. 15c) entraînent une diminution de la capacité volumétrique.⁹¹

D'après les études exposées ci-dessus concernant l'influence de la porosité sur la capacité, il était admis que la taille de pore optimale pour améliorer la densité d'énergie et de puissance était comprise entre 2 et 4 nm. Le modèle expliquant ce phénomène est appelé « double couche » et est illustré par la Figure I. 15b.

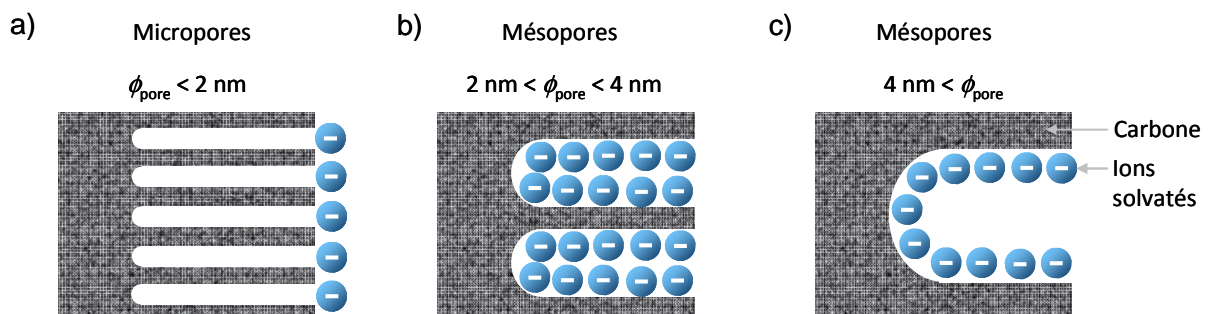


Figure I. 15 : Illustration schématique de l'adsorption des ions solvatés dans des pores de différents diamètres.

Dans la configuration présentée Figure I. 15b, chaque paroi du pore est recouverte d'une couche d'ions. La capacité gravimétrique obtenue avec ce modèle est de l'ordre de 100 à 120 F.g⁻¹ dans un électrolyte organique et comprise entre 150 et 200 F.g⁻¹ dans un électrolyte aqueux.¹⁵ En milieu aqueux, les ions solvatés ont une taille plus petite qu'en milieu organique, ils peuvent donc accéder à une porosité plus étroite et par conséquent à une plus grande surface spécifique. Ceci explique en partie que les capacités obtenues en milieu aqueux soient plus élevées qu'en milieu organique.

Il est donc important d'adapter la porosité en fonction de l'électrolyte utilisé. D'autre part, d'après Fuertes *et al.*⁹¹ il est nécessaire de trouver un équilibre entre la microporosité qui permet de développer une grande surface spécifique et la mésoporosité favorisant un bon déplacement des ions dans les pores. Cependant, il a été montré que le contrôle d'une mésoporosité étroite n'augmentait pas la capacité de façon significative.¹⁵

IV.2. Rôle de la microporosité ; désolvation des ions

Les travaux cités précédemment mettent l'accent sur le fait que les ions pénètrent dans les pores entourés de leur couche de solvation et que par conséquent, il est nécessaire de sélectionner des pores de taille supérieure à celle des ions solvatés. Cependant, en contradiction avec cette théorie, plusieurs auteurs ont montré que les ions peuvent être désolvatés dans des milieux confinés tels que les micropores. Par exemple, dès 1996, Lynden-Bell *et al.*¹⁰² étudiaient déjà la solvation en milieu aqueux et la mobilité des solutions d'électrolyte à l'intérieur de canaux. Ils ont montré que dans les pores étroits (< 1 nm) la couche d'hydratation des ions est incomplète et que la diffusion ionique est plus lente par rapport à celle de l'électrolyte en solution. A la même époque, le groupe de Salitra¹⁰³ étudia des tissus de carbone activé de grande surface spécifique en électrolytes aqueux et organiques et suggéra que les ions pouvaient être partiellement désolvatés lors de leur adsorption dans les pores et que par conséquent, même les très petits pores (< 2 nm) sont accessibles pour l'électrolyte. La désolvation des ions fut également suggérée par Tanimura *et al.*¹⁰⁴ qui ont montré par des simulations moléculaires, que des cations alcalins pouvaient perdre une partie de leur couche de solvation lorsqu'ils passaient à l'intérieur de nanotube de carbone sous l'effet d'un champ électrique appliqué. D'autre part, plusieurs auteurs ont obtenu une capacité élevée avec des carbones mésoporeux contenant un grand nombre de petits micropores, suggérant que la désolvation des ions entraîne une augmentation de la capacité.^{105,106,107} Ainsi, des carbones dont une partie de la taille des pores est inférieure à 1,5 nm permettent

d'atteindre des valeurs de capacité élevées (120 F.g^{-1} et 80 F.cm^{-3}) en milieu organique.^{108,109} De même, en utilisant des charbons actifs microporeux, Raymundo-Pinero *et al.*⁹⁵ ont observé le même effet et ont obtenu une capacité maximale pour des tailles de pore moyenne de 0,7 et 0,8 nm en milieu aqueux et organique respectivement.

Les travaux présentés ci-dessus soulignent la contribution de la microporosité dans la capacité de la double couche. Ces résultats mettent en avant l'hypothèse que les ions perdent au moins une partie de leur couche de solvation lorsqu'ils sont adsorbés dans les micropores. Cependant, ces études ont été réalisées avec des carbones activés dont la distribution de taille de pore est large ce qui ne permet pas d'établir une corrélation précise entre la taille des pores de carbone et la taille des ions de l'électrolyte.

C'est en 2006 que les groupes des professeurs Y. Gogotsi et P. Simon, en utilisant des carbones dérivés de carbures (CDCs) dont la distribution de taille de pores est monodisperse, ont mis en évidence l'augmentation de capacité la plus remarquable⁹ (50% d'augmentation de la capacité par rapport aux valeurs habituellement obtenues) (Figure I. 16).

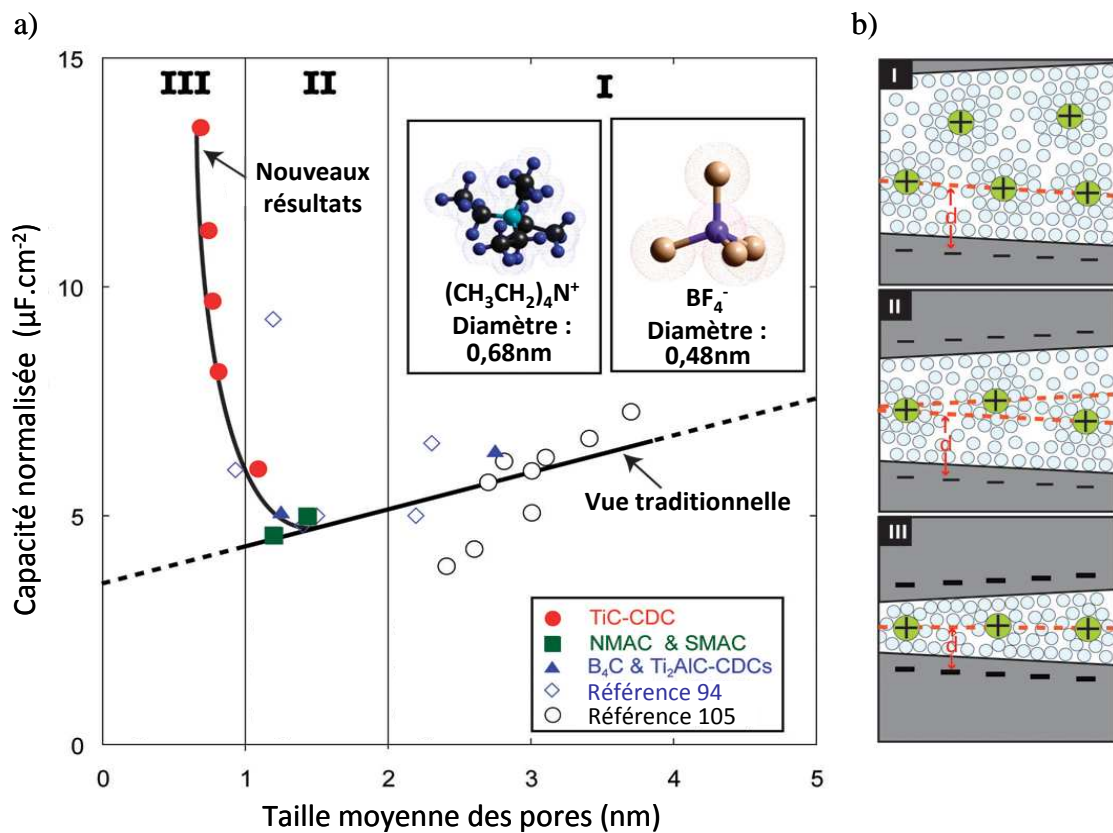


Figure I. 16 : Capacité normalisée en fonction de la taille moyenne des pores (a) et schéma des ions solvatés (b I) ou partiellement désolvatés (b I et II) dans des pores de différents diamètres.⁹

Grâce à aux CDCs, dont la porosité est finement contrôlée, avec une distribution très étroite et présentant des micropores (0,6 – 1,1 nm) plus petits que la taille des ions solvatés,^{9,110,111} ils ont démontré que les ions organiques ont accès aux micropores et qu'ils sont au moins partiellement désolvatés. La Figure I. 16 montre l'évolution de la capacité normalisée (en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) en fonction du diamètre moyen des pores de CDCs mesurée dans un électrolyte organique composé de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$, BF_4^-) dans l'acétonitrile. La capacité normalisée diminue progressivement avec la diminution de la taille des pores jusqu'à une valeur seuil proche de 1 nm puis augmente brutalement en dessous de cette valeur. Les CDCs étant des carbones exclusivement microporeux, l'augmentation de capacité observée pour des échantillons de taille de pore sub-nanométrique (< 1 nm) met clairement en évidence le rôle des micropores pour le stockage des charges. De plus, les capacités gravimétrique et volumétrique sont respectivement de 50% et de 80% plus élevées par rapport aux carbones activés conventionnels.^{66,67,94} D'autre part, la variation de la capacité en fonction de la densité de courant est relativement stable⁹ ce qui montre que, de façon surprenante, le transport des ions dans les pores inférieurs à 1 nm n'est pas grandement affecté. Les performances en termes de puissance de ces matériaux sont tout à fait comparables à celle des carbones activés. Bien que la taille des ions solvatés soit plus large que la taille des pores (1,3 et 1,16 nm pour le cation et pour l'anion respectivement),¹¹² les pores plus petits que 1 nm participent de façon importante au stockage des charges dans la double couche. Ces résultats démontrent que les micropores sont accessibles aux ions. L'hypothèse proposée pour expliquer l'augmentation de capacité avec le confinement des ions dans les micropores est la déformation de la couche de solvation des ions, permettant aux ions d'approcher de plus près la surface du carbone. Cette diminution de la distance d'approche des ions entraîne une augmentation de la capacité (Equation I. 5).

Des études expérimentales complémentaires réalisées par Chmiola *et al.*¹¹³ avec des CDCs et l'électrolyte organique composé de NEt_4BF_4 dans l'acétonitrile ont montré que la capacité de la double couche résultant de l'adsorption des anions à l'électrode positive et par les cations à l'électrode négative, ont des comportements différents en fonction de la taille des pores (Figure I. 17).

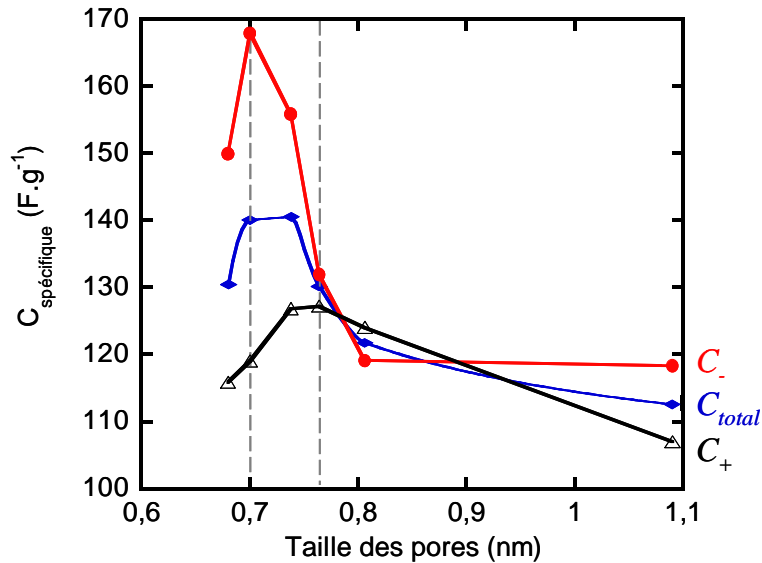


Figure I. 17 : Dépendance de la capacité en fonction de la taille de pore, C_- , C_+ et C_{total} représentent la capacité de l'électrode positive (adsorption des anions), de l'électrode négative (adsorption des cations) et de la cellule respectivement.¹¹³

Pour chaque électrode, la capacité maximale est atteinte pour des tailles de pores inférieures à la taille des ions solvatés et d'autre part, la capacité maximale de l'électrode négative est obtenue pour des pores plus larges que celle de l'électrode positive. Par ailleurs, ils ont observé une capacité plus élevée pour l'électrode positive que pour l'électrode négative (Figure I. 17). Dans cet électrolyte le cation est plus gros que l'anion, par conséquent la densité de charges adsorbées à la surface de l'électrode positive est certainement plus élevée qu'à la surface de l'électrode négative. Ceci explique les différences de capacité et de maximum de capacité observés pour les deux électrodes. Ils ont également montré que l'énergie impliquée dans la désolvatation des ions lors de la charge et leur resolvatation lors de la décharge, pour chaque électrode de CDC synthétisé à 800°C est de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est très proche de l'énergie de solvation du $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$, BF_4^- dans l'acétonitrile.¹¹³

Ces travaux, issus de la collaboration entre l'Université Paul Sabatier et de Drexel University, ont depuis été confirmés par de nombreux groupes de recherches.^{114,115,116,117,118,119} En étudiant des électrolytes organiques avec différentes tailles d'ion, Sun *et al.*¹¹⁹ ont montré que différentes tailles de pore sont nécessaires pour l'électrode négative et positive et que la taille des pores et de la taille des ions doit être ajustée pour obtenir des performances capacitatives optimales.

En utilisant le même électrolyte ($\text{TEABF}_4 + \text{AN}$) et des électrodes composées de nanocones de carbone monofeuillets dont la porosité interstitielle est proche de 1 nm, Yang *et al.*¹¹² ont obtenu une capacité gravimétrique similaire à celle des CDCs de petite taille

de pore. Ces résultats confirment la différence de la structure de la couche de solvation qui entoure les ions dans les nanopores et en solution. Cette caractéristique est en accord avec plusieurs travaux reportés dans la littérature sur la structure de molécules d'électrolyte dans des espaces confinés. Par exemple, Iiyama *et al.*¹²⁰ et Yang *et al.*¹²¹ ont montré que la structure des molécules d'eau est différente dans les nanopores et en solution. D'autres auteurs ont reporté que la distorsion de couches de solvation est de plus en plus prononcée à mesure que l'ion est comprimé à travers le pore de la même façon qu'un ballon se comprime lorsque l'on essaie de le passer à travers une ouverture plus petite que sa taille d'équilibre. Par exemple, Ohkubo *et al.* ont montré en utilisant la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) que la couche de solvation des ions a une structure particulière, ordonnée dans les nanofibres de carbone par rapport à l'électrolyte en solution.¹²² Dzubiella et Hansen ont étudié la perméation d'électrolytes aqueux dans des nanopores cylindriques par des simulations de dynamique moléculaire.¹²³ Ils ont montré qu'il y a électrostriction de l'électrolyte, c'est-à-dire une déformation des molécules d'eau sous l'effet du champ électrique appliqué, dans les pores inférieurs à la taille des ions solvatés. Par conséquent, la densité d'ions atteinte dans les pores est environ deux fois supérieure à celle de l'électrolyte en solution. Ils ont remarqué d'autre part que la permittivité diélectrique dans les pores diminue dans ces conditions, ceci peut s'expliquer par une distorsion prononcée des molécules d'eau à l'intérieur des pores.

Béguin *et al.*¹¹⁶ ont étudié l'adsorption de cations de différentes tailles en électrolyte organique. En comparant les valeurs expérimentales et théoriques de la quantité de charges maximale stockée, ils ont mis en évidence que les cations pénètrent déformés dans les nanopores.¹¹⁶ En caractérisant des carbones microporeux et l'électrolyte organique communément utilisé, $\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$, BF_4^- dans l'acétonitrile,¹²⁴ ils ont montré que les ions sont désolvatés et entrent déformés dans des pores plus petits que la taille minimale des ions ayant pour conséquence une augmentation de la capacité. Les ions sont organisés sous forme de monocouche au centre des micropores.

En étudiant le comportement capacitif de différents carbones poreux, Aurbach *et al.*¹¹⁴ ont observé une capacité plus élevée pour un carbone microporeux que pour un carbone mésoporeux. Cependant, la stabilité de la capacité en fonction du temps de charge du carbone microporeux est plus faible que celle du carbone mésoporeux. Cet effet concernait uniquement l'électrode négative (adsorption des cations). Aurbach *et al.* ont montré que certains cations pouvaient être retenus (piégés) dans la structure microporeuse (Figure I. 18).

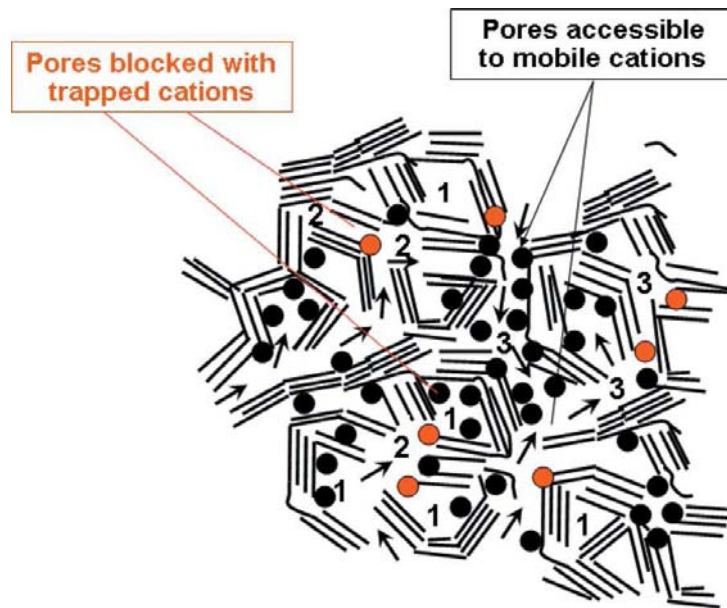


Figure I. 18 : Schéma simplifié de particules de carbone non graphitique.¹¹⁴ Trois types de micropores sont formés préférentiellement par : la partie externe des particules (1), les parois des groupes de particules agglomérées (2) et un mélange de ces deux derniers (3). Les points noirs représentent les cations adsorbés contribuant à la capacité de l'électrode et les points rouges indiquent les cations spécifiquement adsorbés et piégés à un étranglement formés par les particules de carbone.

La Figure I. 18 illustre les cations piégés (points oranges) dans la structure microporeuse du carbone ce qui entraîne une diminution de la capacité accessible au fur et à mesure du cyclage. Les cations piégés peuvent être totalement libérés en appliquant une polarisation anodique modérée.

Par ailleurs, afin de mieux comprendre la relation entre la taille des ions et la taille des pores, Largeot *et al.*⁵² ont caractérisé l'adsorption des ions à partir d'un électrolyte sans solvant. Les liquides ioniques sont d'excellents candidats pour cette étude puisqu'ils sont généralement liquides à température ambiante et ne nécessitent pas d'être dissous dans un solvant. Pour analyser la relation taille de pore/taille des ions, Largeot *et al.* ont étudié le comportement électrochimique de CDC dans une solution de EMI,TFSI (1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis(trifluoro-méthane-sulfonyl)-imide). Cet électrolyte a été choisi car i) il est liquide à température ambiante avec une conductivité à 60°C permettant de faire des mesures électrochimiques (10 mS.cm^{-1}) et ii) les deux ions ont une taille similaire (0,76 et 0,79 nm pour le cation et pour l'anion respectivement).

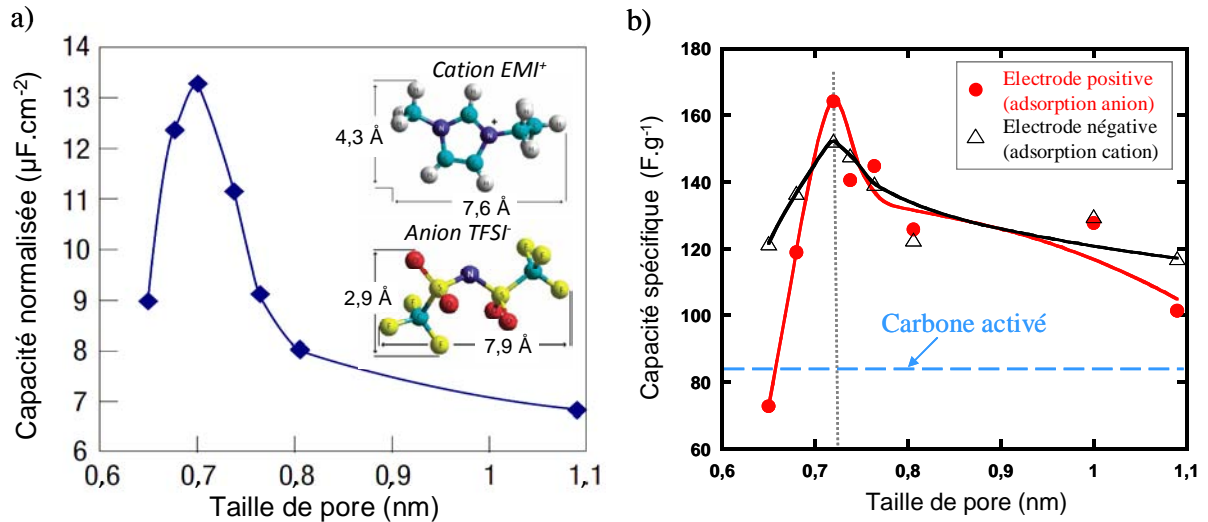


Figure I. 19 : Variation de la capacité de la cellule normalisée (par rapport à la surface spécifique du carbone) en fonction de la taille des pores des échantillons de CDC⁵² (a) et capacité spécifique des électrodes de CDC et de la cellule en fonction de la taille des pores (b).

D'après la Figure I. 19, la capacité passe par un maximum pour une valeur de 0,7 nm, c'est-à-dire lorsque la taille des pores est égale à la taille des ions. De plus, la capacité mesurée avec des carbones microporeux est augmentée de 50% par rapport à celle obtenue avec un carbone activé commercial (PICACTION) utilisé dans les supercondensateurs.¹²⁵ Ces résultats surprenants mettent en évidence l'importance d'ajuster la taille des pores de carbone avec la taille des ions de l'électrolyte. D'autres groupes, comme par exemple Béguin *et al.*,¹²⁶ ont confirmé depuis cet effet en utilisant des liquides ioniques de différentes tailles d'ion.

L'étude de Lazzari *et al.*¹²⁷ réalisée avec des liquides ioniques et des carbones microporeux (tailles de pore entre 1,5 et 2,5 nm) et mésoporeux (taille de pore de 4,5 nm) a également mis en évidence l'importance de la structure des électrodes poreuses et le rôle de la microporosité sur l'adsorption des liquides ioniques. Ils rapportent que les propriétés intrinsèques (conductivité, viscosité) des liquides ioniques ont un faible impact sur la capacité en comparaison avec le rapport taille de pore/taille des ions.

Les travaux présentés ci-dessus témoignent du rôle important des micropores sur l'augmentation de la capacité. Malgré les preuves nombreuses apportées sur ce sujet, le groupe de Centeno *et al.*¹²⁸ a récemment rapporté, à partir de l'étude de 28 carbones de tailles de pore différentes (de 0,7 à 15 nm), que la capacité est indépendante de la taille des pores (Figure I. 20).

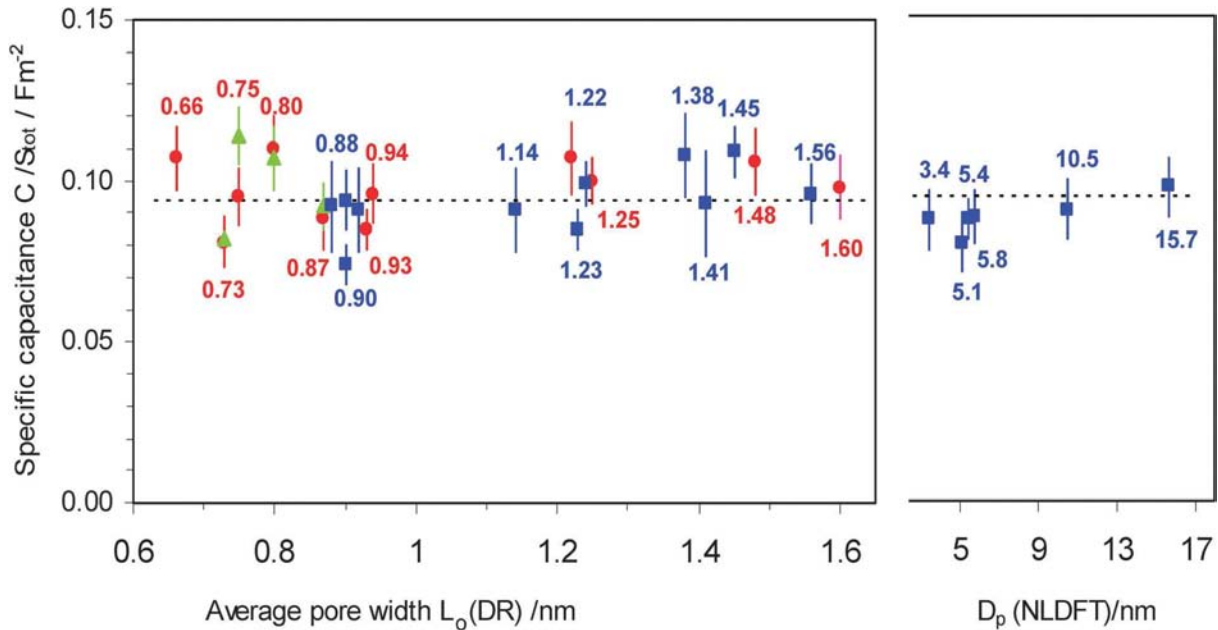


Figure I. 20 : Capacité normalisée par rapport à la surface spécifique des carbones en fonction de la taille moyenne des pores (notée L_0 et D_p).¹²⁸

D'après les résultats obtenus par Centeno *et al.* (Figure I. 20), la capacité normalisée par rapport à la surface spécifique oscille aléatoirement autour d'une valeur constante quelque soit la taille des pores. Ce résultat est en contradiction avec l'augmentation anormale de la capacité obtenue dans les pores inférieurs à 1 nm par Chmiola *et al.*⁹ Cependant il est important de souligner que les carbones utilisés pour l'étude de Centeno *et al.* ne possèdent pas de porosité étroite et contrôlée. Par conséquent, la comparaison de la capacité de ces carbones en fonction de la taille moyenne des pores est imprécise et ne permet pas de conclure quant à l'influence de la taille des pores sur les performances capacitatives.

L'ensemble des travaux reportés ci-dessus, en particulier ceux réalisés par Chmiola *et al.*,⁹ contredisent le modèle de la double couche électrochimique de Helmholtz selon lequel les ions s'adsorbent sur chacune des parois des pores de carbone entourés de leur couche de solvation. Ces résultats montrent également la limite des techniques de caractérisations électrochimiques conventionnelles pour aller plus loin dans l'étude du mécanisme de l'adsorption des ions dans les nanopores, c'est pourquoi des techniques de caractérisations *in situ* apportant des informations plus précises ont été développées.

- *Les techniques de caractérisation in situ*

L'étude *in situ* de l'adsorption des ions dans les pores de carbone dans des électrolytes aqueux et organiques en utilisant la technique de Microbalance Electrochimique à Cristaux de Quartz (EQCM) a montré que des ions comme TEA^+ et BF_4^- solvatés dans le carbonate de propylène pénètrent dans les micropores de carbone sans leur couche de solvation.¹²⁹ Cependant, les ions Li^+ qui sont plus petits et donc plus fortement solvatés, ne perdent qu'une partie de leur couche de solvation lorsqu'ils pénètrent dans les pores.¹³⁰ Les nombres de solvation des ions confinés dans les nanopores de carbone ont été estimés pour une série d'ions (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cl^- ...) en électrolytes aqueux en utilisant la EQCM et une désolvation partielle des ions a été observée, en accord avec les résultats de la Figure I. 16. D'autre part, Aurbach *et al.*¹³¹ ont mis en évidence que les flux d'ions dans les pores sont sensibles à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution. De plus, au potentiel à charge nulle, correspondant à l'inversion de la polarité de l'électrode, ils ont montré que la perméation des ions dans les micropores n'est pas sélective due à la concurrence des flux de contre- et co-ions.^{132,133}

Une autre technique, la dilatométrie électrochimique *in situ*, a été utilisée pour caractériser les variations de volume des électrodes lors de l'adsorption des ions. Hantel *et al.*¹³⁴ ont étudié des CDCs microporeux d'étroite distribution de taille de pore dans l'électrolyte de $\text{NEt}_4^+, \text{BF}_4^-$ 1M dans l'acétonitrile en utilisant cette technique.

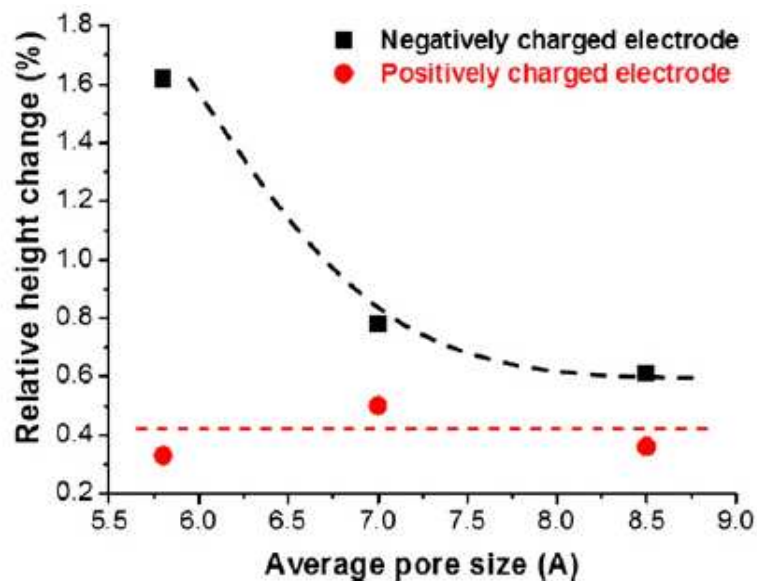


Figure I. 21 : Variation de hauteur relative pour une électrode chargée négativement et positivement à une charge fixée de 130 C.g^{-1} en fonction de la taille des pores.¹³⁴

La Figure I. 21 révèle une légère (< 2%) expansion volumétrique réversible des électrodes résultant d'un gonflement des pores. Les résultats montrent que l'expansion volumétrique des électrodes dépend de la taille des pores, du volume total des pores et de la taille des ions. Ils ont observé que l'expansion de l'électrode positive (où les anions BF_4^- sont adsorbés), est plus faible que celle de l'électrode négative (où les cations NEt_4^+ sont adsorbés). Ce résultat est en accord avec la taille plus petite des anions BF_4^- par rapport à celle des cations NEt_4^+ .¹¹³ De plus, l'expansion de l'électrode négative augmente lorsque la taille des pores de CDCs diminue : les ions sont forcés à pénétrer dans des pores dont le diamètre est inférieur à celui des ions (partiellement désolvatés) sous l'application d'un potentiel. La faible expansion du volume des électrodes (< 2%), même pour de très petits pores (0,58 nm), confirme l'absence de l'intercalation des ions (correspondant à un phénomène redox) dans le mécanisme de stockage des charges et de l'augmentation de capacité associée.

Ces travaux montrent l'intérêt des techniques *in situ* pour étudier l'adsorption des ions de l'électrolyte dans la porosité des électrodes de carbone. Cependant, les techniques expérimentales sont limitées par les matériaux disponibles. Pour essayer d'approfondir la compréhension du phénomène, des méthodes de simulation et de modélisation mathématique se sont particulièrement développées depuis 2008.

IV.3. Nouveaux modèles de l'adsorption ionique dans les micropores : Simulations et modélisations moléculaires

La remise en cause du modèle traditionnel de la double couche basé sur la configuration d'un condensateur plan constitué de deux plaques parallèles (Figure I. 8) a particulièrement motivé la communauté des théoriciens. Dès 2008 et la parution des premiers résultats,¹¹³ Huang *et al.* ont proposé un nouveau modèle empirique pour décrire la « double couche » formée dans les micropores. Ils incluent des facteurs complémentaires dans l'expression de la capacité (Equation I. 5) qui tiennent compte de la taille des pores.¹³⁵

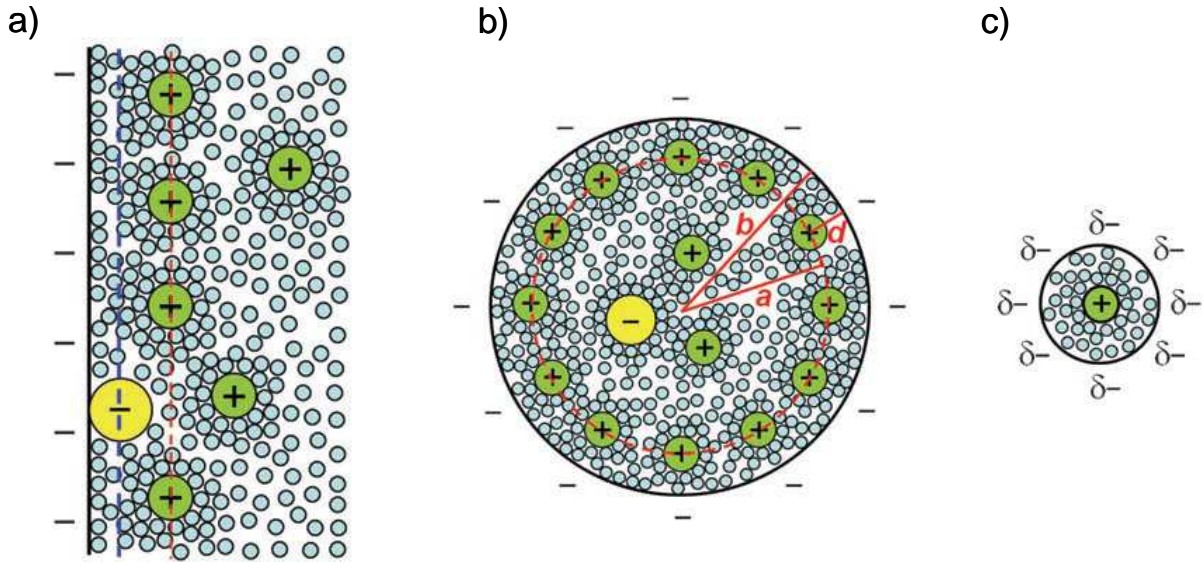


Figure I. 22 : Schémas représentant différents modèles proposés par Huang *et al.* pour décrire la double couche en fonction de la taille des pores,¹³⁵ a) schéma de la double couche d'un condensateur électrique traditionnel constitué de deux plaques parallèles pour des pores supérieurs à 5 nm, b) schéma d'un condensateur électrique « double-cylindre » pour les pores compris entre 2 et 5 nm, c) schéma d'un condensateur électrique représenté comme un « fil dans un cylindre » pour les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

La Figure I. 22 illustre les différents modèles de double couche établis par Huang *et al.* en fonction de la taille de pores. Le modèle traditionnel, présenté Figure I. 22a, montre la double couche formée à l'interface solide/électrolyte dans laquelle on trouve les plans interne et externe d'Helmholtz. Dans ce cas la capacité s'exprime selon l'Equation I. 5 décrite au début de ce chapitre. Ce modèle est adapté pour des tailles de pores supérieures à 5 nm lorsque l'effet de courbure par rapport à la taille du pore devient négligeable. Lorsque la taille des pores est comprise entre 2 et 5 nm, la double couche est constituée de deux cylindres, le cylindre interne de rayon a formé d'une couche d'ions solvatés approchant la paroi du pore et le cylindre externe de rayon b formé par la paroi interne du pore (Figure I. 22b). L'expression de la capacité surfacique C/S obtenue dans des pores compris entre 2 et 5 nm adaptée au schéma de la Figure I. 22b a été décrite par Huang *et al.* par l'équation suivante :

$$C/S = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad \text{Equation I. 7}$$

où ε est la constante diélectrique de l'électrolyte, ε_0 est la permittivité du vide, b est le rayon du pore et d la distance entre la paroi du pore et la couche d'ions solvatés formée à proximité de sa paroi.

Pour les micropores inférieurs à 1 nm, les ions s'alignent dans le pore pour former le modèle de condensateur que Huang *et al.* décrivent comme un « fil dans un cylindre » (Figure I. 22c). Ce modèle est associé à l'équation suivante :

$$C/S = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad \text{Equation I. 8}$$

avec a_0 la taille effective de l'ion désolvaté dans le pore.

Les valeurs théoriques de la capacité pour les micropores calculées avec l'Equation I. 8 coïncident avec les valeurs expérimentales mesurées par Chmiola *et al.*¹¹³ Ces travaux suggèrent que le retrait de la couche de solvation est nécessaire pour que les ions puissent pénétrer dans les micropores. De plus, le rayon ionique a_0 calculé avec l'Equation I. 8 est proche de la valeur de l'ion nu. Cela implique la désolvation totale des ions dans les micropores et que la taille optimale des pores est probablement très proche de celle des ions.

A la suite de ces premiers travaux de modélisations mathématiques montrant que les ions peuvent s'aligner dans un micropore cylindrique, d'autres groupes se sont particulièrement intéressés à la double couche électrochimique en utilisant diverses techniques de simulation basées sur des méthodes quantiques (Dynamique Moléculaire, Reverse Monte Carlo). D'après des travaux récents de modélisations, il est maintenant reconnu que les ions adoptent une structure multicouche à la surface d'une électrode plane de graphite.^{136,137,138} Cette organisation a par exemple été observée par Merlet *et al.*¹³⁶ par des simulations de dynamiques moléculaires. Ils ont étudié la densité ionique des cations et des anions d'un liquide ionique (BMI^+ , PF_6^-) entre deux électrodes de graphite entre lesquelles une différence de potentiel constante est appliquée.

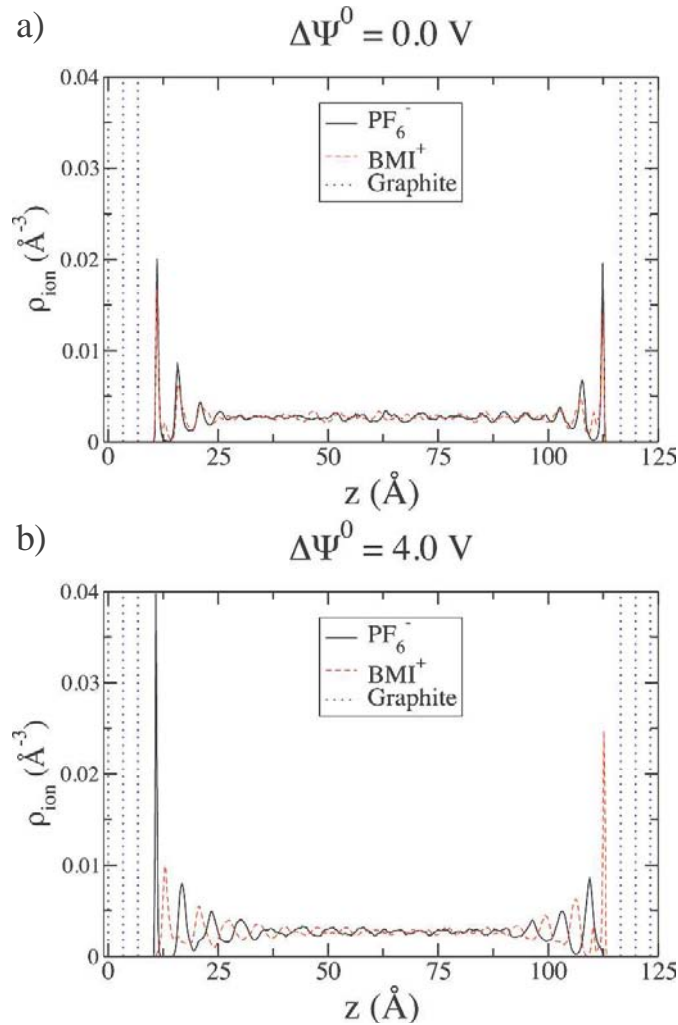


Figure I. 23 : Densités ioniques en fonction de la distance entre les deux électrodes de graphite pour une différence de potentiel de 0 V (a) et de 4 V (b) entre ces deux électrodes.¹³⁶

La Figure I. 23a montre que pour une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes de graphite, la densité ionique de chaque ion est similaire et suit la même évolution entre les deux électrodes. On observe en particulier des pics plus intenses près des électrodes de graphite et on peut distinguer plusieurs couches d'ions centrées à 5, 10 et 15 Å de la surface de l'électrode. A l'inverse, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes (Figure I. 23b), l'organisation des couches d'ions est modifiée. Une alternance de couches composées exclusivement de cations BMI^+ ou d'anions PF_6^- apparaît. Une telle structure correspond à ce que Kornyshev *et al.*^{138,139,140} nomment « effet de sur-écranage » (« *overscreening effect* ») des charges : la charge portée par la première couche d'ions adsorbés à la surface de l'électrode excède la charge de la surface de l'électrode. Cet effet observé sur des électrodes de graphite idéales planes, entraîne l'organisation des contre-ions (dans la deuxième couche) pour compenser cette surcharge (Figure I. 24).

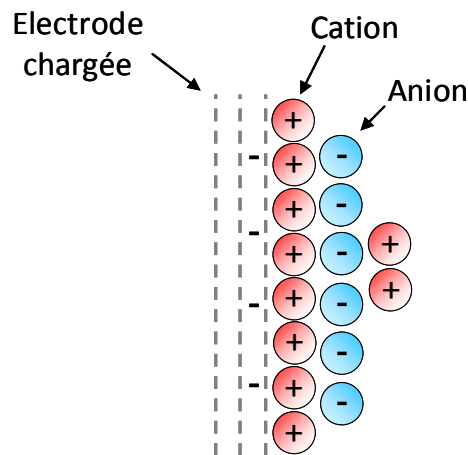


Figure I. 24 : Représentation schématique du sur-écranage des charges à la surface d'une électrode.

Plusieurs groupes ont ensuite modélisé des systèmes poreux plus complexes, particulièrement en utilisant des matériaux modèles tels que les nanotubes de carbone ou des pores en forme de fente.^{141,142,143,144} Shim et Kim, ont récemment modélisé par dynamique moléculaire l'adsorption des ions d'un liquide ionique dans des nanotubes de carbone.^{143,144} Leurs simulations sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux de Largeot *et al.*⁵² du point de vue de la tendance (Figure I. 19) et confirment que la capacité est maximale lorsque la taille des ions est comparable à celle des pores.

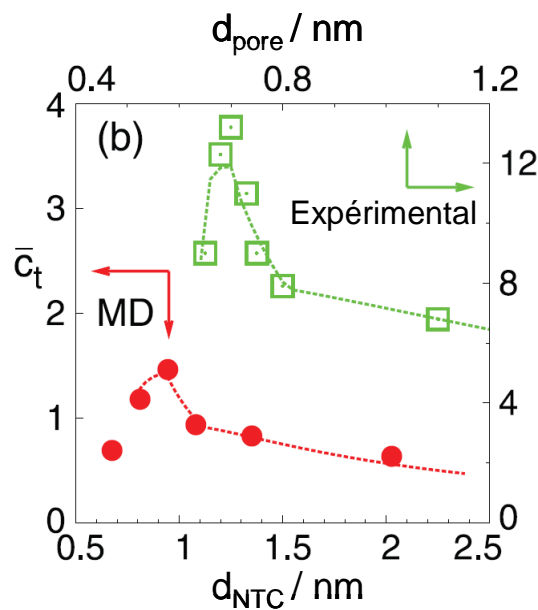


Figure I. 25 : Capacité en fonction de la taille de pore obtenue expérimentalement (Largeot *et al.*⁵²) (carrés verts) et par les modélisations de dynamiques moléculaires de Shim et Kim¹⁴⁴ (points rouges).

La Figure I. 25 montre que la capacité, mesurée expérimentalement⁵² et calculée par simulation,¹⁴⁴ atteint un maximum pour une taille de pore d'environ 0,7 nm. Cependant, la valeur de capacité maximale calculée par les modélisations ($\sim 1,5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) est bien inférieure à la valeur de capacité expérimentale ($\sim 12 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ceci pourrait s'expliquer par une différence de structure du carbone dans les modélisations et les expériences, puisque la structure de la porosité influence la capacité comme l'on reporté Lazarri *et al.*¹²⁷ La modélisation de l'arrangement des ions dans les nanotubes de carbone en fonction du diamètre des tubes est représentée Figure I. 26.

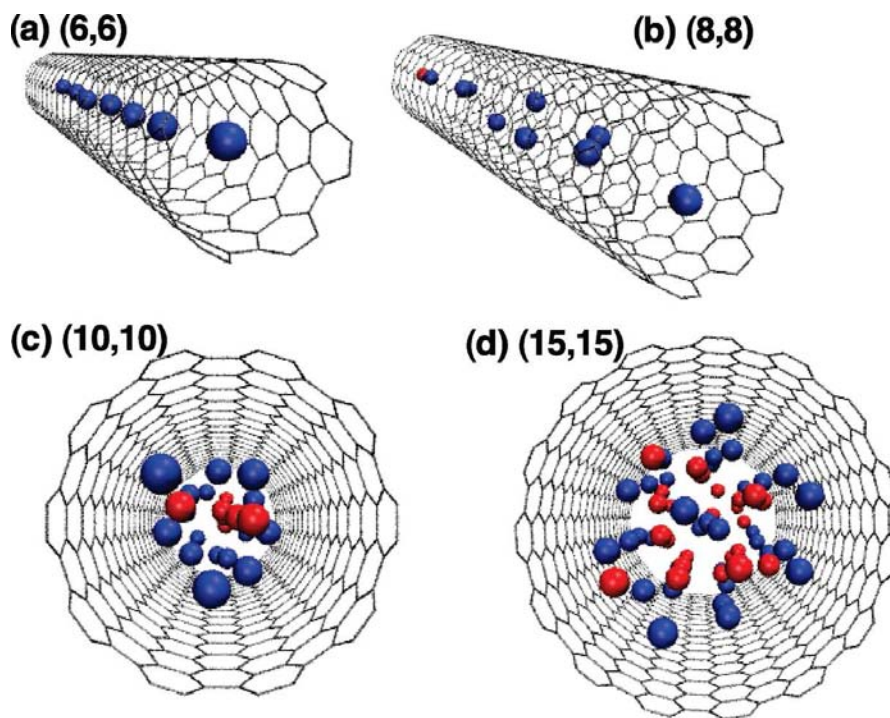


Figure I. 26 : Représentation de la distribution des ions d'un liquide ionique à l'intérieur de nanotubes de carbone, polarisés positivement, de diamètres différents: (6,6), (8,8), (10,10) et (15,15) correspondent respectivement à des diamètres de tube de 0,81, 1,08, 1,35 et 2,03 nm. Les sphères bleues et rouges représentent le centre de masse des positions des ions EMI^+ et BF_4^- respectivement.¹⁴⁴

La Figure I. 26 montre que pour des diamètres de tube proches de celui des ions, seuls les contre ions (BF_4^-) sont présents dans le tube (Figure I. 26a et b). Cependant, lorsque le diamètre du tube est supérieur à celui des ions, des co-ions (EMI^+) dont la charge est identique à celle de l'électrode polarisée sont présents au sein des tubes. Ces résultats mettent en évidence que la structure des cations et des anions d'un liquide ionique ($\text{EMI}^+, \text{BF}_4^-$) confinés dans des nanotubes de carbone change en fonction de la taille des nanotubes. Shim et Kim^{143,144} suggèrent, d'après ces travaux, que l'augmentation de capacité dans les micropores

inférieurs ou proches de 1 nm résulte des changements majeurs dans la distribution des ions à l'intérieur des tubes même pour une faible fluctuation du diamètre du tube. L'adsorption exclusive des ions de charge opposée à celle de l'électrode dans les tubes inférieurs ou proches de 1 nm implique une augmentation de la capacité. En accord avec les modèles proposés par Huang *et al.*¹³⁵, ces modélisations¹⁴⁴ indiquent que lorsque la taille des pores est plus large que celle des ions, la couche compacte d'Helmholtz est en fait composée d'une succession de couches d'ions de charge contraire. Dans ce cas, le nombre de charges adsorbées à la surface de l'électrode est plus important que le nombre de charges de l'électrode polarisée, on observe alors l'effet de sur-écranage décrit par Kornyshev *et al.*¹³⁹ Une telle composition de la double couche dans des pores supérieurs à 1 nm, qui a également été confirmée par les travaux de Feng *et al.*¹⁴⁵ en électrolyte organique, explique la diminution de capacité observée lorsque la taille des pores augmente.

Le groupe de Kaneko¹⁴² a récemment étudié le confinement de l'électrolyte organique communément utilisé, NEt_4BF_4 dans le carbonate de propylène (PC) dans des nanofibres de carbone de 1 nm de diamètre. Pour déterminer l'environnement des molécules de solvant dans les pores de carbone, ils ont associé technique expérimentale et simulation mathématique en utilisant la Diffraction des Rayons X et des modélisations de dynamiques moléculaires.

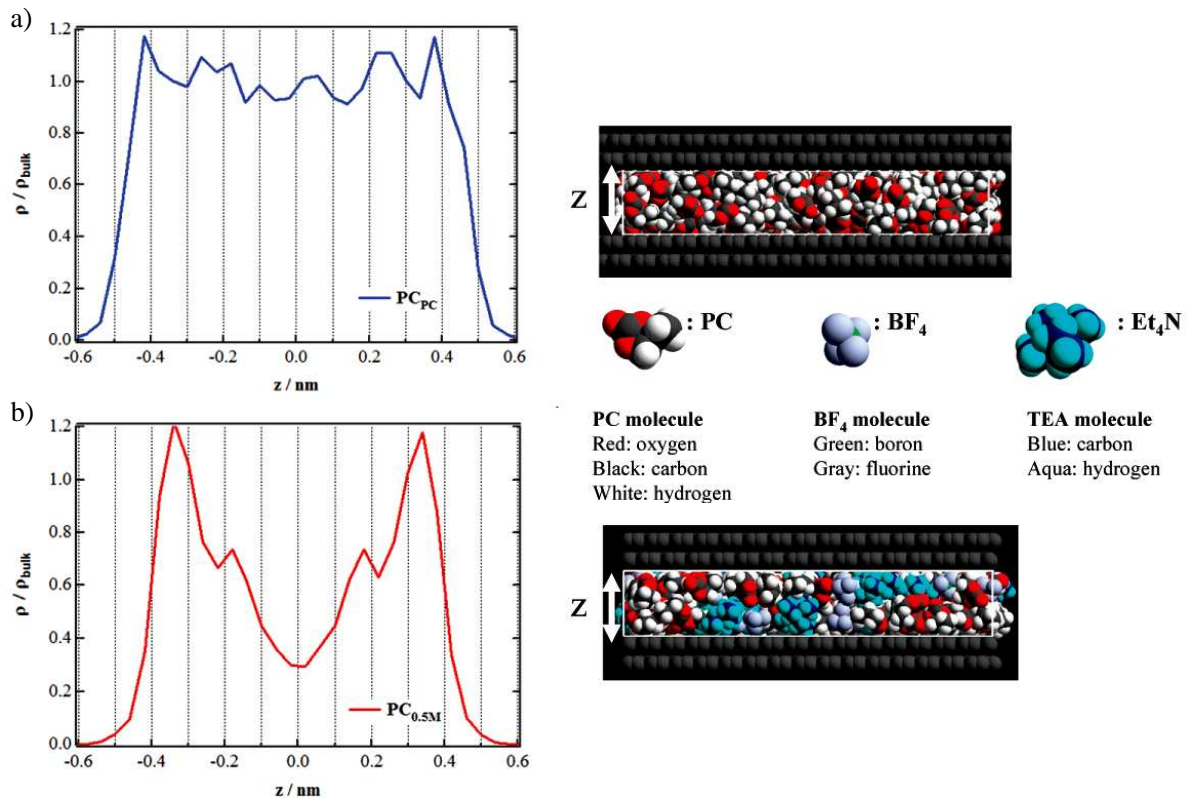


Figure I. 27 : Distributions des molécules de PC pur (A) et d'électrolyte (Et_4NBF_4 0,5 M + PC) (B) le long des pores.¹⁴²

Les résultats de dynamiques moléculaires et de simulation de Reverse Monte Carlo présentés Figure I. 27 montrent que les molécules de solvant ont une organisation différente dans les micropores en fonction de la concentration en sel de l'électrolyte.¹⁴² En l'absence de sel, les molécules de PC sont concentrées dans les micropores sans ordre spécifique. A l'inverse, lorsque le sel est rajouté dans l'électrolyte, les molécules de PC confinées dans les micropores adoptent une orientation particulière le long des parois du pore. Ces résultats mettent en évidence les modifications d'organisation du solvant pour accepter les sels organiques dans un espace confiné. De plus, cette organisation dans les pores confinés est différente de celle de l'électrolyte libre.

