

UNIVERSITÉ DE NANTES
École Polytech' Nantes

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Département de Chimie

ÉCOLE DOCTORALE
MATIÈRE, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2015

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Matériaux nanocomposite pour le stockage de l'énergie

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Discipline : Sciences des matériaux

Spécialité : Électrochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Alban MOREL

Le 14 avril 2015, devant le jury ci-dessous

Président Benoît MARSAN

Professeur, Université du Québec À Montréal

Rapporteurs Andréa BALDUCCI

Chercheur, Universität Münster

Mickaël DOLLE

Professeur, Université de Montréal

Examineur Pierry-Yves JOUAN

Professeur, Université de Nantes

Directeur de thèse Thierry Brousse

Professeur, Université de Nantes

Co-Directeur de thèse Daniel Bélanger

Professeur, Université du Québec À Montréal

REMERCIEMENTS

L'aboutissement de cette thèse, qui est loin d'être un travail solitaire, n'aurait pu être possible sans l'implication d'un grand nombre de personnes.

Tout d'abord, j'adresse un Grand Merci à mes deux directeurs de recherche, les professeurs Thierry Brousse et Daniel Bélanger, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et pour m'avoir fait confiance jusqu'au bout. Je les remercie aussi pour leur grande disponibilité, leurs conseils et pour m'avoir guidé dans mes recherches tout en me laissant une très grande autonomie scientifique. Ces quatre années de doctorat, réparties entre Nantes et Montréal, m'ont permis de m'épanouir tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

Je remercie les professeurs qui m'ont suivi pendant mon doctorat via les différents examens du programme de doctorat à l'UQAM, ainsi que les professeurs de mon comité de suivi de thèse Français.

Je souhaite remercier par ailleurs les administrations et les directeurs de programmes de l'Université de Nantes et de l'UQAM, pour avoir rendu possible cette cotutelle.

Je tiens aussi à remercier les professeurs qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ce travail a pu être réalisé grâce au soutien financier du CRSNG, de l'UQAM, de NanoQAM, du gouvernement Français et de l'IMN, et, je les en remercie vivement.

De plus, j'exprime tous mes remerciements aux nombreuses personnes qui m'ont aidé dans mes différentes démarches tout au long de ma thèse: Charlotte de la Chevrotière (UQAM), Luc Arsenault (UQAM), Sonia Lachance (UQAM), Dr. Gwenaël Chamoulaud (NanoQAM), Gisèle Legault (UQAM), Alexandre Robichaud (NanoQAM), Nicole MacDonald (CM2), Fanch Guilloux (Polytech'Nantes), Dr. Olivier Crosnier (Polytech'Nantes), Dr. Cédric Martin (Polytech'Nantes), Dr. François Moser (Polytech'Nantes), Dr. Claudia Ramirez Castro (Polytech'Nantes), Yann Borjon-Piron (Polytech'Nantes) et enfin Sylviane Morel (ma maman).

Bien évidemment, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé les laboratoires et bureaux, tant à Polytech'Nantes qu'à l'UQAM, pour leur bonne humeur et leurs bons conseils.

Enfin, mes remerciements vont également à mes parents, ma sœur et sa famille ainsi que mes proches, en France et à Montréal, pour leur soutien moral infaillible durant cette magnifique et intense aventure.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XXI
RÉSUMÉ	XXIII
SUMMARY	XXV
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	
1.1 Stockage réversible de l'énergie électrique	2
1.1.1 Condensateurs diélectriques.....	4
1.1.2 Accumulateurs électrochimiques	5
1.1.3 Supercondensateurs électrochimiques.....	6
1.2 Supercondensateurs électrochimiques	8
1.2.1 Mécanismes et matériaux pour condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs : Electrochemical Double Layer Capacitors)	8
1.2.2 Caractéristiques générales des supercondensateurs électrochimiques	33
1.2.3 Systèmes symétriques : concept, limitations et solutions	36
1.3 Systèmes asymétriques et systèmes hybrides aqueux	39
1.3.1 Supercondensateurs électrochimiques asymétriques	39
1.3.2 Supercondensateurs électrochimiques hybrides.....	47
1.4 Objectifs.....	58
CHAPITRE II	
CO ₃ O ₄ -CARBONE : MATERIAU NANOCOMPOSITE POUR ELECTRODE POSITIVE D'UN SUPERCONDENSATEUR ELECTROCHIMIQUE HYBRIDE	
2.1 Co ₃ O ₄ : Généralités.....	61
2.1.1 Structure	61
2.1.2 Propriétés et applications	62
2.1.3 Application en supercondensateur	63

2.1.4	Limitations et stratégies proposées.....	66
2.2	Greffage (état de l'art):.....	71
2.2.1	Chimie des sels de diazonium	71
2.2.2	Greffage sur oxyde	75
2.3	Synthèse de nanoparticule Co_3O_4 par précipitation.....	80
2.3.1	Etat de l'art	80
2.3.2	Synthèse.....	82
2.3.3	Caractérisations.....	84
2.4	Fonctionnalisation de nanoparticules de Co_3O_4 par un acide phosphonique	89
2.4.1	Synthèse.....	89
2.4.2	Caractérisation	91
2.5	Pontage $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ par l'acide 4-aminobenzylephosphonique.....	114
2.5.1	Synthèse.....	114
2.5.2	Caractérisations physico-chimiques	116
2.5.3	Caractérisations électrochimiques	127
2.6	Conclusion	132
2.7	Perspectives.....	133
CHAPITRE III		
NITRURE DE VANADIUM : MATERIAU POUR ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ELECTROCHIMIQUE ASYMETRIQUE		
3.1	Nitrures de métaux de transition	136
3.1.1	Généralités	136
3.1.2	Nitrures de métaux de transition: matériaux d'électrodes pour supercondensateurs	138
3.2	VN en tant que matériau d'électrode de supercondensateur : état de l'art et objectifs de l'étude	141
3.2.1	Performances du nitrure de vanadium en tant qu'électrode de supercondensateur.....	141
3.2.2	Synthèses	146
3.2.3	Mécanisme de stockage de charge.....	147
3.2.4	Objectifs de l'étude.....	150

3.3	Synthèse d'un matériau modèle.....	151
3.3.1	Pulvérisation cathodique réactive:	151
3.3.2	Caractérisations physico-chimiques.....	155
3.4	Caractérisations électrochimiques.....	171
3.4.1	Conditions optimales d'utilisation pour une application en supercondensateur électrochimique (étude dans 1 M KOH)	171
3.4.2	Influence de l'oxygène.....	173
3.4.3	Détermination des bornes de potentiel à utiliser	178
3.4.4	Etude du mécanisme.....	190
3.5	Conclusion.....	214
3.5.1	Caractérisations physico-chimiques.....	214
3.5.2	Electrochimie :	215
3.6	Perspectives	216
CHAPITRE IV		
REALISATION D'UN MICROSYSTEME VN/KOH _{AQ} /CO ₃ O ₄		
4.1	Introduction.....	219
4.2	Microsupercondensateur électrochimique ^{350,351}	220
4.2.1	Applications	220
4.2.2	Configurations de cellule	223
4.2.3	Procédé de fabrication.....	226
4.2.4	Performances.....	234
4.3	Systèmes macro et micro utilisant une électrode à base de VN	236
4.3.1	Systèmes dans KOH.....	236
4.3.2	Systèmes en pH neutre	241
4.4.1	Préparation de films minces de Co ₃ O ₄ par électrochimie : revue de la littérature	248
4.4.2	Préparation de films minces de Co ₃ O ₄	250
4.4.3	Assemblage et caractérisation d'un microsysteme VN//Co ₃ O ₄	267
4.5	Conclusion.....	285
4.6	Perspectives	287
CHAPITRE V		

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	289
BIBLIOGRAPHIE	295

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1	Diagramme de Ragone comparant les différentes technologies de stockage de l'énergie ¹ . (Les lignes obliques représentent le temps nécessaire pour décharger complètement un système d'une énergie et d'une puissance spécifique donnée) 3
1.2	Schéma d'un condensateur diélectrique. 5
1.3	Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion ² 6
1.4	a) Modèle de la double couche de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée ³ . b) Capacité expérimentale en fonction du potentiel d'une électrode de mercure dans une solution de NaF de différentes concentrations ⁵ 10
1.5	Profil de capacité en fonction du potentiel calculé selon la théorie de Gouy-Chapman ⁸ 11
1.6	Modèle de la double couche de Gouy-Chapman-Stern et Grahame et profil de potentiel associé ⁹ 13
1.7	Illustration des « plans de base » et des « plans de bordure » dans un graphite pyrolytique ¹¹ 14
1.8	Schéma d'un grain de carbone activé ¹⁴ 16
1.9	Variation de la capacité en fonction du diamètre des pores ¹² 19
1.10	a) Illustration de trois réactions redox donnant lieu à une capacité totale constante en fonction du potentiel ³⁹ . b) Voltampérogrammes cycliques expérimentaux d'une électrode de RuO ₂ dans 1 M H ₂ SO ₄ ³⁹ 23
1.11	a) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de MnO ₂ amorphe. b) Valeur de capacité en fonction de la surface spécifique rapportée dans la littérature (● indiquant les matériaux cristallins et les ■ indiquant les matériaux amorphes) ⁶⁰ 26
1.12	Mécanisme de dopage-dédopage d'un polymère conducteur ⁸² 29

1.13	a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type I ⁸² . b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type I ⁸²	30
1.14	a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type II ⁸² . b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type II ⁸²	30
1.15	a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type III ⁸² . b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type III ⁸²	31
1.16	Représentation du voltampérogramme cyclique de chaque électrode dans le cas d'un montage symétrique et dans le cas d'un montage hybride ³	39
1.17	Représentation du voltampérogramme cyclique de chaque électrode dans le cas d'un système MnO ₂ symétrique et dans le cas d'un système carbone activé//MnO ₂ asymétrique ³	41
1.18	Cycles galvanostatiques de charge et de décharge de différents condensateurs électrochimiques dans K ₂ SO ₄ : (a) MnO ₂ //MnO ₂ , (b) Fe ₃ O ₄ //MnO ₂ , (c) AC//MnO ₂ ⁹²	41
1.19	a) Processus redox de l'anthraquinone en milieu acide et évolution de la capacité de chaque élément du système avec la quantité de AQ greffée ¹¹⁵ (le trait en pointillés représente la capacité de double couche relative à la masse de Black Pearls dans le matériau modifié) . b) CV à 100 mV.s ⁻¹ d'une électrode de Vulc-AQ dans 1,0 M de H ₂ SO ₄ (aq). Le voltampérogramme cyclique initial est montré en trait plein gras, tandis que la courbe en pointillés a été enregistrée après immersion dans du benzène pendant 15 min. et la courbe en trait fin plein a été enregistrée après une seconde immersion dans du nouveau benzène ¹¹⁷	45
1.20	Diagramme de Ragone comparant un système symétrique carbone//carbone et un système asymétrique carbone//V ₂ O ₅ .0,6 H ₂ O dans 0,5 M K ₂ SO ₄ ¹²⁶	47
1.21	Energie, E, puissance, P, et tension, V, pour chacune des électrodes du condensateur (---), un condensateur symétrique à deux électrodes (· · ·) et un condensateur asymétrique (—)E/E _{c max} , P/P _{c max} et V/V _{c max} en fonction du temps de décharge (temps « réduit ») t/t _m ; où E _{c max} , P _{c max} and V _{c max} sont la puissance, l'énergie et la tension maximale d'une seule électrode capacitive, et t _m est le temps nécessaire pour complètement décharger l'électrode capacitive ¹²⁸	49
2.1	Représentation schématique de la structure spinelle du Co ₃ O ₄ ¹⁶⁰	62

2.2	Voltampérogramme cyclique d'une électrode de Co_3O_4 dans 0,9 M KOH à 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ¹⁹¹	64
2.3	Diagramme d'énergie du Co_3O_4 illustrant la transition possible isolant/conducteur lorsque des ions Co^{4+} sont créés dans certains sites octaédriques ¹⁶⁰	69
2.4	Processus de greffage par ion diazonium ²²⁸	71
2.5	Pontage moléculaire C/silicium par double diazotation ²³⁵	73
2.6	Schéma de réaction des alcoxysilanes ²⁴⁷	77
2.7	Mécanisme de formation d'une monocouche avec une molécule ayant une fonction terminale acide phosphonique ²⁵⁷	79
2.8	Diagramme de diffraction de rayons X sur la poudre de Co_3O_4 obtenue après traitement thermique à 300°C	85
2.9	Imagerie MEB de Co_3O_4 après recuit à 300°C	86
2.10	Distribution poreuse en fonction du diamètre des pores de Co_3O_4	87
2.11	Spectre infrarouge d'une pastille de KBr/ Co_3O_4	88
2.12	Schéma réactionnel de la synthèse de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	90
2.13	Structure de a) l'acide 4-aminobenzylephosphonique et de b) l'acide benzylephosphonique	91
2.14	Spectres infrarouges de a) l'acide benzylephosphonique et de b) l'acide 4-aminobenzylephosphonique	92
2.15	Equilibre entre la forme non-ionisée (à gauche) et zwitterionique (à droite) de l'acide 4-aminobenzylephosphonique	92
2.16	Spectres de zone C1s de : a) l'acide benzylephosphonique et b) l'acide 4-aminobenzylephosphonique	95
2.17	Spectre de zone N1s de l'acide 4-aminobenzylephosphonique	96
2.18	Spectres de zones P2p (a et b) et O1s (c et d) de l'acide benzylephosphonique (a et c) et l'acide 4-aminobenzylephosphonique (b et d)	98
2.19	Comparaison des spectres infrarouges des échantillons : a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-benzylephosphonique}$ ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$) et c) acide benzylephosphonique	101
2.20	Comparaison des spectres infrarouges des échantillons : a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ et c) acide 4-aminobenzylephosphonique	102

2.21	Spectre de survol des échantillons Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	104
2.22	Spectre de zone C1s des échantillons a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	105
2.23	Spectres des zones Co2p (a, b et c) et O1s (d, e et f) des échantillons Co_3O_4 (a et d), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ (b et e) et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ (c et f).	107
2.24	Comparaison des spectres de zone P2p des acides a) benzylephosphonique et d) 4-aminobenzylephosphonique, ainsi que des échantillons b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	108
2.25	Spectres de zone N1s de a) l'acide 4-aminobenzylephosphonique et b) du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	111
2.26	Schéma réactionnel de pontage moléculaire entre $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ et une fibre de carbone via diazotation de l'amine.	115
2.27	Photographies MEB des échantillons a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$, b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$, c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$	116
2.28	Analyse thermogravimétrique des échantillons Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$	118
2.29	Spectres de zone C1s des échantillons a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$, b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$ et c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$	120
2.30	Spectres de zone Co2p (a, b et c) et O1s (d, e et f) des échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$ (a, d), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$ (b, e) et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$ (c, f).	121
2.31	Spectres de zone P2p des échantillons a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$, b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$, c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$ et d) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	123
2.32	Comparaison des spectres de zone N1s des échantillons a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ et b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$	125
2.33	a) Schéma d'une microélectrode à cavité et b) schéma de son remplissage ²⁹¹	127
2.34	a) Voltampérogrammes cycliques à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH et b) capacités (%) en fonction de la vitesse de balayage des échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$	129
2.35	Potentiels des pics anodiques et cathodiques (a) et écart de potentiel entre ces derniers en fonction de la vitesse de balayage pour chacun des échantillons (b).	131

3.1	Capacité spécifique ($F.g^{-1}$) en fonction de la surface B.E.T ($m^2.g^{-1}$).	145
3.2	Voltampérogramme cyclique d'une électrode de VN à $2 mV.s^{-1}$ dans 1 M KOH obtenu par Choi <i>et al.</i> ⁸⁷	148
3.3	Diagramme potentiel-pH calculé par Kelsall <i>et al.</i> ³³² pour le système V- H_2O à 298K. Activité des espèces dissoutes: 0,01.....	149
3.4	Schéma de la technique de pulvérisation cathodique ³³³	151
3.5	Constitution d'une électrode de nitrure de vanadium.....	153
3.6	Image MEB d'un dépôt de Ti 36 min / VN 60 min. a) vue de coupe (x 30k), b) vue de dessus (x 30k) et c) vue de dessus (x 75k).	157
3.7	Image AFM d'un dépôt de Ti 12 min / VN 30 min (Fréquence d'acquisition : 1Hz).	158
3.8	a) Image AFM 500x500nm, b) Image AFM de profil selon x (y=250 nm) (Fréquence d'acquisition : 1Hz).	159
3.9	Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt du titane et du nitrure de vanadium.	160
3.10	Diffractogramme de dépôts Ti / VN. Les temps de dépôt de chacun des matériaux est indiqué.	163
3.11	Affinement Rietveld du diffractogramme d'un dépôt de Ti 12 min / VN 60 min.	164
3.12	Evolution du paramètre de maille cubique du nitrure de vanadium en fonction du taux d'azote ²⁹⁶	165
3.13	Spectre XPS de survol d'un échantillon Ti 12 min / VN 30 min.	167
3.14	Spectres de zones a) C1s, b) N1s, c) V2p et d) O1s.	169
3.15	Schéma de configuration de cellule à trois électrodes utilisée dans cette étude.	172
3.16	Photo de la cellule à trois électrodes.....	173
3.17	Voltampérogramme cyclique pour les cycles 1, 2 et 20 d'une électrode de Ti 60 nm / VN 140 nm dans 1 M KOH sous air à $10 mV.s^{-1}$	174
3.18	Comparaison des voltampérogrammes cycliques d'un dépôt de Ti 60 nm / VN 140 nm sous N_2 et O_2 ainsi que d'un échantillon de Ti 60 nm.	175

3.19	Evolution du potentiel en circuit ouvert d'une électrode de VN dans 1 M KOH initialement polarisée à divers potentiels (-1,0 et -0,5 V) sous N ₂ et sous O ₂	177
3.20	Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N ₂ : a) Voltampérogramme cyclique de VN entre le potentiel en circuit ouvert (OCP) et différentes limites négatives à 5 mV.s ⁻¹ , b) Diagramme de Nyquist à différents potentiels, c) Angle de phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels.	179
3.21	a) Voltampérogramme cyclique de VN entre -1,0 V et différentes limites positives à 5 mV.s ⁻¹ , b) Diagramme de Nyquist à différents potentiels, c) Angle de phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels. Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N ₂	182
3.22	Evolution de la capacité au cours de 1000 cycles à 20 mV.s ⁻¹ dans 1 M KOH entre -1,0 V et différentes limites positives, a) en mF.cm ⁻² , b) en %.....	184
3.23	Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 5 mV.s ⁻¹ dans 1 M KOH sous N ₂ avant et après 1000 cycles.....	185
3.24	Comparaison des voltampérogrammes cycliques pour différentes vitesses de balayage, a) avant 1000 cycles et b) après 1000 cycles. c) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage. Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N ₂	187
3.25	Evolution de la capacité au cours de 10000 cycles dans 1 M KOH à 20 mV.s ⁻¹ entre -0,4 et -1,0 V vs. Hg/HgO.....	189
3.26	Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 5 mV.s ⁻¹ d'une électrode de Ti 200 nm / VN 280 nm dans 1 M KOH sous N ₂ pour a) différentes bornes négatives et b) différentes bornes positives.....	190
3.27	Voltampérogramme cyclique d'une électrode Ti 60 nm / VN 140 nm à 20 mV.s ⁻¹ sous N ₂ dans 1 M KOH et 1 M TEAOH.	191
3.28	Voltampérogramme cyclique d'une électrode Ti 60 nm / VN 140 nm à 20 mV.s ⁻¹ après 1000 cycles sous N ₂ dans 1 M HCl.....	192
3.29	Comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus à 5 mV.s ⁻¹ sous N ₂ pour a) différents cations de concentration 0,1 M (anion = Cl ⁻) et pour b) différents anions de concentration 0,1 M (cation = K ⁺).	193
3.30	a) Voltampérogrammes cycliques après 1000 cycles à 20 mV.s ⁻¹ sous N ₂ de VN dans 1 M KCl et 1 M CH ₃ COONH ₄ . b) Comparaison des	

	voltampérogrammes cycliques après 1000 cycles à 20 mV.s^{-1} sous N_2 dans 1 M NH_4Cl , 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et 1 M CH_3COOK	194
3.31	Comparaison des voltampérogrammes cycliques de VN obtenus pour différents électrolytes de différents pH sous N_2 , à une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}	195
3.32	a) Evolution de la capacité durant 1000 cycles pour différents électrolytes (1 M) à 20 mV.s^{-1} sous N_2 . b) Capacité à différentes vitesses de balayage pour différents électrolytes (1 M) sous N_2 après 1000 cycles.....	197
3.33	a) Potentiel redox apparent vs. pH. b) Données expérimentales de la figure 3.33a sur le diagramme potentiel-pH réalisé par Kelsall <i>et al.</i> ³³²	199
3.34	Variation de la charge voltampérométrique (Q) et de la capacité surfacique (C) en fonction de l'épaisseur de VN déposé sur 200 nm de Ti.....	201
3.35	a) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de Ti 60 nm / VN 30 nm cyclée à 5 mV.s^{-1} dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ avec et sans 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. b) Soustraction des courants obtenus avec et sans $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ à différentes vitesses de balayage.	203
3.36	Surface électroactive calculée à partir du courant de pic pour la réduction de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ en fonction de l'épaisseur du dépôt de VN.....	204
3.37	Variation de la capacité a) par unité de surface géométrique, b) par unité de surface "électroactive Ru" et c) par unité de volume de VN en fonction de l'épaisseur de VN.....	205
3.38	a) Champs de diffusion à long temps d'expérience et b) à court temps d'expérience. Les pointillés représentent les surfaces de concentration constante dans la couche de diffusion, les flèches indiquent les gradients de concentration ⁸	206
3.39	Variation de l'inverse de la charge en fonction de $v^{1/2}$ pour RuO_2 dans 1) HClO_4 et 2) KOH ⁵¹	207
3.40	Analyse cinétique du comportement électrochimique de T- Nb_2O_5 : a) Voltampérogrammes cycliques de 100 à 500 mV.s^{-1} dans 1 M LiClO_4 dans du carbonate de propylène. b) Détermination de la valeur de b dans la relation $i=av^b$ pour différentes vitesses de balayage ³⁴⁵	208
3.41	Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 500 mV.s^{-1} avec et sans compensation de chute ohmique d'un dépôt de Ti 200 nm / VN 30 nm.	209

3.42	Graphiques typiques obtenus pour une électrode de VN dans 1 M KOH : a) Détermination du paramètre b dans la relation $i=av^b$ pour les courants de pics. b) Evolution du potentiel de pics en fonction de la vitesse de balayage.....	211
4.1	Système intégré énergétiquement autonome ³⁵²	221
4.2	Architectures de cellule envisageables pour la réalisation de microsystèmes ³⁵⁰	224
4.3	Microsupercondensateur avec 20 doigts de 40 μm de largeur et 400 μm de long, et séparés de 40 μm ³⁷⁵	228
4.4	Représentation sur le diagramme de Ragone des performances actuelles des microsupercondensateurs ³⁵¹ (Le rectangle rouge représente les performances mesurées dans ce travail pour notre système VN/KOHaq/Co ₃ O ₄).	235
4.5	a) Voltampérogramme cyclique d'électrode de VN et de NiO _x . b) Evolution du potentiel de chaque électrode et de la tension de cellule lors d'un cycle galvanostatique ¹⁵⁷	237
4.6	a) Evolution du potentiel en cyclage galvanostatique, une image du dispositif interdigité est insérée en haut à droite. b) Voltampérogramme de chaque matériau (VN entre -1,2 et -0,4 V et NiO entre -0,4 et 0,6 V) ¹⁵⁸	238
4.7	a) Voltampérogrammes cycliques de chaque matériau d'électrode utilisé pour le système hybride VN/KOHaq/Co(OH) ₂ . b) Evolution de la tension de cellule lors d'un cycle galvanostatique ⁴¹⁴	240
4.8	Diagramme de Ragone comparant le système hybride réalisé à plusieurs autres dispositifs symétriques ⁴¹⁴	241
4.9	a) Evolution de la tension de cellule lors de cycles galvanostatiques à différentes densités de courants. b) Voltampérogrammes cycliques obtenus pour chaque électrode et pour le système complet VN/Na ₂ SO _{4aq} /MnO ₂ ³⁴⁹	243
4.10	a) Evolution de la tension de cellule lors de cycle galvanostatique pour différentes limites de tension maximales. b) Voltampérogramme cyclique obtenu pour les différents matériaux d'électrodes utilisées dans le système complet VN/LiCl _{gelPVA} /VO _x ¹²⁷	245
4.11	Procédure de réalisation d'un système interdigité VN/KOHaq/Co ₃ O ₄	246
4.12	Schéma d'un dispositif VN/KOHaq/Co ₃ O ₄ "face-à-face".....	247
4.13	Masques utilisés pour le dépôt PVD de a) collecteurs de courant d'or et b) d'électrodes de VN.	251

