

Université de Montréal

Détermination de l'impact de la porosité de carbones activés sur l'énergie spécifique de
supercondensateur utilisant un liquide ionique redox

Par

Hassina Nadour

Département de chimie,

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures et postdoctorales

En vue de l'obtention du grade de Maîtrise ès science option (M. Sc.) en chimie

Décembre 2023

© Hassina Nadour, 2023

Université de Montréal

Unité académique : département de chimie, Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé

Détermination de l'impact de la porosité de carbones activés sur l'énergie spécifique de supercondensateur utilisant un liquide ionique redox

Présenté par

Hassina NADOUR

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Antonella BADIA

Président-rapporteur

Dominic Rochefort

Directeur de recherche

Mickaël Dollé

Membre du jury

Résumé

Les supercapacités électrochimiques sont des dispositifs de stockage d'énergie à haute puissance, permettant d'emmagasiner et de relarguer l'énergie très rapidement. Parce qu'ils ne peuvent stocker de grandes quantités d'énergie, ces dispositifs sont souvent utilisés en tandem avec des batteries qui, elles, ont de grandes densités d'énergie. Le stockage d'énergie dans les supercapacités se fait principalement par le déplacement des ions dans la double couche électrique de carbones activés (élaboré par un traitement thermique en base concentrée pour augmenter la taille et la quantité des pores) à haute surface spécifique. La présence de réactions faradiques lors du stockage permettrait d'augmenter l'énergie spécifique des supercapacités et d'en améliorer l'utilisation. L'approche préconisée dans le groupe Rochefort pour arriver à ce but est d'ajouter une espèce redox soluble dans l'électrolyte. Les liquides ioniques redox (donc modifiés avec un centre électroactif) sont particulièrement prometteurs par leur grande solubilité dans les électrolytes à base de solvants organiques. Il y a toutefois bien peu de connaissances sur leur fonctionnement et leurs interactions avec les électrodes de carbone activé.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié les interactions entre un liquide ionique redox modifié avec le groupement ferrocène [EMIm][FcNTf] (1-Ethyl-3-methylimidazolium Ferrocénylesulfonyl(trifluorométhylsulfonyl) imide) et deux matériaux en carbone poreux. L'utilisation de deux carbones commerciaux YP-80F et YP-50F, qui ont une des formes de pores semblable, mais des distributions des pores différentes, a permis de mieux comprendre l'effet de la taille des pores sur le stockage. Le carbone avec la plus grande proportion de pores de grande taille allant jusqu'à 3 nm, le YP-80F, a révélé une forte augmentation de l'énergie spécifique de l'ordre de 30 % à 40 % par rapport à celui avec des pores plus restreints (32,9 Wh/kg pour YP-80F contre 19,7 Wh/kg pour YP-50F). Pour déterminer si l'augmentation de l'énergie spécifique est à l'origine d'une meilleure accessibilité des ions redox volumineux aux pores du carbone, nous avons utilisé la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN en ^{19}F). Les études RMN ont montré que le carbone YP-80F, lors de sa charge, contient une plus grande proportion d'ions dans les pores que le YP-50F qui présente des pores de plus petite taille. Ces

résultats permettront de développer des espèces électroactives mieux adaptées aux carbones avec lesquels elles sont utilisées et d'améliorer le stockage d'énergie dans les supercapacités électrochimiques.

Mots-clés : Liquide ionique redox, Supercapacité électrochimique, Réaction faradique, Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Abstract

Electrochemical supercapacitors are high-power energy storage devices that can store and release energy very quickly. Because they cannot store large quantities of energy, these devices are often used in tandem with batteries, which have high energy densities. Energy storage in supercapacitors is mainly achieved by moving ions in the electric double layer of activated carbons with high specific surface area. The addition of faradic reactions during storage would increase the specific energy of supercapacitors and improve their utilization. The approach followed by the Rochefort group to achieve this goal is to add a soluble redox species to the electrolyte of the supercapacitor. Redox ionic liquids (i.e. modified with an electroactive center) are particularly promising because of their high solubility in electrolytes. However, very little is known about how they work and interact with activated carbon electrodes.

In this work, we studied the interactions between a redox ionic liquid modified with the ferrocene moiety and two porous carbon materials. Using two commercial carbons YP-80F and YP-50F, which have similar porosity but different pore distributions, we were able to gain a better understanding of the effect of pore size on storage. The carbon with the highest proportion of large pores, YP-80F, showed a strong increase in specific energy of the order of 30% to 40% over that with smaller pores (32,9 Wh/kg for YP-80F vs. 19,7 Wh/kg for YP-50F). Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy was used to determine whether the increase in specific energy was due to greater accessibility of bulky redox ions to the carbon pores. NMR studies have shown that YP-80F carbon, when charged, contains a higher proportion of ions in the porosity than YP-50F, which has a more restricted porosity. These results will enable us to develop electroactive species better suited to the carbons with which they are used, and to improve energy storage in electrochemical supercapacitors.

Keywords: Redox-active ionic liquid, Supercapacitors, Faradaic reaction, Solid-state NMR

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	iii
Table des matières	iv
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Liste des sigles et abréviations.....	xii
Remerciements	xiv
Chapitre 1 – Introduction	1
1.1. Le stockage électrochimique de l'énergie.....	1
1.1.1. Généralités	1
1.2. Les supercondensateurs.....	3
1.2.1 Les différents types de supercondensateurs	3
1.2.2 Domaines d'application des supercondensateurs	6
1.3. Les supercondensateurs à double couche électrochimique.....	6
1.3.1. Fonctionnement	6
1.3.2. La double couche électrique	7
1.3.3. Modèles théoriques de l'adsorption ionique dans les micropores	9
1.4. Les différents types de carbone (carbone activé, graphène, NTC).....	12
1.4.1. Le graphène :.....	13
1.4.2. Les oignons de carbone.....	13
1.4.3. Les nanotubes de carbones.....	14

1.4.4. Les dérivées de carbures.....	14
1.4.5. Le carbone activé	14
1.5. Les électrolytes utilisés dans les supercondensateurs	15
1.5.1. Généralité.....	15
1.5.2. Les liquides ioniques	17
1.5.3. Les électrolytes redox	18
1.5.4. Les liquides ioniques redox	20
1.6. Description du mémoire et objectifs	24
Chapitre 2 – Matériels et Méthodes.....	25
2.1. Montage et méthodes électrochimiques.....	25
2.1.1. Synthèse et caractérisation du liquide ionique redox	25
2.1.2. Présentation des différents carbones activés.....	25
2.1.3. Préparation de l'électrode de carbone.....	27
2.1.4. Préparation des cellules	27
2.2. Caractérisation électrochimique.....	28
2.2.1. Généralité.....	28
2.2.2. La voltampérométrie cyclique (VC).....	28
2.2.3. Cyclage galvanostatique à courant constant (GCD).....	29
2.3. Spectroscopie RMN à l'état solide	33
2.3.1. Définition générale.....	33
2.3.2. Déplacement chimique	34
2.3.3. Rotation à angle magique	35
2.3.4. Étude RMN du noyau ¹⁹ F.....	36
2.3.5. Détails expérimentaux de la RMN.....	36

2.3.6. Détermination de la charge ionique et la quantification des ions absorbés dans les pores.....	37
2.3.7. Identifications des espèces adsorbées dans les carbones microporeux	38
2.3.8. Détermination de la charge totale	39
2.3.9. Études des mécanismes de charge et décharge :	40
Chapitre 3 – Résultats	42
Section 3.1 : Caractérisation électrochimique	42
3.1.1. Détermination des paramètres électrochimiques	43
3.1.2. Effet de la nature de la porosité des carbones YP-80F et YP-50F	47
3.1.3. Effet de liquide ionique redox [EMIm][FcNTf]	50
3.1.4. Comparaison de deux carbones dans 50 m% [EMIm][FcNTf]	51
Section 3.2 : Caractérisation RMN	53
3.2.1. L'adsorption des ions à la surface des électrodes non chargées	54
3.2.2. Étude du processus de charge	56
3.2.3. Quantification des ions	58
3.3. Résumé de processus de charge	61
Chapitre 4 – Conclusion.....	63
Références bibliographiques.....	65

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Principales caractéristiques des batteries lithium-ion et des supercondensateurs (EDLC). Résultats tirés des références 1,3.....	2
Tableau 1.2. Comparaisons des propriétés des différentes structures de carbone utilisées comme électrode dans les supercondensateurs. Tableau tiré de la référence 43.....	13
Tableau 1.3. Différentes caractéristiques des électrolytes utilisés dans les supercondensateurs carbone — carbone. Résultats tirés des références 4, 43, 56.	16

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 Diagramme de Ragone représentant la densité d'énergie spécifique et la densité de puissance spécifique des condensateurs électrostatiques, des supercondensateurs et des batteries. Figure tirée de la référence 2.	2
Figure 1.2 Illustrations de A) condensateur classique, B) supercondensateur à double couche, C) Supercondensateur pseudocapacitif et D) supercondensateurs hybrides type LiC. Figure tirée de la référence 4.	4
Figure 1.3 Schéma illustratif des modèles de la double couche électrique(a) Modèle de Helmholtz (b) Modèle de Gouy et Chapman (c) Modèle de Stern. Figure tirée de la référence 36.	9
Figure 1.4 a) Variation de la capacité spécifique en fonction de la taille des pores des carbones actifs mésoporeux et des CDC microporeux, b) Illustration de l'adsorption des ions dans les micropores. Figure tirée de la référence 40.	11
Figure 1.5 Variation de la capacité de la cellule normalisée en fonction de la taille des pores des échantillons de CDC et capacité spécifique des électrodes de CDC et de la cellule en fonction de la taille des pores. Figure tirée de la référence 40.	12
Figure 1.6 Schéma de grain de charbon actif, montrant les différents types de pores.	15
Figure 1.7 Schémas de quelques molécules ajoutées aux différents électrolytes. Figure tirée de la référence 65.	19
Figure 1.8 Représentation des composantes additives et leur potentiel redox, (A) des composantes redox inorganiques, B) des composantes redox organiques. Figure tirée de la référence 77.	20
Figure 3.1 Courbes de voltammétrie cyclique de YP-50F dans le 50 m% [EMIm][NTf ₂] dans l'ACN (a) à différentes vitesses de balayage et (b) à différents balayages de potentiel.	43
Figure 3.2 Comparaison des cycles galvanostatiques obtenus pour le YP-80F dans le 50 m % [EMIm] [NTf ₂] dans ACN.	45

Chapitre 2

Figure 2.1 Représentation du cation et de l'anion du liquide ionique, a) liquide ionique redox [EMim][FcNTf] et b) liquide ionique non modifié [EMIm][NTf ₂].	25
Figure 2.2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les carbones activés. Figure tirée de la référence 87.	26
Figure 2.3 Voltammogramme d'un supercondensateur idéal et d'un supercondensateur réel.	29
Figure 2.4 (a) Courbe de charge et décharge à courant constant pour un carbone activé, (b) zone agrandie de la partie correspondant à la chute ohmique.	30
Figure 2.5 Comparaison des courbes de VC (a) et des profils de tension GCD pour deux électrodes d'une batterie, d'un EDLC et d'un EC redox. Figure tirée de la référence 88.	31
Figure 2.6 Illustration de la précession d'un noyau dans un champ magnétique B ₀ .	34
Figure 2.7 a) Rotor incliné suivant l'angle magique, b) comparaison d'un spectre large en RMN statique et son équivalence en MAS. Figures tirées des références 90,91.	35
Figure 2.8 Représentation schématique de spectre de déconvolution, spectre d'ajustement (Fit) et spectre enregistré du RMN MAS ¹⁹ F de film de carbone YP-50F imprégné de liquide ionique 50 m% [EMIm][NTf ₂].	37
Figure 2.9 Spectre RMN MAS ¹⁹ F de film de carbone YP-50F imprégné de liquide ionique 50% [EMIm][NTf ₂].	39
Figure 2.10 Courbe de chronoampérométrie avec intégration de l'aire.	40

Chapitre 3

Figure 3.1 Courbes de voltammétrie cyclique de YP-50F dans le 50 m% [EMIm][NTf ₂] dans l'ACN (a) à différentes vitesses de balayage et (b) à différents balayages de potentiel.	43
Figure 3.2 Comparaison des cycles galvanostatiques obtenus pour le YP-80F dans le 50 m % [EMIm] [NTf ₂] dans ACN.....	45
Figure 3.3 Courbe de voltammétrie cyclique dans le 50 m % [EMIm][NTf ₂] dans l'ACN, de YP-80F (a) à différentes vitesses de balayage, (b) à différentes limites de potentiel.....	46
Figure 3.4 Cycles galvanostatiques obtenus pour le YP-50F dans le 50 m % [EMIm] [NTf ₂] dans ACN.....	47
Figure 3.5 Courbes de voltammétrie cyclique de deux systèmes de YP-50F vs YP-80F dans l'électrolyte 1M TEABF ₄	48
Figure 3.6 a) Courbes de voltammétrie cyclique de deux systèmes de YP-50F vs YP-80F à 50 mV.s ⁻¹ dans le 50 m % [EMIm] [NTf ₂] dans ACN, b) comparaison des cycles galvanostatiques à 0,025A/g obtenus pour le YP-50F et YP-80F dans le 50 m % [EMIm] [NTf ₂] dans ACN.....	49
Figure 3.7 Courbes de voltammétrie cyclique à 10 mV.s ⁻¹ de 80 m % de liquide ionique dans l'ACN, courbe rouge pour le système YP-80F/[EMIm] [FcNTf], courbe bleue pour le système YP-50F/[EMIm] [FcNTf]) et courbe en noir pour le système YP-50F/[EMIm] [NTf ₂].....	50
Figure 3.8 a) Courbes de voltammétrie cyclique à 10 mV/s de 80m% [EMIm][FcNTf] dans l'acétonitrile pour un système à électrode de YP-50F (courbe bleue) vs YP-80F (courbe en rouge) b) Comparaison des cycles galvanostatiques à 0,6 A/g obtenus pour le YP-50F et YP-80F dans le 50 m% [EMIm][FcNTf] dans ACN.....	51
Figure 3.9 Spectre RMN du ¹⁹ F en MAS des électrodes de carbone activé YP-50F et YP-80F imprégnées dans 50 m% [EMim] [FcNTf] et un spectre statique du liquide ionique pur.....	54
Figure 3.10 Spectres RMN de ¹⁹ F d'une électrode de carbone activé (YP-50F) à 0V comparés à un spectre d'un film de carbone juste imprégné dans le 50 m % [EMim][FcNTf].	55
Figure 3.11 Spectre RMN de ¹⁹ F des électrodes a) positive et b) négatif de YP-80F dans le 50 m % [EMim] [FcNTf], à différentes polarisations.	56

Figure 3.12 Déplacements chimiques des pics ^{19}F obtenus par RMN dans les pores à différents potentiels dans le YP-50F/50 m% [EMim][FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim][FcNTf].....57

Figure 3.13 a) Populations d'anions dans les pores dans les deux électrodes positives et négatives à différents potentiels dans a) YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et b) YP-80F/50 m % [EMim] [FcNTf]. b) Populations d'anions dans les pores dans les électrodes positives à différents potentiels dans les deux systèmes le YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim] [FcNTf].59

Figure 3.14 a) Comparaisons de la charge électronique totale stockée dans le supercondensateur à différentes polarisations dans le YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim] [FcNTf], b) Comparaisons de la charge ionique et électronique totale stockée dans le supercondensateur à différentes polarisations dans le YP-80F/50 m % [EMim] [FcNTf].....60

Liste des sigles et abréviations

δ : déplacement chimique

ACN : Acétonitrile

C : Capacité

C_{dl} : Capacité de la double couche

C_H : Capacité d'Helmholtz

C_{GC} : Capacité de Gouy et Chapman

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

DM : Dynamique moléculaire

E : Énergie

EC redox : Supercondensateurs redox

EDLC : Supercondensateur à double couche (Electrochemical Double Layer Capacitor)

EQCM : Microbalance électrochimique à cristal de quartz

EMIm⁺ : 1-Ethyl-3-methylimidazolium

F : Constante de Faraday

Fc : Ferrocène

FcNTf : Ferrocénysulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imide

GCD : Galvanostatique de charge décharge

I : Courant

IHP : Couche interne d'Helmholtz

IL : Liquide ionique

MAS : Magic Angle Spinning/Rotation à angle magique

NMR : Résonance magnétique nucléaire

NTf₂ ou TFSI : Bis (trifluorométhanesulfonyl) imide

OHP : Couche externe d'Helmholtz

P : Puissance

PTFE : Polytétrafluoroéthylène (teflon)

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

RES : Résistance équivalente en série

RIL : Liquide ionique redox

SCs : Supercondensateur

TEABF₄ : Tétréthylammonium tétrafluoroborate

VC : Voltampérométrie cyclique

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de recherche Prof. Dominic Rochefort de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce projet de recherche, pour sa disponibilité, pour ces conseils précieux, pour ces qualités humaines et pour son soutien constant.

Je tiens à remercier les membres du jury pour le temps qu'ils consacreront à évaluer mon travail.

Je tiens à remercier également les membres du groupe que j'ai côtoyé pour leur support, échange et expertise. Cela a été une expérience très agréable.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers les professeurs et le personnel du département de chimie de l'Université de Montréal pour la formation, l'accès aux divers instruments, pour la confection et réparation des pièces et du matériel. Je remercie également Cédric Malveau et les autres membres du personnel du laboratoire de RMN, qui m'ont formé à l'utilisation de la RMN à l'état solide et m'ont fourni de précieux conseils pour les mesures de RMN.

J'aimerais remercier les fonds de recherche du conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier à la recherche.

Finalement, je tiens à remercier mes amis et ma famille pour leurs appuis et leurs encouragements tout au long de mes études.

Chapitre 1 – Introduction

1.1. Le stockage électrochimique de l'énergie

1.1.1. Généralités

Dans l'optique de répondre à la demande croissante de l'énergie qui s'accroît avec l'augmentation de la population, l'industrie utilise largement les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel). Ces énergies ne sont pas limitées à long terme, mais causent de graves problèmes pour l'environnement avec les émissions de CO₂. Pour faire face à ce problème, la solution consiste à s'orienter vers des énergies renouvelables telles que les énergies éoliennes et l'énergie solaire photovoltaïque. Le développement de ces sources d'énergies renouvelables s'accompagne forcément d'une mise au point des systèmes de stockage électrochimique plus performants afin d'emmagasiner cette énergie pour une longue durée. Parmi les technologies de stockage d'énergie les plus populaires, on trouve les accumulateurs, les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs. Chaque technologie répond à des besoins spécifiques, ce sont des technologies complémentaires et non pas compétitives. Le diagramme de Ragone (Figure 1.1) permet de bien visualiser les performances de chaque dispositif en fonction de la densité d'énergie et de la densité de puissance. Les accumulateurs, ou piles sont des dispositifs fournissant une grande densité d'énergie. Dans le cas des batteries lithium-ion¹ la densité de stockage peut atteindre 300 Wh/kg, mais avec une faible densité de puissance. Juste à l'opposé et au bout de l'extrémité de diagramme de Ragone, on trouve les condensateurs diélectriques qui sont des dispositifs de puissance, mais qui emmagasinent très peu d'énergie.

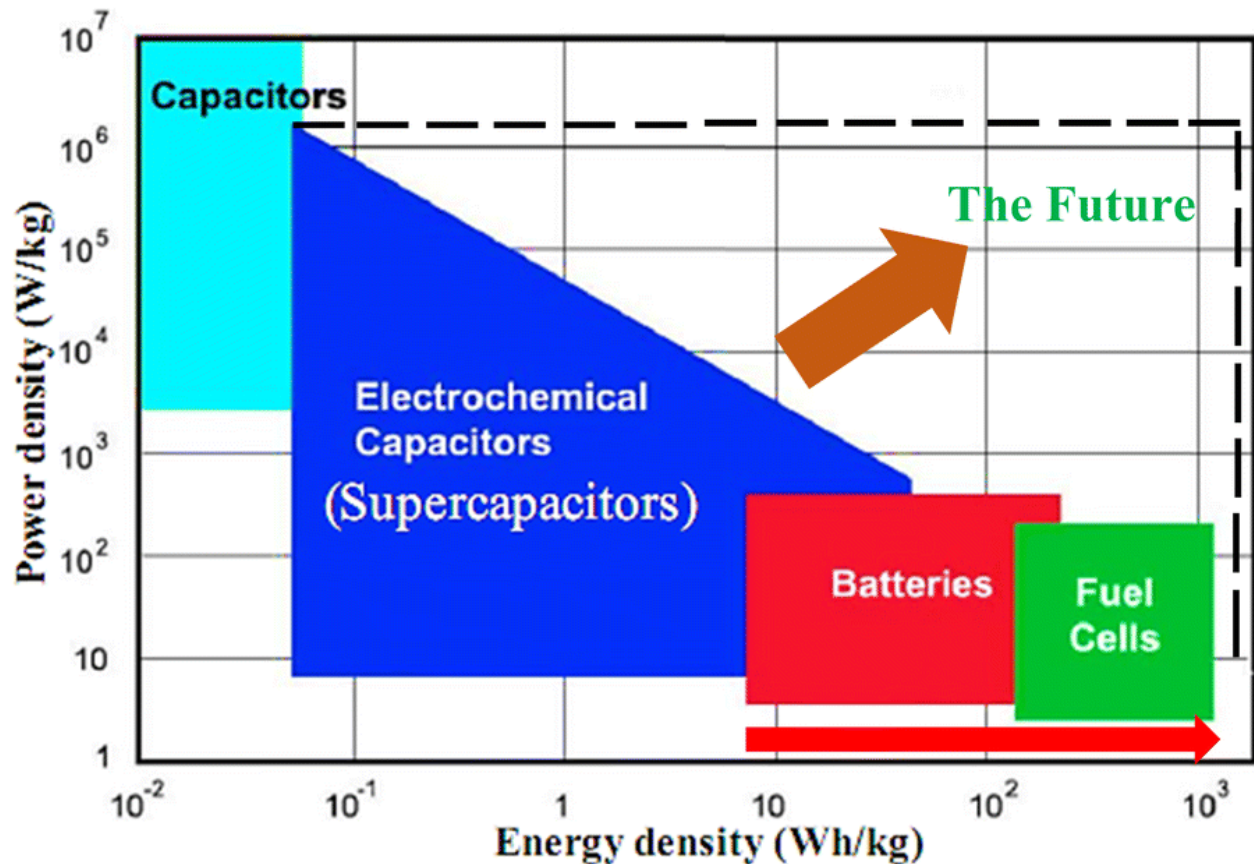


Figure 1.1 Diagramme de Ragone représentant la densité d'énergie spécifique et la densité de puissance spécifique des condensateurs électrostatiques, des supercondensateurs et des batteries. Figure tirée de la référence 2.

Le supercondensateur est un troisième système qui vient de se positionner entre ces deux cas extrêmes, avec une densité d'énergie et une densité de puissance intermédiaires. Le Tableau 1-1 donne les principales caractéristiques pour les dispositifs évoqués précédemment.

Tableau 1.1. Principales caractéristiques des batteries lithium-ion et des supercondensateurs (EDLC).

Résultats tirés des références 1,3.

Propriété	Batterie Li-Ion	Supercondensateurs
Temps de charge	3—5 minutes	1 seconde
Durée de vie (cycle)	<5000	>500 000
Énergie spécifique (Wh/kg)	300	5
Puissance spécifique (Wh/kg)	0.5-1	5-10
Rendement charge/décharge	50 %-90 %	75 %-95 %

L'origine de ces performances entre les différents dispositifs découle principalement du processus de stockage, un stockage capacitif pour les condensateurs et supercondensateurs et faradique pour les batteries et les piles. Le processus faradique est un processus de conversion d'énergie qui met en jeu un transfert d'électron par une réaction d'oxydoréduction, il permet de stocker une quantité importante d'énergie dans le volume du matériau. Les batteries sont les dispositifs types qui se basent sur un stockage purement faradique. Les mécanismes de charge et de décharge impliquent des modifications qui peuvent être importantes au niveau de la structure de matériau d'électrode, ce qui affecte d'une façon considérable le nombre de cycles et limite la durée de vie du dispositif. Le processus capacitif est un processus qui repose sur le stockage électrostatique des charges à l'interface électrode-électrolyte, c'est un phénomène rapide et qui n'implique pas des réactions redox. Le stockage des charges est assuré par une accumulation des ions à l'interface électrode-électrolyte, sous l'application d'un champ électrique.

1.2. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes submergées dans un électrolyte et séparées par un film qui joue le rôle d'un isolant électrique, mais perméable aux ions.

1.2.1 Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs peuvent être classés en trois grandes catégories qui sont différenciées par leurs modes de stockage, ainsi que par la nature des matériaux d'électrode : les supercondensateurs pseudo-capacitifs, capacitifs et hybrides comme illustrés dans la figure 1.2 ci-dessous.