Striolo *et al.*¹⁴⁶ ont étudié, par dynamiques moléculaires, l'adsorption d'un électrolyte aqueux entre des feuilles de graphène ; lorsque celles-ci sont neutres, c'est-à-dire qu'aucun champ électrique n'est appliqué, la plupart des ions de l'électrolyte demeurent à l'extérieur des pores. Lorsque la densité de charge à la surface du graphène augmente, plus d'ions pénètrent dans les pores et leur concentration est alors jusqu'à 10 fois supérieure à celle de la solution d'électrolyte à l'extérieur des pores. Ces résultats montrent que l'application d'un champ électrique permet l'adsorption des ions dans des pores dont la taille est inférieure au diamètre des ions solvatés. Par conséquent, ce phénomène confirme une désolvation et/ou une déformation des molécules.

D'autres travaux portent sur l'énergie impliquée dans l'adsorption des ions dans les pores, par exemple, Feng *et al.*¹⁴⁷ ont quantifié l'énergie mise en jeu lors de l'adsorption de petits ions inorganiques dans des pores sub-nanométriques (< 1 nm) polarisés. Leurs travaux ont montré que les ions perdent environ 20% de leur couche de solvation lorsqu'ils pénètrent dans les pores. En comparant différents électrolytes, aqueux et non aqueux, ils ont montré que la désolvation des ions est plus facile en milieu organique. Ces travaux confirment que l'énergie mise en jeu lors de l'adsorption des ions dans les pores dépend de la taille des pores, de leur structure ainsi que de la nature des ions et du solvant de l'électrolyte.

Kondrat et Kornyshev^{141,148} ont introduit le concept d'« état superionique » pour décrire la couche d'ions de charge similaire dense et compacte (Figure I. 28). Ils suggèrent que ce phénomène résulte d'une part de la nature métallique des nanopores de carbone qui a pour effet de réduire les interactions électrostatiques entre les ions de même polarité, et d'autre part, que les énergies de désolvation des ions favorisent le transfert des ions de l'électrolyte vers l'intérieur des pores. Par conséquent, la densité d'ion dans les pores est élevée ce qui explique l'origine de l'augmentation anormale de la capacité dans les micropores.

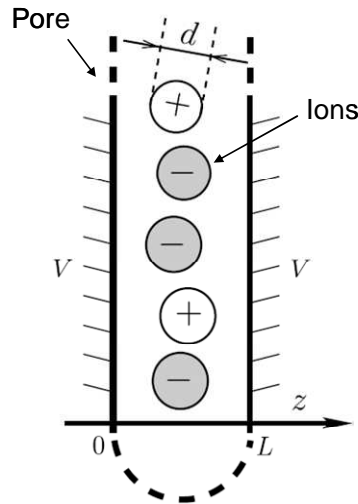


Figure I. 28 : Modèle d'état superionique dans les micropores.¹⁴⁸

La Figure I. 28 illustre l'état superionique pour lequel une couche d'ion dense est formée dans les micropores. A l'inverse, dans les mésopores, les ions s'organisent en couches successives ce qui forme une couche diffuse. Dans ce cas l'épaisseur de la double couche augmente ce qui a pour effet de diminuer la valeur totale de la capacité (Equation I. 5). Par conséquent, la capacité atteint une valeur maximale lorsque la taille des pores de carbone correspond à la taille des ions des liquides ioniques comme cela avait été mis en évidence par Largeot *et al.*⁵². En résumé, la taille des pores affecte l'épaisseur effective de la double couche et par conséquent la capacité.

Les résultats expérimentaux et de modélisations présentés dans cette étude bibliographique témoignent des récentes avancées sur le concept de la double couche dans les pores nanométriques. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années ont apporté plusieurs réponses en ce qui concerne le confinement des ions dans les nanopores. Cependant, des progrès dans la compréhension des mécanismes de stockage des charges dans les supercondensateurs restent encore à réaliser.

V. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par la DGA depuis plusieurs années sur l'amélioration des performances d'énergie et de puissance des supercondensateurs.^{149,150,151} Les performances en terme de puissance ont tout d'abord été améliorées au cours de la thèse de C. Portet (2002 – 2005)¹⁵⁰. Ses travaux sur l'optimisation de l'interface collecteur de courant/matière active a permis de diminuer de moitié la résistance

de série du supercondensateur (de $0,8 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹⁴⁹ à $0,45 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ¹⁵⁰). Par la suite, la thèse de C. Largeot (2005 – 2009)¹⁵¹ a mis en évidence une augmentation de 50% de la capacité en milieu organique ($150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). Ces résultats ont montré que le stockage des charges électriques dans les supercondensateurs implique une désolvation au moins partielle des ions de l'électrolyte lors de leur adsorption dans les pores de carbone. Cette thèse s'inscrit dans la continuité de la thèse de C. Largeot et vise à approfondir et comprendre les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors de l'adsorption des ions dans les nanopores et de la formation de la double couche électrochimique.

L'étude bibliographique développée dans ce chapitre rapporte les principaux travaux menés sur les supercondensateurs en vue d'accroître leurs performances. Les dernières recherches dans ce domaine portent particulièrement sur l'augmentation de capacité obtenue avec des carbones dont la taille de pore est inférieure au nanomètre. Il a été montré que les ions doivent être partiellement désolvatés dans les pores. Cependant, malgré de nombreux travaux en particulier de modélisation, ce phénomène est encore mal compris à ce jour. Nos travaux ont donc pour objectif d'approfondir les connaissances sur l'adsorption/désorption des ions. Nos recherches ont été orientées sur l'étude de l'influence de la taille des pores ($< 1 \text{ nm}$) et de la taille des ions sur le transport ionique et l'adsorption des ions dans les pores. Parallèlement, une autre partie de cette thèse a été consacrée à la caractérisation de la double couche électrochimique par des techniques *in situ* afin de comprendre l'organisation des molécules d'électrolyte dans les pores.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons étudié la cinétique du transport ionique dans des carbones microporeux à porosité très contrôlée (CDCs) de tailles différentes. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence de la désolvation des ions sur leur mobilité dans les micropores et ainsi évaluer les performances de puissance d'électrodes microporeuses. Nous avons également étudié l'influence de la taille des ions et de la nature du solvant de l'électrolyte sur le comportement capacitif des carbones CDCs afin de comprendre les mécanismes de solvation/désolvation des ions dans les micropores.

En complément des caractérisations électrochimiques, nous avons orienté nos recherches vers une approche fondamentale de l'interface électrode/électrolyte en ayant recours à des techniques de caractérisation *in situ*. Nous avons ainsi réalisé, pour la première fois dans le domaine des supercondensateurs, des caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) *in situ* en collaboration avec l'équipe du professeur C. Grey (Université de Cambridge, Royaume-Uni).

Nous présenterons enfin les perspectives de ce travail avant de conclure.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

I. Matériaux utilisés : Les carbones dérivés de carbure

I.1. Synthèse

Les carbones dérivés de carbures (CDCs) sont des carbones nanoporeux dérivés de précurseurs de carbures métalliques. Ceux-ci sont transformés en carbones par des traitements physiques via le traitement par chloration à haute température. Lors de ce procédé les atomes de métal sont extraits du précurseur de carbure métallique (CM) en réagissant avec le chlore (Cl_2) :



Lorsque les atomes métalliques quittent la structure de carbure, les atomes de carbones se réorganisent pour former une structure amorphe et désordonnée composée principalement d'orbitales sp^2 et sp^3 . Les propriétés des CDCs en termes de surface spécifique et de porosité dépendent des conditions de synthèse, notamment du ratio carbure/chlore, de la durée et de la température de chloration comprise entre 300°C et 1200°C .

Dans l'étude qui va suivre, le précurseur choisi est le carbure de Titane (TiC) qui permet d'obtenir des CDCs avec une gamme étendue de tailles de pores tout en conservant une large surface spécifique. Dans la structure du TiC qui est du type NaCl (Figure II. 1), la distance entre les atomes de carbone plus proches voisins est uniforme dans le cristal et relativement faible ($0,4328 \text{ nm}$). A l'issue de la chloration, le carbone obtenu est hautement poreux (porosité : 55% et volume poreux $0,56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et possède une distribution de taille de pores étroite.

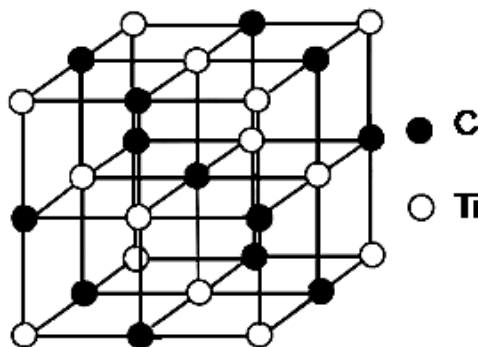


Figure II. 1 : Structure du TiC de type cubique face centrée.

Les carbones dérivés de carbure de titane (TiC-CDCs) ont été synthétisés à l'université de Drexel à Philadelphie (USA) par l'équipe du professeur Gogotsi. La poudre de TiC de taille de particules d'environ 2 μm a été fournie par Alfa Aesar. Les TiC-CDCs ont été synthétisés par chloration de carbure de Titane selon la réaction présentée par l'Equation II.1. Pour cela la poudre de TiC est placée dans un four tubulaire en quartz et chauffé à la température souhaitée, entre 500°C et 900°C pour notre étude, sous atmosphère d'argon afin d'éviter la formation de groupes fonctionnels de surface. Lorsque la température de chloration est atteinte, un flux de chlore de 10 à 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ est appliqué au système pendant 3 heures. Après la chloration, le four est refroidit sous atmosphère d'argon tout comme la montée en température. Afin d'éliminer la présence de chlores résiduels piégés dans les pores du TiC-CDC, les échantillons ont été soumis à un post-traitement sous atmosphère d'hydrogène à 600°C pendant 2 heures.

Des caractérisations par diffractions des rayons X, spectroscopie Raman et Microscopie Electronique à Transmission montrent une évolution graduelle de la structure des TiC-CDCs avec l'augmentation de la température de chloration.¹⁵² La cristallinité des échantillons chlorés à partir de 800°C augmente avec la température ; au dessus de 1000°C le carbone amorphe est toujours présent mais en plus faible quantité. D'autre part, des analyses dispersives en énergie (EDX) et par spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont montré que la teneur en oxygène associée à la quantité de groupements fonctionnels de surface est relativement faible (maximum : 3,4% en masse) après le post-traitement sous hydrogène.

I.2. Porosité des TiC-CDCs

La porosité et la surface spécifique des TiC-CDCs dépendent de leurs conditions de synthèse, en particulier la température de chloration et le type de post-traitement effectué. Comme cela a été décrit précédemment, les CDCs ont la particularité d'avoir une taille de pore monodisperse inférieure ou égale à 1 nm et qui peut être ajustée en fonction de la température de synthèse.

La méthode d'adsorption de gaz permet de mesurer la surface spécifique des TiC-CDCs et le diamètre moyen des pores.

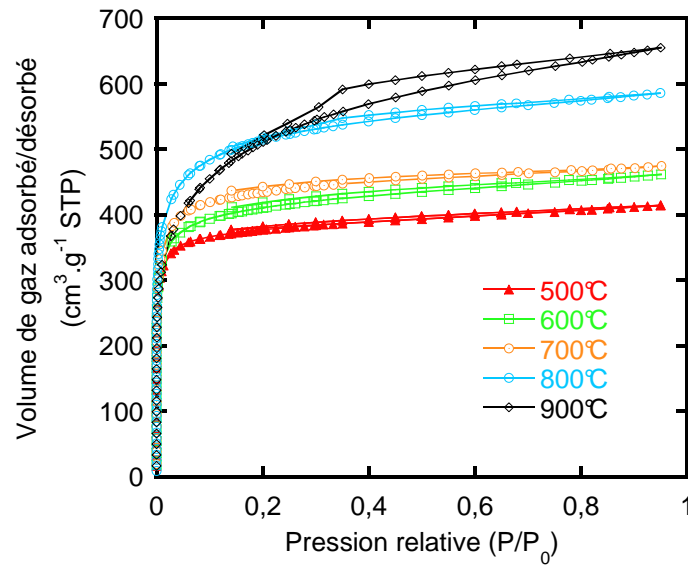


Figure II. 2 : Isothermes d'adsorption d'argon à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ des échantillons de TiC-CDC synthétisés à différentes températures.

La Figure II. 2 présente les isothermes d'adsorption d'Argon à -196°C de plusieurs échantillons de TiC-CDC synthétisés entre 500 et 900°C . Le volume d'argon adsorbé à une pression relative (P/P_0) de ~ 1 augmente avec la température de synthèse. Jusqu'à une température de synthèse de 800°C , aucune hystérésis n'est observée, l'isotherme d'adsorption est de type I^{68} témoignant d'une texture exclusivement microporeuse. Pour le TiC-CDC synthétisé à 900°C , une légère hystérésis est observée témoignant de la présence de mésopores. Cependant, l'importante augmentation du volume d'Argon adsorbé à très faible pression relative indique une grande quantité de micropores.

La taille et la distribution des tailles de pores sont calculées par la méthode NLDFT (Non Local Density Functional Theory) d'après les isothermes d'adsorption d'Argon (Figure II. 2). Pour ces calculs, les pores sont considérés en forme de fente et les molécules de gaz adsorbées comme un fluide composé de sphères solides.

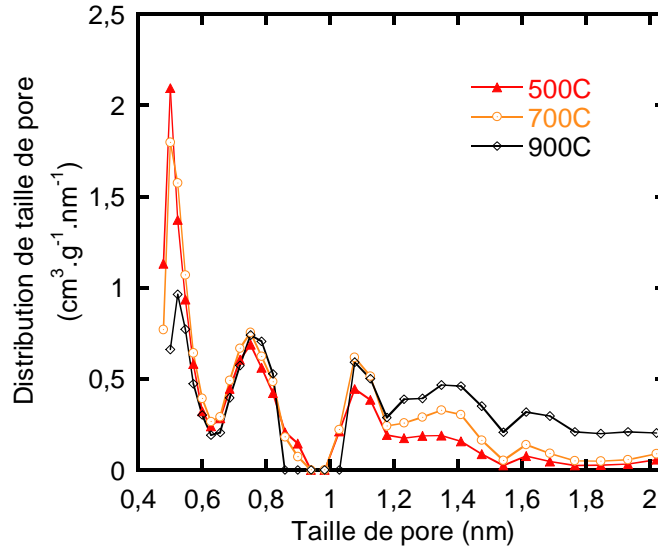


Figure II. 3 : Distribution de taille de pore des TiC-CDCs synthétisés entre 500°C et 900°C.

Tableau II. 1 : Taille des pores et surface spécifique des TiC-CDCs à différentes températures de chloration.

Température de chloration des TiC-CDC (°C)	Taille de pore (nm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
500	0,68	1140
600	0,74	1269
700	0,76	1401
800	0,80	1595
900	1,00	1625

Le Tableau II. 1 résume les différentes tailles de pore et la surface spécifique obtenues pour différentes températures de chloration pour la synthèse des TiC-CDCs. Ces deux paramètres augmentent lorsque la température de synthèse augmente. En utilisant les TiC-CDCs pour notre étude, nous pouvons exploiter une gamme de micropores de 0,68 nm à 1 nm possédant une grande surface spécifique de 1140 à 1625 m².g⁻¹ en sélectionnant des TiC-CDCs synthétisés entre 500°C et 900°C (Tableau II. 1).

I.3. Modélisations de la structure des TiC-CDCs

Palmer *et al.*^{153,154} (Figure II. 4) ont modélisé par dynamiques moléculaires des CDCs synthétisés à différentes températures et donc ayant différentes tailles de pore.

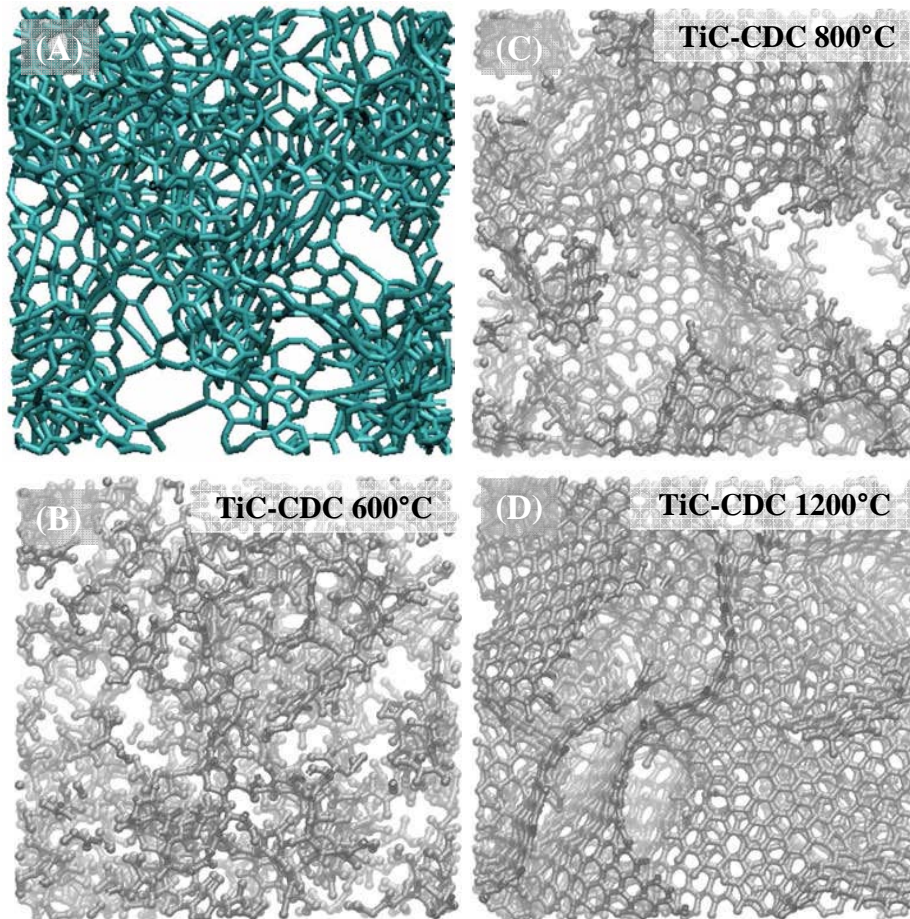


Figure II. 4 : Représentation de la structure d'un TiC-CDC (A),¹⁵³ synthétisé à 600°C (B), 800°C (C) et 1200°C (D) obtenue par simulation de Reverse Monte Carlo Hybride.¹⁵⁴

La Figure II. 4 indique que les CDCs ont une structure poreuse très désordonnée, elle ne contient presque pas de feuillets de graphène et aucun pore en forme de fente. Ces modélisations indiquent d'autre part que les pores sont interconnectés. Une telle structure pourrait expliquer le maintien d'une capacité élevée même pour des vitesses de charge et de décharge très rapides comme cela a été observé par Chmiola *et al.*⁹

II. Outils de caractérisation électrochimique

II.1. Cellule électrochimique de 4 cm² à 2 ou 3 électrodes

II.1.1. Préparation des matériaux utilisés

- *Les films de matière active*

Les films de matière active sont composés de 95% de poudre de carbone et de 5% de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ce qui permet d'obtenir des films ayant une bonne tenue mécanique, avec une faible résistance et qui n'altère pas la porosité du carbone.¹⁵⁵

Pour la préparation des films, la poudre de carbone et le PTFE sont mis en suspension dans de l'éthanol. Les deux produits sont mélangés et chauffés jusqu'à évaporation de l'éthanol et obtention d'une pâte. Celle-ci est ensuite malaxée et étalée pour former un film homogène ayant une bonne tenue mécanique. Ce dernier est ensuite séché à l'air puis sous vide à 120°C avant d'être testé électrochimiquement.

Généralement, les électrodes sont des carrés de 4 cm², dont la matière active a une densité de 15 mg.cm⁻² et une épaisseur comprise entre 250 et 450 μm selon la nature de la poudre de carbone utilisée.

- *Les collecteurs de courant*

Afin de minimiser la résistance de contact entre les collecteurs de courant et la matière active, ceux-ci sont traités selon un protocole mis au point par Portet *et al.*¹⁵⁰ au sein du laboratoire. Le matériau couramment utilisé en milieu organique et liquide ionique est l'aluminium qui possède une bonne conductivité (40.10⁴ S.cm⁻¹), une faible densité volumique (2,7 g.cm⁻³) et une bonne résistance à la corrosion. L'aluminium utilisé a une pureté de 99,5% (classe 1050A), celui-ci est laminé à une épaisseur de ~ 250 μm.

Le traitement des feuilles d'aluminium consiste en plusieurs étapes :

- *Un décapage chimique* : les feuilles d'aluminium sont tout d'abord dégraissées dans la soude (1M) pendant 20 minutes, ce qui permet également d'éliminer une fine couche d'alumine et ainsi préparer la surface pour l'étape de dissolution suivante. Les feuilles sont ensuite immergées dans de l'acide chlorhydrique (1M) à 80°C pendant 2 minutes. Cette étape

permet d'éliminer l'alumine et de créer des cavités à la surface du collecteur par dissolution de l'aluminium.

- *Rinçage* à l'eau distillée et séchage des feuilles d'aluminium décapées
- *Dépôt d'une couche de carbone* par trempage-retrait à partir d'une barbotine. La barbotine est constituée de particules de noir d'acétylène en suspension dans une solution de polymère à base de HexaMéthylèneTétrAmine (HTMA).
- *Traitement thermique* à 470°C avec un palier de 4 heures pour éliminer le polymère.
- *Brossage* des collecteurs pour éliminer l'excès de noir d'acétylène.
- *Soudage* d'un fil d'aluminium sur les feuilles d'aluminium pour permettre un contact électrique.
- *Séchage* sous vide à 120°C pour éliminer les traces d'eau.

L'utilisation du noir d'acétylène, dont la conductivité est élevée ($\sim 100 \text{ S.cm}^{-1}$), permet d'optimiser le contact électrique au niveau de l'interface collecteur de courant/matière active.

II.1.2. Assemblage des cellules électrochimiques

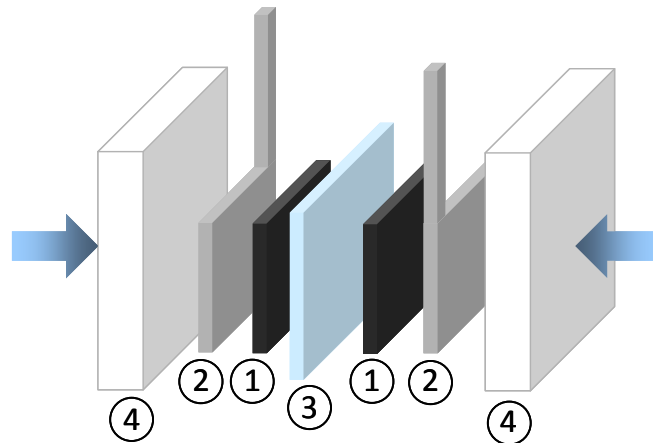


Figure II. 5 : Schéma d'une cellule test composée de films de carbone (1), de collecteurs de courant (2), d'un séparateur (3) et de plaques en téflon (4).

La Figure II. 5 présente la composition d'une cellule de test conventionnelle. Celle-ci est constituée de deux collecteurs de courant (2) sur lesquels les films de matière active (1) sont laminés. Les deux électrodes symétriques ainsi formées sont séparées par un séparateur (3) qui est un film polymérique poreux d'environ 50 μm , généralement du PTFE (Société Gore) ou du polypropylène (Batscap). L'ensemble des éléments est maintenu sous pression

($\sim 5 \cdot 10^5$ Pa) entre deux plaques de téflon (4) par des pinces en acier inoxydable. Cet ensemble est ensuite immergé dans un électrolyte. Cette cellule électrochimique est préparée en boîte à gant sous atmosphère inerte d'argon. Après assemblage, celle-ci est placée dans une boîte étanche pour préserver l'atmosphère d'argon lors des tests électrochimiques.

Ces cellules peuvent être utilisées dans un montage deux électrodes ou trois électrodes. En utilisant un montage trois électrodes, il est possible de mesurer individuellement la capacité de chaque électrode. Pour ce montage, un fil d'argent est utilisé comme quasi-référence. Celui-ci est placé au plus près des électrodes mais ne doit pas être en contact avec les éléments de la cellule et les pinces en acier inoxydable.

Pour certaines de nos études, nous avons utilisé ce type de cellule électrochimique mais en apportant des modifications dans la configuration. Ces changements sont en particulier nécessaires pour les caractérisations par spectroscopie RMN *in situ* afin d'adapter la cellule électrochimique aux conditions expérimentales.

II.2. La microélectrode à cavité

Généralement, les matériaux de supercondensateur sont testés sous forme d'électrode de grande surface. Cependant, la mise en œuvre d'une telle configuration, incluant la mise en forme des électrodes, le design de la cellule et les caractérisations électrochimiques peut nécessiter plusieurs jours. L'objectif de nos recherches étant d'étudier la relation taille des pores/taille des ions de l'électrolyte, il est nécessaire de tester de nombreux systèmes électrode/électrolyte. Il est donc préférable d'utiliser une méthode permettant une analyse électrochimique rapide et nécessitant une faible quantité de matériau. La technique de Microélectrode à Cavité (CME) répond à ces critères. Cet outil peut être utilisé pour tester des matériaux de batterie, par exemple pour les accumulateurs Lithium-ion¹⁵⁶, mais aussi pour effectuer une analyse électrochimique rapide de matériaux de carbone pour les supercondensateurs.¹⁵⁷ Dans notre étude, l'adsorption des ions dans la porosité du carbone est donc caractérisée à l'aide d'une CME.

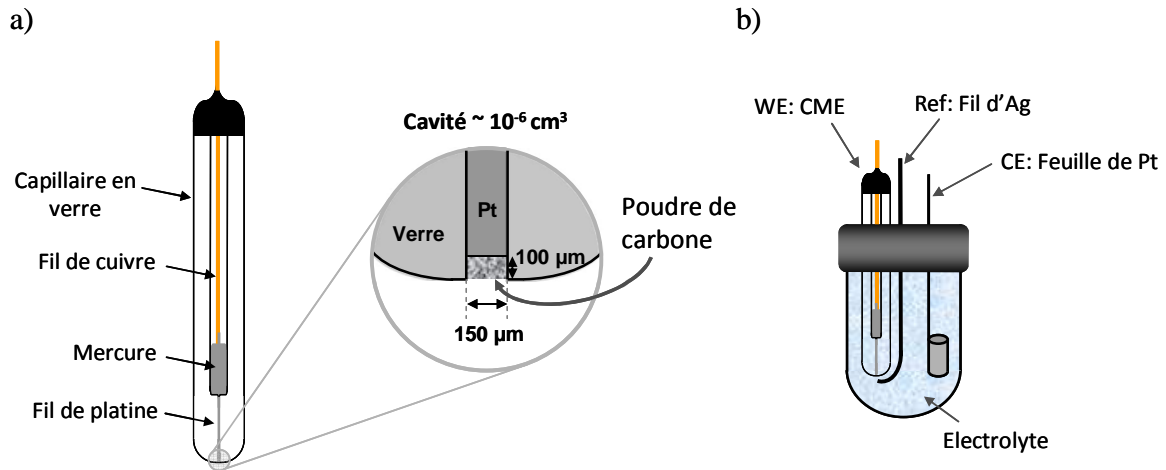


Figure II. 6 : Schéma de la microélectrode à cavité (a) et de la cellule utilisée pour les caractérisations électrochimiques (b)

La Figure II. 6a présente le schéma de la CME. Celle-ci est fabriquée en scellant un fil de platine de 150 µm de diamètre dans un capillaire en verre. L'extrémité du capillaire contenant le fil de platine scellé a été polie avec un papier abrasif, suivi d'un polissage fin avec des particules de diamant de 3 µm. Pour créer une cavité permettant d'accueillir le matériau à tester, la partie du platine scellée dans le verre a été dissoute dans de l'eau régale (acide chlorhydrique + acide nitrique) à 80°C. Les dimensions de la cavité sont contrôlées en répétant cette opération plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une profondeur d'environ 100 µm et d'un diamètre d'environ 150 µm (Figure II. 6a). C'est ainsi qu'on obtient une cavité conductrice et électrochimiquement inerte. Afin de connecter le platine avec un potentiostat, un fil de cuivre est inséré dans le capillaire. Quelques gouttes de mercure sont utilisées pour réaliser le contact entre le fil de cuivre et le fil de platine (Figure II. 6). Enfin, à l'extrémité du capillaire non scellé, le fil de cuivre est scellé dans le verre.

Une autre microélectrode à cavité, fournie par le réseau Français « CNRS microélectrode à cavité » a également été utilisée. Pour cette CME le diamètre du fil de platine est de 60 µm. La cavité, de 30 µm de diamètre et de 40 µm de profondeur, a été creusée dans celui-ci en pointant un laser à l'extrémité du platine. Un collecteur de courant en cuivre entoure le fil de platine dans le capillaire en verre et le contact est assuré en introduisant de la poudre de graphite.

Pour les caractérisations électrochimiques, la cavité des CMEs sont remplies en pressant la pointe de la microélectrode sur une petite quantité de poudre déposée sur une plaque en verre.

La microélectrode est une technique qui présente deux principaux avantages :

- une très faible quantité de matériau est nécessaire (quelques microgrammes) du fait de la petite dimension de la cavité ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^3$),
- la chute ohmique (RI) est faible.

La chute ohmique doit être faible dans une cellule électrochimique afin de ne pas altérer les mesures. La chute ohmique correspond à la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence résultant du passage d'un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ceci a pour effet de diminuer le potentiel réellement appliqué d'une valeur RI, R étant la résistance de l'électrolyte et I le courant mesuré. Or, les courants mesurés avec la microélectrode sont très faibles (quelques nanoampères ou microampères). Par conséquent, la chute ohmique est très faible et n'affecte pas les mesures même à des vitesses de balayage en potentiel élevées, I étant proportionnel à la vitesse de balayage.

Dans ces conditions, il est donc possible d'utiliser des vitesses de balayage extrêmement rapides sans altérer l'analyse des matériaux.¹⁵⁸ La microélectrode à cavité est donc principalement utilisée pour l'étude cinétique des réactions électrochimiques à l'interface entre les particules et l'électrolyte^{157,159} ou pour la mesure précise du coefficient de diffusion des ions à l'intérieur des particules de carbone.^{76,156}

La microélectrode à cavité est une technique permettant d'étudier les performances électrochimiques d'un échantillon de façon systématique et rapide tout en utilisant que très peu de matière active. Cependant, la faible quantité de matériau introduite dans la cavité lors de chaque test ne peut pas être contrôlée avec précision. La CME est donc une technique de caractérisation *qualitative* permettant d'observer le comportement capacitif d'un matériau. Cet outil nous permet de déterminer la taille de pore optimale pour un électrolyte donné et peut être utilisé pour déterminer les couples taille de pore/taille des ions les mieux adaptés pour obtenir les performances capacitives optimales.

Un montage à trois électrodes (Figure II. 6b) est utilisé pour tester les matériaux carbonés. La microélectrode est insérée dans une cellule contenant une contre électrode de platine dont la surface est de 1 cm^2 . La surface de cette électrode doit être suffisamment grande pour compenser la charge de l'électrode de travail (CME) due à l'adsorption des ions. Un fil d'argent est utilisé comme quasi-référence, celui-ci est placé le plus près possible de la cavité l'électrode de travail (Figure II. 6b). Grâce à ce montage trois électrodes, il est possible d'étudier individuellement l'adsorption des anions et des cations, en polarisant l'électrode de travail positivement et négativement respectivement.

III. Techniques de caractérisation électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des différents couples électrode/électrolyte sont réalisées par voltammétrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces méthodes sont communément utilisées pour évaluer le comportement capacitif des électrodes et pour effectuer des études cinétiques.

III.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des méthodes les plus utilisées en électrochimie pour caractériser les propriétés des électrodes et des interfaces électrode/électrolyte. Elle est par conséquent très bien adaptée à la caractérisation des supercondensateurs. Cette technique permet d'étudier le comportement capacitif, la réversibilité de la charge et de la décharge, la cinétique des processus et le cyclage du système. Elle permet également de déterminer les limites de potentiel pour lesquelles le système fonctionne de manière réversible et de vérifier la présence éventuelle de réactions faradiques parasites. Dans nos études, cette technique permettra en particulier d'évaluer le comportement capacitif de différents systèmes électrodes/électrolyte et ainsi étudier la relation taille de pore/taille des ions.

La voltammétrie cyclique est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique qui consiste à mesurer un courant en fonction du potentiel (ou du temps). Le potentiel des électrodes varie à une vitesse de balayage constante et évolue donc linéairement en fonction du temps (Figure II. 7) entre deux potentiels fixés U_1 et U_2 .

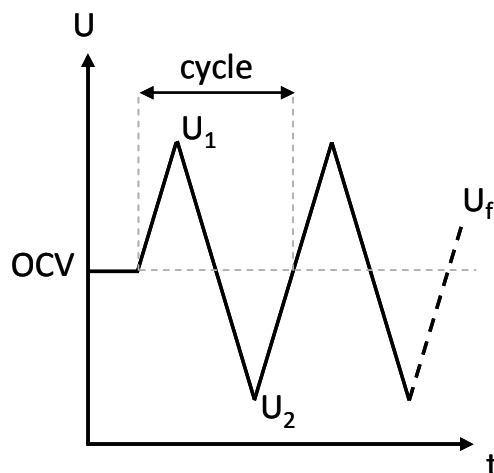


Figure II. 7 : Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps.

La Figure II. 7 illustre la variation linéaire du potentiel de l'électrode en fonction du temps qui s'exprime selon l'équation suivante :

$$U = U_0 + vt \quad \text{Equation II. 2}$$

avec :

- U le potentiel de l'électrode (en V)
- U_0 le potentiel de l'électrode en circuit ouvert (OCV) (en V)
- v la vitesse de balayage (en $V.s^{-1}$)
- t le temps (en s)

Lors des tests de voltammétrie cyclique, on mesure un courant en fonction du potentiel appliqué. Dans un supercondensateur, le courant résulte de l'adsorption électrostatique des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes de carbone poreux. Ce mécanisme étant normalement réversible, lorsque le sens du balayage en potentiel est inversé, la réponse en courant « retour » (réduction) doit être symétrique à la réponse « aller » mesurée (oxydation). La voltammétrie cyclique permet d'évaluer la réversibilité de ce processus.

Dans un supercondensateur à double-couche électrochimique idéal, correspondant à une capacité parfaite, le courant (i), la vitesse de balayage ($v=du/dt$) et la capacité (C), sont reliés par la relation $i=Cv$. Le courant de charge et de décharge de la double-couche est proportionnel à la vitesse de balayage. La capacité de double-couche étant fixe, lorsque le potentiel de l'électrode varie à une vitesse de balayage constante, le courant mesuré en fonction du potentiel est par conséquent constant. Le voltammogramme d'un supercondensateur idéal, correspond donc à un rectangle parfait (Figure II. 8a) où aucun processus faradique n'est observé (absence de pics) et où les phénomènes sont totalement réversibles. Cependant, expérimentalement les courbes intensité-potentiel présentent généralement quelques différences par rapport au voltammogramme parfaitement rectangulaire. Ces écarts s'expliquent par la présence de résistances, placées en série ou en parallèle, correspondant aux résistances d'interface ou à la résistance de l'électrolyte dans les pores. Dans ce cas, le courant évolue selon une fonction exponentielle de la résistance (R) et de la capacité (C) :

$$i(u) = C \frac{du}{dt} - C \frac{du}{dt} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad \text{Equation II. 3}$$

Dans l'Equation II. 3, le premier terme correspond à un régime permanent et le second terme à un régime transitoire, c'est-à-dire un régime pour lequel le système n'a pas encore atteint un état stable (régime permanent). D'après l'Equation II. 3, l'évolution du régime transitoire dépend de la constante de temps RC du système. Celle-ci correspond au temps nécessaire au système pour atteindre la moitié de sa capacité maximale. La valeur de capacité étant élevée, même une faible valeur de résistance peut entraîner une constante de temps de quelques secondes. Le second terme de l'Equation II. 3 devient négligeable après quelques constantes de temps, ce qui correspond à une déformation symétrique du voltammogramme lorsque le potentiel est inversé (Figure II. 8b).

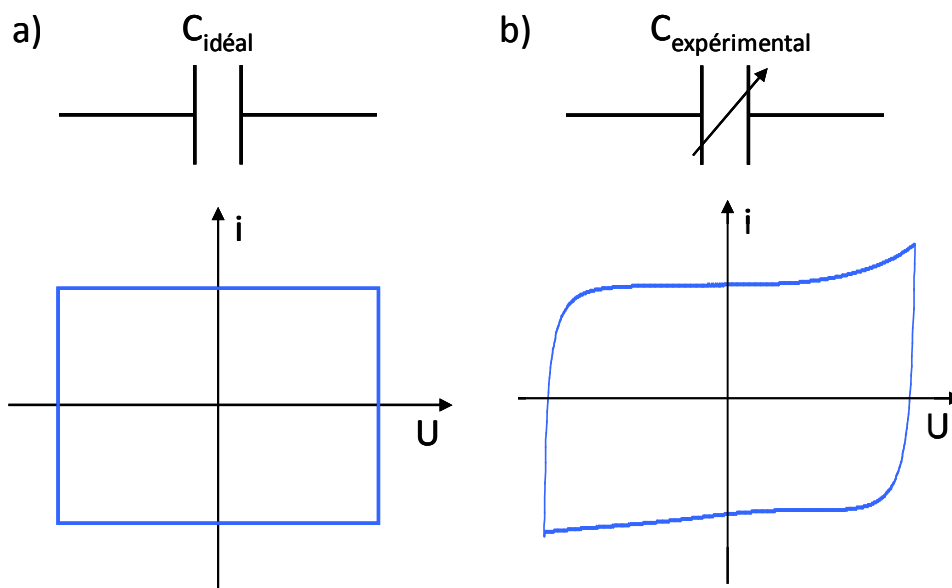


Figure II. 8 : Voltammogramme d'un comportement supercapacitif idéal (a) et réel (b).

La voltammétrie cyclique est une technique permettant d'évaluer le comportement capacitif d'un système et de mettre en évidence les phénomènes présents lors de sa charge et de sa décharge.

III.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil efficace pour étudier les phénomènes d'interface électrode/électrolyte. Il s'agit d'une technique dite stationnaire basée sur l'utilisation de fonction de transfert. La SIE repose sur la mesure de la réponse en fréquence suite à une perturbation du système électrochimique étudié.

Généralement, on impose une variation en tension sinusoïdale de faible amplitude ($\pm 10 \text{ mV.s}^{-1}$) avec une pulsation ω , qui s'écrit sous la forme :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\omega t) \quad \text{Equation II. 4}$$

avec :

- U_0 le potentiel (en V) fixé pour la mesure d'impédance. Dans notre étude le choix de ce potentiel permettra de séparer l'étude de l'adsorption des anions et des cations.
- ΔU l'amplitude en tension (en mV) du signal
- $\omega = 2\pi f$ la pulsation (en Hz) avec f la fréquence (en Hz) variant généralement de quelques MHz à quelques mHz.

La réponse à cette perturbation est un courant sinusoïdal d'amplitude ΔI déphasé d'un angle φ :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Equation II. 5}$$

avec I_0 le courant initial de la cellule. Dans notre étude, la mesure de SIE se fait lorsque le système est à un état stationnaire et que le courant I_0 est nul.

Les Equations II. 4 et 5 s'expriment généralement sous forme complexe afin de simplifier les calculs mathématiques :

$$\Delta U(\omega) = \Delta U_{\max} \exp(j\omega t) \quad \text{Equation II. 6}$$

et

$$\Delta I(\omega) = \Delta I_{\max} \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{Equation II. 7}$$

L'impédance électrochimique complexe est utilisée pour modéliser la réponse en fréquence d'un système. Par analogie avec une résistance, l'impédance se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport de la tension complexe et du courant complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{U_{\max}}{I_{\max}} \exp(-j\varphi) = |Z(\omega)| \exp(-j\varphi) \quad \text{Equation II. 8}$$

L'Equation II. 8 peut aussi s'écrire en séparant la partie réelle (Z') et la partie imaginaire (Z'') de l'impédance :

$$|Z(\omega)|\exp(-j\varphi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Equation II. 9}$$

Dans l'Equation II. 9, la partie réelle de l'impédance (Z') et la partie imaginaire (Z'') correspondent à une résistance et à un condensateur respectivement, assemblés en série (Figure II. 9).

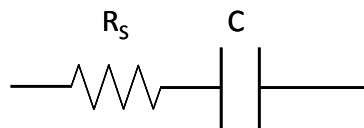


Figure II. 9 : Schéma d'une résistance en série R_s et une capacité C associées en série représentant le comportement en fréquence d'un supercondensateur.

L'impédance du circuit décrit par le schéma de la Figure II. 9 peut être donc définie selon l'Equation II. 10 :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad \text{Equation II. 10}$$

D'après l'Equation II.10, à hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), l'impédance tend vers une résistance pure et à l'inverse à basses fréquence ($\omega \rightarrow 0$), l'impédance tend vers une capacité pure.

Graphiquement, la variation de l'impédance en fréquence est généralement représentée par un diagramme de Nyquist représentant l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle (Figure II. 10).

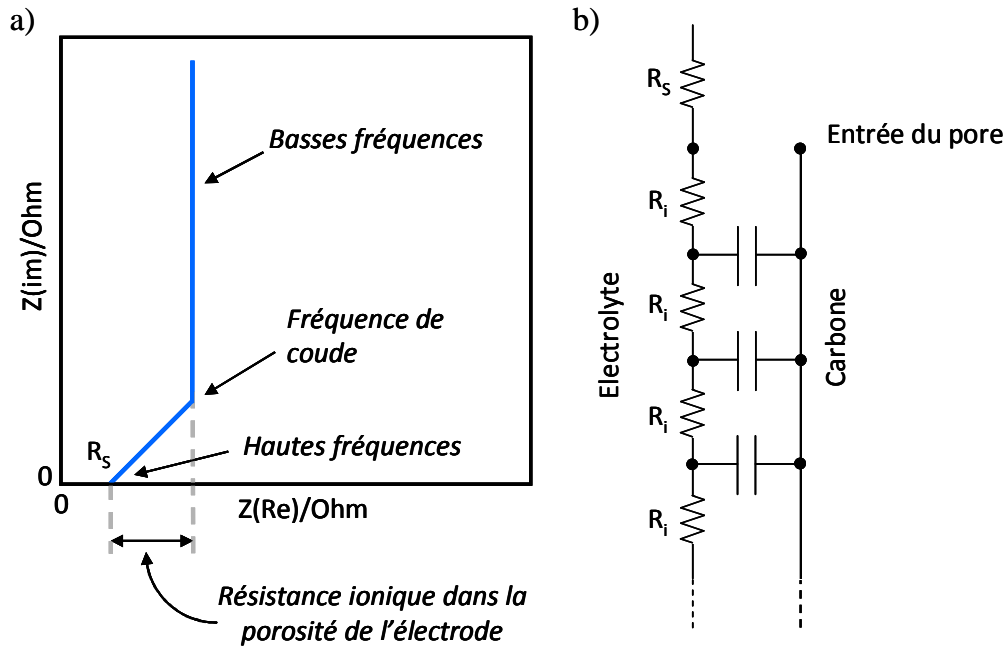


Figure II. 10 : Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse de carbone d'un supercondensateur (a) et circuit équivalent d'un pore imprégné d'électrolyte composé d'un réseau de résistances (R_i) et de capacités (b).

La Figure II. 10a montre le diagramme de Nyquist représentant le comportement en fréquence d'un système électrode/électrolyte classique. A haute fréquence, où le diagramme coupe l'axe des réels, le système se comporte comme une résistance idéale (R_s). La partie du diagramme dont la pente est inclinée à $\approx 45^\circ$ correspond à un domaine de fréquences intermédiaires correspondant à la propagation du signal électrique dans la structure poreuse du carbone ; ce domaine peut être rattaché au transport des ions dans la porosité de l'électrode. Cette zone intermédiaire est marquée par la fréquence de coude (f_c) pour laquelle le système adopte le comportement d'une capacité. A basse fréquence, la droite du diagramme est quasi-verticale et parallèle à l'axe des ordonnées, ce qui correspond au comportement capacitif du système. La Figure II. 10b présente le circuit équivalent d'un pore cylindrique rempli d'électrolyte décrit par De Levie.^{171,172} Ce modèle, considère que le circuit équivalent d'un pore cylindrique est constitué d'un réseau de résistance R et capacité C dont la distribution est uniforme le long du pore.

La mesure de SIE permet d'observer le comportement en fréquence d'un système électrode/électrolyte. Grâce à cette technique, nous pouvons étudier plus particulièrement le transport des ions de l'électrolyte dans la structure poreuse des électrodes de carbone. Par ailleurs, il est possible de calculer la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores et

d'évaluer la capacité des électrodes. La forme du diagramme de Nyquist et les calculs utilisés pour évaluer la capacité des électrodes seront plus détaillés dans le chapitre III.

La voltammétrie cyclique et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) sont deux techniques complémentaires pour évaluer le comportement capacitif d'un système électrode/électrolyte et le transport des ions de l'électrolyte dans la porosité du carbone.

Les tests électrochimiques de voltammétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés avec un potentiostat VMP3 (Biologic) multivoies, contrôlé par le logiciel EC-Lab V10.12.

IV. Techniques de caractérisation structurale

IV.1. Adsorption de gaz

Le phénomène d'adsorption se produit lorsqu'un gaz ou un liquide est fixé à la surface d'un solide. Ce dernier est appelé adsorbant et le fluide susceptible de s'adsorber à sa surface est appelé adsorbat. Le phénomène associé à la libération de la substance adsorbée est la désorption.

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption). Dans les deux cas, il s'agit de phénomènes de surface. La chimisorption implique un échange d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, comme c'est le cas dans les réactions chimiques. Ce phénomène entraîne des modifications de propriétés du solide et est rarement réversible. A l'inverse, la physisorption ne met en jeu que des interactions de faible intensité (Van der Waals)¹⁶⁰ entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce processus totalement réversible ne modifie pas les propriétés du solide. La caractérisation de la texture d'un solide peut donc être réalisée par l'adsorption physique, en particulier, l'adsorption d'un gaz par un solide est généralement utilisée.

Le volume de gaz adsorbé à la surface d'un solide est caractérisé par une isotherme d'adsorption. A partir de cette dernière, il est possible de déterminer la surface spécifique et la distribution en taille de pore d'un matériau. Les isothermes d'adsorption de nos échantillons sont obtenues par la manométrie d'adsorption d'argon qui permet de mesurer la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative d'équilibre de ce gaz.

- **Principe de la manométrie d'adsorption de gaz**

L'appareil de mesure comprend deux éléments principaux :

- une jauge de pression,
- une cellule d'adsorption contenant l'adsorbant de masse connue. Ce dernier est porté à 300°C sous vide avant de commencer les mesures d'adsorption ce qui permet de désorber les espèces en surface du matériau et ainsi libérer sa porosité.

La première étape avant d'effectuer les mesures d'adsorption consiste à déterminer le volume libre de la cellule. Pour réaliser les mesures, un volume de gaz d'analyse (Argon dans notre cas) est injecté dans la cellule. La pression d'équilibre y est mesurée et le volume adsorbé est calculé en utilisant la loi des gaz parfait. Cette mesure est ensuite répétée pour différentes pressions P, ce qui permet de tracer le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression. Cette pression augmente jusqu'à une certaine valeur limite, P_0 , qui est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience. Cette phase correspond à l'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption basée sur le même principe, mais dans ce cas, la pression P diminue de P_0 à 0. Cette méthode, basée sur l'introduction successive de dose de gaz, permet de tracer l'isotherme d'adsorption-désorption. Celui-ci représente le volume de gaz adsorbé/désorbé par gramme d'échantillon par rapport aux conditions STP ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) en fonction de la pression relative (P/P_0).

Les mesures d'adsorption ont été réalisées à l'Argon avec un appareil Micromeretics ASAP 2020 V3.04 H adapté pour la mesure d'échantillons microporeux. Les mesures d'adsorption d'argon sont effectuées à -196°C (température d'ébullition de l'azote liquide).

- **Les isothermes d'adsorption – désorption**

Selon la texture poreuse d'un solide, il existe différents types d'isothermes d'adsorption définis par l'IUPAC (Figure II. 11).

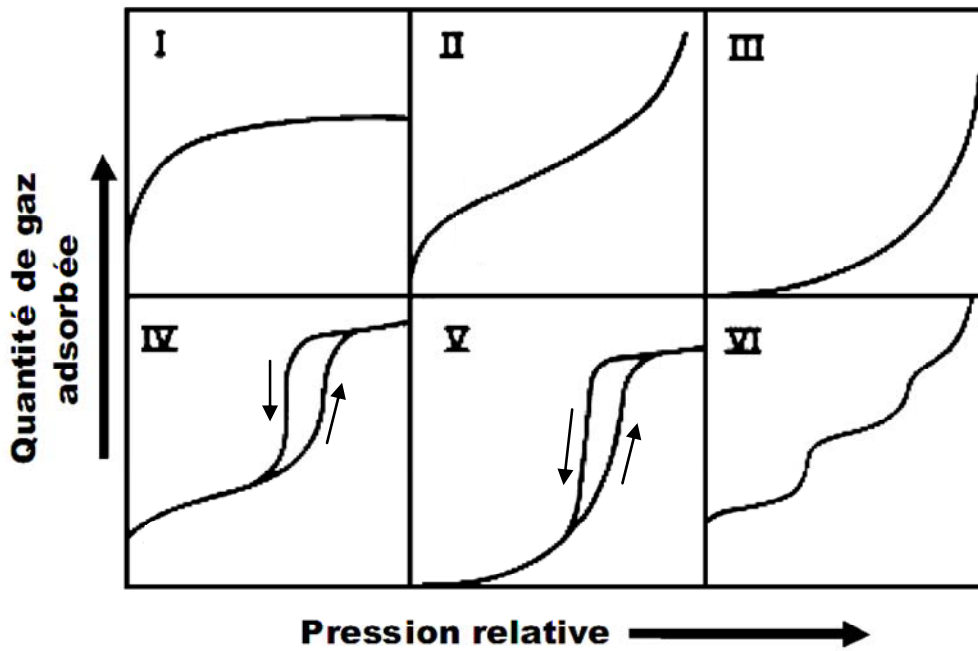


Figure II. 11 : Isothermes d'adsorption (IUPAC).⁶⁸

L'isotherme d'adsorption de type I est caractéristique des matériaux exclusivement microporeux. Le type II est typique d'un matériau non poreux ou macroporeux. Le type IV est obtenu pour des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Ce phénomène n'est pas totalement réversible ce qui entraîne généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. Les types III et V sont rarement observés, ils correspondent à des interactions adsorbat/adsorbant très faibles. Le type VI est observé pour des surfaces non poreuses homogènes pour lesquelles l'adsorption se fait couche par couche.

Il est possible d'observer des isothermes composites lorsque la texture poreuse du matériau est complexe. Par exemple, si le matériau possède des micropores et des mésopores, l'isotherme d'adsorption obtenue est de type I + type IV (Figure II. 12).