4.14	Dispositif utilisé pour l'électroprécipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sur les collecteurs d'or.	253
4.15	Photographie du dépôt obtenue a) après électroprécipitation et b) après traitement thermique à 300°C	255
4.16	Image de microscopie électronique : a) vue de coupe du dépôt après traitement thermique. b) et c) zooms à différents endroits du dépôt.	256
4.17	Photographies prises en microscope optique a) du haut et b) du bas d'un doigt d'électrode interdigité de Co_3O_4 (déposé par courant continu).	257
4.18	Evolution du potentiel du collecteur de courant au cours du temps lors de l'électroprécipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$	258
4.19	a) Evolution du potentiel au cours du temps lors de l'application d'impulsions de courant. b) Détail des impulsions de courant et de leurs répercussions sur le potentiel d'électrode au cours du temps.	260
4.20	Photographies prises en microscope optique a) du haut et b) du bas d'un doigt d'électrode interdigité de Co_3O_4 (déposé par impulsions de courant).	261
4.21	Dépôt vue a) de coupe et b) de dessus en microscopie électronique à balayage.	262
4.22	a) Diagramme de diffraction de rayons X sur le dépôt obtenu après traitement thermique à 300°C . b) Agrandissement du diffractogramme présenté en (a). c) Diffractogrammes de référence des différentes phases identifiées dans le diffractogramme.	263
4.23	a) Voltampérogramme cyclique enregistré à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH entre 0 V et différentes bornes positives d'une électrode de Co_3O_4 . b) Valeurs de courant après 5 minutes de chronoampérométrie à différents potentiels; l'inséré illustre l'expérience de chronoampérométrie pour une valeur de potentiel.	264
4.24	a) Epaisseur du dépôt en fonction du temps de dépôt. b) Evolution de la charge stockée avec la vitesse de balayage.	267
4.25	Evolution de la charge d'une électrode de Co_3O_4 en fonction du potentiel lors d'une décharge en voltampérométrie à balayage linéaire à 5 mV/s	270
4.26	Voltampérogramme cyclique à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de chacune des électrodes dans 1 M KOH	271
4.27	a) Evolution de la tension de cellule et du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge galvanostatique à $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. b) Evolution de	

	la tension de cellule en cycle de charge/décharge galvanostatique pour différentes densités de courant.	274
4.28	a) Charge stockée et efficacité coulombique à différentes densités de courant de charge et de décharge et b) évolution de la tension de cellule lors d'un cycle de charge/décharge à $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, avant et après 38000 cycles à $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	275
4.29	a) Charge stockée avec le nombre de cycles effectués. b) plage de potentiel utilisée par chaque électrode lors de chaque cycle.....	278
4.30	Détermination de l'ESR selon le protocole proposé par Burke et Miller ⁴¹⁹ pour un courant de décharge de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ après maintien du potentiel pendant 1 minute.	281
4.31	Evolution du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge à $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	282
4.32	Diagramme de Ragone rapportant les performances mesurées pour le dispositif hybride $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{VN}$	284

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Performances de différents EC qui montrent tous des tensions de cellules améliorées (1.2 V à 2.2 V) pour une configuration asymétrique. Abréviations : carbone activé (AC), polyaniline (PANI), polypyrrole (Ppy), poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), acier inoxydable (SS) ⁶¹	43
1.2	Performances de différents supercondensateurs symétriques ou hybrides ¹⁵⁰	55
1.3	Densités massiques d'énergie et de puissance de différents dispositifs aqueux ¹⁵⁷	57
2.1	Taille des cristallites (Scherrer) selon les différentes orientations.	85
2.2	Récapitulatif des différentes contributions des éléments dans l'acide 4-aminobenzylephosphonique et l'acide benzylephosphonique.	99
2.3	Position et concentration de chaque composante et élément pour les échantillons Co ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ -BP et Co ₃ O ₄ -BP-NH ₂	112
2.4	Composition massique des échantillons Co ₃ O ₄ +fibres, Co ₃ O ₄ -BP+fibres et Co ₃ O ₄ -BP-NH ₂ *-fibres.	118
2.5	Position et concentration de chaque composante et élément des échantillons Co ₃ O ₄ +fibres, Co ₃ O ₄ -BP+fibres et Co ₃ O ₄ -BP-NH ₂ *-fibres.....	126
3.1	Caractéristiques physiques du vanadium et son nitrure ²⁹⁴	137
3.2	Capacité mesurée pour différents électrolytes.	142
3.3	Conditions expérimentales utilisées dans chaque étude et performances obtenues.	144
3.4	Précurseurs de vanadium et d'azote utilisés pour la synthèse du nitrure dans les différentes études.....	146
3.5	Conditions de dépôt par pulvérisation cathodique.....	154
3.6	Résistivité (mΩ.cm) des dépôts pour différents temps (min) de dépôts de Ti et de VN.....	162

3.7	Pourcentage atomique de chaque élément.	167
3.8	Composition et pH des électrolytes utilisés et potentiels redox apparents (E°) mesurés, tracés à la figure 3.33.	199
3.9	Valeur du paramètre b dans $i = av^b$ pour différentes épaisseurs de VN et différents électrolytes.	212
4.1	Caractéristiques de certains supercondensateurs électrochimiques commerciaux ³⁵¹	222
4.2	Conditions de dépôt utilisées pour la préparation des collecteurs d'or.	251
4.3	Valeur d'ESR calculée pour le système avant et après 38000 cycles pour différentes densités de courant.	281

RESUME

Dans un souci constant d'augmenter les densités volumiques d'énergie et de puissance des supercondensateurs électrochimiques, les objectifs de ce projet de doctorat consistent à étudier la faisabilité et les performances d'un système hybride nitrure de vanadium (VN)/KOH_{aq}/Co₃O₄. Ces deux matériaux d'électrodes présentent à la fois des masses volumiques 8 fois plus importantes que les matériaux capacitifs carbonés, actuellement utilisés dans les systèmes commercialisés, et des capacités massiques plus élevées, du fait de leur comportement respectivement pseudocapacitif (VN) et faradique (Co₃O₄) en milieu alcalin. Etant donné que les caractéristiques attrayantes des supercondensateurs électrochimiques sont leur densité de puissance et leur longue durée de vie, il est important de s'assurer que chacun de ces matériaux réponde à ces exigences.

Dans le but d'augmenter la cinétique des processus électrochimiques du Co₃O₄, des travaux ont porté sur la faisabilité d'établir un pontage moléculaire entre des nanoparticules de Co₃O₄ et des fibres de carbone. Il a alors été observé que l'obtention d'une répartition homogène et un contact intime entre le matériau actif et les fibres de carbone permettaient d'améliorer la réponse en puissance du phénomène cathodique de décharge. En revanche, aucun effet n'a été observé sur le phénomène faradique de charge, suggérant alors que cette limitation est intrinsèque au Co₃O₄ synthétisé.

Une étude approfondie, visant à déterminer les conditions d'utilisation, garantissant une longue durée de vie du nitrure de vanadium en électrolyte alcalin, a été réalisée. Pour ce faire, des électrodes de films minces ont été préparées par pulvérisation cathodique et caractérisées par électrochimie. Il a ainsi été déterminé que pour des potentiels plus positifs que -0,4 V vs. Hg/HgO dans 1 M KOH, les électrodes de VN présentent une perte de capacité régulière cycle après cycle, probablement due à un phénomène d'oxydation/dissolution du nitrure. Pour les mêmes raisons, il a été mis en évidence que l'oxygène doit être proscrit de l'électrolyte pour éviter une autodécharge de l'électrode. Dans cette même étude, le phénomène de stockage des charges à cette électrode a aussi été examiné. Lors du remplacement des anions et cations de l'électrolyte, il a été confirmé qu'en milieu alcalin, seuls les ions OH⁻ jouent un rôle dans le stockage des charges, tandis que les

protons jouent un rôle prépondérant dans la charge de l'électrode en milieu acide. Pour la première fois, il a été démontré qu'il est tout de même possible d'obtenir le maximum de capacité pour un électrolyte de pH neutre à base d'acétate d'ammonium. L'influence de l'épaisseur de dépôt sur la charge stockée a par la suite été investiguée. Ces dépôts se sont alors montrés très intéressants pour des applications en microsupercondensateurs électrochimiques, du fait de la possibilité de contrôler leur capacité par un simple contrôle de leur épaisseur, et de leur capacité volumique supérieure à 1000 F.cm^{-3} . Par ailleurs, des mesures électrochimiques ont permis d'établir que le stockage des charges se fait en surface du matériau et que la dépendance de la capacité avec l'épaisseur de dépôt résulte d'une porosité ouverte uniformément répartie dans l'épaisseur de dépôt.

Un microsystème VN/1 M $\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{Co}_3\text{O}_4$ a été réalisé, reprenant les films minces de VN étudiés auparavant et un film mince de Co_3O_4 , préparé par électroprécipitation et traitement thermique. Le système possède une capacité surfacique de $8,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ lorsque la tension de cellule varie de 1,55 à 0,91 V, donnant lieu à une densité d'énergie maximale de $1,8 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$. Un test de vieillissement sur 38000 cycles de charge/décharge a montré que le système est capable de conserver une capacité stable de 5 mF.cm^{-2} sur 25000 cycles après une phase de stabilisation de 13000 cycles.

SUMMARY

As part of a constant quest to seek to enhance the volumetric energy and power density of electrochemical capacitors (ECs), this thesis specifically aimed at studying the feasibility and the performances of a hybrid device VN/KOH_{aq}/Co₃O₄. These two electrode materials present a density 8 times larger than the usual capacitive carbon material used in ECs, as well as a larger capacity per mass unit due to their pseudocapacitive (VN) and faradaic (Co₃O₄) properties. Considering that high power density and long cycle life make ECs attractive for some applications, it is important to ensure that each material fulfills these specifications.

With the aim of improving the kinetics of the electrochemical processes involved of Co₃O₄ electrodes, the feasibility of establishing a molecular bridge between Co₃O₄ nanoparticles and carbon fibers was investigated. It was observed that a homogeneous distribution and an intimate contact between the active material and the carbon fibers decreased the time response of the cathodic discharge phenomenon. However, no effect was observed on the kinetics of the anodic charge reaction, suggesting an intrinsic limitation of Co₃O₄.

An extensive study was realized in order to determine the suitable conditions for the utilization of VN thin film as an active electrode material in an alkaline electrolyte. The VN thin film electrodes were prepared by reactive D.C. sputtering and electrochemically investigated. The VN electrodes showed poor stability for potentials more positive than -0.4 V vs. Hg/HgO in 1M KOH, with a monotonous decrease of the capacitance, presumably due to oxidation/dissolution of the nitride. For the same reasons, it was concluded that oxygen should be removed from the electrolyte. The charge storage processes of VN electrodes were investigated. Cyclic voltammetry results showed that only OH⁻ species contribute to the charge storage mechanism in alkaline electrolyte. In acidic media, the protons play a major role. To our knowledge, it is the first time that a high capacitance was demonstrated in a neutral pH electrolyte by using ammonium acetate as electrolyte. The influence of the film thickness on the capacitance was also examined. These thin VN films exhibited attractive properties for microdevice applications with a capacitance increasing proportionally with the thickness of the VN film, resulting in a volumetric capacitance larger than 1000 F.cm⁻³. Moreover, electrochemical measurements established that the charge storage mechanism takes place on the surface of the

material and that the variation of the capacitance with the thickness of the material originates from an open porosity of the film.

A VN/1 M KOH_{aq}/Co₃O₄ microdevice was realized, using a VN thin film and a Co₃O₄ thin film prepared by electroprecipitation followed by a heat treatment. The device showed a capacitance of 8.8 mF.cm⁻² and a maximal energy density of 1.8 μWh.cm⁻², with a cell voltage changing from 1.55 to 0.91 V. Stability tests over 38000 cycles demonstrated that the system could still store 5 mF.cm⁻² after a 13000 cycles stabilization period.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La population mondiale ne cesse d'augmenter, et de ce fait, la demande en énergie en fait autant. Pour répondre à cette demande, l'extraction des ressources d'énergies fossiles croît continuellement et celles-ci s'épuisent plus rapidement qu'elles ne se constituent. Tandis que nous nous attendons à une pénurie de ces ressources, de nouvelles sources de pétrole ou de gaz naturel sont découvertes et exploitées chaque année. Mais à quel prix ? En effet, même s'il se trouvait que la terre ait suffisamment de ressources pour subvenir à nos besoins en énergie, leurs exploitations nuit à l'écosystème dans lequel nous vivons de plusieurs manières : la destruction des sites dans lesquels se trouvent les ressources (exemple : cas des sables bitumineux), les accidents liés à l'exploitation (tels que les marées noires), ou plus globalement, la constante augmentation de l'émission et de l'accumulation des gaz à effet de serre. Les gaz à effet de serre sont la cause reconnue du réchauffement de notre planète ainsi que de l'acidification des océans pouvant mener à l'extinction de plusieurs espèces, à des changements climatiques radicaux et peut aboutir à moyen terme à l'extinction du monde tel que nous le connaissons.

La prise de conscience lente mais progressive de l'humanité sur ce problème, pousse vers l'élaboration d'une politique énergétique plus respectueuse de l'environnement, visant notamment à utiliser des sources d'énergie dites renouvelables telles que les énergies solaire, éolienne, hydraulique et géothermique. Un inconvénient majeur réside dans l'intermittence de certaines d'entre elles. Pour répondre à cette problématique, il est possible de stocker l'énergie électrique produite

par ces différentes sources lorsqu'elles sont actives (ex : le jour pour le solaire photovoltaïque) à l'aide d'accumulateurs électrochimiques pour la restituer lorsque le besoin s'en fait sentir.

Par ailleurs, un autre intérêt dans l'utilisation de ces accumulateurs électrochimiques est leur application possible pour des systèmes portatifs, loin de l'éolienne ou du barrage hydroélectrique. Il va sans dire que chaque application possède ses spécificités et son propre cahier des charges auxquels la source d'énergie doit répondre. Il est donc important de développer des accumulateurs adaptés aux différents besoins.

1.1 Stockage réversible de l'énergie électrique

Les différents systèmes permettant de stocker l'électricité de façon réversible peuvent être répertoriés selon les trois catégories suivantes : les condensateurs diélectriques, les accumulateurs ou générateurs électrochimiques et les supercondensateurs électrochimiques. Certains de ces systèmes font intervenir des réactions électrochimiques tandis que les autres font appel à des interactions électrostatiques. Dû à la très faible énergie stockée par les condensateurs diélectriques, ceux-ci ne peuvent être considérés comme une solution viable pour le stockage de l'énergie. En revanche, dans le but de comprendre et comparer les différents mécanismes de stockage de l'électricité, le fonctionnement et les performances de ces derniers seront tout de même décrits dans cette partie.

Les caractéristiques importantes pour les applications de ces systèmes sont, entre autres, leur durée de vie, leur coût, et leur densité massique ainsi que volumique d'énergie et de puissance. Le diagramme de Ragone (voir figure 1.1) permet de comparer les systèmes selon leurs densités d'énergie et de puissance. En analogie avec une voiture, la densité d'énergie représente l'autonomie, tandis que la densité de

puissance s'apparente à l'accélération dont celle-ci est capable. Il peut être observé, d'après la figure 1.1, que de façon générale, les condensateurs diélectriques permettront de stocker une très faible quantité d'énergie, mais qu'ils pourront en revanche la stocker et la délivrer en moins de quelques millisecondes. Les accumulateurs électrochimiques (ex. Li-ion et Ni/MH), par ailleurs, sont capables de stocker une très quantité d'énergie, mais leur densité de puissance est limitée. Les condensateurs électrochimiques présentent, quant à eux, une densité d'énergie intermédiaire et une densité de puissance plus importante que celle des accumulateurs électrochimiques. Ces propriétés rendent ces derniers systèmes attractifs, pour des applications demandant justement ces performances intermédiaires.

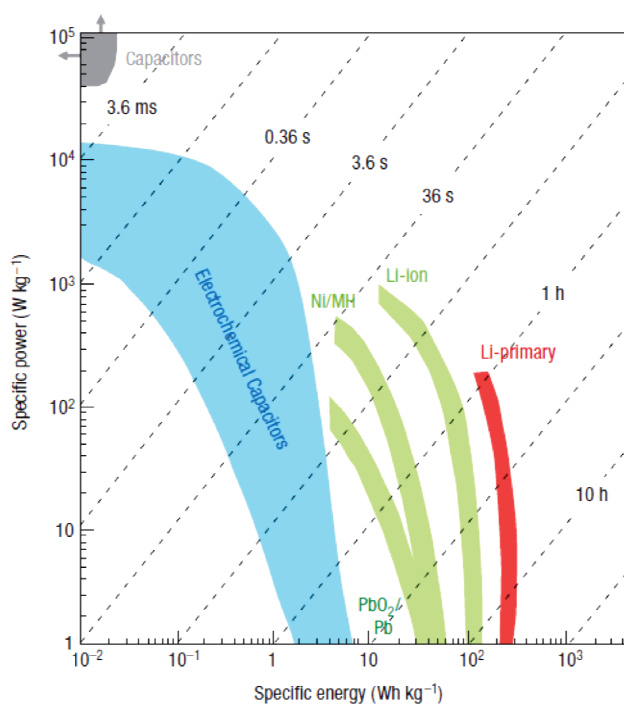


Figure 1.1 Diagramme de Ragone comparant les différentes technologies de stockage de l'énergie¹. (Les lignes obliques représentent le temps nécessaire pour décharger complètement un système d'une énergie et d'une puissance spécifique donnée)

1.1.1 Condensateurs diélectriques

Les condensateurs diélectriques sont constitués de deux électrodes ou armatures conductrices électroniques séparées par un diélectrique. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, le stockage des charges se fait de façon électrostatique de part et d'autre du diélectrique (voir figure 1.2). Le procédé de stockage des charges étant purement physique, il est donc très rapide (10^{-3} à 10^{-6} s) et grandement réversible, offrant donc une cyclabilité infinie et un rendement énergétique proche de 100%. Les puissances massiques obtenues dépassent 20 kW.kg^{-1} du fait des très grandes tensions pouvant être appliquées aux électrodes. La tension maximale pouvant être appliquée étant limitée à la tension de claquage du matériau diélectrique, cette dernière est déterminée par la constante diélectrique (ϵ_r) du matériau isolant ainsi que son épaisseur (d). La quantité d'énergie pouvant être stockée ($<0,1 \text{ Wh.kg}^{-1}$) est cependant extrêmement faible. En effet, la capacité d'un tel système est directement proportionnelle à la surface des électrodes (A) et inversement proportionnelle à la distance qui les sépare (d) (équation 1.1) (ϵ_0 étant la permittivité du vide $\approx 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) :

$$C = \epsilon_0 * \epsilon_r * A/d \quad (1.1)$$

Les condensateurs diélectriques sont donc utilisés pour des applications en circuits électroniques de filtrage ou lorsqu'une forte puissance ponctuelle est demandée (flash électronique ou laser pulsé).

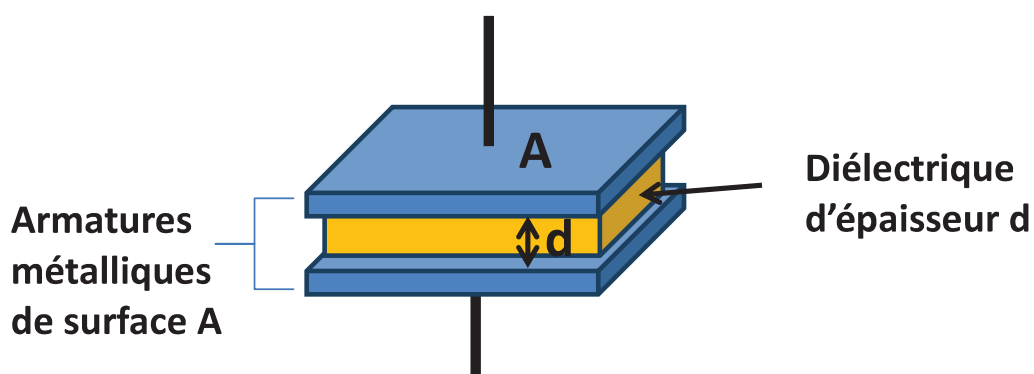


Figure 1.2 Schéma d'un condensateur diélectrique.

1.1.2 Accumulateurs électrochimiques

Les accumulateurs électrochimiques, tels que les batteries plomb-acide ou encore les batteries lithium-ion, permettent de stocker l'énergie électrique en faisant intervenir des réactions électrochimiques aux électrodes. Ils sont donc constitués de deux électrodes de matériaux différents plongées dans un électrolyte (figure 1.3). Lors de la charge, une réaction d'oxydation a lieu à l'électrode positive tandis qu'une réaction de réduction a lieu à l'électrode négative. Lors de la décharge, la différence de potentiel entre les électrodes pousse, thermodynamiquement, le système vers les réactions inverses. Les électrons circulent dans le circuit extérieur, apportant ainsi un apport d'électricité, tandis que les ions présents dans l'électrolyte assurent le transport des charges (ions) à l'intérieur du système. Ces réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir le volume des matériaux d'électrodes, la quantité d'énergie stockée est très importante (20-200 Wh.kg⁻¹).

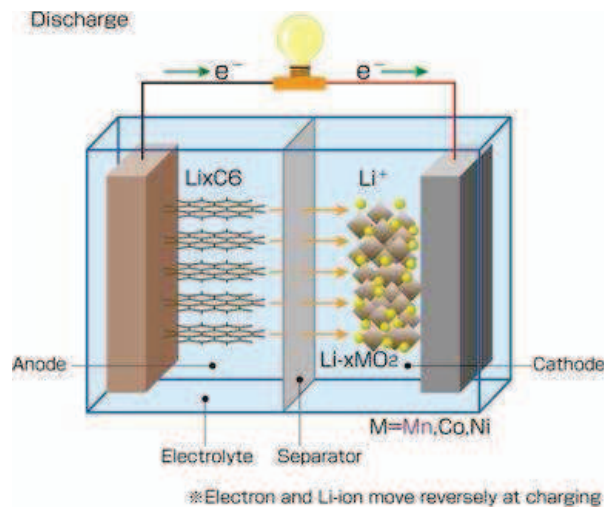


Figure 1.3 Schéma de fonctionnement d'une batterie lithium-ion².

Cependant, la rapidité du système à stocker cette énergie est grandement limitée par les cinétiques lentes des réactions faradiques mises en jeu ainsi que les résistances internes importantes. Par ailleurs, les tensions maximales de ces cellules sont limitées par les réactions de dégradation des solvants de l'électrolyte. Pour ces différentes raisons, les densités de puissance sont usuellement faibles. Un autre problème, auquel sont confrontés les accumulateurs électrochimiques, est leur cyclabilité limitée (300-10000 cycles), notamment liée aux problèmes de réversibilité des réactions faradiques impliquées (efficacité coulombique : 70 à 85%)³.

1.1.3 Supercondensateurs électrochimiques

Les deux premiers systèmes présentés se situent aux deux extrémités du diagramme de Ragone (figure 1.1), là où une grande densité de puissance est accessible mais avec une faible densité d'énergie disponible (condensateurs diélectriques) ou à l'inverse pour les accumulateurs électrochimiques qui présentent une très grande densité d'énergie mais une faible densité de puissance.

Les supercondensateurs électrochimiques présentent des caractéristiques intermédiaires, avec une densité d'énergie au moins dix fois supérieure à celle des condensateurs diélectriques ($1 \text{ à } 6 \text{ Wh.kg}^{-1}$), et une densité de puissance jusqu'à dix fois supérieure à celle des accumulateurs électrochimiques ($2 \text{ à } 15 \text{ kW.kg}^{-1}$). En ce qui concerne les limites en tension ces dispositifs, les supercondensateurs électrochimiques sont tout autant limités que les accumulateurs électrochimiques pour les mêmes raisons. En revanche, leur cyclabilité est plus grande, voire beaucoup plus importante selon le type de système.

Les supercondensateurs électrochimiques sont répertoriés selon trois grands types, décrits brièvement ci-dessous :

- Les supercondensateurs à double couche électrochimique : cette catégorie constitue 99% du marché des supercondensateurs. Ils utilisent le stockage capacitif des charges à l'interface électrode/électrolyte. Les électrodes utilisées sont généralement des électrodes à base de carbone activé et les électrolytes sont principalement à base de solvants organiques. Les valeurs de capacité de double couche sont de l'ordre de $20 \mu\text{F.cm}^{-2}$.
- Les systèmes pseudocapacitifs : ces systèmes sont principalement à base d'oxydes de métaux tels que RuO_2 ou IrO_2 . Le stockage de l'énergie se fait par des réactions redox rapides de surface, venant s'ajouter à la capacité de double couche électrochimique. Ce phénomène de pseudocapacité apporte une augmentation de capacité de 90% par unité de surface par rapport à la capacité de double couche seule. Cependant, ces réactions d'oxydo-réduction altèrent la durée de vie de ces systèmes, et les temps de réponse sont de un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux des dispositifs à double couche électrochimiques.
- Les supercondensateurs hybrides : ils associent une électrode de type faradique avec une électrode capacitive ou pseudocapacitive.