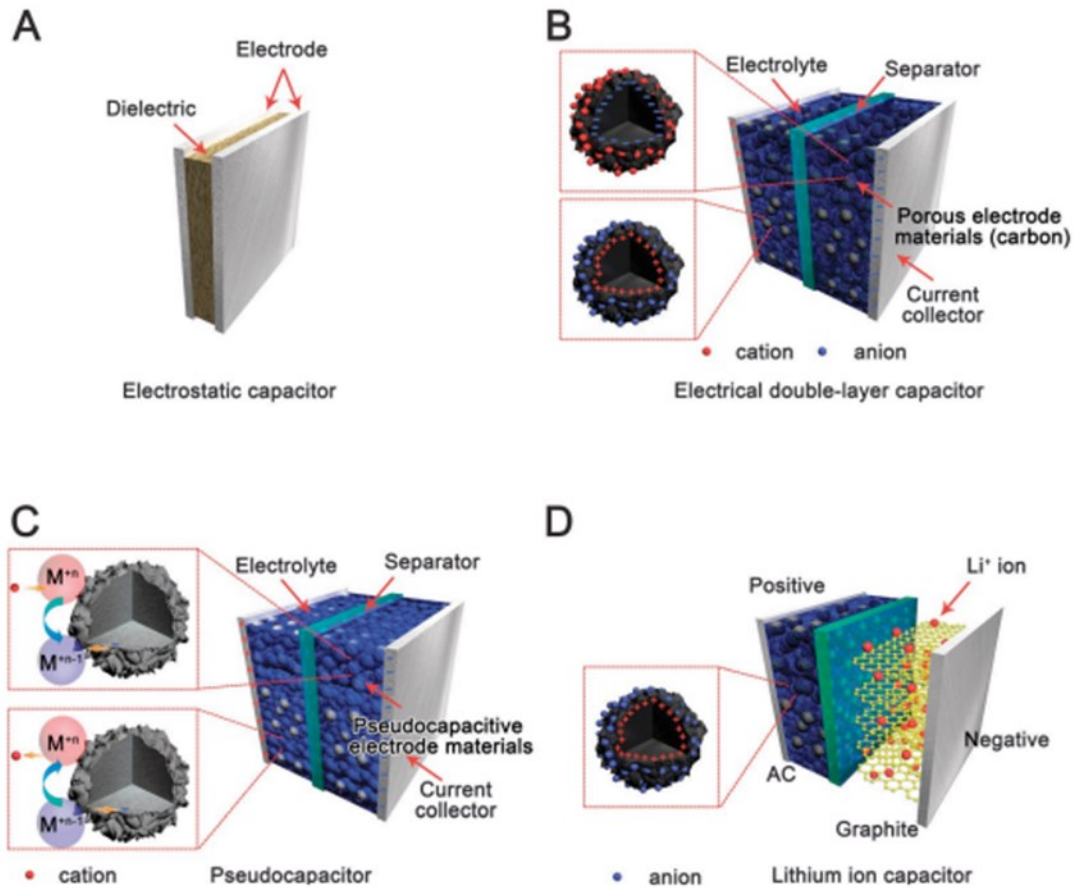


Figure 1.2 Illustrations de A) condensateur classique, B) supercondensateur à double couche, C) Supercondensateur pseudocapacitif et D) supercondensateurs hybrides type LiC. Figure tirée de la référence 4.

1.2.1.1. Les supercondensateurs à double couche

Les supercondensateurs à double couche sont les supercondensateurs les plus populaires. Le processus de charge et décharge est basé sur l'adsorption et la désorption des ions à l'interface électrolyte-électrode (Plus de détails seront présentés dans les sections suivantes).

1.2.1.2. Les supercondensateurs pseudo-capacitifs

À l'opposition des EDLCs, les supercondensateurs pseudo-capacitifs^{5,6} emmagasinent de l'énergie par deux mécanismes distincts, faradique et non faradique, ce qui nécessite des matériaux bien spécifiques. D'une façon générale on trouve deux types, pseudo-capacitif à caractère intrinsèque et extrinsèque, selon le matériau d'électrode utilisé. Pour les pseudo-

capacitifs intrinsèques, les électrodes sont constituées principalement à base de polymères conducteurs (Polyaniline⁷, polypyrrole⁸ et PEDOT^{9,10}), des hydroxydes métalliques comme Co(OH)_2 , et Ni(OH)_2 et les oxydes métalliques. Les oxydes métalliques, en particulièrement certains oxydes de métaux de transition tels que FeWO_4 ¹¹, FeO_4 ¹², Nb_2O_5 ¹³ : sont de bons candidats comme électrode de supercondensateur, puisqu'ils sont dotés d'un grand nombre de degrés d'oxydation donc la possibilité de stocker beaucoup plus de charges. Les deux matériaux les plus pertinents et les plus étudiés sont les RuO_2 ^{14,15} et MnO_2 ¹⁶. Le caractère pseudo-capacitif ne dépend pas de la quantité de matériau actif ni de sa mise en forme. Contrairement aux pseudo-capacitifs intrinsèques, les performances des pseudo-capacitifs extrinsèques sont fortement liées à la mise en forme et à la quantité de matériau actif utilisé comme le V_2O_5 ¹⁷ et CeO_2 ¹⁸.

Les polymères conducteurs sont des matériaux polymères formés principalement d'une alternance des liaisons saturées et insaturées ce qui leur confère un caractère conducteur (1 à 100 S/cm).¹⁹ Le mécanisme de stockage dans ces matériaux se base sur des cycles de dopage et de dédopage rapide, sans changement significatif dans la structure lors de processus, d'où la grande surface spécifique.²⁰ Les supercondensateurs à base de polymère conducteur sont largement étudiés ces dernières années à cause de leur grande densité de puissance et d'énergie²¹, ainsi de leur faible coût.²²

Les matériaux de type MXene^{23,24} : sont des matériaux bidimensionnels qui présentent des caractéristiques pertinentes et uniques telles que la résistance mécanique, la surface spécifique, et la conductivité électrique, le Ti_3C_2 ²⁵ est l'une des phases MXene très populaires.

1.2.1.3. Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont des systèmes qui combinent une électrode de type faradique (électrode de batterie ou pseudo-capacitive) qui assure une forte densité d'énergie et une autre électrode de type capacitif qui assure une forte densité de puissance^{26,27}. Dépendamment de la nature des électrodes utilisées, les supercondensateurs hybrides sont classés en plusieurs sous-catégories : les asymétriques, et hybrides type batterie qui sont, les plus étudiés.

1.2.2 Domaines d'application des supercondensateurs

La forte attention portée aux supercondensateurs vient de leurs grands rendements de transfert de charge en courte durée, ainsi que de leurs grandes durées de vie. Il s'avère que le mécanisme de stockage électrostatique impliquant l'adsorption et la désorption des ions ainsi que la faible résistance équivalente en série (RES) est à l'origine de performance de ce type de dispositif. Généralement, ils sont utilisés comme complément aux batteries pour assurer des fonctions qui nécessitent une forte densité de puissance. Leur utilisation touche plusieurs secteurs (informatique, télécommunication, alimentation de secours et automobile) et s'étend des dispositifs électroniques simples tels que les systèmes de sauvegarde de mémoires²⁸ jusqu'aux systèmes plus complexes comme les voitures hybrides²⁹ et tramways (système de récupération de l'énergie de freinage).³

1.3. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

1.3.1. Fonctionnement

Les supercondensateurs à double couche sont les dérivés des condensateurs classiques. Ils sont composés d'un électrolyte, d'un séparateur et de deux électrodes essentiellement à base de carbone activé. Le carbone activé possède une grande surface spécifique et des tailles de pores variables selon la méthode d'activation utilisée. La grande surface de contact entre les électrodes et les ions d'électrolyte, ainsi que le phénomène de confinement dans les pores nanométriques améliorent considérablement le stockage électrostatique. L'application d'un potentiel externe induit une polarisation au niveau des électrodes. Chaque interface se comporte comme un condensateur électrique classique, et la capacitance globale de supercondensateur est la somme de deux capacitances.

La capacitance de la double couche peut être décrite suivant l'équation 1-1 :

Tel que :

$$C_{dl} = S \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (\text{Équation 1-1})$$

Où

S : Surface de l'électrode (m²)

d : distance de séparation des ions (m)

ϵ_r : constant diélectrique de l'électrolyte

ϵ_0 : permittivité du vide (F/m)

L'énergie stockée ainsi que la puissance sont respectivement données par l'équation 1-2 et l'équation 1-3 :

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (\text{Équation 1-2})$$

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (\text{Équation 1-3})$$

Où

E : Énergie du condensateur (Wh)

V : Le potentiel (V)

C : La capacitance (F)

P : La puissance (W)

R : La résistance (Ω)

1.3.2. La double couche électrique

Suite à l'application d'une différence de potentiel, une répartition des charges s'établit sur les deux interfaces électrolyte-électrodes. Un excès de charges positives dans l'électrolyte se localise à l'interface de l'électrode chargée négativement et vice versa. Plusieurs modèles ont été développés au fil des années pour décrire cette double couche électrique.

Modèle de Helmholtz : Le modèle de Helmholtz est apparu en 1879.³⁰ C'est le premier modèle qui décrit le processus électrostatique qui est induit par la polarisation de deux électrodes submergées dans un électrolyte. Les excès des charges aux interfaces sont localisés sur deux couches compactes de charge de signe opposé, la première couche correspondant à l'excès de

charge à côté d'électrode et la deuxième couche correspondant à l'excès de charge côté électrolyte comme illustré dans la figure 1.3a. Même si ce modèle donne une vision simple au phénomène, il reste incomplet puisqu'il néglige beaucoup de paramètres, comme la présence des contre-ions et l'agitation thermique des ions.

Modèle de Gouy-Chapman : Pour remédier aux limitations de modèle d'Helmholtz, Gouy³¹ a introduit la distribution des espèces et les interactions dues aux fluctuations thermiques, et propose l'existence d'une nouvelle couche. En 1913³² Chapman a proposé un modèle mathématique, fondé sur l'énergie de Boltzmann et l'équation de Poisson pour décrire cette nouvelle couche dite diffuse représentée dans la figure 1.3b. Cette dernière est formée d'une distribution continue des ions, où règnent des interactions des forces types électrostatiques et d'agitation thermique dans l'électrolyte. La compétition entre les charges induit un gradient de charge décroissant d'une façon exponentielle avec l'augmentation de l'épaisseur de la double couche. Donc ce modèle a permis d'exprimer la densité de charge à l'interface électrode-électrolyte en fonction de la différence de potentiel et des espèces ioniques présentes à l'interface.

Modèle de Sterne : En se basant sur la combinaison de deux modèles précédents, Stern³³ a proposé une théorie qui relie les deux couches, la couche compacte d'Helmholtz dominée par les ions à proximité de l'électrode et la couche diffuse de Gouy Chapman un peu éloignée de l'électrode dominée par des ions solvatés, d'où la formule corrigée de la capacitance de la façon suivante :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{Équation 1-4})$$

C_{dc} : Capacité de la double couche

C_H : Capacité d'Helmholtz

C_{GC} : Capacité de Gouy et Chapman

Ce modèle a été développé par Frumki en 1930, pour prendre en compte le phénomène de l'adsorption spécifique de la double couche.

Modèle de Grahame : En 1947 Grahame^{34,35} a apporté des améliorations sur les modèles déjà existants. La base de cette théorie est fondée sur la différence de taille entre les cations et les anions ainsi que leurs degrés de solvatation, il a proposé la division de la couche compacte d’Helmholtz en deux couches distinctes : première couche dite la couche interne d’Helmholtz (IHP) définie principalement sur la taille des anions désolvatés d’une manière irréversible et une deuxième couche dite couche externe d’Helmholtz (OHP) régné par les cations solvatés. Dans la figure 1.3c, un schéma illustratif des plans définis précédemment.

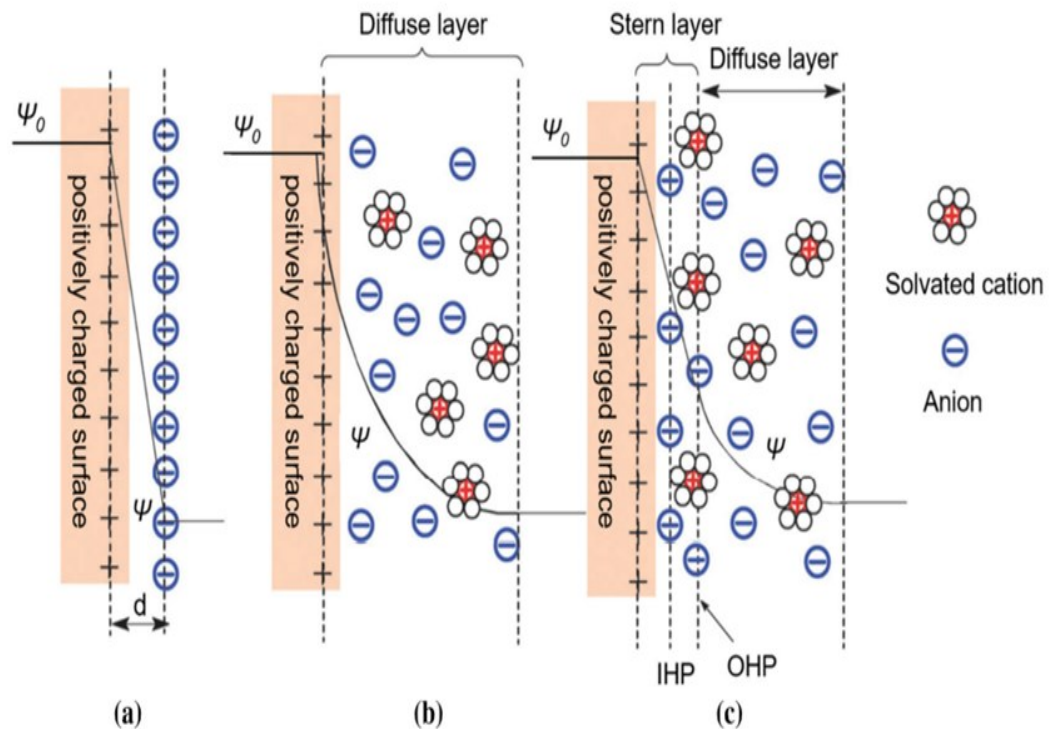


Figure 1.3 Schéma illustratif des modèles de la double couche électrique (a) Modèle de Helmholtz (b) Modèle de Gouy et Chapman (c) Modèle de Stern. Figure tirée de la référence 36.

1.3.3. Modèles théoriques de l’adsorption ionique dans les micropores

Les quatre modèles évoqués précédemment traitent le phénomène de la double couche pour les électrodes planes. Cependant ils ne permettent pas d’expliquer le phénomène réel pour un supercondensateur de type EDLC, tel que le confinement des ions dans les pores. Dans cette section nous allons aborder ce concept d’une façon plus détaillée.

Des études précédentes ont montré qu'il existe une grande variation de comportement entre les EDLCs à des électrodes planes et celui observé dans les supercondensateurs à un environnement confiné. Il existe une relation de proportionnalité entre la capacité et le nombre de pores, cependant tous les pores ne sont pas tous accessibles aux ions et ces derniers n'interviennent pas dans la capacitance globale du système.^{37,38} Les travaux de Chmiola et al.^{39,40} ont donné une nouvelle perception de phénomène. Dans leurs études sur les carbones dérivés de carbures [CDC], et le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium [NET₄] [BF₄] dilué dans l'acétonitrile, ils ont montré pour la première fois que les pores inférieurs à 1 nm participent à la capacitance contrairement à l'idée répandue à cette époque. En fait les ions confinés dans les pores perdent une partie de leurs couches de solvatation (solvatation partielle), ce qui augmente la capacité d'une façon drastique. Si on se réfère à la figure 1.4, on distingue trois zones distinctes :

Zone 1 [Pores de diamètre inférieur à 2 nm] : Formation possible de la double couche électrochimique.

Zone 2 [Pores de taille plus petits] : Le taux d'ion solvaté est moindre, donc une faible capacitance.

Zone 3 [Micropores dont le diamètre est inférieur à 1 nm] : une désolvatation partielle des ions qui entraîne la diminution de la distance ion-parois induisant une augmentation importante de la capacitance.

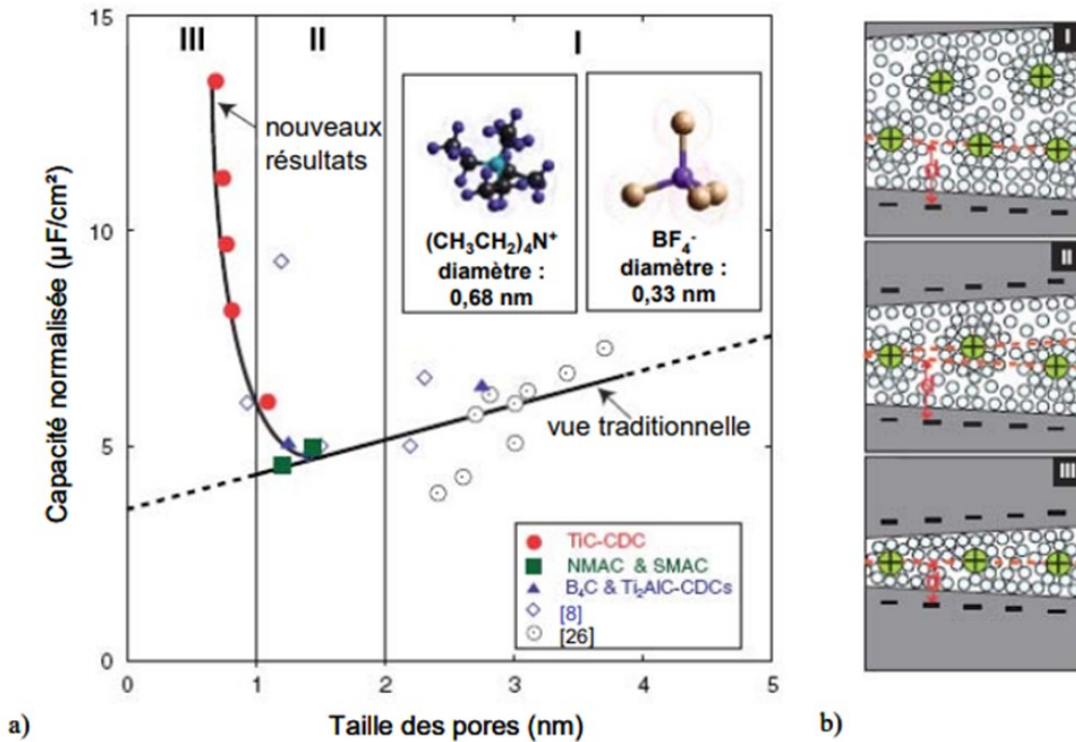


Figure 1.4 a) Variation de la capacité spécifique en fonction de la taille des pores des carbones actifs mésoporeux et des CDC microporeux, b) Illustration de l'adsorption des ions dans les micropores. Figure tirée de la référence 40.

Cette observation était le point de départ de plusieurs autres études, qui traitent de la relation entre la taille des ions et celle des pores. Largeot et al.⁴¹ ont étudié l'adsorption des ions sans présence de solvant, pour un carbone de CDC dans un liquide ionique [EMim] [TFSi], cette étude a révélé que la capacitance est maximale lorsque la taille des ions est égale aux diamètres des pores. Comme illustré dans la figure 1.5, la capacitance atteint une valeur maximale pour des pores de taille d'ordre de 0,7 nm, avec une capacitance de 50 % pour les carbones microporeux.

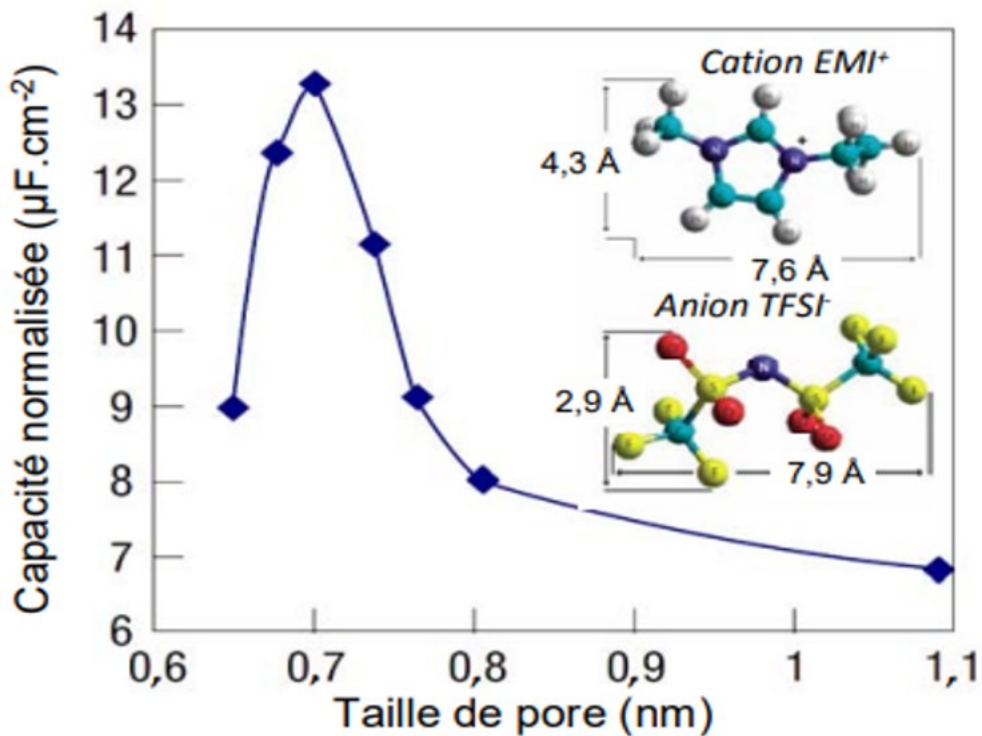


Figure 1.5 Variation de la capacité de la cellule normalisée en fonction de la taille des pores des échantillons de CDC et capacité spécifique des électrodes de CDC et de la cellule en fonction de la taille des pores. Figure tirée de la référence 40.

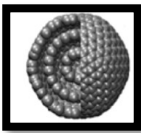
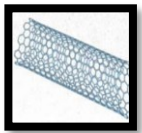
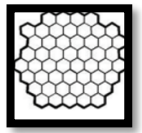
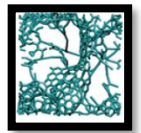
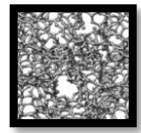

Lazzari et al.⁴² dans leur travail sur les liquides ioniques et de carbone ont confirmé les résultats précédents et ils ont montré la grande importance de la structure des électrodes poreuse, sur la capacité en comparaison à d'autres paramètres comme la conductivité et la viscosité. Donc, la corrélation entre la taille des ions et celle des pores détermine les performances de supercondensateur.

1.4. Les différents types de carbone (carbone activé, graphène, NTC)

Les performances d'un supercondensateur et le type de mécanisme de stockage dépendent fortement du matériau d'électrode utilisé. À cet effet, plusieurs études ont été consacrées pour dénicher les matériaux pertinents. Le carbone comme on vient de le constater précédemment est le plus utilisé dans les EDLCs, grâce à sa bonne conductivité, sa stabilité

électrochimique, ainsi que son faible coût, des caractéristiques qui le place dans la catégorie des matériaux les plus pertinents pour des utilisations dans le domaine des supercondensateurs. Le choix d'un matériau adéquat pour un supercondensateur est tributaire de la surface spécifique de matériau de carbone, ainsi de la taille et la distribution des pores. Le tableau 1.2 ci-dessous résume les différents types de carbones.

Tableau 1.2. Comparaisons des propriétés des différentes structures de carbone utilisées comme électrode dans les supercondensateurs. Tableau tiré de la référence 43.

Matériau	Oignons de carbone	Nanotube de carbone	Graphène	Carbones activés	Carbones dérivés de carbures	Template de carbone
Dimension	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivité	Élevée	Élevée	Élevée	Faible	Modérée	Faible
Capacité volumique	Faible	Faible	Modérée	Élevée	Élevée	Faible
Coût	Élevé	Élevé	Modéré	Faible	Modéré	Élevé
Structure						

1.4.1. Le graphène :

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2-D), il est considéré comme la base des autres matériaux de carbone. Il est constitué d'une monocouche d'atomes, organisés sous forme cristalline de nid d'abeille.³⁸ Il possède des caractéristiques exceptionnelles telles qu'une excellente conductivité électrique⁷, une grande résistance mécanique, et une grande surface spécifique qui peut atteindre $2675 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁴⁴ Cependant la coalescence des feuilles ainsi que la distance entre couches de graphène limitent les performances des supercondensateurs.⁴⁵

1.4.2. Les oignons de carbone

Les carbones oignons sont des carbones de dimension 0, des particules sphériques de fullerène d'une surface spécifique de l'ordre de $500 \text{ à } 600 \text{ m}^2/\text{g}$.^{46,47} Très utilisés comme

électrodes de supercondensateur, ils offrent une grande densité de puissance à cause de forte accessibilité de leur surface à l'électrolyte.

1.4.3. Les nanotubes de carbones

Les nanotubes de carbones sont d'une dimension 1-D, et ont une hybridation sp^2 . Ils sont constitués des feuillets enroulés sur eux-mêmes. L'excellente conductivité électronique (10^3 à 10^5 S/cm) est une caractéristique commune avec le graphène, ce qui permet d'attendre des capacitances qui varient de 20 et 100 F/g dans un électrolyte aqueux.⁴⁸ On les trouve sous deux formes, des nanotubes monoparois (SWCNT) et multiparois (MWCNT). Leur grande limite est la faible surface spécifique, et la capacitance maximale est de l'ordre de 100 F/g.