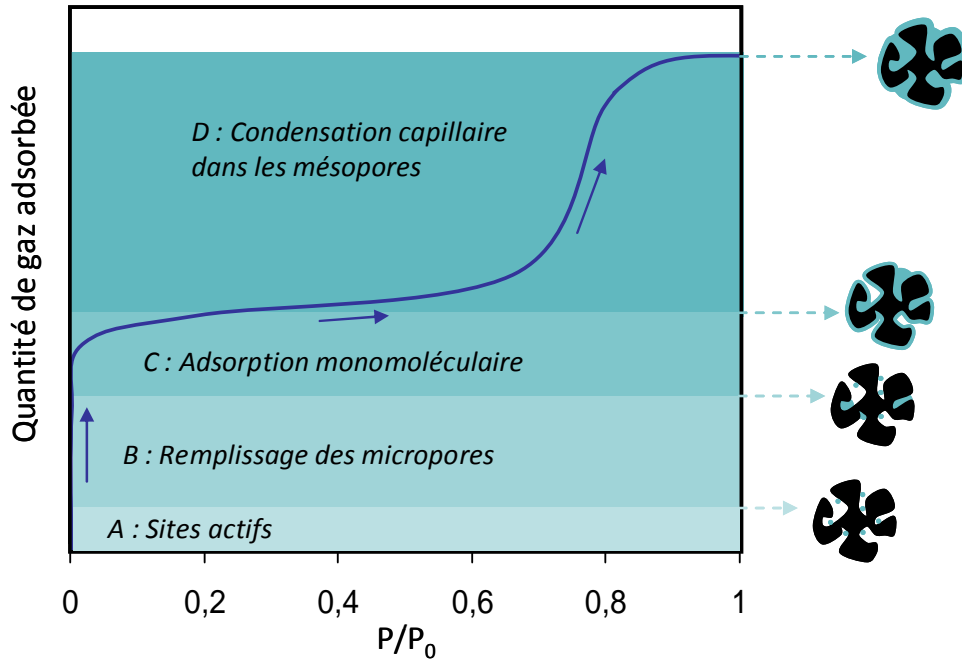


Figure II. 12 : Schéma d'une isotherme d'adsorption de type I + type IV.

Sur l'isotherme de type I + type IV présenté Figure II. 12, l'adsorption peut être décrite en plusieurs étapes en fonction de la pression relative de l'adsorbé :

- A : lorsque la pression relative P/P_0 est très faible (10^{-6} et 10^{-4}), l'adsorption se produit en premier lieu sur les sites les plus actifs (comme des impuretés par exemple).
- B : pour des pressions relatives comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} , l'adsorption a lieu dans les micropores.
- C : lorsque la pression relative est proche de $\sim 10^{-1}$, les micropores sont remplis et la surface du solide est totalement recouverte par une seule couche de molécules de gaz (adsorption monomoléculaire).
- D : lorsque la pression relative continue d'augmenter (0,2 – 0,7), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement (adsorption multimoléculaire). Puis on observe une augmentation rapide ($P/P_0 \sim 0,7$) du volume adsorbé correspondant à la condensation capillaire dans les mésopores, tous les pores finissent alors par se remplir. Enfin, lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante ($P/P_0 = 1$), il y a saturation du gaz adsorbé dans un état comparable à l'état liquide.

Les isothermes d'adsorption renseignent donc sur la texture poreuse d'un solide. De plus, ces données permettent de déterminer la surface spécifique et la distribution en taille de pores de ce solide.

- **Détermination de la surface spécifique par la méthode BET**

La surface spécifique est couramment calculée en utilisant l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET).¹⁶¹ Le modèle BET relie la quantité de gaz adsorbée dans N couches d'adsorption à la pression relative P/P₀ par l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{n_{ads}(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_{mono}C} + \frac{C-1}{n_{mono}C}(P/P_0) \quad \text{Equation II. 11}$$

avec :

- n_{ads} la quantité d'adsorbat
- n_{mono} la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire
- C une constante liée aux énergies des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, à la température d'adsorption et à la constante molaire des gaz.

n_{mono} et C peuvent être déterminés en traçant $\frac{P/P_0}{n_{ads}(1-P/P_0)}$ en fonction de P/P₀. Une fois

que ces valeurs sont obtenues, la surface spécifique (S) du matériau est calculée par l'Equation II. 12 :

$$S = \frac{n_{mono}N_A a}{m} \quad \text{Equation II. 12}$$

avec :

- N_A le nombre d'Avogadro
- a la surface occupée par la molécule d'adsorbat (0,166 nm² pour l'argon à 77,4 K)
- m la masse de l'adsorbant.

Le domaine de linéarité et donc de validité du modèle BET, est généralement observé dans un domaine de pressions relatives faibles comprises entre 0,05 et 0,3. Ce domaine limité vient du fait que le modèle BET est basé sur plusieurs hypothèses. Par ailleurs, pour les carbones microporeux, la surface BET ne correspond pas à la surface réelle du matériau car le

modèle BET n'est pas adapté aux micropores. Cependant, Kaneko *et al.*¹⁶² ont montré que la surface spécifique microporeuse peut être calculée précisément dans un domaine de pression relative comprise entre 0,01 et 0,05.

Bien que l'estimation de la surface spécifique d'un matériau microporeux par le modèle BET comporte des incertitudes quant à la surface réelle de ce matériau, ce modèle est couramment utilisé pour étudier des matériaux microporeux.

La surface BET de nos échantillons est calculée par le logiciel ASAP 2020 V3.04 H.

- **Calcul de la distribution en tailles de pore par la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La distribution de taille de pore (PSD) de matériaux microporeux est calculée en utilisant la DFT (*Density Functional Theory*).^{151,163} Etablie sur un modèle de physique statistique, la DFT permet de modéliser le phénomène d'adsorption dans les micropores à l'échelle moléculaire. Les calculs associés à ce modèle tiennent compte des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant et de la géométrie des pores. A partir de la DFT, des isothermes d'adsorption théoriques sont calculées individuellement pour différentes tailles de pore. La comparaison de ces isothermes théoriques avec l'isotherme expérimentale permet d'obtenir la distribution de taille de pore du matériau.

Pour la caractérisation de nos échantillons de carbone, le modèle NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) a été utilisé. Les calculs sont réalisés par le logiciel Autosorb Quantachrome (version 1.52) supposant des pores en forme de fente et des carbones ayant la même densité et l'adsorbat est considéré comme un fluide de sphère dure.

Les calculs DFT permettent d'obtenir le volume d'adsorbat associé à différente taille de pore. A partir de ces données, le diamètre moyen des pores (d) d'un échantillon est calculé par l'équation Equation II. 13¹⁵² :

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i \times dv_i}{\sum_{i=1}^n dv_i} \quad \text{Equation II. 13}$$

avec d_i le diamètre d'un pore et dv_i la variation de volume.

- **Calcul de la distribution en tailles de pore par la méthode BJH**

La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) est adaptée au calcul de taille de pore mésoporeux.¹⁶⁴ Cette méthode est donc utilisée pour des isothermes de type IV présentant une hystérésis. La méthode BJH implique qu'un phénomène de condensation capillaire se produit dans les mésopores. Ce phénomène apparaît lorsque l'angle de contact formé entre le liquide et le solide est inférieur à 90° , dans ce cas, le gaz se condense sur les parois du pore à une pression de vapeur P inférieure à sa pression de vapeur saturante. Dans le modèle BJH, on considère que :

- Les mésopores sont indépendants et qu'ils ont une géométrie définie.
- L'adsorption est multimoléculaire sur les parois des mésopores comme c'est le cas pour une surface plane.
- La loi de Kelvin est applicable. Cette loi relie la pression de vapeur P et le rayon de courbure du ménisque formé (rayon de Kelvin). En considérant que l'adsorbat en phase liquide mouille totalement la surface (angle de contact nul), le rayon de Kelvin correspond au rayon du tube capillaire supposé cylindrique.
- La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi empirique.
- La surface de l'adsorbant déjà recouverte de gaz adsorbé est parfaitement mouillante, ainsi l'angle de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est nul.

Généralement, l'isotherme de désorption est utilisée pour les calculs car celle-ci est plus représentative de l'équilibre.

IV.2. Spectroscopie RMN

- **Principe**

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'étudier la structure locale d'un noyau atomique. La spectroscopie RMN repose sur l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau atomique (μ) et un champ magnétique externe. Chaque noyau atomique est caractérisé par un spin nucléaire I (rotation de la charge autour de l'axe nucléaire) qui est à l'origine du signal RMN. Uniquement les noyaux dont le spin est non nul

produisent un signal RMN, le moment magnétique (μ) du noyau atomique et le spin (I) étant liés par le rapport gyromagnétique (γ) : $\mu = \gamma I$.

En l'absence de champ magnétique externe (B_0), les moments magnétiques des noyaux d'un échantillon sont orientés dans toutes les directions (état fondamental). En présence d'un champ B_0 , ces moments magnétiques sont soit alignés (α), soit opposés (β) au champ B_0 (Figure II. 13a). Un noyau peut adopter $2I+1$ états de spin dans le champ magnétique externe appliqué. Par exemple, le proton ^1H a un spin de $1/2$, ce noyau possède donc deux ($2 \times 1/2 + 1$) états de spin, $+1/2$ et $-1/2$.

A l'état fondamental ($B_0 = 0$), les deux états de spin sont au même niveau d'énergie. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, il y a levée de dégénérescence (séparation en plusieurs niveaux d'énergie) (Figure II. 13b). Leur énergie est différente et proportionnelle au champ B_0 .

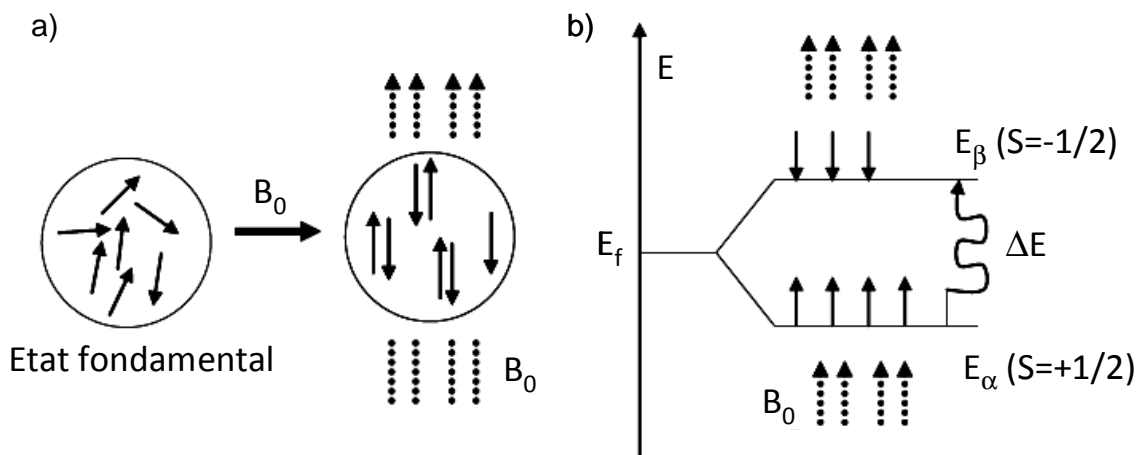


Figure II. 13 : Représentation des spins d'un noyau atomique dans leur état fondamental et alignés lorsqu'un champ magnétique externe B_0 est appliqué (a). Représentation des niveaux d'énergie des différents états de spin (b).

L'énergie ΔE entre les différents états de spin est donnée par :

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad \text{Equation II. 14}$$

avec \hbar la constante de Planck réduite ($h/2\pi$).

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique (B_1) correspondant à la différence entre deux niveaux d'énergie est appliqué, il peut être absorbé par le noyau atomique. Les spins sont alors excités et peuvent passer d'un niveau d'énergie à un autre, c'est l'inversion de spin.

Leur retour à l'équilibre (dans le champ B_0) est le phénomène de relaxation. Pour qu'il y ait inversion de spin, l'onde électromagnétique associée au champ B_1 possède une fréquence particulière. En RMN, c'est cette fréquence, appelée fréquence de Larmor (notée ω_0 dans la suite), qui caractérise le phénomène de résonance. Elle dépend du champ magnétique B_0 et du rapport gyromagnétique ($\omega_0 = \gamma B_0$). Généralement, pour les champs B_0 usuels (de l'ordre de quelques Tesla), la résonance d'un noyau a lieu dans le domaine des ondes radio (radiofréquences, MHz).

L'approche quantique du phénomène de RMN décrite ci-dessus, peut être présentée selon une approche classique. Lorsqu'un noyau se trouve dans un champ magnétique B_0 , les moments magnétiques nucléaires interagissent avec ce champ. Cette interaction entraîne une rotation des moments magnétiques autour de la direction du champ magnétique B_0 en décrivant un cône de révolution, c'est la précession du noyau (Figure II. 14). La fréquence de cette précession correspond à la radiofréquence ayant l'énergie nécessaire pour effectuer l'inversion de spin, c'est la fréquence de Larmor. Ce mouvement est donc appelé précession de Larmor.

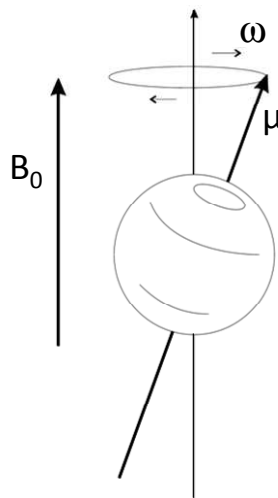


Figure II. 14 : Représentation classique de la précession d'un noyau dans un champ magnétique B_0 .

Pour obtenir le signal RMN, une situation de résonance doit être créée. Elle est provoquée par un rayonnement électromagnétique B_1 qui oscille à la fréquence de Larmor. Pour que le signal RMN soit observé, B_1 doit être perpendiculaire à B_0 . L'énergie ΔE étant faible, les signaux détectés seront peu intenses. Il est donc nécessaire d'augmenter la valeur du champ B_0 pour que l'amplitude du signal soit plus élevée (Equation II. 14).

- **Spectromètre RMN**

Les spectromètres de nos expériences, comme la plupart des spectromètres modernes, utilisent la méthode impulsionnelle. Il s'agit de spectromètres à transformée de Fourier (FT).

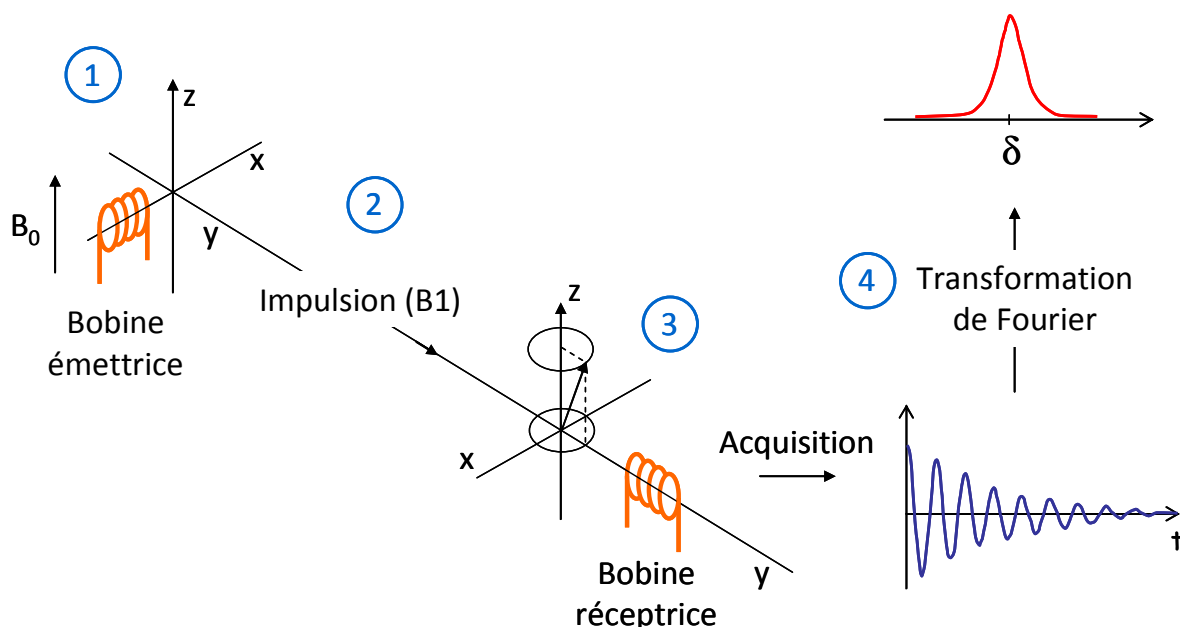


Figure II. 15 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre RMN à transformée de Fourier.

La Figure II. 15 présente le schéma de fonctionnement d'un spectromètre RMN à transformée de Fourier. Tout d'abord, un champ magnétique constant et élevé (quelques Tesla) est appliqué par la bobine émettrice (1, Figure II. 15). Tous les noyaux sont ensuite excités en même temps par une brève impulsion (B_1) balayant une large gamme de fréquences (2, Figure II. 15). Après l'impulsion, les noyaux excités retrouvent leur état d'équilibre dans le champ B_0 (3, Figure II. 15), c'est la relaxation. Ce phénomène, mesuré par la bobine réceptrice, produit un signal contenant des informations sur les fréquences de résonance de tous les noyaux étudiés. Ce signal, obtenu en fonction du temps, est analysé par transformée de Fourier (4, Figure II. 15) pour obtenir un spectre en fréquence. L'impulsion est répétée plusieurs fois pour obtenir un signal cumulatif et ainsi améliorer la résolution des spectres. Le temps s'écoulant entre chaque impulsion est appelé temps de recyclage.

La détermination des fréquences de résonance d'un noyau atomique et des temps de relaxation permet de déterminer son environnement.

Les spectres RMN de différents noyaux atomiques ont été enregistrés avec deux spectromètres différents : un CMX 300 MHz et un Bruker 400 MHz. Les conditions expérimentales pour chaque noyau étudié et chaque type d'expérience sont détaillées dans la partie consacrée aux caractérisations par spectroscopie RMN (Chapitre V).

- ***Le déplacement chimique***

Les spectres RMN sont représentés en fonction du déplacement chimique (δ). Il correspond à la fréquence du noyau étudié normalisée par rapport à la fréquence du champ magnétique :

$$\delta = \frac{f - f_R}{f_0} \quad \text{Equation II. 15}$$

avec :

- f la fréquence du noyau de l'échantillon étudié (Hz)
- f_R la fréquence de résonance du noyau d'un échantillon de référence (Hz)
- f_0 la fréquence du champ appliqué (MHz)

D'après l'Equation II.15, l'unité du déplacement chimique correspond à des Hz/MHz, celui-ci s'exprime donc en ppm. L'utilisation d'une référence permet de centrer le spectre RMN et ainsi de comparer les spectres d'un même noyau entre eux.

a) Influence de l'environnement du noyau

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ magnétique, le champ magnétique local ressenti par le noyau n'est pas égal au champ magnétique appliqué. Ceci résulte d'un effet « écran » créé par l'environnement électronique de la molécule. Une densité électronique élevée autour du noyau réduit le champ réellement ressenti. En RMN, cet effet est appelé « *blindage* ». Ce phénomène entraîne le décalage du pic de résonance vers des déplacements chimiques plus faibles.

A l'inverse, lorsque la densité électronique du noyau diminue (par exemple due à la présence d'hétéroatomes électro-négatifs appartenant à des molécules voisines) le champ magnétique local ressenti augmente. En RMN cet effet est appelé « *déblindage* ». Ce

phénomène entraîne le décalage du pic de résonance vers des déplacements chimiques plus élevés.

Par ailleurs, plusieurs paramètres liés à l'environnement chimique du noyau peuvent affecter le déplacement chimique et le nombre de pics de résonance : la nature et le nombre d'atomes voisins des noyaux étudiés, les distances interatomiques, la mobilité moléculaire...

b) Influence de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique

Dans notre étude par spectroscopie RMN, nous testons des échantillons de configurations différentes (différents assemblages de cellule électrochimique sont utilisés) et dont l'orientation par rapport au champ magnétique varie. Selon cette orientation, le champ magnétique ressenti par les noyaux n'est pas le même, modifiant ainsi leur fréquence de résonance. En RMN, ce phénomène est attribué à la susceptibilité magnétique. Cet effet a été mis en évidence par spectroscopie RMN *in situ* sur une électrode de lithium d'un accumulateur électrochimique.¹⁶⁵ Ces travaux ont montré que la fréquence de résonance est dépendante de l'orientation de l'électrode de Li par rapport au champ magnétique.

Pour illustrer cet effet, nous avons testé un échantillon sous deux orientations différentes (perpendiculaire et parallèle) par rapport au champ magnétique. L'échantillon est constitué d'une cellule électrochimique de supercondensateur, dont les électrode de carbone sont imprégnées d'électrolyte de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+, \text{BF}_4^-$) dans de l'acétonitrile (CH_3CN). Tous les noyaux atomiques de cet électrolyte (^{13}C , ^1H , ^{11}B , ^{19}F) sont visibles par spectroscopie RMN. Cependant, notre expérience sera principalement focalisée sur l'étude de l'anion BF_4^- par spectroscopie RMN du ^{11}B puisque tous les autres noyaux sont également présents dans les éléments constituant la cellule électrochimique ; d'une part, le film de carbone des électrodes est composé de carbone (^{13}C) et de PTFE (^{19}F) et d'autre part, le solvant contient des protons (^1H).

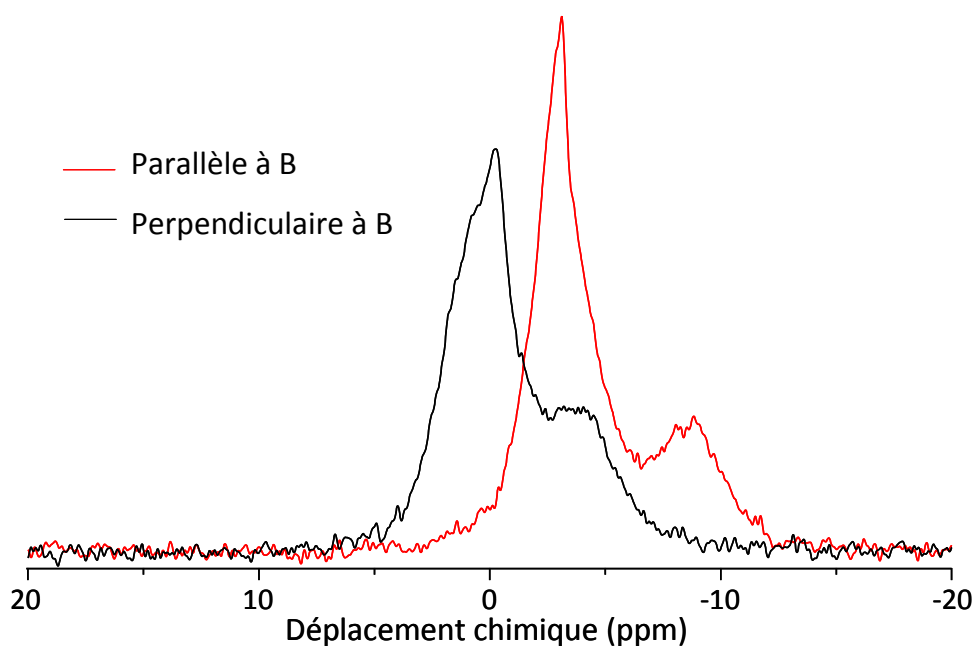


Figure II. 16 : Spectres RMN du ^{11}B d'un échantillon orienté perpendiculairement (courbe noire) et parallèlement (courbe rouge) au champ magnétique externe (B).

Sur la Figure II. 16, bien que la forme des deux spectres soit similaire, un décalage significatif est observé. Lorsque l'échantillon est orienté parallèlement au champ magnétique, la position des pics est décalée de $\sim 4,4$ ppm (moyenne des pics) vers les fréquences de résonances plus faibles. Ce test montre que le décalage des spectres résulte des effets de susceptibilité magnétique dus à l'orientation de la cellule par rapport au champ magnétique.

c) Anisotropie du déplacement chimique

Dans un échantillon, les molécules peuvent adopter différentes orientations ce qui entraîne un déplacement chimique anisotrope ; chaque orientation de la molécule dans le champ magnétique correspond à un pic. Dans les liquides, les molécules sont en mouvement libre et peuvent adopter toutes les orientations possibles. Cependant, les réorientations moléculaires des liquides étant très rapides, le déplacement chimique observé est une moyenne isotropique de toutes les orientations (un seul pic fin). Dans les solides, les molécules sont orientées dans une direction spécifique, dans ce cas on parle d'anisotropie du déplacement chimique. En spectroscopie RMN du solide, les pics observés sont larges car ils correspondent à la superposition de tous les pics individuels associés à chaque orientation des molécules (Figure II. 17).

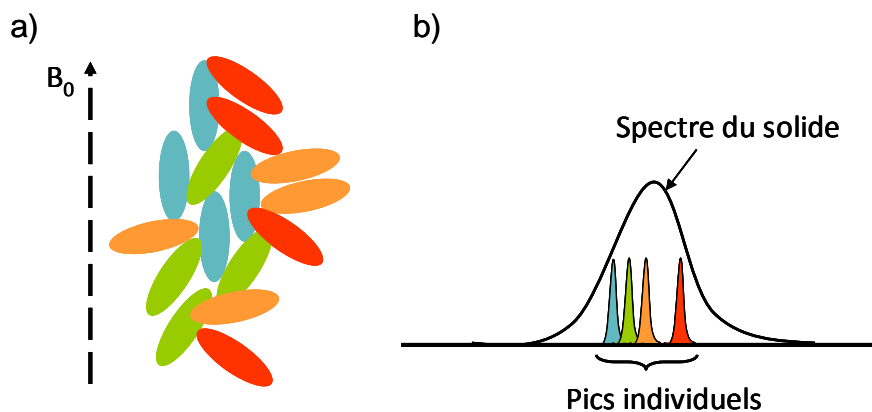


Figure II. 17 : Représentation des molécules ayant différentes orientations dans le champ magnétique B_0 (a) et schéma d'un spectre obtenu par spectroscopie RMN du solide (b).

Pour s'affranchir de l'anisotropie du déplacement chimique, un mode particulier est généralement utilisé en spectroscopie RMN du solide : la *rotation à l'angle magique* (MAS). Durant la mesure, l'échantillon est en rotation autour de l'angle magique ($54,7^\circ$) par rapport à la direction du champ magnétique. Cette technique permet alors d'obtenir des spectres de haute résolution.

L'objectif de nos expériences est d'étudier le confinement des ions d'un électrolyte dans les pores de carbone par spectroscopie RMN. Contrairement à l'électrolyte libre, les ions présents dans les pores ont une mobilité restreinte et adoptent une orientation spécifique. Par conséquent, l'étude du confinement des ions dans les pores nécessite l'utilisation de la spectroscopie RMN du solide. Cependant, dans notre cas, il n'est pas possible d'utiliser le mode MAS car les forces centrifuges générées par la rotation entraînent l'expulsion de l'électrolyte contenu dans les pores de carbone. Par conséquent, tous les spectres sont enregistrés en mode statique. Par ailleurs, l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique peut varier d'une expérience à l'autre en fonction du spectromètre utilisé et de la géométrie de l'échantillon.

Afin de compléter l'étude d'adsorption des ions dans les pores de carbone réalisée à partir des spectres RMN, nous avons également mesuré les temps de relaxation (T_1) des différents environnements d'un ion et utilisé la spectroscopie RMN bidimensionnelle (2D). D'une part, le T_1 permet d'étudier la mobilité des ions en fonction de leur environnement et d'autre part, la spectroscopie RMN 2D donne des informations sur les interactions entre les ions présents dans différents environnements.

Chapitre III : Etude de l'accessibilité des ions dans les pores sub-nanométriques de carbone

Chapitre III : Etude de l'accessibilité des ions dans les pores sub-nanométriques de carbone

I. Introduction : le tamisage (« *sieving-effect* »)

Comme cela a été exposé dans l'étude bibliographique, la relation entre la taille des pores de carbone et la taille des ions de l'électrolyte joue un rôle majeur dans le comportement électrochimique des électrodes (capacité). L'utilisation de carbones dérivés de carbures (CDCs) comme matériaux modèles, qui possèdent une porosité contrôlée inférieure au nanomètre, a montré une forte augmentation de la capacité spécifique dans les pores inférieurs à 1 nm.⁹ L'hypothèse avancée est que les ions, qui en solution sont entourés de molécules de solvant, doivent être partiellement désolvatés pour atteindre les micropores (la taille de l'ion solvaté étant supérieure à 1 nm). Suite à ces travaux, des études électrochimiques par voltammétrie cyclique réalisées par Lin *et al.*¹⁶⁶ au sein du laboratoire ont confirmé la désolvatation partielle des ions dans les micropores. D'autre part, cette étude impliquant différentes tailles de pores et différentes tailles d'ions a mis en évidence que lorsque la taille effective des ions excède la taille des pores, l'adsorption des ions dans les pores est limitée entraînant une diminution de la capacité ; plus la taille des pores diminue, plus la diminution de capacité est prononcée. Ce phénomène est appelé « effet de tamisage ».

II. Etude qualitative du transport ionique dans les nanopores de carbone

Pour mettre en valeur cet effet de tamisage, un montage trois électrodes est utilisé. Il est constitué d'une microélectrode à cavité (CME) comme électrode de travail, une électrode de quasi-référence d'argent dont le potentiel est constant et d'une contre électrode en platine (feuille de 1 cm²).

Les électrolytes utilisés pour cette étude sont composés du même sel, le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (NEt₄BF₄) en solution dans deux solvants organiques différents, l'acétonitrile (AN) et le carbonate de propylène (PC) avec des concentrations respectives de 1,5M et 1M. La taille de chaque ion solvaté et désolvaté dans les solvants d'AN et de PC est reportée dans la littérature, elles ont été évaluées par simulations moléculaires^{112,167} avec le logiciel Cerius² version 3.8. Pour les calculs de taille d'ions

solvatés, il est considéré que le cation NEt_4^+ est entouré de 7 molécules de solvant dans l'AN et de 4 molécules de solvant dans le PC ; et que l'anion BF_4^- est entouré de 9 molécules de solvant dans l'AN et de 8 molécules de solvant dans le PC. Les propriétés (tailles d'ions et conductivité) des électrolytes NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN et NEt_4BF_4 1M dans le PC sont présentées dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Taille des ions de l'électrolyte désolvatés et solvatés dans les solvants acétonitrile et carbonate de propylène.¹¹²

Taille des ions (nm)		Anion BF_4^-	Cation NEt_4^+
Desolvaté ^{112,167}		0,48	0,67
Solvaté ^{112,167}	Dans l'AN	1,16	1,30
	Dans le PC	1,40	1,35

Les tailles des ions sont supérieures dans l'électrolyte à base de PC. Ces électrolytes organiques présentent une conductivité ionique de 60 mS.cm^{-1} dans le NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN et de 13 mS.cm^{-1} dans NEt_4BF_4 1M dans le PC.

II.1. Caractérisation par voltammétrie cyclique des TiC-CDCs

Les courbes de voltammétrie cyclique (CVs) ont été enregistrées à 100 mV.s^{-1} pour trois échantillons de Ti-CDC de taille de pore différente : 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm obtenus à des températures de synthèse de 500, 700 et 900°C respectivement. La vitesse de balayage a été sélectionnée selon une étude réalisée avec la microélectrode à cavité par Lin *et al.*¹⁶⁶ La microélectrode à cavité permet de réaliser des mesures à une vitesse de balayage d'un ordre de magnitude supérieur par rapport aux cellules de tests conventionnelles (environ 10 mV.s^{-1}) sans distorsion des voltammogrammes. Lin *et al.*¹⁶⁶ ont montré qu'une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} est un bon compromis permettant d'acquérir rapidement les données tout en conservant une chute ohmique dans l'électrolyte négligeable. Ces conditions, utilisées pour la suite de notre étude, permettent d'observer le comportement purement capacitif des échantillons de carbone.

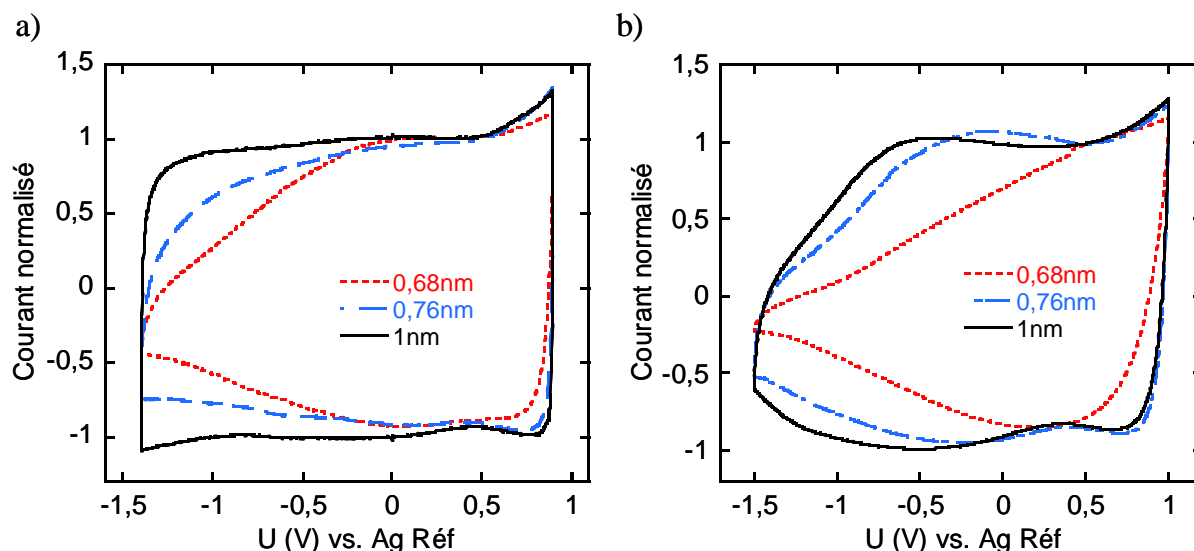


Figure III. 1 : Courbes de voltammétrie cyclique normalisées des trois échantillons de Ti-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M + AN (a) et dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC (b). Vitesse de balayage: $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

• Electrolyte à base d'acétonitrile

La Figure III. 1 présente les voltammogrammes des trois échantillons de TiC-CDC enregistrés sur la fenêtre de potentiel de $-1,4\text{ V/Réf}$ à $+0,9\text{ V/Réf}$ pour l'électrolyte à base d'AN (a) et de $-1,5\text{ V/Réf}$ à $+1\text{ V/Réf}$ pour l'électrolyte à base de PC (b) en contrôlant le potentiel de l'électrode de travail. Afin de comparer la réponse capacitive de chaque échantillon de carbone, les voltammogrammes sont normalisés à un courant constant capacitif à $0,5\text{ V/Réf}$, c'est-à-dire lorsque dI/dU est proche de 0. Ce type de normalisation est nécessaire lorsque l'on utilise la microélectrode car la quantité de carbone introduit dans la cavité ne peut pas être précisément contrôlée et mesurée. Dans ce cas, on ne peut donc pas normaliser le courant par rapport à la masse, la surface ou le volume de l'électrode, comme cela est possible en utilisant des cellules tests conventionnelles.

La Figure III. 1a présente les CVs normalisées obtenues dans l'électrolyte NEt_4BF_4 dans l'AN. Pour les trois Ti-CDCs, la valeur de potentiel en circuit ouvert (OCV) mesurée est autour de $+0,3\text{ V/Réf}$.

Entre $+0,3\text{ V/Réf}$ et $+0,9\text{ V/Réf}$, l'électrode est chargée positivement et les anions BF_4^- sont adsorbés dans les pores. Dans cette fenêtre de potentiels, la forme rectangulaire des voltammogrammes témoigne d'un comportement purement capacitif. Ces résultats indiquent que le transport et l'adsorption des ions BF_4^- ne sont pas limités dans les micropores. Il a donc été déduit que la taille effective des anions BF_4^- dans l'AN est inférieure ou égale à 0,68 nm.

Cette valeur est inférieure à la taille de l'anion solvaté qui est de 1,16 nm (Tableau III. 1) ce qui confirme que les ions sont désolvatés dans les micropores. A l'inverse, lorsque la fenêtre de potentiel est limitée à des potentiels inférieurs à l'OCV, entre +0,3 V/Réf et -1,4 V/Réf, les cations NEt_4^+ sont adsorbés dans les micropores. Dans ce cas, la forme rectangulaire du voltammogramme caractéristique d'un comportement capacitif idéal n'est observée que pour l'échantillon de taille de pore 1 nm. Pour l'échantillon de taille de pore 0,76 nm, le voltammogramme est déformé, le courant diminue au fur et à mesure que le potentiel appliqué tend vers des valeurs de plus en plus négatives. Enfin pour les pores de 0,68 nm de diamètre, la déformation du voltammogramme est la plus prononcée témoignant d'un comportement capacitif non-idéal.

Concernant l'adsorption des cations NEt_4^+ , les distorsions des voltammogrammes observées pour les tailles de pore inférieures à 1 nm indiquent une limitation dans le transport et l'adsorption des ions NEt_4^+ dans les pores nanométriques. D'après ces résultats, il a été déduit que la taille effective des cations NEt_4^+ dans l'AN est comprise entre 0,76 et 1 nm. Cette valeur est comprise entre la taille du cation désolvaté (0,48 nm) et solvaté (1,30 nm) (Tableau III. 1), ce résultat confirme donc que les ions sont partiellement désolvatés dans les pores de carbones.

• *Electrolyte à base de carbonate de propylène*

Les voltammogrammes obtenus dans l'électrolyte à base de PC sont présentés Figure III. 1b, les courbes sont normalisées selon la même méthode que pour la Figure III. 1a. Dans le PC, la fenêtre de potentiel est de 2,5 V et les valeurs de l'OCV mesurées sont proches de +0,3 V/Réf.

Dans la fenêtre de potentiels positive entre +0,3 et +1 V/Réf, correspondant à l'adsorption des anions BF_4^- dans les pores, les voltammogrammes ont une forme rectangulaire pour les tailles de pores de 0,76 et 1 nm caractéristique d'un comportement purement capacitif. Au contraire, l'échantillon de CDC de taille de pore 0,68 nm a une réponse électrochimique différente avec une légère distorsion du voltammogramme. D'après ces résultats, on peut en déduire que la taille effective de l'anion dans l'électrolyte de PC est proche de 0,7 nm. Si l'on compare cette valeur avec celle obtenue dans l'électrolyte d'AN, on constate que la taille effective de l'anion est plus large dans l'électrolyte à base de PC que d'AN, en accord avec les valeurs du Tableau III. 1.

Dans la fenêtre de potentiel comprise entre +0,3 V/Réf et -1,5 V/Réf, où les cations NEt_4^+ sont adsorbés, les voltammogrammes mesurés sont déformés pour les trois tailles de pore. D'autre part, on constate que la distorsion des courbes augmente lorsque la taille des pores diminue ce qui témoigne d'une limitation du transport et de l'adsorption des cations dans les pores inférieurs ou égal à 1 nm. Ces résultats permettent de déduire que la taille effective des cations dans le PC est supérieure à 1 nm.

La caractérisation des TiC-CDCs par voltammétrie cyclique avec une microélectrode à cavité a confirmé que la taille effective des cations est supérieure à celle des anions comme cela avait été montré par Chmiola *et al.*¹¹³ D'autre part, la taille effective des ions est supérieure dans l'électrolyte à base de PC. Ces résultats montrent un effet de tamisage lors de la pénétration des ions dans les pores de carbone et confirment la nécessité d'adapter la taille des pores de carbone à la taille des ions de l'électrolyte.

Pour compléter cette étude, nous avons étudié d'une part la réponse capacitive d'un échantillon de taille de pore supérieure à 1 nm dans l'électrolyte à base de PC afin d'évaluer la taille effective des ions dans cet électrolyte. D'autre part, nous avons caractérisé les Ti-CDCs par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui est une technique permettant d'étudier les mécanismes d'adsorption des ions et particulièrement le transport ionique dans la microporosité.

II.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique d'un carbone de taille de pore ~ 2 nm

L'étude précédente de voltammétrie cyclique des TiC-CDCs de différentes tailles de pore dans des électrolytes différents a mis en évidence l'effet de tamisage et l'importance d'ajuster la taille des pores et la taille des ions de l'électrolyte. Par ailleurs, le test d'électrolytes composés de solvants différents a montré que la taille effective des ions est plus large dans l'électrolyte à base de PC que d'AN. Dans l'électrolyte à base de PC, la taille effective du cation NEt_4^+ est supérieure à 1 nm, ce qui suppose que pour une taille de pore supérieure, un comportement purement capacitif doit être observé. Or, 1 nm est la taille de pore maximale que l'on puisse atteindre en utilisant les CDCs préparés à partir de TiC. Nous avons synthétisé un autre type de carbone à partir d'une méthode « *template* » qui permet d'obtenir une taille de pores très contrôlée supérieure à 1 nm.

II.2.1. Préparation du carbone par la méthode « *template* »

La préparation de carbone poreux par la voie *template* consiste à remplir une structure poreuse hôte (le *template*) d'un précurseur de carbone ; la carbonisation puis la dissolution du *template* permet d'obtenir un carbone de structure microporeuse ou mésoporeuse contrôlée. Les dimensions et la morphologie du réseau poreux peuvent être ajustées en fonction du matériau *template* sélectionné. De nombreux matériaux poreux inorganiques permettant de concevoir des pores de taille et de forme différentes peuvent être utilisés. Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné un *template* de silice poreuse nommée SBA (Santa Barbara Amorphous) qui permet d'obtenir des carbones de taille de pore contrôlée proche de 2 nm ce qui correspond à la dimension recherchée pour notre étude.

• Préparation du *template* de silice SBA

La silice poreuse SBA a été synthétisée pour la première fois par le groupe de Stucky.^{168,169} Cette synthèse comporte plusieurs étapes (Figure III. 2). Tout d'abord, un précurseur inorganique de silice est polymérisé autour de micelles de tensioactif. Cette étape est appelée polymérisation intramicellaire (1, Figure III. 2) : les têtes polaires du tensioactif interagissent avec le précurseur de silice hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles du tensioactif. Le choix de ce dernier est très important puisque la longueur de sa chaîne carbonée va déterminer la taille des pores de silice. Simultanément, la condensation (2, Figure III. 2) des espèces inorganiques entraîne une organisation mésoscopique du composite précurseur inorganique-tensioactif. La silice mésoporeuse finale est obtenue après élimination du tensioactif par calcination (3, Figure III. 2).

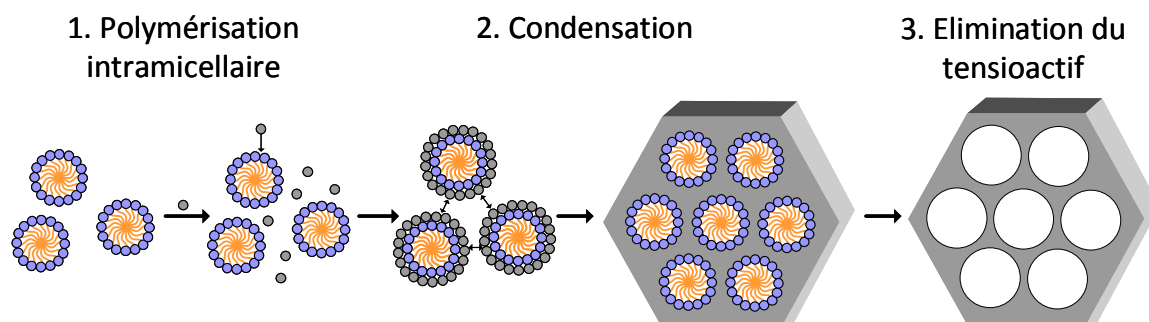


Figure III. 2 : Schéma des étapes de la formation du *template* de silice mésoporeux.

Nous avons préparé un *template* de silice, appelé SBA-15, selon la méthode présentée précédemment. Le précurseur inorganique de silice est du silicate de sodium en solution aqueuse préparé en dissolvant la silice SiO₂ (Kieselgel Merck, silica gel grade 60 Å, CAS 112926-00-8) dans de l'hydroxyde de sodium NaOH. Cette solution est ensuite mélangée à un tensioactif cationique, le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HTAB) en solution dans de l'acide chlorhydrique (37%), le milieu acide favorisant l'interaction entre le précurseur de silice et la tête du tensioactif chargée positivement. Le ratio tensioactif/précurseur de silice a une influence sur le diamètre final des pores de silice ; nous avons choisi pour notre synthèse des ratios de HTAB : SiO₂ : H₂O : HCl correspondant respectivement à 4 : 16,3 : 2528 : 240 selon la procédure de Fang *et al.*¹⁷⁰ qui permet d'obtenir des pores de silice proche de 2 nm. Le mélange est ensuite vigoureusement agité pendant 2 minutes puis maintenu sous agitation régulière à 35°C pendant 30 minutes. La solution est ensuite placée à 35°C pendant 48 heures puis à 100°C pendant 4 jours pour une étape de vieillissement durant laquelle la structure mésoporeuse s'organise. Le précipité obtenu est ensuite filtré et lavé à l'éthanol, puis à l'eau distillée et enfin séché à 110°C pendant 6 heures. Enfin, le composé synthétisé est calciné à 550°C afin d'éliminer la matrice polymérique organique du tensioactif. A l'issue de ces traitements, la silice mésoporeuse obtenue est utilisée comme *template* pour la synthèse du carbone poreux.

Les pores de la silice de type SBA ont une structure mésoporeuse bidimensionnelle de dimension uniforme. Les mésopores sont régulièrement espacés grâce à l'arrangement spécifique du composé précurseur de silice-tensioactif lors de la synthèse. Les parois de ces pores sont microporeuses et ont une structure amorphe. Les carbones préparés à partir de *template* SBA possèdent une grande surface spécifique de l'ordre de 2000 m².g⁻¹. Nous avons donc choisi cette méthode pour synthétiser un carbone de 2 nm de taille de pore. Celui-ci sera alors caractérisé électrochimiquement dans l'électrolyte à base de PC afin de compléter l'étude de la relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de l'électrode de carbone.

• Préparation du carbone à partir du *template* de silice SBA-15

Le carbone est préparé par imprégnations successives du *template* de silice SBA-15 avec le précurseur de carbone (saccharose). 1 g de silice SBA-15 est imprégné sous vide avec une solution aqueuse composée de 1,25 g de saccharose et 5 g d'eau. Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (68%) sont ajoutées au mélange pour éviter le dépôt de sucre

pouvant se former sur le *template* de silice. Le mélange est ensuite séché à 100°C et à 160°C pendant 6 heures pour chaque température. Le produit obtenu est imprégné une seconde fois selon la même méthode en ajoutant 0,8 g de saccharose, 5 g d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis séché dans les mêmes conditions que lors de la première imprégnation. Après séchage, l'échantillon obtenu est calciné à 900°C sous flux d'azote pendant 4 heures. Après cette étape de carbonisation, le *template* de silice est éliminé en lavant le composé *template* de silice/carbone plusieurs fois dans NaOH 1M porté à ébullition. Le produit final composé uniquement de carbone poreux est finalement séché avant d'être caractérisé et testé électrochimiquement.

II.2.2. Caractérisation élémentaire et texturale

- **Microscopie électronique en transmission**

Les images MET du *template* de silice et du carbone synthétisé sont obtenues avec un microscope électronique en transmission (MET) JEOL 2100F avec une tension d'accélération de 200 kV.

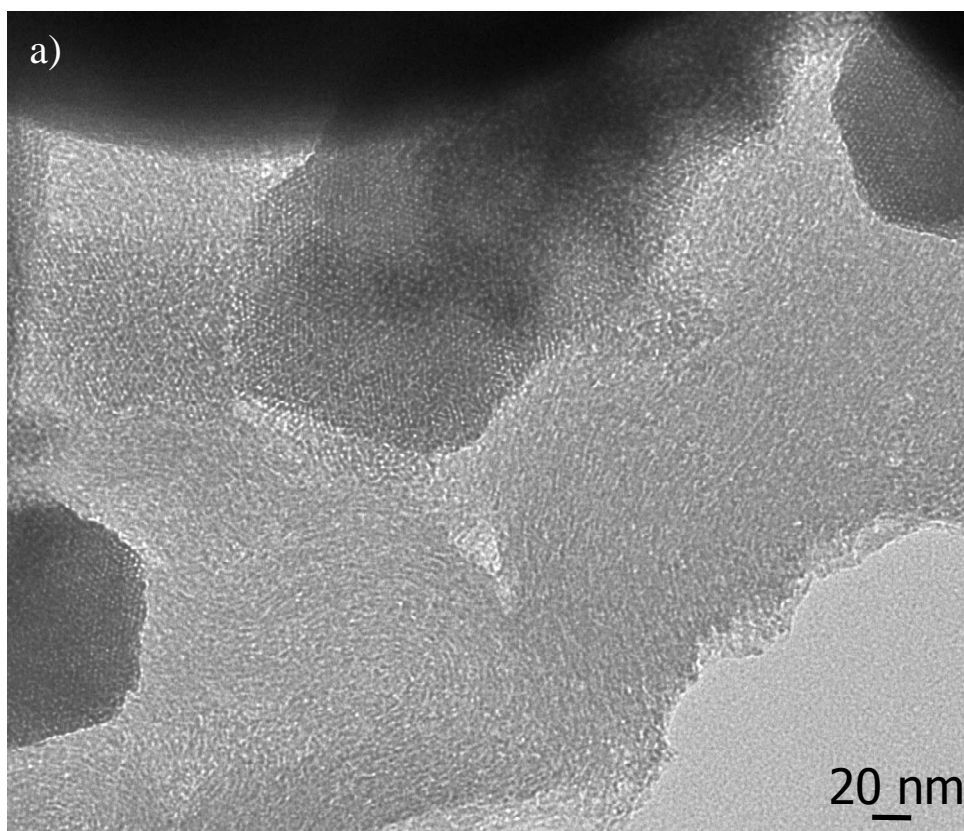


Figure III. 3 : Image MET du template de silice SBA-15.

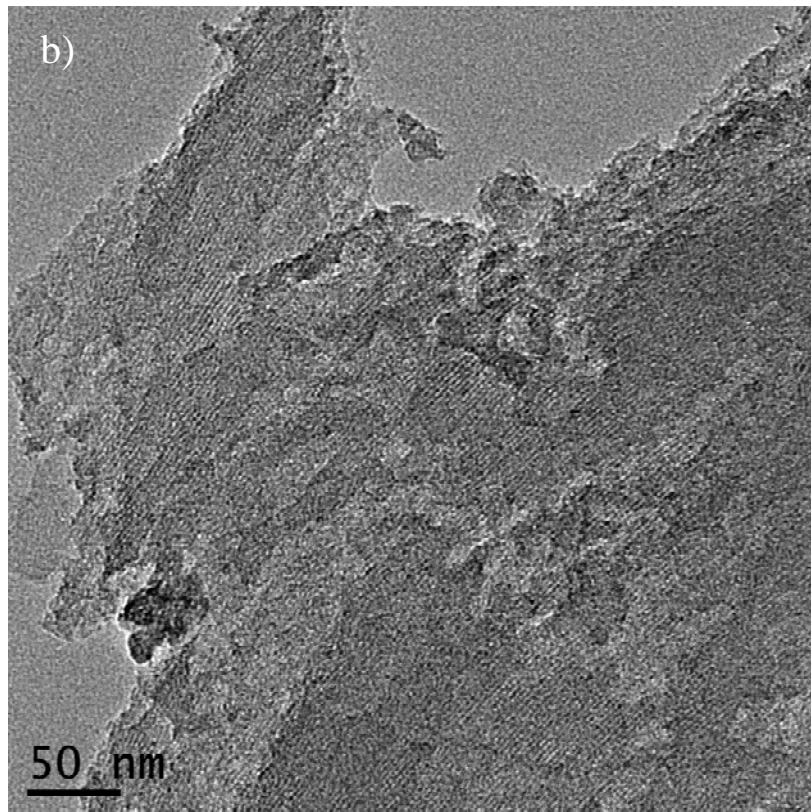


Figure III. 4 : Image MET de la poudre de carbone synthétisé à partir du template SBA-15.

La Figure III. 3, présentant une image MET de la silice poreuse montre que l'échantillon est totalement poreux. De même, la porosité de l'échantillon de carbone est homogène sur l'ensemble de l'échantillon (Figure III. 4).

- **Analyse dispersive en énergie (EDX)**

L'analyse dispersive en énergie ou EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) a été utilisée pour vérifier la composition élémentaire de l'échantillon de carbone préparé à partir du *template* de silice. Cette analyse est réalisée avec un microscope électronique en transmission (MET) JEOL 2100F.