1.2 Supercondensateurs électrochimiques

1.2.1 Mécanismes et matériaux pour condensateurs à double couche électrochimique (EDLCs : Electrochemical Double Layer Capacitors)

1.2.1.1 Double couche électrochimique

Les premiers condensateurs électrochimiques développés reposent sur le principe de la double couche électrochimique. Ils représentent encore aujourd'hui 90% du marché des supercondensateurs électrochimiques. Ceux-ci sont un cas particulier du condensateur diélectrique dans lequel le diélectrique est un électrolyte. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, les cations de l'électrolyte sont attirés vers l'électrode polarisée négativement tandis que les anions sont attirés à la surface de l'électrode positive. Le stockage des charges se fait donc de manière électrostatique à l'interface électrode/électrolyte.

Tout comme pour un condensateur diélectrique, c'est un processus non faradique, de ce fait rapide et très réversible. L'utilisation de matériaux à grande surface développée ainsi qu'un stockage des charges plus dense du fait de l'adsorption des ions, donne la possibilité de stocker beaucoup plus de charges que dans le cas des condensateurs diélectriques traditionnels. Une capacité spécifique de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ peut être obtenue.

1.2.1.1.1 Le modèle de Helmholtz

La théorie expliquant l'adsorption des ions sous la forme d'une double couche a été dans un premier temps exposée par Helmholtz en 1879⁴. Dans ce premier modèle, les ions de l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode sous forme d'une monocouche compacte de façon à compenser l'excès de charges présentes à la surface d'une particule ou d'une électrode. Les deux plans ainsi formés par des charges opposées forment ainsi la double couche et s'apparentent à un condensateur diélectrique tel que décrit en section 1.1.1 (voir figure 1.4a). Si l'on injecte alors des valeurs de $\epsilon_r = 10$ (le diélectrique étant les molécules d'eau adsorbées à la surface), et $d = 0,5 \text{ nm}$ (distance entre la surface de l'électrode et le plan passant par le centre des ions solvatés, attirés à la surface) dans l'équation 1.1, on obtient alors une capacité de double couche électrochimique de $C = 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, comparable à l'ordre de grandeur observé expérimentalement³. En revanche, contrairement à ce qui est observé expérimentalement par Grahame (figure 1.4b), ce modèle prédit une valeur de capacité constante et ne prend pas en considération le potentiel appliqué ou la concentration en ions. Ainsi, pour que ce modèle soit valide, cela implique alors que l'un et/ou l'autre des paramètres d et/ou ϵ_r de l'équation 1.1 varie(nt) avec le potentiel appliqué ou la concentration de l'électrolyte. Par ailleurs, ce modèle ne tient pas compte de l'agitation thermique naturelle des ions qui a tendance à diminuer les gradients de concentrations dans l'électrolyte. Une théorie plus complexe est donc nécessaire afin d'obtenir une meilleure concordance entre la théorie et ce qui est observé expérimentalement.

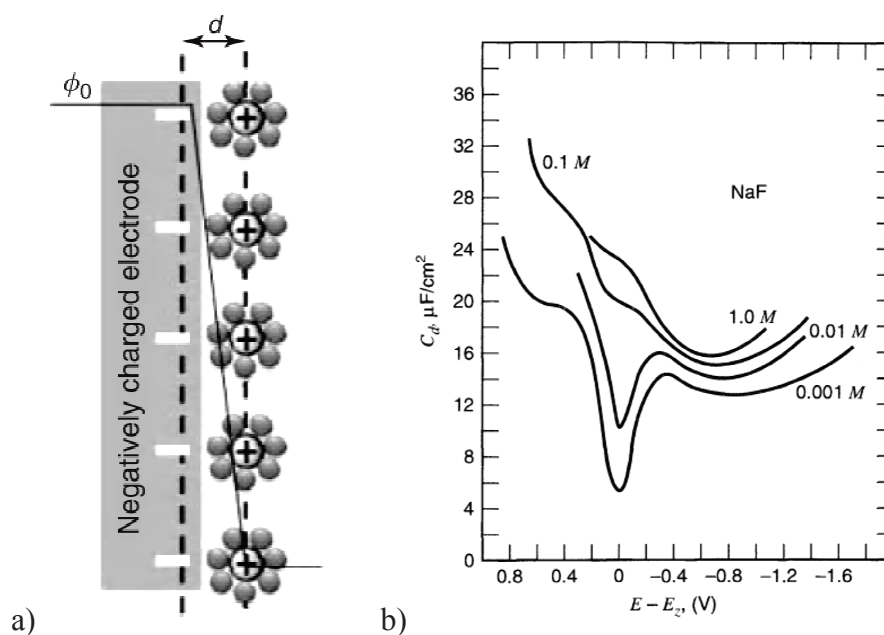


Figure 1.4 a) Modèle de la double couche de Helmholtz à la surface d'une électrode polarisée³. b) Capacité expérimentale en fonction du potentiel d'une électrode de mercure dans une solution de NaF de différentes concentrations⁵.

1.2.1.1.2 Le modèle de Gouy-Chapman

Gouy⁶ et Chapman⁷, respectivement en 1910 et 1913, ont considéré l'effet de la charge à l'électrode, l'agitation thermique et l'interaction des ions entre eux, sur la distribution des ions à proximité de l'électrode. Ils ont alors proposé une structure de la double couche non pas compacte mais diffuse. Cette couche présente une densité de charge plus grande près de l'électrode et plus faible au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode, ce qui permettrait d'expliquer la variation de la capacité avec la concentration en ions ou encore la variation de la capacité avec le potentiel. En effet, à faible concentration, l'épaisseur de la couche de diffusion nécessaire pour contrebalancer la charge à l'électrode sera plus importante, augmentant la valeur moyenne d et diminuant ainsi la valeur de capacité. De même,

pour une concentration donnée, plus le potentiel de l'électrode augmente, plus la couche diffuse sera dense du fait des interactions électrostatiques, diminuant ainsi la valeur de la distance moyenne des ions à l'électrode (d) et augmentant la capacité avec le potentiel.

Prenant donc en compte l'effet de l'agitation thermique, une approche mathématique infinitésimale réalisée par Chapman faisant intervenir les équations de Boltzmann et Poisson permet de prédire la valeur de capacité en fonction du potentiel pour une concentration d'ions donnée (figure 1.5). Bien que le profil de capacité en fonction du potentiel soit proche de la réalité pour les faibles valeurs de potentiel, la théorie est très loin de la réalité pour les potentiels plus élevés. Par ailleurs, les valeurs numériques calculées sont beaucoup plus élevées que dans la réalité. La théorie de Gouy-Chapman apporte donc un élément d'explication mais ne suffit pas à elle seule à expliquer les résultats expérimentaux.

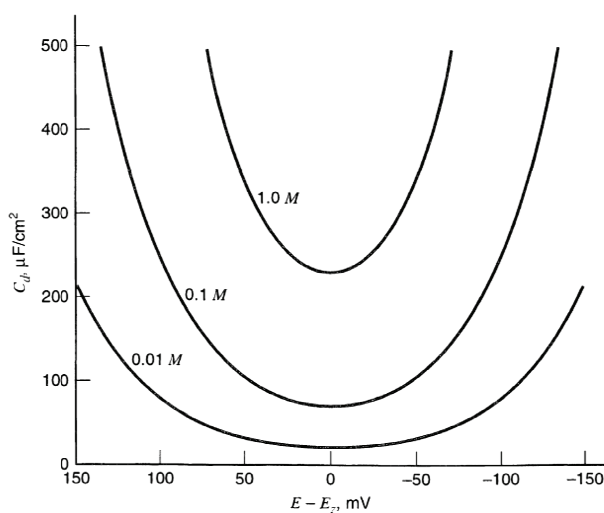


Figure 1.5 Profil de capacité en fonction du potentiel calculé selon la théorie de Gouy-Chapman⁸.

L'un des problèmes dans le modèle utilisé est de considérer les ions comme des charges ponctuelles pouvant ainsi se rapprocher de la surface de l'électrode sans aucune limite telle que le rayon de l'ion ou le rayon de l'ion solvaté. Ceci explique notamment les valeurs trop élevées de capacité.

1.2.1.1.3 Le modèle de Stern

En 1924, Stern réunit les deux premiers modèles, avec donc une première couche compacte telle que la couche de Helmholtz, puis ensuite une couche diffuse comme proposé par Gouy-Chapman avec pour correction une taille d'ion finie incluant une couche de solvation. Selon ces considérations, la capacité de double couche (C_{dl}) correspond à l'association de deux capacités en séries : la capacité liée à la couche de Helmholtz (C_H) et la capacité de la couche diffuse (C_{diff}). La relation définissant la capacité de la double couche peut donc s'écrire :

$$1/C_{dl}=1/C_H + 1/C_{diff} \quad (1.2)$$

Décrite sous cette forme, on se rend compte que dans le cas où l'une des capacités est appréciablement différente de l'autre, la capacité de double couche est régie par la plus faible des deux composantes. Ainsi, pour de faibles valeurs de potentiel, le profil de $C_{dl}=f(V)$ ressemble plus au profil de $C_{diff}=f(V)$ pour les mêmes concentrations de sel, et pour des valeurs plus grandes de potentiel, le profil de $C_{dl}=f(V)$ ressemblera plus au profil de $C_H=f(V)$. Par ailleurs, pour des applications en stockage de l'énergie, l'électrolyte étant concentré, C_{diff} est très élevée et la capacité de double couche peut alors être considérée comme égale à la capacité de Helmholtz.

Un peu plus tard, Grahame⁵ sépare la couche compacte de Helmholtz en deux, formant ainsi la couche interne et la couche externe de Helmholtz. La couche interne est formée par des molécules de solvant ainsi que par des ions désolvatés adsorbés

spécifiquement à la surface de l'électrode. C'est d'ailleurs le centre de ces ions adsorbés qui définit l'épaisseur de cette couche interne. La couche externe, quant à elle, est formée d'ions solvatés, de polarité inverse à celle de l'électrode et adsorbés de façon électrostatique. L'épaisseur de cette couche externe est définie par le centre de ces derniers. De manière générale, en milieu aqueux, les anions induisent une capacité plus grande que les cations, car leur sphère de solvation étant plus petite, ils peuvent se rapprocher plus près de l'électrode. Pour les mêmes raisons, ce sont aussi les anions qui sont principalement adsorbés spécifiquement.

La figure 1.6 représente le modèle de constitution de la double couche électrochimique tel qu'accepté encore aujourd'hui, avec les couches interne et externe de Helmholtz telles que décrites précédemment, suivies d'une couche diffuse d'épaisseur variable et dépendante de la concentration en ions de l'électrolyte utilisé. Cette couche diffuse est constituée d'ions en excès de polarité inverse à l'électrode et d'ions en défaut de même polarité que l'électrode. On comprend maintenant que pour un condensateur à double couche électrochimique, l'état de surface, la surface spécifique et la distribution de la porosité sont des aspects cruciaux dans le choix du matériau d'électrode.

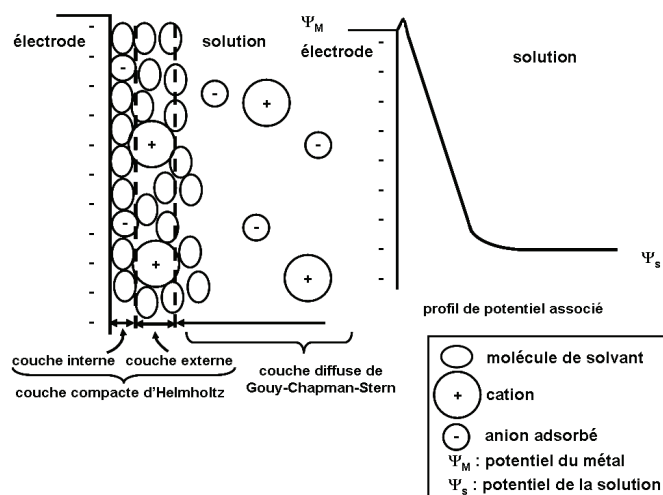


Figure 1.6 Modèle de la double couche de Gouy-Chapman-Stern et Grahame et profil de potentiel associé⁹.

1.2.1.2 Matériaux d'électrodes

Les matériaux d'électrodes utilisés dans les condensateurs à double couche électrochimique sont généralement des carbones graphitiques. En effet, ils présentent l'avantage d'avoir une bonne conductivité électronique (idéalement la plus grande possible pour limiter la chute ohmique durant le cyclage), une bonne stabilité électrochimique sur la fenêtre de potentiel utilisée, ainsi qu'une très grande surface développée (utilisation de matériaux poreux), et tout cela pour un faible coût.

Les carbones graphitiques présentent deux types de sites atomiques exposés à l'électrolyte permettant l'adsorption des ions. On distingue ainsi les sites dans le plan de base (« basal plane ») et les sites en bordure de plan (« edge plane ») (figure 1.7). Ces derniers souvent associés aux électrons célibataires sont considérés comme plus actifs pour l'adsorption et permettent donc d'obtenir une capacité de double couche de 3 à 4 fois plus grande que celle obtenue via les atomes du plan de base (« basal plane »)¹⁰.

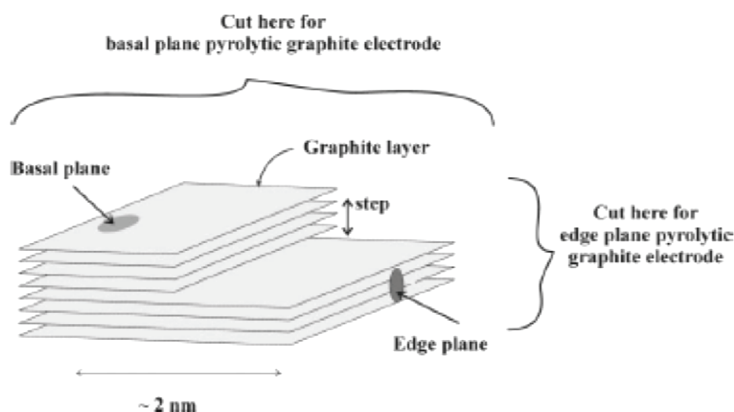


Figure 1.7 Illustration des « plans de base » et des « plans de bordure » dans un graphite pyrolytique¹¹.

Ces carbones existent sous multiples formes telles que les carbones activés, les tissus, les fibres, les nanotubes, les OLC (« Onion Like Carbons »), les carbones méso ou microporeux. Tous ont été étudiés pour des applications comme matériau actif d'électrode dans un condensateur à double couche électrochimique¹ et une brève description de chacun est proposée dans cette partie.

1.2.1.2.1 Carbones activés

Les carbones activés sont les carbones les plus utilisés dans les EDLC. En effet, leur faible coût et leur grande surface spécifique (1000 à 2000 m².g⁻¹) font de ces matériaux le meilleur choix pour des applications commerciales¹⁰. Ces matériaux sont synthétisés par un procédé de pyrolyse pour obtenir des particules de carbone micrométriques, suivi par un procédé d'oxydation soit thermique (700-1100°C) sous atmosphère saturée de vapeur d'eau ou de CO₂, soit chimique à des températures plus basses (400-700°C sous acide phosphorique, ZnCl₂ ou KOH en tant qu'agent de déshydratation)¹⁰. Cette deuxième étape a pour but d'augmenter la porosité et la surface spécifique du matériau. Le matériau ainsi synthétisé est un carbone amorphe contenant des plans graphitiques organisés sur de très courtes distances. Cette technique n'offre cependant pas la possibilité de contrôler le type de porosité présente. Le matériau présente donc à la fois des macropores (> 50 nm), des mésopores (> 2 nm, < 50 nm) et des micropores (< 2 nm) (figure 1.8). Bien que des surfaces spécifiques de plus en plus grandes aient été obtenues, une stagnation de la capacité de double couche a été observée (environ 100 F.g⁻¹ en milieu organique et 150-200 F.g⁻¹ en milieu aqueux¹). Plus tard, la prise de conscience que la répartition de la porosité peut avoir une influence sur la capacité^{12,13} a poussé les scientifiques à développer de nouvelles synthèses afin de contrôler la porosité et la nature de l'interface.

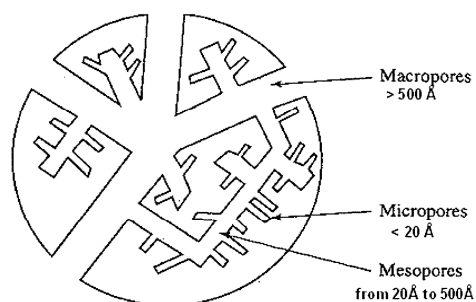


Figure 1.8 Schéma d'un grain de carbone activé¹⁴.

La fonctionnalisation de surface par la présence de groupements oxygénés peut contribuer à augmenter cette capacité^{10,15,16}. Le dopage par l'azote ou le bore a aussi été étudié^{15,17}. Malheureusement, la moins bonne durée de vie en cyclage, ou la conductivité électronique réduite, ou encore la forte autodécharge de ces matériaux jouent en leur défaveur^{10,15-17}.

1.2.1.2.2 Aérogels de carbone

Un autre moyen d'obtenir des carbones à grande surface spécifique est la synthèse par aérogel. Cette méthode consiste à synthétiser dans un premier temps un gel polymère poreux (aérogel) par le mélange de phénol (résorcinol par exemple) avec la formaldéhyde, en présence d'un catalyseur (alcalin ou acide). La seconde étape consiste tout simplement à la pyrolyse de ce gel polymère pour le transformer en « mousse » de carbone¹⁸. Le ratio des réactifs, la quantité de solvant, la nature du solvant et du catalyseur, la température et l'atmosphère de séchage du gel et de la pyrolyse ont une influence sur le produit final¹⁸⁻²⁰ et des différences notables sont notées au niveau de la taille des particules, de la distribution de taille de pore, de la surface spécifique (400-1000 m².g⁻¹), ce qui influence les performances comme électrode de système de stockage de l'énergie²¹⁻²³. De manière générale, une augmentation de capacité massique de 20% par rapport à celle des carbones activés

est observée et des valeurs de 180 F.g^{-1} sont alors obtenues dans un électrolyte de 30% H_2SO_4 ²⁴. En revanche, malgré leurs performances améliorées, leur coût élevé de synthèse constitue un frein considérable à leur application à grande échelle. De plus, le volume de porosité important se traduit par une capacité volumique médiocre, rendant impossible l'utilisation de ces matériaux pour des applications où le volume est limité.

1.2.1.2.3 Carbones mésoporeux obtenus à partir de matrices

Tel qu'abordé précédemment, un certain intérêt dans le contrôle de la taille des pores est né, afin de maximiser la capacité spécifique de ces matériaux. L'un des meilleurs moyens développés pour obtenir de tels matériaux est d'utiliser une matrice inorganique (un « moule » de silice) afin de donner la forme au matériau lors de sa synthèse. Le précurseur est donc placé dans cette matrice poreuse et le tout est chauffé sous atmosphère contrôlée afin de pyrolyser le précurseur. Une fois la carbonisation faite, la matrice inorganique est dissoute par voie chimique laissant ainsi une matrice de carbone, dont la porosité correspond à l'empreinte de la matrice initiale de silice. Ces matériaux, connus sous l'acronyme TMCs (Templated Mesoporous Carbons), synthétisés avec différentes tailles de pores, ont été étudiés en tant qu'électrodes pour supercondensateur électrochimique²⁵. De manière générale pour des matériaux présentant des surfaces entre 1500 et $1800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, les capacités obtenues sont de 200 F.g^{-1} en milieu aqueux et 100 F.g^{-1} en milieu organique. Par ailleurs, ils présentent moins de groupements oxygénés en surface que les carbones activés, ce qui diminue les problèmes causés par ceux-ci (tels qu'une plus forte autodécharge et une plus grande perte de capacité en cyclage). En revanche, l'influence de la taille des pores sur la capacité n'est pas évidente et le surcoût lié à la synthèse les rend peu attractifs quant à des applications industrielles à grande échelle.

1.2.1.2.4 Nanotubes de carbone

Les nanotubes présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une très bonne conductivité électronique, une surface spécifique ouverte, une bonne stabilité chimique et enfin la possibilité de les faire croître sur un substrat^{26,27}. Malgré tous ces avantages, les capacités spécifiques restent médiocres comparées à celles obtenues par les autres carbones exposés précédemment. Ceci est notamment dû au grand nombre d'atomes de carbone présents sous forme de plans de base comparé au nombre en bordure de plan²⁸. L'ajout de groupements oxygénés permet d'augmenter la capacité²⁹, mais de manière générale les nanotubes de carbone (NTC) sont préférés en tant qu'agent conducteur électronique dans des matériaux composites NTC/matériaux pseudocapacitifs³⁰⁻³².

1.2.1.2.5 Carbones microporeux

Au début des années 2000, une nouvelle classe de carbone a fait son apparition³³. Ces matériaux sont des dérivés de carbures (CDC : Carbide-Derived Carbons). Ils sont préparés par réaction de chloration du précurseur de carbure. Lors de la réaction, le métal quitte la structure laissant derrière lui une porosité. La porosité peut être contrôlée en contrôlant la température et le temps de réaction permettant l'obtention de microporosités (taille < 2 nm) tout en obtenant des surfaces spécifiques supérieures à 1000 m².g⁻¹¹³. La contribution de pores aussi petits dans le phénomène de stockage des charges dans la double couche électrochimique était inattendue¹². En effet, en milieu organique, la taille des ions solvatés tels que N-(C₄H₉)₄⁺ et BF₄⁻ est plus grande que la porosité elle-même. Non seulement il a été montré que l'électrolyte a accès à cette porosité, mais de surcroît, la capacité par unité de surface se retrouve augmentée de façon drastique lorsque la taille de pore diminue (figure 1.9). Ainsi, des capacités de 140 F.g⁻¹^{12,13,34,35} sont obtenues contre 100 F.g⁻¹ pour des carbones activés. De plus amples efforts sont encore nécessaires avant de rendre ces

matériaux économiquement viables pour de futures applications commerciales. Ces derniers sont particulièrement attrayants pour des applications en microsystèmes³⁶⁻³⁸ (voir chapitre IV, section 4.2.3.1.3).

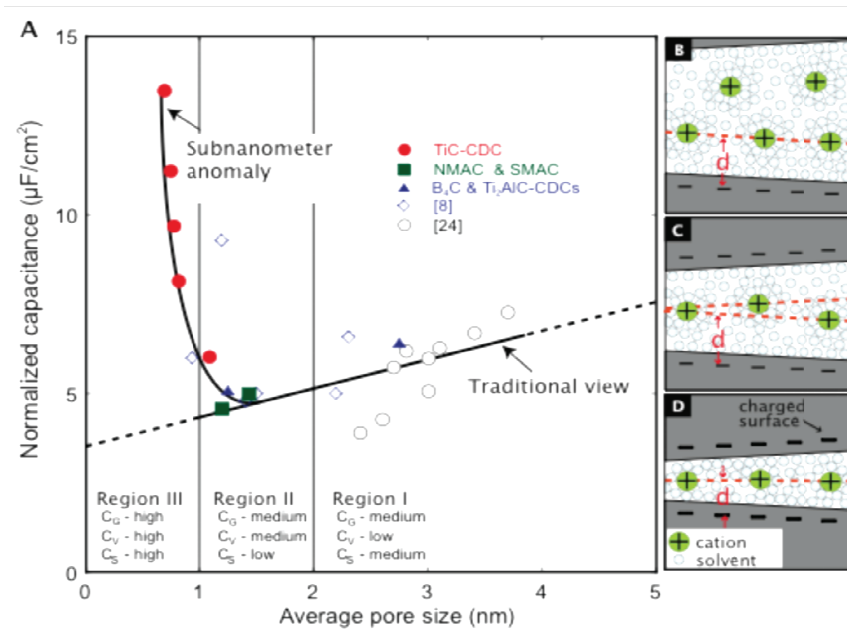


Figure 1.9 Variation de la capacité en fonction du diamètre des pores¹².

1.2.1.3 Pseudocapacité

1.2.1.3.1 Concept

Le terme pseudocapacité est utilisé pour décrire un phénomène de stockage qui s'apparente par ses caractéristiques cinétiques à celui observé lors d'un stockage capacitif des charges dans la double couche électrochimique, mais faisant intervenir des réactions faradiques de surface rapides et réversibles, et donc un passage de charge à l'interface électrode/électrolyte. A noter, généralement cette pseudocapacité est accompagnée de la capacité de double couche électrochimique dont la contribution est de l'ordre de 5 à 10%.

1.2.1.3.1.1 Définition du terme

Comme son préfixe l'indique, la pseudocapacité est un terme pour désigner un matériau qui se comporte comme une capacité mais qui n'est pas capacitif.