1.4.4. Les dérivées de carbures

Les CDC sont des carbones d'une hybridation sp^2 , d'une structure désordonnée, moins utilisés à l'échelle industrielle à cause de leur coût. Le plus grand avantage de ces matériaux est le contrôle de la porosité, avec simple modification de paramètre de synthèse. Par exemple l'ajustement des températures de traitement permet l'obtention des pores de taille nanométrique.^{51, 52} Ils sont synthétisés principalement par des méthodes de chloration des carbures cristallines telles que TiC, ZrC, et SiC à des températures élevées. Les CDC offrent des performances remarquables, des surfaces spécifiques qui s'étendent de 1000 à 3000 m^2/g et des capacités de l'ordre de 140 F/g, et cela grâce au bon contrôle de la porosité.⁵¹ Ce contrôle de la structure a permis d'optimiser des propriétés de stockage des charges et a ouvert de nouvelles perspectives pour bien comprendre et expliquer le mode de confinement des ions dans les pores.⁴⁰

1.4.5. Le carbone activé

Parmi les différentes variantes qu'on vient d'évoquer précédemment, le carbone poreux est la variante la plus utilisée à l'échelle industrielle. Le faible prix est l'un des facteurs responsables de sa popularité, ainsi l'abondance de source naturelle pour la matière première comme le charbon de bois, noyaux de fruits, coquille de noix de coco. La première étape de synthèse est la pyrolyse (traitement thermique à des températures 300 à 1000 °C) poursuivie

d'une activation physique ou chimique. Cette dernière étape permet de créer des structures poreuses désordonnées, avec une grande surface spécifique qui est de l'ordre de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$.^{43,52}

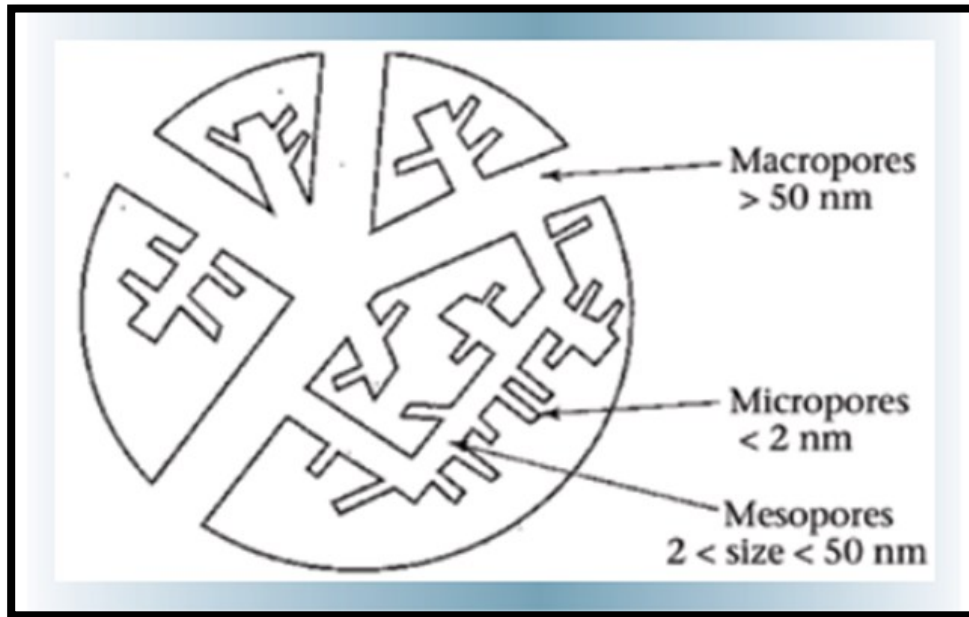


Figure 1.6 Schéma de grain de charbon actif, montrant les différents types de pores.

Figure tirée de la référence 55.

La taille des pores dépend évidemment de la méthode d'activation et selon la nomenclature IUPAC⁵⁴ sont classés en trois catégories (Figure 1.6) : micropore (diamètre inférieur à 2 nm), mésopores : (diamètre entre 2 et 50 nm) et Macropores : diamètre supérieur à 50 nm. Les pores les plus abondants sont les micropores qui représentent un taux de 95 % puis les mésopores avec un taux inférieur à 5 %, et le reste sont des macropores.

1.5. Les électrolytes utilisés dans les supercondensateurs

1.5.1. Généralité

L'une des étapes les plus cruciales dans la réalisation des dispositifs électrochimiques performants est le choix d'un électrolyte. Plusieurs facteurs interviennent dans cette sélection,

tels que la mobilité ionique, la viscosité, la fenêtre électrochimique, et la conductivité. Dépendamment de la nature des ions et de solvant utilisés, on trouve trois types d'électrolyte :

- Les électrolytes aqueux qui sont constitués d'un sel dissous dans l'eau.
- Les électrolytes organiques qui sont des sels dissous dans un solvant organique.
- Les liquides ioniques qui sont des sels fondus à température ambiante sans solvant.

Tableau 1.3. Différentes caractéristiques des électrolytes utilisés dans les supercondensateurs carbone — carbone. Résultats tirés des références 4, 43, 56.

	Électrolytes aqueux	Électrolytes organiques	Liquides ioniques
Fenêtre électrochimique (V)	0,9 V (Faible)	2,7 V (modéré)	3 à 5 V (élevée)
Conductivité ionique (mS/cm)	>400	50-60	0.1 à 20
Température de fonctionnement (°C)	5 à 80	-30 à 80	-50 à 100
Commentaires généraux	Faciles d'utilisation, sécuritaires, peu chers	Chers et parfois toxiques	Viscosité élevée, conductivité faible

La première utilisation des électrolytes aqueux dans les supercondensateurs remonte à l'année 1957.⁵⁶ La grande conductivité est à l'origine de leur popularité. Ils ne sont pas toxiques et ils sont sécuritaires en comparaison aux électrolytes organiques qui présentent un risque d'explosion. Cependant, ils souffrent d'une plage de potentiel limitée à cause de la décomposition de l'eau. Les électrolytes aqueux peuvent être divisés en trois sous-catégories : neutre, basique, et acide.⁴ Les électrolytes organiques sont constitués d'un sel dissous dans des solvants organiques, tels que l'acétonitrile (ACN), les carbonates d'éthyle (EC), diéthyle (DEC) ou de propylène (PC). L'ACN est le solvant de choix et le plus utilisé pour des applications de fort courant. Ces électrolytes souffrent de certaines limites comme le coût et aussi causent certains problèmes en matière de la sécurité et de l'environnement puisqu'ils sont toxiques, inflammables et qu'il est difficile de les recycler. Les hydrogels sont une nouvelle catégorie d'électrolytes très

utilisés récemment dans des applications supercondensateurs, leur plus grand avantage est la bonne flexibilité mécanique.⁵⁷

1.5.2. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont formés de sels avec une faible température de fusion. Les ions volumineux empêchent la formation d'un réseau cristallin, donc généralement ils sont liquides à température ambiante. Ils possèdent une grande stabilité thermique et électrochimique avec une large fenêtre de potentiel.⁵⁸ Le premier liquide ionique qui a été étudié est le nitrate d'éthylammonium et a été décrit par Walden en 1914.⁵⁹ Dépendamment de la nature des ions et de la composition chimique, il existe plusieurs types de liquides ioniques (aprotique, protique, zwitterioniques, inorganique, et solvatés).⁶⁰ Cependant si l'on se réfère au nombre de publications dans ce domaine, on remarque que les recherches sont beaucoup plus focalisées sur les liquides ioniques aprotiques et protiques. Alors que les liquides ioniques protiques sont obtenus par le transfert des protons, les liquides ioniques aprotiques sont obtenus par différentes voies de synthèse.⁶⁰ Selon la structure cationique ou anionique, on peut les classer en trois catégories : les liquides ioniques imidazolium, pyridinium et ammonium quaternaires.⁶¹

L'avantage d'intégrer des liquides ioniques dans les dispositifs de stockage d'énergie résout plusieurs problèmes rencontrés dans les électrolytes organiques, tels que la sécurité, l'inflammabilité ou de l'explosion. L'utilisation d'un liquide ionique comme un sel, c'est-à-dire en le dissolvant dans un solvant, est également possible dans un électrolyte organique pour diminuer la grande viscosité.⁶² Une étude comparative entre plusieurs liquides ioniques a été réalisée par Lewandowski et al.⁶³ Dans ce travail, ils ont révélé que les liquides ioniques possèdent une large fenêtre électrochimique allant de -2,1 V à 2.1 V pour les supercondensateurs contenant le [EMIm][BF₄] et [BMIm][BF₄]. Des résultats confirmés par Xu et al.⁶⁴ Dans leur étude sur le [EMim][BF₄] avec des électrodes poreuses d'une structure hiérarchique, ils ont démontré une large fenêtre électrochimique, de l'ordre 3,8 V, accompagnée d'une énergie spécifique de l'ordre de 93 Wh.kg⁻¹. Cette étude a également révélé le rôle important de la structure hiérarchique poreuse de l'électrode pour l'accessibilité des ions de liquide ionique. À cause de la taille volumineuse des ions qui les constituent, la conductivité ionique est fortement réduite. L'ajout

d'un solvant organique tel que les carbonates améliore considérablement la mobilité ionique en particulier dans les liquides ioniques à base de l'imidazolium. Les travaux de McEwen⁵⁴ ont montré que les liquides ioniques à base d'imidazolium tel que [EMim][PF₆] et [EMim][BF₄] possèdent une conductivité plus importante (de l'ordre de 25 % supérieure) que celles des électrolytes organiques comme le [TEA] [BF₄]. De grands progrès ont été faits dans l'objectif d'améliorer la capacitance, soit à l'échelle des matériaux de l'électrode par l'utilisation des carbones activés pour augmenter la surface spécifique et donc l'énergie spécifique, ou bien à l'échelle des électrolytes par l'usage des liquides ioniques qui assurent une grande stabilité électrochimique. La création de taille de pores ajustables en fonction de la taille des ions a permis l'avancement des recherches dans ce domaine, mais il reste toujours des limites au terme de surface de matériau et de la capacitance qui ne peut pas être dépassée. Une nouvelle approche est apparue, qui consiste à l'ajout des molécules électrochimiquement actives à l'électrolyte sans changer le matériau d'électrode.

1.5.3. Les électrolytes redox

Les liquides redox combinent les avantages de liquides ioniques et des molécules redox. Il existe plusieurs variétés d'électrolytes redox, et ce dépendamment du solvant utilisé : Électrolyte aqueux, redox, organique, gel et liquide ionique. La figure 1.7 présente les pertinents travaux réalisés dans ce domaine.

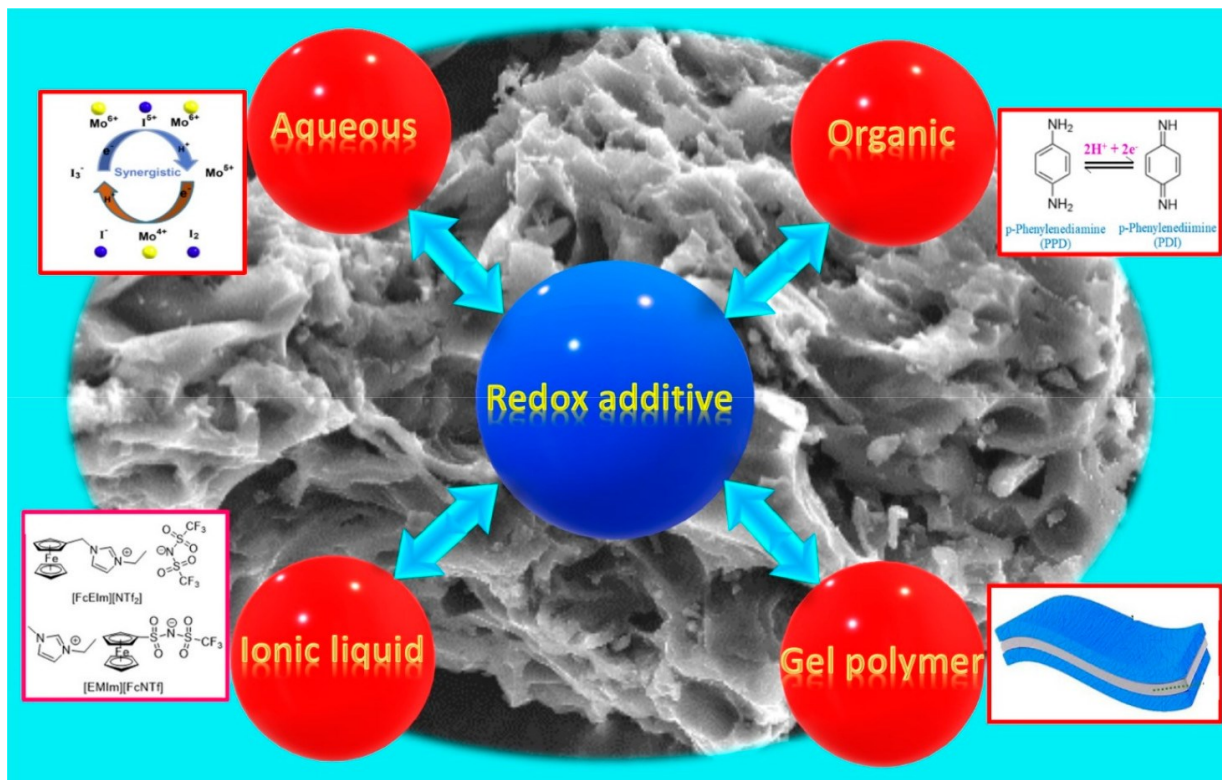


Figure 1.7 Schémas de quelques molécules ajoutées aux différents électrolytes. Figure tirée de la référence 65.

La première expérience dans cette approche a été réalisée par Frackowiak et al.⁶⁶ sur des ions iodure. La présence des ions redox dans l'électrolyte aqueux améliore considérablement la conductivité ionique, et la capacitance de supercondensateur peut atteindre jusqu'à 1840 F.g⁻¹ en raison de la réaction redox de l'ion iodure. Il existe plusieurs composantes redox qui peuvent être de meilleures candidates comme des additifs redox, des molécules telles que : les halogénures (iodure, bromure)^{67,68}, les ions métalliques (Cu²⁺, Fe²⁺ et Ce³⁺)⁶⁹⁻⁷¹ et les complexes métalliques (Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, VO₃⁻/VO²⁺, VO²⁺/VO₂⁺)⁷²⁻⁷⁴, et des molécules organiques telles que les hydroquinones (HQ)⁷⁵, pyrocatechol⁷⁵, le bleu de méthylène (MB)⁷⁶, et beaucoup d'autres.

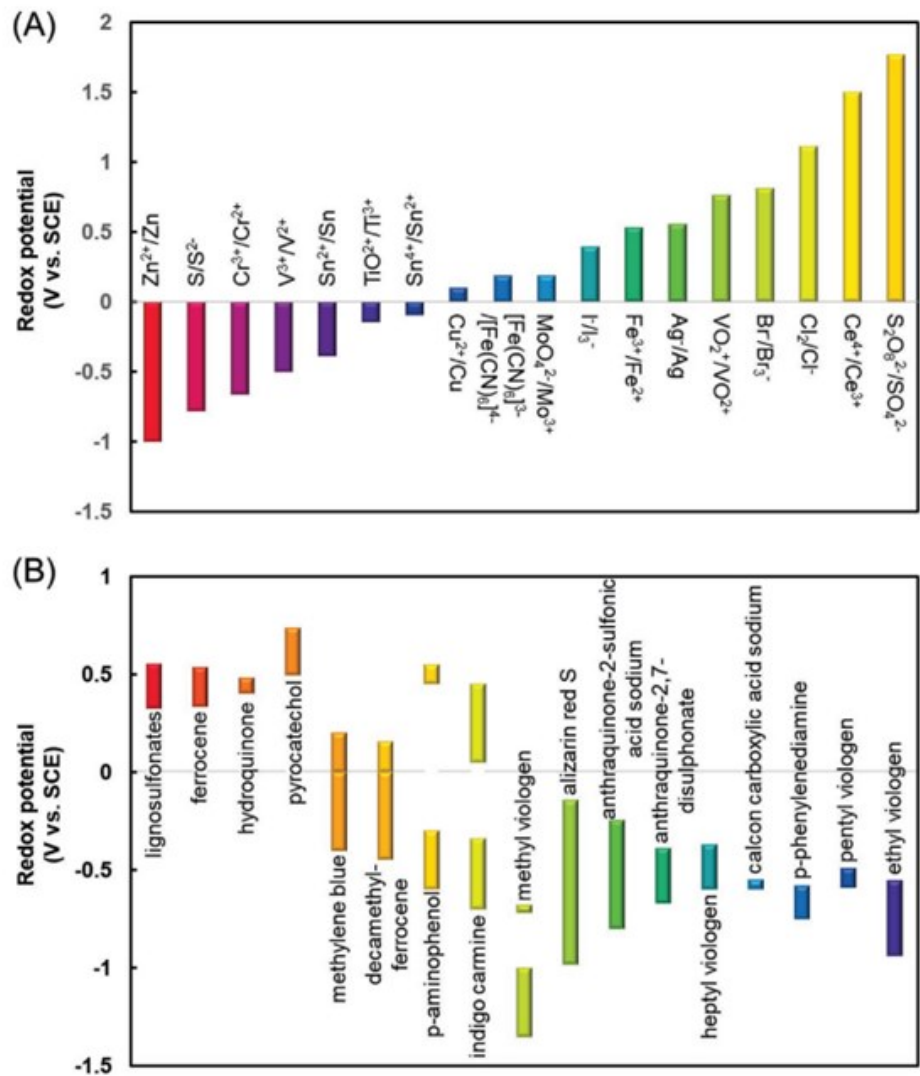


Figure 1.8 Représentation des composants additives et leur potentiel redox, (A) des composants redox inorganiques, B) des composants redox organiques. Figure tirée de la référence 77.

1.5.4. Les liquides ioniques redox

Un des avantages des liquides ioniques redox est que leurs propriétés sont similaires aux liquides ioniques classiques connus par leurs grandes fenêtres électrochimiques, mais ils sont caractérisés par la présence de propriétés oxydoréductrices. Leurs structures sont différentes, mais d'une façon générale les liquides ioniques redox sont plus volumineux que les classiques,

donc la mobilité ionique est faible. Cette viscosité importante rend les liquides ioniques redox moins conducteurs. Généralement, les électrolytes redox sont classés en trois catégories : des électrolytes à base de liquide ionique contenant des molécules actives solubles, des électrolytes polymères en gel à base de liquide ionique et des liquides ioniques avec une activité redox.

1.5.4.1. Des électrolytes à base de liquide ionique contenant des molécules actives solubles :

La possibilité d'ajouter des molécules redox au sein d'un liquide ionique a vu le jour dans les années 2010. La méthode de préparation se fait par un ajout simple d'une composante redox dans un liquide ionique. Cependant, il faut prendre en compte la compatibilité entre le liquide ionique et la composante redox ajoutée. L'addition des ions métalliques de Cu^{2+} sous forme de sulfate de cuivre à $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ a été réalisés par Sun et al.⁷⁸ Le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ($[\text{Emim}][\text{BF}_4]$) est couramment utilisé comme électrolyte dans les supercondensateurs grâce à sa grande conductivité et sa bonne stabilité, mais sa contribution au terme de capacité est limitée à celle de la double couche. L'introduction des ions de cuivre augmente la capacitance spécifique via la réaction redox du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ à l'interface électrolyte-électrode. Une seule paire redox a augmenté la capacitance de supercondensateur de 108%. Mais la formation des dendrites à la surface de l'électrode est l'un des obstacles majeurs qui affectent significativement les performances de ce type de supercondensateur. L'usage d'un anion halogénure a également été testé par Yamazaki et al.⁷⁹ Dans cette étude, ils ont procédé à la dissociation de bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[\text{Emim}][\text{Br}]$) dans de $[\text{EMim}][\text{BF}_4]$. L'introduction d'un ion halogénure Br^- au lieu d'un ion métallique a permis de surmonter le problème rencontré par Sun et al., ainsi de doubler la capacitance globale de système via la réaction redox. L'introduction des molécules organiques redox a été démontrée en 2015, par Sathyamoorthi et al.⁸⁰ par l'ajout de la molécule hydroquinone (HQ) dans le $[\text{TEA}][\text{TFSI}]$ (Bis (trifluorométhylsulfonyl)imide de tétraéthylammonium). L'usage spécifique de cette molécule réside dans sa bonne compatibilité avec les liquides ioniques. Le transfert de deux électrons en une seule étape dans la réaction redox permet une forte augmentation de la capacitance spécifique. Malgré ces bonnes performances, la faible solubilité, des espèces électroactives sont considérées comme une limite importante pour l'avancement de ce type d'électrolyte. La meilleure façon pour remédier à cette contrainte

de solubilité est de greffer des molécules actives sur l'un ou les deux ions. Ceci sera abordé en détail dans la suite de cette section.

1.5.4.2. Des électrolytes polymères en gel à base de liquide ionique :

Les électrolytes polymères en gel déjà évoqués précédemment consistent en un nouveau type d'électrolyte qui a attiré une grande attention ces dernières années, en particulier à base de liquides ioniques à cause de leur flexibilité, élasticité ainsi que de la stabilité chimique et thermique. La limite de ce type d'électrolyte réside dans la faible fluidité qui ralentit le processus d'adsorption et désorption des ions dans les pores. L'introduction des ions redox à comme effet de remédier à cette limite, et comme exemple on cite les travaux de Tu et al.⁸¹ Dans cette étude, ils ont utilisé PVA-Li₂SO₄-[Bmim]I comme électrolyte pour assembler les électrodes à base de carbone activé. L'ion I⁻ joue le rôle d'espèce redox et leurs fenêtres de stabilité électrochimique peuvent atteindre 1,5 V, valeur plus élevée que celle des électrolytes aqueux.

1.5.4.3. Liquides ioniques avec une activité redox :

Pour améliorer davantage les performances des liquides ioniques redox, au lieu de rajouter directement des molécules actives dans l'électrolyte, on vient juste les greffer sur une partie de liquide ionique anion ou cation ou les deux en même temps. Cette technique permet de limiter l'autodécharge grâce à l'effet de taille des ions qui accroît et réduit leur diffusion. La modification des ions en greffant des espèces redox permet la conception des liquides ioniques redox à des tâches spécifiques. Plusieurs études ont été faites et on peut les classes en deux sous-catégories, les liquides ioniques redox simples et les liquides ioniques biredox.

Les liquides ioniques redox simples sont le type de liquide ionique qui possède un seul groupement actif sur un seul ion. Le ferrocène (Fc) est considéré comme la molécule type la plus utilisée puisqu'elle est stable chimiquement. La fonctionnalisation d'un cation d'Imidazolium par le ferrocène a été réalisée par Balasubramanian et al.⁸² Cette étude a révélé que le fait de greffer le Fc sur le liquide ionique est plus avantageux, car la quantité des espèces redox greffées sur le liquide ionique dépasse largement la concentration pouvant être dissoute. La modification des anions a été réalisée par Gélinas et al.⁸³ Dans cette étude ils ont greffé le Fc sur l'anion [TFSI⁻] pour former un liquide ionique de type [Bmim][FcTFSI]. Cette étude a révélé un point de fusion

plus élevé que celui d'un liquide ionique non modifié. La limite de ce type de liquide ionique se résume dans la grande viscosité, mais ceci peut être surmonté par l'ajout de solvants organiques comme expliqué précédemment. La modification simultanée de cation de l'Imidazolium et l'anion de bis (trifluorométhylsulfonyl) imide par le Fc a été réalisé par Xie et al.⁸⁴, pour produire deux liquides ioniques [FcEmim][TFSI] et le [Emim][FcTFSI] respectivement. L'étude de l'effet des anions [FcEmim]⁺ et [FcTFSI]⁻ sur les performances des supercondensateurs a été également testée. Ils ont montré que la concentration des espèces redox fonctionnalisées a augmenté jusqu'à 2,4 M avec une large fenêtre de stabilité de l'ordre de 2,5 V. Concernant les performances globales de supercondensateur, la densité d'énergie atteint une valeur de l'ordre de 13,2 Wh.Kg⁻¹ qui représente une augmentation de l'ordre de 83 % en comparant au liquide ionique non modifié [EMim][NTf₂]. De nombreuses molécules redox autres que le ferrocène qui sont de meilleures candidates telles que l'hydroquinone (HQ) et le 2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyde (TEMPO), décrites dans la section suivante.