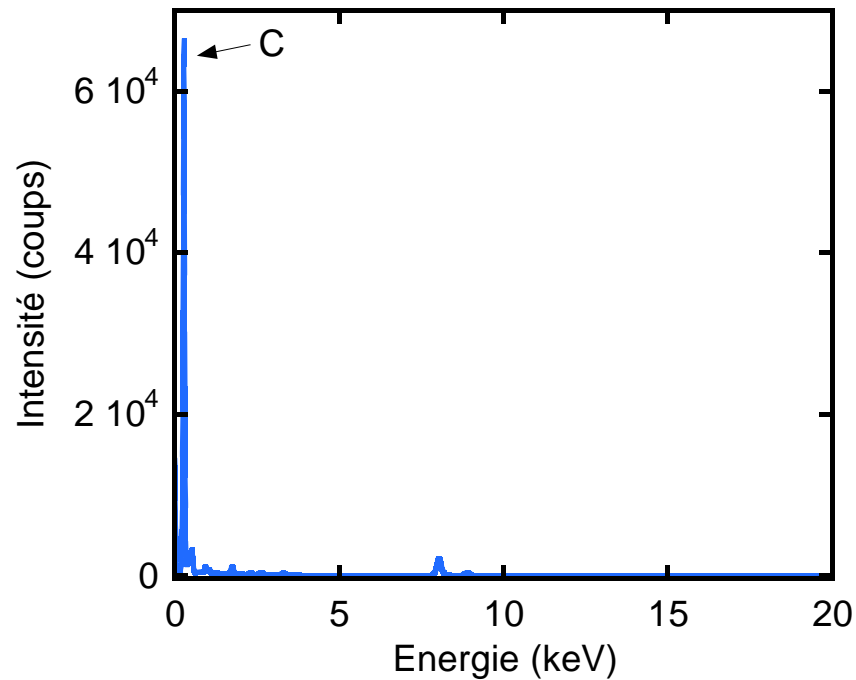


Figure III. 5 : Spectre EDX de l'échantillon de carbone préparé à partir du template de silice SBA-15.

Le résultat de l'analyse EDX de l'échantillon de carbone (Figure III. 5) montre que l'échantillon préparé par la méthode *template* contient essentiellement du carbone et n'indique aucune présence de silice. La méthode de synthèse utilisée permet donc d'obtenir un échantillon de carbone pur.

- **Mesures d'adsorption de gaz par la méthode BET**

Les porosités des échantillons de silice SBA-15 et du carbone poreux ont été évaluées par adsorption de gaz selon la méthode Brunauer, Emmet, Teller (BET).

a) Isothermes d'adsorption d'argon

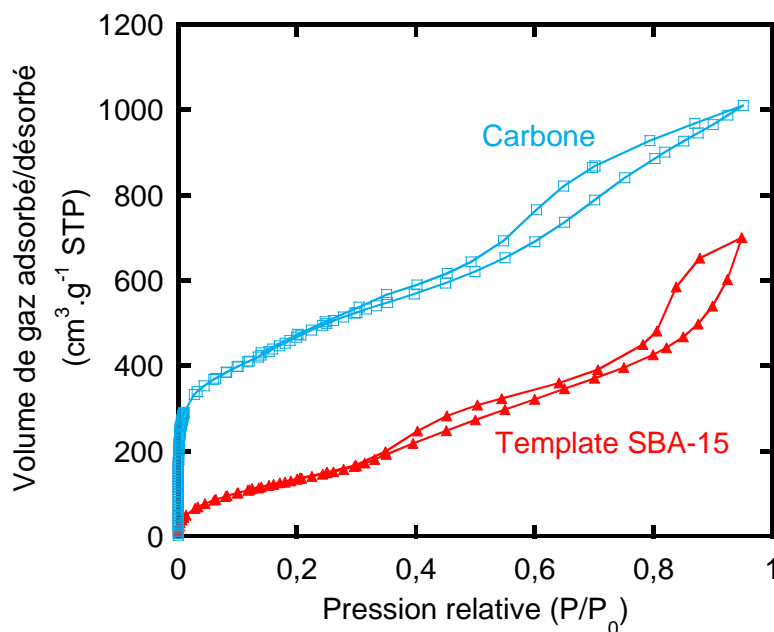


Figure III. 6 : Isothermes d'adsorption d'argon du template de silice SBA-15 et du carbone obtenu à partir de ce template.

La Figure III. 6 présente les isothermes d'adsorption d'argon à -196°C mesurés pour le *template* de silice SBA-15 et l'échantillon de carbone synthétisé à partir de celui-ci. Pour l'échantillon de silice SBA-15, l'isotherme est principalement de type IV indiquant une texture mésoporeuse. Quant à l'isotherme d'adsorption du carbone, il correspond à une combinaison d'une isotherme de type I et de type IV indiquant la présence de micropores et de mésopores (hystérésis). L'isotherme du carbone montre que le volume d'argon adsorbé est plus élevé que pour le *template* de silice, indiquant une porosité plus développée. Pour une faible pression relative (~ 0), la quantité de gaz adsorbée est élevée pour l'échantillon de carbone ce qui est caractéristique des micropores (< 2 nm). L'isotherme du carbone confirme donc que l'échantillon de carbone synthétisé à partir de la silice SBA possède des pores de taille inférieure ou égale à 2 nm et indique que ces micropores ont une porosité ouverte accessible.

A partir des isothermes d'adsorption, les surfaces spécifiques du *template* de silice SBA-15 et du carbone, calculées par la méthode BET, sont de $460 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement.

b) Distribution de la taille des pores

Les distributions de la taille des pores du *template* de silice SBA-15 est calculée par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) adaptée pour les mésopores. Pour le carbone préparé par voie *template*, on utilise la méthode NLDFT (Non Local Density Functional Theory) adapté pour les micropores en considérant que les pores sont en forme de fente.

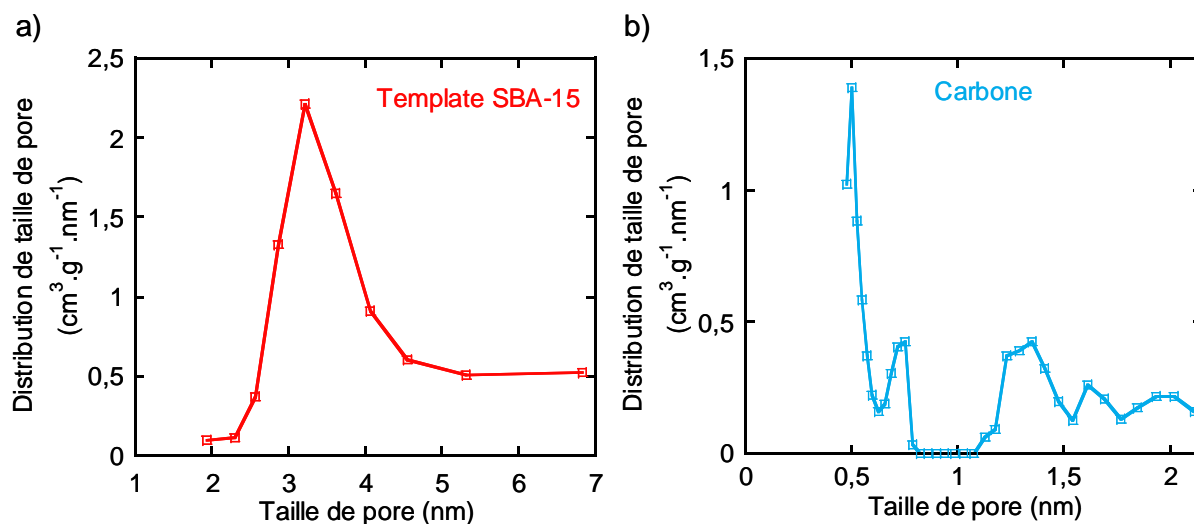


Figure III. 7 : Distribution de la taille des pores du template de silice SBA-15 (a) et du carbone poreux préparé à partir de SBA-15 (b).

Les distributions de la taille des pores présentées Figure III. 7 montrent que le *template* de silice SBA-15 (Figure III. 7a) possède des pores plus larges que l'échantillon de carbone (Figure III. 7b), en accord avec les résultats obtenus dans la littérature.¹⁷⁰ Lorsque la silice poreuse est imprégnée du précurseur de carbone, celui-ci tapisse l'intérieur des parois des pores de silice ce qui explique que le diamètre des pores de carbone soit inférieur à celui du *template* de silice. D'après les calculs effectués par la méthode BJH, les valeurs moyennes de la taille des pores du *template* de silice SBA-15 et du carbone sont de 3,14 nm et de 1,77 nm respectivement. L'échantillon de carbone synthétisé à partir de la méthode *template* présente donc les propriétés de porosité recherchées pour réaliser l'étude électrochimique dans l'électrolyte à base de carbonate de propylène.

II.2.3. Caractérisation électrochimique

L'échantillon de carbone de taille de pore 1,77 nm a été caractérisé électrochimiquement en utilisant la microélectrode à cavité et le même montage expérimental que dans la première partie de ce chapitre. La Figure III. 8 présente le voltammogramme enregistré entre $-1,5$ V/Réf et $1,0$ V/Réf à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans NEt_4BF_4 1M dans le PC pour l'échantillon de carbone de taille de pore 1,77 nm ainsi que les voltammogrammes normalisés des échantillons de TiC-CDC étudiés précédemment à titre de comparaison.

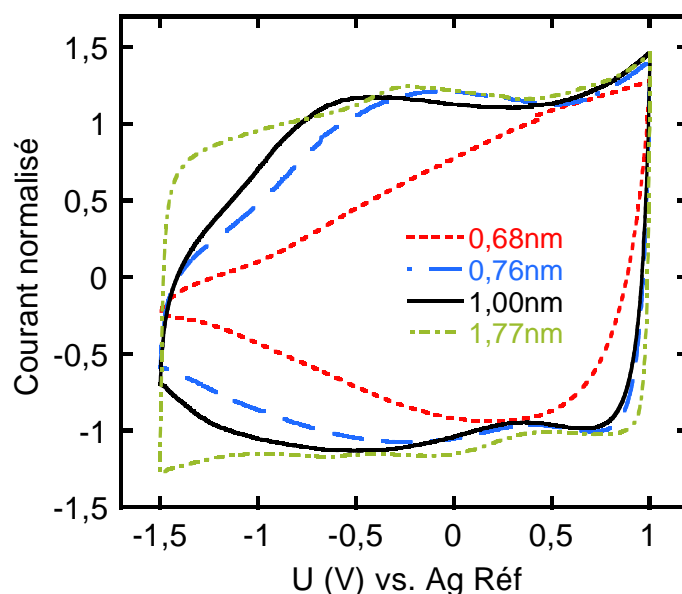


Figure III. 8 : Courbe de voltammétrie cyclique normalisée de l'échantillon de carbone préparé par voie template (1,77 nm) comparée aux voltammogrammes des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC. Vitesse de balayage: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans la fenêtre de potentiel entre $-1,5$ et $+0,3$ V/Réf où les cations NEt_4^+ sont adsorbés dans les pores de carbone, le voltammogramme du carbone de taille de pore 1,77 nm est rectangulaire ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif. A la différence des autres CDCs de plus faible taille de pore (≤ 1 nm), les cations NEt_4^+ sont donc adsorbés sans limitation dans les pores de 1,77 nm. Ces résultats montrent que le transport des cations NEt_4^+ dans les pores de 1,77 nm n'est pas limité. La taille effective des cations NEt_4^+ dans le PC est donc comprise entre 1 et 1,77 nm.

Ce résultat est également une confirmation supplémentaire, s'il en était besoin, de la limitation de la capacité d'adsorption des ions par effet stérique.

II.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les caractérisations par SIE sont réalisées avec la microélectrode à cavité en utilisant un signal sinusoïdal alternatif de faible amplitude (± 20 mV) à des fréquences comprises entre 200 kHz et 10 mHz. Des amplitudes de 50 mV ont également été testées (pour augmenter le rapport signal/bruit) et les mesures ont permis de vérifier que les résultats d'impédance n'étaient pas affectés. Afin de différencier l'adsorption de l'anion et du cation, les mesures de SIE sont effectuées à un potentiel fixe de 0,5 V/Réf et de -1,4 V/Réf dans l'AN (-1,5 V/Réf dans le PC) respectivement. Tout d'abord, les échantillons de TiC-CDC sont polarisés à partir du potentiel en circuit ouvert (OCV) jusqu'au potentiel désiré (0,5 V/Réf ou -1,4 V/Réf ou -1,5 V/Réf), le potentiel est maintenu constant jusqu'à ce que le courant chute et demeure constant ($dI/dt \leq 0,1 \mu A/s$). Les potentiels de polarisation sont choisis suffisamment éloignés de l'OCV des CDCs afin de n'observer que l'adsorption des anions lorsque l'échantillon de carbone est polarisé positivement et celle des cations lorsque le carbone est polarisé négativement.

Les diagrammes de Nyquist sont enregistrés à potentiel constant, 0,5 V/Réf ou -1,4 V/Réf dans le NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN (Figure III. 9a et b respectivement) et 0,5 V/Réf ou -1,5 V/Réf dans le NEt_4BF_4 1M dans le PC (Figure III. 11a et b respectivement). Les diagrammes d'impédance, dont la valeur initiale de la partie réelle à haute fréquence correspond à la résistance de l'électrolyte en solution, sont recalés à $Z(Re)=0$.

• Mesure par SIE dans l'électrolyte à base d'acétonitrile

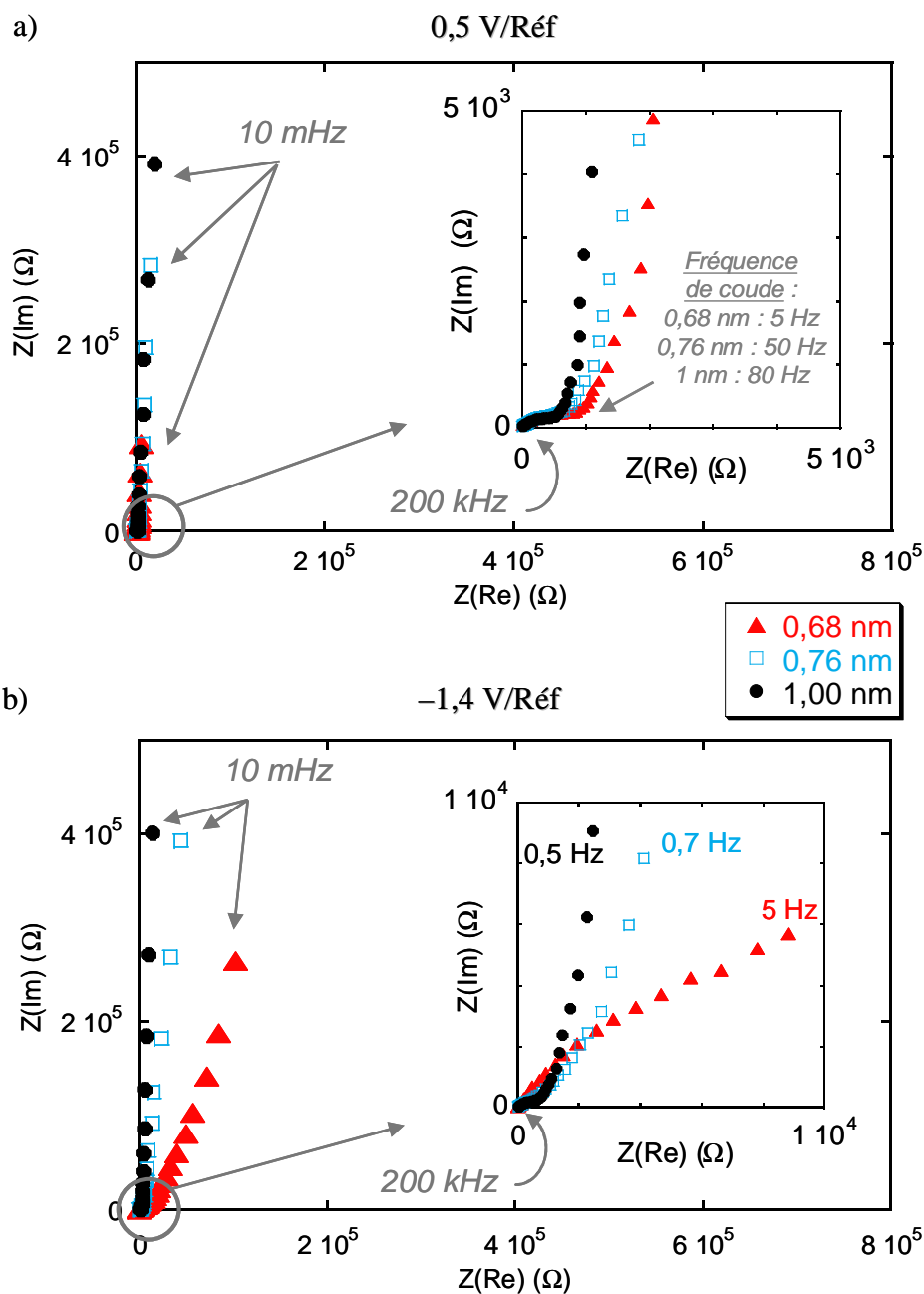


Figure III. 9 : Diagrammes de Nyquist des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore $0,68 \text{ nm}$, $0,76 \text{ nm}$ et 1 nm dans l'électrolyte $1,5\text{M } \text{NEt}_4\text{BF}_4 + \text{AN}$ mesurés au potentiel $0,5 \text{ V/Réf}$ (a) et $-1,4 \text{ V/Réf}$ (b) correspondant à l'adsorption des anions et des cations respectivement. Un zoom à hautes fréquences est présenté en insert de chaque figure.

La Figure III. 9 (a et b) présente les diagrammes de Nyquist des trois échantillons de Ti-CDC dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 $1,5\text{M}$ dans l'AN à $0,5 \text{ V/Réf}$ (a) et $-1,4 \text{ V/Réf}$ (b). La forme du diagramme d'impédance dépend fortement du potentiel appliqué lors de la mesure de SIE ainsi que de la taille des nanopores de TiC-CDC. A $0,5 \text{ V/Réf}$ (Figure III. 9a), la

microélectrode (et donc la poudre de CDC) est polarisée positivement ; par conséquent, à ce potentiel les anions BF_4^- sont adsorbés dans les pores de carbone. Quelque soit la taille des pores, les diagrammes de Nyquist ont une forme similaire (Figure III. 9a) caractéristique d'un comportement capacitif d'une électrode poreuse.^{171,172,173,174} A haute fréquence (> 1 kHz), lorsque la courbe d'impédance coupe l'axe des réels en abscisse, le supercondensateur se comporte comme une résistance pure. Entre cette intersection à haute fréquence et le domaine des basses fréquences, caractérisé par une augmentation de la partie imaginaire de l'impédance à partir d'une fréquence spécifique appelée fréquence de coude (indiquée Figure III. 9a), se trouve le domaine des moyennes fréquences. Celui-ci correspond à un domaine de transition attribué à la propagation du signal en profondeur dans la porosité du carbone, on parle également de pénétration de l'électrolyte dans le domaine des supercondensateurs. Ce phénomène, où la capacité et la résistance varient avec la fréquence, a été largement étudié par plusieurs auteurs.^{57,171,174,175,176,177,178,179} Dans la région de moyennes fréquences (Insert de la Figure III. 9a), les diagrammes de Nyquist ont une forme similaire dans cette zone quelque soit la taille de pore étudiée. La résistance du transport ionique dans les pores peut être évaluée (Insert de la Figure III. 9a) à partir de la partie réelle à la fréquence de coude à laquelle on soustrait la partie réelle à haute fréquence. Cette valeur est discutée ci-après Figure III. 10. Enfin, à partir de la fréquence de coude qui marque la transition entre le domaine des moyennes et des basses fréquences, on observe dans le domaine des basses fréquences une importante augmentation de la partie imaginaire de l'impédance. Ceci correspond au comportement capacitif dû à la pénétration du signal total, qui peut être représenté par l'adsorption des ions (dans ce cas des anions BF_4^-) dans la porosité du carbone. Cette zone peut être caractérisée par la déviation par rapport à la verticale à 90° théorique caractéristique d'une capacité idéale selon l'équation suivante :

$$Z''(\omega) = \frac{1}{(jC\omega)^\alpha} \Rightarrow \log(|Z''|) = -\alpha \times \log(C\omega) \quad \text{Equation III. 1}$$

avec $0 < \alpha < 1$. Le paramètre α peut être extrait en traçant $\log|Z''|$ en fonction de $\log(\omega)$, C étant une constante.¹⁸⁰ Les valeurs de α pour chaque taille de pore et pour chaque type d'ions adsorbés sont reportées dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Valeur de α de chaque échantillon de Ti-CDC calculée à partir des mesures de SIE dans l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1,5M dans le AN.

Taille de pore des CDCs (nm)	α^a à 0,5 V/Réf	α^a à -1,4 V/Réf
0,68	0,82	0,62
0,76	0,93	0,77
1,00	0,95	0,90

^a α correspond à la pente de $\log|Z''|$ versus $\log(\omega)$, il s'agit d'une valeur sans dimension.

A 0,5 V/Réf, la valeur de α pour chaque taille de pore est très proche de 1 (Tableau III. 2), à basse fréquence les diagrammes de Nyquist des trois échantillons de TiC-CDC sont représentés par une ligne verticale parallèle à l'axe des imaginaires ce qui est caractéristique d'un comportement purement capacitif. Cette brusque augmentation de la partie imaginaire de l'impédance montre que les pores de carbone sont tous parfaitement accessibles pour les anions BF_4^- .

Lorsqu'un potentiel de -1,4 V/Réf est appliqué (Figure III. 9b), les échantillons de TiC-CDC sont polarisés négativement par rapport à l'OCV et les cations NEt_4^+ sont adsorbés dans les pores de carbone. Comme cela a été observé sur la Figure III. 9a, les diagrammes d'impédance des trois échantillons de TiC-CDC mesurés à une tension négative montrent différents domaines de fréquence. A haute fréquence, un comportement purement résistif est observé. Dans le domaine des moyennes fréquences, on peut distinguer la pénétration du signal dans les pores de carbone. Cependant, pour les tailles de pore 0,76 et 0,68 nm, on peut remarquer que le comportement capacitif est décalé vers une résistance de série plus élevée par rapport à l'échantillon de taille de pore 1 nm (Figure III. 9b). Dans le domaine des basses fréquences, où la capacité totale de l'électrode est atteinte, le paramètre α pour les pores de 1 nm est proche de 1 (0,90, voir Tableau III. 2) tandis que α décroît jusqu'à 0,62 lorsque la taille des pores diminue (Tableau III. 2) indiquant un comportement capacitif non-idéal pour les tailles de pore de 0,68 et 0,76 nm lors de l'adsorption des cations NEt_4^+ .

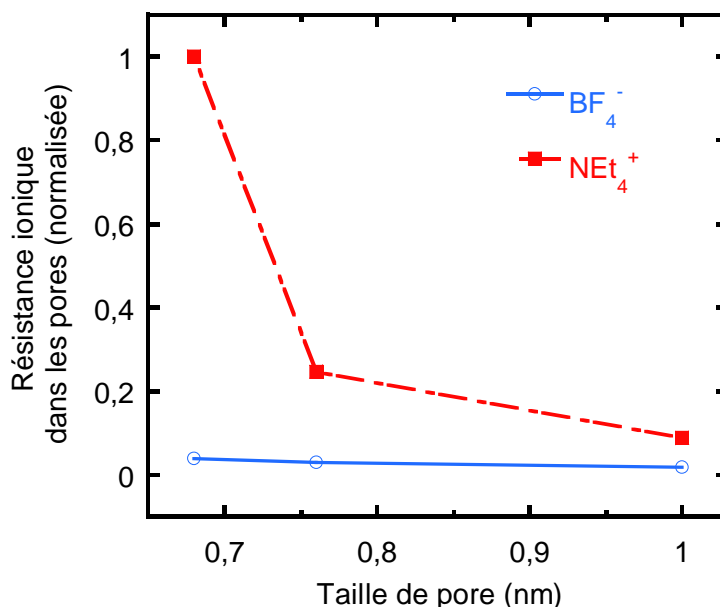


Figure III. 10 : Résistance ionique de l'anion BF_4^- et du cation NEt_4^+ de l'électrolyte à base d'AN dans les pores en fonction de la taille des pores de TiC-CDC.

La Figure III. 10 montre la variation de la résistance de l'électrolyte dans les pores de carbone en fonction de la taille des pores, calculée dans le domaine des moyennes fréquences comme cela a été décrit précédemment. D'après la Figure III. 10, le diamètre des pores n'a pas d'influence sur la résistance des anions BF_4^- dans les pores puisque la résistance ionique est quasi-constante. En résumé, pour un potentiel de polarisation de 0,5 V/Réf, les anions BF_4^- sont adsorbés dans le carbone poreux sans aucune limitation même pour les petits pores (0,68 nm). On peut donc en déduire que le transport des ions dans les pores se fait sans limitation. Il faut donc que l'ion BF_4^- soit au moins partiellement désolvaté pour migrer dans ces pores.

A l'inverse, la résistance ionique des cations NEt_4^+ dans les pores augmente lorsque la taille des pores diminue, celle-ci est même très élevée pour les plus petits pores (0,68 nm) comme cela est présenté Figure III. 10. Ces résultats montrent que les échantillons de taille de pore 0,76 nm et de façon plus prononcée pour les pores de 0,68 nm, la pénétration de l'électrolyte dans le réseau poreux du carbone est limitée par rapport à l'échantillon de 1 nm de taille de pore, la taille effective des ions étant plus large que la taille des pores.^{103,166,175,181,182} Par conséquent, le comportement capacitif est décalé vers une résistance de série plus élevée sur l'axe des réels du diagramme de Nyquist (Figure III. 9b), diminuant ainsi les performances en puissance des carbones de taille de pore inférieure à 0,75 nm. Dans la littérature, il est aussi suggéré que la diminution de capacité observée peut être causée par la rétention des ions dans les pores de carbone.^{114,183} Du point de vue des performances en

puissance, un carbone de taille de pore comprise entre 0,76 et 1 nm semble être une dimension optimale pour l'adsorption du cation NEt_4^+ dans l'électrolyte à base d'acétonitrile.

• *Mesure par SIE dans l'électrolyte à base de carbonate de propylène*

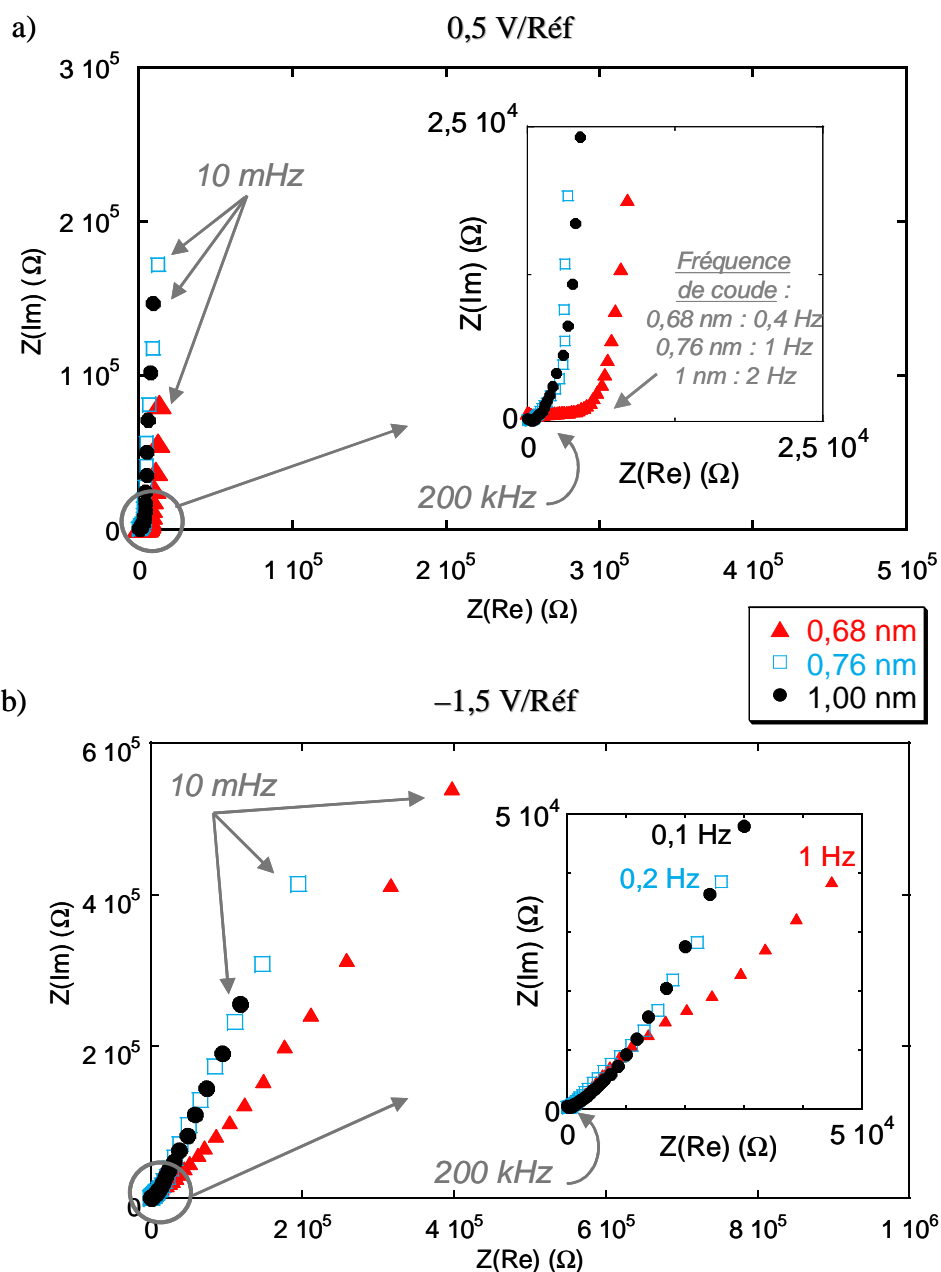


Figure III. 11 : Diagrammes de Nyquist des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1nm dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC au potentiel 0,5 V/Réf (a) et $-1,5$ V/Réf (b) correspondant à l'adsorption des anions et des cations respectivement. Un zoom à hautes fréquences est présenté en insert de chaque figure.

Les diagrammes de Nyquist expérimentaux mesurés dans l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1M dans le PC pour les mêmes échantillons de TiC-CDC que ceux utilisés lors de l'étude précédente sont présentés Figure III. 11a et b. A 0,5 V/Réf (Figure III. 11a), les anions BF_4^- sont adsorbés dans les pores de carbone. Dans le domaine de moyenne fréquence (insert de la Figure III. 11a), la forme des diagrammes de Nyquist est similaire pour les plus larges tailles de pore (0,76 et 1 nm). Cependant, pour l'échantillon de taille de pore 0,68 nm, la valeur de la partie réelle de l'impédance est bien supérieure à celle des autres échantillons dont la taille de pore est plus large. Ceci révèle que le transport ionique dans les pores de 0,68 nm est limité à cause d'un effet de taille entre les ions et les pores. Dans le domaine de basse fréquence, le diagramme d'impédance pour chaque échantillon de CDC est représenté par une droite verticale dont la valeur de α est proche de 1, ce qui témoigne d'un comportement capacitif idéal.

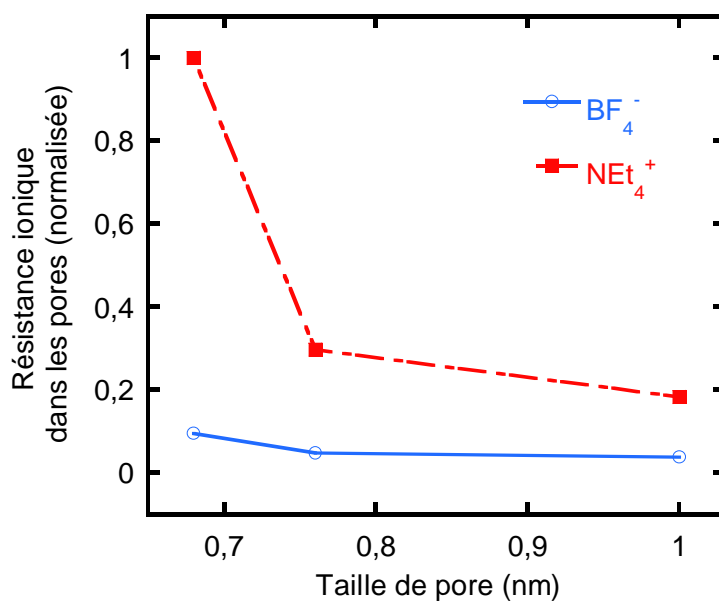


Figure III. 12 : Résistance ionique de l'anion et du cation de l'électrolyte à base de PC dans les pores en fonction de la taille des pores de carbone.

D'après la Figure III. 12, la résistance ionique liée à l'adsorption des anions est plus élevée pour l'échantillon de taille de pore 0,68 nm par rapport aux larges pores, cependant cela n'affecte pas le comportement capacitif à basse fréquence comme nous l'avons observé sur les diagrammes de Nyquist (Figure III. 11a), uniquement les performances de puissance le sont.

Tableau III. 3 : Valeur de α de chaque échantillon de TiC-CDC calculée à partir des mesures de SIE dans l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1M dans le PC.

Taille de pore des CDCs (nm)	α^a à 0,5V/Réf	α^a à -1,5V/Réf
0,68	0,81	0,56
0,76	0,88	0,74
1,00	0,90	0,71

^a α correspond à la pente de $\log|Z''|$ versus $\log(\omega)$, il s'agit d'une valeur sans dimension.

A $-1,5$ V/Réf (Figure III. 11b), les cations NEt_4^+ sont adsorbés dans les pores de carbone. Dans le domaine de moyenne fréquence (insert de la Figure III. 11b), les diagrammes des échantillons de taille de pore 1 et 0,76 nm ont une forme similaire représentée par une droite dont la pente est d'environ 45° , on peut remarquer que ce phénomène est plus prononcé dans l'électrolyte à base de PC que d'AN (Insert Figure III. 11b). De même, le comportement capacitif de l'échantillon dont la taille de pore est la plus petite (0,68 nm) est décalé vers des valeurs de résistances plus élevées le long de l'axe des abscisses (Insert Figure III. 11b). Ce résultat décrit Figure III. 12 montre que la résistance ionique dans les plus petits pores est plus importante que dans les pores plus larges. A basses fréquences, dans le domaine capacitif linéaire, la déviation par rapport à la droite verticale théorique propre à un comportement capacitif idéal augmente lorsque la taille des pores diminue comme en témoigne les valeurs α reportées dans le Tableau III. 3. Cette tendance montre que l'accessibilité des cations NEt_4^+ dans les pores dont le diamètre est égal ou inférieur à 1 nm est entravée car la taille effective des ions est plus large que 1 nm dans l'électrolyte à base de PC. La limitation du transport des ions dans les pores augmente la résistance de série de l'électrode et par conséquent affecte ses performances de puissance.

Ces résultats permettent tout d'abord de confirmer la désolvation partielle des ions NEt_4^+ et BF_4^- pour pénétrer dans les micropores, puisque la taille effective des ions déduite à partir des résultats d'impédance est inférieure à la taille des ions solvatés (Tableau III. 1). D'autre part, cette étude apporte des informations complémentaires pour expliquer le comportement électrochimique des échantillons de TiC-CDC microporeux dans les électrolytes à bases d'AN et de PC. Comme cela était attendu, un carbone de taille de pore inférieure à la taille effective des ions limite le transport des ions dans le réseau poreux du carbone. Cependant, les résultats d'impédance montrent que la désolvation partielle des ions

favorise un transport ionique rapide et efficace même dans des pores très petits, comme cela a été observé dans le cas des anions BF_4^- dans l'électrolyte à base d'AN. Dans ces conditions, les performances de puissance sont préservées tout en améliorant la capacité de l'électrode, en accord avec les résultats obtenus par Chmiola *et al.* pour le même type de carbone microporeux.^{9,113} Cependant, l'explication du transport rapide des ions malgré la petite taille des pores reste incomplète à ce jour et la compréhension de ce phénomène pourra se faire en couplant les travaux expérimentaux avec des modélisations moléculaires.

• ***Evolution de la partie réelle et imaginaire de la capacitance en fonction de la fréquence***

Les mesures d'impédance ont permis d'évaluer la résistance ionique de l'électrolyte dans la structure poreuse du carbone. Cependant, les diagrammes de Nyquist ne montrent pas l'évolution de la capacité des électrodes en fonction de la fréquence qui est un paramètre important dans les supercondensateurs puisque qu'ils doivent être capables de délivrer une puissance élevée durant des courtes durées.¹⁷⁴ Nous avons utilisé le modèle de la capacité complexe pour étudier le comportement capacitif en fréquence. Ce modèle, initialement reporté par Taberna *et al.*¹⁷⁴, suggère que les supercondensateurs se comportent comme une série de combinaison de résistance et de capacité qui dépendent de la fréquence. L'impédance complexe est définie par l'équation suivante :

$$Z = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{Equation III. 2}$$

Considérant que le supercondensateur peut être assimilé à un condensateur conventionnel, l'impédance peut s'écrire sous la forme :

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C(\omega)} \quad \text{Equation III. 3}$$

Et en combinant les Equations III. 2 et 3, on peut écrire la capacité complexe $C(\omega)$:

$$C(\omega) = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Equation III. 4}$$

L'Equation III. 4 exprimant la capacité complexe peut s'écrire de façon simplifiée selon l'Equation III. 5 :

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad \text{Equation III. 5}$$

Les parties réelle et imaginaire de la capacité complexe sont obtenues en combinant les Equations III. 4 et 5 :

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Equation III. 6}$$

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Equation III. 7}$$

Dans ces équations :

- $Z'(\omega)$ représente la partie réelle de l'impédance par rapport à la fréquence ω .
- $Z''(\omega)$ représente la partie imaginaire de l'impédance par rapport à la fréquence ω .
- $C(\omega)$ est la capacité complexe, appelée aussi capacitance, cette grandeur varie avec la fréquence ω .
- $C'(\omega)$ est la partie réelle de la capacitance, c'est la capacité ; à basse fréquence cette grandeur correspond à la capacité maximale de l'électrode.
- $C''(\omega)$ est la partie imaginaire de la capacitance, celle-ci décrit la dissipation d'énergie liée à des processus irréversibles. $C''(\omega)$ atteint une valeur maximale à une certaine fréquence à laquelle le supercondensateur passe d'un comportement résistif à capacitif.

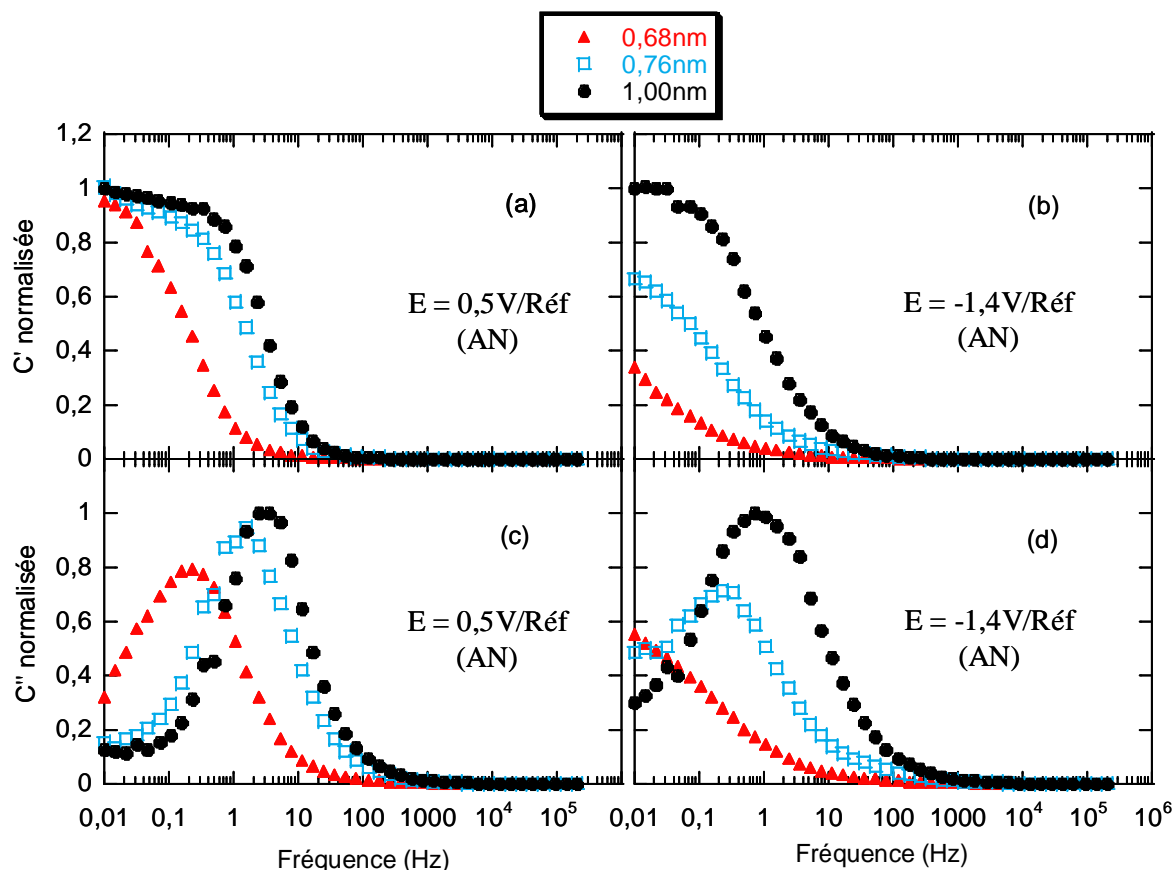


Figure III. 13 : Diagrammes normalisés représentant la partie réelle (C') et la partie imaginaire (C'') de la capacitance en fonction de la fréquence des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte à base d'AN aux potentiels de 0,5 V/Réf (a et c) correspondant à l'adsorption des anions et à -1,4 V/Réf (b et d) correspondant à l'adsorption des cations.

La Figure III. 13 (a à d) présente la variation de la partie réelle de la capacité C' (a et b) et de la partie imaginaire C'' (c et d) en fonction de la fréquence pour les trois échantillons de TiC-CDC étudiés précédemment dans l'électrolyte à base d'AN à 0,5 V/Réf (a et c) et à -1,4 V/Réf (b et d). De même, la Figure III. 14 (a à d) présente la variation de la partie réelle de la capacité C' (a et b) et de la partie imaginaire C'' (c et d) en fonction de la fréquence pour les trois échantillons de TiC-CDC étudiés précédemment dans l'électrolyte à base de PC à 0,5 V/Réf (a et c) et à -1,5 V/Réf (b et d).

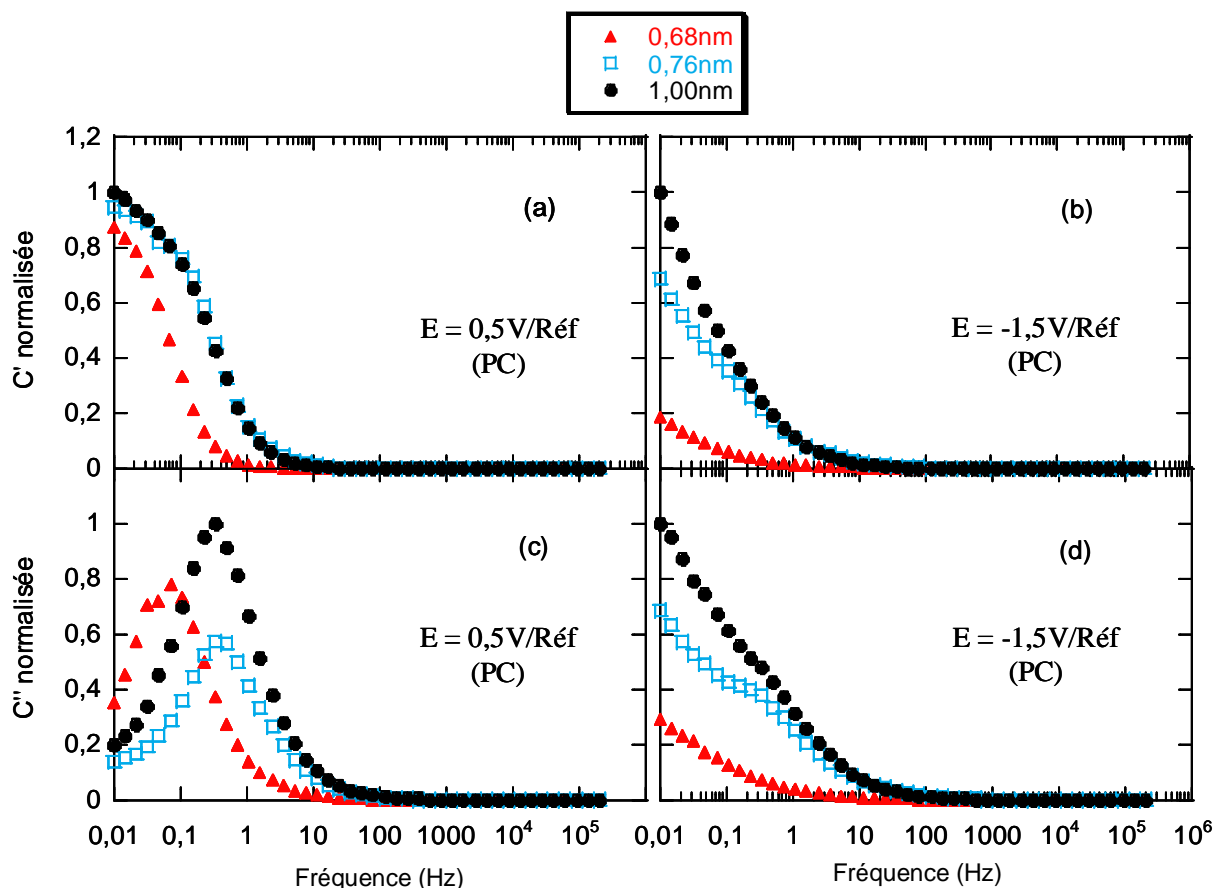


Figure III. 14 : Diagrammes de Bode normalisés représentant la partie réelle (C') et la partie imaginaire (C'') de la capacitance en fonction de la fréquence des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte à base de PC aux potentiels de 0,5 V/Réf (a et c) correspondant à l'adsorption des anions et de -1,5 V/Réf (b et d) correspondant à l'adsorption des cations.

Dans cette étude, $C'(\omega)$ et $C''(\omega)$ sont normalisées par rapport à la valeur de capacité à basse fréquence, ceci afin de pouvoir comparer le comportement en fréquence des échantillons de TiC-CDC. Ces diagrammes permettent d'étudier la variation de capacité en fonction de la fréquence de façon qualitative.

Trois parties distinctes peuvent être identifiées à partir des diagrammes de capacité C' en fonction de la fréquence.¹⁷⁴ A haute fréquence, le système se comporte comme une résistance pure et la capacité tend vers une valeur proche de 0 ; le signal ne peut alors accéder seulement qu'à la partie externe des grains de carbone sans pénétrer dans la porosité.¹⁷⁴ A l'inverse, à très basse fréquence, lorsque celle-ci est inférieure à la fréquence de coude, la capacité est maximale puisque le signal peut accéder à la totalité de la surface spécifique des grains de carbone.^{171,173,174} Entre ces deux domaines de fréquence, on observe une région de transition où la capacité varie linéairement avec la fréquence. D'un point de vue électrique, ce domaine de transition peut être associé à une série de résistance et de capacité connectées en

parallèle décrivant la pénétration de l'électrolyte dans le réseau poreux du carbone.^{171,173,174} Ces caractéristiques peuvent être observées Figure III. 13a et b et Figure III. 14a et b.

La partie imaginaire de la capacitance (C'') en fonction de la fréquence passe par un maximum à une fréquence spécifique f_0 qui définit une constante de temps $\tau_0=1/f_0$. Cette constante de temps correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié de la capacité maximale à basse fréquence comme cela peut être observé Figure III. 13 et Figure III. 14.

Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN, à 0,5 V/Réf (Figure III. 13a) c'est-à-dire lorsque les anions BF_4^- sont adsorbés, tous les échantillons présentent un plateau capacitif dans le domaine de basse fréquence indiquant que la capacité maximale de l'électrode est atteinte. Cependant, on peut remarquer que pour l'échantillon possédant les plus petits pores, le comportement capacitif atteint à partir de la fréquence f_0 est décalé vers des fréquences plus faibles (Figure III. 13c), les petits pores sont donc sensiblement moins accessibles pour les anions BF_4^- .

A -1,4 V/Réf (Figure III. 13b), pour l'adsorption des cations NEt_4^+ , la pente de la région de transition décroît avec la diminution de taille de pore et le plateau à basse fréquence n'est observé que pour la taille de pore de 1 nm. Ce résultat montre que les cations NEt_4^+ peuvent facilement accéder aux pores de 1 nm ou dont le diamètre est compris entre 0,76 et 1 nm. Pour les pores de 0,76 nm, la fréquence f_0 déterminée à partir du diagramme C'' en fonction de la fréquence (Figure III. 13d), est décalée vers les basses fréquences et pour les pores de 0,68 nm on n'observe pas de maximum sur ce diagramme dans le domaine de basse fréquence exploité dans cette expérience (> 10 mHz). Dans le cas des petits pores (0,68 nm), la capacité n'atteint pas sa valeur maximale et la constante de temps augmente car l'accès aux pores est limité.

Dans l'électrolyte NEt_4BF_4 1M dans le PC, à 0,5 V/Réf (Figure III. 14a), la région de transition dans le domaine de moyenne fréquence est très similaire pour les trois échantillons de CDC testés. A basse fréquence, le plateau capacitif n'est pas observé et le maximum de C'' en fonction de la fréquence caractéristique de f_0 est décalé vers des fréquences inférieures à 1 Hz. Cette différence observée entre les électrolytes à base d'AN et de PC peut s'expliquer par une permittivité et une viscosité des solvants différentes.¹⁷⁴ Le comportement capacitif n'est pas sensiblement affecté par la diminution de taille de pore, cependant le point d'inflexion dans la région de transition correspondant à la fréquence f_0 est décalé vers des fréquences plus basses pour l'échantillon de 0,68 nm de taille de pore ce qui indique une légère diminution de l'accessibilité aux pores.

A $-1,5$ V/Réf (Figure III. 14b), la pente correspondant à la zone de transition dépend fortement de la taille des pores des échantillons de TiC-CDC. De plus, l'absence de plateau caractéristique d'un comportement capacitif et d'un maximum pour C'' (Figure III. 14d) à basse fréquence, quelque soit l'échantillon, signifie que le comportement purement capacitif n'est pas observé. Dans cet électrolyte, les différentes tailles de pore testées ne sont pas suffisamment larges pour accomplir l'adsorption des cations NEt_4^+ .

II.4. Conclusions

La désolvation partielle des ions a pu être mise en évidence en combinant des carbones (TiC-CDCs et carbone préparé par méthode *template*) qui offrent des tailles de pore contrôlées en dessous de 1 nm et la microélectrode à cavité. Les résultats expérimentaux issus des caractérisations réalisées par voltammétrie cyclique ont montré que le comportement capacitif des électrodes est fortement dépendant de la taille des pores de carbone ainsi que de la nature du solvant de l'électrolyte.

D'autre part, l'analyse du comportement capacitif des trois échantillons de TiC-CDC à partir des mesures d'impédance confirme que la taille des ions et la nature du solvant ont une importance primordiale sur les variations de la capacité en fonction de la fréquence. Dans l'électrolyte à base de PC, un carbone dont la taille des pores est inférieure à 0,76 nm pour l'adsorption des anions BF_4^- ou inférieure à 1 nm pour l'adsorption des cations NEt_4^+ entraîne une limitation de la capacité. De plus, dans le cas de pulses inférieurs ou égaux à 1 s (≥ 1 Hz), la capacité mesurée est inférieure à 50% de capacité totale. Dans l'électrolyte à base d'AN, le même comportement est observé pour des tailles de pore inférieures à 0,68 nm pour l'adsorption des anions BF_4^- ou inférieures à 0,76 nm pour l'adsorption des cations NEt_4^+ . Pour des tailles de pore plus larges, même de l'ordre du sub-nanomètre, le comportement capacitif des échantillons de carbone n'est pas limité par la mobilité des ions. Par conséquent, la capacité est moins dépendante de la fréquence et plus de 50% de la capacité totale peut être délivrée pour des pulsations de 1 Hz.