Ainsi parmi les caractéristiques d'une capacité on peut noter :

- Un état de charge dépendant du potentiel de l'électrode ($Q=f(V)$, voltampérogramme symétrique selon l'axe des abscisses)
- Une augmentation linéaire de la charge avec le potentiel d'électrode ($C=dQ/dV=cste$, voltampérogramme rectangulaire)
- Une cinétique de charge/décharge non-limitée par une quelconque diffusion (lors d'une voltampérométrie cyclique, le courant mesuré est directement proportionnel à v (la vitesse de balayage du potentiel))

Le terme de pseudocapacité a été proposé en premier par Conway. Il suggère alors d'utiliser le terme pour définir tout système (électrode/électrolyte) faisant intervenir une réaction faradique (passage de charges à travers la double couche) présentant un état de charge défini et thermodynamiquement stable à chaque

potentiel. Ceci se traduit alors en une fonction continue $Q=f(V)$. Conway a dédié plusieurs chapitres de sa monographie « Electrochemical Supercapacitors »^{9,39,40} dans laquelle il traite de plusieurs exemples tels que le dépôt sous-nernstien (UPD) de l'hydrogène sur le platine ou encore le RuO_2 . Dans ses différents exemples, on remarque alors que la fonction $Q=f(V)$ n'est pas systématiquement linéaire, menant alors à une capacité $C=f'(V)$ elle aussi dépendante du potentiel d'électrode. Il note en revanche l'intérêt d'avoir une capacité C variant peu avec le potentiel pour des applications en stockage de l'énergie⁴⁰.

Le nombre d'articles traitant d'oxydes de métaux de transition comme électrodes de supercapacité ayant considérablement augmenté, une nouvelle tendance est apparue, avec une utilisation erronée du terme « pseudocapacité » pour désigner certains matériaux purement faradiques (matériaux pour électrodes d'accumulateurs) proposés pour une application en supercondensateur électrochimique, notamment NiO et Co(OH)_2 . On peut par ailleurs imaginer que cette confusion prend son origine dans le fait que le Co_3O_4 , qui présente un voltampérogramme cyclique proche de celui des matériaux de batterie, ait été qualifié par Conway de matériau pseudocapacitif, dû à un état de charge qui est dépendant de la fenêtre de potentiel utilisée.

De leur côté, Augustyn et al.⁴¹ proposent de considérer les cinétiques des réactions mises en jeu pour déterminer si le système est pseudocapacitif. En effet, en plus de répondre aux exigences postulées par Conway, ils estiment qu'un système pseudocapacitif ne doit pas être limité par un quelconque phénomène de diffusion. Ceci se traduit lors d'expériences en voltampérométrie cyclique, pour des vitesses de balayage raisonnables (v_{max} de l'ordre de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des films minces), par un courant en grande majorité proportionnel à la vitesse de balayage. De ce fait, si l'on augmente la surface développée d'un matériau de type batterie, ils montrent qu'il est possible de répondre à ces critères. Le fait que pour ces matériaux de batterie ces propriétés soient obtenues du fait de leur morphologie et non du fait de leur

composition ou structure, les auteurs proposent de qualifier ce phénomène de pseudocapacité extrinsèque pour ainsi la différencier de la pseudocapacité intrinsèque observée pour d'autres matériaux (ex : RuO_2 , MnO_2).

Devant une telle diversité de l'utilisation du terme, Thierry Brousse a exposé lors d'un meeting scientifique^{42,43} la nécessité pour la communauté scientifique de revenir à une définition spécifique du terme. Il propose alors de limiter l'utilisation du terme « pseudocapacitif » à la description d'un système présentant une capacité constante sur toute la plage de potentiel sur laquelle le matériau est utilisé. Ceci se traduit par un voltampérogramme cyclique rectangulaire, ou encore un état de charge Q variant linéairement avec le potentiel d'électrode. Un tel système mimique alors parfaitement le comportement d'une capacité diélectrique ou d'une capacité de double couche électrochimique lors d'un cycle de charge/décharge. Dans la suite de cet ouvrage, nous considérerons donc comme pseudocapacitif, tout matériau dont le processus redox de stockage des charges donne lieu à un voltampérogramme cyclique rectangulaire (ex : RuO_2 , MnO_2).

1.2.1.3.1.2 Utilisation pour le stockage de l'énergie

Le dioxyde de ruthénium RuO_2 (dans un électrolyte aqueux H_2SO_4) incarne le matériau pseudocapacitif idéal pour une application en stockage de l'énergie. En effet, la présence de plusieurs processus redox ayant lieu à des potentiels différents donnent ainsi une capacité constante (+/- 10 %) sur toute la plage de potentiel utilisée (voir figure 1.10). Par ailleurs, la plage de potentiel utilisée est optimale (1,4 V) sachant que la limite négative est proche du potentiel de la réaction de réduction des protons, et la limite positive est proche du potentiel de réaction d'évolution de l'oxygène.

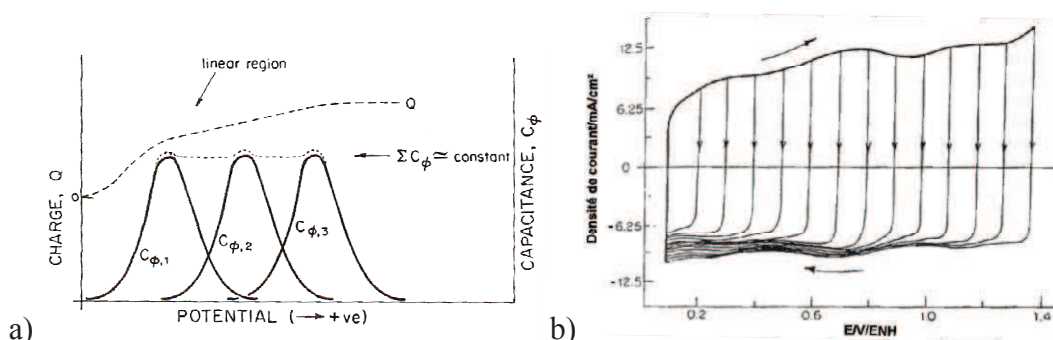


Figure 1.10 a) Illustration de trois réactions redox donnant lieu à une capacité totale constante en fonction du potentiel ³⁹. b) Voltampérogrammes cycliques expérimentaux d'une électrode de RuO₂ dans 1 M H₂SO₄ ³⁹.

Un autre paramètre important à considérer, pour l'utilisation d'un matériau en tant que matériau d'électrode, est la surface développée. En effet, les réactions de pseudocapacité sont des réactions de surface ou proche surface. La préparation d'un matériau poreux ou nanométrique permet alors d'obtenir un ratio surface/volume le plus grand possible, et ainsi maximiser la quantité d'énergie stockée ainsi que la rapidité du système.

Enfin, mis à part la forme du voltampérogramme et la densité d'énergie pouvant être stockée, un matériau est considéré comme un bon candidat si sa durée de vie en cyclage est grande (plusieurs dizaines de milliers de cycles), la fenêtre de potentiel sur laquelle il est stable est large, le phénomène pseudocapacitif est rapide (bonne puissance), sa résistance électronique est la plus faible possible (afin d'éviter une trop grande chute ohmique), et enfin si sa masse volumique est grande.

En effet, un des paramètres qui rend les matériaux pseudocapacitifs attrayants, est leur masse volumique. Prenons par exemple deux matériaux, un carbone activé et un matériau pseudocapacitif, présentant tous deux une capacité massique de 200 F.g⁻¹, mais des densités respectives de 0,8 et 6 g.cm⁻³. On comprend alors, que bien que leurs capacités massiques soient égales, la capacité volumique du matériau

pseudocapacitif sera bien plus grande que celle du carbone activé. Cela prend alors toute son importance pour des applications où le volume alloué pour le dispositif est prédéfini (exemple : lors du design de l'agencement des constituants sous le capot d'une voiture).

1.2.1.3.2 Matériaux

Dans cette partie, nous présenterons les différents matériaux identifiés dans la littérature en tant que matériaux pseudocapacitifs pour le stockage de l'énergie.

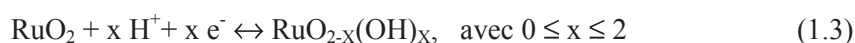
1.2.1.3.2.1 Les oxydes

a) RuO₂

Le caractère pseudocapacitif du dioxyde de ruthénium a été mis pour la première fois en évidence par Trasatti et Buzzanca⁴⁴. En effet, le RuO₂ en milieu acide présente un voltampérogramme cyclique rectangulaire similaire à celui d'un carbone activé, et ce par le biais de réactions faradiques de surface faisant passer progressivement le ruthénium de l'état 2+ à l'état 6+. Encore aujourd'hui, l'oxyde de ruthénium est reconnu comme le meilleur matériau pseudocapacitif. En effet, en plus de présenter une capacité stable sur toute la plage de potentiel (1 à 1,4 V), il présente à la fois une conductivité électronique métallique (10^4 S.cm^{-1} pour un monocristal⁴⁵), une bonne conductivité ionique et une densité 10 à 15 fois plus élevée que celle des carbones activés.

La capacité théorique est estimée à 2000 F.g^{-1} si on considère que tous les atomes de ruthénium passent de l'état 2+ à 6+. En pratique la totalité du matériau n'est pas électrochimiquement actif, mais des capacités variant entre 400 et 1000 F.g^{-1} sont tout de même obtenues^{46,47}. La capacité sera notamment dépendante du mode de préparation du matériau. En effet, pour obtenir la capacité maximale, le matériau doit

présenter un bon équilibre entre conductivité électronique et conductivité ionique^{48,49}. L'une est assurée par la percolation électronique dans l'électrode, tandis que l'autre est assurée par l'hydratation du volume du matériau et la présence de réservoir d'électrolyte dans les pores et entre les particules. En effet, la diffusion rapide des protons dans la matrice hydratée et la conductivité quasi-métallique permettent la réduction rapide et réversible de RuO₂ en RuO_{2-x}(OH)_x dans le volume du matériau, (équation 1.3) et non pas seulement en surface des particules, ce qui confère au RuO₂ sa grande capacité massique^{50,51}.



Ainsi, de nombreuses synthèses ont été développées pour augmenter la surface de contact entre le matériau d'électrode et l'électrolyte grâce à des structures d'échelle nanométrique. De tels matériaux à architectures nanométriques peuvent être obtenus par pyrolyse de précurseurs de ruthénium³⁹ ou par leur réduction par chimie-douce⁵² ou voie sol-gel⁴⁶, ou encore par co-précipitation⁵³ ou exfoliation⁵⁴. Une autre approche consiste à synthétiser des matériaux composites carbone/RuO₂, de façon à utiliser la grande surface des nanotubes ou des carbones activés, ainsi que leur bonne conductivité électronique, et diminuer ainsi la quantité de précurseur de ruthénium utilisée. Des capacités spécifiques de 820 F.g⁻¹ sont ainsi obtenues⁵⁵ tout en diminuant la quantité de ruthénium, et donc le coût. Malheureusement, bien que très performants, les systèmes commerciaux utilisant ce matériau sont très rares car très onéreux.

b) MnO₂

Un autre oxyde très populaire depuis 1999 pour ses propriétés pseudocapacitives est le dioxyde de manganèse⁵⁶. Il présente les avantages d'être beaucoup moins cher que l'oxyde de ruthénium, et fonctionne en électrolyte aqueux neutre, ce qui se trouve être un avantage pour la sécurité des utilisateurs par rapport à un électrolyte fortement

acide ou basique. Sur une plage de 0,8 à 1 V, son voltampérogramme cyclique est tout aussi rectangulaire que celui des carbones activés (figure 1.11a), dû à un changement progressif du degré d'oxydation du manganèse variant entre les états 3+ et 4+⁵⁷⁻⁵⁹. Une très grande diversité de capacité est obtenue selon le mode de préparation du matériau (figure 1.11b). On peut différencier deux grands types de matériaux, les matériaux amorphes et les matériaux cristallins.

Les matériaux amorphes sont généralement obtenus par la réduction du permanganate de potassium ou de sodium par un sel de manganèse²⁺. Cette synthèse permet d'obtenir des surfaces spécifiques importantes en raison du caractère nanométrique des particules. La capacité est directement reliée aux réactions de chimisorption des cations à l'interface électrode/électrolyte (équation 1.4) :



En revanche, il a été montré que des facteurs tels que la quantité d'eau dans la structure, la conductivité électronique et ionique, ainsi que le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dans le matériau synthétisé, jouent aussi un rôle dans la capacité spécifique maximale obtenue⁶⁰.

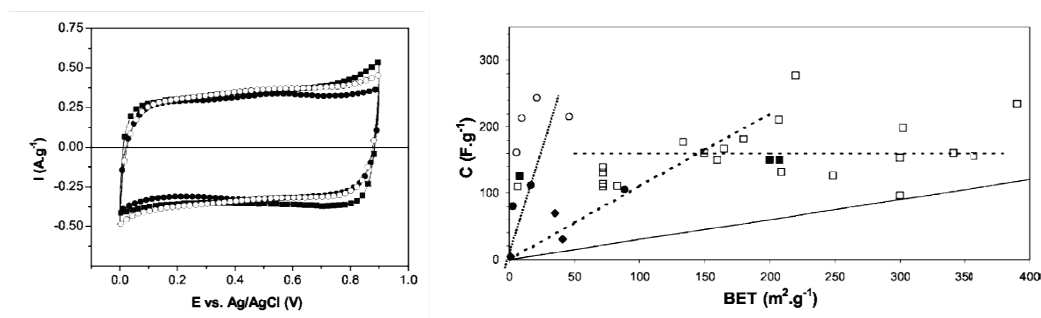


Figure 1.11 a) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de MnO_2 amorphe. b) Valeur de capacité en fonction de la surface spécifique rapportée dans la littérature (● indiquant les matériaux cristallins et les ■ indiquant les matériaux amorphes)⁶¹.

Plusieurs structures cristallines obtenues par des agencements différents des octaèdres MnO_6 existent⁶² et possèdent la particularité de présenter des tunnels multidirectionnels^{61,63}. Ainsi, le stockage de charge pour ces matériaux cristallins se fait en surface, comme pour les matériaux amorphes (voir équation 1.4), mais aussi dans le volume, par intercalation des cations dans la structure (équation 1.5)^{64,65}.



Parmi les différentes structures, les structures cryptomélane, spinelle et birnessite semblent les plus performantes en terme de capacité^{61,63,66}. Les synthèses visent à l'obtention de matériaux nanostructurés pour faciliter l'accès de l'électrolyte au volume. En effet, le grand désavantage du MnO_2 par rapport au RuO_2 est sa faible conductivité ionique et électronique. En revanche, son coût est moindre.

c) Autres oxydes

En raison des bonnes performances des oxydes de ruthénium et manganèse, quelques études ont porté sur l'incorporation des éléments dans d'autres structures, telles que la perovskite SrRuO_3 ⁶⁷ ou encore la spinelle MnFe_2O_4 ⁶⁸. Plusieurs autres oxydes simples de métaux de transition ont aussi été étudiés, tels NiO ⁶⁹, CoO_x ⁷⁰, TiO_2 ⁷¹, V_2O_5 ⁷², Fe_3O_4 ⁷³, ainsi que d'autres oxydes de métaux, tels Bi_2O_3 ⁷⁴, AgO ⁷⁵, SnO_2 ⁷⁶, IrO_2 ⁷⁷.

Bien que tous ces matériaux aient été rapportés comme pseudocapacitifs dans la littérature, très peu d'entre eux se rapprochent des caractéristiques recherchées et énumérées en section 1.2.1.3.1, à savoir une bonne conductivité électronique et ionique, une grande cyclabilité (plusieurs dizaines de milliers de cycles) et une grande plage de potentiel, sur laquelle ont lieu des réactions faradiques rapides et réversibles, se traduisant par un voltampérogramme cyclique rectangulaire. En effet, parmi tous

les oxydes énumérés précédemment, seuls l'oxyde de fer⁷³ et l'oxyde de vanadium⁷² semblent répondre en partie à ces critères.

Les caractéristiques pseudocapacitives de la magnétite, Fe_3O_4 , ont été mises en évidence pour la première fois par les équipes de Wu⁷³ et de Brousse⁷⁸. On note cependant des pics redox assez larges qui se superposent à une enveloppe pseudocapacitive des voltampérogrammes cycliques, démontrant ainsi que ce matériau présente des mécanismes de stockage des charges multiples. Des capacités de 30 F.g^{-1} et allant jusqu'à 510 F.g^{-1} ont été mesurées dans un électrolyte de Na_2SO_3 . Il a été montré que cette pseudocapacité est due à l'adsorption et au processus redox faisant passer les anions sulfite SO_3^{2-} à S^{2-} sur une plage de potentiel allant jusqu'à 1,2 V. D'autres valeurs de capacité variant de 75 à 170 F.g^{-1} ont aussi été obtenues dans des électrolytes à base de sulfate, sur une plage de potentiel de 0,9 V. Cependant, en règle générale, la durée de vie en cyclage de ces systèmes reste faible.

1.2.1.3.2.2 Les polymères conducteurs

Depuis leur apparition dans les années 70, plusieurs polymères conducteurs tels que la polyaniline⁷⁹, le polyacétylène⁸⁰, et différents dérivés du polythiophène et du polypyrrole⁸¹ ont été développés. Leur fonctionnement est pseudocapacitif dans le sens où le nombre de sites redox oxydés ou réduits dépend du potentiel appliqué, mais la forme de leur voltampérogramme cyclique est néanmoins loin d'un rectangle parfait. L'injection de charges, qui se fait de façon continue avec le potentiel, est accompagnée par l'incorporation d'ions de charge opposée dans le polymère, pour assurer l'électroneutralité du matériau. Cette injection de charge donne au polymère ses propriétés conductrices électroniques proches de celles des métaux. On parle alors de polymère dopé n ou p selon si la charge injectée est négative ou positive (figure 1.12).

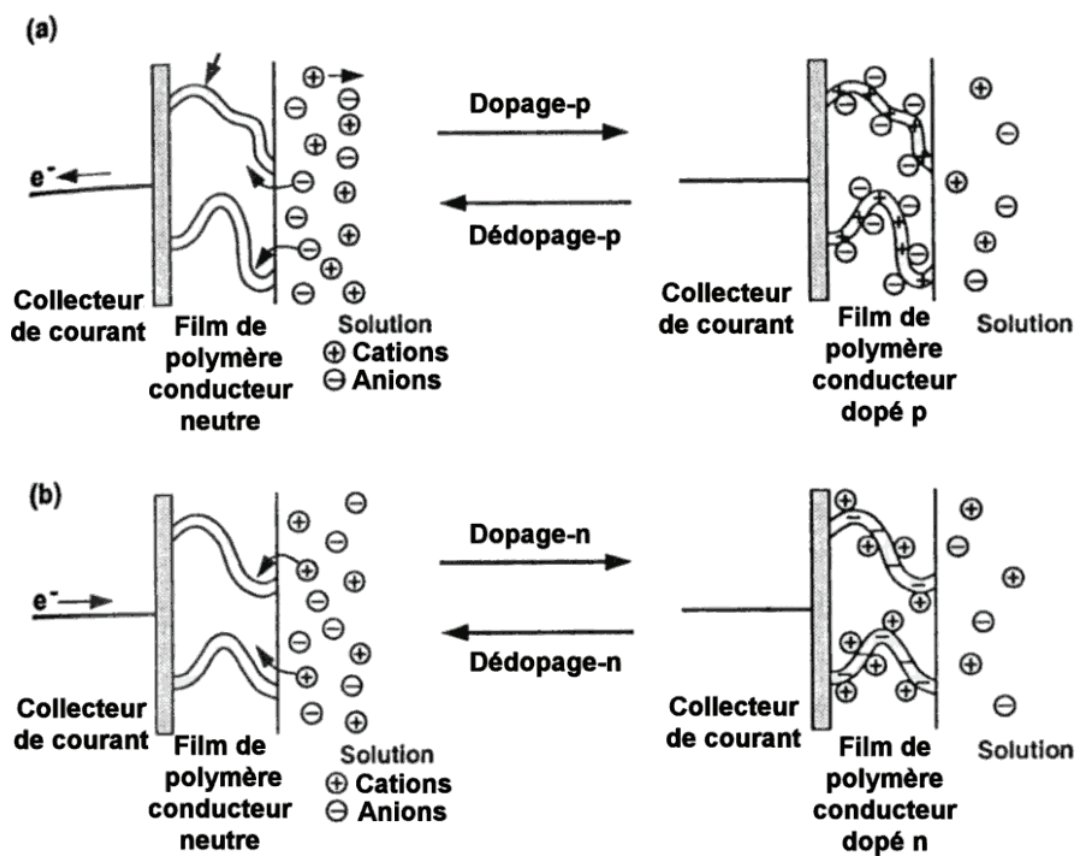


Figure 1.12 Mécanisme de dopage-dédopage d'un polymère conducteur⁸².

Les systèmes utilisant les polymères conducteurs ont été classés selon trois types. Le type I utilise le même polymère dopé p pour les deux électrodes. Un demi-dopage et dédopage est effectué sur chaque électrode, et une tension maximale de cellule d'environ 1 V est alors obtenue (figure 1.13).

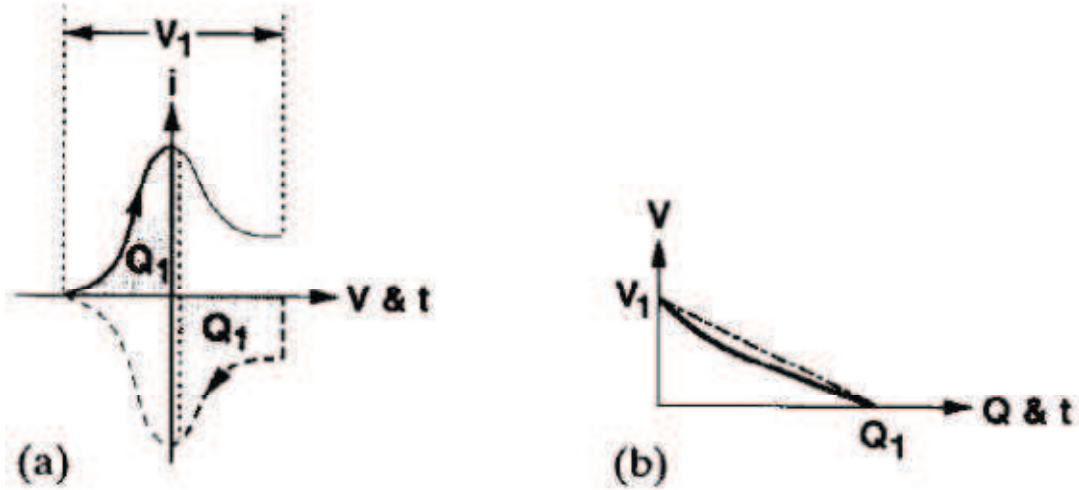


Figure 1.13 a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type I⁸². b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type I⁸².

Le type II utilise deux polymères différents étant donc actifs sur deux fenêtres de potentiel différentes. Un dopage et dédopage complet est donc effectué sur chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge (figure 1.14).

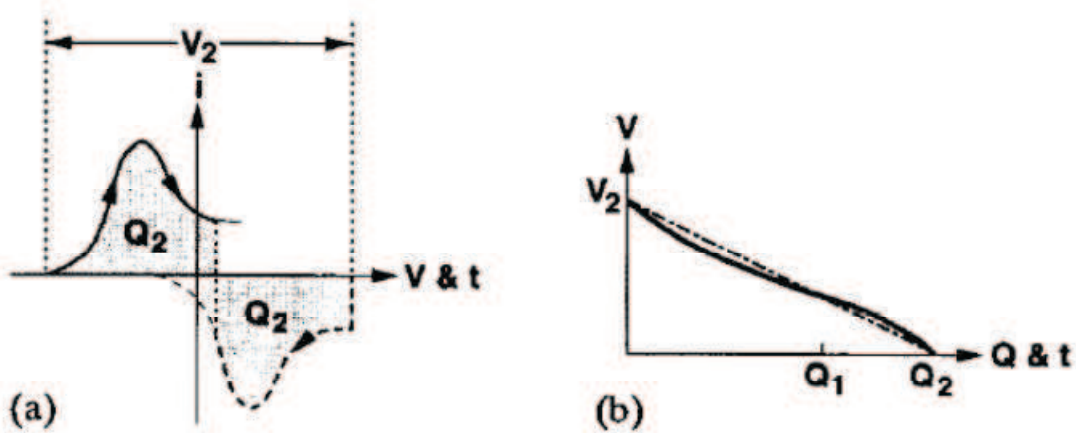


Figure 1.14 a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type II⁸². b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type II⁸².