Les liquides ioniques biredox sont le type des liquides ioniques redox ou l'on vient greffer des molécules redox à la fois sur l'anion et le cation. L'introduction de deux espèces redox au sein d'un liquide ionique améliore significativement les performances des supercondensateurs. La première étude a été faite par Mourad et al.^{85,86} en 2015. Dans cette étude ils ont greffé une molécule d'anthraquinone (AQ) sur l'ion de perfluorosulfonate et de TEMPO sur le cation d'imidazolium pour former le [MimTEMPO][AQPFS]. Ce liquide ionique biredox présente l'avantage de subir simultanément deux réactions redox et d'améliorer la conductivité et la viscosité. Par conséquent, l'énergie spécifique peut être doublée et maintenue pendant plus de 2000 cycles. À partir des études mentionnées précédemment, on peut affirmer que l'approche de greffer des molécules redox à des ions (cations et/ou anions) est très efficace pour solubiliser de grandes quantités d'espèces redox comparativement à leur dissolution dans un liquide ionique. Par conséquent, les performances globales des supercondensateurs sont améliorées d'une manière significative.

1.6. Description du mémoire et objectifs

L'étude bibliographique développée dans ce chapitre décrit le mécanisme de fonctionnement des supercondensateurs et les différents composants qui déterminent les performances électrochimiques des systèmes en termes de densité d'énergie et de puissance. Après avoir expliqué les différents termes relevant des mécanismes de stockage de charge, nous avons évoqué les différents modèles analytiques, ainsi que les travaux pertinents qui abordent les paramètres influençant le comportement des ions confinés dans les structures carbonées. Puis nous nous sommes intéressés aux différents électrolytes utilisés dans les supercondensateurs, en particulier le liquide ionique redox qui est l'objectif de cette étude. L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées sont présentées en détail dans le chapitre 2, à savoir la voltammétrie cyclique (VC), le cyclage galvanostatique (GCD) et la spectroscopie de résonance magnétique (RMN du solide).

Dans ce mémoire, nous avons exploré les relations entre les relations structures-propriétés à l'interface carbone-électrolyte. Notre approche s'est faite à deux niveaux. Dans un premier lieu, nous avons entamé une étude électrochimique de comportement de liquide ionique redox et liquide ionique non modifié dans deux carbones microporeux YP-50F et YP-80F. Nous avons étudié l'influence de la molécule redox (ferrocène) sur les performances des supercondensateurs redox (EC redox) en particulier sur la densité d'énergie, et le rôle important de la distribution des pores sur le comportement global des systèmes redox. Dans un deuxième lieu et pour compléter les études électrochimiques, nous avons utilisé la technique de la résonance magnétique RMN du solide ex situ en ^{19}F pour l'étude de l'interface électrolyte-solide. Les différents mécanismes de charge dans les deux systèmes (YP-50F/[EMIm][FcNTf] et YP-80F/[EMIm][FcNTf]) ont été distingués grâce à des analyses quantitatives des intensités de résonances à l'intérieur des pores. Finalement nous présenterons les conclusions de ce mémoire ainsi les perspectives.

Chapitre 2 – Matériels et Méthodes

2.1. Montage et méthodes électrochimiques

2.1.1. Synthèse et caractérisation du liquide ionique redox

La synthèse du liquide ionique [EMIm][FcNTf] a été réalisée selon le protocole expérimental des études précédentes réalisées dans notre laboratoire.⁸³ Les solutions électrolytiques ont été préparées suivant différentes concentrations de pourcentage massique de liquide ionique redox type [EMim][FcNTf] ou de liquide ionique pur type [EMIm][NTf₂] (IoLiTec), dissous dans de l'acétonitrile (Sigma Aldrich, anhydre à 99,8 %).

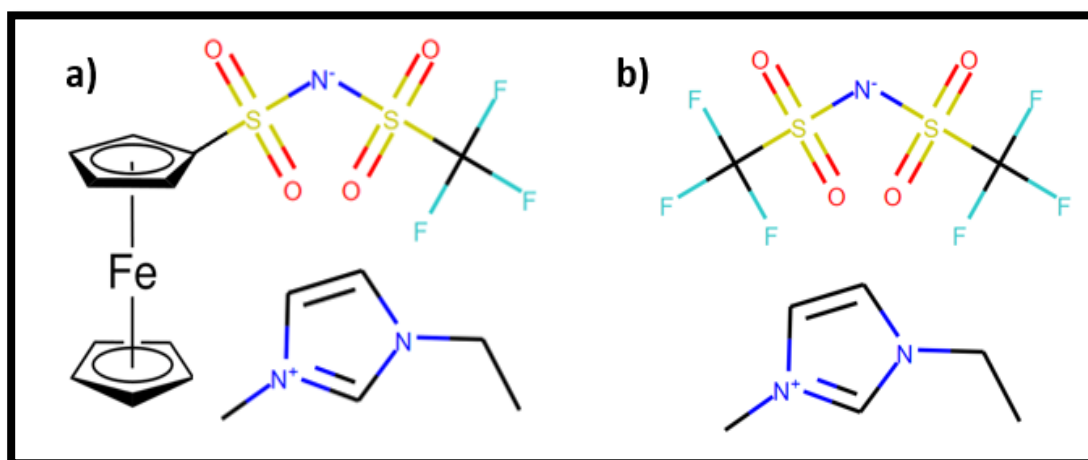


Figure 2.1 Représentation du cation et de l'anion du liquide ionique, a) liquide ionique redox [EMim][FcNTf] et b) liquide ionique non modifié [EMIm][NTf₂].

2.1.2. Présentation des différents carbones activés

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux types de carbones actifs commerciaux dérivés de noix de coco, YP-50F et YP-80F (Kurary, Japon). Notre choix s'est basé sur le fait que ces deux matériaux possèdent des tailles de pore qui conviennent pour accueillir les ions des liquides ioniques redox utilisés dans cette étude. Les deux carbones sont identiques chimiquement et préparés de la même façon, la forme des pores est également la même, mais la

distribution des tailles de pores est différente. La grande aire de la surface spécifique pour le YP-80F est de l'ordre de $2364 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, contre $2097 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le YP-50F.⁸⁷ Les isothermes d'adsorption de N_2 et les calculs de distribution de taille de pore montrent une grande portion de population des pores à environ 0,7 nm pour le YP-50F avec une estimation de plus de 50% de volume total, tandis que la distribution des pores est étalée dans un intervalle entre 0,7 nm et 3 nm pour le YP-80F. Ces caractéristiques permettront d'évaluer spécifiquement l'impact de la taille des pores sur la quantité d'énergie stockée avec un liquide ionique redox. (Figure 2.2)

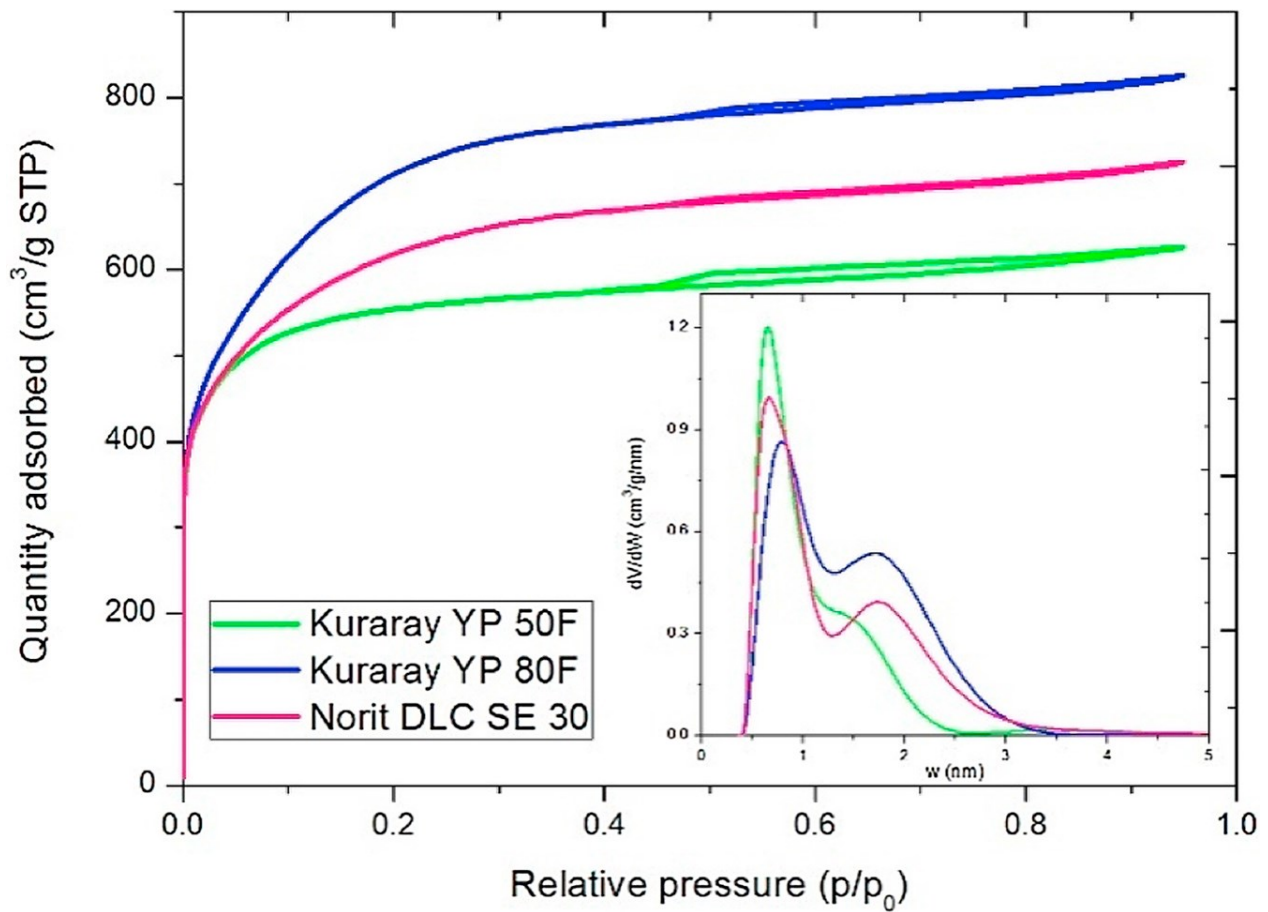


Figure 2.2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les carbones activés. Figure tirée de la référence 87.

2.1.3. Préparation de l'électrode de carbone

2.1.3.1. Préparation des électrodes minces

La préparation des électrodes pour la caractérisation électrochimique a été faite par un mélange d'une encre de 80% de carbone activé, 10% de noir de carbone (super P) et 10% de PVDF dispersé dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène puis est déposé sur des collecteurs de courants d'aluminium couvert d'un film de carbone, puis séché à 80 °C, sous vide pendant une nuit. Les électrodes sont coupées selon des tailles spécifiques avec une masse totale des électrodes qui varient entre 3 et 4 mg incluant le collecteur de courant.

2.1.3.2. Préparation des électrodes autosupportées

Pour la caractérisation RMN, des électrodes autosupportées ont été fabriquées par un mélange de carbone actif et de PTFE (suspension à 60% massique de PTFE dans l'eau, Sigma Aldrich) avec rapport 95 : 5 dans l'éthanol pour obtenir une suspension homogène. Une fois le solvant est évaporé, la poudre est étalée et roulée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un film d'une épaisseur finale d'environ 0,2 mm, et des disques du film ont été découpés. La masse totale de chaque électrode varie entre 4 et 5 mg. Avant l'utilisation, les électrodes ont été séchées à 120 °C, sous vide pendant une nuit.

2.1.4. Préparation des cellules

Toutes les cellules de supercondensateurs sont adaptées sous forme des cellules de type Swagelok, formées de deux électrodes (trempées pendant une nuit dans l'électrolyte), séparées par un séparateur de type Whatman et l'assemblage des électrodes a été fait dans un environnement inerte dans une boîte à gants. Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées avec le potentiostat Biologic VMP3, contrôlé par le logiciel EC-Lab.

Préparation des cellules pour la caractérisation RMN

Avant de procéder aux caractérisations RMN, les cellules de supercondensateur ont subi un cyclage galvanostatique de 5 cycles pour une densité de courant égale à 0,05 mA.mg⁻¹ entre 0 et 2 V. Par la suite un voltage fixe a été appliqué durant 1h. Une fois le cyclage terminé, le montage

a été rapidement désassemblé. L'excès de l'électrolyte pour chaque électrode a été enlevé avec un morceau de papier puis les électrodes ont été pesées avant de les placer individuellement dans le rotor de zircon pour les caractériser.

2.2. Caractérisation électrochimique

2.2.1. Généralité

Dans le cadre d'une caractérisation électrochimique, différentes techniques ont été utilisées, soit le cyclage galvanostatique pour l'enregistrement des cycles de charge et décharge ou la voltampérométrie cyclique.

2.2.2. La voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée en électrochimie, elle permet de fournir des informations sur l'état (charge ou décharge) et la performance des dispositifs d'électrochimies. Elle se base essentiellement sur des balayages en potentiel à des vitesses constantes, la variation linéaire de ce potentiel suivant la relation (1) :

$$U = U_0 \pm vt \quad (\text{Équation 2-1})$$

Tels que :

U_0 : Le potentiel initial (V)

v : La vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$)

t : Le temps (s)

L'inversion du sens de balayage de potentiel induit une réponse retour signature d'un processus de réversibilité de système et l'ensemble des deux processus direct et inverse forme un cycle. Suivant la nature de supercondensateur EDLC étudié, on peut distinguer deux types de cycle CV, un supercondensateur idéal dont l'allure de la courbe est rectangulaire signature d'un phénomène complètement capacitif et réversible. L'existence des résistances au sein d'un système entraîne une modification de l'allure rectangulaire parfaite, engendrant un supercondensateur réel, illustré à la figure 2.3.

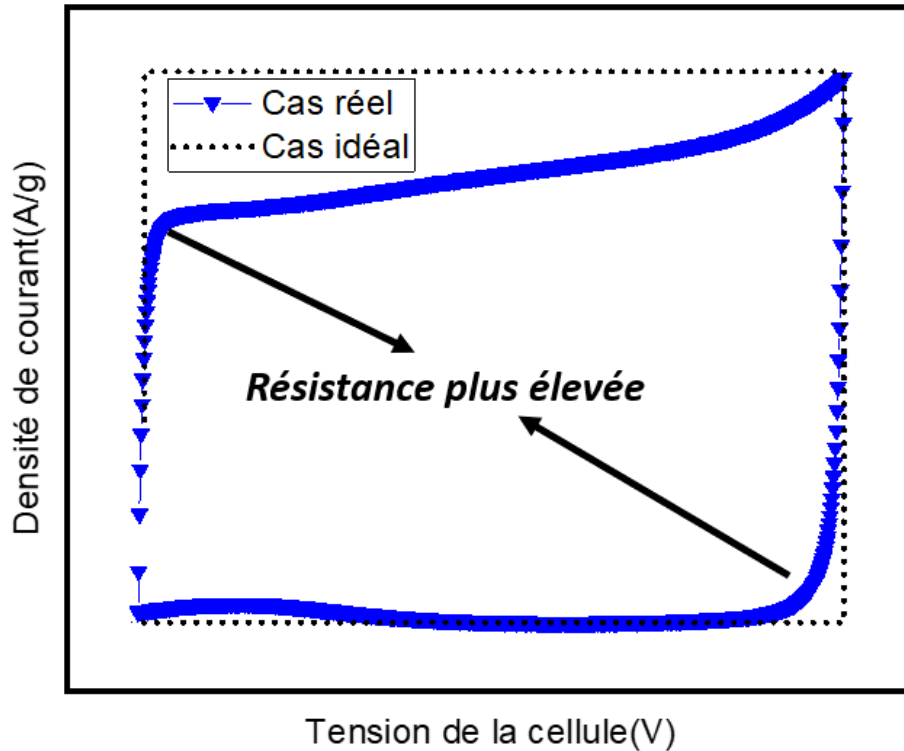


Figure 2.3 Voltammogramme d'un supercondensateur idéal et d'un supercondensateur réel.

Chaque voltammogramme donne la signature de supercondensateur, et permet de mettre en évidence des phénomènes qui se produisent lors de la charge et de décharge, ainsi l'évaluation globale de comportement capacitif d'un système donné.

2.2.3. Cyclage galvanostatique à courant constant (GCD)

Le cyclage galvanostatique est une autre méthode qui permet de calculer la capacité spécifique d'un supercondensateur. Cette technique consiste à imposer un courant constant, tout en enregistrant l'évolution de potentiel en fonction de temps, entre deux bornes de potentiel. Chaque cycle indique une charge et une décharge. Une allure complètement rectangulaire signature d'un système purement capacitif (figure 2.4a), qui s'accompagne d'une résistance de système présente par la chute ohmique, illustrée à la figure 2.4b.

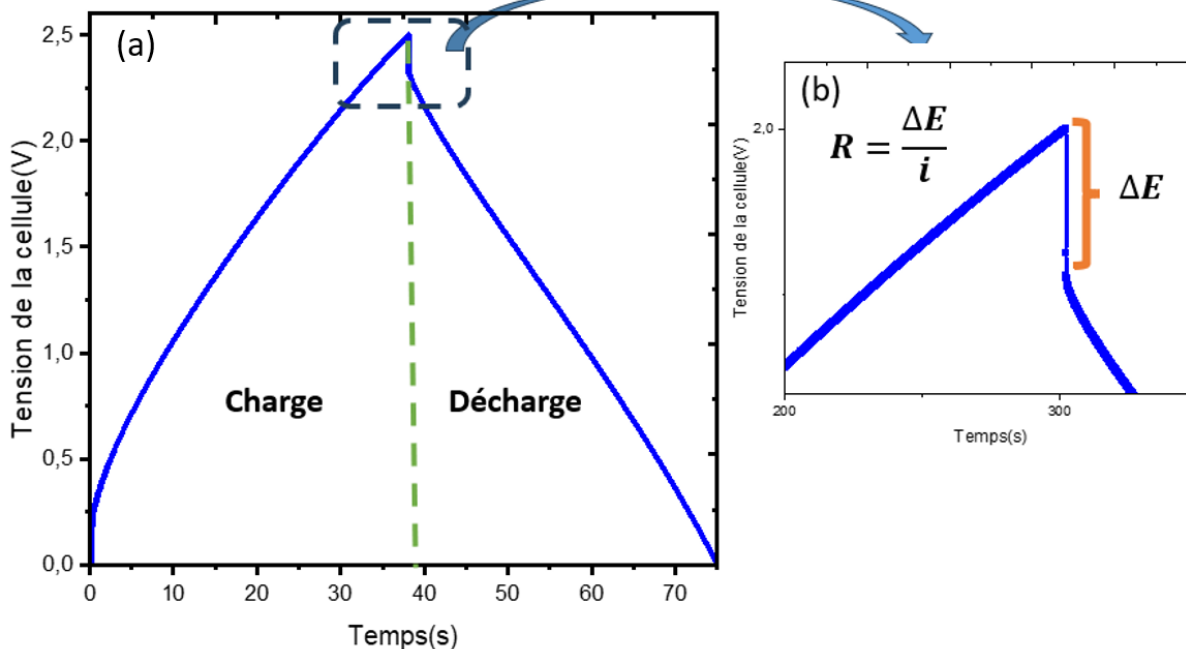


Figure 2.4 (a) Courbe de charge et décharge à courant constant pour un carbone activé, (b) zone agrandie de la partie correspondant à la chute ohmique.

Dépendamment de la nature des processus de charge et de décharge mis en jeu, soit un processus faradique, capacitif ou les deux combinés, l'allure des courbes change. Les performances électrochimiques d'un supercondensateur peuvent être évaluées par la mesure de capacité et de la capacitance spécifique qui sont déterminées expérimentalement par la conversion de la quantité de charges. En fait, les méthodes mentionnées précédemment (VC et GCD) vont nous permettre d'accéder à la quantité de charges stockée dans le dispositif selon l'équation 2-2 :

$$Q = \int i t \quad (\text{Équation 2-2})$$

Tels que :

Q : La charge (C)

i : Le courant (A)

t : est le temps (s)

La charge spécifique est déterminée par la division de la charge transférée (Q) sur la masse active. La figure 2.5 illustre les trois profils connus, batteries, supercondensateurs, EDLC et supercondensateurs redox.

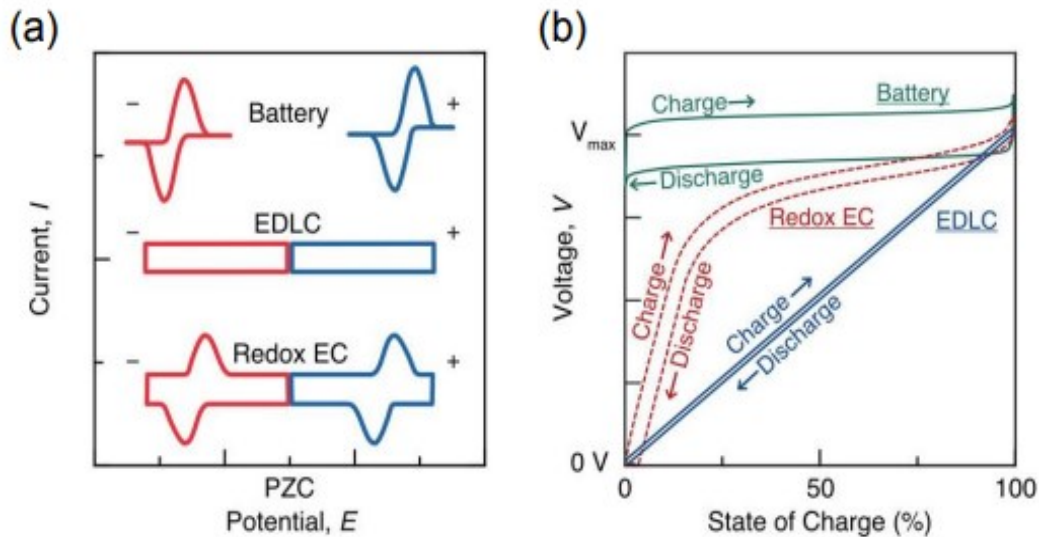


Figure 2.5 Comparaison des courbes de VC (a) et des profils de tension GCD pour deux électrodes d'une batterie, d'un EDLC et d'un EC redox. Figure tirée de la référence 88.

L'allure des courbes VC et GCD diffère en fonction des mécanismes mis en jeu, pour le comportement purement faradique, comme celui rencontré dans les batteries, les courbes sont caractérisées par des pics d'oxydoréduction pour les courbes de VC et un profil de type plateau pour les GCDs. Tandis que pour le comportement purement capacitif, comme celui qu'on trouve dans les EDLC, les courbes rectangulaires pour les VCs signent de l'accumulation des ions à l'interface des électrodes, et un profil linéaire pour les galvanostatique.

La capacitance peut être obtenue par l'équation suivante :

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (\text{Équation 2-3})$$

Tels que :

C : La capacitance (F)

Q : La charge (C)

ΔV : La différence de potentiel ($V_{\max}-V_{\min}$)

Plusieurs mesures de performance peuvent être déterminées à partir de la mesure de la capacitance telle que l'énergie (E), la puissance (P) et l'efficacité coulombienne. La présence simultanée de deux mécanismes de charge capacitif et faradique dans le supercondensateur redox est reflétée par l'apparition de deux régions distinctes dans les profils de GCD : une région linéaire poursuivie par plateau. Idem pour les courbes de CV qui se caractérisent par la combinaison des caractéristiques des batteries secondaires et celles des supercondensateurs EDLC. Un chevauchement entre les deux processus rend la définition de la capacitance plus complexe⁸⁹, donc c'est plus judicieux de se baser directement sur des mesures de l'énergie et de la puissance . L'énergie peut être déterminée par l'intégration des aires des courbes de décharge de GCD selon l'équation suivante :

$$E = \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} IdV = I \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} V(t)dt \quad (\text{Équation 2-4})$$

Tels que :

E : L'énergie spécifique (Wh/g)

I : la densité de courant (A/g)

V : le Voltage (V)

La puissance spécifique peut être calculée par l'équation suivant :

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (\text{Équation 2-5})$$

Tels que :

P : La puissance spécifique (W/g)

Δt : Variation de temps de décharge (h)

2.3. Spectroscopie RMN à l'état solide

2.3.1. Définition générale

La résonance magnétique nucléaire est une méthode spectroscopique non destructrice, qui permet de fournir des informations sur la structure locale d'un noyau. Elle repose sur les interactions entre le noyau atomique et un champ magnétique appliqué. Chaque noyau atomique se caractérise par un spin nucléaire (moment magnétique intrinsèque). Seuls les noyaux qui ont un spin non nul produisent le signal RMN. La relation entre le moment magnétique de noyau et le spin nucléaire (moment magnétique intrinsèque) est indiquée dans cette équation :

$$\mu = \gamma.S \quad (\text{Équation 2-6})$$

μ : Moment de noyau atomique

γ : Rapport gyromagnétique

S : Spin nucléaire

Lorsqu'un champ magnétique externe (B_0) est appliqué, il interagit avec les moments magnétiques de spin. À l'état fondamental, et en absence d'un champ magnétique externe ($B_0 = 0$), le moment de spin individuel est orienté d'une manière aléatoire. L'application d'un moment magnétique ($B_0 \neq 0$) engendre une précession des spins autour de champs B_0 , suivant un angle constant et la fréquence associée à ce mouvement est la fréquence de Larmor (ω_0) comme illustré dans la figure 2.6. C'est ce mouvement de précession qui maintient un angle constant.