III. Effet de tamisage : saturation de charge ou effet stérique ?

Les résultats précédents ont montré l'influence de la taille des pores sur le transport ionique de l'électrolyte et le comportement capacitif des électrodes. Il y a en particulier un effet de tamisage lorsque les ions sont adsorbés dans les pores ; si la taille des pores est

inférieure à la taille effective des ions, le courant diminue et la capacité des électrodes est limitée. De nombreuses études publiées dans la littérature sont en accord avec les résultats observés et expliquent la diminution de capacité lorsque la taille des pores diminue par un effet stérique (taille des ions versus taille des pores).^{103,126,166,181,184,185} D'autre part, le groupe de Aurbach a mis en avant que les ions peuvent être facilement piégés dans les petits pores entraînant une diminution de la capacité.¹¹⁴ Cependant, une autre hypothèse a été proposée pour expliquer la limitation de capacité lorsque la taille des pores est inférieure à la taille effective des ions. Mysyk *et al.*¹⁸³ et Sun *et al.*¹¹⁹ suggèrent que la saturation des charges des carbones dans les pores sub-nanométriques est responsable de la diminution de la capacité des électrodes. C'est une hypothèse complètement différente de l'effet stérique puisque dans ce cas là, la capacité des carbones se trouve limitée intrinsèquement, quelque soit la taille des ions. Si cette hypothèse est vérifiée, la relation taille de pore/taille des ions ne présente que peu d'intérêt dans la recherche de l'augmentation de capacité des carbones. Afin de valider l'une de ces deux hypothèses (saturation ou effet stérique), nous avons étudié l'adsorption des ions en présence d'un électrolyte support, c'est à dire en mélangeant des électrolytes contenant des ions de tailles effectives différentes.

III.1. Matériaux utilisés

Pour cette étude, nous avons choisi l'un des TiC-CDCs utilisé précédemment synthétisé à 500°C, dont la taille des pores est de 0,68 nm. Nous avons sélectionné la plus petite taille de pore étudiée pour laquelle une limitation de la capacité lors de l'adsorption de certains ions a été observée au début de ce chapitre.

Des électrolytes composés de différentes tailles d'ions ont été sélectionnés pour réaliser cette étude. Tout d'abord, nous avons utilisé l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN précédemment étudié, dont les tailles effectives ont été estimées inférieure ou égale à 0,68 nm pour l'anion BF_4^- et comprise entre 0,76 et 1 nm pour le cation NEt_4^+ . En résumé, l'adsorption de l'anion BF_4^- n'est pas limitée dans les pores de 0,68 nm du TiC-CDC sélectionné, tandis que l'adsorption du cation NEt_4^+ l'est. Par ailleurs, nous avons utilisé un électrolyte à base de liquide ionique, 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis(trifluoro-méthane-sulfonyl)-imide (EMI,TFSI) (société Solvionic) dissout dans l'acétonitrile (AN) à 2M. Lin *et al.* ont montré que la taille effective des cations EMI^+ était proche de 0,7 nm et que celle des anions TFSI est supérieure à 0,75 nm.¹⁸⁶ D'après ces travaux, l'adsorption des cations EMI^+

n'est pas limitée dans les pores d'un carbone de 0,68 nm et, à l'inverse, l'adsorption des anions TFSI dans ces mêmes pores est limitée.

Afin de vérifier l'accessibilité des pores de 0,68 nm, nous avons choisi d'ajouter aux deux électrolytes décrits ci-dessus, qui seront nommés par la suite « électrolyte support », de l'éthyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate (EMI, BF_4) (Sigma Aldrich) qui est un liquide ionique.

• Conductivité des électrolytes

Les mesures de conductivité sont réalisées avec un conductimètre sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toute contamination susceptible de modifier la conductivité de la solution.

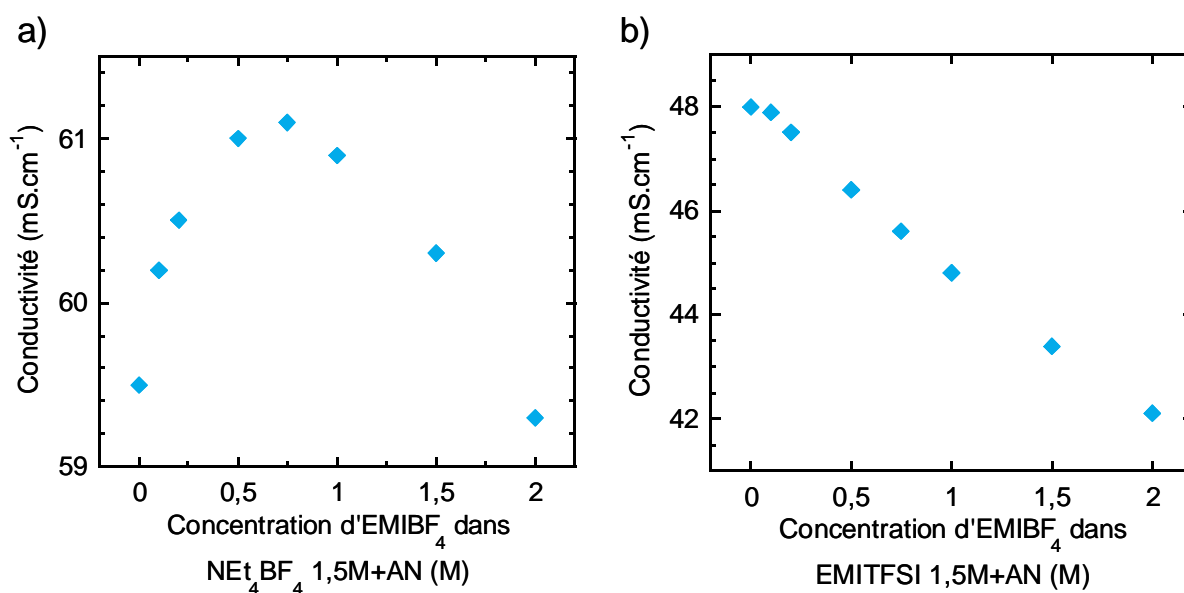


Figure III. 15 : Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration d'EMIBF₄ dans les électrolytes supports NEt₄BF₄ 1,5M + AN (a) et EMITFSI 2M + AN (b).

La Figure III. 15 montre les conductivités de chaque électrolyte support dans lesquels différentes concentrations d'EMIBF₄ ont été rajoutées. La conductivité d'une solution est liée au déplacement des ions, donc si la concentration en ions augmente, la conductivité devrait augmenter. Cette tendance est observée dans l'électrolyte support de NEt₄BF₄ 1,5M + AN (Figure III. 15a) lorsque la conductivité de l'électrolyte croît jusqu'à une concentration d'EMIBF₄ de 0,75 M. Cependant, lorsque la solution est très concentrée en ion, c'est-à-dire lorsque la concentration atteint une limite correspondant à une valeur proche de la saturation

de l'électrolyte, la conductivité diminue car le déplacement des ions, très nombreux dans la solution, devient difficile. Cet effet, ajouté à une augmentation de la viscosité du mélange explique la diminution de 5% de la conductivité de l'électrolyte à base de NEt_4BF_4 contenant une concentration d' EMIBF_4 supérieure à 0,75M.

Dans l'électrolyte à base d' EMITFSI et d' AN la conductivité diminue linéairement au fur et à mesure que la concentration d' EMIBF_4 augmente (Figure III. 15b). De fortes interactions entre les ions de l' EMIBF_4 et de l' EMITFSI pouvant former des paires d'ions sont susceptibles de diminuer la conductivité du mélange (de 10% environ) puisque uniquement des ions dissociés contribuent à la conductivité.

III.2. Résultats

a) Comportement capacitif en fonction de la taille des ions de l'électrolyte dans les électrolytes supports

Le TiC-CDC de 0,68 nm de taille de pore est testé avec la microélectrode à cavité et un montage à trois électrodes dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les tests de voltammétrie cyclique sont réalisés à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une fenêtre de potentiel de $-1,4$ à $+0,9 \text{ V/Réf}$ et de $-1,2$ à $+1,3 \text{ V/Réf}$ pour les électrolytes composés de NEt_4BF_4 1,5M dans l' AN (Figure III. 16a) et d' EMITFSI 2M dans l' AN (Figure III. 16b) respectivement.

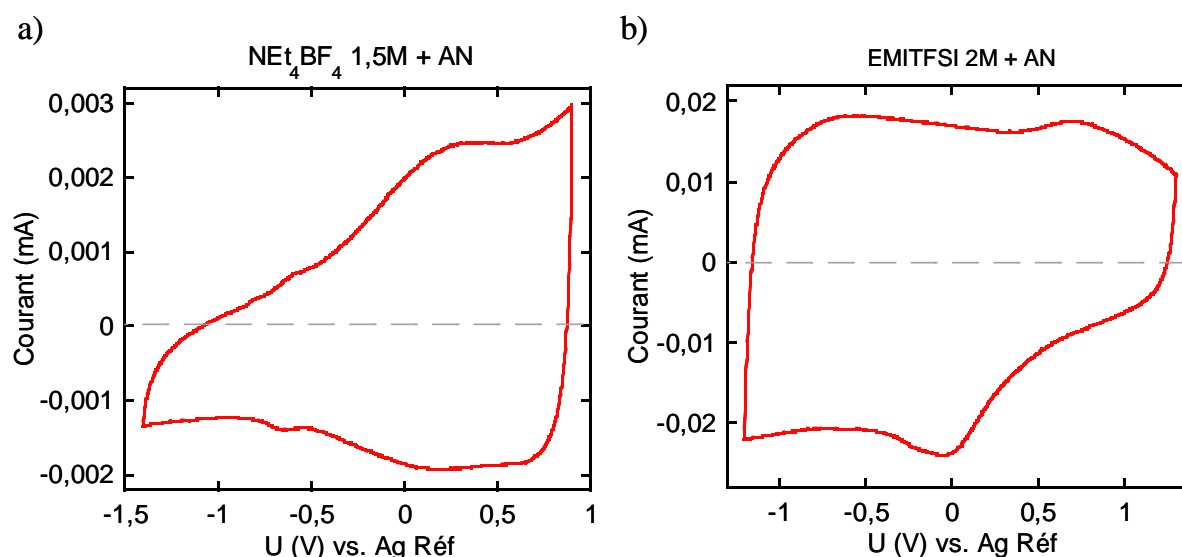


Figure III. 16 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de 0,68 nm de taille de pore dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1,5M dans l' AN (a) et d' EMITFSI 2M dans l' AN (b). Vitesse de balayage : 20 et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a et b respectivement).

La Figure III. 16a présente la courbe de voltammétrie cyclique du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN. Ce voltammogramme, déjà commenté précédemment, est rectangulaire lorsque le potentiel est compris entre l'OCV (+0,3 V/Réf) et 0,9 V/Réf où les anions BF_4^- sont adsorbés. A l'inverse, dans la fenêtre de potentiel comprise entre +0,3 V/Réf et -1,4 V/Réf où les cations NEt_4^+ sont adsorbés, le voltammogramme est déformé avec une diminution du courant. On observe d'une part un comportement capacitif pour l'adsorption des anions BF_4^- et d'autre part une limitation pour l'adsorption des cations NEt_4^+ .

La Figure III. 16b montre le voltammogramme du même échantillon de TiC-CDC 0,68 nm mesuré dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M dans l'AN. Dans cet électrolyte, on observe en particulier la présence d'un pic à -0,1 V/Réf, celui-ci sera discuté en détail dans le chapitre suivant. Pour le TiC-CDC de 0,68 nm, l'OCV est de +0,2 V/Réf. Entre -1,2 V/Réf et +0,2 V/Réf, les cations EMI^+ sont adsorbés dans les pores du carbone chargé négativement. Dans ce cas, le voltammogramme observé est rectangulaire, caractéristique d'un comportement capacitif ; les cations EMI^+ sont donc parfaitement adsorbés dans les pores, sans limitation. D'autre part, dans la fenêtre de potentiel comprise entre +0,2 V/Réf et +1,3 V/Réf, les anions TFSI sont adsorbés à la surface du carbone. On observe une diminution du courant lorsque le potentiel augmente. Cette déformation du voltammogramme est le résultat de la limitation de l'adsorption des anions TFSI dans les pores. En résumé, les pores de TiC-CDC de 0,68 nm utilisés pour notre étude sont suffisamment larges pour accueillir les cations EMI^+ , cependant ils sont trop étroits pour l'adsorption des anions TFSI entraînant une limitation de la capacité.

b) Ajout d'EMIBF₄ dans l'électrolyte à base de NEt₄BF₄

Nous avons utilisé la voltammétrie cyclique pour étudier l'influence de la taille des cations NEt_4^+ et EMI^+ sur le comportement capacitif de l'électrode de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm. Cette technique de caractérisation associée à la microélectrode à cavité permet d'analyser qualitativement le comportement capacitif de l'électrode de carbone.

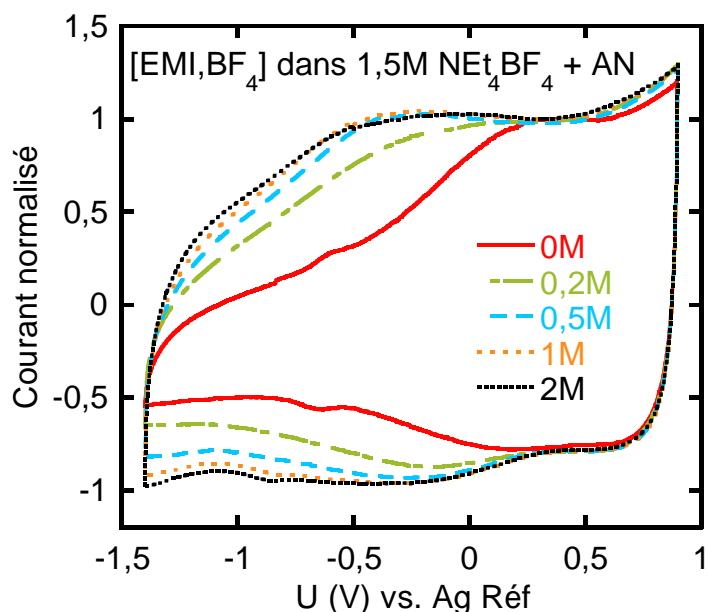


Figure III. 17 : Voltammogrammes du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm mesurés dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1,5M + AN contenant différentes concentrations d'EMIBF₄. Vitesse de balayage $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Figure III. 17 présente les voltammogrammes obtenus dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 dans l'AN dans lequel différentes concentrations d'EMIBF₄ ont été rajoutées (courbes en pointillés Figure III. 17). Après chaque ajout d'EMIBF₄ dans l'électrolyte support, les courants mesurés diminuaient légèrement. Pour faciliter la comparaison des voltammogrammes, les courbes ont donc été normalisées à un courant constant capacitif à $0,4\text{ V/Réf}$, c'est-à-dire lorsque dI/dU est proche de 0. Dans la fenêtre de potentiel positive par rapport à l'OCV, de $+0,3$ à $+0,9\text{ V/Réf}$, lorsque les anions BF_4^- sont adsorbés dans les pores, le voltammogramme conserve la forme rectangulaire après les ajouts successifs d'EMIBF₄ dans l'électrolyte support. Initialement, un comportement capacitif avait été observé pour l'adsorption de l'anion, BF_4^- , l'ajout du même anion dans l'électrolyte support n'affecte donc pas la forme du voltammogramme.

A l'inverse, lorsque le potentiel varie entre $+0,3$ et $-1,4\text{ V/Réf}$, les cations NEt_4^+ de l'électrolyte support et EMI^+ de l'électrolyte rajouté sont adsorbés à la surface de la matière active. Le courant est plus élevé lorsque la concentration en EMIBF₄ augmente (Figure III. 17). Ce résultat montre que la quantité de charges stockées par adsorption des cations est plus élevée lorsque la concentration d'EMIBF₄ augmente, signifiant que plus de cations sont adsorbés dans les pores. L'adsorption des cations NEt_4^+ étant limitée (Figure III. 16a) l'augmentation de courant observée après les ajouts d'EMIBF₄ ne peut être attribuée qu'à l'adsorption des cations EMI^+ , plus petits, dans les pores. Ces résultats indiquent que les pores

de 0,68 nm sont accessibles pour les cations EMI^+ . On peut remarquer qu'à partir d'une concentration de 1M, l'ajout d' EMIBF_4 n'a pas d'influence sur l'intensité du courant. De plus, le voltammogramme ne retrouve pas une forme parfaitement rectangulaire même pour une concentration d' EMIBF_4 de 2M. D'après les mesures de conductivité (Figure III. 15a), la conductivité du mélange d'électrolyte atteint une valeur maximale pour une concentration d' EMIBF_4 de 0,75M puis diminue légèrement jusqu'à 2M. Une diminution de la conductivité associée à des interactions entre les ions peut expliquer la forme légèrement résistive du voltammogramme obtenue pour les ajouts de EMIBF_4 le plus important.

La Figure III. 18 compare les voltammogrammes obtenus dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1,5M + AN et d' EMIBF_4 2M + AN. Les voltammogrammes ont été normalisés au courant maximal à 0,9 V/Réf pour compenser la variation de masse de CDC dans chaque expérience.

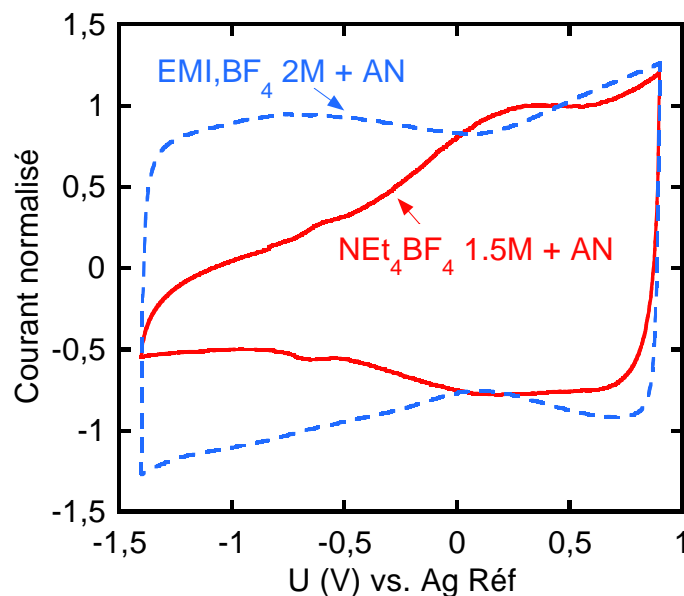


Figure III. 18 : Voltammogrammes normalisés du TiC-CDC 0,68nm de taille de pore dans les électrolytes de NEt_4BF_4 1,5 M+AN (courbe rouge) et d' EMIBF_4 2M+AN (courbe en pointillée bleue). Vitesse de balayage : $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans ces deux électrolytes, lorsque le potentiel est supérieur à l'OCV, c'est-à-dire lorsque l'électrode est polarisée positivement et que les anions sont adsorbés dans les pores, les voltammogrammes montrent un comportement capacitif (Figure III. 18). Dans la fenêtre de potentiels comprise entre $-1,4$ et $+0,3$ V/Réf, les cations sont adsorbés à la surface de l'électrode de carbone. Le voltammogramme dans l'électrolyte NEt_4BF_4 + AN est déformé dans cette fenêtre de potentiel tandis que le voltammogramme a une forme rectangulaire dans

l'électrolyte d'EMIBF₄ + AN. Ces voltammogrammes montrent que l'adsorption des cations NEt₄⁺ est limitée tandis que celle des cations EMI⁺ permet d'obtenir un comportement capacitif. D'après ces résultats, la taille effective des différents cations dans l'AN a pu être évaluée : EMI⁺ ~ 0,7 nm < NEt₄⁺. Ces tests mettent en évidence que l'adsorption des cations n'est pas limitée par une saturation de charge à la surface des atomes de carbones disponibles comme le suggérait Mysyk *et al.*¹⁸³ et Sun *et al.*,¹¹⁹ mais plus à un effet stérique (volume) lié à la taille des cations.

c) Ajout d'EMIBF₄ dans l'électrolyte à base d'EMITFSI

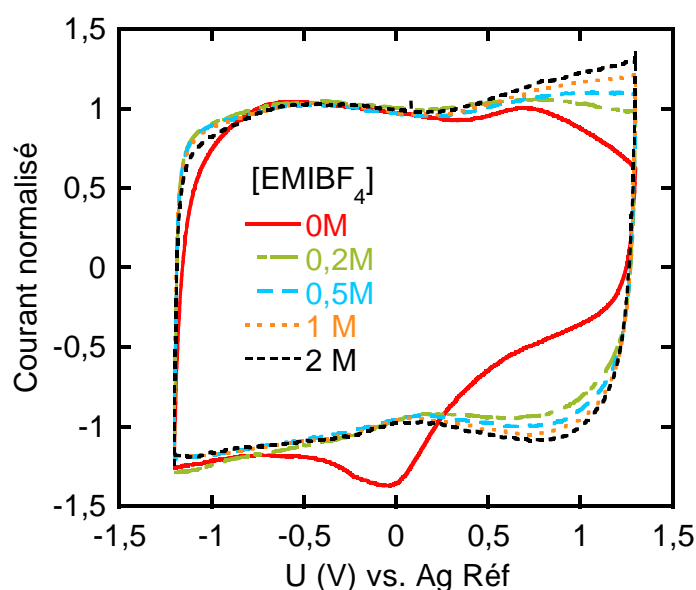


Figure III. 19 : Voltammogrammes du TiC-CDC de taille de pore 0,68nm mesurés dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M+AN contenant différentes concentrations d'EMIBF₄. Vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹.

La Figure III. 19 présente les voltammogrammes de l'étude de l'adsorption des anions de tailles différentes réalisée en ajoutant de l'EMIBF₄ dans l'EMITFSI 2M + AN. Les voltammogrammes ont été normalisés à 0,1 V/Réf selon la même méthode utilisée dans le paragraphe précédent (Figure III. 17). Dans la fenêtre de potentiel comprise entre -1,2 et +0,2 V/Réf (OCV), où les cations sont adsorbés, la forme rectangulaire du voltammogramme est préservée après chaque ajout d'EMIBF₄. La nature du cation rajouté (EMI⁺) étant identique à celle de l'électrolyte support, cela explique que le comportement capacitif de l'électrode ne soit pas affecté. De plus, les résultats de voltammétrie cyclique montrent que la conductivité de l'électrolyte, qui ne diminue que légèrement lorsque la concentration

d'EMIBF₄ augmente (Figure III. 15b), n'affecte pas les performances capacitives de l'électrode.

Dans la fenêtre de potentiel comprise entre +0,2 et +1,3 V/Réf, l'ajout d'EMIBF₄ dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN entraîne une augmentation du courant et pour une concentration d'EMIBF₄ de 2M, l'électrode a un comportement purement capacitif. Dans ce cas, la limitation observée pour l'adsorption des anions TFSI est compensée par l'ajout des anions BF₄⁻ dont la taille est plus petite. Ce résultat met en évidence l'accessibilité des pores et confirme que l'effet stérique est responsable de la diminution de capacité.

III.3. Conclusions

L'utilisation d'électrolytes composés d'ions de tailles différentes associés à un TiC-CDC de petite taille de pore (0,68 nm) a permis de mieux comprendre le phénomène d'adsorption des ions dans les pores sub-nanométriques. Des limitations d'adsorption des ions apparaissent lorsque la taille effective des ions est supérieure à celle des pores entraînant une diminution de la capacité des électrodes. Cependant, nous avons observé que ces limitations peuvent être compensées par l'adsorption d'ions de taille plus petite. Ce résultat prouve que les micropores, même de très petite taille (0,68 nm) sont accessibles aux ions dont la taille effective est du même ordre de grandeur et montre que les limitations de capacité observées pour l'adsorption du cation NEt₄⁺ et de l'anion TFSI dissout dans l'acétonitrile ne sont pas dues à une saturation de la surface des petits pores. Au contraire, ces limitations résultent d'un effet stérique des ions qui sont trop volumineux pour pénétrer dans les pores de 0,68 nm. Les micropores peuvent donc participer pleinement au stockage des charges au niveau de la double-couche électrochimique, sans qu'aucune limitation n'apparaisse, à condition d'adapter la taille des ions de l'électrolyte à la taille des pores.

IV. Conclusions

L'utilisation de carbone (CDC) présentant une distribution de taille de pore très étroite associée à un outil de caractérisation spécifique (microélectrode à cavité) a permis d'étudier le mécanisme d'adsorption de chaque ions, anions et cations, dans des pores sub-nanométriques (< 1 nm) de carbone. En étudiant le comportement capacitif de différents systèmes taille de pore/taille d'ion, nous avons confirmé l'effet de tamisage mis en évidence par plusieurs auteurs. De plus, l'étude du transport ionique met en évidence la désolvatation partielle des

ions dans les nanopores : même pour des nanopores de taille inférieure à la taille des ions solvatés, un transport ionique rapide est observé. Celui-ci n'est limité que lorsque la taille des pores de carbone diminue en dessous de la taille effective des ions. Cependant, si la taille des pores est ajustée à la taille des ions, le transport ionique est rapide même dans des nanopores très étroits (0,68 nm). Le mécanisme de désolvatation des ions mis en jeu lors de leur adsorption dans les pores ne limite pas le transport ionique dans le réseau nanoporeux du carbone.

En étudiant l'adsorption d'ions de taille différente contenus dans un mélange d'électrolytes, on met également en évidence que l'effet de tamisage observé avec les nanopores résulte uniquement d'un effet stérique et non d'une saturation de charge à la surface des atomes de carbone.

Même si beaucoup de travail reste à faire pour comprendre l'accessibilité des ions aux micropores, le transport ionique rapide démontre leur rôle important dans le stockage des charges. Ces résultats témoignent de la nécessité de coupler les techniques électrochimiques expérimentales avec des modélisations mathématiques pour connaître la structure et l'organisation des molécules d'ions adsorbés dans les micropores.

Les résultats de l'étude sur le transport ionique dans les micropores réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été publiés dans *Electrochimica Acta*¹⁸⁷ et l'étude des effets stériques impliqués lors de l'adsorption des ions est publiée dans *Electrochemistry Communication*.¹⁸⁸

Chapitre IV : Influence de la présence du solvant sur l'adsorption des ions dans les pores sub-nanométriques

Chapitre IV : Influence de la présence du solvant sur l'adsorption des ions dans les pores sub-nanométriques

I. Introduction

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique présentés dans le chapitre précédent ont montré que la désolvation partielle des ions dans les micropores favorisait un transport ionique rapide et efficace préservant les performances de puissance des électrodes microporeuses. Ces résultats ont souligné par ailleurs que le solvant influe sur les performances électrochimiques des électrodes et qu'il est très important d'adapter la taille des pores et la taille effective des ions de l'électrolyte. Cette relation a particulièrement été étudiée par Largeot *et al.*⁵² au sein de notre laboratoire, en utilisant l'EMITFSI qui est un liquide ionique liquide à température ambiante. Cet électrolyte qui ne contient donc aucun solvant a permis d'étudier précisément l'influence de la relation taille de pore/taille des ions sur la capacité. Ces travaux ont montré que la capacité maximale est atteinte lorsque la taille des pores est très proche de celle des ions. De plus, comme cela a été mentionné dans le chapitre I, les ions EMI^+ et TFSI^- ont une taille similaire dans leur plus grande dimension (0,76 et 0,79 nm respectivement). Par conséquent, la capacité optimale pour chaque électrode a été obtenue pour une taille de pore identique.⁵²

Pour étudier les phénomènes de solvation/désolvation des ions, nous avons caractérisé l'influence de la présence de molécules de solvant sur l'adsorption des ions EMI^+ et TFSI^- . Pour cela, l'EMITFSI est dissout dans deux solvants organiques différents : l'acétonitrile (AN) et le carbonate de propylène (PC). Bien que ces ions, lorsqu'ils sont nus, présentent des dimensions similaires, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant, la taille du cation et de l'anion (ion nu + molécules de solvant) est différente en fonction de l'affinité avec les molécules de solvant. Par conséquent, les comportements capacitifs liés à l'adsorption des anions et des cations, tous deux solvatés, devraient être différents.

L'adsorption des ions de l'EMITFSI solvaté dans l'AN et le PC est étudiée par voltammétrie cyclique avec une microélectrode à cavité. Des TiC-CDCs de tailles de pore comprises entre 0,68 et 1 nm sont testés pour étudier l'influence de la taille des pores sur les mécanismes de solvation/désolvation des ions.

II. Comportement électrochimique des TiC-CDCs dans l'EMI,TFSI solvato dans l'AN

Dans cette étude par voltammétrie cyclique, une microélectrode à cavité est utilisée pour caractériser des échantillons de TiC-CDCs de taille de pore différente dans l'électrolyte EMITFSI 2M dans l'acétonitrile.

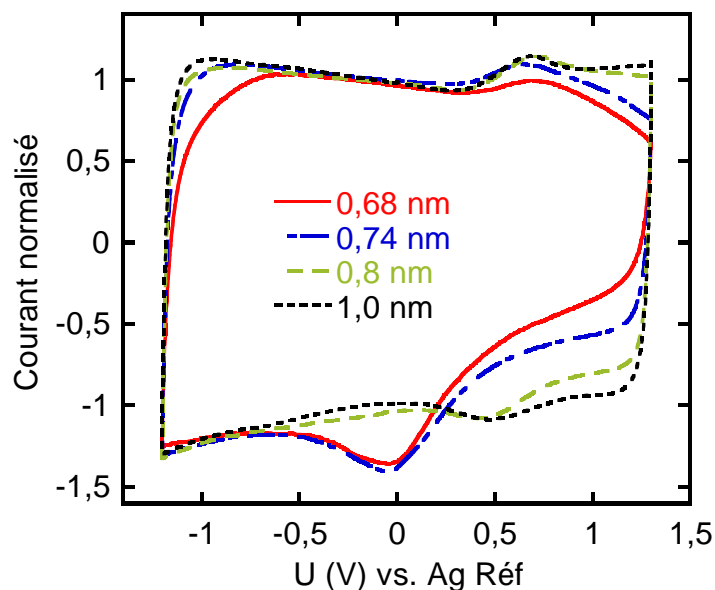


Figure IV. 1 : Voltammogrammes normalisés des 4 échantillons de TiC-CDCs dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN dans la fenêtre de potentiel comprise entre $-1,2$ et $1,3$ V/Réf mesurés à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} .

La Figure IV. 1 présente les voltammogrammes des quatre échantillons de TiC-CDCs mesurés à 100 mV.s^{-1} sur la totalité de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte entre $-1,2$ et $1,3$ V/Réf. Lorsque la polarisation augmente de l'OCV ($0,2$ V/Réf) jusqu'à $1,3$ V/Réf, les anions TFSI sont adsorbés et quand le potentiel est inversé, les anions TFSI sont tout d'abord libérés puis les cations EMI^+ sont adsorbés lorsque le potentiel est inférieur à l'OCV et diminue jusqu'à $-1,2$ V/Réf. Le potentiel est ensuite à nouveau inversé et augmente jusqu'à l'OCV entraînant la désorption des cations. Ces voltammogrammes sont normalisés dans une région linéaire à un même courant capacitif (à $-0,1$ V/Réf, Figure IV. 1). Cette normalisation est nécessaire car la quantité de poudre de TiC-CDC introduite dans la cavité peut varier d'une expérience à l'autre.

Pour les échantillons de grande taille de pore ($0,8$ et 1 nm), la base rectangulaire des voltammogrammes est caractéristique d'un comportement purement capacitif que ce soit pour

l'anion ($E > \text{OCV}$) ou pour le cation ($E < \text{OCV}$). Ce résultat met en évidence que la taille effective des ions dans les pores doit être inférieure à 0,8 nm pour les deux ions. En ce qui concerne les échantillons de TiC-CDC de petites tailles de pore (0,68 et 0,74 nm), la déformation des voltammogrammes observée à potentiel élevé (supérieur à 1 V/Réf) où les anions TFSI sont adsorbés, montre que l'adsorption des ions est limitée. D'après ces résultats, la taille effective des anions TFSI dans les pores est supérieure à ~0,75 nm. Dans la fenêtre de potentiel comprise entre -0,5 et -1,2 V/Réf où les cations EMI^+ sont adsorbés, on observe une légère déformation du voltammogramme pour la plus petite taille de pore (0,68 nm). Ce résultat permet d'estimer que la taille effective du cation EMI^+ dans les pores est proche de 0,7 nm.

D'après ces mesures, on constate que la taille effective des anions TFSI (entre 0,74 et 0,8 nm) est plus large que celle des cations EMI^+ (~0,7 nm) bien que les tailles des deux ions nus soient très proches. Cependant, ce résultat peut s'expliquer par une différence d'affinité des ions de l'électrolyte avec les molécules de solvant et différentes énergies de solvation des ions. Des simulations informatiques ont permis de calculer la taille des ions solvatés dans l'AN en utilisant le logiciel HyperChem à partir de cellules de 24 nm x 24 nm x 24 nm remplies d'ions (EMI^+ et/ou TFSI) entourés par 160 molécules d'AN.¹⁸⁶ Une simulation par dynamiques moléculaires et une fonction de distribution radiale des électrons (ERDF) a permis d'obtenir les dimensions de la couche de solvation des ions. Par définition, la distribution radiale des électrons décrit la variation de la densité atomique en fonction de la distance à partir d'un atome particulier. Cette fonction présente des pics à 1,77, 2,16 et 2,53 nm pour le cation EMI^+ et à 2,24 et 2,74 nm pour l'anion TFSI qui correspondent au rayon de la couche de solvation de chaque ion dans l'AN. Ces estimations suggèrent que la taille des anions TFSI solvatés est plus large que celle des cations EMI^+ . Ceci est en accord avec les tailles effectives des ions obtenues avec notre étude expérimentale. De plus, les estimations de la taille des ions totalement solvatés montrent que ceux-ci ont une dimension trop grande pour pénétrer dans les pores des CDCs. Cette étude de solvation des ions confirme donc les résultats obtenus dans le Chapitre III et publiés dans la littérature^{9,113,166} mettant en évidence la désolvation partielle des ions lorsqu'ils pénètrent dans les micropores sous l'effet d'un champ électrique.

Mais l'élément particulièrement remarquable et inattendu sur ces voltammogrammes est la présence de pics de courant additionnels autour de l'OCV, vers 0,7 V/Réf en oxydation et -0,1 V/Réf en réduction. Ces pics sont plus prononcés lorsque la taille de pore diminue. Afin d'essayer de comprendre l'origine de ces pics, une étude cinétique par voltammétrie

cyclique à différentes vitesses de balayage (de 10 à 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a été réalisée sur les échantillons de plus grande (1 nm) et plus petite (0,68 nm) taille de pore.

III. Etude cinétique de l'adsorption des anions TFSI⁻

III.1. TiC-CDC de taille de pore 1 nm

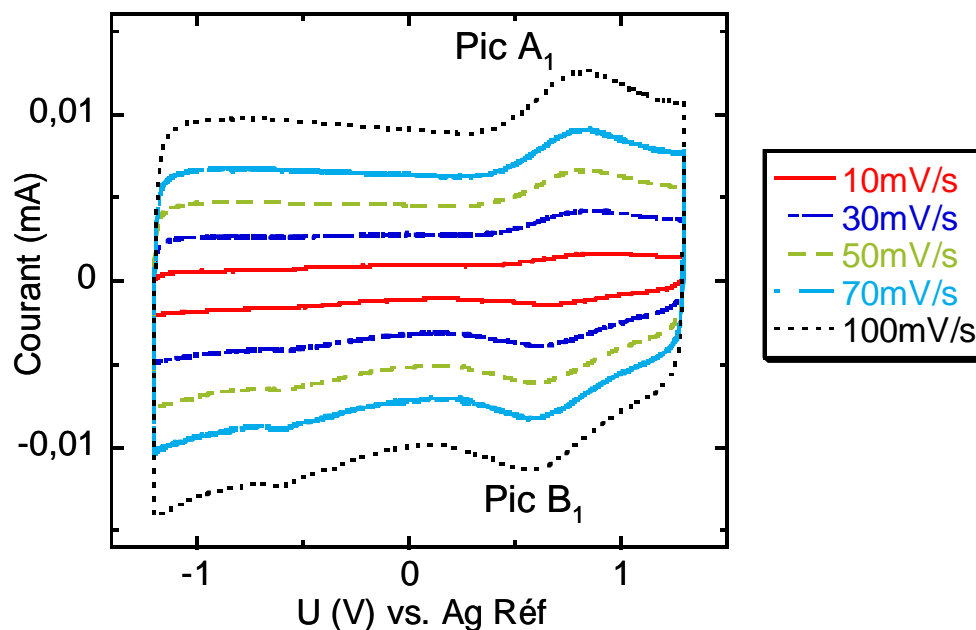


Figure IV. 2 : Voltammogrammes enregistrés à 10, 30, 50, 70 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 1 nm dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN.

La Figure IV. 2 montre les voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 1 nm mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur la totalité de la fenêtre de potentiel entre -1,2 et 1,3 V/Réf. Les voltammogrammes montrent la présence d'un couple de pics (A₁ et B₁) réversibles, apparaissant autour de 0,7 V/Réf. L'intensité des pics anodiques observés à courant positif (pic A₁) et cathodiques à courant négatif (pic B₁) varie avec la vitesse de balayage. Afin de comprendre l'origine des pics A₁ et B₁, nous avons reporté la variation du courant de pic en fonction de la vitesse de balayage (Figure IV. 3).

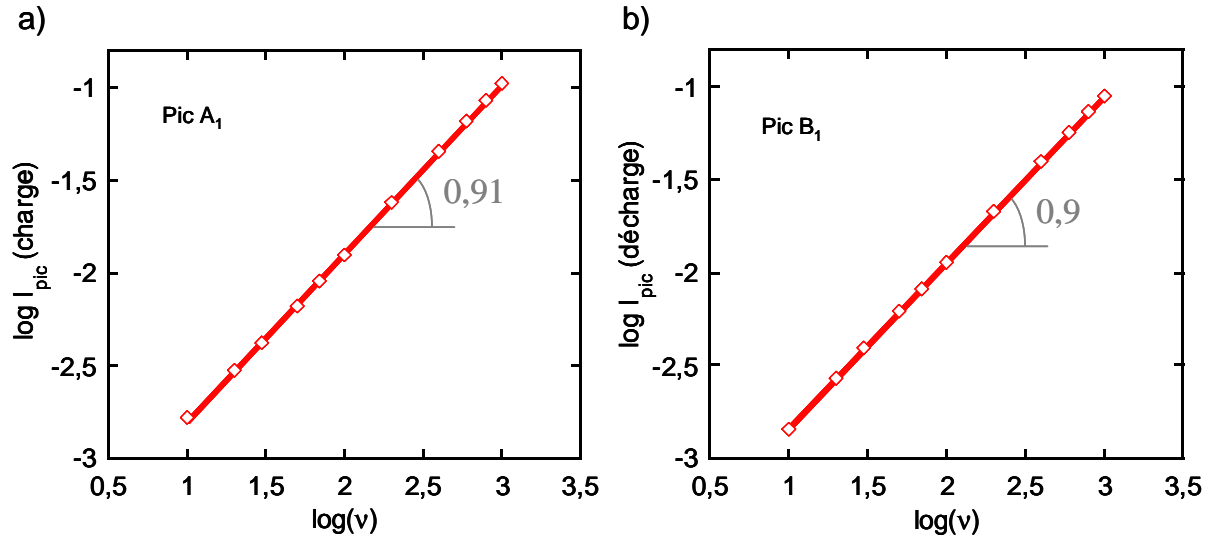


Figure IV. 3 : Variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v), pour la charge (pic A_1) (a) et pour la décharge (pic B_1) (b) de l'électrode chargée positivement.

Les pentes des droites sont de 0,91 et 0,9 pour les pics A_1 et B_1 respectivement (Figure IV. 3). Ces valeurs sont proches de 1, ce qui signifie que les pics A_1 et B_1 peuvent être attribués à un mécanisme de stockage de surface non limité par la diffusion d'après l'équation suivante :

$$I = CA\nu \quad \text{Equation IV. 1}$$

où I est le courant, C la capacité ($F.m^{-2}$), A la surface (m^2) et ν la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$).¹⁸⁹ L'Equation IV. 1 peut aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{Log}(I) = B + \text{log}(v) \quad \text{Equation IV. 2}$$

où B est une valeur constante associée à la capacité C et la surface A (Equation IV. 1).

L'équation IV. 1 peut s'appliquer pour des mécanismes capacitifs de charge et décharge de double-couche. Mais elle peut également être utilisée pour décrire des phénomènes de stockage pseudocapacitifs, soit des réactions redox rapides en surface de la matière active,¹⁷¹ où la surface de l'électrode est accessible sans aucune limitation de diffusion. Le phénomène de surface observé ici est totalement réversible comme l'indique les pics de courant observés sur la Figure IV. 2 et s'ajoute à la capacité de la double-couche. Pour une pseudocapacité impliquant une réaction redox de surface, une réaction redox réversible

dans l'électrolyte ou la présence de groupes fonctionnels à la surface du carbone doit exister dans le système. Cependant, les échantillons de TiC-CDC ont tous été traités sous hydrogène à 600°C pendant 2 heures afin d'éliminer les groupes fonctionnels de surface éventuels. De plus, les résultats de ces échantillons testés dans le même solvant (NEt_4BF_4 1,5M + AN) jusqu'à 0,9 V/Réf (Chapitre III) ne montrent aucun pic sur les voltammogrammes. Pour vérifier que le couple de pics réversibles n'est pas associé à une réaction redox due au solvant (AN), le voltammogramme du TiC-CDC de taille de pore 1 nm a été enregistré dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1,5M + AN dans la même fenêtre de potentiel que l'EMITFSI 2M + AN (de -1,2 à +1,3 V/Réf) (Figure IV. 4).

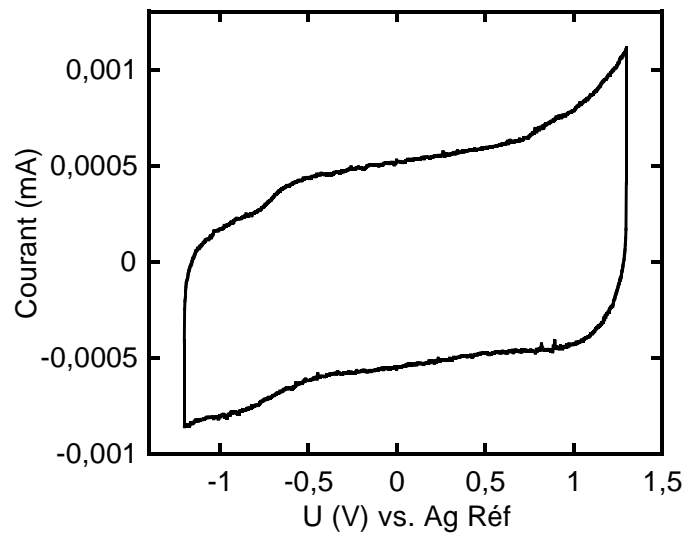


Figure IV. 4 : Voltammogramme du CDC de taille de pore 1 nm dans l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M + AN à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A une faible vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour laquelle le signal devrait être le plus significativement amplifié en présence de réaction redox, aucun pic réversible n'est observé dans la fenêtre de potentiels positive ; uniquement les traces de l'oxydation de l'AN apparaissent à 1,2 V/Réf.

D'autre part, la possibilité que le sel d'EMITFSI soit à l'origine d'une réaction redox a été éliminée en enregistrant le voltammogramme de la microélectrode à vide (c'est-à-dire sans ajout de carbone dans la cavité) dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN (Figure IV. 5).

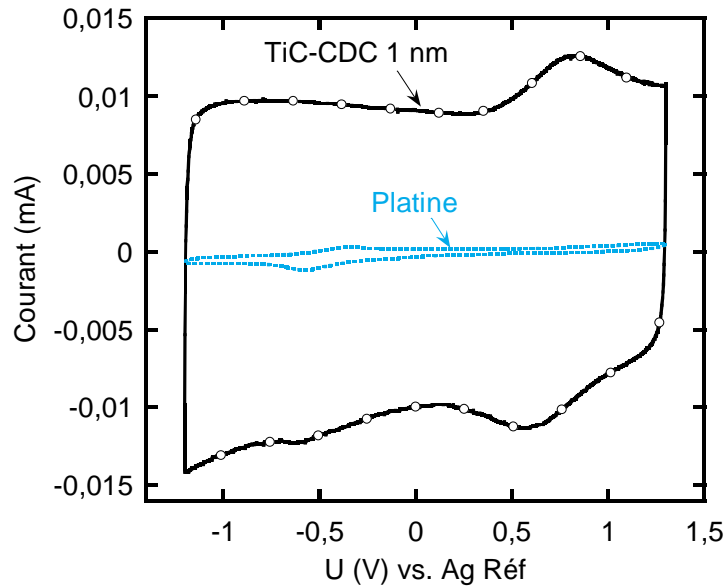


Figure IV. 5 : Voltammogrammes de l'échantillon de Ti-CDC synthétisé à 900°C (de taille de pore de 1 nm) dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN (courbe noire) et de la microélectrode à cavité sans carbone dans cet électrolyte (courbe bleue), mesurés à 100 mV.s⁻¹.

Le voltammogramme du platine de la microélectrode mesuré dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN (Figure IV. 5) ne présente aucun pic autour de 0,7 V/Réf où des pics apparaissent pour l'échantillon de carbone de 1 nm de taille de pore. Aucune réaction faradique n'est donc provoquée par l'EMITFSI dans la fenêtre de potentiel utilisée.

Par conséquent, la présence des pics réversibles sur les voltammogrammes des Figure IV. 1 et Figure IV. 2 n'est uniquement due qu'à l'association des TiC-CDCs nanoporeux et de l'électrolyte d'EMITFSI dissout dans l'acétonitrile. Les pics additionnels observés sur les voltammogrammes des échantillons de TiC-CDC dans l'EMITFSI 2M + AN sont donc attribués à un stockage de double-couche plutôt qu'à un stockage pseudocapacitif.

III.2. TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm

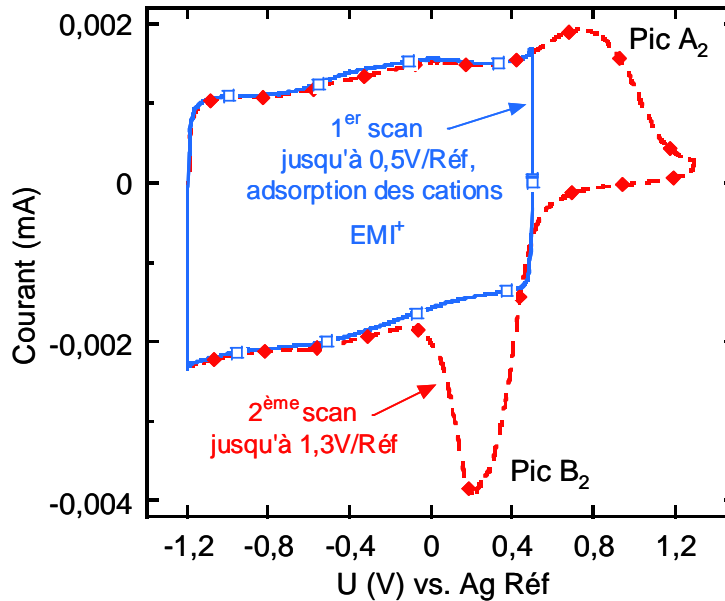


Figure IV. 6 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm mesurés à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN dans la fenêtre de potentiel comprise entre $-1,2$ et $0,5 \text{ V/Réf}$ (1^{er} scan) et entre $-1,2$ et $1,3 \text{ V/Réf}$ (2^{ème} scan).

La Figure IV. 6 présente le voltammogramme mesuré à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN. Lorsque la fenêtre de potentiel est limitée entre $-1,2$ et $0,5 \text{ V/Réf}$, le voltammogramme rectangulaire indique un comportement purement capacitif. Cependant, quand la fenêtre de potentiel est étendue à $1,3 \text{ V/Réf}$, la réponse électrochimique est très différente de celle du TiC-CDC 1 nm (Figure IV. 2). Dans la fenêtre de potentiel positive, durant la charge de l'électrode positive, après un pic A_2 vers $0,8 \text{ V/Réf}$, on observe une brusque diminution du courant. Lors du balayage retour, c'est-à-dire lorsque l'électrode positive se décharge, un important pic cathodique (B_2) est observé autour de $0,2 \text{ V/Réf}$, avant que le courant ne retrouve une valeur constante associée au comportement capacitif de double-couche. Les pics A_2 et B_2 semblent être liés puisque lorsque la fenêtre de potentiel est limitée à $0,5 \text{ V/Réf}$, le pic B_2 n'apparaît pas (Figure IV. 6). Comme pour l'échantillon de 1 nm de taille de pore, nous avons réalisé une étude cinétique dans le but de comprendre les mécanismes associés aux pics A_2 et B_2 . La Figure IV. 7a montre les voltammogrammes du TiC-CDC 0,68 nm à différentes vitesses de balayage.

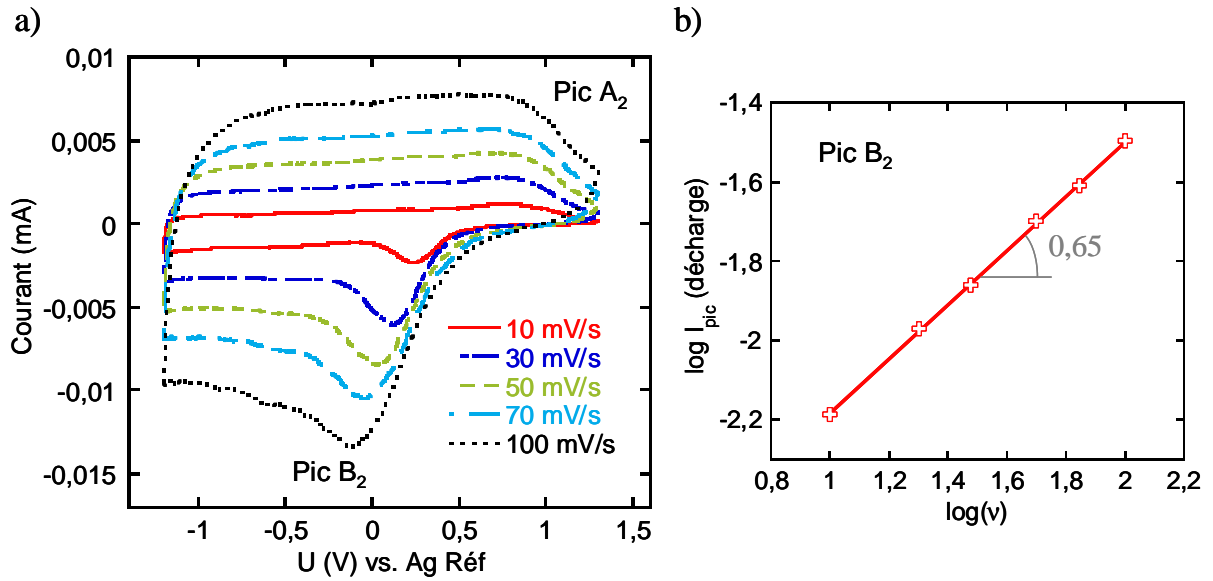


Figure IV. 7 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'EMITFSI 2M + AN (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B₂ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) (b).

Au-delà de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le pic A₂ n'est pas parfaitement défini. Le pic de courant B₂ est présent jusque 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; cependant pour des vitesses de balayage supérieures, le pic de courant ne peut plus être distingué de la contribution capacitive de la double-couche. Par conséquent, la variation du courant maximal au niveau du pic en fonction de la vitesse de balayage a été étudiée jusqu'à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le pic B₂ uniquement. La pente de la droite représentant la variation du logarithme du courant maximal au niveau du pic B₂ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (Figure IV. 7b) est de 0,65 ce qui est très différent de la valeur 1 obtenue pour le TiC-CDC 1 nm.

La variation du courant maximal au niveau d'un pic de courant en fonction de la vitesse de balayage pour une réaction contrôlée par la diffusion peut être décrite par l'équation de Randles-Sevcik¹⁹⁰ (Equation IV. 3).

$$I_{pic} = 0,4463(nF)^{3/2} AC \left(\frac{D}{RT} \right)^{1/2} \times v^{1/2} \quad \text{Equation IV. 3}$$

avec I_{pic} la valeur maximale au niveau du pic de courant, n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday (A.s), C la concentration de l'espèce qui diffuse ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D le coefficient de diffusion de cette espèce ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et v la vitesse de balayage.

L'Equation IV. 3 s'applique à toute réaction de transfert de charge contrôlée par un phénomène de diffusion des réactifs jusqu'à la surface de l'électrode ou de diffusion des produits quittant la surface de l'électrode. Par conséquent, cette équation peut être utilisée pour décrire une réaction électrochimique ou un transfert d'ion au niveau d'une interface.¹⁹⁰ Plus simplement, l'Equation IV. 3 peut s'écrire :

$$\log(I_{pic}) = B + 0,5 \times \log(\nu) \quad \text{Equation IV. 4}$$

avec B une valeur constante.