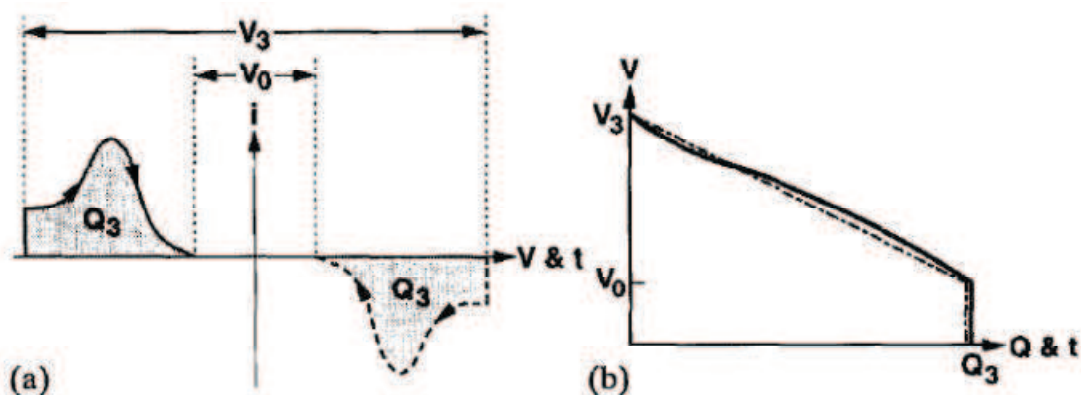


Figure 1.15 a) Représentation schématique des demi-cycles de charge-décharge d'un système de type III⁸². b) Evolution du potentiel de cellule au cours de la décharge d'un système de type III⁸².

Enfin le type III utilise le même polymère sur les deux électrodes, mais ce dernier possède la propriété de pouvoir être dopé soit n soit p, permettant ainsi à une électrode d'être complètement dopée p lorsque l'autre électrode est complètement dopée n (exemple : poly-(3-fluorophényle)thiophène). Cette configuration permet d'avoir des tensions de cellule allant jusqu'à 3 V (figure 1.15).

De bonnes capacités de l'ordre de 200 à 300 F.g⁻¹ ont été obtenues⁸³ et font de ces matériaux des alternatives intéressantes de par leur faible coût. Malheureusement, ces systèmes démontrent en général une faible cyclabilité, notamment causée par l'intercalation/déintercalation des contre-ions entre les chaînes de polymère qui induit une dégradation mécanique³. Plusieurs études ont cependant montré une amélioration de la durée de vie en cyclage lorsqu'une petite quantité de carbone, tel que des nanotubes de carbone, des fibres de carbone ou du graphène, est ajoutée au polymère pour améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode³.

1.2.1.3.2.3 Les carbures

Dernièrement, un matériau synthétisé à partir de carbure de titane (Ti_3C_2 MXene) a montré la propriété de pouvoir intercaler différents ions tel que Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} ou encore Al^{3+} dans une structure lamellaire donnant lieu à un voltampérogramme rectangulaire similaire à celui d'un matériau capacitif. Bien que la capacité massique ne soit pas bien plus supérieure à celle des carbones actifs, ce matériau, de par sa haute densité, offre une capacité volumique de 300 F.cm^{-3} bien supérieure à celle de tous carbones⁸⁴. Cette synthèse ouvre les portes à une toute nouvelle famille de matériaux pour électrode de supercondensateurs électrochimiques, alliant bonne conductivité électronique et grande capacité volumique.

1.2.1.3.2.4 Les nitrures

Une première étude en 1998 a mis en évidence le caractère pseudocapacitif du nitrure de molybdène Mo_xN^{85} . Suite à cette étude, plusieurs autres études ont montré les propriétés pseudocapacitives des nitrures, notamment les nitrures de titane⁸⁶ et de vanadium⁸⁷. Bien que les oxydes de surface de ces matériaux semblent être la cause de ce comportement pseudocapacitif, le mécanisme de stockage des charges n'est pas encore élucidé. La capacité spécifique impressionnante de 1370 F.g^{-1} obtenue pour le VN dans KOH⁸⁷, et la grande conductivité électronique des nitrures et leur densité supérieure à 5 g.cm^{-3} , rendent cette classe de matériaux très prometteuse pour des applications en supercondensateur électrochimique. L'état de l'art sur l'étude électrochimique de cette famille de matériaux sera présenté dans le chapitre 3 de cette thèse.

1.2.2 Caractéristiques générales des supercondensateurs électrochimiques

Plusieurs paramètres peuvent être mesurés ou calculés afin de caractériser un système. Ainsi, ces paramètres peuvent permettre de comparer les différents systèmes entre eux, et aider à choisir un système plutôt qu'un autre selon l'application visée. Les principaux paramètres utilisés pour définir un système sont les suivants :

1.2.2.1 La tension de cellule

La tension de cellule est la différence de potentiel entre les électrodes négative et positive, elle est notée U et est exprimée en volt. Pour les systèmes fonctionnant en électrolyte aqueux, la tension maximale théorique est environ 1,23 V, au-delà de laquelle les réactions d'électrolyse de l'eau sont thermodynamiquement possibles. Dans le cas d'un système symétrique carbone/carbone en milieu aqueux, la tension de cellule maximale est de plus limitée par la fenêtre de potentiel sur laquelle le matériau est stable. En revanche, la tension de cellule en milieu aqueux peut être plus grande que 1,23 V et peut atteindre 2 V dans un accumulateur plomb-acide. Ceci est justement dû aux surtensions élevées des réactions d'électrolyse de l'eau à la surface du plomb et de l'oxyde de plomb.

L'utilisation d'un électrolyte organique permet d'augmenter cette tension de cellule jusqu'à 3 volts. En revanche, leur conductivité ionique est plus faible que celle d'un électrolyte aqueux. La tension de cellule maximale peut être limitée par la réaction de décomposition de l'électrolyte, mais aussi par la dégradation du matériau ou du collecteur de courant.

De manière générale, un système commercial est constitué des deux électrodes de carbone dans un électrolyte constitué le plus souvent d'un sel (ex : tétrafluoroborate de tétraéthyleammonium) dans un solvant organique tel

l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. La tension de cellule maximale obtenue est de l'ordre de 2,5 à 2,7 V

1.2.2.2 La capacité

La capacité, notée C , est exprimée en farad. Elle est donnée par le nombre de charges stockées Q en coulomb, par unité de tension en volt.

$$C=Q/U \quad (1.6)$$

La capacité spécifique d'une électrode de carbone en milieu aqueux est de l'ordre de 200 F.g⁻¹ contre 110 F.g⁻¹ en milieu organique. Ces différences sont notamment dues au pouvoir solvatant et à la constante diélectrique qui diffèrent d'un solvant à un autre.

1.2.2.3 L'ESR ou résistance équivalente en série

L'ESR représente la résistance totale du système, prenant donc en compte la résistance de l'électrolyte (plus petite en électrolyte aqueux), la résistance de contact entre les différents constituants des électrodes et les résistances intrinsèques des matériaux utilisés. L'ESR est égale à la chute ohmique divisée par la différence de courant, laquelle peut être mesurée, par exemple, lors de l'inversion de polarité du courant lors d'un cyclage galvanostatique.

1.2.2.4 L'énergie

La formule suivante exprime l'énergie stockée dans un supercondensateur électrochimique:

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad (1.7)$$

On remarquera que l'énergie est directement proportionnelle à la capacité du système et au carré de la tension de cellule. Ceci explique que la plupart des supercondensateurs électrochimiques carbone/carbone sur le marché fonctionnent avec un électrolyte organique. En effet, même si la capacité est deux fois moins grande que celle obtenue en système aqueux, la tension de cellule étant deux fois plus grande, l'énergie emmagasinée dans un système utilisant un électrolyte organique est 2 fois plus grande (equation 1.8).

$$E_{\text{org}} = \frac{1}{2} C_{\text{org}} U_{\text{org}}^2 = \frac{1}{2} (\frac{1}{2} C_{\text{aq}}) (2 U_{\text{aq}})^2 = 2 E_{\text{aq}} \quad (1.8)$$

De façon à pouvoir comparer les technologies, l'énergie d'un système sera exprimée par unité de poids (densité massique Wh.kg⁻¹), ou encore par unité de volume (densité volumique) Wh.L⁻¹ selon les applications visées.

1.2.2.5 Puissance

La puissance est le produit du courant par la tension ou encore l'énergie délivrée par unité de temps. Généralement, on utilise la valeur de la puissance maximale pour comparer les systèmes. Celle-ci est une valeur théorique correspondant à une décharge en un temps nul et est donnée par l'expression suivante :

$$P_{\text{max}} = U_{\text{max}}^2 / 4R \quad (1.9)$$

L'expression montre que la résistance doit être la plus faible possible de façon à maximiser la puissance du système. Ainsi, les systèmes aqueux seront préférés pour des applications de haute puissance. De même que pour l'énergie, la puissance sera exprimée en densité volumique ou massique.

1.2.2.6 Durée de vie en cyclage

Le dernier paramètre important qui représente un énorme avantage pour les supercondensateurs électrochimiques face aux accumulateurs est la longue durée de vie en cyclage. Un supercondensateur électrochimique doit montrer une densité d'énergie et de puissance stable pour un nombre de cycles supérieur à plusieurs dizaines de milliers.

1.2.3 Systèmes symétriques : concept, limitations et solutions

Les premiers supercondensateurs électrochimiques commercialisés et encore la grande majorité d'entre eux sont des systèmes symétriques. Comme le nom l'indique, ils sont constitués de deux électrodes identiques séparées par un séparateur, le tout plongé dans un électrolyte. Dans ces systèmes, la tension de cellule maximale et donc l'énergie stockée maximale est directement reliée à la fenêtre de stabilité du matériau d'électrode ou de l'électrolyte. C'est pourquoi une beaucoup plus grande énergie peut être stockée dans les systèmes carbone/carbone organiques ($5,7 \text{ Wh.kg}^{-1}$) comparés aux systèmes carbone/carbone aqueux ($1,7 \text{ Wh.kg}^{-1}$)¹⁴. Or, les systèmes aqueux présentent plusieurs avantages, tels qu'une densité de puissance plus élevée due à une meilleure conductivité ionique⁸⁸, et une meilleure sécurité électrothermique du fait de l'utilisation de l'eau comme solvant. La possibilité de fabrication sans atmosphère contrôlée, ou encore les coûts des différents sels et solvants, contribuent de plus à diminuer le coût total de fabrication des systèmes aqueux.

Pour améliorer la densité d'énergie d'un supercondensateur électrochimique utilisant un électrolyte aqueux, il faudrait utiliser des matériaux présentant des plus grandes capacités, ou des matériaux permettant d'augmenter la tension de cellule.

Le remplacement des électrodes de carbone par des électrodes pseudocapacitives de RuO_2 ⁴⁶ ou MnO_2 a montré être une solution efficace pour augmenter la densité d'énergie massique et la densité d'énergie volumique du fait de leur très grande densité, comparée à celle des carbones activés. En revanche, la tension de cellule étant égale au domaine de stabilité du matériau d'électrode utilisé, celle-ci n'excède pas 1,2 V. Il est pourtant possible d'atteindre des tensions de cellule plus grandes en milieu aqueux, à condition d'utiliser des matériaux qui soient mauvais catalyseurs pour les réactions d'électrolyse de l'eau. C'est de cette façon que des tensions de cellule respectives de 2 et 1,65 V sont atteintes avec des accumulateurs de type acide-plomb⁸⁹ ou nickel-zinc⁸⁹.

La solution pour augmenter la tension de cellule des supercondensateurs électrochimiques en milieu aqueux serait donc d'utiliser des matériaux différents à chaque électrode, en utilisant ainsi un matériau qui présente une forte surtension vis-à-vis du dégagement d'oxygène à l'électrode positive et un matériau présentant une forte surtension vis-à-vis du dégagement d'hydrogène à l'électrode négative. Cette configuration où les deux électrodes sont différentes et sont stables sur des plages de potentiel différentes est appelée asymétrique en contraste avec les systèmes symétriques utilisant le même matériau pour les deux électrodes.

Les supercondensateurs asymétriques présentent encore plus d'avantages, car non seulement la tension de cellule est augmentée, augmentant ainsi l'énergie du système, mais la densité d'énergie massique en est d'autant plus augmentée. En effet, dans un système symétrique, la tension maximale qui puisse être imposée entre les deux électrodes est égale à la plage de potentiel de stabilité du matériau. La tension minimale, quant à elle, est égale à zéro volt. Ceci implique que lors du cyclage,

l'électrode positive cycle seulement sur la moitié positive de la plage de potentiel, tandis que l'électrode négative cycle sur la moitié négative (voir figure 1.16). En prenant l'exemple d'une électrode de carbone activé de masse m_c et de capacité C , la charge maximale pouvant être accumulée à cette électrode cyclée sur toute sa plage de potentiel de stabilité (V_c) serait $Q_c=C*V_c$. Ainsi, la charge accumulée à une électrode de carbone dans un système symétrique est seulement $C*(V_c/2)= Q_c/2$. En revanche, la masse de l'électrode reste la même. Le bilan sur le système entier montre que la charge maximale cumulée est $Q_c/2$ et la masse totale est égale à l'addition des masses des deux électrodes, $2*m_c$. La densité d'énergie massique maximale du système symétrique est donc $((Q_c/2)*V_c)/(2m_c) = Q_c*V_c/4m_c$, soit quatre fois plus petite que l'énergie massique d'une électrode seule lorsque mesurée dans un montage à trois électrodes.

Considérons maintenant le cas où l'électrode positive est remplacée par une électrode faradique ou pseudocapacitive stable dans une fenêtre de potentiel V_f complémentaire à celle du carbone (V_c). Lors de la charge de l'électrode positive sur la plage de potentiel V_f , l'électrode négative est chargée sur toute sa plage de potentiel V_c (voir figure 1.16). La charge stockée à l'électrode négative est $Q_c=C*V_c$. L'énergie du système asymétrique est $E = Q_c*(V_c+V_f)$ et donc plus grande que celle du système symétrique grâce à l'augmentation de la plage de potentiel. La densité d'énergie massique devient égale à $Q_c*(V_c+V_f)/(m_c+m_f)$. En notant que les masses des électrodes sont équilibrées de sorte que chaque électrode stocke la même charge, et qu'en règle générale les capacités massiques des matériaux pseudocapacitifs et faradiques sont supérieures à celles des carbones activés, alors la masse de l'électrode positive m_f est inférieure à la masse de l'électrode négative m_c . On peut donc dire avec certitude que la densité massique d'un système asymétrique aqueux sera au moins deux fois plus grande que celle d'un système carbone/carbone en milieu aqueux ($[V_c+V_f] > V_c$ et $[m_c+m_f] \ll 4m_c$).

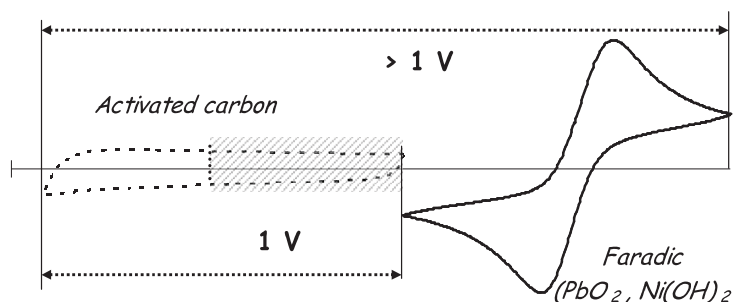


Figure 1.16 Représentation du voltampérogramme cyclique de chaque électrode dans le cas d'un montage symétrique et dans le cas d'un montage hybride³.

1.3 Systèmes asymétriques et systèmes hybrides aqueux

De manière générale, les supercondensateurs électrochimiques utilisant deux électrodes différentes sont classés en deux catégories. On distingue, d'un côté, les systèmes « asymétriques » qui utilisent deux électrodes capacitatives (carbone) ou pseudocapitatives présentant une capacité constante quel que soit le potentiel (ex. MnO₂ ou RuO₂), et de l'autre côté, les systèmes « hybrides » dont l'une des électrodes est faradique (ex. PbO₂ ou Ni(OH)₂) ou qui mimique un comportement faradique (ex. polymères conducteurs et Co₃O₄).

1.3.1 Supercondensateurs électrochimiques asymétriques

La découverte du caractère pseudocapitif du MnO₂ a poussé les scientifiques à comprendre le phénomène et l'influence des différents paramètres (ex. structure, porosité et électrolyte) et à déterminer les conditions optimales d'utilisation

pour assurer la stabilité du matériau en cyclage et augmenter ses performances. Ceci se traduit par plusieurs centaines (>300) de publications parues entre 1995 et 2014. Il a été mis en évidence, entre autres, que la réduction irréversible de Mn^{4+} en Mn^{3+} se traduit en une dismutation de ce dernier suivie par une dissolution du manganèse⁹⁰. Ceci implique ainsi d'utiliser le dioxyde de manganèse sur une plage de potentiel restreinte de 0,8 à 0,9 V. Cette courte plage de potentiel se traduit donc en une faible densité d'énergie et de puissance du système symétrique^{91,92} qui contrebalance les avantages de l'utilisation du MnO_2 en électrolyte aqueux, à savoir un faible coût et une fabrication plus respectueuse de l'environnement.

Tel qu'expliqué dans la section 1.2.3, la réalisation d'un système asymétrique par le remplacement d'une des électrodes de MnO_2 par une électrode de carbone permet d'augmenter l'énergie stockée tout en utilisant l'électrode de MnO_2 dans les conditions optimales déterminées lors des recherches antérieures⁹⁰.

1.3.1.1 Concept et exigences

Les supercondensateurs électrochimiques asymétriques utilisent donc deux électrodes stables sur des fenêtres de potentiel complémentaires. A la différence des systèmes hybrides qui utilisent un matériau faradique pour l'une des électrodes, les systèmes asymétriques utilisent pour les deux électrodes deux matériaux aux comportements capacitifs ou pseudocapacitifs similaires, que ce soit dans les courbes courant/potentiel (figure 1.17), les densités de puissance ou la durée de vie en cyclage. Ceci assure donc une durée de vie en cyclage et un profil potentiel-temps (voir figure 1.18) similaires à ceux du système symétrique et une densité de puissance équivalente ou supérieure. Comme il a été expliqué dans la section 1.2.3, la densité d'énergie en est par ailleurs d'autant plus augmentée. En prenant des électrodes de carbone et de MnO_2 ayant la même capacité spécifique (F.g^{-1}), cyclant chacune sur des plages de potentiel de 1 V, contre 0,5 V dans un système symétrique (figure

1.17), la densité d'énergie massique est équivalente à quatre fois celle d'un système symétrique.

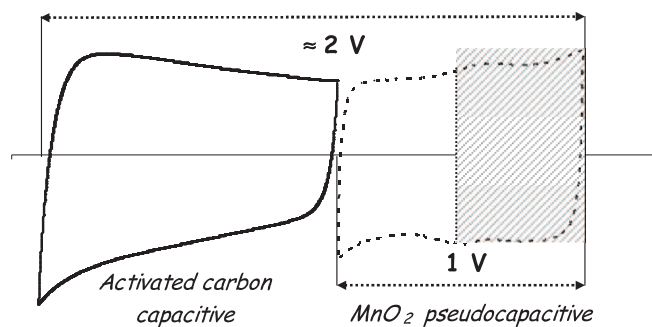


Figure 1.17 Représentation du voltampérogramme cyclique de chaque électrode dans le cas d'un système MnO_2 symétrique et dans le cas d'un système carbone activé// MnO_2 asymétrique³.

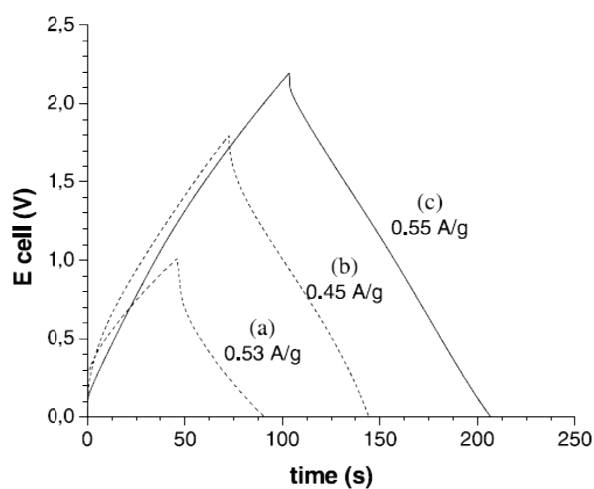


Figure 1.18 Cycles galvanostatiques de charge et de décharge de différents condensateurs électrochimiques dans K_2SO_4 : (a) $\text{MnO}_2//\text{MnO}_2$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4//\text{MnO}_2$, (c) AC//MnO_2 ⁹².

En guise de rappel, voici la liste des conditions que doivent remplir chacune des électrodes pour qu'un système asymétrique soit plus attrayant et plus performant qu'un système symétrique:

- la tension de cellule doit être augmentée d'au moins 30% par rapport au système symétrique pour que la densité d'énergie en soit significativement améliorée ;
- l'équilibrage des masses est d'autant plus facile si les électrodes positive et négative présentent des capacités massiques similaires. Ceci assure que chaque électrode reste dans son domaine de stabilité et de ce fait est bénéfique pour la tenue en cyclage ;
- la longue durée de vie en cyclage de chaque matériau d'électrode est ce qui assure la longue durée de vie en cyclage du supercondensateur. Seuls les oxydes RuO_2 ³⁹, MnO_2 ^{56,93}, Fe_3O_4 ^{73,78} et quelques nitrures⁹⁴ (VN et TiN) ont montré garder de bonnes performances au-delà de 10000 cycles ;
- une bonne densité de puissance pour chaque électrode est importante. En effet, la vitesse maximale à laquelle le système pourra opérer dans des conditions normales sera déterminée par le procédé le plus lent ayant lieu aux électrodes. De façon générale, les matériaux pseudocapacitifs montrent de meilleures densités de puissance que les matériaux faradiques, mais restent tout de même de 2 à 10 fois plus lents que les matériaux purement capacitifs.

1.3.1.1.1 Exemples de systèmes

1.3.1.1.1.1 Systèmes à base de MnO_2

Après avoir été proposé par Hong *et al.*⁹⁵ et Brousse *et al.*⁹⁶, le concept de supercondensateur électrochimique utilisant une électrode négative de carbone activé et une électrode positive de MnO_2 a été intensivement étudié par un grand nombre d'équipes. La tension de cellule est donc augmentée à 2 V voire même 2,2 V⁹², et

certains systèmes ont démontré une densité d'énergie aussi élevée que $28,8 \text{ Wh.kg}^{-1}$ (voir tableau 1.1). Une telle densité d'énergie est pratiquement dix fois celle d'un système symétrique $\text{MnO}_2//\text{MnO}_2$, et égale à celle d'un supercondensateur électrochimique carbone//carbone en milieu organique. Plusieurs groupes ont montré aussi la très bonne tenue en cyclage du dispositif⁹⁶⁻¹⁰⁰ avec plus de 80% de capacité résiduelle après 190000 cycles⁹³.

Bien que cette technologie ne soit toujours pas commercialisée, des supercondensateurs électrochimiques de plus de 300 F ont été fabriqués et testés¹⁰¹.

Des nitrates d'alcalino-terreux ont été utilisés avec succès démontrant une capacité stable au delà de 5000 cycles¹⁰² et même un apport supplémentaire de capacité¹⁰³. Il a aussi été montré que l'utilisation d'électrolyte de nitrate hautement concentré rend possible le fonctionnement des systèmes $\text{MnO}_2//\text{C}$ à basses températures telle que -30°C ¹⁰⁴.

Tableau 1.1 Performances de différents EC qui montrent tous des tensions de cellules améliorées (1.2 V à 2.2 V) pour une configuration asymétrique. Abréviations : carbone activé (AC), polyaniline (PANI), polypyrrole (Ppy), poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), acier inoxydable (SS)⁶⁰.

Negative electrode	Positive electrode	Current collector	Electrolyte salt	Cell voltage V	C^* $F g^{-1}$	ESR* Ωcm^2	Energy Density* $Wh kg^{-1}$	Power Density* $kW kg^{-1}$	Number of cycles	Ref.
AC	MnO_2	Titanium	KCl	2.0	52	—	28.8	0.5	100	22
MnO_2	MnO_2	SS	K_2SO_4	1.0	36	—	3.3	3.08	—	23
Fe_3O_4	MnO_2	SS	K_2SO_4	1.8	21.5	—	8.1	10.2	5,000	23
AC	MnO_2	SS	K_2SO_4	2.2	31	—	17.3	19	10,000	23
AC	MnO_2	Titanium	K_2SO_4	1.5	—	—	7.0	10	23,000	24
MnO_2	MnO_2	Gold	KNO_3	0.6	160	1.56	1.9	3.8	—	25
AC	MnO_2	Gold	KNO_3	2.0	140	0.54	21	123	1,000	25
PANI	MnO_2	Gold	KNO_3	1.2	—	0.57	5.86	42.1	500	26
Ppy	MnO_2	Gold	H_2SO_4	1.4	—	0.52	7.37	62.8	500	26
PEDOT	MnO_2	Gold	KNO_3	1.8	—	0.48	13.5	120.1	500	26
AC	MnO_2	Ni foam	LiOH	1.5	62.4	—	19.5	—	1,500	27
AC	LiMn_2O_4	Ni grid	Li_2SO_4	1.8	56	3.3	10.0	2	20,000	28
AC	MnO_2	SS	K_2SO_4	2.0	21	1.3	11.7	—	195,000	29

Parmi les autres systèmes hybrides ou asymétriques élaborés (voir tableau 1.1), on notera le dispositif $\text{Fe}_3\text{O}_4//\text{MnO}_2$. On peut remarquer que les densités massiques d'énergie et de puissance sont plus faibles que celles du système carbone// MnO_2 . En revanche, la densité de l'oxyde de fer étant 6 fois plus grande que celle du carbone activé, on peut s'attendre à de meilleures densités d'énergie et de puissance volumiques comparées aux systèmes carbone// MnO_2 .