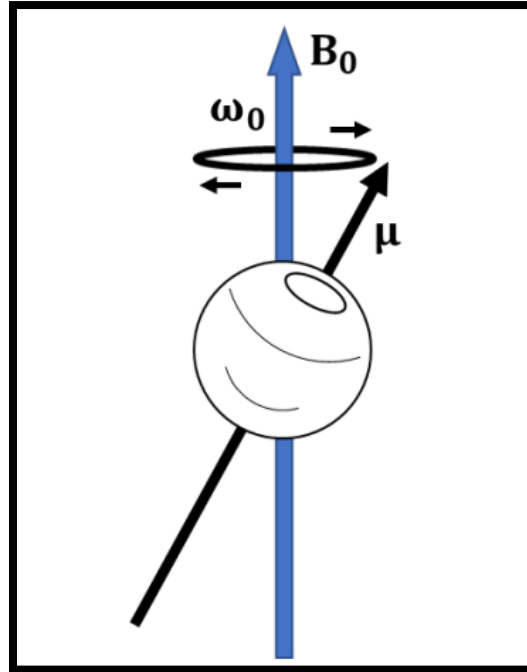


Figure 2.6 Illustration de la précession d'un noyau dans un champ magnétique B_0

2.3.2. Déplacement chimique

La fréquence de résonance ne dépend pas seulement du champ appliqué, mais aussi de l'environnement électronique de l'échantillon, d'où l'apparition du déplacement chimique. Ce dernier qui est identifié comme le déplacement de la fréquence de champ appliqué par rapport à la fréquence de Larmor pour un atome donné suivant l'équation ci-dessous :

$$\delta = \frac{f - f_{réf}}{f_0} \quad (\text{Équation 2-7})$$

Où

f : La fréquence du noyau de l'échantillon étudié (Hz)

$f_{réf}$: La fréquence de résonance du noyau d'un échantillon de référence

f_0 : La fréquence du champ appliqué (MHz)

δ : Déplacement chimique (Hz/MHz) ou (ppm)

En fait, lorsqu'une molécule subit un champ magnétique, le champ magnétique ressentie par le noyau varie en fonction de la densité électronique de chaque élément chimique (blindage pour une densité électronique élevée et déblindage pour de faibles densités électroniques). Dans notre étude nous focalisant sur la RMN à l'état solide. La première caractérisation de solide est apparue en 1981 grâce aux travaux de Andrew⁹⁰ sur la rotation à l'angle magique.

2.3.3. Rotation à angle magique

Contrairement aux échantillons à l'état liquide ou les raies des spectres sont bien définis et relativement fins grâce aux interactions anisotropes moyennées, dans l'état solide, les interactions anisotropes ne peuvent pas l'être. Ceci cause des spectres dont les pics sont relativement larges à cause du mouvement restreint des molécules. Pour atténuer ce problème, il faut tourner l'échantillon autour d'un axe incliné à $54,7^\circ$ relativement au champ magnétique, qui correspond à la diagonale d'un cube. Cette inclinaison permet de moduler les interactions et d'augmenter la résolution des raies (Figure 2.7). Cette approche est appelée MAS pour « Magic Angle Spinning ».

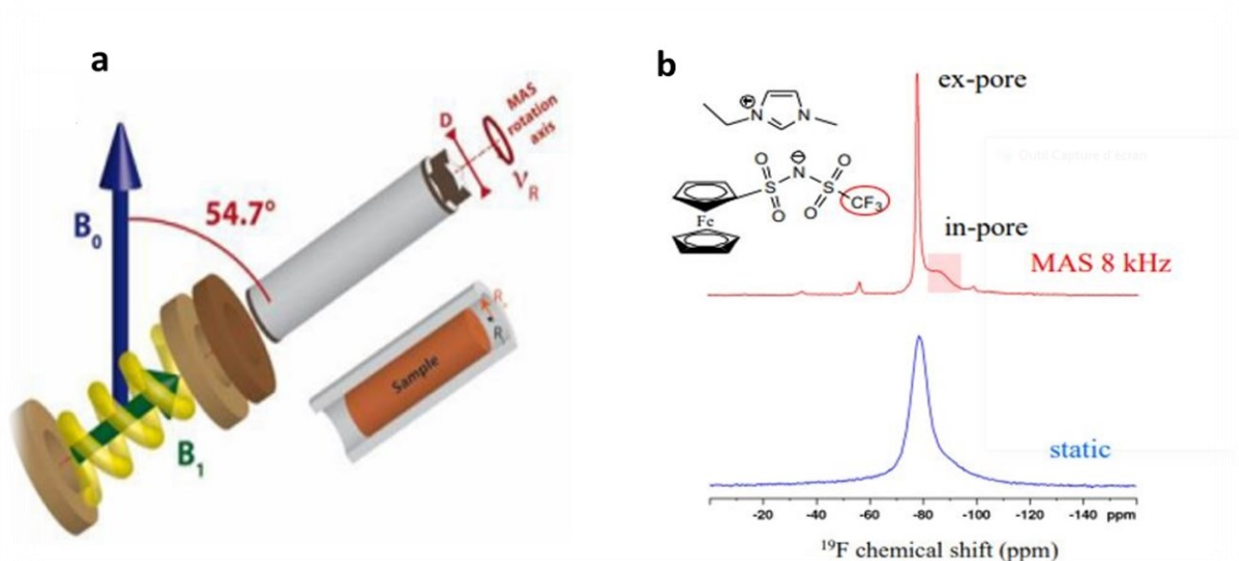


Figure 2.7 a) Rotor incliné suivant l'angle magique, b) comparaison d'un spectre large en RMN statique et son équivalence en MAS. Figures tirées des références 90,91.

2.3.4. Étude RMN du noyau ^{19}F

Les noyaux couramment étudiés sont le ^1H , le ^{13}C et le ^{19}F . Dans cette étude, on s'est limité au ^{19}F puisqu'il permet de sonder les signaux du ^{19}F qui se trouve sur les ions de TFSI^- de FcNTf^- . Le noyau ^{19}F est sensible et considéré parmi les noyaux très favorables pour des études de RMN. La résolution et la distinction des espèces sont très faciles, car le ^{19}F possède une grande plage de déplacement chimique. Pour des études de supercondensateur, la présence de liant comme le PTFE ou le PVDF dans les électrodes entraîne des signaux de fond, qui peuvent être éliminés facilement puisque leurs temps de relaxation sont beaucoup plus courts que les espèces étudiées.

2.3.5. Détails expérimentaux de la RMN.

Dans cette étude, toutes les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker avancé II 400, qui fonctionne à une intensité de champ magnétique égale à 9,4 T, correspondant à des fréquences de Larmor ^{19}F de 376,3 MHz et équipées d'une sonde MAS double résonance de 4,0 mm. Le déplacement chimique était référencé avec le téflon à -122 ppm. Le nombre de scans est de 128 pour chaque expérience et les mesures sont réalisées en mode MAS (Magic Angle Spinning) défini dans les sections précédentes. La déconvolution des spectres a été faite avec le module Sola, dans un logiciel TopSpin. Pour tous les résultats, on s'est limité à un seul pic pour chaque résonance (un pic pour les ions in-pore et un autre pour les ex-pores). Un exemple de déconvolution des spectres est représenté ci-dessous.

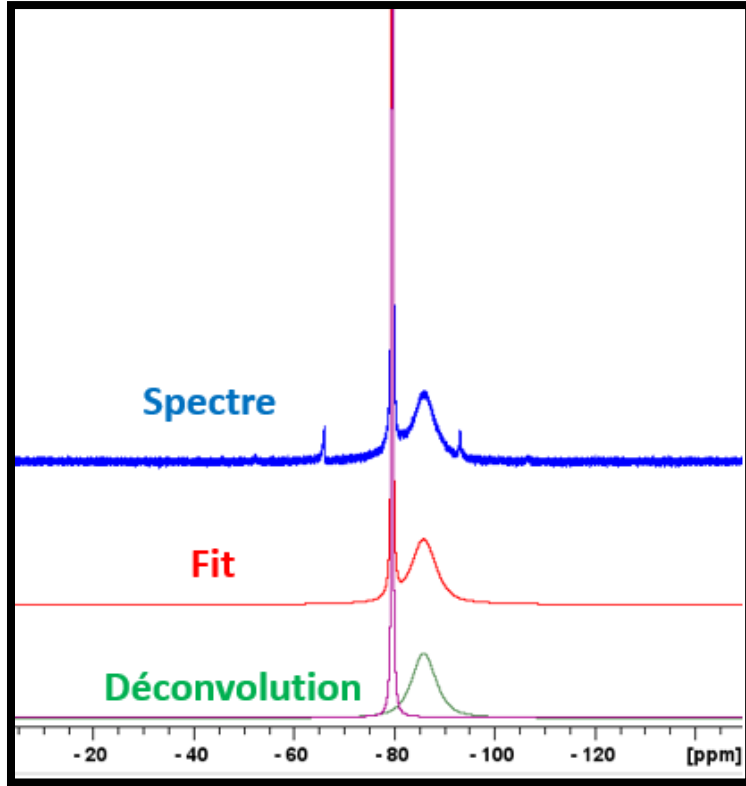


Figure 2.8 Représentation schématique de spectre de déconvolution, spectre d'ajustement (Fit) et spectre enregistré du RMN MAS ^{19}F de film de carbone YP-50F imprégné de liquide ionique 50 m% [EMIm][NTf₂].

2.3.6. Détermination de la charge ionique et la quantification des ions absorbés dans les pores

Pour remonter aux quantités des ions confinés, on fait appel aux aires des pics associés à chaque spectre RMN.

La quantité des ions n (mmol) est obtenue par la relation suivante :

$$n = \left(\frac{L}{M}\right) * \text{aire}(\%) \quad (\text{Équation 2-8})$$

Où

L : La quantité d'électrolyte adsorbé (g)[#]

M : La masse molaire de l'électrolyte (g/mol)

aire : (%) le rapport de l'aire du pic attribué aux ions in-pore sur l'aire totale de spectre RMN.

La normalisation par rapport à la masse active (m_g) de l'électrode étudiée est donnée par :

$$n_g = \frac{n}{m_g} \quad (\text{Équation 2-9})$$

Où

n : La quantité des ions n (mmol)

m_g : la masse active

Et la charge est donnée par :

$$Q = n_g * F \quad (\text{Équation 2-10})$$

Où F est la constante de faraday égale à 96485 (C/mole).

Seuls les ions qui sont pris en compte. La quantité d'électrolyte adsorbé = Masse de l'électrode après cyclage (imprégné dans l'électrolyte) - masse de l'électrode sèche.

2.3.7. Identifications des espèces adsorbées dans les carbones microporeux

La nature hautement sélective de la spectroscopie RMN est à l'origine de sa popularité, puisqu'elle permet de sonder les espèces confinées dans les pores et fournir une observation sélective pour les anions et des cations. Sa grande sensibilité à l'environnement permet de donner des spectres distincts et spécifiques. Les ions peuvent être adsorbés à l'intérieur des micropores (in-pore) ou pas (ex-pore), avec un décalage de l'ordre de 5-7 ppm. (Figure 2.8)

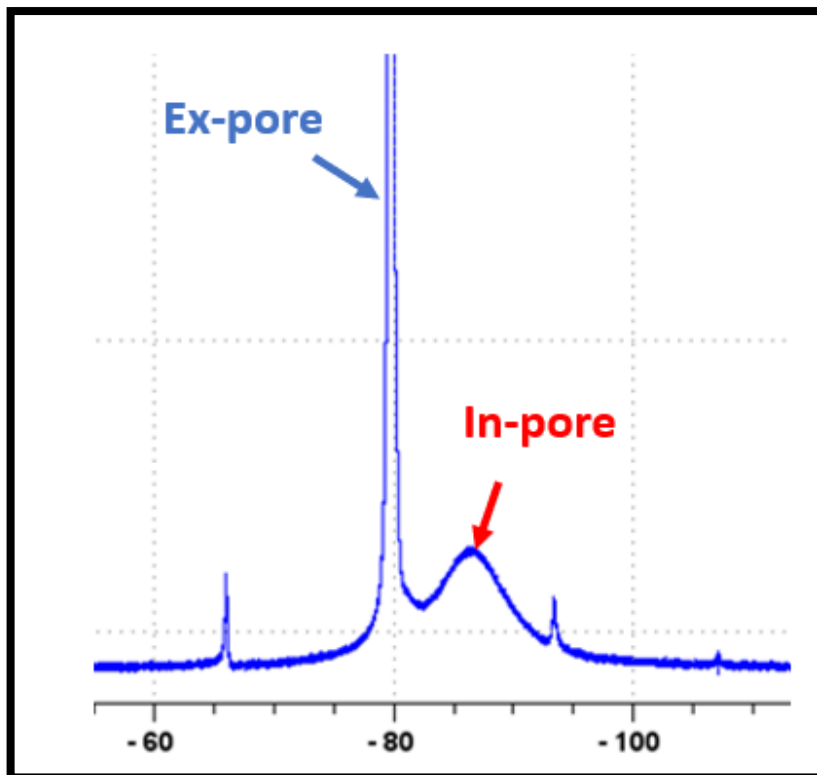


Figure 2.9 Spectre RMN MAS ^{19}F de film de carbone YP-50F imprégné de liquide ionique 50% [EMIm][NTf₂].

2.3.8. Détermination de la charge totale

La détermination de la charge totale de système se fait par l'intégration de l'aire obtenue dans les courbes chronoampérométriques (Figure 2.10). La chronoampérométrie (CA) est une technique électrochimique qui consiste à maintenir un potentiel constant pendant une durée spécifiée, tout en enregistrant le courant. Le courant résultant correspond à la combinaison du courant faradique et capacitif en fonction du temps.

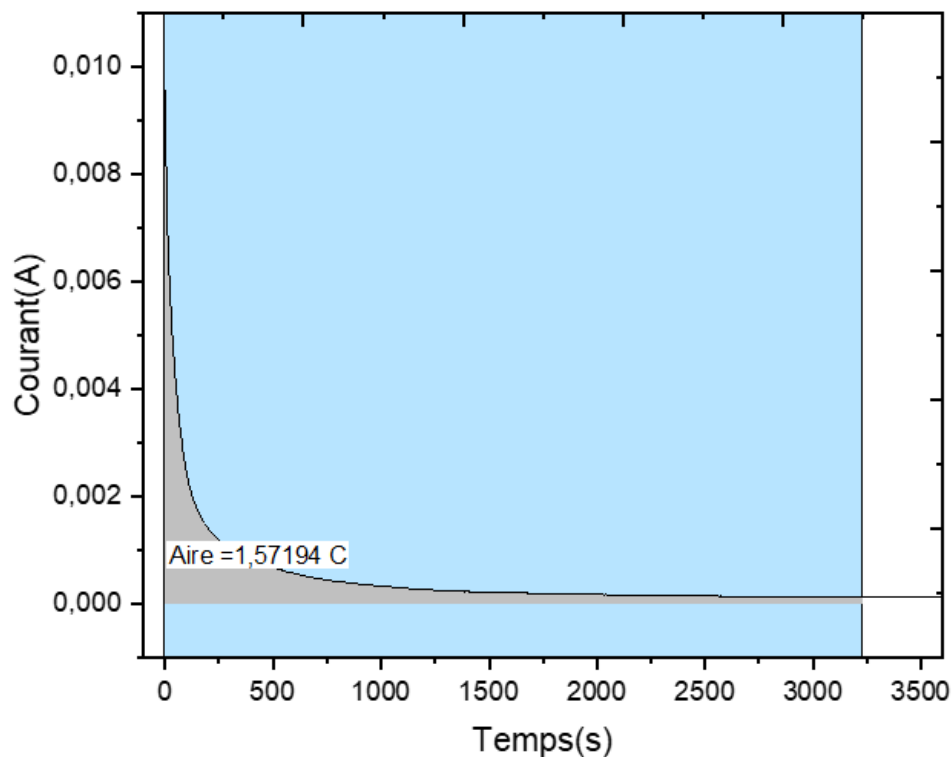


Figure 2.10 Courbe de chronoampérométrie avec intégration de l'aire.

2.3.9. Études des mécanismes de charge et décharge :

Différentes techniques ont été déployées pour caractériser l'environnement local des ions dans les électrodes. Des techniques théoriques de simulation numérique telles que : la méthode de champs moyenne⁹³, simulation de Monte-Carlo⁹⁴ et calcul de dynamique moléculaire (DM)^{94,95}, ainsi des techniques expérimentales telles que : la diffusion de neutrons (SANS)^{96,97}, les rayons X (SAXS)¹³, la spectroscopie infrarouge (IR)^{14,15}, la microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM)^{16,17} et la spectroscopie RMN. La RMN est un outil puissant qui permet de comprendre le processus de charge dans les supercondensateurs, car elle nous fournit plusieurs informations sur la dynamique des ions au niveau des électrodes. Il existe deux méthodes de caractérisation RMN, ex situ et in situ, chacune d'entre elles à ses propres avantages et inconvénients et diffère dans la façon dont les échantillons sont préparés.

Dans la méthode in situ les échantillons sont préparés directement dans la sonde à l'intérieur de spectromètre RMN. On oppose, dans la méthode ex situ la préparation des échantillons se fait à l'extérieur des spectromètres. Dans ce travail on se limite à l'utilisation de RMN ex situ, car cette méthode nous permet d'utiliser de la technique de RMN en rotation de l'angle magique (MAS) évoquée précédemment. Les premières études en RMN MAS ex situ remontent aux travaux réalisés par M. Deschamps et al.¹⁰³ sur un électrolyte organique (TEABF₄/ACN) dans des électrodes de carbone, cette étude a fourni une vision générale sur le comportement des anions et les cations à l'intérieur des pores et leurs dépendances avec l'hétérogénéité structurale des matériaux d'électrodes. Poursuivie par les travaux de Forse et al.¹⁰⁴ sur des liquides ioniques, cette étude a révélé que seulement 40% du volume total de pore est occupé par des ions. L'effet de potentiel est également discuté dans ce travail, où ils ont montré que le mécanisme de charge dépend du mouvement des anions. La première étude de la RMN ex situ appliquée aux liquides ioniques redox a été réalisée au sein de notre laboratoire avec les travaux de Wang et al.⁹² Cette étude a révélé que le mécanisme de charge dans les supercondensateurs redox varie en fonction de la polarisation de la cellule. Un phénomène de désorption des co-ions à l'électrode positive qui s'accompagne d'une réaction faradique au-delà de 1 V. Une forte contribution des charges faradiques s'ajoute aux processus capacitifs de supercondensateur.

Chapitre 3 – Résultats

Section 3.1 : Caractérisation électrochimique

L'objectif global de ce travail est de déterminer les mécanismes mis en jeu lors du stockage des charges, dans les supercondensateurs redox et l'influence de la porosité sur différents types de carbone. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé des méthodes électrochimiques classiques telles que la VC, la GCD, combinait avec des études de la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. Nous nous sommes intéressés à deux carbones YP-80F et YP-50F (Carbones microporeux) possédant une porosité interne. Notre choix a été motivé par la volonté de comparer des carbones caractérisés par la même porosité, mais avec une distribution différente de la taille des pores.

3.1.1. Détermination des paramètres électrochimiques

La détermination des paramètres standards de fonctionnement des supercondensateurs est une étape cruciale dans chaque étude électrochimique. Dans un premier lieu, nous avons procédé à l'étude de deux systèmes, dans le [EMIm][FcNTf] un liquide ionique redox et dans le [EMIm][NTf₂] un liquide ionique non modifié, qui sert de référence.

3.1.1.1. Détermination des paramètres électrochimiques dans le [EMIm][NTf₂]

Nous avons commencé cette étude par des mesures de voltammétrie cyclique (VC) pour déterminer la réversibilité électrochimique, suivi par des mesures galvanostatiques pour identifier la plage de potentiel optimale. Des mesures ont été faites sur un liquide ionique non modifié en solution dans l'acétonitrile pour le système YP-50F/[EMIm][NTf₂]. La figure 3.1a montre une série de vitesse de balayage de 2,5, 5, 10, 25, 50, 75 et 100 mV/s pour une plage de potentiel entre 0 et 2,5 V.

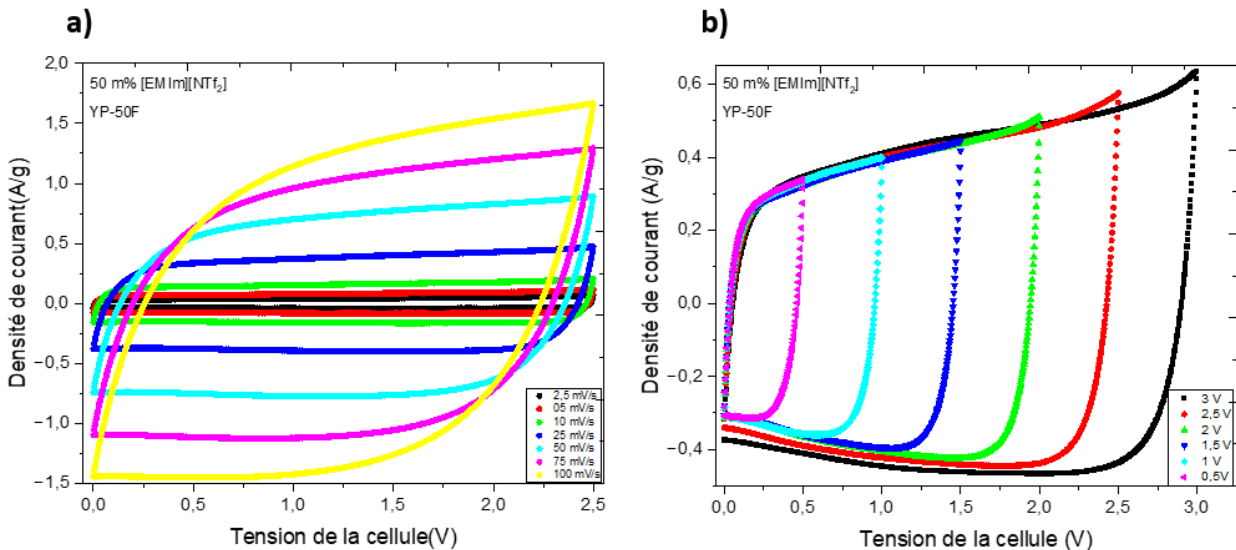


Figure 3.1 Courbes de voltammétrie cyclique de YP-50F dans le 50 m% [EMIm][NTf₂] dans l'ACN (a) à différentes vitesses de balayage et (b) à différents balayages de potentiel.

D'une manière générale le profil des courbes suit la forme rectangulaire quasi idéale à de faibles vitesses (jusqu'à 50 mV/s). Pour des vitesses plus élevées, un effet de distorsion a été observé dans les régions de changement de potentiel (V_{max} et V_{min}) signe de la présence d'une résistance

(RES). L'utilisation d'un solvant organique affecte considérablement la stabilité électrochimique de l'électrolyte¹⁰⁵. La réversibilité électrochimique dans les deux systèmes a été également testée en utilisant une série de courbes de VC à des potentiels graduels allant de 0,5, 1, 1, 5 et 2V qui sont mesurés à une vitesse de balayage de 50 mV/s comme montré dans la figure 3.1b. Toutes les courbes présentent une bonne réversibilité puisque la forme suivie est approximativement identique. Lorsque la tension est inférieure à 2,5 V, une allure rectangulaire a été observée. Au-delà de cette valeur, un petit pic a été détecté en raison de la présence d'un comportement faradique provoqué par la décomposition de l'électrolyte. Les performances des supercondensateurs telles que la densité d'énergie et la densité de puissance sont influencées par plusieurs paramètres, en particulier la capacitance et la résistance (RES). Des expériences de charge/décharge ont été réalisées pour la tension maximale déterminée précédemment qui vaut 2,5 V. Cette limitation à 2,5 V est appliquée pour éviter les réactions parasites provenant de la décomposition de l'électrolyte.

Des cycles de charge/décharge à 1,5, 1,8, 2, 2,5 et 5 V sont représentés dans la figure 3.2. Un comportement purement capacitif qui se caractérise par la relation triangulaire linéaire et symétrique, quel que soit le courant appliqué pour les deux systèmes, indique la présence d'une bonne réversibilité électrochimique.