D'après les résultats de l'étude cinétique, la pente de $\log(I_{pic})$ en fonction $\log(\nu)$ (Figure IV. 7b) est proche de 0,5 et correspond donc à l'Equation IV. 4. Par conséquent, on peut en déduire que la réaction observée pour le TiC-CDC 0,68 nm est sous contrôle diffusionnel. La valeur expérimentale de la pente (0,65) s'écarte de la valeur théorique (0,5), ce qui peut s'expliquer par la nature de l'électrode utilisée dans nos expériences. En effet, en utilisant du carbone poreux comme électrode de travail, nous ne sommes pas dans un cas idéal d'une électrode lisse et plate utilisée dans l'Equation IV. 3 et la géométrie du réseau poreux peut justifier la différence observée. Les chutes ohmiques, même minimisées par l'utilisation de la microélectrode, sont également susceptibles de modifier légèrement les valeurs de courant. Si la limitation diffusionnelle de la réaction observée ne fait guère de doute, il reste à comprendre l'origine et la nature de cette réaction.

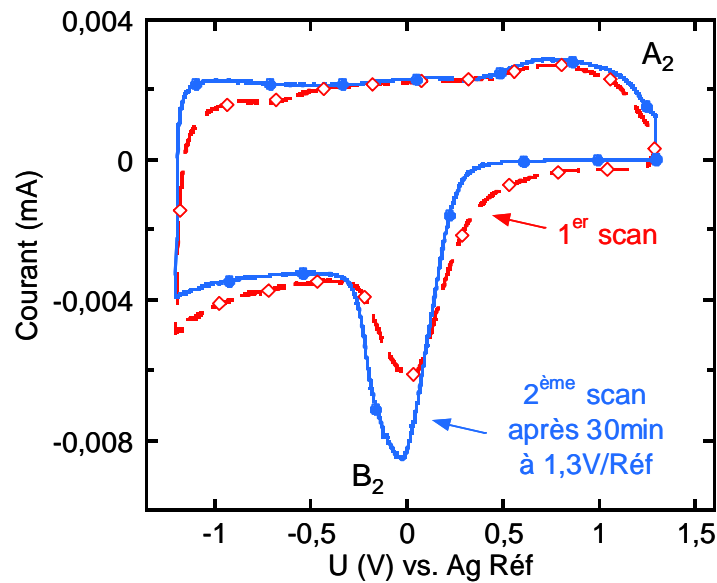


Figure IV. 8 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm enregistrés à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la fenêtre de potentiel $-1,2$ à $1,3 \text{ V/Réf}$ dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN, avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) un maintien potentiostatique de 30 minutes à $1,3 \text{ V/Réf}$.

La Figure IV. 8 montre l'effet du maintien potentiostatique à 1,3 V/Réf pour le TiC-CDC 0,68 nm. Le voltammogramme a tout d'abord été enregistré sur la totalité de la fenêtre de potentiel de -1,2 V/Réf jusqu'à 1,3 V/Réf à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Une fois atteint le potentiel de 1,3 V/Réf durant le balayage aller, le potentiel est maintenu constant à cette valeur pendant 30 minutes. Un second voltammogramme est ensuite enregistré sur la totalité de la fenêtre de potentiel. La Figure IV. 8 indique une augmentation de l'intensité du pic B₂ après le maintien du potentiel à 1,3 V/Réf. Ce résultat met clairement en évidence la relation entre la diminution de courant observée dans la région A₂ et le pic cathodique B₂.

III.3. Discussion

Les Figure IV. 2 et Figure IV. 7a montrent clairement que les TiC-CDCs de grande taille de pore (1 nm) et de petite taille de pore (0,68 nm), respectivement, ont deux signatures électrochimiques différentes dans la fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 1,3 V/Réf où les anions TFSI sont adsorbés. Pour un carbone dont la taille des pores est légèrement supérieure à la taille effective des anions, c'est-à-dire pour l'échantillon de taille de pore de 1 nm, deux pics réversibles apparaissent sur le voltammogramme autour de 0,7 V/Réf. Ceux-ci sont associés à un mécanisme de stockage de surface rapide puisque aucune limitation de diffusion n'apparaît entre des vitesses de balayage comprises entre 10 et $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. De plus, ces pics s'ajoutent à la forme rectangulaire du voltammogramme caractéristique d'une capacité de double couche.¹⁷¹ La pente de 1 (Equation IV. 1) décrit aussi bien la capacité de la double couche qu'un mécanisme de stockage pseudocapacitif. Cependant, en mesurant individuellement la réponse de l'électrolyte et en testant les TiC-CDCs dans un électrolyte différent, nous avons montré que les pics réversibles ne sont pas liés à une réaction redox de surface mais à un stockage purement capacitif de double couche.

Pour une taille de pore de 0,68 nm, c'est-à-dire inférieure à la taille effective de l'anion TFSI, le courant chute fortement lorsque le potentiel est supérieur à 0,7 V/Réf dans la partie du voltammogramme correspondant aux courants positifs. Ce type de comportement électrochimique a été observé précédemment (Chapitre III) ainsi que par d'autres auteurs^{166,183} et a été attribué à une diminution de l'accessibilité des pores pour les ions. Dans notre cas, le voltammogramme montre que l'accès des anions TFSI dans les pores de 0,68 nm est limité. Durant le balayage retour, de 1,3 V/Réf vers les potentiels négatifs, la cinétique du processus cathodique qui apparaît autour de 0,3 V/Réf (Figure IV. 6) est contrôlée par la diffusion. Dans cette fenêtre de potentiel, les anions TFSI sont forcés, par des interactions électrostatiques, à

quitter l'électrode de carbone. Par conséquent, ce pic peut être lié à la désorption des ions TFSI⁻ qui ont été forcés à entrer dans les petits pores pendant le balayage en potentiel jusqu'à 1,3 V/Réf. Les ions TFSI⁻ ayant un important facteur de forme, la diffusion de ces anions pour sortir des pores plus petits que leur taille effective contrôle le processus de décharge cathodique. De plus, la présence d'interconnexions entre les pores plus petits que la taille moyenne des pores pourraient être présentes dans la structure du carbone et favoriser le phénomène de diffusion. Les voltammogrammes de la Figure IV. 8 confirment cette hypothèse : l'augmentation du courant du pic B₂ pourrait être due à une augmentation du nombre d'anions TFSI⁻ adsorbés dans les pores durant le maintien du potentiel à 1,3 V/Réf.

Ces résultats sont en accord avec les récents travaux reportés par le groupe d'Aurbach sur une étude réalisée avec des carbones microporeux dans un électrolyte à base de carbonate de propylène + 1M NEt₄BF₄.¹¹⁴ Ils proposent un mécanisme selon lequel les cations NEt₄⁺ désolvatés sont partiellement piégés dans des micropores de diamètre comparable à leur taille, au prix d'une énergie d'activation associée à la désolvatation partielle et à la réorganisation des molécules de solvant dans les pores. Une fois cette barrière énergétique franchie, le gain d'énergie libre pour accueillir les ions dans les pores est positif grâce à l'interaction entre les ions et la paroi des pores de carbone.¹¹⁴ Le phénomène est partiellement réversible puisque la désorption des ions retenus dans les pores a été observée en appliquant une surtension anodique importante (+1,1 V par rapport au potentiel positif maximal de la fenêtre de potentiel initiale), entraînant la répulsion électrostatique entre les parois des pores de carbone et les cations. Dans notre cas, le même mécanisme semble se produire lors de l'adsorption/désorption de l'anion TFSI⁻ dans les pores de taille 0,68 nm. La désorption de l'anion peut être accomplie pour une surtension cathodique de ~ -0,55 V par rapport au potentiel du pic anodique A₂, ce qui correspond à la différence de potentiels $\Delta E_2 = E_{picB2} - E_{picA2}$ entre les pics de courant A₂ et B₂ (Figure IV. 6).

Pour une taille de pore de 1 nm, c'est-à-dire lorsque la taille des pores est du même ordre de grandeur que la taille effective des ions, les anions TFSI⁻ ont accès aux pores de carbone ; le mécanisme de stockage des charges n'est plus contrôlé par la diffusion des anions (Figure IV. 2) et la barrière d'activation à franchir est abaissée par rapport au CDC 0,68 nm. Le couple de pics A₁ et B₁ (Figure IV. 2) correspond à un processus réversible puisque la différence de potentiels $\Delta E_1 = E_{picA1} - E_{picB1}$ entre les pics A₁ et B₁ est abaissée jusqu'à -0,22 V par rapport à ΔE_2 , de plus cette valeur est quasi-constante entre 10 et 100 mV.s⁻¹.¹⁸⁹ Les ions se trouvent dans une configuration énergétiquement favorable avec des interactions

spécifiques grâce à la faible distance avec la paroi des pores, ce qui est associé à l'apparition des pics A_1 et B_1 sur le voltammogramme (Figure IV. 2). Les pics A_1 et B_1 définissent un potentiel pour ce processus réversible qui est associé à une énergie d'activation proportionnelle à l'aire du pic. Le pic A_1 observé lors de la charge (scan positif) pourrait correspondre à une barrière d'énergie d'activation à franchir pour désolvater partiellement les ions et réorganiser les molécules de solvant dans les pores, comme cela a été suggéré par le groupe d'Aurbach.¹¹⁴ Lors du balayage retour, c'est-à-dire lorsque le potentiel est balayé de 1,3 V/Réf vers les potentiels négatifs, ce processus est réversible et une extra-capacité d'environ 25 – 30% de la capacité totale à 10 mV.s^{-1} est délivrée. C'est l'une des premières fois qu'un tel phénomène réversible est observé pour une capacité de double-couche. Cependant, encore une fois, il est difficile à ce stade de proposer une réponse définitive pour expliquer cette extra-capacité réversible. La réorganisation des molécules de solvant dans les pores ou une augmentation des interactions électrostatiques entre les ions et la paroi des pores de carbone dans cet environnement confiné pourrait entraîner un processus de sorption de type électrosorption ou chimisorption. Par exemple, Kornyshev *et al.*¹⁴⁸ suggèrent un effet d'« écrantage » des ions dans les pores très étroits. Comme cela est mentionné dans le chapitre I, ce phénomène résulte de très fortes interactions entre les ions et la paroi des pores. Ce phénomène a pour conséquence d'atténuer considérablement les interactions électrostatiques de répulsion entre les ions de même charge à l'intérieur des micropores. Grâce à cet effet, plus d'ions dont la charge est identique peuvent donc facilement s'accumuler à l'intérieur des pores. Kornyshev *et al.* ont qualifié cet état de « superionique ».¹⁴⁸

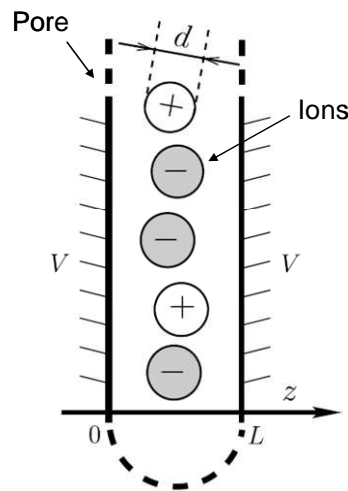


Figure IV. 9 : Modèle de l'état superionique dans les micropores¹⁴⁸ représenté par des ions alignés à l'intérieur d'un pore étroit d'une électrode poreuse. L est la largeur du pore, d le du diamètre des ions et V le potentiel par rapport à l'électrode de référence.

Le modèle de la Figure IV. 9, schématisant les ions à l'intérieur d'un pore étroit pour un état superionique, montre que les ions peuvent être très proches les uns des autres et que plusieurs ions de même signe peuvent être voisins. L'écrantage des interactions ions – ions a donc pour effet d'augmenter la densité ionique dans les micropores, cette dernière n'est ainsi limitée que par des interactions stériques. Ce modèle pourrait donc expliquer l'extra-capacité observée lorsque la taille des pores est du même ordre de grandeur que la taille des ions. De ce fait, les pics réversibles A et B seraient associés à une énergie d'activation additionnelle créée par l'effet d'écrantage des ions dans les micropores, contrairement au mécanisme standard d'adsorption des ions dans des pores plus larges.

IV. Influence de la nature du solvant sur l'adsorption des ions

Afin d'approfondir les effets de solvation sur l'adsorption des ions de l'EMITFSI, nous avons utilisé l'EMITFSI dissout dans le carbonate de propylène (PC). Comme pour l'EMITFSI dissout dans l'AN, nous avons réalisé une étude cinétique de l'adsorption des ions par voltammétrie cyclique avec une microélectrode à cavité.

IV.1. TiC-CDC de taille de pore 1 nm

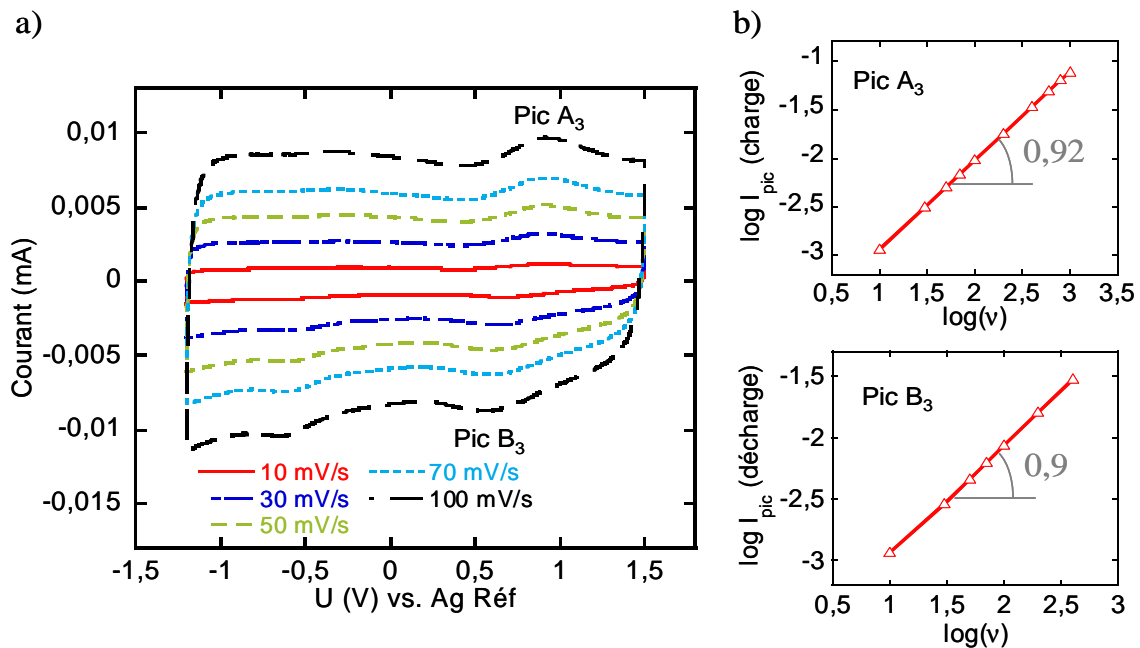


Figure IV. 10 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $mV.s^{-1}$ du TiC-CDC de taille de pore 1 nm dans l'EMITFSI 2M + PC (a). Variation du logarithme du courant maximal au niveau du pic (I_{pic}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v), pour la charge (pic A₃) et pour la décharge (pic B₃) de l'électrode chargée positivement.

Les voltammogrammes du TiC-CDC de 1 nm de taille de pore dans l'EMITFSI 2M + PC enregistrés entre 10 mV.s^{-1} et 100 mV.s^{-1} sont présentés Figure IV. 10. La fenêtre de potentiel a été ajustée entre $-1,2$ et $+1,5 \text{ V/Réf}$ pour atteindre les limites de l'électrolyte à base de PC. La forme des voltammogrammes dans l'EMTFSI 2M + PC est similaire à celle observée pour l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 1 nm dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN. Les pics A_3 et B_3 témoignent d'une extra-capacité. Le pic A_3 a été observé jusqu'à 1000 mV.s^{-1} tandis que le pic B_3 ne peut plus être distingué au-delà de 400 mV.s^{-1} . L'évolution des pics avec la vitesse de balayage suit la même loi que le TFSI dans l'électrolyte à base d'AN. Les pentes du logarithme du pic de courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage pour les pics A_3 et B_3 sont de 0,92 et 0,90 respectivement. Ces valeurs sont proches de 1, ce qui suggère que le mécanisme de stockage dans l'électrolyte à base de PC pour les pores de 1 nm correspond également à un processus de surface selon l'Equation IV. 1.

Cependant, on peut observer certaines différences entre ces voltammogrammes et ceux enregistrés dans l'EMITFSI 2M + AN (Figure IV. 2). La base du voltammogramme est plus déformée dans le solvant de PC que dans celui d'AN, indiquant une résistance plus importante dans le PC. Cette augmentation de la résistance est due à la résistance de l'électrolyte, la conductivité étant plus faible dans le PC que dans l'AN. Les pics A_3 et B_3 sont observés à $0,9 \text{ V/Réf}$ et $0,6 \text{ V/Réf}$ respectivement, c'est-à-dire à des potentiels plus élevés pour le pic A_3 dans le PC que le pic A_1 ($0,8 \text{ V/Réf}$) dans l'AN (Figure IV. 2).

IV.2. TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm

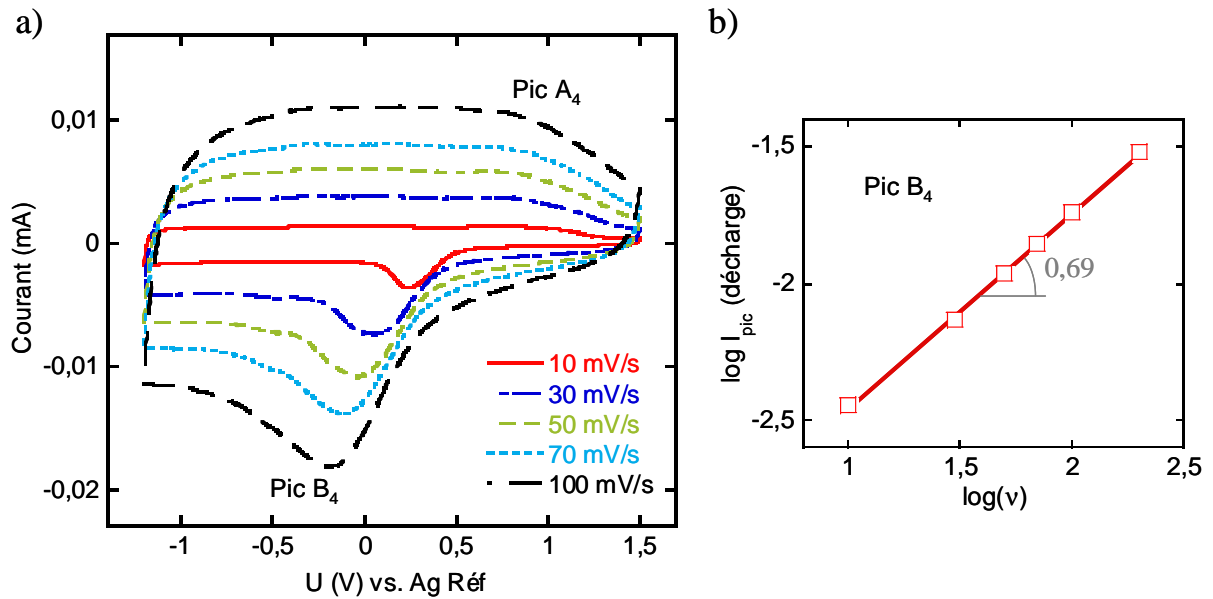


Figure IV. 11 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B₄ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) pour la décharge (b) du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'EMITFSI 2M + PC.

La Figure IV. 11a présente les voltammogrammes de l'échantillon de taille de pore 0,68 nm dans l'EMITFSI 2M + PC à différentes vitesses de balayage. Dans la fenêtre de potentiel étudié, le pic correspondant au scan positif ne peut être clairement observé. Pour le même échantillon de TiC-CDC (0,68 nm), la forme des voltammogrammes dans le solvant de PC est très similaire à celle des voltammogrammes obtenus dans l'EMITFSI 2M + AN (Figure IV. 7). La variation du pic de courant avec la vitesse de balayage suit la même évolution dans les deux solvants. La Figure IV. 11b montre l'évolution du logarithme du pic de courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage correspondant au pic B₄ (scan négatif). La pente de cette droite est de 0,69. Cette valeur est plus proche de 0,5 que de 1, décrivant encore une fois un processus contrôlé par la diffusion pour la désorption des anions TFSI⁻ selon l'Equation IV. 3. Le pic de décharge (B₄) dans le solvant de PC se trouve à un potentiel similaire ($\sim 0,2$ V/Réf à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) que le pic B₂ observé pour la décharge dans le solvant d'AN.

Comme cela a été observé entre l'échantillon de TiC-CDC de 1 nm de taille de pore dans l'EMITFSI 2M + AN et dans l'EMITFSI 2M + PC, les voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de 0,68 nm de taille de pores dans l'EMITFSI 2M + PC sont plus déformés que dans l'EMITFSI 2M + AN.

IV.3. TiC-CDC de taille de pore 0,8 nm

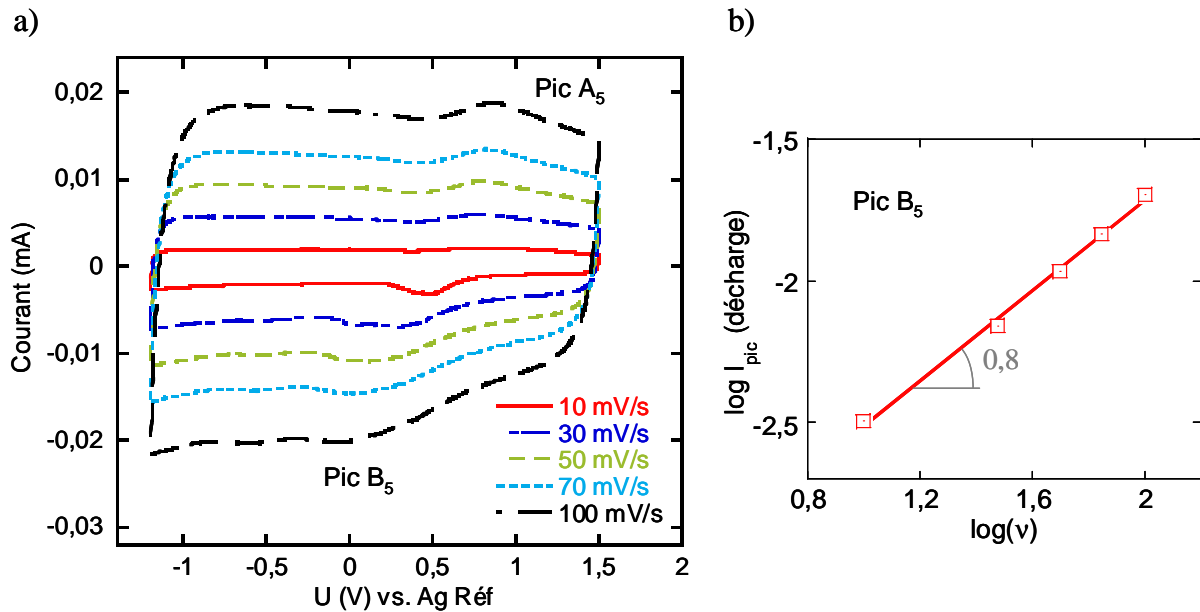


Figure IV. 12 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B₄ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) pour la décharge (b) du TiC-CDC de taille de pore 0,8 nm dans l'EMITFSI 2M + PC.

Les voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de 0,8 nm de taille de pore enregistrés dans l'EMITFSI 2M + PC à différentes vitesses de balayage (Figure IV. 12a) montrent une limitation du courant dans la fenêtre de potentiel positive, cependant la déformation du voltammogramme est moins prononcée que pour l'échantillon de 0,68 nm de taille de pore. L'évolution du pic de courant B₅ en fonction de la vitesse de balayage se situe entre celle de la plus grande et de la plus petite taille de pore (1 nm et 0,68 nm respectivement). La pente du logarithme du pic de courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est de 0,8. Cette valeur, comprise entre 0,5 et 1, semble correspondre à un processus intermédiaire entre le phénomène de surface et le contrôle par la diffusion. Il pourrait s'agir du début du contrôle par la diffusion dû à la diminution de la taille de pore.

En résumé, la similitude des voltammogrammes pour les mêmes tailles de pores, 0,68 nm ou 1 nm, dans des électrolytes dont le solvant diffère, AN et PC, confirme que les pics observés sur les voltammogrammes sont liés au sel d'EMITFSI. La même variation du pic de courant avec la vitesse de balayage suggère un processus similaire dans les électrolytes à base de PC et d'AN. La nature du processus est principalement déterminée par la relation entre la taille des pores et la taille des ions. Lorsque la taille des pores est plus grande que la

taille effective des ions, c'est-à-dire pour l'échantillon de TiC-CDC de 1 nm pour les deux électrolytes, l'adsorption et la désorption des anions TFSI ne sont généralement pas contrôlés par la diffusion. A l'inverse, pour l'échantillon de TiC-CDC de 0,68 nm de taille de pore, dont le diamètre est plus petit que la taille effective des anions TFSI, la désorption des ions est contrôlée par la diffusion. La déformation des voltammogrammes, plus prononcée dans le PC que dans l'AN pour les deux tailles de pore de TiC-CDCs (0,68 et 1 nm), peut être due à la résistance plus élevée de l'électrolyte contenant le solvant de PC que celui contenant l'AN. Le décalage du pic de courant sur le balayage positif à un potentiel plus élevé pour l'échantillon de TiC-CDC de 1 nm dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + PC peut être lié à la différence d'énergie de solvation dans l'AN et dans le PC, la taille effective des ions dans le PC étant plus grande que dans le solvant d'AN. L'effet du solvant est particulièrement mis en évidence avec l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 0,8 nm. On observe une déformation du voltammogramme dans la fenêtre de potentiel positive associée à la désorption des anions TFSI dans le solvant de PC tandis qu'il n'y a aucune limitation dans le solvant d'AN.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des ions dans les micropores réalisée dans l'électrolyte d'EMITFSI dissout dans l'acétonitrile sont publiés dans *Electrochimica Acta*.¹⁸⁶

V. Conclusions

L'utilisation d'un électrolyte composé d'un liquide ionique solvato, l'EMITFSI 2M + AN, a permis de mettre en évidence un nouveau mécanisme impliqué dans la charge et la décharge de la double-couche électrochimique. L'étude cinétique de l'adsorption des anions TFSI montre l'influence de la taille des micropores sur la réponse capacitive. L'étude réalisée avec l'échantillon de TiC-CDC 0,68 nm a révélé que l'adsorption des anions TFSI est contrôlée par la diffusion car l'accès aux pores est limité par un effet de taille. D'autre part, lorsque la taille des pores augmente, jusqu'à une valeur proche de la taille des ions, pour l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 1 nm, un couple de pics hautement réversibles apparaît sur le voltammogramme entraînant une extra-capacité de 25% à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Cette extra-capacité réversible semble être due, comme l'ont proposé Aurbach¹¹⁴ et Kornyshev,¹⁴⁸ à une augmentation des interactions électrostatiques entre les ions et les parois des pores de carbone dans cet environnement confiné.

D'autre part, les expériences réalisées dans le solvant de PC confirment le phénomène observé dans le solvant d'AN et démontre qu'il ne dépend pas de la nature du solvant. Par ailleurs, la comparaison des deux électrolytes mettent en évidence que la taille effective des anions TFSI⁻ est plus grande dans l'électrolyte à base de PC en accord avec les résultats du Chapitre III.

Même si l'origine exacte de ce processus réversible n'est pas encore définie à ce jour, ces résultats confirment l'importance d'adapter la taille des pores de carbone à la taille des ions de l'électrolyte pour optimiser la capacité des électrodes. Comme cela est souligné dans le chapitre III, le recours à des modélisations de dynamiques moléculaires permettra d'apporter des réponses sur les phénomènes d'adsorption dans les micropores, et en particulier, sur l'extra-capacité obtenue dans un liquide ionique solvaté.

Chapitre V : Etude de l'adsorption
ionique dans les micropores par
spectroscopie RMN *in situ*

Chapitre V : Etude de l'adsorption ionique dans les micropores par spectroscopie RMN *in situ*

I. Etat de l'art

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil permettant d'étudier localement la structure d'un noyau atomique. Cette technique est intéressante pour la compréhension des processus mis en jeu au niveau des électrodes dans les supercondensateurs puisque des informations quantitatives et qualitatives sur la structure et la dynamique des ions à l'interface électrode/électrolyte peuvent être obtenues. Dans le domaine des supercondensateurs, Azais *et al.*¹⁹¹ ont par exemple utilisé la RMN pour étudier le vieillissement des électrodes en milieu organique. Cependant, peu de travaux ont été faits par RMN sur le confinement des ions dans les pores de carbones. Les premières études sur ce sujet ont été réalisées par Mochida *et al.*¹⁹² par spectroscopie RMN du solide *ex situ* pour étudier l'adsorption des ions d'un électrolyte ($\text{NEt}_4\text{BF}_4 + \text{PC}$) dans les pores d'un carbone activé. Ce carbone a une surface spécifique peu élevée ($500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une large distribution de taille de pores. Dans ces expériences, le supercondensateur a été démonté à différents états de charge et de décharge et les spectres RMN ont été enregistrés séparément pour l'anode et la cathode (Figure V. 1). Dans cette étude, l'élément étudié par spectroscopie RMN est le ^{11}B , présent dans l'anion BF_4^- .

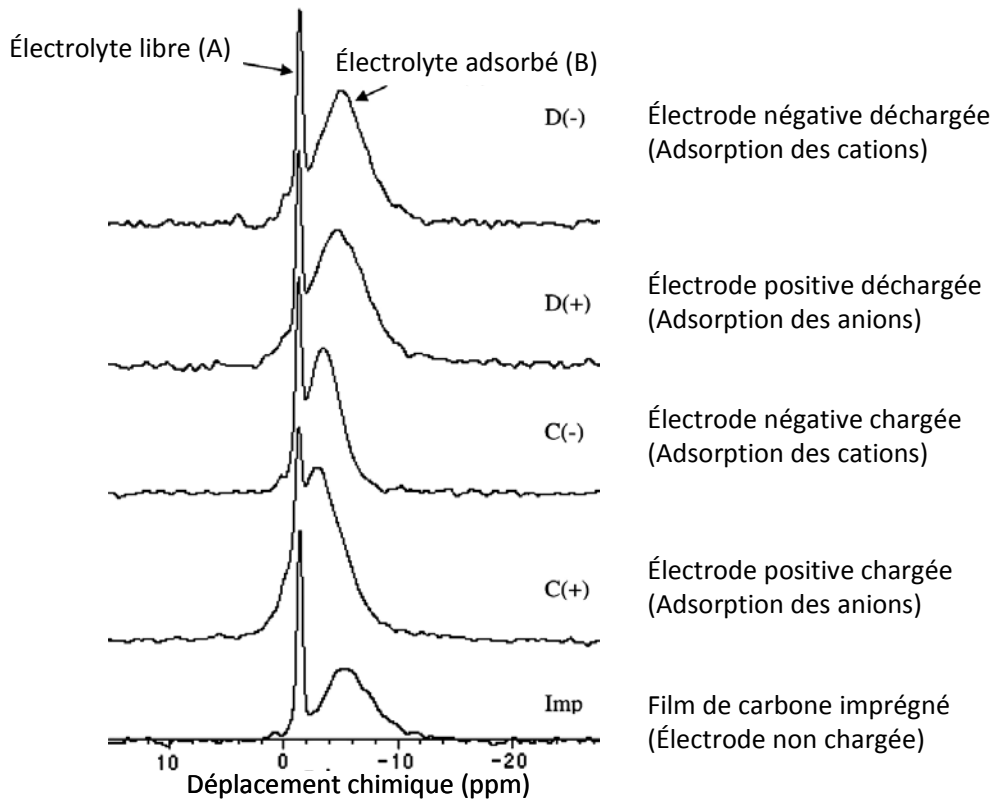


Figure V. 1 : Spectres RMN du ^{11}B des électrodes de carbone activé imprégnées d'électrolyte à différents états de charge et de décharge.¹⁹² Les pics fin et intense (A) et large (B) sont attribués à aux anions BF_4^- libres dans la solution d'électrolyte et adsorbés à la surface du carbone respectivement.

La Figure V. 1 présente les spectres RMN du ^{11}B d'un film de carbone imprégné d'électrolyte (Imp, Figure V. 1) et d'électrodes à différents états de charge (C(+), C(-), D(+)) et D(-), Figure V. 1). Les pics observés sur les spectres donnent des informations sur l'environnement des ^{11}B (déplacement chimique) et sur le nombre de ^{11}B équivalents, c'est-à-dire ayant le même environnement chimique (aire du pic). Sur la Figure V. 1, le pic fin et intense observé à $-1,5$ ppm dont l'intensité et la fréquence de résonance sont constantes quelque soit la charge de l'électrode, correspond au signal de l'électrolyte libre (A). Le deuxième pic (B) observé est plus large et son intensité et sa fréquence de résonance varient en fonction de la charge de l'électrode. Ce pic est attribué aux ions adsorbés à la surface du carbone. Pour le film de carbone imprégné d'électrolyte (noté Imp Figure V. 1), le pic B apparaît à une fréquence de résonance de $-5,5$ ppm. Lorsque l'électrode est chargée positivement (C(+), adsorption des anions BF_4^-), le pic B se décale à une fréquence de résonance plus élevée (~ -3 ppm) indiquant un changement d'environnement. D'autre part, son intensité augmente significativement par rapport au film de carbone imprégné d'électrolyte (Imp Figure V. 1). Cette augmentation montre que la concentration des anions

adsorbés à la surface du carbone est plus élevée pour l'électrode chargée positivement. Pour l'électrode chargée négativement (C(-), adsorption des cations NEt_4^+), le pic B se trouve à une fréquence de résonance de $-3,5$ ppm, similaire à l'électrode chargée positivement (C(+)) Figure V. 1). Ceci indique une similitude de l'environnement des anions BF_4^- lorsque les électrodes sont chargées. L'intensité du pic B diminue pour l'électrode chargée négativement témoignant de la diminution de la concentration des anions adsorbés à la surface de cette électrode. Bien que l'intensité de ce pic diminue par rapport à l'électrode positive chargée, sa présence met en évidence que des anions BF_4^- restent adsorbés à la surface de l'électrode négative chargée. Lorsque les deux électrodes (positive et négative) sont déchargées (D(+)) et D(-) Figure V. 1 respectivement), le pic B apparaît à une fréquence de résonance similaire ($\sim -4,5$ et -5 ppm respectivement) et proche de la fréquence de résonance du film de carbone imprégné d'électrolyte (Imp Figure V. 1). Ce résultat montre la réversibilité de la charge et de la décharge du système puisque l'environnement des anions adsorbés aux électrodes déchargées est similaire à celui du film de carbone non polarisé (Imp Figure V. 1). De plus, l'intensité du pic B est identique pour les deux électrodes déchargées, les anions adsorbés ont donc la même concentration. Par ces mesures, Mochida *et al.* ont mis en évidence que l'environnement des ions BF_4^- adsorbés à la surface du carbone change en fonction de la charge de l'électrode ; ils ont également montré que la concentration de ces ions varie avec la charge de l'électrode selon l'ordre suivant : $\text{C}(+) \gg \text{D}(+) = \text{D}(-) > \text{C}(-) > \text{Imp}$. En utilisant la RMN du solide du ^{11}B *ex situ*, Mochida *et al.*¹⁹² ont donc distingué deux environnements des anions BF_4^- : les ions de l'électrolyte libre et les ions adsorbés dans les pores de carbone.

Par ailleurs, une récente étude dans un électrolyte à base d'acétonitrile ($\text{NEt}_4\text{BF}_4 + \text{AN}$),¹⁹³ également réalisée par spectroscopie RMN *ex situ*, a montré l'influence de la charge de l'électrode sur les molécules de solvant. Lors de la charge du supercondensateur, la concentration du solvant reste quasi-constante à l'électrode positive (adsorption des anions). A l'inverse, à l'électrode négative (adsorption des cations), le solvant est expulsé de l'espace formé entre les feuillets de graphène.

Les résultats obtenus par spectroscopie RMN *ex situ* offrent des informations intéressantes sur l'environnement de l'électrolyte dans les pores de carbone lors de la charge du supercondensateur. Cependant, la méthode *ex situ* présente des limitations : après le démontage de la cellule électrochimique, une décharge partielle des électrodes peut avoir lieu entraînant des incertitudes lors de la mesure. Par conséquent, la spectroscopie RMN *in situ* s'avère indispensable pour analyser précisément l'environnement de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte. Mais à ce jour, aucune expérience de RMN *in situ* n'a été réalisée. Dans

ce contexte, une collaboration a été mise en place avec l'équipe du Professeur C. Grey de l'Université de Cambridge, spécialisée dans la spectroscopie RMN *in situ*, en particulier sur les batteries au lithium.^{165,194} Grâce à cette collaboration, nous avons étudié pour la première fois dans le domaine des supercondensateurs l'adsorption des ions par spectroscopie RMN *in situ*. Dans ce chapitre, des expériences préliminaires d'adsorption d'électrolyte dans des films de carbone non chargés sont tout d'abord présentées. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation par spectroscopie RMN *in situ* de supercondensateurs à différents états de charge.

II. Etude d'adsorption à la surface d'une électrode non chargée

Cette étude est consacrée à l'identification du ou des différents environnement(s) des ions d'un électrolyte adsorbé à la surface du carbone. Afin de caractériser ces différents environnements, des films de carbone sont imprégnés de différents volumes d'électrolyte. L'électrolyte utilisé est composé d'un sel de tétraéthylammonium tétrafluoroborate (NEt_4BF_4) dissout dans le solvant d'acétonitrile (AN). Pour cette étude, nous étudions le noyau atomique ^{11}B (anion BF_4^-) par spectroscopie RMN. La spectroscopie RMN *in situ* sera également focalisée sur l'étude de ce noyau. Pour compléter l'étude d'adsorption réalisée avec le ^{11}B , la spectroscopie RMN du ^{19}F (anion BF_4^-) et du ^1H (cation $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) est présentée dans une deuxième partie.

II.1. Spectroscopie RMN du ^{11}B

- *Protocole expérimental*

- ✓ *Préparation des films de carbone imprégnés d'électrolyte*

Le carbone utilisé dans ces expériences est un carbone activé commercial YP-17 (Kuraray Chemical). C'est un carbone de grande surface spécifique ($1700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et principalement microporeux (~90% des pores sont inférieurs à 2 nm) mais dont la distribution de taille de pore n'est pas monodisperse.

Le film de carbone, préparé selon le protocole expérimental présenté dans la partie II.1.1 du chapitre II, est constitué de 95% de poudre de carbone YP-17 et de 5% de liant de Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le film de carbone a une densité de $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Pour cette étude, plusieurs films de carbone YP-17 sont scellés dans des *coffee bag* (sachet étanche en plastique) individuels dans lesquels différents volumes d'électrolyte sont injectés. L'électrolyte utilisé pour cette étude est le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (NEt_4BF_4) 1,5M dans l'acétonitrile (AN). Le conditionnement des *coffee bag* est réalisé dans une boîte à gant sous atmosphère inerte (argon). Les *coffee bag* sont ensuite placés à l'intérieur de la sonde de RMN.

✓ *Conditions expérimentales de la spectroscopie RMN*

La sonde de RMN utilisée est une sonde statique Chemagnetics conventionnelle de 5 mm de diamètre. Les conditions expérimentales pour l'enregistrement des spectres RMN sont résumées dans le Tableau V. 1.

Tableau V. 1 : Conditions expérimentales pour la spectroscopie RMN du ^{11}B .

Spectromètre	CMX - 300 MHz
Fréquence de résonance de l'enregistrement des spectres	96,08 MHz
Noyau étudié	^{11}B
Référence	H_3BO_3 (0,1M)
Déplacement Chimique de la référence	+19,6 ppm
Temps de recyclage entre chaque impulsion	10 s
Nombre d'acquisitions pour l'enregistrement d'un spectre	1024 pour chaque échantillon

Les mesures de RMN sont réalisées en mode statique. La RMN du solide utilise généralement le mode MAS (Magic Angle Spinning), pour lequel l'échantillon est en rotation autour d'un axe durant la mesure. Ce mode n'est pas adapté à notre expérience car les forces centrifuges impliquées dans la rotation de l'échantillon entraînent l'expulsion de l'électrolyte des pores de carbone. L'utilisation du mode statique n'affecte pas significativement la résolution des spectres RMN.

- **Résultats**

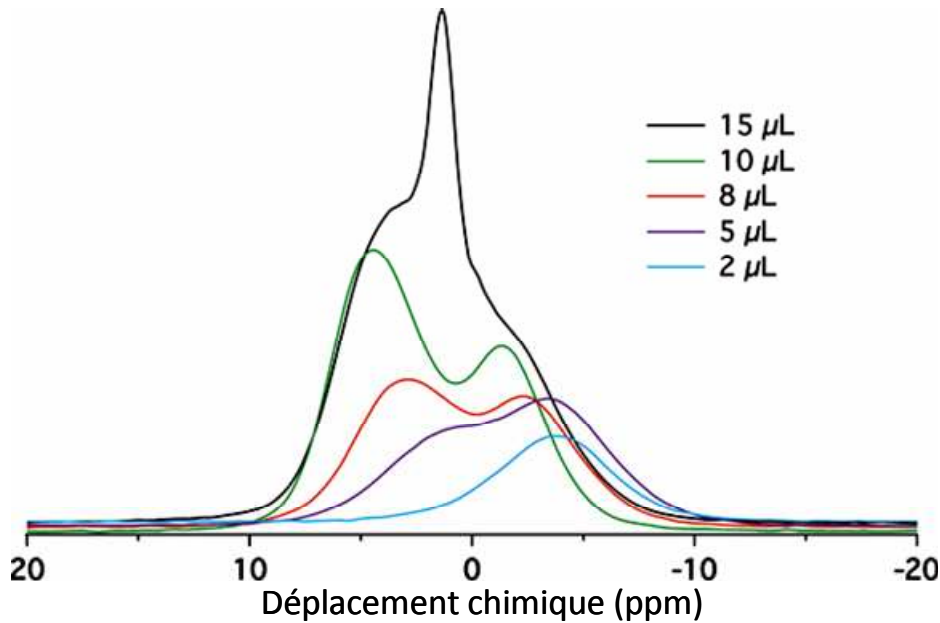


Figure V. 2 : Spectres RMN du ^{11}B de film de carbone YP-17 imprégné de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN.

La Figure V. 2 présente les spectres RMN du ^{11}B des films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte (NEt_4BF_4 1,5M + AN). Le nombre, l'intensité et la position des pics de résonance varient en fonction du volume d'électrolyte. Ces spectres présentent au maximum trois pics qui sont associés à trois environnements différents. Pour un faible volume d'électrolyte (2 μL), un pic large apparaît à $-4,2$ ppm qui est attribué aux anions BF_4^- fortement liés à la surface du carbone. Lorsque le volume d'électrolyte augmente, un deuxième pic apparaît à une fréquence de résonance plus élevée ($\sim 1,7$ ppm pour 5 μL d'électrolyte), celui-ci est attribué aux ions qui sont faiblement liés au carbone : ils forment une deuxième couche accolée à celle des ions fortement liés et/ou occupent des mésopores plus larges que les micropores (Figure V. 3). Les deux pics observés pour 5 μL d'électrolyte se décalent légèrement à une fréquence de résonance plus élevée au fur et à mesure que le volume d'électrolyte augmente. Leur fréquence de résonance est observée à $-1,7$ et $4,3$ ppm dans 10 μL d'électrolyte. Enfin, trois pics ($-1,7$, $4,3$ et $0,6$ ppm) sont observés lorsque le film de carbone est totalement imprégné d'électrolyte (15 μL). Le troisième pic ($0,6$ ppm), plus fin et plus intense que les autres, apparaît uniquement lorsque le volume d'électrolyte est élevé ; celui-ci est attribué aux ions de l'électrolyte libre non confinés dans les pores de carbone (Figure V. 3). Ce résultat est en accord avec de précédents travaux mettant en évidence que les molécules de l'électrolyte libre sont associées à un déplacement chimique plus élevé que

les molécules fortement liées à la surface du carbone.^{192,195} D'autre part, on observe un décalage du pic attribué aux ions fortement liés (observé à fréquence de résonance faible) vers des fréquences de résonance plus élevées. Ce décalage est attribué à la susceptibilité magnétique du carbone et à des effets de courant circulaire dus à la structure hexagonale du carbone dans les domaines graphitiques. Ce sont des effets communément observés en RMN.

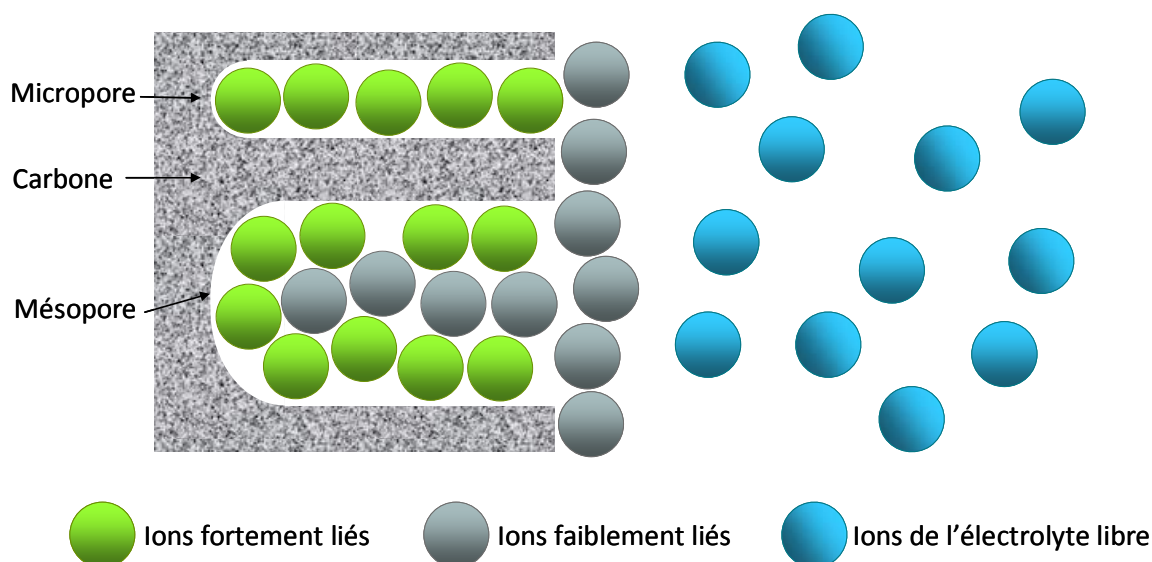


Figure V. 3 : Représentation schématique des ions faiblement et fortement liés adsorbés à la surface du carbone et des ions de l'électrolyte libre.

La Figure V. 3 représente schématiquement les différents environnements des ions associés aux trois pics observés sur les spectres de la Figure V. 2.

Pour compléter cette étude et confirmer l'interprétation des pics des spectres RMN observés Figure V. 2, une expérience similaire a été réalisée en utilisant une concentration d'électrolyte moins élevée (NEt_4BF_4 0,5M + AN). La masse du film de carbone et les volumes d'électrolyte sont identiques à ceux de l'étude d'adsorption précédente (Figure V. 2).

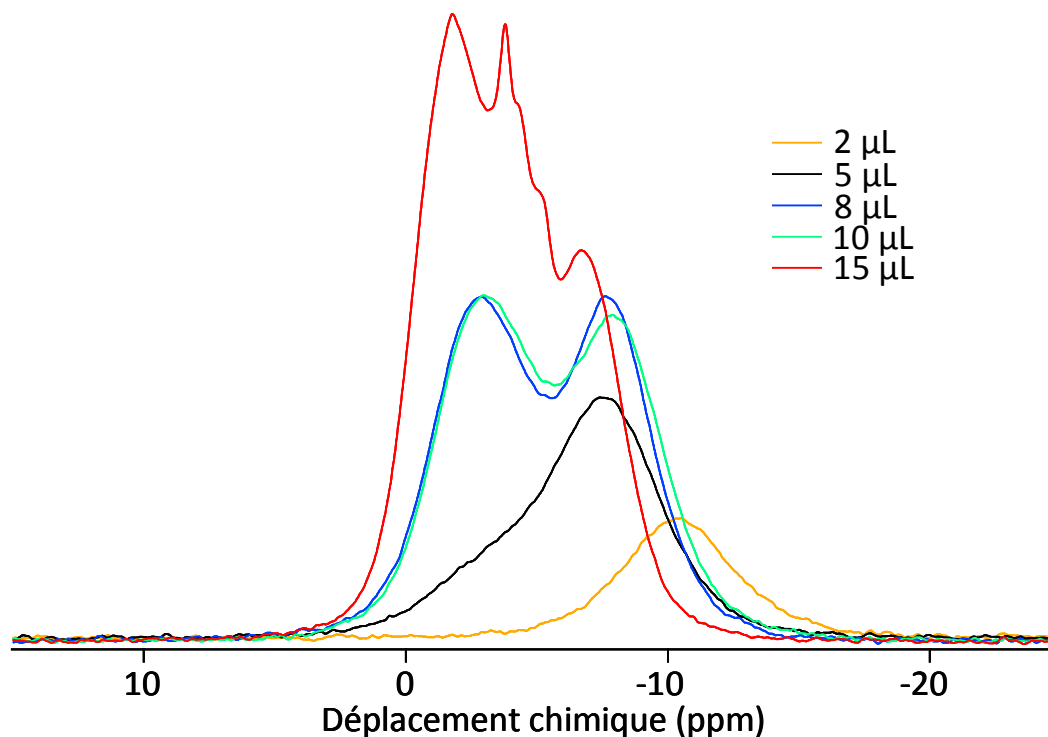


Figure V. 4 : Spectres RMN du ^{11}B de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 0,5M dans AN scellés dans des « coffee bags ».

La Figure V. 4 présente les spectres RMN du ^{11}B , obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que l'étude précédente, pour des films de carbone YP-17 imprégnés des différents volumes d'électrolyte. L'intensité des spectres augmente en fonction du volume d'électrolyte. Pour un volume de 2 μL , on observe uniquement le pic attribué aux ions fortement liés (-11 ppm). A 5 μL , le pic attribué aux ions fortement liés domine largement et le pic attribué aux ions faiblement apparaît. Pour 8 et 10 μL d'électrolyte, la similarité des spectres est due à une perte d'électrolyte lorsque le *coffee bag* de 10 μL a été scellé. L'intensité des pics attribués aux ions fortement liés (-7,5 ppm) et aux ions faiblement liés (-2,5 ppm) est similaire indiquant une quantité équivalente de ces deux types d'ions. A 15 μL , le pic attribué à l'électrolyte libre apparaît (-4 ppm) et son intensité est similaire à celle du pic attribué aux ions faiblement liés (-2 ppm). Cette expérience permet de montrer que même à faible concentration, le pic de l'électrolyte libre apparaît témoignant d'une faible interaction entre les ions faiblement liés et le carbone.

II.2. Comparaison des spectres RMN du ^{11}B , ^{19}F et ^1H

- *Conditions expérimentales*

Le spectromètre utilisé précédemment pour la mesure du ^{11}B n'est pas adapté à la mesure du ^{19}F . Par conséquent, un autre spectromètre (Bruker 400 MHz) est utilisé. Le ^{11}B et le ^1H sont également étudiés avec ce spectromètre pour une étude comparative des trois noyaux atomiques. Le montage expérimental est adapté à la sonde RMN de ce spectromètre en conservant le même rapport électrolyte/électrode que l'étude d'adsorption précédente. L'échantillon scellé dans un *coffee bag* est placé dans un rotor orienté à l'angle magique ($54,7^\circ$) dans une sonde RMN de 2,5 mm (Bruker HX). Avec cet instrument, les spectres RMN sont enregistrés en mode statique à l'angle magique. Les conditions expérimentales des mesures de spectroscopie RMN des différents noyaux atomiques étudiés sont résumées dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2 : Conditions expérimentales pour la spectroscopie RMN du ^{11}B , du ^{19}F et du ^1H .

Spectromètre	Bruker - 400 MHz		
Fréquence de résonance de l'enregistrement des spectres RMN	128,5 MHz	376,7 MHz	400,4 MHz
Noyau étudié	^{11}B	^{19}F	^1H
Référence	H_3BO_3 (0,1M)	Teflon	Eau
Déplacement Chimique de la référence	+19,6 ppm	-122 ppm	+4,8 ppm
Temps de recyclage entre chaque impulsion	10 s	15 s	5 s
Nombre d'acquisitions pour l'enregistrement d'un spectre RMN	512 pour 2-7,5 μL * 1024 pour 1 μL *	40 pour 2-7,5 μL * 80 pour 1 μL *	80 pour chaque échantillon

* Volume d'électrolyte injecté dans le *coffee bag*.