1.3.1.1.1.2 Systèmes carbone//carbone

Tous les carbones ne sont pas similaires de par leur nature ou leur distribution de pores. Il est donc possible, en choisissant des carbones différents (graphite en électrode négative et carbone activé en électrode positive par exemple¹⁰⁵) de réaliser des systèmes asymétriques carbone//carbone¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. En milieu aqueux, la nature des groupements oxygénés de surface jouent un rôle bien plus important qu'en milieu organique, apportant ainsi une contribution pseudocapacitive à la capacité de double couche¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Les fonctions redox étant dépendantes du potentiel et de l'électrolyte, celles-ci déterminent la plage de potentiel sur laquelle le matériau est stable. En utilisant les bons carbones en tant qu'électrodes négatives et positives, il est alors possible d'obtenir des plages de potentiel de cellule supérieures à celles des dispositifs symétriques carbone//carbone en milieu aqueux (1,6 V vs. 1 V)^{109,111}. Une densité d'énergie de 40 Wh.kg^{-1} avec une durée de vie supérieure à 10000 cycles a été démontrée avec un électrolyte 1 M H_2SO_4 ¹⁰⁹. Des performances plus que raisonnables ont aussi été obtenues dans des électrolytes à pH neutre¹¹⁰ représentant un avantage supplémentaire pour une fabrication à grande échelle, facile, moins onéreuse et plus respectueuse de l'environnement.

Les différents types de carbone peuvent être modifiés en surface par le greffage de différentes molécules, donnant lieu à une réaction faradique réversible permettant d'augmenter jusqu'à deux fois la charge stockée¹¹²⁻¹¹⁸ (figure 1.19).

Encore une fois, la nature du groupement greffé influence le potentiel de réaction. Les carbones peuvent donc être modifiés avec différents groupements pour être utilisés en tant qu'électrode positive (ex : catéchol¹¹⁹) ou négative (ex : anthraquinone¹¹⁵, phénanthrènequinone¹²⁰). Malheureusement, en raison du départ ou de la dégradation de ces molécules lors des cycles de charge/décharge, la tenue en cyclage est inférieure à celle obtenue pour un carbone seul. Par ailleurs, devant un tel profil courant/potentiel, les dispositifs utilisant ce genre de matériaux greffés sont considérés comme supercondensateur électrochimique hybride.

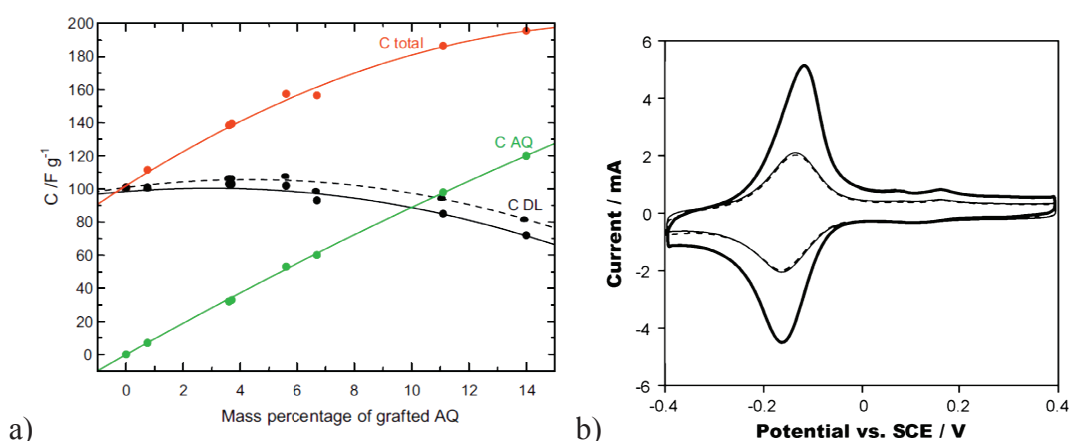


Figure 1.19 a) Processus redox de l'anthraquinone en milieu acide et évolution de la capacité de chaque élément du système avec la quantité de AQ greffée¹¹⁵ (le trait en pointillés représente la capacité de double couche relative à la masse de Black Pearls dans le matériau modifié) . b) CV à 100 mV.s⁻¹ d'une électrode de Vulc-AQ dans 1,0 M de H₂SO₄ (aq). Le voltampérogramme cyclique initial est montré en trait plein gras, tandis que la courbe en pointillés a été enregistrée après immersion dans du benzène pendant 15 min. et la courbe en trait fin plein a été enregistrée après une seconde immersion dans du nouveau benzène¹¹⁷.

1.3.1.1.1.3 Dispositifs à base de RuO₂

Le RuO₂ étant l'un des meilleurs matériaux pseudocapacitifs, des dispositifs carbone//RuO₂ ont été testés^{121,122}. La capacité du RuO₂ étant tellement grande, une équipe a proposé d'utiliser un carbone greffé en surface pour compenser le manque de capacité du carbone¹²³. Le groupement anthraquinone a été choisi car son potentiel d'oxydoréduction se situe en dehors de la plage de potentiel de stabilité du RuO₂. En plus d'augmenter la tension de cellule de 1 à 1,3 V, ceci permet une utilisation maximale des deux électrodes, améliorant ainsi la densité d'énergie massique stockée.

L'utilisation d'un électrolyte de type polymère, H₃PW₁₂O₄₀ (PWA)¹²¹ ou H₄SiW₁₂O₄₀ (SiWA)¹²², permet d'augmenter la capacité d'un système graphite//RuO₂ par le biais d'un procédé pseudocapacitif de l'électrolyte.

Le RuO₂ a aussi été utilisé en tant qu'électrode négative dans un système oxyde de tantale//RuO₂ dans un électrolyte d'acide concentré¹²⁴. La densité d'énergie est limitée par la nature du procédé engagé à l'électrode d'oxyde de tantale qui est une électrode de condensateur électrolytique. Cependant, celle-ci permet d'atteindre des tensions de cellule de 16 V tout en conservant l'électrode de RuO₂ dans son domaine de stabilité. Ce système, dont le coût est très élevé, trouve ses applications dans le domaine aérospatial et militaire pour sa grande densité de puissance et sa grande stabilité en température (de -50 à 85°C)¹²⁵.

1.3.1.1.1.4 Systèmes à base d'oxyde de vanadium

Toujours sur le même principe, des dispositifs utilisant une électrode négative de carbone et une électrode positive de V₂O₅ hydraté ont montré une amélioration considérable des performances, comparés aux systèmes symétriques carbone//carbone (voir figure 1.20). En revanche, la tenue en cyclage n'a pas été démontrée.

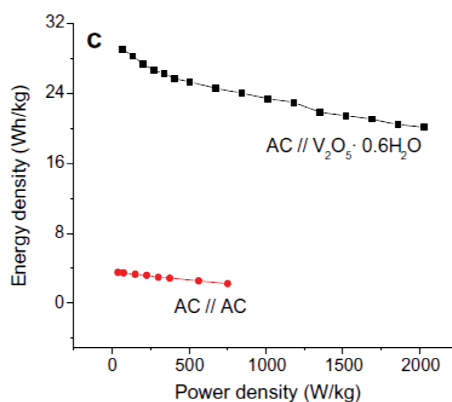


Figure 1.20 Diagramme de Ragone comparant un système symétrique carbone//carbone et un système asymétrique carbone//V₂O₅·0,6 H₂O dans 0,5 M K₂SO₄¹²⁶.

Un autre dispositif utilise, d'une part, une électrode positive d'oxyde de vanadium, et d'autre part, une électrode négative de nitrure de vanadium en présence d'un électrolyte aqueux contenant LiCl¹²⁷. Le concept se montre intéressant car il augmente la tension de cellule jusqu'à 1,8 V. L'utilisation d'un gel polymère alcool polyvinyl (PVA) - LiCl permet, quant à lui, d'assurer le maintien des performances jusqu'à plus de 10000 cycles¹²⁷.

1.3.2 Supercondensateurs électrochimiques hybrides

A l'instar des systèmes asymétriques, les systèmes hybrides utilisent des électrodes faites de matériaux stables sur des plages de potentiel différentes. En revanche, ces deux systèmes diffèrent sur le choix des matériaux utilisés. En effet, alors que les systèmes asymétriques utilisent uniquement des matériaux capacitifs ou pseudocapacitifs, les systèmes hybrides utilisent un matériau faradique pour l'une des électrodes et un matériau capacitif ou pseudocapacitif pour l'autre électrode.

1.3.2.1 Concept et exigences

Sur le même principe que les systèmes asymétriques, le fait d'utiliser une électrode faradique fonctionnant sur une plage de potentiel différente de celle du matériau capacitif permet de faire fonctionner l'électrode capacitive sur toute sa plage de potentiel, contrairement à la moitié de sa plage de potentiel dans un dispositif symétrique (voir figure 1.16). En plus de cela, la capacité massique et volumique d'une électrode faradique peut être considérée comme pratiquement infinie en comparaison à celle de l'électrode capacitive, permettant alors d'utiliser très peu de masse du matériau faradique pour équilibrer le système. En théorie donc, la capacité massique et la tension de cellule étant augmentées, les densités d'énergie et de puissance sont augmentées (figure 1.21). Les calculs théoriques précis ont été effectués séparément par Zheng⁸⁸ et Conway¹²⁸, prenant en compte la concentration de l'électrolyte et le ratio des masses (électrode positive/électrode négative/électrolyte). Une densité d'énergie de 50 Wh.kg^{-1} , soit 5 fois celle d'un système carbone//carbone, a ainsi été calculée pour un système Ni(OH)_2 /carbone/6,25 M KOH au ratio massique 1/3,30/1,97⁸⁸. Pell et Conway indiquent des valeurs similaires pour le même système, et proposent aussi le système PbO_2 /carbone/ H_2SO_4 ¹²⁸. On remarquera aussi que la variation de potentiel d'une électrode faradique est très faible. De ce fait, selon les matériaux choisis, la tension de cellule à la fin de la décharge n'est pas systématiquement 0 V (figure 1.21). Ceci implique que la tension de cellule du système hybride varie moins, et que donc la puissance ($P=U*I$) et l'énergie restent plus constantes (en pourcentage) et plus élevées durant la décharge que celle d'un système symétrique (figure 1.21).

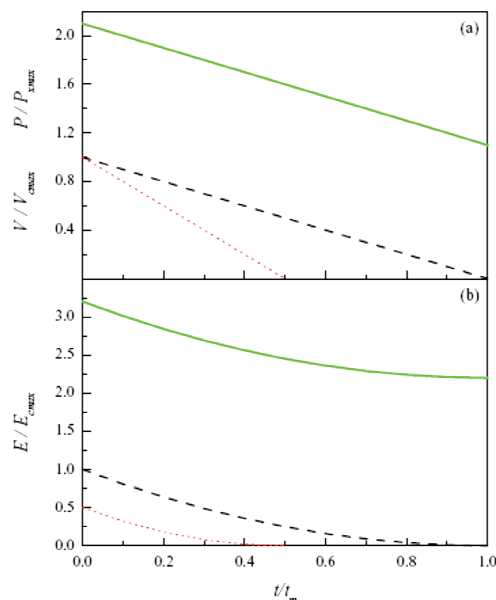


Figure 1.21 Energie, E , puissance, P , et tension, V , pour chacune des électrodes du condensateur (---), un condensateur symétrique à deux électrodes ($\cdot\cdot\cdot$) et un condensateur asymétrique (—) E/E_{cmax} , P/P_{cmax} et V/V_{cmax} en fonction du temps de décharge (temps « réduit ») t/t_m ; où E_{cmax} , P_{cmax} and V_{cmax} sont la puissance, l'énergie et la tension maximale d'une seule électrode capacitive, et t_m est le temps nécessaire pour complètement décharger l'électrode capacitive¹²⁸.

Même si, théoriquement, la densité de puissance de ces systèmes est supérieure, il faut garder à l'esprit qu'en aucun cas, les cinétiques des réactions mises en jeu n'ont été prises en compte. De la même façon, il a été estimé que la totalité de la masse du matériau faradique était active. En pratique, les électrodes faradiques ne fonctionnent pas aussi rapidement que les électrodes capacitatives d'une part, et d'autre part, leur durée de vie en cyclage est limitée (particulièrement lorsque cyclées à 100%).

C'est pourquoi les dispositifs hybrides doivent remplir certains critères. On peut en citer deux principaux :

Du fait de la cinétique plus lente du matériau faradique, sa morphologie doit être de forme nanométrique afin de maximiser le ratio surface/volume et ainsi permettre une meilleure diffusion ionique dans le matériau. De manière générale, les systèmes hybrides seront toujours limités en puissance par le matériau faradique, donnant lieu à des constantes de temps de 100 à 1000 s au lieu de 1 à 10 s pour les systèmes capacitifs symétriques. Cependant, on peut s'attendre à ce que la puissance du dispositif hybride soit meilleure que celle des accumulateurs utilisant les mêmes matériaux faradiques. En effet, les électrodes capacitives et faradiques doivent avoir la même surface en vis-à-vis ; de ce fait l'électrode faradique pouvant stocker beaucoup plus de charge que l'électrode capacitive, cette électrode faradique sera beaucoup plus fine que dans un accumulateur, diminuant ainsi les résistances internes et permettant un régime de charge-décharge plus rapide.

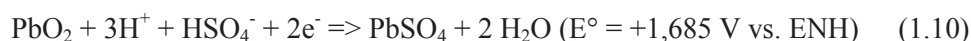
La masse de matériau faradique doit être telle que l'électrode capacitive soit l'électrode limitante. De cette façon, le matériau faradique n'est cyclé qu'à 10 ou 50% de sa capacité, évitant sa dégradation par des changements structuraux et microstructuraux dus au cyclage. Ceci est d'autant plus important que l'utilisation de nanoparticules est préférée. De plus, l'excès de matière constitue une réserve de matériau actif au cas où la perte de capacité se fasse par le biais d'une dissolution ou d'une désactivation du matériau actif initialement mis en jeu. Par la mise en excès du matériau faradique, on permet ainsi une plus grande durée de vie du dispositif. Malheureusement, ceci se fait au détriment de sa densité massique d'énergie de par l'addition d'une masse inactive.

1.3.2.2 Exemples de systèmes

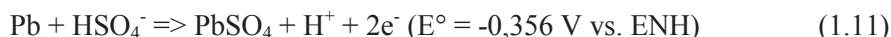
1.3.2.2.1 Carbone activé//PbO₂

Une batterie au plomb classique est constituée d'une électrode positive d'oxyde de plomb et d'une électrode négative de plomb, toutes deux immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Le fonctionnement a lieu par le biais de la double sulfatation décrite pour chaque électrode par les deux équations de demi-réactions suivantes:

Electrode positive:



Electrode négative:



Le supercondensateur électrochimique hybride utilise alors l'électrode positive d'oxyde de plomb et remplace l'électrode négative de plomb par une électrode capacitive de carbone activé. Cette dernière, qui est une électrode de condensateur à double couche électrochimique, permet alors d'adsorber les protons à sa surface lors de la charge.

Tel qu'expliqué précédemment, la charge spécifique pouvant être stockée à la surface de l'électrode capacitive est plus petite que la charge spécifique stockée par le procédé faradique, qui se déroule à l'électrode de plomb. De ce fait, toute capacité du matériau faradique qui sera supérieure à celle de l'électrode capacitive sera inutilisée. Pour diminuer cette masse de matériau inutilisée, il faut donc équilibrer les masses de telle sorte que les capacités des deux électrodes soient égales. Si l'on prend donc en considération que la réaction à l'oxyde de plomb fait intervenir deux électrons, alors la masse équivalente est de 119 g de PbO₂/mol d'électrons. La masse équivalente d'une électrode de carbone activé peut être très variable selon les carbones utilisés, mais

une valeur de 200 g de carbone/mole d'électrons est cependant un ordre de grandeur réaliste. Dans ce cas, on comprend bien que si l'on veut que les deux électrodes soient utilisées à 100% de leur capacité, la masse de carbone doit être 1,68 fois plus grande. En pratique, la masse de PbO₂ est choisie de sorte que l'électrode de PbO₂ soit utilisée à moins de 50% de sa capacité, de façon à ce que le condensateur soit limité par l'électrode de carbone et ainsi assurer une durée de vie plus longue pour le système (voir section 1.3.2.1).

En écrivant les réactions ayant lieu aux électrodes, on comprend qu'il y a une oscillation du pH de l'électrolyte pendant le cyclage. Cette variation de pH dans la cellule a pour bienfait de diminuer la corrosion de l'électrode positive et donc d'augmenter sa durée de vie.

Tel qu'abordé dans la partie concept (section 1.3.2.1), on peut observer (figure 1.21) que la tension de cellule est plus élevée et plus constante grâce à l'utilisation de l'électrode de PbO₂.

Conway et son équipe¹²⁸ ont ainsi réalisé 8000 cycles avec un rendement coulombique et énergétique respectivement supérieur à 90 et 60%. Dans une autre étude, 10000 cycles ont aussi été rapportés¹²⁹. D'autres études ont porté sur la préparation de films minces ou de nanofils d'oxyde de plomb pour augmenter la densité de puissance^{130,131}. De cette manière, une énergie spécifique de 30 Wh.kg⁻¹ pour une densité de puissance de 1 kW.kg⁻¹ a été enregistrée pour un système cyclé entre 0,8 et 1,8 V utilisant une électrode de PbO₂ électrodéposée¹³⁰. Les nanofils ont montré augmenter la densité de puissance de façon effective, malheureusement les bénéfices de la nanostructuration sont perdus en même temps que la morphologie après une dizaine de cycles¹³¹.

Bien que la littérature académique ne soit pas très étendue au sujet d'un tel dispositif, la technologie carbone activé//PbO₂ est déjà commercialisée. La batterie

PbC® de Axion Power International inc¹³² est reconnue comme étant un bon candidat pour les applications qui requièrent des performances intermédiaires entre celles des batteries et celles des supercondensateurs électrochimiques. Elles sont d'autant plus intéressantes que ce sont des cellules scellées qui ne requièrent aucune maintenance. Une autre technologie, appelée ultra-batterie¹³³ et développée par CSIRO Energy technologies, utilise à la fois une électrode capacitive et une électrode de Pb en tant qu'électrode négative. L'électrode négative de carbone sert ainsi de tampon durant la charge/décharge. Des performances de 30 Ah et 5 h d'autonomie ont ainsi été rapportées sur plus de 100000 cycles^{134,135}.

Par ailleurs, la production industrielle de ces différents systèmes hybrides peut avoir lieu sur les mêmes bancs de montage que ceux des accumulateurs au plomb, rendant la transition d'une technologie à une autre facile et peu coûteuse.

1.3.2.2.2 Carbone activé//Ni(OH)₂

Le fonctionnement de ce système est très proche de celui du dispositif carbone//PbO₂. Le dispositif est donc constitué d'une électrode de carbone activé, d'une électrode positive d'hydroxyde ou d'oxyde de nickel du type accumulateur NiMH, et d'un électrolyte de KOH. Une tension maximale de cellule proche de 1,5 V est alors obtenue. Les électrodes de Ni(OH)₂ ont une particularité qui est l'effet mémoire empêchant le bon fonctionnement des accumulateurs si ceux-ci ne sont pas déchargés complètement avant d'être rechargés. Cet effet mémoire est normalement non-voulu, mais dans une application hybride cela veut dire que l'addition de matière en surplus est inutile comparée au système AC//PbO₂¹²⁸. Le matériau étant alors utilisé à 100%, les densités massiques de puissance et d'énergie sont à leur maximum et sont meilleures que celles d'un système symétrique tel que prédit par les calculs^{88,128}. Il est aussi reconnu qu'une électrode de Ni(OH)₂ peut opérer à des vitesses jusqu'à 4 fois plus grande qu'une électrode de PbO₂¹²⁸.

Suite à la commercialisation de ce type de dispositif par la SAFT, d'autres études académiques ont été effectuées dans le but d'améliorer le système^{136,137} ou de développer de nouvelles synthèses d'hydroxyde ou d'oxyde de nickel présentant de plus grandes surfaces spécifiques pour ainsi améliorer la densité de puissance^{138,139}. Ainsi, il a été montré que l'utilisation de carbones activés dans l'électrode de Ni(OH)₂ améliore la vitesse de réponse du système¹³⁶.

D'autres études ont visé à améliorer l'électrode positive par substitution d'un certain pourcentage de nickel par du cobalt, du manganèse ou du zinc^{140,141}. Et enfin, les oxydes ou hydroxydes de cobalt ont été envisagés pour tout simplement remplacer le matériau à base de nickel^{142,143}.

1.3.2.2.3 Carbone activé//polymère conducteur

Les polymères conducteurs se montrent intéressants pour le stockage de l'énergie grâce aux réactions faradiques rapides qui ont lieu en surface et dans le volume du matériau, leur procurant ainsi une capacité plus importante que celle d'un matériau capacitif. Ainsi, ces matériaux offrent la possibilité d'augmenter la densité d'énergie et de puissance. La plupart des matériaux étudiés pour de telles applications sont souvent des dérivés de polyaniline, de polypyrrole et de polythiophène¹⁴⁴. Le principal obstacle à leur utilisation est leur durée de vie en cyclage (section 1.2.1.3.2.2), plus particulièrement lorsqu'utilisé en électrode négative (polythiophène)⁹.

Bien que beaucoup plus étudiés en électrolyte organique¹⁴⁵⁻¹⁴⁸, quelques systèmes ont été étudiés en milieu aqueux^{149,150}. Ainsi, des systèmes utilisant des polymères déposés sur nanotubes ont été étudiés en tant qu'électrode positive¹⁵⁰ en face d'une électrode négative de carbone activé et comparés aux systèmes symétriques utilisant chaque polymère (tableau 1.2). On peut voir au tableau 1.2 que

le fait d'utiliser ces matériaux dans des configurations de supercondensateurs hybrides permet de doubler les densités d'énergie et de puissance.

Un autre système utilisant une électrode positive de polyaniline, une électrode négative de carbone et un électrolyte de 6 M KOH, permet d'obtenir une tension de cellule variant entre 1 et 1,6 V. Ce dispositif a démontré des densités d'énergie et de puissance respectives de 18 Wh.kg^{-1} et $1,25 \text{ kW.kg}^{-1}$ ¹⁴⁹. Alternativement, d'autres électrodes constituées d'un mélange de polymères (PANI et polyoxométalates) ont été synthétisées afin d'augmenter la capacité de l'électrode¹⁵¹.

Par ailleurs, il a été montré qu'un bon équilibre des masses entre l'électrode de carbone et l'électrode de polymère est crucial pour obtenir le bon compromis entre une grande densité d'énergie, ce qui correspond au cas où l'électrode de polymère cycle sur toute sa plage de potentiel, et une bonne cyclabilité, ce qui correspond au cas où l'électrode de polymère n'est pas utilisée sur toute sa plage de potentiel pour limiter sa dégradation¹⁵².

Tableau 1.2 Performances de différents supercondensateurs symétriques ou hybrides¹⁵⁰.

Electrode materials		Supercapacitor characteristics			
Positive	Negative	U_{\max} V	E Wh.kg^{-1}	ESR $\Omega \text{ cm}^2$	P_{\max} kW.kg^{-1}
PANI	PANI	0.5	3.13	0.36	10.9
PPy	PPy	0.6	2.38	0.32	19.7
PEDOT	PEDOT	0.6	1.13	0.27	23.8
Carbon Maxsorb	Carbon Maxsorb	0.7	3.74	0.44	22.4
PANI	Carbon Maxsorb	1.0	11.46	0.39	45.6
PPy	Carbon Maxsorb	1.0	7.64	0.37	48.3
PEDOT	Carbon Maxsorb	1.0	3.82	0.33	54.1
MnO ₂	MnO ₂	0.6	1.88	1.56	3.8
MnO ₂	PANI	1.2	5.86	0.57	42.1
MnO ₂	PPy	1.4	7.37	0.52	62.8
MnO ₂	PEDOT	1.8	13.5	0.48	120.1

1.3.2.2.4 Systèmes utilisant MnO_2

L'oxyde de manganèse peut aussi être utilisé en tant qu'électrode dans des dispositifs hybrides. En effet, de la même façon qu'il a été utilisé dans des systèmes asymétriques, le MnO_2 peut être utilisé en tant qu'électrode positive pseudocapacitive en face d'une électrode négative de FeOOH , LiFeO_2 ^{153,154} ou encore de phosphate de titane¹⁵⁵ dans des électrolytes contenant un sel de lithium. D'autres électrodes de polymère tel que PEDOT ou PANI ont aussi été testées¹⁵⁰ (voir tableau 1.2). Certaines structures de MnO_2 peuvent aussi être utilisées en tant qu'électrode faradique positive en face d'une électrode capacitive de carbone¹⁵⁶. En effet, en présence d'un électrolyte aqueux contenant un sel de lithium, l'intercalation d'ions Li^+ dans la structure de MnO_2 ou LiMn_2O_4 augmente considérablement la capacité et donc l'énergie stockée jusqu'à 36 Wh.kg^{-1} . En revanche, du fait du procédé d'intercalation, la puissance et la durée de vie en cyclage du système sont limitées.