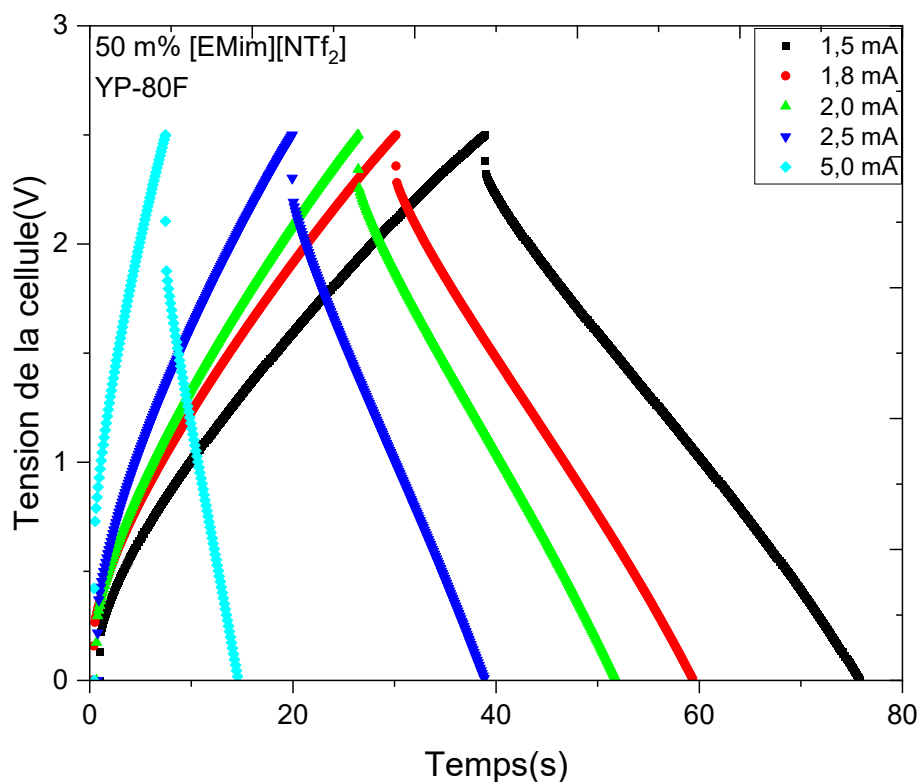


Figure 3.2 Comparaison des cycles galvanostatiques obtenus pour le YP-80F dans le 50 m % [EMIm] [NTf₂] dans ACN.

3.1.1.2. Détermination des paramètres électrochimiques dans le [EMIm][FcNTf]

Après avoir identifié les paramètres optimums des supercondensateurs à base de liquide ionique non modifié, nous avons enchaîné notre étude avec le liquide ionique redox [EMIm][FcNTf]. Les deux types d'électrodes de carbone actif ont été testés, YP-50F et YP-80F. La figure 3.3a montre une série des courbes à des potentiels 0,5, 1, 1,5 et 2V pour le système YP-80F/50 m % [EMIm][FcNTf] dans l'ACN.

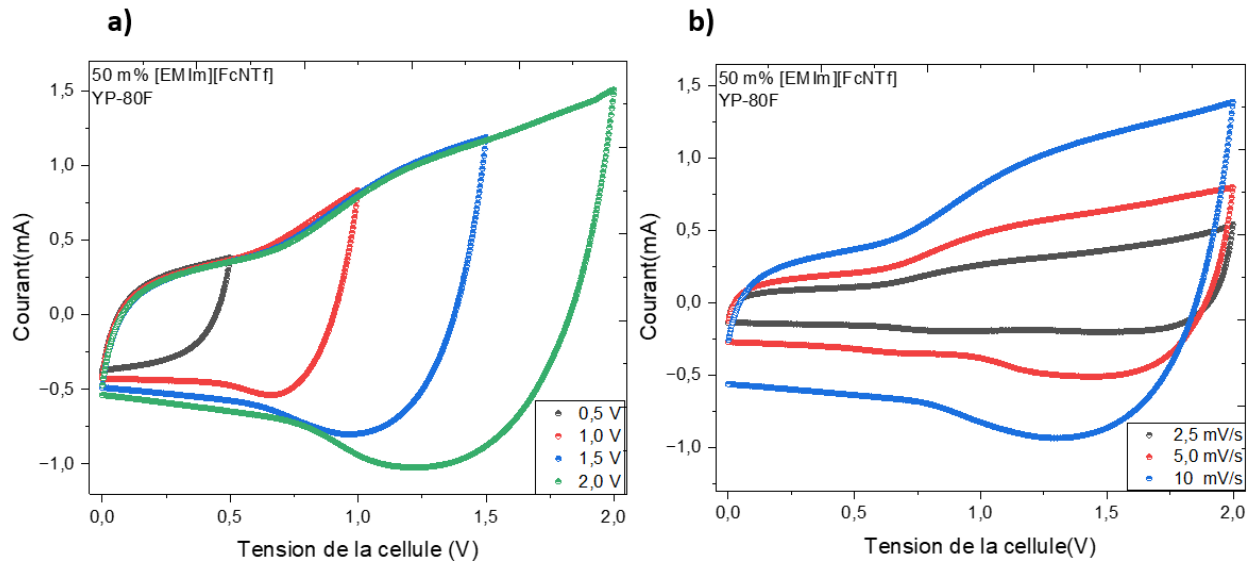


Figure 3.3 Courbe de voltammétrie cyclique dans le 50 m % [EMIm][NTf₂] dans l'ACN, de YP-80F (a) à différentes vitesses de balayage, (b) à différentes limites de potentiel.

Pour de bas potentiels, un comportement purement capacitif qui se traduit par l'allure rectangulaire des courbes, au fur et à mesure que le potentiel augmente une enveloppe faradique commence à apparaître signe de début de l'oxydation de ferrocène. La figure 3.3b montre une série de vitesse de balayage qui commence de 2,5, 5 et 10 mV/s, et la plage de potentiel est entre 0 et 2 V. Le profil des courbes montre une allure rectangulaire qui s'accompagne d'une enveloppe faradique pour les deux systèmes. Une distorsion significative des courbes correspondant à la résistance dans les deux systèmes. Les paramètres optimaux pour des supercondensateurs redox sont différents de leurs homologues purement capacitifs (2,5V pour la plage de potentiel, et de 50 mV/s pour la vitesse de balayage) et cela est dû à la présence de la molécule redox pour le liquide ionique. Une confirmation de ces résultats est nécessaire par les GCDs, des mesures galvanostatique ont été réalisées pour des courants allant de 0,4, 0,5, 0,9 et 1,8 mA représentés dans la figure 3.4. La comparaison entre les graphes révèle que le processus redox est mis en évidence par la présence de courbure dans le profil de GCD.

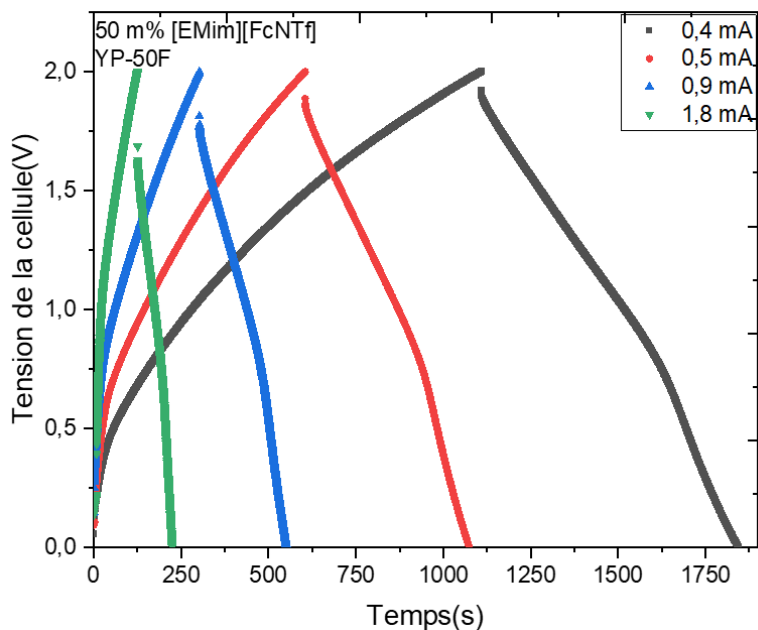


Figure 3.4 Cycles galvanostatiques obtenus pour le YP-50F dans le 50 m % [EMIm] [NTf₂] dans ACN.

Les meilleurs résultats dans le liquide ionique redox sont donnés à des vitesses de 10 mV/s et 2V pour le potentiel maximum. Ce sont les paramètres qui ont été utilisés au cours de cette étude. Dans la suite nous avons entamé la comparaison de comportement de deux carbones dans différents électrolytes.

3.1.2. Effet de la nature de la porosité des carbones YP-80F et YP-50F

Des études préliminaires ont été faites sur les deux carbones (YP-50F et YP-80F) dans un électrolyte organique conventionnel composé de sel du tétraéthylammonium tétrafluoroborate TEABF₄ et le liquide ionique non modifié [EMIm] [NTf₂] dans l'acétonitrile (ACN) pour démontrer l'influence de la structure carbonée sur l'énergie spécifique. Les deux carbones YP-50F et YP-80F possèdent le même type de pore avec une microporosité dite « interne », mais présentent une différence au niveau de la distribution des pores. Le mécanisme de stockage des charges réside, en premier lieu dans la séparation des charges (mobilité des charges positives vers l'électrode négative et les charges négatives vers l'électrode positive), puis l'insertion et la désinsertion des ions solvatés lors de processus de charge et de décharge respectivement. La taille des ions de l'électrolyte et la distribution des tailles des pores sont deux

facteurs déterminants dans les performances d'un supercondensateur. Des pertes de capacitances ont été observées lorsque la taille des pores n'est plus adaptée à la taille des ions, d'où la nécessité de trouver un compromis entre ces deux facteurs. La différence notable entre les deux électrolytes se situe dans la taille des ions. Tel que le liquide ionique [EMIm] [NTf₂] présente des ions plus volumineux (0,79 nm pour les ions de EMIm⁺, NTf₂⁻)⁴¹ contre (0,67 nm pour Et₄N⁺ est de 0,48 nm pour BF₄⁻).¹⁰⁷ La figure 3.5 montre les courbes de voltammétrie cyclique des supercondensateurs à base de YP-80F et YP-50F dans 1M de tétrafluoroborate dans l'acétonitrile. Un comportement capacitif est obtenu dans les deux systèmes de supercondensateur EDLC, puisque la capacitance est constante et indépendante de la tension appliquée.

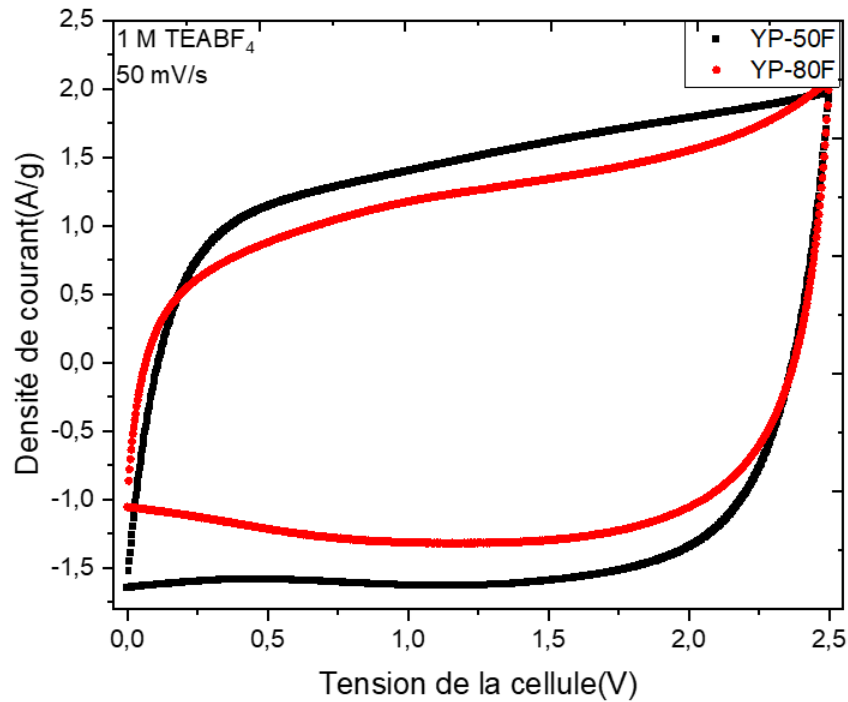


Figure 3.5 Courbes de voltammétrie cyclique de deux systèmes de YP-50F vs YP-80F dans l'électrolyte 1M TEABF₄.

Le test avec le liquide ionique non modifié s'est fait dans les mêmes conditions. La figure 3.6a montre les courbes voltammo-cycliques des supercondensateurs à base de YP-80F et YP-50F dans 50 m % [EMIm] [NTf₂] dans l'acétonitrile. L'allure des voltammogrammes est similaire à celui

observé dans l'électrolyte organique TEABF₄. Un même comportement capacitif et l'absence de comportement faradique a été observé dans le liquide ionique non modifié.

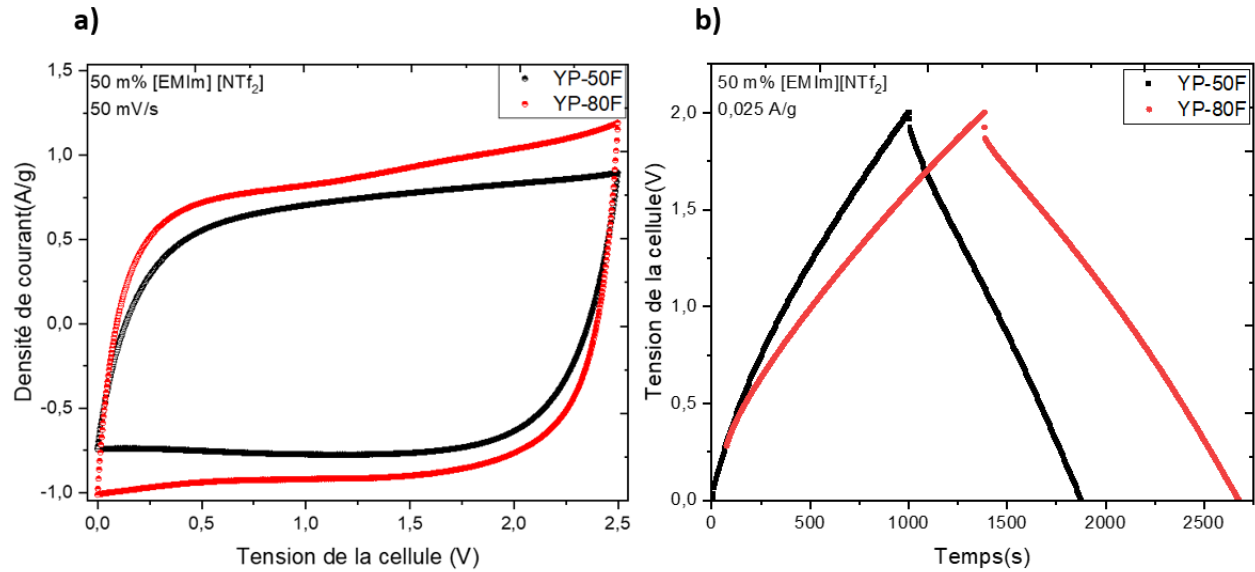


Figure 3.6 a) Courbes de voltammétrie cyclique de deux systèmes de YP-50F vs YP-80F à 50 mV.s⁻¹ dans le 50 m % [EMIm] [NTf₂] dans ACN, b) comparaison des cycles galvanostatiques à 0,025A/g obtenus pour le YP-50F et YP-80F dans le 50 m % [EMIm] [NTf₂] dans ACN.

Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé des mesures galvanostatiques pour des densités de courant de 0,025 A.g⁻¹. Le profil de charge/décharge de deux systèmes est présenté dans la figure 3.6b. Les deux profils présentent une relation triangulaire et symétrique, ce qui indique une bonne réversibilité électrochimique et confirme le comportement capacitif observé dans les VC. Le calcul des capacités a confirmé l'influence de la porosité sur l'adsorption des ions, puisqu'on observe une amélioration considérable dans le système qui contient de YP-80F avec des capacités plus importantes de 16,1 F/g contre 12,8 F/g pour le YP-50F. Cela semble logique puisque la surface spécifique de YP-80F est légèrement supérieure que celle de YP-50F (voir tableau 2-1), or les conclusions tirées de notre étude avec l'électrolyte organique ont révélé le contraire. Des capacités plus élevées pour le YP-50F qui vaut 27,3 F/g contre 22,5 F/g pour le YP-80F dans le TEABF₄. Comme la taille des ions du liquide ionique est proche de celle des pores, nous avons constaté que l'adéquation des pores avec la taille des ions de l'électrolyte est à l'origine de cette augmentation de capacité.³⁹⁻⁴²

3.1.3. Effet de liquide ionique redox [EMIm][FcNTf]

Deux électrolytes ont été étudiés avec des électrodes de carbones actifs (YP-80F et YP-50F) pour identifier l'impact du liquide redox sur la capacité spécifique de l'électrode. Les deux liquides ioniques sont [EMIm][NTf₂] et [EMIm][FcNTf] dissous dans l'acétonitrile à une concentration de 80 m%. Les VC's enregistrés à des vitesses de 10 mV/s sont représentés dans la figure 3.7, avec en rouge et bleue, liquide ionique redox et en noire le liquide ionique non modifié. La courbe en noire reflète un comportement purement capacitif avec une forme rectangulaire, ce qui est attribué à l'absence de réaction redox. Cependant une portion de charge faradique vient de s'ajouter au processus capacitif qui a été observé dans le système à base de liquide ionique redox dans la courbe en rouge (YP-80F) et courbe en bleue (YP-80F). La présence d'une composante faradique en particulier à partir de 1V est justifiée par l'oxydation de Ferrocène [FcNTf]⁻¹ en [Fc⁺NTf⁻]⁰.

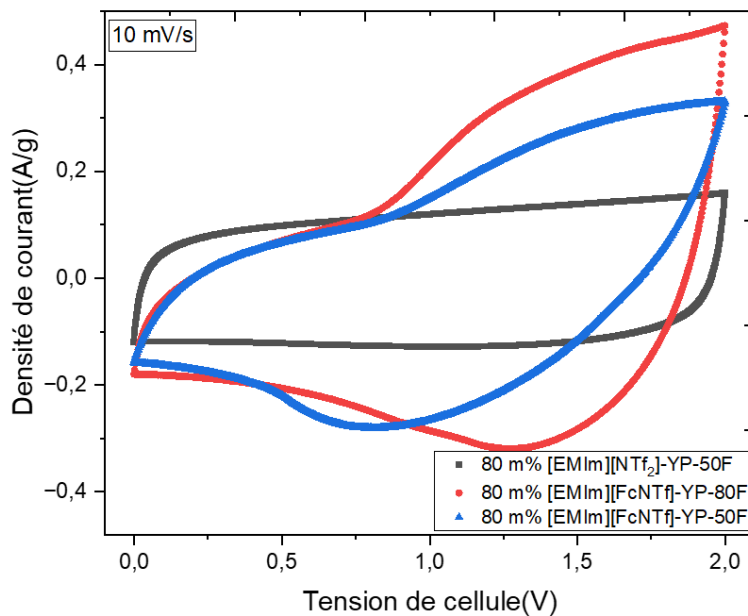


Figure 3.7 Courbes de voltammétrie cyclique à 10 mV.s⁻¹ de 80 m % de liquide ionique dans l'ACN, courbe rouge pour le système YP-80F/[EMIm] [FcNTf], courbe bleue pour le système YP-50F/[EMIm] [FcNTf] et courbe en noir pour le système YP-50F/[EMIm] [NTf₂].

3.1.4. Comparaison de deux carbones dans 50 m% [EMIm][FcNTf]

Tel que démontré dans la section 3.1, le carbone YP-80F présente de meilleures performances en termes de densité d'énergie grâce à la surface spécifique et la distribution des pores dans la structure carbonée. Dans la section 3.2, nous avons montré que la présence d'une molécule redox et l'usage de liquide ionique redox améliorent considérablement les performances des supercondensateurs grâce au complément faradique qui vient s'ajouter au processus capacitif. Dans cette section nous avons combiné les deux facteurs pour identifier les performances de YP-80F dans le supercondensateur à liquide ionique redox, et tenter de comprendre les mécanismes de charge mis en jeu. Des résultats qui vont être confirmés et validés par des études de RMN à l'état solide. La figure 3.8a montre deux courbes de VC pour deux systèmes à base de YP-80F et YP-50F comme électrode dans 80 m % [EMIm][FcNTf] enregistrées à une vitesse de 10 mV/s et une plage de potentiel entre 0V et 2V.

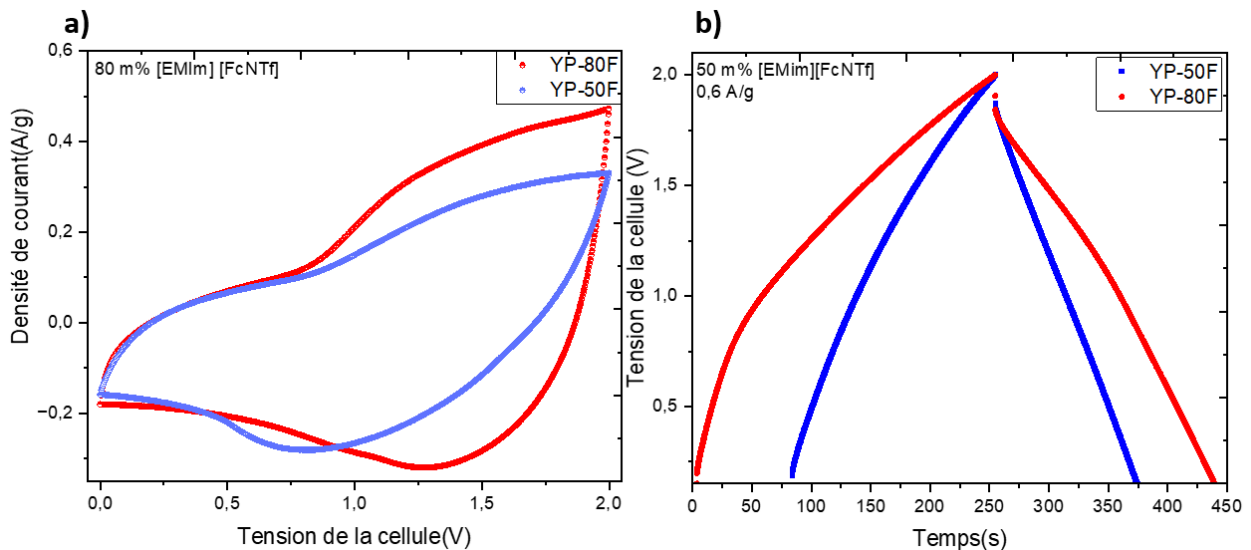


Figure 3.8 a) Courbes de voltammétrie cyclique à 10 mV/s de 80m% [EMIm][FcNTf] dans l'acétonitrile pour un système à électrode de YP-50F (courbe bleue) vs YP-80F (courbe en rouge) b) Comparaison des cycles galvanostatiques à 0,6 A/g obtenus pour le YP-50F et YP-80F dans le 50 m% [EMIm][FcNTf] dans ACN.

L'évaluation de la densité d'énergie dans les deux systèmes a été faite par des mesures de charge/décharge galvanostatique, l'énergie spécifique est déterminée suivant l'équation 2-4

indiquée dans le Chapitre 2. Une augmentation significative de l'énergie spécifique a été observée dans le système à base de YP-80F de 32,9 Wh/kg pour le YP-80F contre 19,7 Wh/kg pour le YP-50F. L'origine de cette augmentation provient premièrement de l'adéquation de la taille des pores avec la taille des ions volumineux déjà démontrée précédemment ainsi à la présence de la molécule redox qui ajoute des charges faradiques au système. Pour confirmer ces résultats, nous avons complété cette étude électrochimique par une étude RMN ex situ présentée dans la section 3.2.

Section 3.2 : Caractérisation RMN

Pour une meilleure compréhension des processus de charge dans les supercondensateurs redox, nous avons complété l'étude électrochimique par une étude RMN. La résonance magnétique nucléaire est une technique de choix pour quantifier les ions dans les pores. L'utilisation de la RMN en rotation de l'angle magique (MAS) a permis l'obtention des spectres de haute résolution. Des expériences de RMN en ^{19}F de type ex situ ont été effectuées pour étudier le comportement des ions et des molécules de solvant dans les deux systèmes (YP-50F/EMIm FcNTf) et (YP-80F/EMIm FcNTf). L'intensité des pics correspondant au PTFE était négligeable et les spectres étaient de bonne résolution.

3.2.1. L'adsorption des ions à la surface des électrodes non chargées

Cette section est focalisée sur les expériences de deux carbones distincts, YP-50F et YP-80F, à l'état de charge 0 V, pour mettre l'accent sur les effets de l'adsorption et de quantification des anions adsorbés spontanément sans complexité supplémentaire induite par la charge. La figure 3.9 représente un spectre RMN ^{19}F MAS de deux carbones YP-50F et YP-80F imprégnés dans 50 m% [EMim] [FcNTf], et un spectre statique obtenu pour le liquide ionique redox pur pour les comparer.