Tous les spectres sont normalisés par rapport aux nombres d'acquisitions enregistrées pour une comparaison quantitative.

Pour l'étude des protons ^1H , il est nécessaire de s'affranchir du signal du solvant (CH_3CN) afin d'étudier exclusivement l'environnement des cations ($(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{N}^+$). Par conséquent, l'acétonitrile deutéré (CD_3CN), dont le deutérium est un isotope du proton non observable en RMN est utilisé. L'acétonitrile deutéré est également utilisé dans l'étude du ^{11}B et du ^{19}F afin de comparer les résultats obtenus pour chaque élément.

- **Résultats**

L'étude ^{11}B est tout d'abord présentée pour comparer les spectres RMN obtenus avec le spectromètre (Brucker 400 MHz), également utilisé pour l'étude du ^{19}F et du ^1H , et le spectromètre (CMX – 300 MHz) utilisé pour l'enregistrement des spectres RMN du ^{11}B dans l'étude précédente.

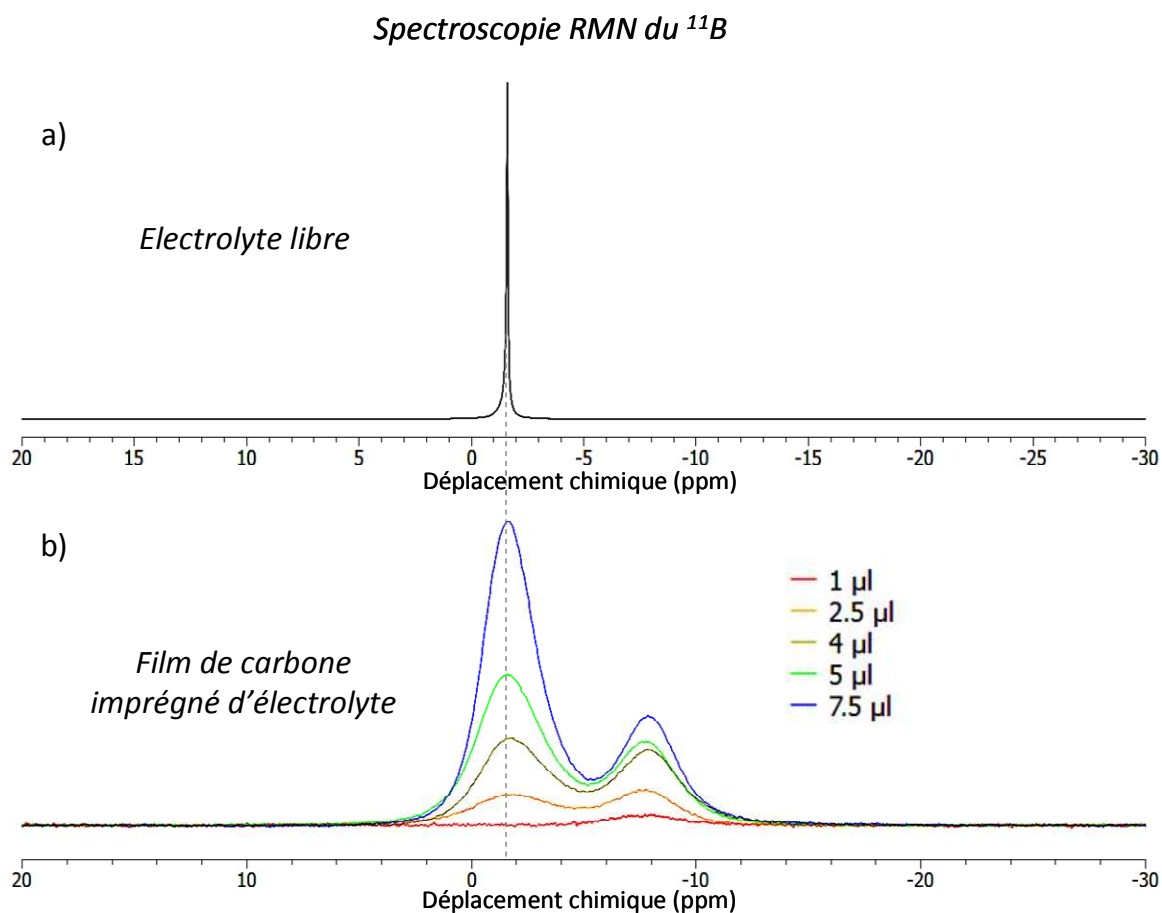


Figure V. 5 : Spectres RMN du ^{11}B de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).

La Figure V. 5 présente les spectres RMN du ^{11}B de l'électrolyte libre NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (Figure V. 5a) et des films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (Figure V. 5b). Pour un volume de 1 μL , on distingue un seul pic à une fréquence de résonance de -8 ppm attribué aux ions fortement liés. A 2,5 μL , un deuxième pic apparaît à fréquence de résonance plus élevée (-1,8 ppm) attribué aux ions faiblement liés. L'intensité de ces deux pics augmente avec le volume d'électrolyte. Cependant, si l'on compare ces spectres RMN du ^{11}B (Figure V. 5b) et ceux de la Figure V. 2, enregistrés pour des rapports carbone/électrolyte identiques, on

constate que le nombre de pics observés sur les spectres et les fréquences de résonance sont différents. Pour la Figure V. 2, les 3 pics (électrolyte libre, ions faiblement liés et fortement liés) sont distincts. Pour la Figure V. 5b, les pics de l'électrolyte libre et des ions faiblement liés sont confondus : lorsque le volume d'électrolyte augmente, le pic associé aux ions faiblement liés apparaît et son déplacement chimique est identique à celui de l'électrolyte libre (Figure V. 5a). Cet effet peut résulter d'un volume d'électrolyte limité pour l'expérience de la Figure V. 5b. D'autre part, les fréquences de résonance des pics correspondant à l'électrolyte fortement lié et faiblement lié (-8 ppm et -1,8 ppm respectivement) (Figure V. 5b) sont différentes de celles observés sur la Figure V. 2. Pour l'enregistrement des spectres de la Figure V. 5b, le film de carbone est placé dans un rotor (cylindre) orienté à l'angle magique tandis que pour l'enregistrement des spectres de la Figure V. 2, les films de carbone sont placés perpendiculairement au champ magnétique. Ces différences de fréquence de résonance sont ainsi attribuées à un effet de susceptibilité magnétique dû à la différence de configuration des deux montages expérimentaux.

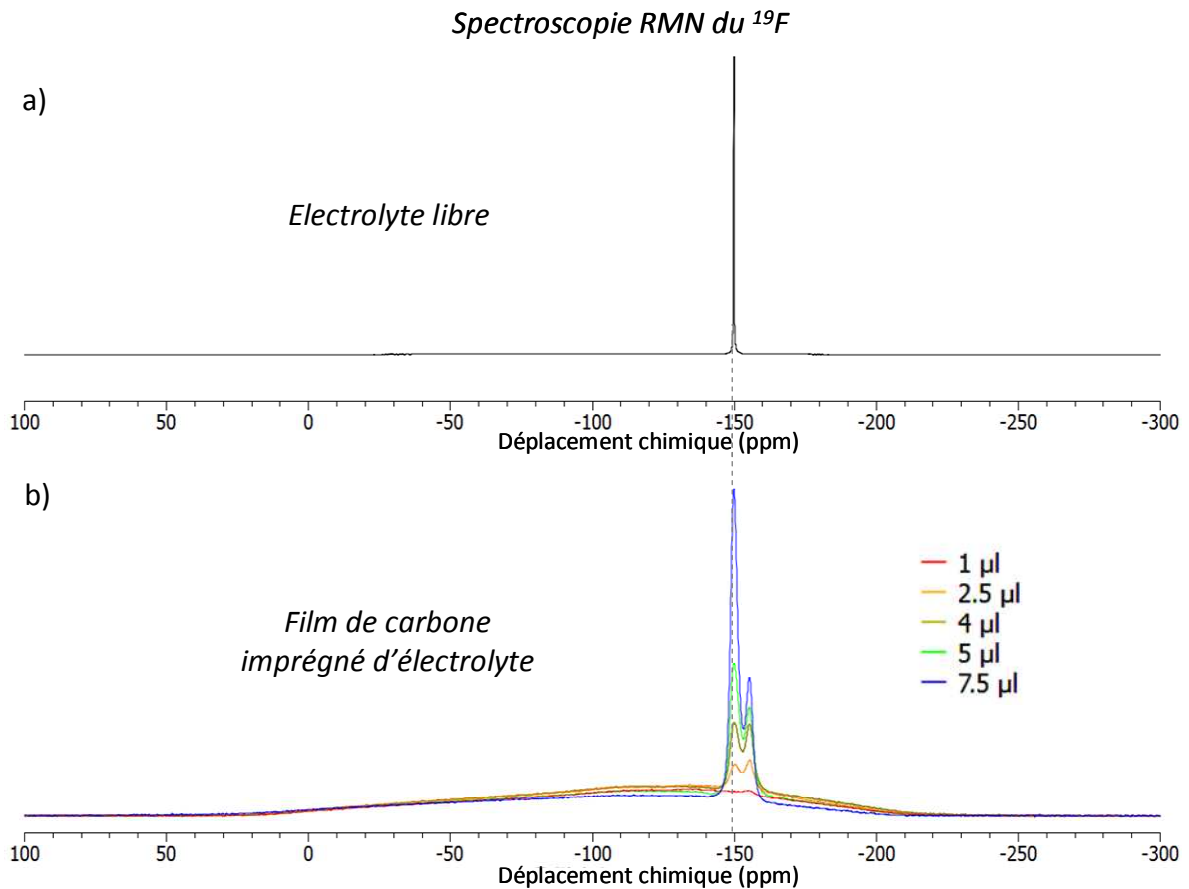


Figure V. 6 : Spectres RMN du ^{19}F de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).

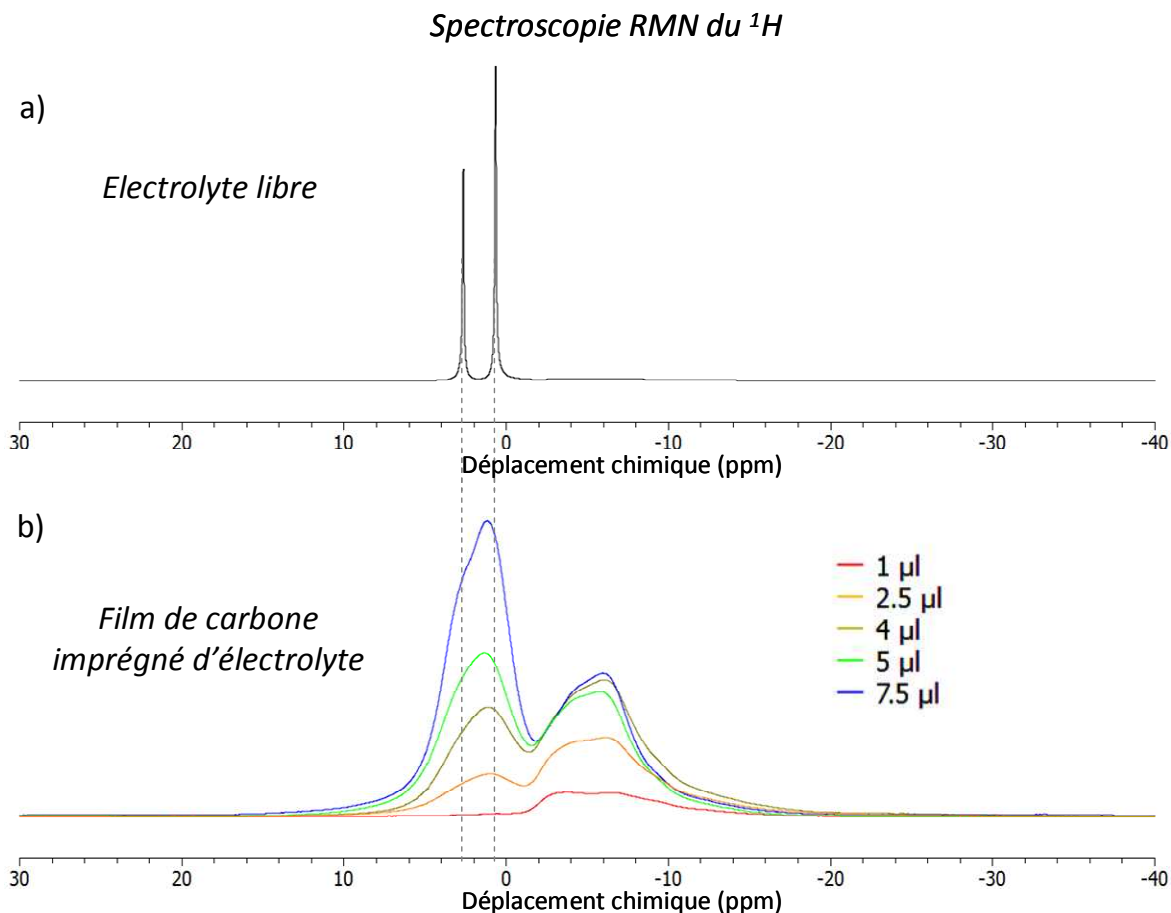


Figure V. 7 : Spectres RMN du ^1H de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).

Les Figure V. 6 et Figure V. 7 présentent les spectres RMN des différents éléments ^{19}F et ^1H respectivement, de l'électrolyte libre NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (Figure V. 6a et Figure V. 7a) et des films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (Figure V. 6b et Figure V. 7b).

Le spectre RMN du ^{19}F de l'électrolyte libre (Figure V. 6a) présente un seul pic tandis que dans le cas du proton (Figure V. 7a), deux pics distincts sont observés correspondant aux fréquences de résonances CH_2 et CH_3 du cation NEt_4^+ ($(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{N}^+$). Pour les spectres RMN du ^{19}F de l'électrolyte NE_4BF_4 1,5M + AN deutéré imprégné dans le film de carbone (Figure V. 6b) une déformation de la ligne de base sur une large gamme de fréquences est observée. Ce pic large de faible intensité est dû à la présence du fluor dans le liant (PTFE) du film de carbone. Afin de comparer les spectres RMN du ^{19}F de chaque échantillon, ceux-ci sont normalisés par rapport à la masse de carbone contenue dans le film.

De manière générale, les spectres RMN des films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte (Figure V. 6b et Figure V. 7b), présentent systématiquement deux pics similairement aux spectres RMN du ^{11}B de la Figure V. 5b. La variation d'intensité de chaque pic, en fonction du volume d'électrolyte, est donc similaire indépendamment du noyau étudié : un pic à basse fréquence dominant pour des volumes d'électrolyte faibles et un pic à une fréquence plus élevée dominant lorsque le volume d'électrolyte augmente. De la même manière que pour les spectres du ^{11}B , pour le pic observé à la fréquence de résonance la plus élevée, le signal de l'électrolyte libre et celui des ions faiblement liés sont indissociables.

En utilisant la spectroscopie RMN de plusieurs noyaux atomiques, nous pouvons comparer l'environnement des anions BF_4^- , en étudiant le ^{11}B et le ^{19}F et l'environnement des cations NEt_4^+ ($(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) en étudiant les protons ^1H . La similarité des spectres enregistrés pour ces différents noyaux atomiques met en évidence l'environnement comparable des anions et des cations adsorbés à la surface du carbone.

- **Estimation des charges surfaciques associées aux ions fortement liés**

A partir de l'aire des pics associés aux ions fortement liés sur les spectres RMN (Figure V. 2, Figure V. 6b et Figure V. 7b), la charge surfacique à la surface du carbone a été calculée pour chaque volume d'électrolyte. Le nombre d'ions fortement liés n , présents dans un volume V d'électrolyte est obtenu par la relation suivante :

$$n = C \times V \times N_A \times F \quad \text{Equation V. 1}$$

où C est la concentration (1,5M) de l'électrolyte ($\text{NEt}_4\text{BF}_4 + \text{AN}$), N_A est la constante d'Avogadro ($6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et F la fraction (%) des ions fortement liés par rapport au nombre total d'ions dans le volume l'électrolyte. F est le rapport de l'aire du pic attribué aux ions fortement liés sur l'aire totale du spectre RMN. En considérant que la surface de carbone occupée par un ion fortement lié correspond à la section de cet ion, le nombre d'ion par unité de surface (n_S) peut être calculé par la relation suivante :

$$n_S = n / (S \times m_C) \quad \text{Equation V. 2}$$

où S est la surface spécifique du carbone YP-17 ($1700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et m_C la masse (g) du film de carbone YP-17. Ce nombre d'ions par unité de surface (n_S) peut être relié à la charge

surfacique, Q_s ($C.m^{-2}$), en considérant qu'un ion fortement lié correspond à une charge élémentaire, par la relation suivante :

$$Q_s = n_s \times e \quad \text{Equation V. 3}$$

où e est la charge élémentaire ($1,602.10^{-19}$ C).

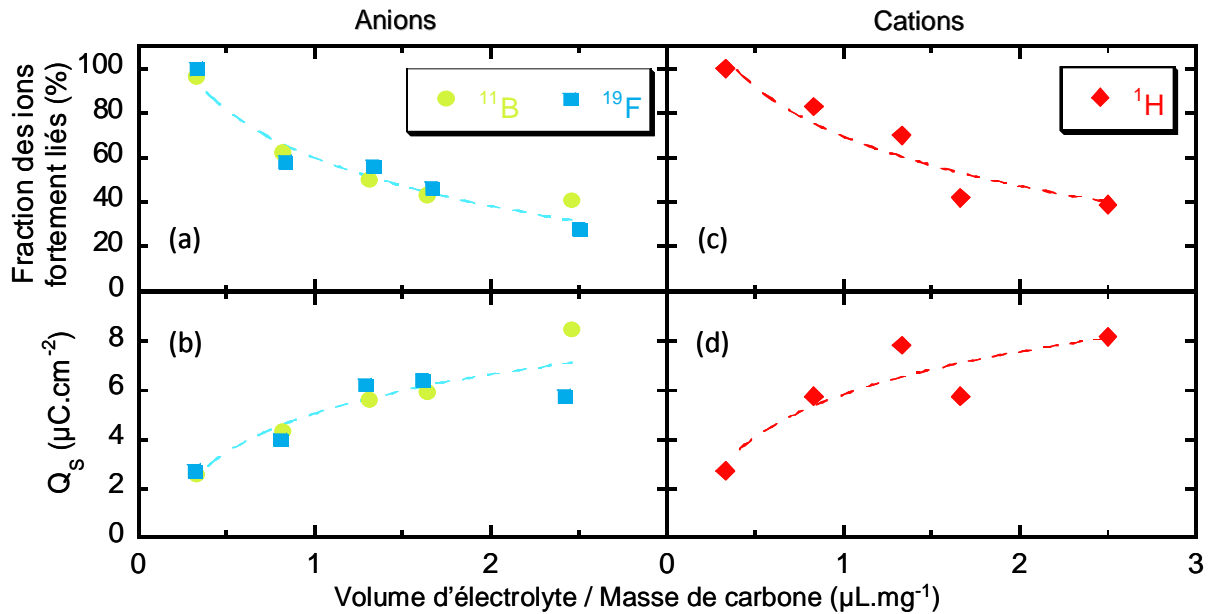


Figure V. 8 : a et b : Fraction des anions BF_4^- fortement liés et charges surfaciques (Q_s) correspondant aux anions calculées à partir des spectres RMN du ^{11}B et du ^{19}F . c et d : Fraction des cations NEt_4^+ fortement liés et charges surfaciques (Q_s) correspondant aux cations calculée à partir des spectres RMN du 1H .

La Figure V. 8 présente la variation de la fraction des ions, BF_4^- et NEt_4^+ , fortement liés et de la charge surfacique associée en fonction du rapport volume d'électrolyte/masse du film de carbone. La fraction des anions et des cations fortement liés diminue avec l'augmentation du rapport volume d'électrolyte/masse de carbone et converge vers une valeur similaire ($\sim 40\%$) pour les volumes d'électrolyte de notre expérience. Afin que celle-ci soit comparable à la réalité, le rapport volume d'électrolyte/masse de carbone choisi est du même ordre de grandeur qu'un supercondensateur commercial ($\sim 0,5$ mL.g $^{-1}$).

Pour un rapport volume d'électrolyte/masse de carbone de $0,3$ $\mu L.mg^{-1}$, la fraction des ions fortement liés est proche de 100%. Dans ce cas, la quasi-totalité des ions de l'électrolyte est fortement liée à la surface du carbone, ce qui est associé à l'apparition d'un seul pic de résonance sur les spectres RMN (Figure V. 2, Figure V. 6b et Figure V. 7b) ; la charge surfacique associée à ces ions est similaire pour les anions et pour les cations ($\sim 2,5$ $\mu C.cm^{-2}$).

Lorsque le volume d'électrolyte augmente par rapport à la masse du film de carbone, la fraction d'ions fortement liés diminue jusqu'à $\sim 40\%$ pour $2,5 \mu\text{L.mg}^{-1}$, ce qui s'accompagne de l'augmentation de la fraction d'électrolyte libre et des ions faiblement liés. L'augmentation du volume d'électrolyte dans la cellule entraîne une augmentation de la concentration des ions fortement liés et tend à se stabiliser : les charges surfaciques associées aux anions et aux cations fortement liés convergent vers une valeur limite similaire ($\sim 8 \mu\text{C.cm}^{-2}$).

Il est intéressant de comparer cette valeur avec la densité d'ions maximale théorique des ions à la surface du carbone en considérant que les anions et les cations sont totalement solvatés. Pour effectuer cette comparaison, nous proposons deux modèles d'organisation des ions à la surface du carbone : un modèle hexagonal et un modèle cubique centré. Dans ces modèles, les anions BF_4^- et les cations NEt_4^+ sont considérés totalement solvatés, dont les diamètres sont de 1,16 et 1,30 nm respectivement.¹¹³

a) Modèle hexagonal

Nous avons tout d'abord estimé la charge théorique en considérant un modèle dans lequel la densité des ions est très élevée. Ce modèle est appelé hexagonal.

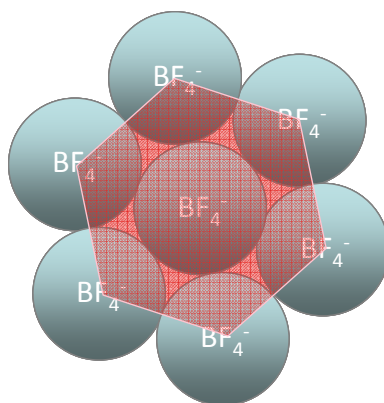


Figure V. 9 : Modèle représentant les ions solvatés à la surface du carbone organisés selon une structure cristalline hexagonale.

Dans le modèle hexagonal présenté Figure V. 9, l'unité de surface est un hexagone formé en reliant le centre de 6 ions solvatés et on compte 3 ions solvatés par unité. Ce modèle suppose donc une densité d'ions très élevée de par la géométrie choisie et car on considère qu'un seul type d'ion recouvre la totalité de la surface.

Le nombre d'ions maximal n_{max} par unité de surface peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$n_{max} = 3 / S_H \quad \text{Equation V. 4}$$

où S_H est la surface unitaire (hexagone). $S_H = (3\sqrt{3}/2)r^2$, où r est le rayon d'un ion solvaté. En utilisant l'Equation V. 4, la densité maximale des anions et des cations solvatés à la surface du carbone est de $0,86 \text{ anion.nm}^{-2}$ ($13,8 \mu\text{C.cm}^{-2}$) et de $0,68 \text{ cation.nm}^{-2}$ ($10,9 \mu\text{C.cm}^{-2}$). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la charge estimée expérimentalement ($\sim 8 \mu\text{C.cm}^{-2}$) ce qui met en évidence la densité élevée des ions à la surface du carbone. Cependant, ce modèle ne s'applique que pour un seul type d'ion adsorbé dans les pores de carbone et ignore la présence possible de contre-ions (dont la charge est opposée). D'après des modélisations de dynamique moléculaire de l'adsorption des ions dans des nanotubes de carbone de diamètre différent, Shim *et al.*¹⁴³ ont montré qu'un seul type d'ion est adsorbé dans les pores inférieurs à 1 nm. Le modèle hexagonal que nous utilisons est donc adapté pour les ions confinés dans les plus petits pores ($< 1 \text{ nm}$) accessibles. Cependant, lorsque les pores sont plus larges ($\sim 2 \text{ nm}$), Shim *et al.* ont mis en évidence une alternance d'anions et de cations dans les pores. Nous avons alors considéré un second modèle incluant la présence des deux types d'ions à la surface du carbone : le modèle cubique centré.

b) Modèle cubique centré

Ce second modèle consiste en un arrangement cubique centré composé d'une alternance d'anions et de cations solvatés (Figure V. 10). L'unité de surface est un carré dont le paramètre de maille est de 2,46 nm et on compte 2 ions solvatés par unité.

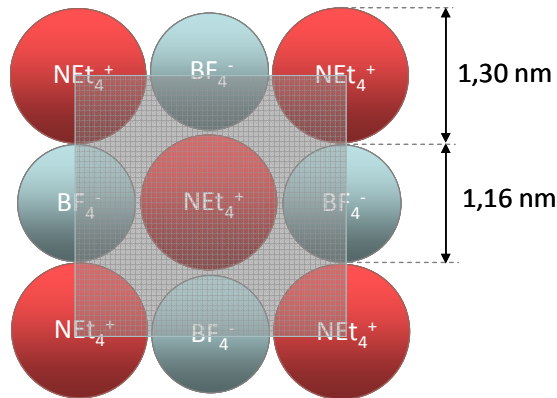


Figure V. 10 : Modèle représentant les ions à la surface du carbone organisés selon une structure centrée. Les sphères rouges et bleues correspondent aux cations (NEt_4^+) et aux anions (BF_4^-) totalement solvatés respectivement.

En utilisant ce modèle, la densité de chaque type d'ions à la surface du carbone est estimée à $0,33 \text{ ion.nm}^{-2}$ soit $5,3 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette valeur théorique est inférieure à la charge expérimentale ($\sim 8 \mu\text{C.cm}^{-2}$). Cette différence, entre la valeur expérimentale et la valeur théorique, peut s'expliquer par la désolvatation partielle des ions dans les pores de carbone ; le modèle théorique considérant que les ions sont totalement solvatés.

II.3. Interaction et échange entre les différents environnements de l'anion BF_4^-

a) Temps de relaxation

Pour approfondir l'analyse des différents environnements de l'électrolyte dans la porosité du carbone, les temps de relaxation (T_1) relatif aux anions BF_4^- sont mesurés par spectroscopie RMN du ^{11}B . Cette constante de temps T_1 caractérise la mobilité des atomes de bores et donc des anions BF_4^- auxquels ils appartiennent. Le temps de relaxation sera d'autant plus court que les molécules d'ions BF_4^- sont liées au carbone.

Pour cette expérience, un *coffee bag* similaire aux expériences d'adsorption précédentes est préparé avec un film de carbone YP-17 (6,1 mg). Le volume d'électrolyte utilisé est cependant plus élevé (20 μL) pour obtenir une meilleure distinction des trois environnements de l'électrolyte identifiés précédemment. Pour l'électrolyte libre, la valeur de T_1 obtenue est de 8,1 s, tandis que l'électrolyte faiblement lié et l'électrolyte fortement lié ont un temps de relaxation plus court (4,0 et 3,2 s respectivement). Ces résultats sont en accord avec d'autres études portant sur l'adsorption du benzène à la surface d'un carbone graphitique¹⁹⁶ : dans ces expériences, les temps de relaxation sont significativement réduits pour les molécules adsorbées à la surface du carbone par rapport aux molécules en solution libre. Par ailleurs, dans notre expérience, le temps de résonance T_1 attribué à l'électrolyte faiblement lié (ions présents dans les mésopores) est proche du temps de résonance de l'électrolyte fortement lié. Ce résultat met clairement en évidence les fortes interactions des ions adsorbés (faiblement et fortement liés) dans le carbone.

b) Spectroscopie RMN bidimensionnelle

Pour caractériser les échanges entre les différents environnements de l'électrolyte, la spectroscopie RMN bidimensionnelle (2D) d'échange est utilisée. Cette technique permet de

corrélés les interactions entre des noyaux de même nature mais ayant des environnements différents.

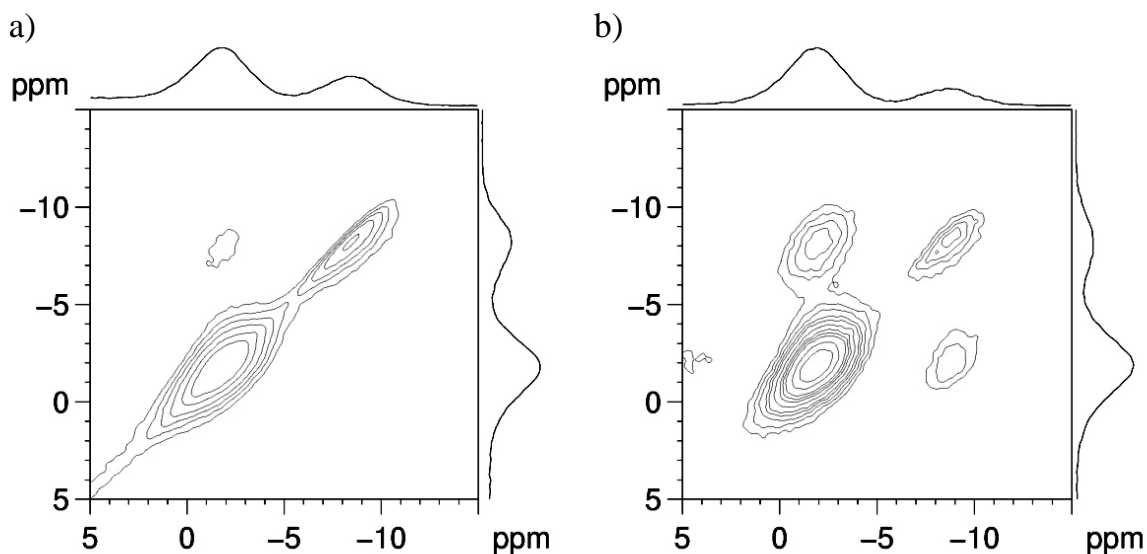


Figure V. 11 : Spectroscopie RMN d'échange bidimensionnelle du ^{11}B à un temps de mélange de 50 ms (a) et de 500 ms (b).

La Figure V. 11 présente les spectres RMN d'échange du ^{11}B comportant un spectre unidimensionnel sur chaque axe, associé aux tâches observées sur la diagonale entre l'axe horizontal et vertical. Les tâches se trouvant hors de la diagonale correspondent aux interactions entre les ions BF_4^- des différents environnements (faiblement et fortement liés). Lorsque le temps de mélange est court (50 ms), le spectre 2D ne montre pas de tâches de corrélation (Figure V. 11a) hors de la diagonale. Ceci indique qu'il n'y a pas d'échange entre les anions fortement liés et les anions faiblement liés dans cet intervalle de temps. Pour un temps de mélange de 500 ms, l'échange entre les anions faiblement liés et fortement liés est mis en évidence par l'apparition des tâches de corrélation hors diagonale (Figure V. 11b). Ce résultat montre que les ions faiblement liés sont proches des ions fortement liés. Ces observations sont en accord avec les temps de relaxation T_1 , très proches pour les deux types d'ions. Cette expérience confirme l'échange dynamique entre les deux environnements des anions adsorbés (faiblement et fortement liés) dans les pores de carbone.

L'étude d'adsorption réalisée par spectroscopie RMN du ^{11}B a donc mis en évidence la présence de trois environnements de l'électrolyte. En particulier, cette étude montre qu'il existe deux environnements des ions dans les pores et/ou à la surface du carbone : des ions

fortement liés et des ions faiblement liés plus éloignés de la surface du carbone. De plus, les études d'interaction entre ces différents environnements montrent qu'il existe un échange dynamique entre les ions adsorbés dans les pores.

III. Mesure de RMN *in situ*

Ayant identifié les différents environnements des ions à la surface d'un film de carbone non chargé, nous étudions à présent le mécanisme d'adsorption des ions dans un supercondensateur par spectroscopie RMN *in situ*. L'enregistrement des spectres sont réalisés en contrôlant la charge des électrodes du supercondensateur. L'étude comparative des différents noyaux atomiques (^{11}B , ^{19}F et ^1H) a montré que les spectres RMN sont similaires dans les trois cas. Par conséquent, les mesures de RMN *in situ* sont focalisées sur un seul noyau atomique. La spectroscopie RMN du ^{11}B est choisie préférentiellement à celle du ^{19}F et du ^1H puisque ces éléments sont présents dans la composition des électrodes de carbone (PTFE) et dans le solvant de l'électrolyte (acétonitrile) respectivement.

III.1. Composition des cellules électrochimiques

Pour les expériences *in situ*, nous étudions deux configurations de cellule, nommées supercondensateur « conventionnel » et supercondensateur « allongé » (Figure V. 12 a et b respectivement).

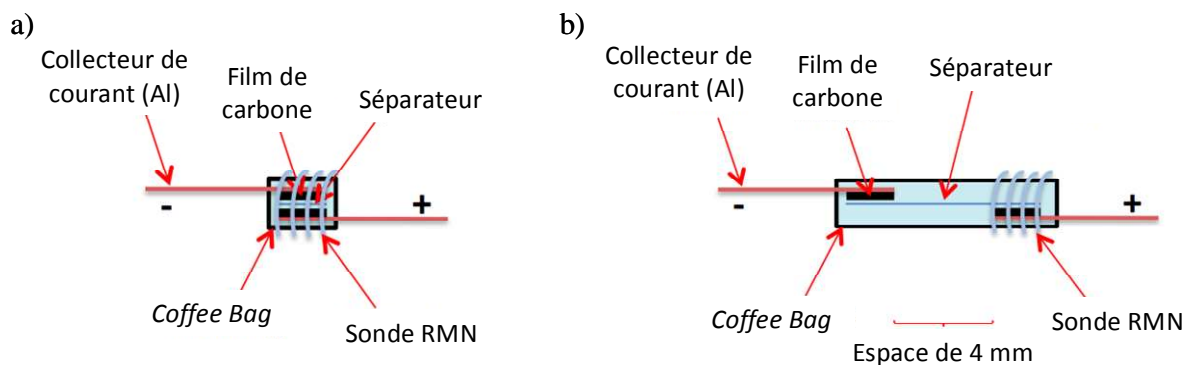


Figure V. 12 : Schéma du supercondensateur conventionnel (a) et du supercondensateur allongé dont les deux électrodes sont séparées (b) utilisés pour l'étude de spectroscopie RMN *in situ*.

Pour le supercondensateur « conventionnel », les deux électrodes sont disposées l'une au-dessus de l'autre (Figure V. 12a) tandis que pour le supercondensateur « allongé », les

électrodes sont séparées l'une de l'autre de 4 mm (Figure V. 12b). En utilisant le supercondensateur conventionnel, les deux électrodes sont simultanément sondées, tandis que le supercondensateur « allongé » permet d'enregistrer séparément les spectres RMN des électrodes individuellement (une seule électrode est placée dans la sonde RMN) (Figure V. 12b).

Ces cellules électrochimiques sont constituées de deux électrodes de carbone YP17 préparées selon le protocole présenté dans l'étude d'adsorption. Les films de carbone, de masse identique (11,2 mg chacune), sont laminés sur des collecteurs de courant en aluminium et un séparateur en polypropylène (Celgard 2500) est placé entre les deux électrodes de carbone. Cet ensemble est ensuite imprégné de la solution d'électrolyte (NEt_4BF_4 1,5M + AN) ($\sim 50 \mu\text{L}$) et conditionné dans un *coffee bag* scellé sous atmosphère d'argon. Le rapport volume d'électrolyte/masse de carbone utilisé pour ces expériences *in situ* est d'environ $2 \mu\text{L}.\text{mg}^{-1}$, ce qui correspond à un volume d'électrolyte compris entre 10 et 15 μL par électrode dans l'étude d'adsorption (Figure V. 2).

Pour les mesures de RMN *in situ*, chaque cellule électrochimique est placée dans la sonde de RMN et connectée à un cycleur de batterie Biologic VSP par les collecteurs de courant en aluminium. L'acquisition des spectres RMN se fait à des potentiels fixes (compris entre -2 et $+2\text{V}$) une fois que le courant a atteint un état stationnaire. En comparaison avec la configuration du supercondensateur conventionnel, le supercondensateur « allongé » nécessite un temps beaucoup plus long pour que le courant atteigne l'équilibre après le changement du potentiel appliqué.

Les spectres RMN du ^{11}B *in situ* ont été enregistrés avec le même spectromètre (CMX-300 MHz) et selon les mêmes conditions expérimentales que l'étude d'adsorption du ^{11}B présenté dans le paragraphe II.1. Les temps de relaxation T_1 du ^{11}B pour le supercondensateur « allongé » ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales que l'enregistrement des spectres.

III.2. Résultats

- *Supercondensateur conventionnel*

Les spectres RMN du ^{11}B de la cellule de supercondensateur « conventionnelle » (Figure V. 12a) sont enregistrés en fonction de l'état de charge du supercondensateur (Figure V. 13).

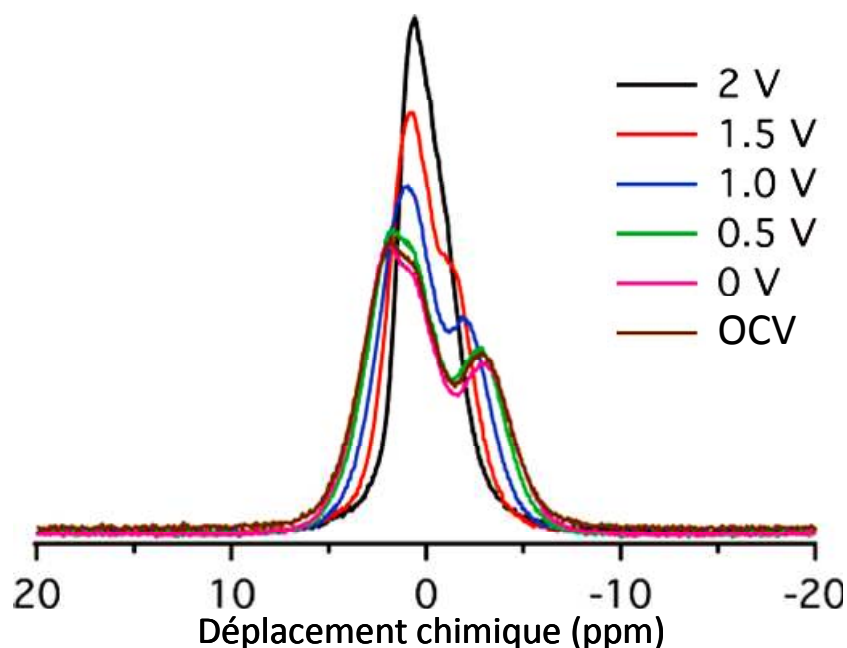


Figure V. 13 : Spectres de RMN statique du ^{11}B in situ d'un supercondensateur YP-17 « conventionnel » maintenu à différentes polarisations. Dans ces expériences, les deux électrodes sont placées à l'intérieur de la sonde RMN comme cela est illustré Figure V. 12a.

A 0 V, le spectre est similaire à celui du carbone imprégné de la solution d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M + AN (Figure V. 2). Le pic de l'électrolyte libre est peu marqué et son intensité est très faible. La forme de ce spectre est intermédiaire entre celle des spectres du film de carbone YP-17 imprégné dans 10 et 15 μL d'électrolyte observés sur la Figure V. 2 (étude d'adsorption). Ces résultats indiquent que la plupart des anions BF_4^- ne sont pas dans l'électrolyte libre mais se trouvent proches du carbone. Cet effet peut être lié au volume limité d'électrolyte dans la cellule de supercondensateur de notre expérience. Lorsque le potentiel de la cellule augmente de 0 à 2 V, les pics correspondant aux ions fortement et faiblement liés deviennent indissociables, et à une polarisation de 2 V, on n'observe qu'un seul pic à 0,6 ppm avec un épaulement à $\sim -1,5$ ppm.

Dans la configuration de supercondensateur utilisée pour cette expérience, illustré Figure V. 12a, les spectres RMN des deux électrodes du supercondensateur sont enregistrés

simultanément, ce qui rend difficile la séparation des résonances associées à chaque électrode. Afin d'étudier qu'une seule électrode à la fois, nous avons utilisé une configuration de supercondensateur différente.

- *Etude d'une seule électrode : supercondensateur « allongé »*

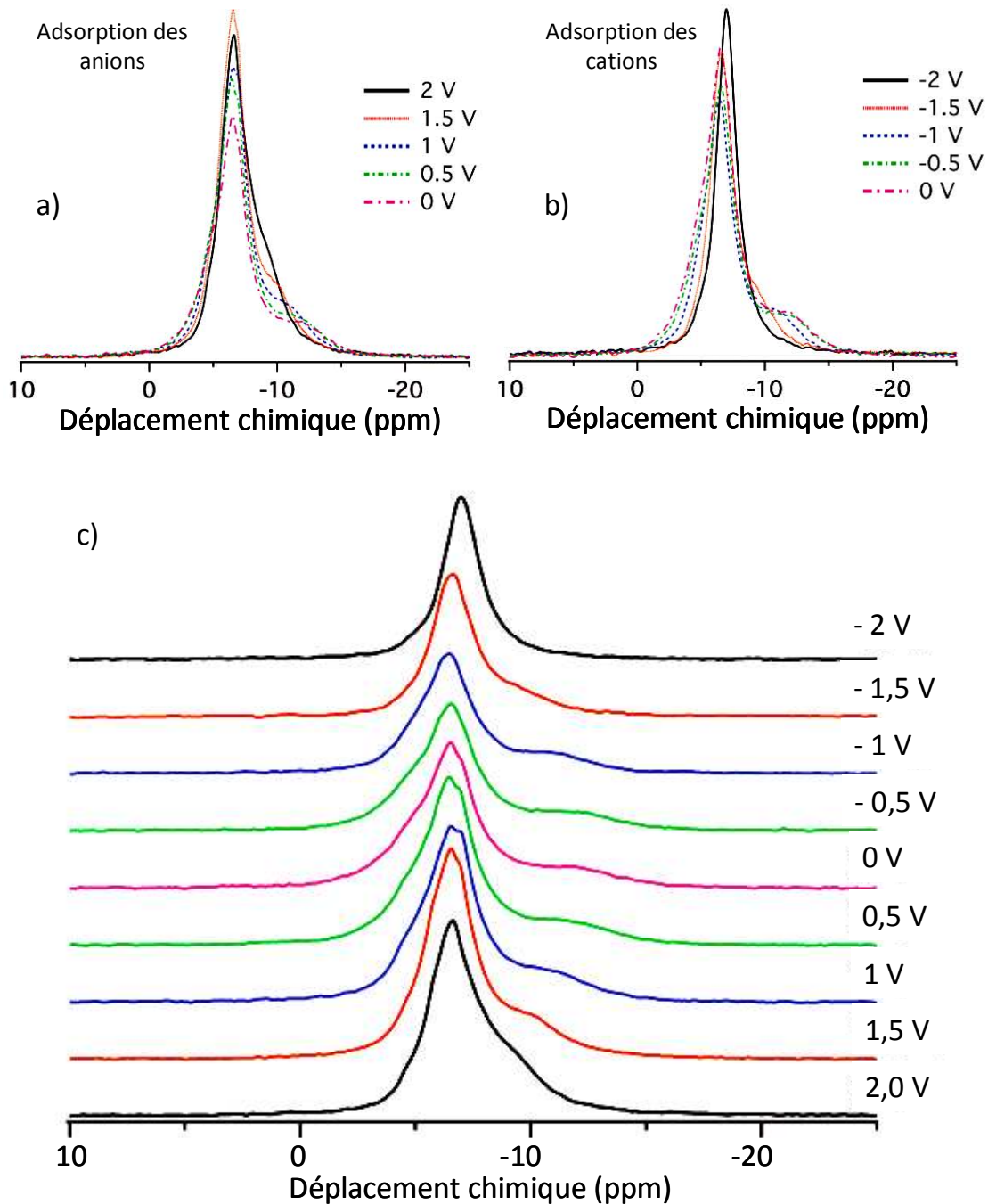


Figure V. 14 : Spectres de RMN statique du ^{11}B in situ du supercondensateur YP17 « allongé » à différents états de charges : de 0 à 2 V (l'électrode étudiée est positive) (a) et de 0 à -2 V (l'électrode étudiée est négative) (b). Superposition des spectres de la Figure V. 14a et de la Figure V. 14b (c).

Dans le supercondensateur « allongé », les électrodes ne sont désormais plus face à face comme dans le supercondensateur conventionnel (Figure V. 12b). Les spectres RMN du ^{11}B *in situ* du supercondensateur chargé de 0 à 2 V puis de 0 à -2 V (Figure V. 14) montrent les spectres individuels des électrodes positive (adsorption des anions) et négative (adsorption des cations) respectivement.

A 0 V (Figure V. 14c), les trois environnements de l'électrolyte observés précédemment dans l'étude d'adsorption sont à nouveau identifiés : les ions fortement liés, les ions faiblement liés et l'électrolyte libre. Cependant, dans cette expérience la fréquence de résonance de l'électrolyte libre est proche du pic de résonance des ions faiblement liés, par conséquent, il est difficile de quantifier précisément la concentration d'ions faiblement liés par rapport aux ions libres de l'électrolyte.

En chargeant le supercondensateur de 0 à 2 V (adsorption des anions BF_4^-), le pic à basse fréquence (fortement liés) devient plus intense (Figure V. 14a). Ce résultat témoigne de l'adsorption des anions BF_4^- à la surface de l'électrode chargée positivement.

Lorsque le supercondensateur est chargé de 0 à -2 V, l'électrode étudiée est à présent chargée négativement, par conséquent, les anions (BF_4^-) qui étaient adsorbés à la surface de cette électrode sont désorbés et remplacés par les cations (NEt_4^+). La disparition progressive du pic des ions fortement liés témoigne de cette migration.

En calculant l'aire des pics, ces mesures permettent d'étudier quantitativement les processus d'adsorption/désorption des ions impliqués lors de la charge et de la décharge de la cellule. Sur les spectres de la Figure V. 14, l'aire du pic attribué aux ions fortement liés ne peut être précisément estimée par déconvolution. Par conséquent, nous nous intéressons à la variation de l'aire totale des pics (ions fortement liés et faiblement liés) en fonction du potentiel.

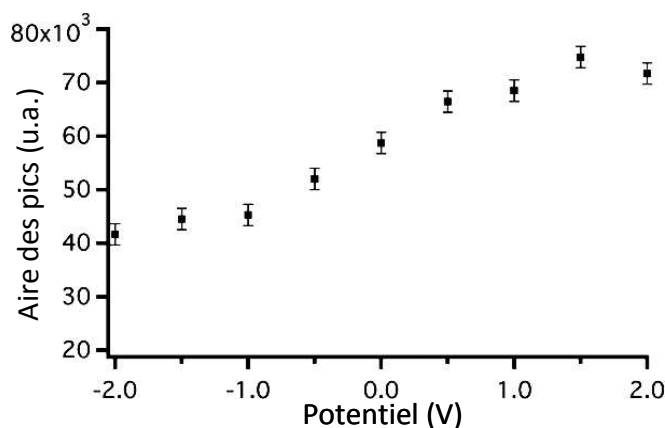


Figure V. 15 : Intégration des aires des spectres de la Figure V. 14a-c en fonction du potentiel appliqué.

La Figure V. 15 présente l'intégration des spectres de la Figure V. 14. L'aire de ces pics est proportionnelle au nombre de ^{11}B et donc de BF_4^- présents au niveau de l'électrode étudiée. Lorsque le potentiel augmente de 0 à 2 V, l'électrode étudiée est chargée positivement (adsorption des anions BF_4^-). L'aire du spectre, représentant la concentration en anions, augmente progressivement entre 0 et 1 V puis se stabilise entre 1 et 2 V. On peut émettre l'hypothèse que lorsque le potentiel augmente au-delà d'un certain seuil, des ions faiblement liés deviennent fortement liés. Par conséquent, la concentration totale des ions est constante.

Inversement, lorsque le potentiel diminue entre 0 et -2 V, la concentration des anions diminue progressivement jusqu'à -1 V. Ceci témoigne de la désorption des anions présents à la surface de l'électrode. Enfin, entre -1 et -2 V, la concentration des anions est quasi-constante correspondant aux anions de l'électrolyte libre et probablement quelques anions faiblement liés.

- *Etude du temps de relaxation T_1 pour le supercondensateur allongé*

Afin d'étudier l'influence du carbone sur les ions adsorbés, le temps de relaxation T_1 des anions BF_4^- est mesuré à différents états de charge de l'électrode (Figure V. 16).

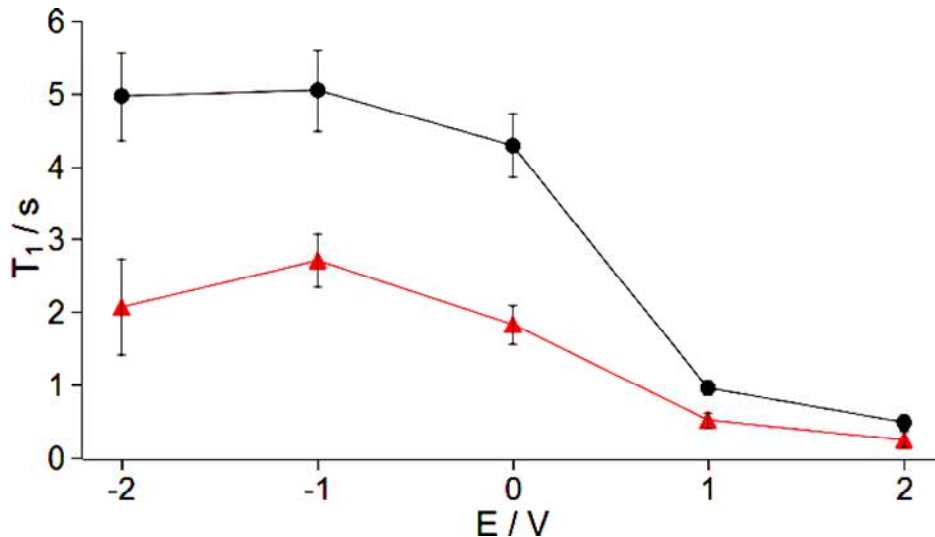


Figure V. 16 : Temps de relaxation T_1 du ^{11}B pour le supercondensateur YP-17 « allongé ». Les triangles rouges et les points noirs correspondent aux données à basses fréquences de résonance (ions fortement liés) et à fréquences de résonance plus élevées (ions faiblement liés/électrolyte libre) respectivement.

La Figure V. 16 présente l'évolution des temps de relaxation des anions BF_4^- fortement liés (courbe rouge) et des ions faiblement liés/électrolyte libre (courbe noire). Le temps de relaxation des ions fortement liés diminue de 2,1 à 0,3 s lorsque le potentiel augmente de -2 à 2 V. Cette diminution significative du temps de relaxation est attribuée à l'augmentation des interactions anion – carbone au fur et à mesure que le potentiel de l'électrode étudiée augmente. Les anions BF_4^- faiblement liés/électrolyte libre sont également affectés par le potentiel appliqué. Pour ces ions, à -2 V le T_1 est de 5,0 s, soit environ deux fois plus long que le T_1 des ions fortement liés (2,1 s). Cependant, à $+2$ V, le temps de relaxation des ions faiblement liés/électrolyte libre est similaire au T_1 des ions fortement liés (0,5 s et 0,3 s respectivement). Ce résultat met en évidence que l'influence du carbone n'est pas restreinte à la première couche d'ions adsorbés, c'est à dire aux ions fortement liés, mais également aux ions plus éloignés. Dans ce cas, même les ions de l'électrolyte libre semblent avoir totalement migrés vers la couche d'ions faiblement adsorbés.

L'étude des temps de relaxation des différents environnements des anions en fonction de la charge d'une électrode met en évidence la variation des interactions anion – carbone. Le carbone a une forte influence même sur les anions éloignés de la surface lorsque l'électrode est positivement chargée.

Les résultats de l'étude de l'adsorption des ions par spectroscopie RMN *in situ* sont publiés dans Journal of the American Chemical Society.¹⁹⁷

IV. Conclusions

L'utilisation de la spectroscopie RMN pour l'étude d'un film de carbone poreux imprégné d'électrolyte met en évidence différents environnements des ions. En fonction de leur distance par rapport à la surface du carbone, on a pu identifier les ions fortement liés, les ions faiblement liés et les ions de l'électrolyte libre. D'autre part, la charge mesurée associée aux ions fortement liés est supérieure à la charge maximale théorique estimée en considérant que les ions sont totalement solvatés. Cette différence peut s'expliquer par la désolvation partielle des ions confinés dans les pores. De plus, les ions fortement liés font l'objet d'échanges avec les ions faiblement liés présents dans les couches d'adsorption plus éloignées de la surface du carbone.