1.3.2.2.5 VN//NiO

En plus du système VN//VOx fonctionnant dans un électrolyte gélifié PVA-LiCl¹²⁷, deux autres groupes ont montré la faisabilité d'un système hybride utilisant le nitrure de vanadium. La configuration de ce dispositif comprend une électrode négative de VN et une électrode positive faradique de NiO dans 1 M KOH, avec une tension de cellule maximale de 1,5 V. L'une de ces études utilisant des poudres¹⁵⁷ compare les performances du système par rapport à différents systèmes fonctionnant en système aqueux (tableau 1.3), démontrant alors une bonne densité massique de puissance et une très bonne densité massique d'énergie du condensateur hybride VN//NiOx. En revanche, seulement 1000 cycles ont été réalisés.

Tableau 1.3 Densités massiques d'énergie et de puissance de différents dispositifs aqueux¹⁵⁷.

System	VN/NiO _x	AC/AC [12]	AC/V ₂ O ₅ -0.6H ₂ O [12]	LiTi ₂ (PO ₄) ₃ /MnO ₂ [19]
Energy density (Wh/kg)	50	6	25	38
Powder density (W/kg)	365	250	375	300

L'autre étude¹⁵⁸ fait l'objet d'une utilisation de ces matériaux sous forme de films minces dans un microsystème. Avec une tension de cellule limitée à 1,5 V, le système a démontré une capacité surfacique de l'ordre de 1 mF.cm⁻² comparable à d'autres microsupercondensateurs et une tenue en cyclage supérieure à 10000 cycles, rendant ainsi le système crédible pour de plus amples investigations pouvant mener à différentes applications.

Ces systèmes ont de plus l'avantage d'utiliser des matériaux de hautes densités, permettant ainsi d'obtenir des densités d'énergie et de puissance volumique plus importantes que les systèmes utilisant des carbones activés. Par ailleurs, la tension de cellule de ces systèmes ne variant qu'entre 1,5 et 0,5 V, la puissance est plus grande et plus constante durant les cycles de charge/décharge que celle d'un système symétrique terminant sa décharge à 0 V.

1.4 Objectifs

Dans ce chapitre, il a été montré que la configuration asymétrique d'un supercondensateur permet d'augmenter les densités d'énergie et de puissance massiques principalement en augmentant la tension de cellule. On remarquera, en revanche, que la grande majorité des systèmes existants utilisent une électrode négative de carbone activé, dont la masse volumique est en moyenne 8 fois inférieure à celle des matériaux faradiques et pseudocapacitifs.

Dans un design industriel, la place et le volume de chaque composante sont prédéfinis ; par conséquent, selon les applications, le volume occupé par le dispositif est tout aussi important que son poids. Par conséquent, une augmentation des densités volumiques de puissance et d'énergie est un objectif important pour combler les besoins de certaines applications : ex. voitures et tramways.

Pour ce faire, nous proposons de remplacer l'électrode de carbone par une électrode de nitrure de vanadium, qui se trouve être l'un des rares matériaux avec Fe_3O_4 à posséder un caractère pseudocapacitif sur une plage de potentiel comparable à celle couverte par une électrode de carbone activé. Par ailleurs, étant donné que le nitrure de vanadium semble montrer de meilleures performances en milieu alcalin, nous proposons d'utiliser l'oxyde de Co_3O_4 en tant que matériau d'électrode positive. En effet, cet oxyde, qui présente un comportement faradique, fonctionne en milieu alcalin et il possède l'avantage d'avoir un potentiel redox supérieur à celui de NiO, permettant ainsi d'augmenter la tension de cellule du système par rapport au système VN//NiO présenté précédemment. Notre objectif est donc de montrer la faisabilité d'un système hybride VN/1 M $\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{Co}_3\text{O}_4$. La densité de puissance risque d'être limitée par l'électrode faradique (Co_3O_4) et nous proposons donc d'augmenter ses performances en préparant une électrode composite à base de nanoparticules de Co_3O_4 (pour leur grande capacité en mAh.g^{-1} ou mAh.L^{-1}), déposées sur des fibres de carbone (pour assurer une bonne conductivité électronique). De plus, la cyclabilité de

l'électrode de VN semble étroitement liée à la plage de potentiel utilisée et nous nous proposons de définir celle-ci à partir d'une étude systématique, et non de façon empirique comme cela est trop souvent le cas dans la littérature dédiée aux nitrures de métaux de transition.

A la suite de ce chapitre introductif, les matériaux de chaque électrode feront l'objet de chapitres respectifs où l'état de l'art et les problématiques résultantes seront présentés avant d'essayer d'y répondre dans les parties expérimentales de chaque chapitre. Un quatrième chapitre, tenant compte des enseignements tirés dans les deux chapitres précédents, sera dédié à la préparation et la caractérisation d'un microsystème VN/1 M KOH_{aq}/Co₃O₄ réalisé via l'utilisation de films minces de chaque matériau. Enfin, une conclusion générale rappellera les avancées réalisées dans cette thèse de doctorat et discutera des perspectives pour des études futures.

CHAPITRE II

CO₃O₄-CARBONE : MATERIAU NANOCOMPOSITE POUR ELECTRODE POSITIVE D'UN SUPERCONDENSATEUR ELECTROCHIMIQUE HYBRIDE

2.1 Co₃O₄ : Généralités

2.1.1 Structure

Le composé Co₃O₄ est un oxyde covalent avec une structure de type spinelle normale (formule générale AB₂O₄), où A est un cation bivalent (dans notre cas Co²⁺) et B est un cation trivalent (Co³⁺), contrebalançant ainsi les charges négatives des quatre anions O²⁻. La structure cubique spinelle répond au groupe d'espace Fd-3m dont le paramètre de maille est de $a=8,084\text{\AA}$ ¹⁵⁹. Cette maille cubique comprend 8 motifs élémentaires « AB₂X₄ ». Il y a donc 32 anions O²⁻ qui se situent dans les sites 32e formant un motif cubique face centrée, dans lequel différents sites sont occupés par les cations. Ainsi, la moitié des sites octaédriques sont occupés par les cations trivalents Co³⁺ (sites 16d) et les 8 cations bivalents Co²⁺ occupent un huitième des 64 sites tétraédriques disponibles (sites 8a). Les différents octaèdres occupés sont situés de telle sorte qu'ils partagent une arête et forment ainsi un réseau tridimensionnel [Co₂O₄]. La moitié des sites octaédriques étant non-occupés, ces derniers forment de ce fait un réseau tridimensionnel de tunnels symétriques et complémentaires au réseau formé par les cations trivalents (voir figure 2.1). Les sites tétraédriques occupés sont eux situés à l'intersection de ces tunnels, partageant ainsi leurs sommets avec les sites octaédriques occupés (voir figure 2.1).

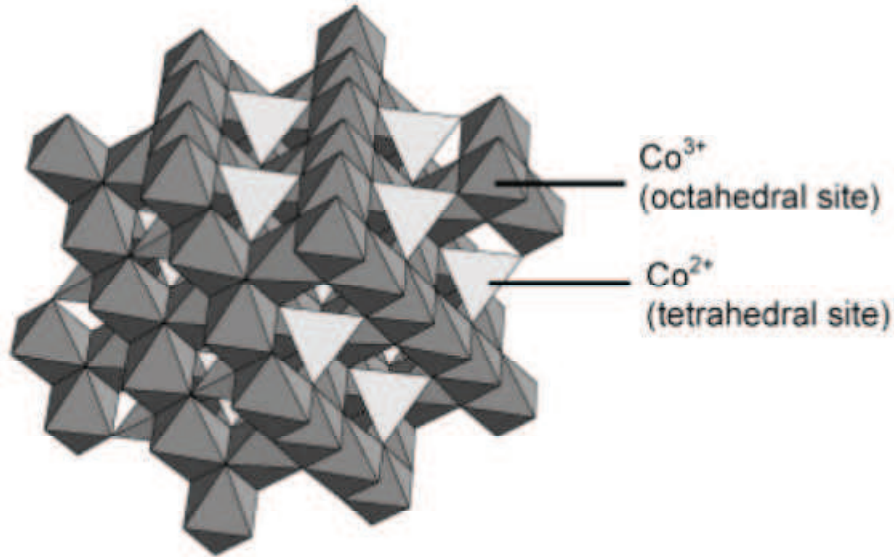


Figure 2.1 Représentation schématique de la structure spinelle du Co_3O_4 ¹⁶⁰.

2.1.2 Propriétés et applications

Tel que décrit précédemment, les cations Co^{3+} se situent dans les sites octaédriques partageant une arête, et les cations Co^{2+} se situent dans les sites tétraédriques. Les cations Co^{3+} n'étant pas stables dans les sites tétraédriques, l'échange d'électrons ne peut qu'avoir lieu entre les ions Co^{3+} d'un site octaédrique à l'autre à travers leurs arêtes. Dans une structure idéale, l'orbitale t_{2g} des atomes de cobalt trivalents est pleine, ce qui donne au Co_3O_4 son caractère semi-conducteur¹⁶¹.

Le Co_3O_4 a été étudié et reconnu pour plusieurs de ses propriétés. Ainsi, des études ont montré que ce matériau est un bon catalyseur pour plusieurs réactions. Il peut ainsi catalyser l'oxydation et la dégradation de différents gaz nocifs, tels que le monoxyde de carbone¹⁶²⁻¹⁶⁴ ou le protoxyde d'azote¹⁶⁵. Il a aussi été montré que les réactions électrochimiques d'évolution de l'oxygène^{166,167} ou du chlore¹⁶⁸ sont facilitées sur le Co_3O_4 . De bonnes capacités de détection des gaz tels que

l'hydrogène, l'ammoniac, le protoxyde d'azote, le monoxyde d'azote et le méthane ont aussi été mises en évidence pour ce matériau¹⁶⁹⁻¹⁷¹. Des propriétés magnétiques, fortement influencées par la taille des particules d'oxyde, ont aussi été rapportées^{172,173}.

Ce même matériau est aussi étudié et utilisé dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. En effet, formé in situ, il est utilisé en tant qu'agent conducteur électronique dans les accumulateurs nickel-hydrure métallique (Ni-MH)^{160,174}. Par ailleurs, il est aussi étudié en tant que matériau d'anode dans les technologies lithium-ion, offrant une capacité théorique de 890 mAh.g^{-1} , soit presque trois fois supérieure à celle du graphite^{170,175-177}. Plus récemment, et avec la démocratisation des systèmes hybrides, un regain d'intérêt est apparu pour l'utilisation du Co_3O_4 comme électrode faradique face à une électrode en carbone actif¹⁷⁸.

2.1.3 Application en supercondensateur

Le caractère pseudocapacitif de l'oxyde de cobalt en milieu alcalin a tout d'abord été mentionné dans une étude réalisée par le groupe de Conway pour une couche d'oxyde de cobalt obtenue par croissance électrochimique sur une électrode de cobalt métallique¹⁷⁹. Cependant, tel qu'il a été mentionné en chapitre I section 1.2.1.3.1.1, le voltampérogramme du Co_3O_4 en milieu alcalin n'étant pas rectangulaire (voir figure 2.2), nous qualifierons dans cet ouvrage l'oxyde de cobalt comme étant un matériau faradique de type batterie.

Plusieurs études ont porté sur les différents oxydes et hydroxydes de cobalt en tant qu'électrode de supercondensateur. Un xerogel de CoO_x a ainsi été rapporté par Lin *et al.* avec une capacité de 290 F.g^{-1} ⁷⁰ et une grande capacité de 1500 F.g^{-1} a aussi été obtenue pour une électrode de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^{180,181}. D'autres travaux ont aussi

porté sur des hydroxydes de Co-Al¹⁸², Co-Ni¹⁸³ ou encore des silicates $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ ¹⁸⁴. Des études plus récentes et de plus en plus nombreuses utilisent spécifiquement le Co_3O_4 en tant qu'électrode de supercondensateur électrochimique, soit sous la forme de films minces¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, de composites nanoparticules/carbone conducteur électronique^{188,189} ou d'aérogel¹⁹⁰.

Le mécanisme accepté par la plupart des auteurs jusqu'ici a tout d'abord été proposé par Boggio *et al.*¹⁹¹. Ils présentent alors un phénomène électrochimique de surface, tout en différenciant la surface dite « externe » et une surface dite « interne » plus difficile d'accès, correspondant aux pores et aux joints de grains du matériau. Il est expliqué que les différents phénomènes électrochimiques ont pour origine un premier équilibre (équation 2.1) prenant place en surface entre les espèces Co_3O_4 et CoOOH , lorsque le premier est plongé en milieu aqueux. Cet équilibre a été montré comme étant l'élément déterminant la valeur de potentiel en circuit ouvert du matériau, généralement autour de -0,2 V vs. SCE^{191,192}.

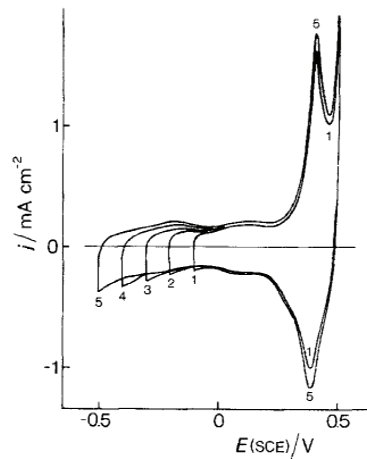
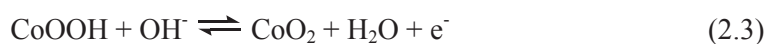


Figure 2.2 Voltampérométrie cyclique d'une électrode de Co_3O_4 dans 0,9 M KOH à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ¹⁹¹.

A partir de ce premier équilibre, on peut alors exprimer que le phénomène observé aux potentiels plus négatifs correspond à l'équilibre entre Co_3O_4 et $\text{Co}(\text{OH})_2$ (équation 2.2) (voir figure 2.2).



Lorsque le potentiel est plus positif que le potentiel de l'équilibre 2.1, alors un pic est observé à 0,39 V vs. SCE correspondant à l'oxydation du cobalt Co^{3+} en Co^{4+} selon l'équilibre prédit par le diagramme de Pourbaix (équation 2.3):



Enfin, il a été montré que le courant de pic cathodique correspondant à cette dernière réaction d'oxydo-réduction reste inchangé, même si le potentiel limite lors du balayage anodique est précédemment poussé vers des potentiels encore plus positifs. Cette dernière observation a permis de conclure que la réaction d'évolution de l'oxygène a lieu aux potentiels plus positifs en présence du Co^{4+} ¹⁹¹.

Ces différentes transitions ont par la suite été confirmées par une étude par spectroélectrochimie réalisée par Svegl *et al.*¹⁹³ faisant intervenir des mesures infrarouge ex-situ et des mesures UV-visible in-situ.

2.1.4 Limitations et stratégies proposées

Tel que discuté en section précédente, le mécanisme de stockage des charges dans le Co_3O_4 est un phénomène redox de proche surface¹⁷⁹, avec une contribution provenant de la surface dite « externe » et une autre de la surface dite « interne » (pores et joints de grains)¹⁹¹. La charge stockée par le système sera donc grandement dépendante de la surface spécifique développée du matériau actif, particulièrement à haut régime de charge/décharge¹⁹¹. Il est donc important de synthétiser des matériaux à l'échelle nanométrique afin de maximiser la proportion de matériau prenant part au stockage des charges. Par ailleurs, le Co_3O_4 de structure idéale est un semi-conducteur. Or, pour des applications de supercondensateur où la puissance du système est primordiale, la conductivité électronique de l'électrode est une chose aussi importante que l'accessibilité du matériau par l'électrolyte pour ainsi permettre au matériau actif d'être utilisé à son maximum quel que soit le régime de charge/décharge utilisé. Pour parer à ce problème de conductivité électronique, différentes approches sont envisagées.

Les électrodes sont généralement élaborées par un mélange de matériau actif avec un agent conducteur électronique (ex : noir de carbone) et un agent liant de type polymère assurant la cohésion et la tenue mécanique de l'électrode. Afin d'améliorer la conductivité électronique et la capacité spécifique de l'électrode, on peut chercher à améliorer la conductivité intrinsèque du matériau actif, le contact électronique de l'agent conducteur avec le matériau actif et le collecteur de courant, ainsi que sa répartition pour maximiser la percolation électronique à travers l'électrode. Bien sûr, les deux approches peuvent être combinées.

Les sous-sections suivantes présentent une revue non-exhaustive de la littérature sur les différentes études visant l'élaboration de tels matériaux.

2.1.4.1 Synthèse de nanoparticules

Plusieurs procédés permettent d'obtenir des particules de Co_3O_4 nanostructurées, ceux-ci vont du broyage mécanique¹⁹⁴ à la précipitation en solution oxydante^{175,195-197} en passant par la pulvérisation pyrolytique (spray pyrolysis)¹⁹⁸, le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)¹⁹⁹, l'électrodépôt^{166,185,200}, les synthèses hydrothermales²⁰¹⁻²⁰³ et supercritiques²⁰⁴, la voie sol-gel²⁰⁵, et les décompositions thermiques de précurseurs organiques^{176,206,207} ou inorganiques²⁰⁸. Différentes morphologies intéressantes peuvent être obtenues par la préparation d'aérogel¹⁹⁰ ou encore de précurseur lamellaire ($\text{Co}(\text{OH})_2$)¹⁸⁹ suivie par un recuit à des températures supérieures à 200°C sous air, pour transformer les phases précurseurs en Co_3O_4 . Une autre technique, permettant toujours d'obtenir une morphologie contrôlée, est la décomposition thermique de précurseurs à l'intérieur de répliques (« template »)^{209,210} suivie de la dissolution chimique de cette dernière.

Parmi les différentes voies de synthèses du Co_3O_4 , la précipitation en solution aqueuse oxydante est une voie de synthèse intéressante car elle consiste en très peu d'étapes, elle est facile à mettre en œuvre et peu énergivore. Par ailleurs, elle permet l'obtention de nanoparticules cristallines de taille peu dispersée, et peut être synthétisée en relativement grande quantité. Elle peut aussi permettre l'obtention de phases métastables avec des propriétés originales. Les travaux mettant en évidence les différents facteurs déterminants pour l'élaboration de nanoparticules de Co_3O_4 par précipitation seront introduits lors de la présentation de la synthèse utilisée dans ce chapitre de cette thèse.

2.1.4.2 Augmentation de la conductivité intrinsèque de Co_3O_4

Tel qu'introduit auparavant, une autre stratégie pour améliorer les performances d'une électrode serait d'augmenter la conductivité intrinsèque du matériau actif. Ceci est possible en s'éloignant de la structure stœchiométrique spinelle directe idéale du matériau et introduire ainsi des défauts de structure ou encore des éléments de substitution tels que du nickel²¹¹, du potassium²¹² ou encore du lithium^{188,196,213}. Le phénomène de conduction électronique dans Co_3O_4 ne se fait que par les arêtes des sites octaédriques occupés par les cobalts trivalents grâce au recouvrement de leurs orbitales t_{2g} . Le fait que ces orbitales t_{2g} dans le cas des Co^{3+} soient pleines, confère son caractère semi-conducteur au matériau. Lorsqu'une certaine quantité de cations cobalt est substituée par des cations de valence 1 tel qu'un ion lithium, la neutralité électronique du matériau est maintenue¹⁶⁰ grâce au passage de certains cations Co^{3+} en cations Co^{4+} . Ainsi, le défaut de charge positive créé par la présence des ions lithium est compensé par les charges positives en excès des ions Co^{4+} . Ceci a pour effet local de vider en partie l'orbitale moléculaire t_{2g} des cations présents en sites octaédriques. Ces effets donnent alors lieu à une conductivité de trou (figure 2.3)¹⁶⁰. Il a été par la suite montré qu'un traitement thermique d'un tel matériau à des températures inférieures à 400°C donne lieu à une augmentation encore plus prononcée de la conductivité du matériau^{214,215}. Une telle amélioration de conductivité peut être expliquée par la diminution du nombre de défauts structuraux tel que le nombre de cations Li^+ et H^+ dans la structure de part le départ de H_2O et formation de LiCoO_2 . Cette diminution des défauts structuraux qui s'accompagne par ailleurs d'une augmentation du ratio $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$, suite au départ des cations Li^+ et H^+ , se traduit alors par une conductivité électronique du matériau proche de celle des métaux^{214,215}.

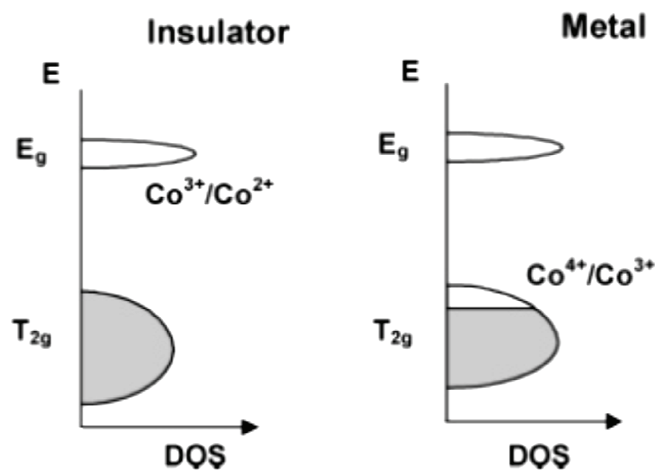


Figure 2.3 Diagramme d'énergie du Co_3O_4 illustrant la transition possible isolant/conducteur lorsque des ions Co^{4+} sont créés dans certains sites octaédriques¹⁶⁰.

2.1.4.3 Greffage

Enfin, une dernière solution présentée ici, est l'amélioration de la dispersion et du contact entre l'agent conducteur (carbone) et le matériau actif. L'une des approches consiste à intégrer le carbone directement dans le milieu de synthèse du Co_3O_4 . Ainsi, Liang *et al.*²¹⁶ ont publié la synthèse hydrothermale de nanoparticules de Co_3O_4 (6 nm) à la surface d'oxyde de graphène réduit pour des applications en catalyse pour la réduction de l'oxygène. Une étude a décrit la synthèse microonde d'un précurseur de Co_3O_4 en présence d'oxyde de graphène (GO), suivie par un traitement thermique à 320°C sous air afin d'obtenir un mélange GO- Co_3O_4 ²¹⁷. Le même principe d'intégration de carbone lors de la synthèse a été étudié par Binotto durant son doctorat²¹⁸. Il montre que le fait d'intégrer le carbone lors de la précipitation du Co_3O_4 en solution oxydante résulte en une agglomération des particules de Co_3O_4 autour du carbone, ce qui isole de ce fait les particules de carbone les unes des autres nuisant du même coup à la percolation électronique de l'électrode.

Une autre stratégie est de profiter des interactions électrostatiques qui peuvent exister entre les particules de différentes natures pour que les particules chargées négativement viennent s'agglomérer sur les particules chargées positivement. Une étude met en évidence ce phénomène entre des nanocubes de Co_3O_4 et des nanotubes de carbone oxydés en surface²¹⁹. Le même principe a été appliqué par Yang *et al.*²²⁰, mais en passant cette fois-ci par une étape de modification de surface de l'oxyde. En effet, en fonctionnalisant la surface de l'oxyde par greffage avec un silane portant un groupement fonctionnel $-\text{NH}_2$, ce dernier assure le contrôle du potentiel zêta en fonction du pH, permettant alors que la surface de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ soit chargée positivement, alors que la surface de l'oxyde de graphène est chargée négativement, pour un pH approprié. Ceci a pour effet d'encapsuler les particules de Co_3O_4 par de l'oxyde de graphène. Ce dernier est par la suite réduit par l'hydrazine. On notera cependant que le fait d'utiliser un carbone oxydé a pour effet de diminuer la conductivité intrinsèque du carbone comparé à un carbone non oxydé.

Toujours grâce à la fonctionnalisation, une autre méthode a été mise en œuvre dans notre laboratoire. Cette méthode consiste à relier les deux matériaux de natures différentes par un pont moléculaire réalisé par greffage covalent de chacune des extrémités de la molécule à chaque matériau. Ce concept a montré être réalisable par le biais de la double diazotation de la p-phénylènediamine dans le cas d'un pontage C-Si²²¹, C-MnO₂²²² ou encore ITO-Au²²³.

Dans ce chapitre, nous étudierons la faisabilité d'un tel pontage moléculaire entre nanoparticules d'oxyde de cobalt et de particules de carbone, à la suite de quoi les différents matériaux composites seront caractérisés électrochimiquement. Une revue de la littérature sur les différentes méthodes de fonctionnalisation de surface permettra de sélectionner la technique de greffage la plus appropriée pour notre application.

2.2 Greffage (état de l'art):

Cette section vise à expliquer les différentes techniques de greffage utilisées dans la littérature pouvant être appliquées dans notre situation.