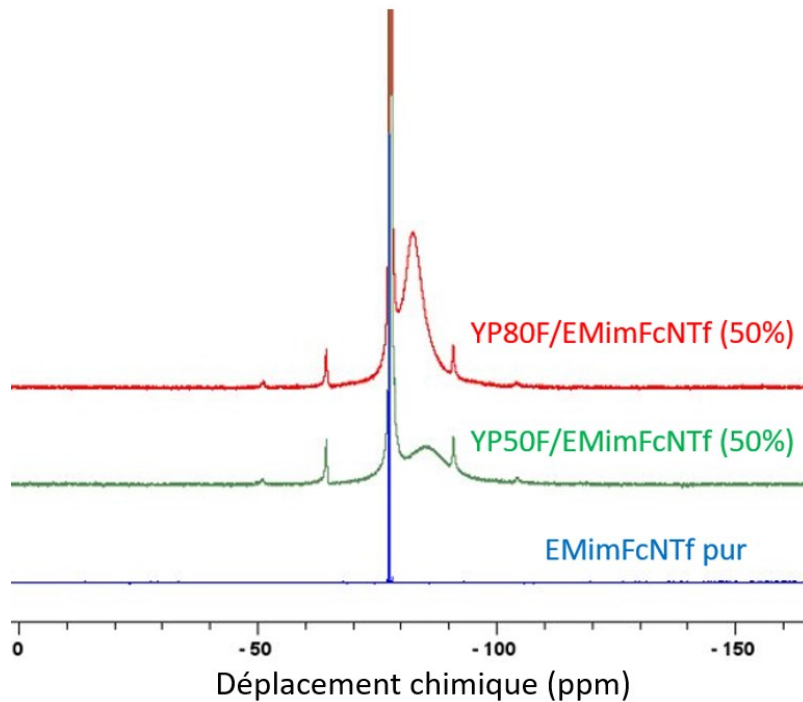


Figure 3.9 Spectre RMN du ^{19}F en MAS des électrodes de carbone activé YP-50F et YP-80F imprégnées dans 50 m% [EMim] [FcNTf] et un spectre statique du liquide ionique pur.

Les pics observés ont fourni plusieurs informations sur le déplacement chimique et la population des ions dans les pores et hors des pores, qui est proportionnelle à l'aire des pics. Pour l'électrolyte pur, un seul pic a été observé à un déplacement chimique de -77,9 ppm. Cependant, pour les spectres des carbones imprégnés dans le liquide ionique redox, nous avons observé l'apparition de deux pics distincts, signe de la présence de deux environnements différents. Un pic dont le déplacement chimique est similaire à celui de l'électrolyte pur d'une valeur de -77,9 ppm pour les deux carbones (YP-50F et YP-80F), avec une intensité et une fréquence de

résonance constante quel que soit l'environnement des ions. Ce dernier est attribué aux ions libres (ex-pore). Un deuxième pic plus large et plus intense a été observé à un déplacement de -85,02 ppm pour YP-50F et de -82,09 ppm pour YP-80F, correspondant aux ions adsorbés dans les pores (in-pore), dont l'intensité, ainsi que la fréquence de résonances varie en fonction du carbone utilisé. L'effet de courant de boucle induit par la circulation des électrons π provoque un décalage des pics provenant des ions adsorbés par rapport à leurs similaires libres, et ce indépendamment de la nature du noyau étudié.¹⁰⁷ Cela signifie que les ions éloignés de la surface du carbone ne subissent pas cet effet de courant d'écran. Ces résultats sont similaires à ceux observés dans les travaux de Yang et al.⁹² La variation de déplacement chimique $\Delta\delta$ entre les deux carbones est dû à la structure ordonnée dans le YP-80F. En fait l'organisation locale dans les feuilles de carbone peut influencer sur le déplacement chimique et le carbone le plus ordonné entraîne un déplacement chimique plus important.^{108,109}

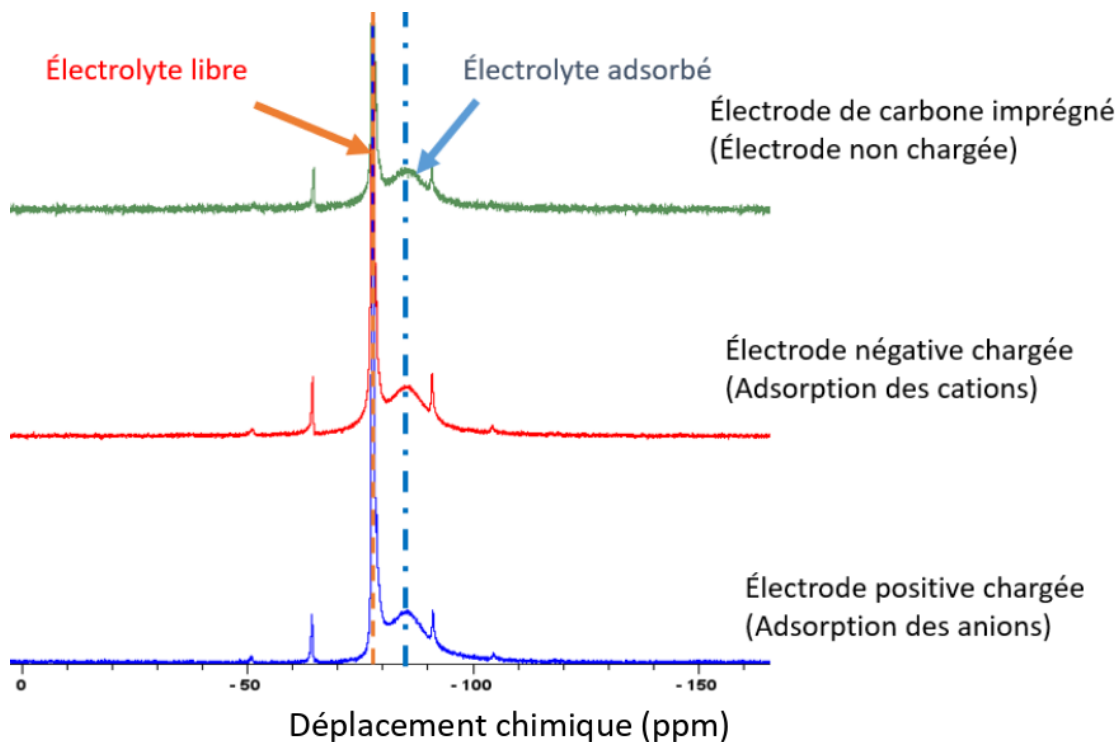


Figure 3.10 Spectres RMN de ¹⁹F d'une électrode de carbone activé (YP-50F) à 0V comparés à un spectre d'un film de carbone juste imprégné dans le 50 m % [EMim][FcNTf].

À l'aide de l'équation 2-8 du chapitre 2 et la quantité totale de liquide ionique dans l'électrode, nous avons été en mesure de quantifier la population des ions adsorbés dans les pores par

gramme du matériau carboné. Les spectres de comparaison entre une électrode chargée à 0V et un film de carbone imprégné dans l'électrolyte sont représentés dans la figure 3.10. À l'état non chargé, la population des ions adsorbés est identique entre un film de carbone juste imprégné dans l'électrolyte et les électrodes positives et négatives pour le système YP-50F/50 m % [EMim][FcNTf], signe de la préservation de l'électroneutralité dans les micropores. Même observation pour le YP-80F/50 m % [EMim][FcNTf].

3.2.2. Étude du processus de charge

La variation de la population des anions [FcNTf]⁻ adsorbés par les micropores pendant la charge a été suivie par l'enregistrement des spectres RMN en ¹⁹F. Ces expériences RMN ex situ ont été effectuées sur deux systèmes YP-50F/50 m % [EMim][FcNTf] et YP-80F/50 m % [EMim][FcNTf] à de différents potentiels de charge (0V, 0,5V, 1V, 1,5V et 2 V). Le mode de préparation des cellules est déjà indiqué dans le chapitre précédent (Préparation des cellules pour la caractérisation RMN en ¹⁹F).

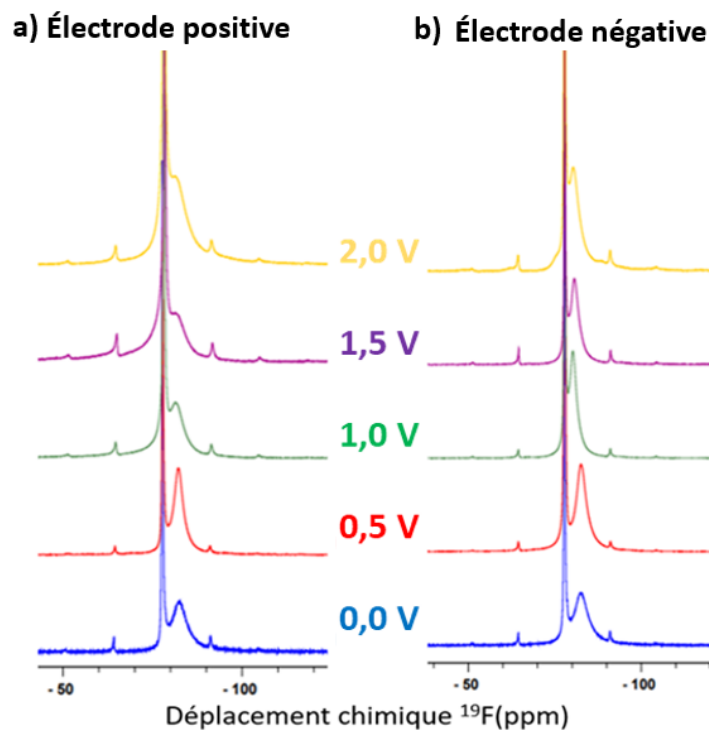


Figure 3.11 Spectre RMN de ¹⁹F des électrodes a) positive et b) négative de YP-80F dans le 50 m % [EMim][FcNTf], à différentes polarisations.

La figure 3.11 montre qu'à 0 V, les spectres obtenus pour les deux électrodes sont similaires à ceux enregistrés sur le film non polarisé (Figure 3.10). À mesure que la tension augmente, l'intensité des pics des électrodes positives augmente progressivement et se déplace vers des fréquences plus élevées. Pour mieux suivre l'évolution de l'aire des pics en fonction du voltage, une analyse plus fine a été effectuée (quantification des ions). Le changement d'intensité des pics en fonction du potentiel s'accompagne d'un déplacement chimique vers les fréquences plus élevées comme présenté dans la figure 3.12. Aucune variation n'a été aperçue pour les pics des ions ex-pore tout au long de charge pour les deux systèmes. C'est un phénomène qui n'est pas surprenant puisque l'effet de la charge est ressenti juste localement. Un déplacement progressif a été aperçu pour les pics des anions in-pore vers des fréquences les plus élevées, avec une tendance de stabilisation après 1.5 V dans le système YP-50F pour l'électrode positive.⁹²

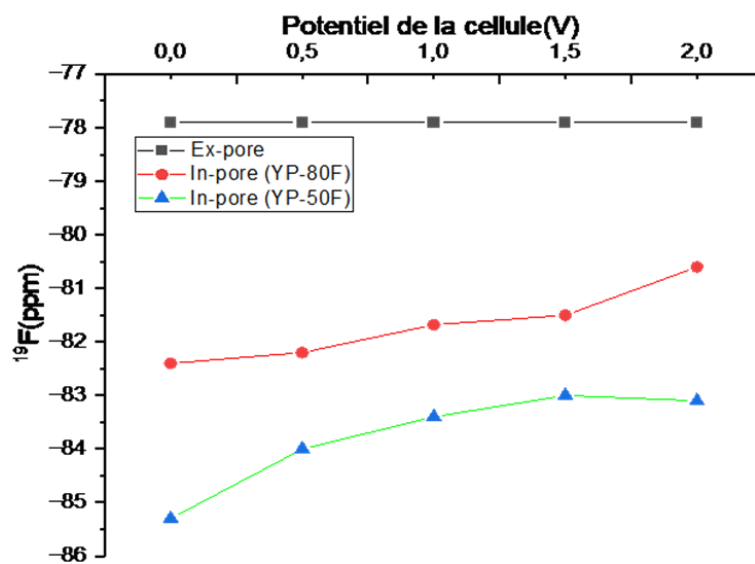


Figure 3.12 Déplacements chimiques des pics ^{19}F obtenus par RMN dans les pores à différents potentiels dans le YP-50F/50 m% [EMim][FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim][FcNTf].

La variation de déplacement chimique peut nous indiquer sur la variation de la structure électronique de la surface causée par le potentiel appliqué, mais ne permet pas de fournir des

informations sur le comportement ou le réarrangement des ions dans les micropores. D'où la nécessité d'une étude plus approfondie pour quantifier les anions dans les pores.

3.2.3. Quantification des ions

Le calcul de l'aire des pics et la quantification des ions dans les pores sont des moyens efficaces pour étudier le processus d'adsorption et désorption en fonction de potentiel appliqué dans les deux systèmes. La figure 3.13a montre la population d'anions dans les pores dans les deux électrodes positives et négatives à différents potentiels pour le YP-80F/50 m % [EMim] [FcNTf]. À 0V, et en absence de charge, les spectres sont similaires à celle des électrodes juste trempées dans le liquide ionique redox (Figure 3.10). La population des ions dans les deux électrodes positives et négatives est similaire, ce qui confirme que l'électroneutralité est préservée à l'intérieur des micropores. À partir de 1V, une augmentation progressive des intensités des pics a été observée au niveau de l'électrode positive, qui est accompagnée d'un déplacement des pics des anions in-pore vers les fréquences les plus élevées. Deux processus se combinent : un processus typique de double couche^{9,10} avec une adsorption des anions dans l'électrode positive pour compenser les charges positives et un processus faradique provenant de l'oxydation du ferrocène. Cette charge supplémentaire est compensée probablement par une expulsion d'un cation. Généralement la quantité d'anions au niveau de l'électrode négative reste constante sur toute la plage de potentiel, ce que signifie que l'accumulation des charges négatives est compensée par l'adoption des cations.

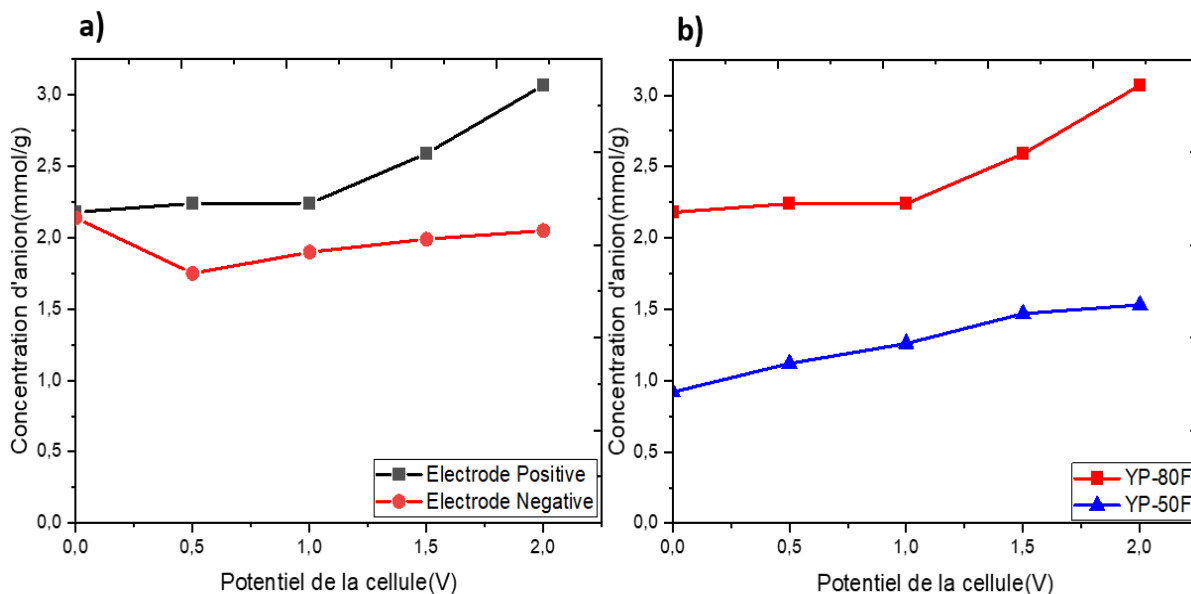


Figure 3.13 a) Populations d’anions dans les pores dans les deux électrodes positives et négatives à différents potentiels dans a) YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et b) YP-80F/50 m % [EMim] [FcNTf]. b) Populations d’anions dans les pores dans les électrodes positives à différents potentiels dans les deux systèmes le YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim] [FcNTf].

Les intensités intégrées des pics sont reliées au nombre d’ions adsorbés dans les pores. La détermination des intensités intégrées des pics in-pore, suivant les équations 2-9 et 2-10 (chapitre 2), permet de bien comprendre le processus de stockage de charge. La figure 3.13b montre l’évolution des intensités dans les électrodes positives pour les deux systèmes. Les points en rouge correspondent au système YP-80F/ 50 m% [EMim] [FcNTf] et en bleu au système YP-50F/ 50m % [EMim] [FcNTf]. D’une manière générale, la quantité des ions absorbés dans les deux systèmes augmente progressivement avec le potentiel appliqué. Une progression plus au moins linéaire a été observée dans le système YP-50F avec une tendance à se stabiliser au-delà de 1,5 V. Une légère augmentation de la quantité des anions a été observée pour le système à base de YP-80F avant 1V, au de-là de ce potentiel, une forte augmentation de population des anions dans les pores. Le comportement global des deux systèmes YP-50F et YP-80F est similaire. Une augmentation progressive du nombre d’anions adsorbés est observée pour une valeur maximale de 60 % du nombre total d’anions à 2 V pour les électrodes positives, alors qu’une diminution de

nombre d'anions est observée à l'électrode négative au fur et à mesure que le potentiel augmente pour atteindre une valeur constante d'environ 29 % du nombre total d'anions. À 0V, les pores sont mouillés avec le liquide ionique redox à des portions différentes qui dépendent de la nature du matériau utilisé (1,12 mmol.g⁻¹ pour YP-50F et 2,18 mmol.g⁻¹ pour le YP-80F). Chaque augmentation de potentiel s'accompagne d'un déplacement des résonances in-pore vers des fréquences les plus élevées dans les deux électrodes et d'une augmentation de l'intensité. La population des ions dans le pore peut atteindre une valeur de 1,53 mmol.g⁻¹ pour YP-50F et de 3,07 mmol.g⁻¹ pour le YP-80F à 2 V. Afin de bien visualiser la différence entre les deux systèmes, nous avons procédé aux calculs de charge totale par l'intégration des aires des courbes obtenues par la technique de chronoampérométrie indiquée dans le chapitre 2 (Détermination de la charge totale), les résultats sont présentés dans la figure 3.14a.

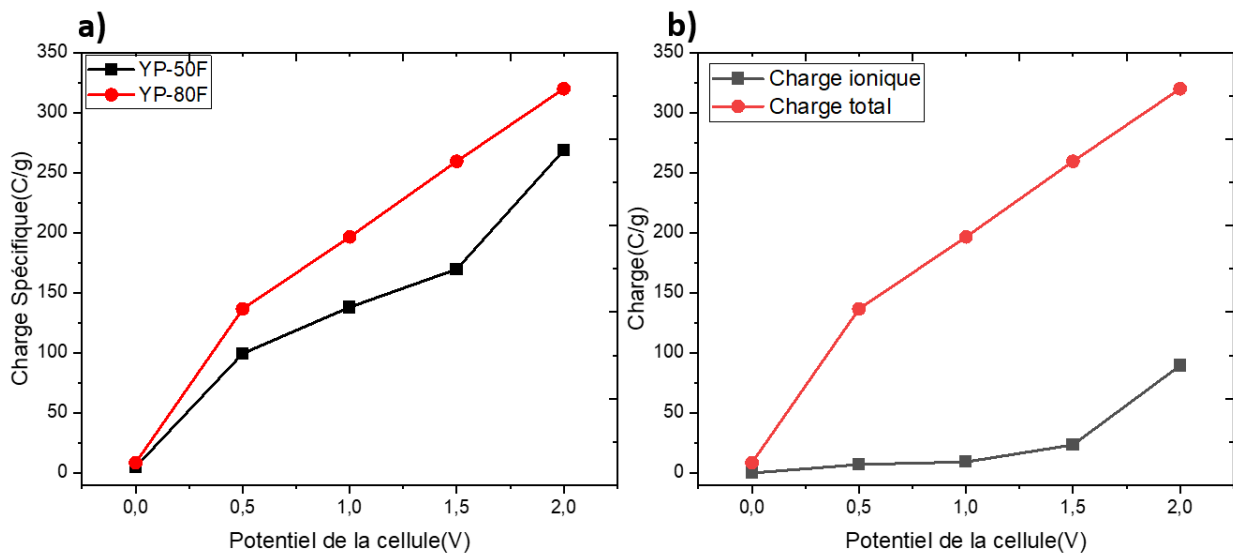


Figure 3.14 a) Comparaisons de la charge électronique totale stockée dans le supercondensateur à différentes polarisations dans le YP-50F/50 m % [EMim] [FcNTf] et YP-80F/50 m% [EMim] [FcNTf], b) Comparaisons de la charge ionique et électronique totale stockée dans le supercondensateur à différentes polarisations dans le YP-80F/50 m % [EMim] [FcNTf].

La comparaison entre les deux systèmes a révélé une augmentation progressive des charges totales. Pour des potentiels inférieurs à 1 V, une variation linéaire, avec une augmentation significativement élevée dans le YP-80F. Pour des potentiels plus élevés, une augmentation

importante a été observée (320,1 C/g pour YP-80F contre 286,8 C/g pour YP-50F à 2 V), signe de la présence simultanée de processus capacitif et faradique grâce à l'oxydation de ferrocène. Pour évaluer les processus de charge dominants, nous avons corrélé la charge totale stockée lors de l'étape de charge (déterminée par l'intégration des aires des courbes des expériences chronocoulométriques) avec la charge ionique qui correspond à la fraction de charge associée aux anions confinés dans les pores. Pour les supercondensateurs capacitifs, certains auteurs ont rapporté que ces deux charges (ionique et totale) sont identiques.^{110,111} Cependant nos résultats ont montré le contraire, il existe un grand écart entre ces deux charges. La figure 3.14b montre l'évolution de la quantité de charges ionique et totale aux fonctions de potentiel (0 V jusqu'à 2 V) dans le YP-80F/ 50m % [EMim][FcNTf]/ACN. À bas potentiel entre 0,0 V et 0,5 V, la charge ionique est quasiment nulle, car le mouvement des anions dans les micropores est très restreint. La charge totale observée provient probablement de l'expulsion des cations des micropores, car les voltammogrammes (montrés dans la section 3.1) n'ont présenté aucun comportement faradique à ces potentiels. Une augmentation progressive des charges ioniques et totales a été observée dans les deux systèmes pour des potentiels supérieurs ou égaux à 1 V. L'augmentation de la charge ionique est associée aux anions adsorbés davantage dans les micropores et la formation de la double couche (comportement capacitif) au fur et à mesure que le potentiel augmente. Cet écart de charge observé (320,1 C/g pour la charge totale contre 89,5 C/g pour la charge ionique à 2 V), peut provenir de deux origines, soit des charges faradiques associées à l'oxydation du ferrocène de l'anion (FcNTf) qui s'est traduit par l'enveloppe faradique observée dans les voltammogrammes, et/ ou par l'expulsion des cations.^{92,111}

3.3. Résumé de processus de charge

Sur la base des résultats obtenus dans l'étude électrochimique présentés dans la section 3.1 et ceux de l'étude par RMN présentés dans la section 3.2, nous avons démontré que les EC redox avec des électrodes en matériau carboné YP-80F présentent un comportement avantageux par rapport à celui de YP-50F au terme de densité d'énergie. Cette performance provient de la structure ordonnée de YP-80F qui assure une bonne accessibilité des micropores qui sont interconnectés avec les mésopores. Les expériences RMN-MAS en ¹⁹F effectuées sur les deux systèmes montrent que le mécanisme de stockage des charges présente une grande similitude

avec celui qui est déjà observé dans les EDLCs¹⁰⁴ et les EC redox.⁹² En premier lieu le remplissage des pores se fait spontanément même en absence de potentiel, avec une quantité égale d'anions et de cations. Pour de bas potentiels, un comportement purement capacitif de type EDLC se traduit par l'allure rectangulaire observée dans les voltammogrammes (phénomènes d'adsorption des contre-ions et expulsion de co-ions). À mesure que le potentiel augmente, des charges supplémentaires commencent à se manifester, signe de l'oxydation de ferrocène au niveau de l'électrode positive. Bien que le mécanisme de charge est similaire dans les deux systèmes, la population des ions dans les pores est très différente entre les deux carbones (1,53 mmol.g⁻¹ pour YP-50F vs 3,07 mmol.g⁻¹ pour le YP-80F à 2V). Cela signifie que la taille des pores plus restreinte du YP-50F limite leur accessibilités par les anions lors du processus de charge. En revanche le YP-80F permet de remplir une grande partie de son volume de pore avec le liquide ionique [EMim][FcNTf] puisqu'il possède une proportion plus élevée de pores de plus grande taille.

Chapitre 4 – Conclusion

Dans le domaine des supercondensateurs, l'enjeu principal est d'accroître la densité d'énergie sans compromettre la puissance de ce dispositif. Plusieurs démarches sont envisageables pour atteindre cet objectif, soit en ajustant les propriétés des matériaux d'électrodes, celles des électrolytes ou les deux en même temps. La démarche suivie dans notre laboratoire est de greffer une molécule redox (ferrocène) sur un liquide ionique, afin de bénéficier de la plage de potentiel important des liquides ioniques et aussi d'apporter des contributions faradiques au système grâce à la molécule redox. L'objectif principal de cette étude consistait à évaluer l'influence de la distribution de taille des pores sur le confinement des ions volumineux de liquide ionique redox. Pour y arriver, nous avons étudié deux carbones avec des propriétés similaires, mais avec des différences importantes au niveau de la distribution de la taille des pores.