La spectroscopie RMN du ^{11}B *in situ* permet d'étudier la migration des ions durant le fonctionnement du supercondensateur. La charge des électrodes met en évidence des changements dans les différents environnements des ions : la concentration des anions

fortement liés et leur interaction avec le carbone sont modifiées en fonction de la charge de l'électrode. Lorsque l'électrode est chargée, le carbone exerce une importante influence sur la totalité des ions de l'électrolyte. Dans cet état de charge, les ions de l'électrolyte libre migrent à proximité de la surface du carbone (ions fortement liés).

L'utilisation de la spectroscopie RMN *in situ* offre une méthodologie intéressante et prometteuse. Son application aux supercondensateurs permet l'étude de la structure et des processus mis en jeu à l'interface électrode/électrolyte. Les expériences présentées dans ce chapitre sont réalisées avec un carbone dont la porosité n'est pas contrôlée. Cependant, nous avons vu dans les précédents chapitres de cette thèse que l'utilisation de carbone à porosité contrôlée entraîne une importante augmentation de capacité dans les pores inférieurs à 1 nm. La compréhension de ce phénomène et les mécanismes de désolvatation des ions pourraient être étudiés en associant la spectroscopie RMN *in situ* et les carbones microporeux à porosité contrôlée (CDCs). L'étude de l'influence de la taille des pores sur les différents environnements des ions contribuerait à comprendre les mécanismes d'adsorption des ions et ainsi à améliorer le développement des supercondensateurs de haute densité d'énergie.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'approfondir la compréhension du mécanisme d'adsorption des ions dans les pores sub-nanométriques (< 1 nm) de carbones afin d'expliquer l'augmentation de capacité mesurée lorsque la taille des pores est proche de celle des ions.

L'étude bibliographique a permis de faire un état de l'art des travaux expérimentaux et théoriques réalisés pour expliquer les phénomènes mis en jeu lors de l'adsorption des ions dans les carbones poreux utilisés dans les électrodes de supercondensateurs. Elle met en lumière le rôle capital joué par les micropores, que l'on croyait auparavant inaccessibles aux ions, sur l'augmentation de la capacité des électrodes. La démonstration expérimentale que les ions de l'électrolyte ont accès aux pores dont la taille est inférieure à celle des ions solvatés ne peut s'expliquer que par une désolvatation, au moins partielle, des ions dans les sub-nanopores (< 1 nm). Ces résultats, qui remettent en cause les modèles classiques de la double couche électrochimique (Helmholtz...) dans ces milieux confinés, ont conduit au développement de nouveaux modèles pour décrire l'adsorption des ions dans les micropores. Par exemple, de récentes modélisations et simulations mathématiques proposent un effet « d'écrantage » des ions dans les micropores se traduisant par des interactions très fortes entre les ions et la paroi des pores et entraînant une diminution des interactions ions – ions lorsque la taille des pores se rapproche de celle des ions. Ainsi, la répulsion entre les ions est diminuée, augmentant leur densité dans les micropores et par conséquent la capacité de l'électrode. Malgré des efforts de recherche importants, qu'ils soient expérimentaux ou théoriques, la compréhension de ce phénomène reste toutefois incomplète.

Dans le but d'approfondir les connaissances dans ce domaine, nous avons tout d'abord utilisé des techniques de caractérisations électrochimiques pour étudier l'influence de la relation taille de pore/taille d'ions sur l'accessibilité des ions et leur désolvatation dans les micropores. Nous avons ensuite cherché à identifier l'environnement des ions à l'interface électrode/électrolyte lors du fonctionnement d'un supercondensateur en utilisant une technique d'analyse structurale *in situ*.

Dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à la mobilité des ions dans les micropores. L'utilisation de carbones dérivés de carbure (CDCs) de porosité étroite contrôlée

a permis de déterminer précisément l'influence de la taille des pores sur le transport ionique. Nous avons concentré nos efforts sur l'étude du phénomène de tamisage observé lors de l'adsorption des ions dans les micropores (« *sieving effect* »). Cet effet de tamisage se traduit par une limitation croissante de la capacité lorsque la taille des pores de carbone devient inférieure à celle des ions. Deux électrolytes différents ont ensuite été testés pour étudier l'influence de la nature du solvant. Des caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis d'analyser le comportement en fréquence des électrodes de CDC et ainsi d'étudier le transport ionique dans les micropores. Nous avons montré que :

- un comportement capacitif est obtenu pour des pores dont le diamètre est inférieur à la taille des ions solvatés, confirmant ainsi la désolvation partielle des ions dans les micropores. Cette désolvation partielle des ions n'entrave pas le transport ionique dans le réseau poreux du carbone qui n'est que peu affecté.

- la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores augmente lorsque la taille des pores diminue en dessous de la taille effective des ions vue par le carbone (qui est inférieure à la taille des ions solvatés). Ce résultat confirme l'effet de tamisage : en dessous de cette taille effective, plus la taille des pores diminue, plus le transport des ions dans le réseau nanoporeux est limité.

- pour une même taille de pore, la résistance de l'électrolyte dans les pores est plus élevée dans le carbonate de propylène que dans l'acétonitrile, mettant en évidence l'influence du solvant sur le transport des ions dans les pores.

- lorsque la taille des pores est supérieure ou égale à la taille effective des ions (c'est-à-dire partiellement désolvatés), un comportement purement capacitif est observé aux basses fréquences indépendamment de la valeur de la résistance ionique. Dans ce cas, plus de 50% de la capacité totale peut être délivrée en moins de 1 s, témoignant d'un transport ionique rapide dans les pores. Le comportement capacitif de l'électrode n'est donc pas limité par la mobilité des ions dans les micropores.

Dans un deuxième temps, l'utilisation de mélanges d'électrolytes composés de tailles d'ions différentes et d'un CDC de taille de pore étroite ($\sim 0,7$ nm), a montré que la limitation de capacité observée dans les petits pores disparaît en ajoutant des ions de petite taille dans l'électrolyte. Ce résultat démontre que l'adsorption des ions dans les micropores dépend principalement du rapport taille de pore/taille d'ion. L'effet de tamisage est donc clairement lié à un effet stérique et non à la saturation des charges dans les micropores comme cela avait été proposé dans la littérature. Cet effet stérique a également été confirmé en faisant varier les tailles de pores du carbone.

Dans le chapitre IV, nous avons plus particulièrement focalisé nos travaux sur les effets de solvation des ions. L'influence de la présence d'un solvant sur l'adsorption des ions a été étudiée en utilisant un liquide ionique (EMI-TFSI), dont la taille des ions nus est identique, dissout dans deux solvants organiques différents. En étudiant le comportement électrochimique par voltammétrie cyclique des CDCs de tailles de pore différentes dans l'EMI-TFSI pur, la capacité maximale des électrodes avait été atteinte pour la même taille de pore au cours des travaux de thèse réalisés par C. Largeot en 2008 dans notre laboratoire. A l'inverse, nous avons montré que lorsque ce liquide ionique est dissout dans un solvant, le comportement capacitif des électrodes est différent avec la présence d'un couple de pics attribués à un mécanisme purement capacitif sur les voltammogrammes, et ceci indépendamment du solvant de l'électrolyte. Lorsque la taille des pores des CDCs (0,68 nm) est inférieure à la taille effective des anions TFSI⁻, leur adsorption est contrôlée par un phénomène de diffusion car un effet stérique limite l'accessibilité des pores. A l'inverse, l'utilisation d'un CDC dont la taille des pores (1 nm) est proche de la taille effective des anions TFSI⁻, permet d'obtenir une extra-capacité d'environ 25% à 10 mV.s⁻¹. Bien que l'origine de ce processus ne soit pas encore précisément définie à ce jour, un tel phénomène réversible n'avait jamais été observé auparavant pour une capacité de double couche. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer cette extra-capacité, comme i) l'existence d'une énergie d'activation lors de la désolvatation (resolvatation) lorsque les ions sont adsorbés (désorbés) dans les pores, ou encore ii) l'augmentation des interactions entre les ions et les parois des pores comme cela est suggéré dans la littérature. Même si ces hypothèses doivent être confirmées, ces résultats mettent en avant l'amélioration possible de la capacité et donc de la densité d'énergie des supercondensateurs. Pour cela, nos résultats montrent que l'optimisation du choix de l'électrolyte ainsi que de la taille des pores de la matière active des électrodes est alors essentielle.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail présentée dans le chapitre V, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption ionique dans les pores par spectroscopie RMN *in situ*, en collaboration avec l'équipe du professeur C. Grey de l'Université de Cambridge. L'objectif était d'associer des techniques de caractérisations structurales et électrochimiques pour étudier, au niveau moléculaire, l'interface électrode/électrolyte et la migration des ions lors du fonctionnement d'un supercondensateur. Cette étude s'est déroulée en deux temps. En imprégnant un film d'un carbone commercial, hautement poreux et de grande surface spécifique, avec différents volumes d'électrolyte, trois environnements ioniques ont été mis

en évidence : les ions fortement liés au carbone, les ions faiblement liés au carbone et les ions de l'électrolyte libre. L'analyse quantitative des spectres RMN a également montré que la densité ionique à la surface du carbone est plus élevée que la densité ionique théorique calculée en considérant que les ions sont totalement solvatés. Ce résultat suggère une fois encore l'hypothèse que les ions sont partiellement désolvatés dans les pores. Nous avons ensuite étudié l'évolution des trois environnements des ions à la surface d'une électrode de supercondensateur à différents états de charge. A partir de l'étude de l'adsorption des anions, les mesures de spectroscopie RMN *in situ* ont montré que tous les ions de l'électrolyte sont affectés lorsque la charge de l'électrode varie ceci quelque soit leur environnement. Ces résultats ont mis en évidence que tous les anions présents dans l'électrolyte sont fortement liés au carbone indiquant une densité des anions très élevée à la surface de l'électrode chargée. Ces analyses par spectroscopie RMN *in situ*, réalisées pour la première fois dans le domaine des supercondensateurs, ont mis en évidence les changements de nature des liaisons entre les ions et le carbone en fonction de la charge de l'électrode. Cette technique, permettant d'identifier des sites de coordination des ions distincts, représente une méthode relativement accessible pour étudier la migration des ions dans les supercondensateurs. Ces résultats ouvrent une voie prometteuse pour analyser la structure de l'interface électrode/électrolyte de différents systèmes et les processus dynamiques liés au stockage des charges dans les supercondensateurs.

Si notre étude apporte des réponses sur les mécanismes d'adsorption des ions, elle soulève également plusieurs interrogations : l'énergie de désolvatation des ions peut-elle contribuer à l'extra-capacité ? Comment la mobilité des ions peut-elle être préservée malgré une densité ionique élevée dans l'espace confiné des micropores ? Pour répondre à ces questions, les techniques expérimentales ne suffisent pas. Il est donc indispensable d'avoir recours à des simulations numériques afin de connaître précisément l'organisation des molécules d'électrolyte dans les micropores. Dans cette optique, une collaboration a été initiée entre notre laboratoire et l'équipe du professeur K. Kaneko (Université de Shinshu, Nagano) spécialisée dans la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et la modélisation moléculaire. En combinant ces deux techniques, expérimentale et théorique, Kaneko *et al.*¹⁴² ont récemment mis en évidence que des molécules de solvant d'un électrolyte adoptent une orientation spécifique lorsqu'elles sont confinées dans des nanofibres de carbone. En s'appuyant sur cette étude, l'objectif est d'élucider la structure de la solution d'électrolyte dans la porosité d'électrode de CDCs, ce qui permettra une compréhension

fondamentale du mécanisme d'adsorption et de désolvation des ions dans les micropores. Dans cette perspective, des caractérisations par DRX *in situ*, basées selon le même principe que la spectroscopie RMN *in situ*, couplées avec des modélisations mathématiques (Reverse Monte Carlo), devraient permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les micropores. Les premiers résultats que nous avons obtenus sont d'ailleurs très encourageants.

En associant analyses expérimentale et théorique, d'autres perspectives de travail sont également ouvertes pour affiner la compréhension de ces mécanismes. Par exemple, de récentes modélisations prévoient une diminution oscillatoire de la capacité¹⁹⁸ en fonction de la taille des pores (entre 0,67 et 5 nm). Les auteurs suggèrent que cette oscillation résulterait de la variation de la distance d'approche entre les ions et la paroi des pores en fonction du diamètre des pores et du nombre de couches d'ions présentes à l'intérieur. Pour les tailles de pores inférieures ou égales à 1 nm, les capacités théoriques suivent la même évolution que les capacités mesurées expérimentalement par Largeot *et al.*⁵² Cependant, au-delà de 1 nm, aucuns travaux expérimentaux ne permettent de valider les résultats de Cumings *et al.*¹⁹⁸ Il serait donc intéressant d'estimer la capacité de carbones ayant une gamme de tailles de pore plus large. Celle-ci étant limitée à 1,1 nm pour les CDCs, une alternative serait d'utiliser des carbones obtenus par voie *template* qui ont une porosité contrôlée proche ou supérieure à 2 nm, comme nous en avons synthétisés au cours de cette thèse. Ainsi, expérience et théorie pourraient être comparées, clarifiant les mécanismes d'adsorption des ions et leurs interactions avec la paroi des pores. Au-delà de l'explication essentielle sur l'arrangement des ions dans les pores, les modèles théoriques seront déterminants pour prédire la structure de carbones parfaitement optimisée pour développer la prochaine génération de supercondensateurs de haute densité d'énergie.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I. 1 : Schéma (a) et photo (b) de la Bouteille de Leyde. La photo (b) présente une version améliorée de la Bouteille de Leyde sur laquelle est déposée une feuille métallique. .	10
Figure I. 2 : Diagramme de Ragone ¹⁵ représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique de différents systèmes de stockage de l'énergie.....	17
Figure I. 3 : Véhicule hybride lourd de la plateforme expérimentale ECCE ³⁷ utilisée par la DGA.	19
Figure I. 4 : Application des supercondensateurs dans le domaine du transport. Voiture électrique « Blue Car » de Bolloré utilisée pour le service Autolib (a), Mazda i-ELOOP utilisant les supercondensateurs pour la récupération de l'énergie au freinage (b), ⁷ Tramway Alstom Citadis en service sur la ligne T3 du tramway parisien (c).	19
Figure I. 5 : Diverses applications des supercondensateurs : souris sans fil équipée de supercondensateur pour une recharge instantanée (Genius DX-Eco) (a), carte graphique équipées de supercondensateur de type NEC Proadlizer (b), cellule utilisant les supercondensateurs pour améliorer les flashes de téléphone portable (c).	20
Figure I. 6 : Schéma d'un supercondensateur à l'état déchargé (a) et à l'état chargé (b).	21
Figure I. 7 : Schémas de supercondensateurs commerciaux sous forme enroulée (a) et sous forme prismatique (b).....	23
Figure I. 8 : Modèle de la double couche de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée.	25
Figure I. 9 : Modèle de la double couche de Gouy-Chapman composée de charges ponctuelles.....	26
Figure I. 10 : Modèle de la double couche modèle de Stern pour une taille d'ion définie combinant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman.	27
Figure I. 11 : Circuit équivalent de la capacité de la double couche.....	28
Figure I. 12 : Schéma d'une particule de carbone poreux ⁴¹ (a) possédant des macropores, mésopores et micropores et distribution de taille de pores d'un carbone poreux synthétisé à partir d'os d'animaux (b).....	29
Figure I. 13 : Schémas de la structure de différents carbones de grande surface spécifique utilisés dans les supercondensateurs.	30
Figure I. 14 : Capacité gravimétrique en fonction de la surface spécifique des carbones. ⁶⁵	33
Figure I. 15 : Illustration schématique de l'adsorption des ions solvatés dans des pores de différents diamètres.	36
Figure I. 16 : Capacité normalisée en fonction de la taille moyenne des pores (a) et schéma des ions solvatés (b I) ou partiellement désolvatés (b I et II) dans des pores de différents diamètres. ⁹	38
Figure I. 17 : Dépendance de la capacité en fonction de la taille de pore, C_- , C_+ et C_{total} représentent la capacité de l'électrode positive (adsorption des anions), de l'électrode négative (adsorption des cations) et de la cellule respectivement. ¹¹³	40
Figure I. 18 : Schéma simplifié de particules de carbone non graphitique. ¹¹⁴ Trois types de micropores sont formés préférentiellement par : la partie externe des particules (1), les parois des groupes de particules agglomérées (2) et un mélange de ces deux derniers (3). Les points noirs représentent les cations adsorbés contribuant à la capacité de l'électrode et les points rouges indiquent les cations spécifiquement adsorbés et piégés à un étranglement formés par les particules de carbone.	42
Figure I. 19 : Variation de la capacité de la cellule normalisée (par rapport à la surface spécifique du carbone) en fonction de la taille des pores des échantillons de CDC ⁵² (a) et	

capacité spécifique des électrodes de CDC et de la cellule en fonction de la taille des pores (b). 43

Figure I. 20 : Capacité normalisée par rapport à la surface spécifique des carbones en fonction de la taille moyenne des pores (notée L_0 et D_p).¹²⁸ 44

Figure I. 21 : Variation de hauteur relative pour une électrode chargée négativement et positivement à une charge fixée de 130 C.g^{-1} en fonction de la taille des pores.¹³⁴ 45

Figure I. 22 : Schémas représentant différents modèles proposés par Huang et al. pour décrire la double couche en fonction de la taille des pores,¹³⁵ a) schéma de la double couche d'un condensateur électrique traditionnel constitué de deux plaques parallèles pour des pores supérieurs à 5 nm, b) schéma d'un condensateur électrique « double-cylindre » pour les pores compris entre 2 et 5 nm, c) schéma d'un condensateur électrique représenté comme un « fil dans un cylindre » pour les pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm. 47

Figure I. 23 : Densités ioniques en fonction de la distance entre les deux électrodes de graphite pour une différence de potentiel de 0 V (a) et de 4 V (b) entre ces deux électrodes.¹³⁶ 49

Figure I. 24 : Représentation schématique du sur-écranage des charges à la surface d'une électrode. 50

Figure I. 25 : Capacité en fonction de la taille de pore obtenue expérimentalement (Largeot et al.⁵²) (carrés verts) et par les modélisations de dynamiques moléculaires de Shim et Kim¹⁴⁴ (points rouges). 50

Figure I. 26 : Représentation de la distribution des ions d'un liquide ionique à l'intérieur de nanotubes de carbone, polarisés positivement, de diamètres différents: (6,6), (8,8), (10,10) et (15,15) correspondent respectivement à des diamètres de tube de 0,81, 1,08, 1,35 et 2,03 nm. Les sphères bleues et rouges représentent le centre de masse des positions des ions EMI^+ et BF_4^- respectivement.¹⁴⁴ 51

Figure I. 27 : Distributions des molécules de PC pur (A) et d'électrolyte (Et_4NBF_4 0,5 M + PC) (B) le long des pores.¹⁴² 52

Figure I. 28 : Modèle d'état superionique dans les micropores.¹⁴⁸ 54

Chapitre II :

Figure II. 1 : Structure du TiC de type cubique face centrée. 59

Figure II. 2 : Isothermes d'adsorption d'argon à -196 °C des échantillons de TiC-CDC synthétisés à différentes températures. 61

Figure II. 3 : Distribution de taille de pore des TiC-CDCs synthétisés entre 500 °C et 900 °C . 62

Figure II. 4 : Représentation de la structure d'un TiC-CDC (A),¹⁵³ synthétisé à 600 °C (B), 800 °C (C) et 1200 °C (D) obtenue par simulation de Reverse Monte Carlo Hybride.¹⁵⁴ 63

Figure II. 5 : Schéma d'une cellule test composée de films de carbone (1), de collecteurs de courant (2), d'un séparateur (3) et de plaques en téflon (4). 65

Figure II. 6 : Schéma de la microélectrode à cavité (a) et de la cellule utilisée pour les caractérisations électrochimiques (b) 67

Figure II. 7 : Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps. 69

Figure II. 8 : Voltammogramme d'un comportement supercapacitif idéal (a) et réel (b). 71

Figure II. 9 : Schéma d'une résistance en série R_s et une capacité C associées en série représentant le comportement en fréquence d'un supercondensateur. 73

Figure II. 10 : Diagramme de Nyquist d'une électrode poreuse de carbone d'un supercondensateur (a) et circuit équivalent d'un pore imprégné d'électrolyte composé d'un réseau de résistances (R_i) et de capacités (b). 74

Figure II. 11 : Isothermes d'adsorption (IUPAC).⁶⁸ 77

Figure II. 12 : Schéma d'une isotherme d'adsorption de type I + type IV.....	78
Figure II. 13 : Représentation des spins d'un noyau atomique dans leur état fondamental et alignés lorsqu'un champ magnétique externe B_0 est appliqué (a). Représentation des niveaux d'énergie des différents états de spin (b).....	82
Figure II. 14 : Représentation classique de la précession d'un noyau dans un champ magnétique B_0	83
Figure II. 15 : Schéma du fonctionnement d'un spectromètre RMN à transformée de Fourier.....	84
Figure II. 16 : Spectres RMN du ^{11}B d'un échantillon orienté perpendiculairement (courbe noire) et parallèlement (courbe rouge) au champ magnétique externe (B).....	87
Figure II. 17 : Représentation des molécules ayant différentes orientations dans le champ magnétique B_0 (a) et schéma d'un spectre obtenu par spectroscopie RMN du solide (b).....	88

Chapitre III :

Figure III. 1 : Courbes de voltammétrie cyclique normalisées des trois échantillons de Ti-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M + AN (a) et dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC (b). Vitesse de balayage: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	93
Figure III. 2 : Schéma des étapes de la formation du template de silice mésoporeux.....	96
Figure III. 3 : Image MET du template de silice SBA-15.....	98
Figure III. 4 : Image MET de la poudre de carbone synthétisé à partir du template SBA-15.....	99
Figure III. 5 : Spectre EDX de l'échantillon de carbone préparé à partir du template de silice SBA-15.....	100
Figure III. 6 : Isothermes d'adsorption d'argon du template de silice SBA-15 et du carbone obtenu à partir de ce template.....	101
Figure III. 7 : Distribution de la taille des pores du template de silice SBA-15 (a) et du carbone poreux préparé à partir de SBA-15 (b).....	102
Figure III. 8 : Courbe de voltammétrie cyclique normalisée de l'échantillon de carbone préparé par voie template (1,77 nm) comparée aux voltammogrammes des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC. Vitesse de balayage: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	103
Figure III. 9 : Diagrammes de Nyquist des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte 1,5M NEt_4BF_4 + AN mesurés au potentiel 0,5 V/Réf (a) et -1,4 V/Réf (b) correspondant à l'adsorption des anions et des cations respectivement. Un zoom à hautes fréquences est présenté en insert de chaque figure.....	105
Figure III. 10 : Résistance ionique de l'anion BF_4^- et du cation NEt_4^+ de l'électrolyte à base d'AN dans les pores en fonction de la taille des pores de TiC-CDC.....	108
Figure III. 11 : Diagrammes de Nyquist des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1nm dans l'électrolyte de NEt_4BF_4 1M + PC au potentiel 0,5 V/Réf (a) et -1,5 V/Réf (b) correspondant à l'adsorption des anions et des cations respectivement. Un zoom à hautes fréquences est présenté en insert de chaque figure.....	109
Figure III. 12 : Résistance ionique de l'anion et du cation de l'électrolyte à base de PC dans les pores en fonction de la taille des pores de carbone.....	110
Figure III. 13 : Diagrammes de Bode normalisés représentant la partie réelle (C') et la partie imaginaire (C'') de la capacitance en fonction de la fréquence des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte à base d'AN aux potentiels de 0,5 V/Réf (a et c) correspondant à l'adsorption des anions et à -1,4 V/Réf (b et d) correspondant à l'adsorption des cations.....	114

Figure III. 14 : Diagrammes de Bode normalisés représentant la partie réelle (C') et la partie imaginaire (C'') de la capacitance en fonction de la fréquence des trois échantillons de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm, 0,76 nm et 1 nm dans l'électrolyte à base de PC aux potentiels de 0,5 V/Réf (a et c) correspondant à l'adsorption des anions et de -1,5 V/Réf (b et d) correspondant à l'adsorption des cations.	115
Figure III. 15 : Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration d'EMIBF ₄ dans les électrolytes supports NEt ₄ BF ₄ 1,5M + AN (a) et EMITFSI 2M + AN (b).....	119
Figure III. 16 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de 0,68 nm de taille de pore dans l'électrolyte de NEt ₄ BF ₄ 1,5M dans l'AN (a) et d'EMITFSI 2M dans l'AN (b). Vitesse de balayage : 20 et 100 mV.s ⁻¹ (a et b respectivement).....	120
Figure III. 17 : Voltammogrammes du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm mesurés dans l'électrolyte de NEt ₄ BF ₄ 1,5M + AN contenant différentes concentrations d'EMIBF ₄ . Vitesse de balayage 20 mV.s ⁻¹	122
Figure III. 18 : Voltammogrammes normalisés du TiC-CDC 0,68nm de taille de pore dans les électrolytes de NEt ₄ BF ₄ 1,5 M+AN (courbe rouge) et d'EMIBF ₄ 2M+AN (courbe en pointillée bleue). Vitesse de balayage : 20 mV.s ⁻¹	123
Figure III. 19 : Voltammogrammes du TiC-CDC de taille de pore 0,68nm mesurés dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M+AN contenant différentes concentrations d'EMIBF ₄ . Vitesse de balayage 100 mV.s ⁻¹	124

Chapitre IV :

Figure IV. 1 : Voltammogrammes normalisés des 4 échantillons de TiC-CDCs dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN dans la fenêtre de potentiel comprise entre -1,2 et 1,3 V/Réf mesurés à une vitesse de balayage de 100 mV.s ⁻¹	130
Figure IV. 2 : Voltammogrammes enregistrés à 10, 30, 50, 70 et 100 mV.s ⁻¹ pour l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 1 nm dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN.	132
Figure IV. 3 : Variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v), pour la charge (pic A ₁) (a) et pour la décharge (pic B ₁) (b) de l'électrode chargée positivement.	133
Figure IV. 4 : Voltammogramme du CDC de taille de pore 1 nm dans l'électrolyte NEt ₄ BF ₄ 1,5M + AN à 10 mV.s ⁻¹	134
Figure IV. 5 : Voltammogrammes de l'échantillon de Ti-CDC synthétisé à 900°C (de taille de pore de 1 nm) dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN (courbe noire) et de la microélectrode à cavité sans carbone dans cet électrolyte (courbe bleue), mesurés à 100 mV.s ⁻¹	135
Figure IV. 6 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm mesurés à 10 mV.s ⁻¹ dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN dans la fenêtre de potentiel comprise entre -1,2 et 0,5V/Réf (1 ^{er} scan) et entre -1,2 et 1,3 V/Réf (2 ^{ème} scan).	136
Figure IV. 7 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 mV.s ⁻¹ du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'EMITFSI 2M + AN (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B ₂ en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) (b).	137
Figure IV. 8 : Voltammogrammes de l'échantillon de TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm enregistrés à 10 mV.s ⁻¹ dans la fenêtre de potentiel -1,2 à 1,3 V/Réf dans l'électrolyte d'EMITFSI 2M + AN, avant (courbe rouge) et après (courbe bleu) un maintien potentiostatique de 30 minutes à 1,3 V/Réf.	138
Figure IV. 9 : Modèle de l'état superionique dans les micropores ¹⁴⁸ représenté par des ions alignés à l'intérieur d'un pore étroit d'une électrode poreuse. L est la largeur du pore, d le du diamètre des ions et V le potentiel par rapport à l'électrode de référence.	141

Figure IV. 10 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ du TiC-CDC de taille de pore 1 nm dans l'EMITFSI 2M + PC (a). Variation du logarithme du courant maximal au niveau du pic (I_{pic}) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v), pour la charge (pic A_3) et pour la décharge (pic B_3) de l'électrode chargée positivement.....	142
Figure IV. 11 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B_4 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) pour la décharge (b) du TiC-CDC de taille de pore 0,68 nm dans l'EMITFSI 2M + PC.....	144
Figure IV. 12 : Voltammogrammes mesurés entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) et variation du logarithme du courant maximal (I_{pic}) au niveau du pic B_4 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage en potentiel (v) pour la décharge (b) du TiC-CDC de taille de pore 0,8 nm dans l'EMITFSI 2M + PC.....	145

Chapitre V :

Figure V. 1 : Spectres RMN du ^{11}B des électrodes de carbone activé imprégnées d'électrolyte à différents états de charge et de décharge. ¹⁹² Les pics fin et intense (A) et large (B) sont attribués à aux anions BF_4^- libres dans la solution d'électrolyte et adsorbés à la surface du carbone respectivement.	152
Figure V. 2 : Spectres RMN du ^{11}B de film de carbone YP-17 imprégné de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5M dans l'AN.....	156
Figure V. 3 : Représentation schématique des ions faiblement et fortement liés adsorbés à la surface du carbone et des ions de l'électrolyte libre.	157
Figure V. 4 : Spectres RMN du ^{11}B de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 0,5M dans AN scellés dans des « coffee bags ».	158
Figure V. 5 : Spectres RMN du ^{11}B de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).	160
Figure V. 6 : Spectres RMN du ^{19}F de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).	161
Figure V. 7 : Spectres RMN du ^1H de l'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (électrolyte libre) (a) et de films de carbone YP-17 imprégnés de différents volumes d'électrolyte NEt_4BF_4 1,5 M + AN deutéré (b).	162
Figure V. 8 : a et b : Fraction des anions BF_4^- fortement liés et charges surfaciques (Q_s) correspondant aux anions calculées à partir des spectres RMN du ^{11}B et du ^{19}F	164
Figure V. 9 : Modèle représentant les ions solvatés à la surface du carbone organisés selon une structure cristalline hexagonale.	165
Figure V. 10 : Modèle représentant les ions à la surface du carbone organisés selon une structure centrée. Les sphères rouges et bleues correspondent aux cations (NEt_4^+) et aux anions (BF_4^-) totalement solvatés respectivement.....	166
Figure V. 11 : Spectroscopie RMN d'échange bidimensionnelle du ^{11}B à un temps de mélange de 50 ms (a) et de 500 ms (b).	168
Figure V. 12 : Schéma du supercondensateur conventionnel (a) et du supercondensateur allongé dont les deux électrodes sont séparées (b) utilisés pour l'étude de spectroscopie RMN in situ.	169
Figure V. 13 : Spectres de RMN statique du ^{11}B in situ d'un supercondensateur YP-17 « conventionnel » maintenu à différentes polarisations. Dans ces expériences, les deux	

électrodes sont placées à l'intérieur de la sonde RMN comme cela est illustré Figure V. 12a. 171

Figure V. 14 : Spectres de RMN statique du ^{11}B in situ du supercondensateur YP17 « allongé » à différents états de charges : de 0 à 2 V (l'électrode étudiée est positive) (a) et de 0 à -2 V (l'électrode étudiée est négative) (b). Superposition des spectres de la Figure V. 14a et de la Figure V. 14b (c)..... 172

Figure V. 15 : Intégration des aires des spectres de la Figure V. 14a-c en fonction du potentiel appliqué. 173

Figure V. 16 : Temps de relaxation T_1 du ^{11}B pour le supercondensateur YP-17 « allongé ». Les triangles rouges et les points noirs correspondent aux données à basses fréquences de résonance (ions fortement liés) et à fréquences de résonance plus élevées (ions faiblement liés/électrolyte libre) respectivement. 174

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I. 1 : Caractéristiques de différents supercondensateurs commerciaux actuellement commercialisés.”.....	14
Tableau I. 2 : Comparaison des performances des accumulateurs électrochimiques, des condensateurs et des supercondensateurs à double couche électrochimique. ^{3,5,15,}	18
Tableau I. 3 : Propriétés des différents types d'électrolytes. ⁴⁷	23

Chapitre II :

Tableau II. 1 : Taille des pores et surface spécifique des TiC-CDCs à différentes températures de chloration.....	62
---	----

Chapitre III :

Tableau III. 1 : Taille des ions de l'électrolyte désolvatés et solvatés dans les solvants acétonitrile et carbonate de propylène. ¹¹²	92
Tableau III. 2 : Valeur de α de chaque échantillon de Ti-CDC calculée à partir des mesures de SIE dans l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1,5M dans le AN.....	107
Tableau III. 3 : Valeur de α de chaque échantillon de TiC-CDC calculée à partir des mesures de SIE dans l'électrolyte composé de NEt_4BF_4 1M dans le PC.....	111

Chapitre V :

Tableau V. 1 : Conditions expérimentales pour la spectroscopie RMN du ^{11}B	155
Tableau V. 2 : Conditions expérimentales pour la spectroscopie RMN du ^{11}B , du ^{19}H et du ^1H	159

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **A. Burke, M. Miller, H. Zhao**, *The 25th World Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium & Exhibition, EVS-25 Shenzhen, China (Nov. 2010)*.
2. <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/product.aspx?pid=K2-SERIES>
3. **J.R. Miller, P. Simon**, *Science*, 321 (2008) 651.
4. **J.R. Miller, A.F. Burke**, *The Electrochemical Society Interface*, 17 (2008) 53.
5. **R. Kötz, M. Carlen**, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483.
6. http://www.automobile-magazine.fr/essais/citroen/premier_essai_citroen_c3_e_hdi_le_stop_start_sans_bruit_ni_vibrations.
7. <http://www.carttech.fr/news/mazda-i-eloop-condensateur-39765977.htm>
8. <http://automobile.challenges.fr/dossiers/20110323.LQA0318/innovations-valeo-la-chasse-au-co2-est-ouverte.html>
9. **J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna**, *Science*, 313 (2006) 1760.
10. **H.E. Becker**, US Patent 2800616 (1957).
11. **D.L. Boos**, US Patent 3536963 (1970).
12. **A. Burke, M. Miller**, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 514.
13. http://www.nesscap.com/product/edlc_large1.jsp
14. <http://www.ndb.com.tw/chemi-con/dl-dl-e-090901.pdf>
15. **P. Simon, Y. Gogotsi**, *Nature Material*, 7 (2008) 845.
16. **K. Naoi**, *Fuel Cells*, 10 (2010) 825.
17. **C. Lokhande, D. Dubal, O.S. Joo**, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 255.
18. **J.P. Zheng, T.R. Low**, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995) L6.
19. **C.C. Hu, K.H. Chang, M.C. Lin, Y.T. Wu**, *Nano Letter*, 6 (2006) 2690.
20. **W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu**, *Angewandte Chemie-International Edition*, 42 (2003) 4092.
21. **H.Y. Lee, J.B. Goodenough**, *Journal of Solid State Chemistry*, 144 (1999) 220.
22. **K. R. Prasad, N. Miura**, *Journal of Power Sources*, 135 (2004) 354.
23. **M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger**, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 3184.
24. **T. Brousse, P.L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon**, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 633.
25. **J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier**, *MRS Bulletin*, 36 (2011) 513.
26. **G.A. Snooka, P. Kaob, A.S. Best**, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1.
27. **A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris**, *Journal of Power Sources*, 47 (1994) 89.
28. **A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque**, *Synthetic Metals*, 123 (2001) 311.
29. **M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi**, *Journal of Power Sources*, Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries, 97-98 (2001) 812.
30. **K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago**, *Journal of Electrochemical Society*, 147 (2000) 420.
31. **L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin**, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 580.
32. **M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli**, *Journal of Electrochemical Society*, 147 (2000) 3167.
33. **A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi**, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2233.
34. **G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier**, *Electrochemical Society*, 99 (2000) 344.
35. **K. Naoi, S. Ishimoto, Y. Isobe, S. Aoyagi**, *Journal of Power Sources*, Selected Papers Presented at 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 195 (2010) 6250.
36. **A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp**, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 11.
37. <http://www.defense.gouv.fr/dga/actualite-dga/2010/dix-huit-tonnes-ont-roule-a-la-pile-a-combustible>
38. <http://www.voiture-electrique-populaire.fr/actualites/autolib-bollere-blue-car>
39. http://www.tarbes-infos.com/IMG/pdf/DP_Alstom_STEEM_010709.pdf
40. <http://www.bluecar.fr/en/pages-innovation/default.aspx>
41. **P. Simon, Y. Gogotsi**, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368 (2010) 3457.
42. <http://www.ic.gc.ca/eic/site/wei-iee.nsf/fra/00177.html>
43. <http://www.supercondensateur.com/article6/souris-sans-fil-supercondensateur-recharge-instantanee-genius-dx-eco>
44. <http://www.pcworld.fr/2011/10/31/materiel/carte-graphique/gigabyte-geforce-gtx-560-windforce-2x/520913/>

45. <http://www.industrie.com/it/un-circuit-pour-booster-les-flash-a-led-des-appareils-photo>.12638
46. A. Burke, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) 37.
47. P. Simon, A. Burke, *The Electrochemical Society Interface*, 38 Spring 2008.
48. R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, *Journal of Power Sources*, 154 (2006) 550.
49. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567.
50. L.L. Zhang, X.S. Zhao, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 2520.
51. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 922.
52. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 2730.
53. R. Lin, P.L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C.R. Pérez, F. Malbosc, N.L. Rupesinghe, K.B.K. Teo, Y. Gogotsi, P. Simon, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society, 2 (2011) 2396.
54. C. Largeot, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (2011) A174.
55. J.P. Zheng, T.R. Jow, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 2417.
56. W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 9.
57. C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, C. L. Robert, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 905.
58. H.L.F. von Helmholtz, *Annalen der Physik*, 337 (1879).
59. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie Des concepts aux applications*, 2ème Edition, Dunod (2005).
60. G. Gouy, *Journal de la Physique et de la Théorie Appliquée*, 9 (1910) 457.
61. D.L. Chapman, *Philosophical Magazine*, 25 (1913) 475.
62. O. Stern, *Zeitschrift fur Electrochemie*, 30 (1924) 508.
63. D.C. Grahame, *Chemical reviews*, 41 (1947) 441.
64. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 39 (2001) 937.
65. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, *Carbon*, 43 (2005) 1303.
66. H. Shi, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1633.
67. D. Qu, H. Shi, *Journal of Power Sources*, 74 (1998) 99.
68. K.S.W. Sing , D.H. Everett , R.A.W. Haul , L. Moscou , R.A. Pierotti, J. Rouquerol , T. Siemieniewska , *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603.
69. W. Huang, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, S. Wei, *Carbon*, 49 (2011) 838.
70. Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, *Advanced Materials*, 23 (2011) 4828.
71. F. Béguin , E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press/Taylor and Francis (2009).
72. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *International journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 4889.
73. M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 1563.
74. C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Carbon*, 45 (2007) 2511.
75. L.L. Zhang, R. Zhou, X.S. Zhao, *Journal of Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 20 (2010) 5983.
76. C. Portet., J. Chmiola, Y. Gogotsi, S. Park, K. Lian, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7675.
77. G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, *Energy and Environmental Sciences*, The Royal Society of Chemistry, 4 (2011) 1592.
78. Z. Niu, W. Zhou, J. Chen, G. Feng, H. Li, W. Ma, J. Li, H. Dong, Y. Ren, D. Zhao, S. Xie, *Energy and Environmental Sciences*, The Royal Society of Chemistry, 4 (2011) 1440.
79. E. Frackowiak, *Physical Chemical Chemistry Physics*, The Royal Society of Chemistry, 9 (2007) 1774.
80. E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *Journal of Power Sources*, Selected papers presented at the 2004 Meeting of the International Battery Association 2004 International Meeting of the International Battery Association, 153 (2006) 413.
81. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials*, 6 (2007) 183.
82. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.C. Qin, *Carbon*, 49 (2011) 2917.
83. A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 14006.
84. J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, *Science*, 329 (2010) 1637.
85. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, *Science*, 332 (2011) 1537.
86. Y. Gogotsi, P. Simon, *Science*, 334 (2011) 917.
87. V.V.N. Obreja, *Physica E*, 40 (2008) 2596.
88. L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 356.

89. **R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, B. Dunn**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74.
90. **J. Lee, J. Kim, T. Hyeon**, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2073.
91. **A. Fuertes, G. Lota, T. Centeno, E. Frackowiak**, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2799.
92. **V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi**, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 810.
93. **Y. Gogotsi, R.K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J.E. Fischer**, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 16006.
94. **J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau**, *Journal of Power Sources*, 101 (2001) 109.
95. **E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin**, *Carbon*, 44 (2006) 2498.
96. **M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M. S. Dresselhaus**, *Journal of Electrochemical Society*, 148 (2001) A910.
97. **C. Niu, E. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent**, *Applied Physics Letters*, AIP, 70 (1997) 1480.
98. **A. Soffer, M. Folman**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 25 (1972) 38.
99. **J. Koresh, A. Soffer**, *Journal of Electrochemical Society*, 124 (1977) 711.
100. **J. Koresh, A. Soffer**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 147 (1983) 223.
101. **L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach**, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 6880.
102. **R. Lynden-Bell, J. Rasaiah**, *The Journal of Chemical Physics*, AIP, 105 (1996) 9266.
103. **G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach**, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 2486.
104. **A. Tanimura, A. Kovalenko, F. Hirata**, *Chemical Physics Letters*, 378 (2003) 638.
105. **C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin**, *Carbon*, 43 (2005) 1293.
106. **L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach**, *Langmuir*, 21 (2005) 3198.
107. **L. Eliad, E. Pollak, N. Levy, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach**, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 82 (2006) 607.
108. **M. Arulepp, J. Leis, M. Laett, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A.F. Burke**, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1460.
109. **M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Janes, E. Lust**, *Journal of Power Sources*, 133 (2004) 320.
110. **A. Janes, E. Lust**, *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006) A113.
111. **B.D. Shanina, A.A. Konchits, S.P. Kolesnik, A.I. Veynger, A.M. Danishevskii, V.V. Popov, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya**, *Carbon*, 41 (2003) 3027.
112. **C. M. Yang, Y. J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko**, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 20.
113. **J. Chmiola, C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi**, *Angewandte Chemie – International Edition*, 47 (2008) 3392.
114. **D. Aurbach, M.D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, J. Muthub**, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) A745.
115. **A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust**, *Carbon*, 47 (2009) 23.
116. **R. Mysyk, E. Raymundo-Pinero, J. Pernak, F. Béguin**, *The Journal of Physical Chemistry C, American Chemical Society*, 113 (2009) 13443.
117. **T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 630 (2009) 55.
118. **Z. Wen, Q. Qu, Q. Gao, X. Zheng, Z. Hu, Y. Wu, Y. Liu, X. Wang**, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 715.
119. **G. Sun, W. Song, X. Liu, D. Long, W. Qiao, L. Ling**, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9248.
120. **T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko**, *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 10075.
121. **L. Yang, S. Garde**, *Journal of Chemical Physics*, 126 (2007) 084706.
122. **T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko**, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 11860.
123. **J. Dzubiella, J.P. Hansen**, *Journal of Chemical Physics, Amer Inst Physics*, 122 (2005) 234706.
124. **C. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Pinero, F. Béguin**, *Carbon*, 47 (2009) 3158.
125. **C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino**, *Journal of Power Sources*, 13th International Meeting on Lithium Batteries, 174 (2007) 648.
126. **R. Mysyk, V. Ruiz, E.R. Pinero, R. Santamaria, F. Béguin**, *Fuel Cells*, 10 (2010) 834.
127. **M. Lazzari, M. Mastragostino, A.G. Pandolfo, V. Ruiz, F. Soavi**, *Journal of Electrochemical Society*, 158 (2011) A22.
128. **T. A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli**, *Physical Chemical Chemistry Physics, The Royal Society of Chemistry*, 13 (2011) 12403.

129. M.D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, R. Elazari, D. Aurbach, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 120.
130. M.D. Levi, N. Levy, S. Sogalov, G. Salitra, D. Aurbach, J. Maier, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 13220.
131. M.D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, J. Maier, *Nature Material*, 8 (2009) 872.
132. S. Sigalov, M.D. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, J. Maier, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1718.
133. M.D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach, J. Maier, *ChemPhysChem*, 12 (2011) 854.
134. M. Hantel, V. Presser, R. Kötz, Y. Gogotsi, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 1221.
135. J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, *Chemistry - A European Journal*, 14 (2008) 6614.
136. C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, P.A. Madden, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 16613.
137. J. Vatamanu, O. Borodin, G.D. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 14825.
138. M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 11868.
139. A.A. Kornyshev, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 5545.
140. M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6835.
141. S. Kondrat, N. Georgi, M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 11359.
142. A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 2112.
143. Y. Shim, H.J. Kim, *ACS Nano*, 3 (2009) 1693.
144. Y. Shim, H.J. Kim, *ACS Nano*, 4 (2010) 2345.
145. G. Feng, J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, R. Qiao, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 5468.
146. R.K. Kalluri, D. Konatham, A. Striolo, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 13786.
147. G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B.G. Sumpter, V. Meunier, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 18012.
148. S. Kondrat, A. Kornyshev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (2011).
149. P.L. Taberna, Etude et amélioration de supercondensateurs carbone/carbone en électrolyte organique, *Thèse, Paris IV (2002)*.
150. C. Portet, Etude de supercondensateurs carbone/carbone à collecteurs de courant en aluminium, *Thèse, Toulouse Université Paul Sabatier (2005)*.
151. C. Largeot, Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active, *Thèse, Toulouse Université Paul Sabatier (2009)*.
152. R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fisher, S. Kucheyev, *Carbon*, 44 (2006) 2489.
153. J.C. Palmer, S.J. Jain, K.E. Gubbins, N. Cahaut, J.E. Fisher, R.K. Dash, Y. Gogotsi, *Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids*, (2009) 56.
154. J. Palmer, A.Llobet, S.H. Yeon, J. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, K. Gubbins, *Carbon*, 48 (2010) 1116.
155. L. Bonnefoi, P. Simon, J. Fauvarque, C. Sarrazin, J. Sarrau, A. Dugast, *Journal of Power Sources*, 80 (1999) 149.
156. M. Zuleta, P. Bjornbom, A. Lundblad, G. Nurk, H. Kasuk, E. Lust, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586 (2006) 247.
157. C.C. Vivier, V. Vivier, C.S. Cha, J.Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 181.
158. V. Vivier, C.C. Vivier, B.L. Wu, C.S. Cha, J.Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 385.
159. M. Zuleta, P. Bjornbom, A. Lundblad, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) A270.
160. S. Brunauer, L. Deming, W. Edwards Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940) 1723.
161. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309.
162. K. Kaneko, C. Ishii, *Colloids and Surfaces*, 67 (1992) 203.
163. P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 11.
164. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, (1999).
165. R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, C.P. Grey, *Nature Material*, 9 (2010) 504.
166. R. Lin, P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) A7.

167. **Y.J. Kim, Y. Masuzawa, S. Ozaki, M. Endo, M.S. Dresselhaus**, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004) E199.
168. **D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky**, *Science*, 279 (1998) 548.
169. **D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky**, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024.
170. **B. Fang, H. Zhou, I. Honma**, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 4875.
171. **B.E. Conway**, *Electrochemical Capacitor, Scientific, Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Press, (1999).
172. **R. de Levie**, *Electrochimica Acta*, 8 (1963) 751.
173. **R. de Levie**, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 1231.
174. **P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque**, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003) A292.
175. **A. Jänes, L. Permann, P. Nigu, E. Lust**, *Surface Science* 560 (2004) 145.
176. **G. Paasch, K. Micka, P. Gersdorf**, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2653.
177. **J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman**, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 2930.
178. **E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 488.
179. **A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust**, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 313.
180. **F. Bardé, P.L. Taberna, J.M. Tarascon, M.R. Palacín**, *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 830.
181. **J. Leis, M. Arulepp, A. Kuura, M. Latt, E. Lust**, *Carbon*, 44 (2006) 2122.
182. **P.W. Ruch, R. Kötz, A. Wokaun**, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4451.
183. **R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin**, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 554.
184. **C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin**, *Carbon*, 43 (2005) 1293.
185. **A. Jänes, L. Permann, P. Nigu, E. Lust**, *Surface Science*, 560 (2004) 145.
186. **R. Lin, P. Huang, J. Segalini, C. Largeot, P.L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi, P. Simon**, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7025.
187. **J. Segalini, B. Daffos, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon**, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7489.
188. **J. Segalini, E. Iwama, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon**, *Electrochemistry Communications*, 15 (2012) 63.
189. **A.J. Bard, L.R. Faulkner**, *Electrochemical methods, fundamentals and applications: 2nd edition*, (2001).
190. **H. Girault**, *Analytical and Physical Chemistry, EPFL editors*, ISBN: 2-940222-03-7.
191. **P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.A.L. Rodenas, A.L. Solano, J.P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin**, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 1046.
192. **S.I. Lee, K. Saito, K. Kanehashi, M. Hatakeyama, S. Mitani, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida**, *Carbon*, 44 (2006) 2578.
193. **M. Deschamps, E. Gilbert, E.R. Pinero, P. Azais, F. Béguin, D. Massiot**, Unraveling the mysteries of electrolyte organisation in supercapacitors by MAS solidstate NMR. *In Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, Pacific Grove, California, (2011)*.
194. **N.M. Trease, T.K.J. Köster, C.P. Grey**, *The Electrochemical Society Interface, Fall, (2011)*, 69.
195. **R.K. Harris, T.V. Thompson, P.R. Norman, C. Pottage**, *Carbon*, 37 (1999) 1425.
196. **T. Cosgrove, B. Copping, R. Jarvis**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 96 (1983) 214.
197. **H. Wang, T.K. Koester, N.M. Trease, J. Segalini, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, C.P. Grey**, *Journal of American Chemical Society*, 133 (2011) 19270.
198. **G. Feng, P.T. Cummings**, *Journal of Physical Chemistry Letter, American Chemical Society, (2011)* 2859.

Résumé :

En utilisant des Carbones Dérivés de Carbures (CDCs), qui ont une distribution de taille de pore étroitement contrôlée de 0,6 à 1 nm, comme matériaux modèles pour les électrodes de supercondensateur, une augmentation de 50% de la capacité a récemment été obtenue. Cette augmentation est maximale lorsque la taille des pores de carbone est très proche de celle des ions de l'électrolyte. De plus, il a été mis en évidence que les ions de l'électrolyte sont au moins partiellement désolvatés dans les pores inférieurs à 1 nm. A partir de ces résultats, l'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes d'adsorption/désorption des ions dans l'espace confiné des pores de carbone sub-nanométriques (<1 nm).

L'étude de la relation taille des pores/taille des ions, en utilisant différents couples électrode de CDC/électrolyte a montré que le transport des ions de l'électrolyte n'est pas entravé dans les pores de carbone inférieurs à 1 nm, si la taille des pores est de l'ordre de la taille effective des ions dans les pores. De plus, il a été mis en évidence que lors de l'adsorption des ions dans des petits pores (~0,7 nm), le comportement capacitif de l'électrode est limité par un effet stérique et non par la saturation de la surface des pores de carbone comme suggéré dans la littérature. Par ailleurs, l'étude du comportement capacitif des électrodes de CDCs dans un liquide ionique solvato a mis en évidence que la désolvation des ions entraîne une extra-capacité de 30%. Parallèlement aux caractérisations électrochimiques, la spectroscopie RMN *in situ* a montré qu'il existe de fortes interactions ions – carbone à la surface des électrodes chargées du supercondensateur.

Mots clés :

Supercondensateur, carbone, pore sub-nanométrique, adsorption des ions, solvation, spectroscopie d'impédance électrochimique, RMN *in situ*

Abstract:

Using Carbide Derived Carbons (CDCs), which have a narrow and controlled pore size distribution between 0.6 and 1 nm, as model material for supercapacitor electrodes, a capacitance increase of 50% was recently achieved. This result was obtained when the carbon pore size is very close to the electrolyte ion size. Moreover, it was evidenced that the ions are at least partially desolvated to enter pores below 1 nm. From these results, the aim of this work is based on understanding of adsorption/desorption of the ions inside sub-nanometer (<1 nm) pores.

The study of pore size/ion size relationship, using different couples CDC electrode/electrolyte, showed that the ion transport is not hindered in carbon pores below 1 nm as long as their size remains in the same order as the effective ion size within the pore. Moreover, it was evidenced that for ion adsorption in small pores (~0.7 nm), the capacitive behaviour of the electrode is limited by a steric effect and not by a saturation of the carbon pores surface as suggested in the literature. Besides, the capacitive behaviour of CDC electrodes in a solvated ionic liquid electrolyte evidenced that the desolvation of ions leads to an extra-capacitance of 30%. Additionally to electrochemical characterizations, *in situ* NMR spectroscopy showed strong ion – carbon interactions at the surface of charged electrodes in supercapacitor.

Key words:

Supercapacitor, carbon, sub-nanometer pores, ion adsorption, solvation, electrochemical impedance spectroscopy, *in situ* NMR