Nous nous sommes intéressés aux performances des deux systèmes redox, YP-80F/50 m% [EMim][FcNTf] et YP-50F/50 m% [EMim][FcNTf], et avons tenté d'identifier l'influence de la structure de carbone sur le stockage des charges dans le supercondensateur à liquide ionique redox. Pour atteindre cet objectif, nous avons fait appel à des techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique (VC) et le cyclage galvanostatique (GCD), ainsi qu'à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN du solide en ^{19}F). Les premiers résultats de l'étude électrochimique ont révélé que les performances dépendaient de la nature de l'électrolyte utilisé. Un comportement différent a été observé entre un électrolyte organique, un liquide ionique pur [EMim][NTf₂] et un liquide ionique redox modifié avec le ferrocène [EMim][FcNTf]. Une grande amélioration de l'énergie spécifique a été observée dans les systèmes à base de liquides ioniques redox (32,9 Wh/kg pour le système à base de carbone YP-80F contre 19,7 Wh/kg pour le système à base de YP-50F) grâce à la présence des groupements de ferrocène qui ajoute une composante faradique au mécanisme de charge qui est autrement purement capacitif. Les études comparatives entre les deux carbones YP-80F et YP-50F dans le même électrolyte ont révélé l'impact de la nature de la structure interne du carbone, de la taille des pores, et leur distribution sur la quantité d'énergie emmagasinée. Nous avons constaté que la

structure ordonnée de YP-80F améliore considérablement le stockage des charges et donne des capacitances plus élevées, soit 32,2 F/g pour le carbone YP-80F contre 25,6 F/g pour le YP-50F dans le liquide ionique non modifié. Dans l'étude complémentaire avec la RMN-MAS en ^{19}F , nous avons constaté que le remplissage de volume des pores est plus important dans le YP-80F. Cette observation est expliquée par la présence d'une plus grande proportion de pores de plus grande taille dans le YP-80F qui favorise la mobilité des ions volumineux des liquides ioniques redox, ce qui rend les pores internes plus accessibles. Cela se traduit par la plus grande quantité de charges observées dans le YP-80F. La meilleure accessibilité des molécules redox aux pores dans le YP-80F (vs le YP-50F) s'accompagne d'une meilleure capacité. Une des conclusions de cette étude est que l'accessibilité des pores aux ions de l'électrolyte est un facteur déterminant dans les supercondensateurs redox.

Dans ce travail nous avons atteint notre objectif qui était de démontrer l'effet de la structure carbone de matériau d'électrode sur les performances des supercondensateurs redox, en particulier l'influence de la distribution des pores sur l'augmentation de la densité d'énergie. La prochaine étape consistera à tester d'autres types de carbone tel que les carbones dérivés des carbures (CDC), car dans ces matériaux, la microstructure peut être contrôlée finement. Cet avantage va permettre sans doute de fournir une vision plus précise en particulier sur la taille des pores qui est la plus adéquate pour les ions de [EMim][FcNTf]. L'utilisation d'autres techniques expérimentales in situ (RMN in situ, la microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM), impédance in situ) pourrait permettre d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de charge et décharge. La RMN in situ peut s'avérer très utile pour remédier aux limitations techniques rencontrées avec la RMN ex situ comme la possible décharge des supercondensateurs et l'évaporation des solvants qui sont associés au fait de déconnecter la cellule et de l'ouvrir avant de faire la mesure. Finalement l'EQCM couplé avec des mesures d'impédances pourraient fournir des informations pertinentes sur le mécanisme de transfert de charge dans les supercondensateurs redox et permettre d'orienter à la fois le design de nouveaux électrolytes et de nouveaux carbones.

Références bibliographiques

- (1) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-ion Batteries. *Advanced Materials* **2018**, *30* (33), 1800561.
- (2) Adamu, H.; Abba, S. I.; Anyin, P. B.; Sani, Y.; Qamar, M. Artificial Intelligence-Navigated Development of High-Performance Electrochemical Energy Storage Systems through Feature Engineering of Multiple Descriptor Families of Materials. *Energy Advances* **2023**, *2* (5), 615–645.
- (3) Miller, J. R.; Burke, A. Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *The Electrochemical Society interface* **2008**, *17* (1), 53.
- (4) Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrolyte Materials and Compositions for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (21), 7484–7539.
- (5) Lokhande, C.; Dubal, D.; Joo, O.-S. Metal Oxide Thin Film Based Supercapacitors. *Current Applied Physics* **2011**, *11* (3), 255–270.
- (6) Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *Journal of power sources* **1997**, *66* (1–2), 1–14.
- (7) Huang, Z.; Li, L.; Wang, Y.; Zhang, C.; Liu, T. Polyaniline/Graphene Nanocomposites towards High-Performance Supercapacitors: A Review. *Composites Communications* **2018**, *8*, 83–91.
- (8) Huang, Y.; Li, H.; Wang, Z.; Zhu, M.; Pei, Z.; Xue, Q.; Huang, Y.; Zhi, C. Nanostructured Polypyrrole as a Flexible Electrode Material of Supercapacitor. *Nano Energy* **2016**, *22*, 422–438.
- (9) Bryan, A. M.; Santino, L. M.; Lu, Y.; Acharya, S.; D’Arcy, J. M. Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (17), 5989–5998.
- (10) Shi, Y.; Peng, L.; Ding, Y.; Zhao, Y.; Yu, G. Nanostructured Conductive Polymers for Advanced Energy Storage. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (19), 6684–6696.
- (11) Goubard-Bretesché, N.; Crosnier, O.; Payen, C.; Favier, F.; Brousse, T. Nanocrystalline FeWO₄ as a Pseudocapacitive Electrode Material for High Volumetric Energy Density

- Supercapacitors Operated in an Aqueous Electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2015**, *57*, 61–64.
- (12) Wu, N.-L.; Wang, S.-Y.; Han, C.-Y.; Wu, D.-S.; Shiue, L.-R. Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2003**, *113* (1), 173–178.
- (13) Kim, J. W.; Augustyn, V.; Dunn, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2* (1), 141–148.
- (14) Miller, J.; Dunn, B.; Tran, T.; Pekala, R. Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144* (12), L309.
- (15) Jow, T.; Zheng, J. Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145* (1), 49.
- (16) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouel, L.; Crosnier, O.; Belanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153* (12), A2171.
- (17) Sathiya, M.; Prakash, A.; Ramesha, K.; Tarascon, J. M.; Shukla, A. K. V₂O₅-Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (40), 16291–16299.
- (18) Brezesinski, T.; Wang, J.; Senter, R.; Brezesinski, K.; Dunn, B.; Tolbert, S. H. On the Correlation between Mechanical Flexibility, Nanoscale Structure, and Charge Storage in Periodic Mesoporous CeO₂ Thin Films. *ACS nano* **2010**, *4* (2), 967–977.
- (19) Rudge, A.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P. A Study of the Electrochemical Properties of Conducting Polymers for Application in Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (2), 273–287.
- (20) Ryu, K. S.; Wu, X.; Lee, Y.; Chang, S. H. Electrochemical Capacitor Composed of Doped Polyaniline and Polymer Electrolyte Membrane. *Journal of applied polymer science* **2003**, *89* (5), 1300–1304.
- (21) Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Soavi, F. Conducting Polymers as Electrode Materials in Supercapacitors. *Solid state ionics* **2002**, *148* (3–4), 493–498.

- (22) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Soavi, F. New Trends in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of power sources* **2001**, *100* (1–2), 164–170.
- (23) Balducci, A.; Henderson, W. A.; Mastragostino, M.; Passerini, S.; Simon, P.; Soavi, F. Cycling Stability of a Hybrid Activated Carbon//Poly (3-Methylthiophene) Supercapacitor with N-Butyl-N-Methylpyrrolidinium Bis (Trifluoromethanesulfonyl) Imide Ionic Liquid as Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (11), 2233–2237.
- (24) Zhang, F.; Zhang, T.; Yang, X.; Zhang, L.; Leng, K.; Huang, Y.; Chen, Y. A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (5), 1623–1632.
- (25) Li, J.; Yuan, X.; Lin, C.; Yang, Y.; Xu, L.; Du, X.; Xie, J.; Lin, J.; Sun, J. Achieving High Pseudocapacitance of 2D Titanium Carbide (MXene) by Cation Intercalation and Surface Modification. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (15), 1602725.
- (26) Burke, A. R&D Considerations for the Performance and Application of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (3), 1083–1091.
- (27) Iro, Z. S.; Subramani, C.; Dash, S. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci* **2016**, *11* (12), 10628–10643.
- (28) Trantham, J. D.; Johnston, D. E.; Wilson, D. C. Systems, Methods and Devices for Regulation or Isolation of Backup Power in Memory Devices. **2013**.
- (29) Li, X.; Wei, B. Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. *Nano Energy* **2013**, *2* (2), 159–173.
- (30) Helmholtz, H. von. Studien Über Electriche Grenzsichten. *Annalen der Physik* **1879**, *243* (7), 337–382.
- (31) Gouy, M. Sur La Constitution de La Charge Électrique à La Surface d'un Électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9* (1), 457–468.
- (32) Chapman, D. L. LI. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* **1913**, *25* (148), 475–481.
- (33) Stern, O. Z Elektrochem. *Angew Phys Chem* **1924**, *30*, 508–516.

- (34) Grahame, D. C. Entropy, Enthalpy, and Free Energy of the Electrical Double Layer at an Ideal Polarized Electrode. Part I. Thermodynamic Theory. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16* (12), 1117–1123.
- (35) Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical reviews* **1947**, *41* (3), 441–501.
- (36) Zhang, L. L.; Zhao, X. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (9), 2520–2531.
- (37) Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. Correlation of Double-layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-gel Derived Carbon Xerogels. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146* (10), 3639.
- (38) Endo, M.; Maeda, T.; Takeda, T.; Kim, Y.; Koshiba, K.; Hara, H.; Dresselhaus, M. Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148* (8), A910.
- (39) Chmiola, J.; Yushin, G.; Dash, R.; Gogotsi, Y. Effect of Pore Size and Surface Area of Carbide Derived Carbons on Specific Capacitance. *Journal of Power Sources* **2006**, *158* (1), 765–772.
- (40) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P.-L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less than 1 Nanometer. *science* **2006**, *313* (5794), 1760–1763.
- (41) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (9), 2730–2731.
- (42) Lazzari, M.; Mastragostino, M.; Pandolfo, A.; Ruiz, V.; Soavi, F. Role of Carbon Porosity and Ion Size in the Development of Ionic Liquid Based Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *158* (1), A22.
- (43) Simon, P.; Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. *Accounts of chemical research* **2013**, *46* (5), 1094–1103.
- (44) Huang, Y.; Liang, J.; Chen, Y. An Overview of the Applications of Graphene-based Materials in Supercapacitors. *small* **2012**, *8* (12), 1805–1834.

- (45) Lin, J.-H. The Influence of the Interlayer Distance on the Performance of Thermally Reduced Graphene Oxide Supercapacitors. *Materials* **2018**, *11* (2), 263.
- (46) Portet, C.; Yushin, G.; Gogotsi, Y. Electrochemical Performance of Carbon Onions, Nanodiamonds, Carbon Black and Multiwalled Nanotubes in Electrical Double Layer Capacitors. *Carbon* **2007**, *45* (13), 2511–2518.
- (47) Portet, C.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Park, S.; Lian, K. Electrochemical Characterizations of Carbon Nanomaterials by the Cavity Microelectrode Technique. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (26), 7675–7680.
- (48) Shah, R.; Zhang, X.; Talapatra, S. Electrochemical Double Layer Capacitor Electrodes Using Aligned Carbon Nanotubes Grown Directly on Metals. *Nanotechnology* **2009**, *20* (39), 395202.
- (49) Gogotsi, Y.; Nikitin, A.; Ye, H.; Zhou, W.; Fischer, J. E.; Yi, B.; Foley, H. C.; Barsoum, M. W. Nanoporous Carbide-Derived Carbon with Tunable Pore Size. *Nature Materials* **2003**, *2* (9), 591–594.
- (50) Portet, C.; Kazachkin, D.; Osswald, S.; Gogotsi, Y.; Borguet, E. Impact of Synthesis Conditions on Surface Chemistry and Structure of Carbide-Derived Carbons. *Thermochimica Acta* **2010**, *497* (1–2), 137–142.
- (51) Presser, V.; Heon, M.; Gogotsi, Y. Carbide-derived Carbons—from Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (5), 810–833.
- (52) Frackowiak, E.; Beguin, F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* **2001**, *39* (6), 937–950.
- (53) Simon, P.; Burke, A. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More. *The Electrochemical Society interface* **2008**, *17* (1), 38.
- (54) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*; Blackwell Science Oxford, 1997; Vol. 1669.
- (55) Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F.; Rupasinghe, N. L.; Teo, K. B.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Capacitive Energy Storage From– 50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (19), 2396–2401.
- (56) Becker, H. I. Low Voltage Electrolytic Capacitor. **1957**.

- (57) Peng, H.; Gao, X.; Sun, K.; Xie, X.; Ma, G.; Zhou, X.; Lei, Z. Physically Cross-Linked Dual-Network Hydrogel Electrolyte with High Self-Healing Behavior and Mechanical Strength for Wide-Temperature Tolerant Flexible Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *422*, 130353.
- (58) Jónsson, E. Ionic Liquids as Electrolytes for Energy Storage Applications—A Modelling Perspective. *Energy Storage Materials* **2020**, *25*, 827–835.
- (59) Walden, P. Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- (60) Angell, C. A.; Ansari, Y.; Zhao, Z. Ionic Liquids: Past, Present and Future. *Faraday discussions* **2012**, *154*, 9–27.
- (61) Sun, L.; Zhuo, K.; Chen, Y.; Du, Q.; Zhang, S.; Wang, J. Ionic Liquid-Based Redox Active Electrolytes for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials* **2022**, *32* (27), 2203611.
- (62) Yuyama, K.; Masuda, G.; Yoshida, H.; Sato, T. Ionic Liquids Containing the Tetrafluoroborate Anion Have the Best Performance and Stability for Electric Double Layer Capacitor Applications. *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (2), 1401–1408.
- (63) Lewandowski, A.; Galiński, M. Carbon–Ionic Liquid Double-Layer Capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65* (2–3), 281–286.
- (64) Xu, X.; Yang, L.; Zhuo, K.; Zhang, Z.; Du, Q.; Wang, C.; Chen, Y.; Zhao, Y. Honeysuckle Flowers-Derived Hierarchical Porous Carbon Matching with Ionic Liquid Electrolyte for High-Energy Supercapacitors. *Journal of Energy Storage* **2021**, *41*, 102988.
- (65) Nasrin, K.; Gokulnath, S.; Karnan, M.; Subramani, K.; Sathish, M. Redox-Additives in Aqueous, Non-Aqueous, and All-Solid-State Electrolytes for Carbon-Based Supercapacitor: A Mini-Review. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (8), 6465–6482.
- (66) Lota, G.; Frackowiak, E. Striking Capacitance of Carbon/Iodide Interface. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (1), 87–90.
- (67) Senthilkumar, S.; Selvan, R. K.; Lee, Y.; Melo, J. Electric Double Layer Capacitor and Its Improved Specific Capacitance Using Redox Additive Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (4), 1086–1095.

- (68) Jain, D.; Kanungo, J.; Tripathi, S. Enhanced Performance of Ultracapacitors Using Redox Additive-Based Electrolytes. *Applied Physics A* **2018**, *124*, 1–14.
- (69) Sun, X. N.; Hu, W.; Xu, D.; Chen, X. Y.; Cui, P. Integration of Redox Additive in H₂SO₄ Solution and the Adjustment of Potential Windows for Improving the Capacitive Performances of Supercapacitors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56* (9), 2433–2443.
- (70) Li, Q.; Li, K.; Sun, C.; Li, Y. An Investigation of Cu²⁺ and Fe²⁺ Ions as Active Materials for Electrochemical Redox Supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *611* (1–2), 43–50.
- (71) Díaz, P.; González, Z.; Santamaría, R.; Granda, M.; Menéndez, R.; Blanco, C. Enhanced Energy Density of Carbon-Based Supercapacitors Using Cerium (III) Sulphate as Inorganic Redox Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2015**, *168*, 277–284.
- (72) Narayanan, R.; Bandaru, P. R. High Rate Capacity through Redox Electrolytes Confined in Macroporous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *162* (1), A86.
- (73) Tian, Y.; Yan, J.; Xue, R.; Yi, B. Capacitive Properties of Activated Carbon in K₄Fe (CN) 6. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158* (7), A818.
- (74) Senthilkumar, S.; Selvan, R. K.; Ponpandian, N.; Melo, J.; Lee, Y. Improved Performance of Electric Double Layer Capacitor Using Redox Additive (VO²⁺/VO²⁺) Aqueous Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (27), 7913–7919.
- (75) Gao, Z.; Liu, X.; Chang, J.; Wu, D.; Xu, F.; Zhang, L.; Du, W.; Jiang, K. Graphene Incorporated, N Doped Activated Carbon as Catalytic Electrode in Redox Active Electrolyte Mediated Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2017**, *337*, 25–35.
- (76) Roldán, S.; Granda, M.; Menéndez, R.; Santamaría, R.; Blanco, C. Supercapacitor Modified with Methylene Blue as Redox Active Electrolyte. *Electrochimica acta* **2012**, *83*, 241–246.
- (77) Yang, N.; Yu, S.; Zhang, W.; Cheng, H.; Simon, P.; Jiang, X. Electrochemical Capacitors with Confined Redox Electrolytes and Porous Electrodes. *Advanced Materials* **2022**, *34* (34), 2202380.
- (78) Sun, G.; Li, K.; Sun, C. Electrochemical Performance of Electrochemical Capacitors Using Cu (II)-Containing Ionic Liquid as the Electrolyte. *Microporous and mesoporous materials* **2010**, *128* (1–3), 56–61.

- (79) Yamazaki, S.; Ito, T.; Yamagata, M.; Ishikawa, M. Non-Aqueous Electrochemical Capacitor Utilizing Electrolytic Redox Reactions of Bromide Species in Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* **2012**, *86*, 294–297.
- (80) Sathyamoorthi, S.; Suryanarayanan, V.; Velayutham, D. Organo-Redox Shuttle Promoted Protic Ionic Liquid Electrolyte for Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 1135–1139.
- (81) Tu, Q.-M.; Fan, L.-Q.; Pan, F.; Huang, J.-L.; Gu, Y.; Lin, J.-M.; Huang, M.-L.; Huang, Y.-F.; Wu, J.-H. Design of a Novel Redox-Active Gel Polymer Electrolyte with a Dual-Role Ionic Liquid for Flexible Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2018**, *268*, 562–568.
- (82) Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W. Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (31), 9994–9995.
- (83) Gélinas, B.; Rochefort, D. Synthesis and Characterization of an Electroactive Ionic Liquid Based on the Ferrocenylsulfonyl (Trifluoromethylsulfonyl) Imide Anion. *Electrochimica Acta* **2015**, *162*, 36–44.
- (84) Xie, H. J.; Gélinas, B.; Rochefort, D. Redox-Active Electrolyte Supercapacitors Using Electroactive Ionic Liquids. *Electrochemistry Communications* **2016**, *66*, 42–45.
- (85) Mourad, E.; Coustan, L.; Freunberger, S. A.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Favier, F.; Fontaine, O. Biredox Ionic Liquids: Electrochemical Investigation and Impact of Ion Size on Electron Transfer. *Electrochimica Acta* **2016**, *206*, 513–523.
- (86) Mourad, E.; Coustan, L.; Lannelongue, P.; Zigah, D.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Freunberger, S. A.; Favier, F.; Fontaine, O. Biredox Ionic Liquids with Solid-like Redox Density in the Liquid State for High-Energy Supercapacitors. *Nature Materials* **2017**, *16* (4), 446–453.
- (87) Piwek, J.; Platek, A.; Fic, K.; Frackowiak, E. Carbon-Based Electrochemical Capacitors with Acetate Aqueous Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2016**, *215*, 179–186.
- (88) Evanko, B.; Boettcher, S. W.; Yoo, S. J.; Stucky, G. D. Redox-Enhanced Electrochemical Capacitors: Status, Opportunity, and Best Practices for Performance Evaluation. *ACS Energy Letters* **2017**, *2* (11), 2581–2590.
- (89) Akinwolemiwa, B.; Peng, C.; Chen, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (5), A5054.

- (90) Andrew, E. R. Magic Angle Spinning in Solid State NMR Spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1981**, 299 (1452), 505–520.
- (91) Nishiyama, Y.; Hou, G.; Agarwal, V.; Su, Y.; Ramamoorthy, A. Ultrafast Magic Angle Spinning Solid-State NMR Spectroscopy: Advances in Methodology and Applications. *Chemical Reviews* **2022**.
- (92) Wang, Y.; Malveau, C.; Rochefort, D. Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study of Charge Storage in Supercapacitor with Redox Ionic Liquid Electrolyte. *Energy Storage Materials* **2019**, 20, 80–88.
- (93) Kornyshev, A. A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (20), 5545–5557.
- (94) Kondrat, S.; Kornyshev, A. Superionic State in Double-Layer Capacitors with Nanoporous Electrodes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, 23 (2), 022201.
- (95) Forse, A. C.; Merlet, C.; Griffin, J. M.; Grey, C. P. New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (18), 5731–5744.
- (96) Boukhalfa, S.; He, L.; Melnichenko, Y. B.; Yushin, G. Small-angle Neutron Scattering for in Situ Probing of Ion Adsorption inside Micropores. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (17), 4618–4622.
- (97) Boukhalfa, S.; Gordon, D.; He, L.; Melnichenko, Y. B.; Nitta, N.; Magasinski, A.; Yushin, G. In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors. *ACS Nano* **2014**, 8 (3), 2495–2503.
- (98) Prehal, C.; Weingarth, D.; Perre, E.; Lechner, R. T.; Amenitsch, H.; Paris, O.; Presser, V. Tracking the Structural Arrangement of Ions in Carbon Supercapacitor Nanopores Using in Situ Small-Angle X-Ray Scattering. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (6), 1725–1735.
- (99) Richey, F. W.; Dyatkin, B.; Gogotsi, Y.; Elabd, Y. A. Ion Dynamics in Porous Carbon Electrodes in Supercapacitors Using in Situ Infrared Spectroelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (34), 12818–12826.

- (100) Richey, F. W.; Tran, C.; Kalra, V.; Elabd, Y. A. Ionic Liquid Dynamics in Nanoporous Carbon Nanofibers in Supercapacitors Measured with in Operando Infrared Spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (38), 21846–21855.
- (101) Levi, M. D.; Salitra, G.; Levy, N.; Aurbach, D.; Maier, J. Application of a Quartz-Crystal Microbalance to Measure Ionic Fluxes in Microporous Carbons for Energy Storage. *Nature materials* **2009**, *8* (11), 872–875.
- (102) Levi, M. D.; Levy, N.; Sigalov, S.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Maier, J. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (38), 13220–13222.
- (103) Deschamps, M.; Gilbert, E.; Azais, P.; Raymundo-Piñero, E.; Ammar, M. R.; Simon, P.; Massiot, D.; Béguin, F. Exploring Electrolyte Organization in Supercapacitor Electrodes with Solid-State NMR. *Nature materials* **2013**, *12* (4), 351–358.
- (104) Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Merlet, C.; Bayley, P. M.; Wang, H.; Simon, P.; Grey, C. P. NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (22), 7231–7242.
- (105) Pell, W. G.; Conway, B. E. Analysis of Power Limitations at Porous Supercapacitor Electrodes under Cyclic Voltammetry Modulation and Dc Charge. *Journal of Power Sources* **2001**, *96* (1), 57–67.
- (106) Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Desolvation of Ions in Subnanometer Pores and Its Effect on Capacitance and Double-layer Theory. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (18), 3392–3395.
- (107) Harris, R. K.; Thompson, T. V.; Norman, P. R.; Pottage, C. Phosphorus-31 NMR Studies of Adsorption onto Activated Carbon. *Carbon* **1999**, *37* (9), 1425–1430.
- (108) Anderson, R. J.; McNicholas, T. P.; Kleinhammes, A.; Wang, A.; Liu, J.; Wu, Y. NMR Methods for Characterizing the Pore Structures and Hydrogen Storage Properties of Microporous Carbons. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (25), 8618–8626.
- (109) Borchardt, L.; Oschatz, M.; Paasch, S.; Kaskel, S.; Brunner, E. Interaction of Electrolyte Molecules with Carbon Materials of Well-Defined Porosity: Characterization by Solid-State NMR Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (36), 15177–15184.

- (110) Griffin, J. M.; Forse, A. C.; Wang, H.; Trease, N. M.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Grey, C. P. Ion Counting in Supercapacitor Electrodes Using NMR Spectroscopy. *Faraday discussions* **2014**, *176*, 49–68.
- (111) Griffin, J. M.; Forse, A. C.; Tsai, W.-Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Grey, C. P. In Situ NMR and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Techniques Reveal the Structure of the Electrical Double Layer in Supercapacitors. *Nature materials* **2015**, *14* (8), 812–819.