2.2.1 Chimie des sels de diazonium

2.2.1.1 Fonctionnalisation

La chimie des sels de diazonium est de nos jours un procédé bien connu pour la fonctionnalisation de surface. En effet, elle permet l'ajout d'une grande diversité de groupements fonctionnels à la surface d'un matériau afin d'améliorer ses propriétés de surface, sa stabilité, ou encore pour ajouter de nouvelles fonctionnalités²²⁴. Celle-ci permet ainsi d'adapter le matériau à un environnement ou une application donnée telle que l'électrocatalyse, la protection contre la corrosion, le stockage de l'énergie, la détection de substances chimiques ou encore dans les circuits intégrés²²⁵.

La réduction d'un cation diazonium se fait par le don d'un électron d'une surface ou encore par la polarisation cathodique d'une surface. Cette réduction donne alors lieu au départ de diazote accompagné par la formation d'un radical, qui par la suite réagit avec un atome de surface pour former un lien covalent (voir figure 2.4)^{226,227}.

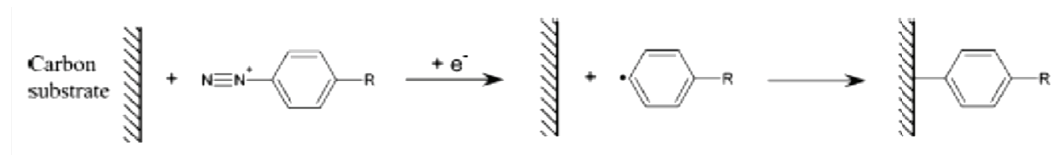


Figure 2.4 Processus de greffage par ion diazonium²²⁸.

Cette fonctionnalisation peut se faire par l'introduction d'un sel de diazonium dans une solution acide ou organique dans laquelle la surface à modifier est stable^{228,229}. Une autre approche est la génération *in-situ* des cations diazonium à partir de l'amine correspondante. De la même façon, cette réaction de diazotation peut être faite soit en milieu aqueux acide par l'ajout de nitrite de sodium, soit en milieu organique (acétonitrile ou carbonate de propylène) par l'ajout de tert-butylnitrite²²⁸. Par la suite, le greffage sur la surface se fait soit de manière spontanée ou électrochimiquement.

Le fait que les cations diazonium puissent être synthétisés *in-situ* et dans deux milieux différents rend cette technique de fonctionnalisation très attractive et peut être appliquée à une très grande variété de matériaux (carbones, Fe, Si, GeAs, Au, Pd, ITO, SnO₂, TiO₂)^{227,230-232}, et pour une très grande variété de fonctions chimiques (-NO₂, -COOH, -SO₃H, -Br, -NH₂, triazène, SH...^{112,228,229,233}). Plus récemment, plusieurs molécules électroactives ont ainsi été greffées à la surface de carbones activés pour des applications en supercondensateurs électrochimiques^{115,116,119}.

2.2.1.2 Pontage moléculaire

Quelques publications ont fait l'objet de l'immobilisation de nanoparticules sur une surface ou sur d'autres particules. De manière générale, les nanoparticules sont des nanoparticules de métaux tels que l'or, le platine, le palladium ou l'argent immobilisées sur des surfaces de carbone par le biais d'agents chélatants greffés en surface des carbones. La fonction amine -NH₂ a ainsi été utilisée pour attirer électrostatiquement les nanoparticules d'or²²³. Un mélange de fonctions -NH₂ et -SO₃H a aussi été utilisé dans le but d'immobiliser à la fois des particules de cuivre et de platine²³⁴.

La réalisation de pontage moléculaire par lien covalent par une double diazotation a été rapportée par notre équipe^{221,235}. Lors de cette étude, une première diazotation de la *p*-phénylènediamine a été effectuée, ajoutant ainsi une fonction aniline à la surface de nanotubes de carbone. Suite à cela, une deuxième diazotation a été réalisée en présence de nanoparticules de silicium pour ainsi greffer l'autre extrémité du phényle au silicium. Le matériau final présente donc des nanotubes de carbone pontés à des nanoparticules de silicium par des groupements phényles (figure 2.5). Cette étude montre alors une meilleure dispersion des nanotubes parmi les particules de silicium et une amélioration de la capacité et de la tenue en cyclage du matériau composite en système lithium-ion^{221,235}. D'autres équipes ont aussi lié le silicium à du graphène²³⁶.

Une autre étude se réfère à la même technique en greffant électrochimiquement la *p*-phénylènediamine sur un substrat d'ITO, puis en y fixant par une deuxième diazotation des nanoparticules d'or²²³.

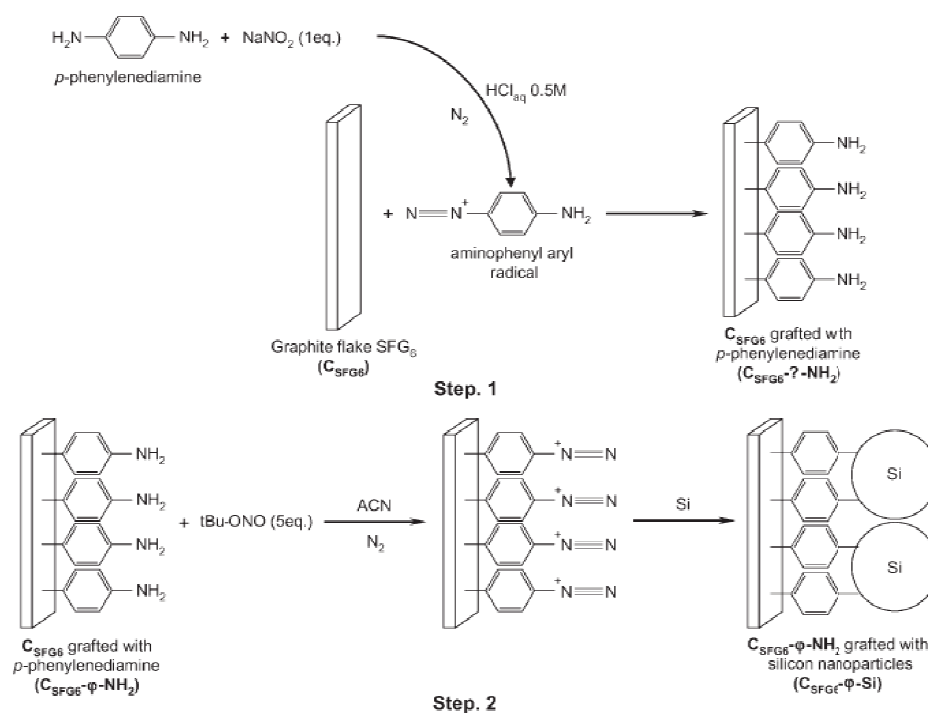


Figure 2.5 Pontage moléculaire C/silicium par double diazotation²³⁵.

2.2.1.3 Inconvénients

L'un des inconvénients de la fonctionnalisation par les sels de diazonium est la formation de multicouches difficilement contrôlables. En effet, la formation du lien covalent peut se faire sur l'un des groupements phényle déjà présent à la surface. Ce phénomène n'est pas extrêmement gênant en soi mais il peut être à l'origine d'une résistance plus importante que dans le cas d'une monocouche. On peut noter par contre que des études ont montré qu'un bon transfert électronique entre un substrat métallique d'or et une particule d'or restait possible à travers une couche de molécules, tant que le nombre d'atomes de carbone de la molécule ne dépassait pas une certaine valeur, qui dépend de la taille des nanoparticules ainsi que du nombre de nanoparticules immobilisées à la surface²³⁷⁻²⁴⁰.

Un autre inconvénient, plus important cette fois-ci, est le peu de littérature concernant la réduction spontanée des diazonium à la surface d'oxydes. En effet, les seules fonctionnalisations d'oxydes par diazonium ont toujours été assistées électrochimiquement. Ceci peut être expliqué par l'absence d'électron libre ou autrement dit, un faible pouvoir réducteur de par la nature même des oxydes, ne permettant pas la réduction des ions diazonium. Claudia Ramirez-Castro a ainsi montré, au cours de son doctorat^{222,241}, que ce pontage entre carbone et MnO₂ est extrêmement difficile à réaliser par la technique de double diazotation, et a rapporté un succès seulement lors de l'utilisation de MnO₂ amorphe. Par ailleurs, il est démontré que ce greffage de matériau amorphe ne peut s'expliquer par le mécanisme habituel de réaction et fait intervenir d'autres réactions parallèles résultant hypothétiquement en un lien peptidique entre la molécule et l'oxyde de manganèse. Néanmoins, ce pontage a résulté en une amélioration de la capacité et de la vitesse de réponse en charge/décharge du matériau composite, lorsque celui-ci est testé en tant qu'électrode de supercondensateur.

Une équipe a cependant montré que la fonctionnalisation d'un oxyde par les sels de diazonium, sans avoir recours à l'électrochimie, est possible dans le cas où les sels de diazonium sont au préalable isolés, et ajoutés à une suspension de la poudre en milieu alcalin^{232,242}. En effet, en milieu alcalin, le diazonium se transforme en diazoate qui lui-même est instable et laisse place à la forme radicalaire pouvant alors former un lien covalent avec la surface de l'oxyde. Encore une fois, cette technique demande de bien contrôler la quantité de diazonium utilisée si l'on veut éviter la formation de multicouche, qui cette fois-ci se formerait sur l'oxyde.

2.2.2 Greffage sur oxyde

Considérant les difficultés de greffage sur oxyde via la chimie des sels de diazonium, il nous faut trouver d'autres méthodes qui permettent de greffer sur un oxyde, tout en nous laissant la possibilité d'effectuer un pontage avec le carbone. Pour cela, on peut imaginer une molécule bifonctionnelle qui possède un groupement aminophényle d'un côté, afin de pouvoir procéder à un greffage par diazotation sur le carbone, et un autre groupement capable de se greffer sur notre oxyde de cobalt de l'autre côté. Deux grandes familles de composés seront présentées dans cette section afin de guider notre choix de la molécule à utiliser.

2.2.2.1 Silane

Les silanes sont connus pour être très réactifs et leur utilisation permet de former des couches de molécules en surface de différents matériaux. Une large gamme de molécules est alors disponible et commercialisée²⁴³, et la littérature sur le sujet remonte maintenant à plusieurs dizaines d'années. La plupart des publications font l'objet de fonctionnalisation de surface de silicium²⁴⁴⁻²⁴⁷, mais une proportion non négligeable traite de la fonctionnalisation d'oxydes tels que ITO²⁴⁸, In₂O₃^{248,249},

TiO₂^{250,251}. Il est aussi montré que cette technique de fonctionnalisation peut être appliquée aux oxydes d'aluminium, zirconium, étain et nickel²⁴⁷. En revanche, la fonctionnalisation serait moins stable sur les oxydes de bore, de fer ou de carbone et elle est impossible sur les oxydes de métaux alcalins ou sur les carbonates²⁴⁷. La plupart des études utilisent des alcoxysilanes et principalement le groupement triméthoxysilane en raison de la rapidité de son hydrolyse lui conférant alors une très grande réactivité²⁵². En effet, le principe de fonctionnalisation de surface par ces molécules repose sur l'hydrolyse des groupements alkoxy par la présence d'eau formant ainsi trois groupements hydroxyles liés à un atome de silicium. Ces groupements hydroxyles extrêmement réactifs vont alors réagir avec d'autres groupements hydroxyles par condensation. Ces autres groupements hydroxyles peuvent être soit ceux de surface de l'oxyde, soit ceux des autres molécules (figure 2.6). Ainsi, la présence des groupements hydroxyles à la surface de l'oxyde est primordiale pour favoriser le greffage en surface. C'est pourquoi la plupart des études montrent un prétraitement de surface des oxydes (mélange piranha²⁴⁴, méthode RCA^{246,249}, plasma oxygène²⁴⁸) afin d'augmenter le nombre de groupements hydroxyles de surface.

Par ailleurs, l'eau adsorbée en surface de l'oxyde est généralement suffisante à l'hydrolyse des groupements méthoxy et la présence d'eau dans le solvant utilisé est à proscrire si on cherche à obtenir une monocouche. En effet, la présence d'eau dans le solvant, même sous forme de trace, met en jeu une réaction de polycondensation faisant concurrence à la formation d'une monocouche en surface de l'oxyde^{246,252}.

La molécule p-aminophényltriméthoxysilane (APhS) est commercialisée et a déjà été utilisée dans d'autres études. Ainsi, des nanofibres de In₂O₃ ont été fonctionnalisées par l'APhS après prétraitement, laissant alors en surface les fonctions aminophényles disponibles pour immobiliser des nanoparticules d'or²⁴⁹. Une autre étude rapporte la diazotation de l'APhS une fois celle-ci greffée par le

groupe silane sur une lame de verre pr t e. Cette diazotation a été faite dans le but de fixer de façon covalente des protéines à la surface fonctionnalis e²⁵³.

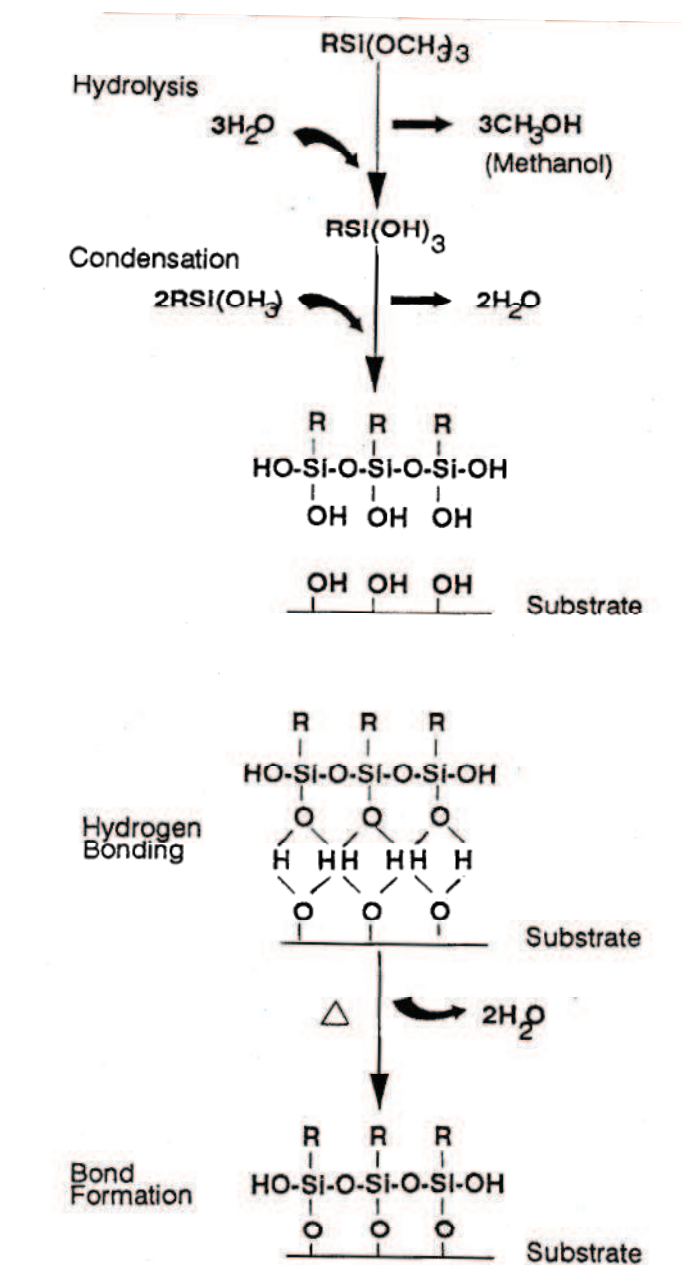


Figure 2.6 Schéma de réaction des alcoxysilanes²⁴⁷.

En ce qui concerne la stabilité des monocouches et multicouches assemblées par silane, une étude montre une faible stabilité de ces couches sur un substrat de silicium, lorsque celui-ci est plongé dans une solution saline pour une dizaine de jours²⁴⁶. En revanche, une autre étude portant sur la synthèse de monocouches électroactives ne fait pas état de dégradation de la monocouche lorsque celle-ci est cyclée en électrolyte organique²⁴⁸.

2.2.2.2 Acide phosphonique

La fonctionnalisation de surface par les acides phosphoniques sont de plus en plus décrites dans la littérature. En effet, ces molécules présentent l'avantage de se chimisorber de façon plus robuste que les acides carboxyliques ou sulfoniques à la surface des oxydes²⁵⁴⁻²⁵⁶. Par ailleurs, une fois cette chimisorption effectuée, la molécule peut être fixée de façon permanente à l'oxyde par un traitement thermique. Cette différence de mécanisme de modification avec celui des silanes présente un avantage majeur. En effet, le fait que la molécule passe par une étape de chimisorption avant d'être fixée de manière covalente par traitement thermique rend la polymérisation et la formation de multicouches impossible. De ce fait, ce procédé de modification est beaucoup plus facile à mettre en œuvre étant donné qu'il n'est pas influencé par la quantité d'eau dans le solvant utilisé, et permet la formation d'une monocouche uniforme à la surface de l'oxyde. Le mécanisme de formation d'une telle monocouche est présenté à la figure 2.7.

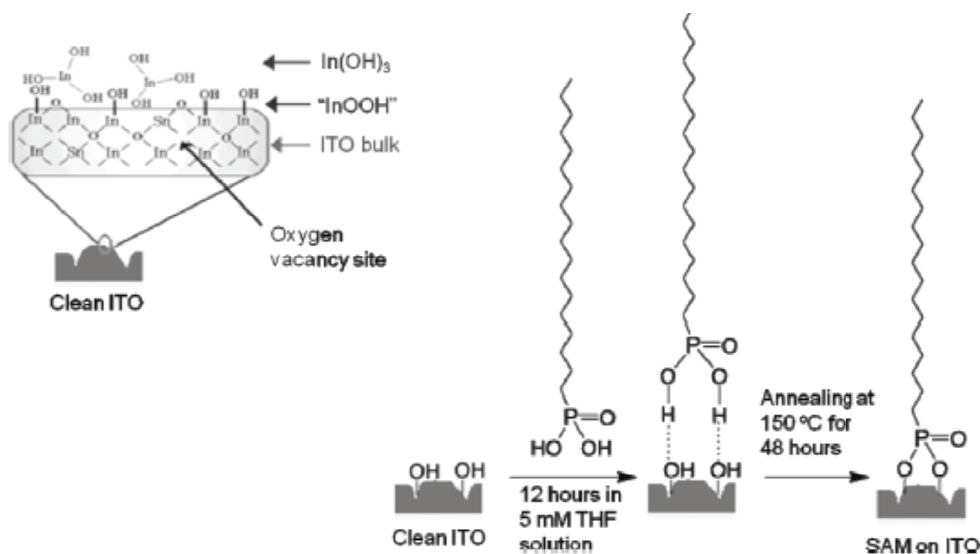


Figure 2.7 Mécanisme de formation d'une monocouche avec une molécule ayant une fonction terminale acide phosphonique²⁵⁷.

Une grande quantité de molécules différentes ont été immobilisées en surface d'oxyde de cette manière. On notera notamment l'étude de Paniagua *et al.*²⁵⁸ qui montrent l'immobilisation de 5 molécules différentes sur des substrats d'ITO pour des applications en cellule photovoltaïque. Par ailleurs, la fonctionnalisation d'une grande diversité d'oxydes a été démontrée, que ce soit sur substrats ou sur poudres (ZrO_2 ²⁵⁹⁻²⁶¹, TiO_2 ²⁵⁹⁻²⁶², Al_2O_3 ²⁶⁰, ITO ^{223,257,258}, Fe_2O_3 ^{255,256}, Ta_2O_5 ^{261,263,264}, mica²⁶⁵⁻²⁶⁷ et BaTiO_3 ^{268,269}).

La modification d'un substrat d'ITO par l'acide aminobenzylephosphonique a été démontrée²²³, ainsi que son greffage par diazotation in-situ de son amine^{270,271}. Devant l'avantage que représente la fonctionnalisation des oxydes par un acide phosphonique, à savoir la non-réactivité du produit en présence de traces d'eau dans les solvants et la formation impossible de multicouche, c'est donc l'acide aminobenzylphosphonique qui sera utilisé dans notre étude.

2.3 Synthèse de nanoparticule Co_3O_4 par précipitation

2.3.1 Etat de l'art

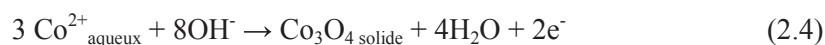
Plusieurs études antérieures portent sur la synthèse d'oxyde de cobalt par précipitation. Il a très vite été noté que la nature de l'agent oxydant utilisé conduit à des matériaux différents²⁷². Ainsi, l'utilisation de solutions alcalines contenant des persulfates, des hypochlorites ou des hypoiodites conduit à la formation de sesquioxyde de cobalt « Co_2O_3 » (en réalité CoOOH), alors que l'emploi d'eau oxygénée entraîne un déficit d'oxygène menant à un mélange de « Co_2O_3 » et de Co_3O_4 ²⁷².

Dans le cadre d'une étude visant l'obtention de nanocubes de Co_3O_4 , Sugimoto et Matjevi¹⁹⁷ ont mis en évidence l'influence de l'agent oxydant, mais aussi l'influence du précurseur de cobalt. Ainsi, ils ont montré que l'utilisation du nitrate de cobalt permet de favoriser la formation de Co_3O_4 plutôt que celle de CoOOH . Il est noté que ces synthèses ont été réalisées dans une solution aqueuse à pH neutre en ébullition. Toujours dans une solution en ébullition, Zeng et Lim²⁷³ rapportent l'obtention de nanocubes de Co_3O_4 dont la taille a été contrôlée par l'ajout de nitrate de sodium à la solution basique bouillante. Lors de son doctorat, Binotto²¹⁸ a étudié plusieurs synthèses de nanoparticules dans le but d'une application en Li-ion. L'une d'elles permet l'obtention de nanoparticules de 6 nm de diamètre. Ces dernières ont été synthétisées par l'ajout goutte à goutte d'une solution de nitrate de cobalt (tel qu'il est préconisé par Sugimoto et Matjevi¹⁹⁷) à une solution de persulfate de sodium à $\text{pH} > 14$ à 95°C . Par ailleurs, l'influence de la température de synthèse a été étudiée, la présence systématique de la phase $\beta\text{-CoOOH}$ est mise en évidence, mais la proportion de celle-ci est cependant diminuée lorsque la température de synthèse est augmentée.

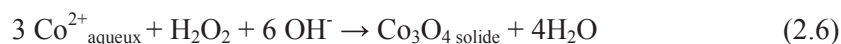
On notera aussi l'intérêt des travaux de Shaju *et al.*¹⁹⁶, repris par la suite par Godillot durant son doctorat²⁷⁴, dans lesquels la synthèse de nanoparticules par l'ajout

d'un mélange de nitrate de cobalt et d'eau oxygénée à une solution de pH>14 à 60°C est décrite. Ils démontrent, par là même, l'influence du ratio H₂O₂/Co. En effet, pour un ratio <1/4, un mélange de Co(OH)₂, CoOOH et Co₃O₄ est obtenu. En revanche, pour un ratio Co/H₂O₂ > 1/3, un mélange de Co₃O₄ et CoOOH est obtenu. Le ratio de 1/3 représente justement la quantité stœchiométrique nécessaire pour oxyder 2/3 des ions Co²⁺ et ainsi obtenir un degré d'oxydation moyen du cobalt de 2,67 égal à celui du cobalt dans Co₃O₄ stœchiométrique.

Les réactions chimiques proposées sont les suivantes¹⁹⁶ :



Donnant la réaction globale:



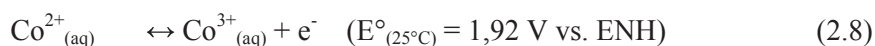
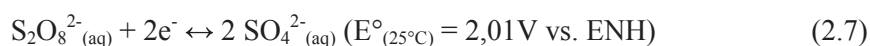
Par ailleurs, il est souligné que le fait que le Co₃O₄ soit formé de manière non négligeable, même à un ratio inférieur à 1/3, indique que sa formation est cinétiquement favorisée^{196,274}.

2.3.2 Synthèse

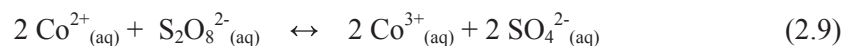
Ayant connaissance des travaux de doctorat de Binotto²¹⁸ et bénéficiant des conseils du Professeur Larcher qui a encadré cette thèse, nous avons choisi de reproduire leur synthèse de nanoparticules. En effet, cette synthèse a la particularité de fournir des nanoparticules de diamètre aussi petit que 6 nm. Par ailleurs, ils ont montré une forte présence de groupements hydroxyles de surface qui s'avère intéressante dans le cadre d'une modification de surface par silane ou acide phosphonique.

La synthèse consiste donc en une précipitation d'une solution de précurseur de cobalt ajoutée goutte à goutte à une solution oxydante. L'influence de la nature et la concentration du précurseur, ainsi que de la température de précipitation, ont été étudiées par Binotto et les conditions de synthèse ont été choisies de façon à favoriser l'obtention de la phase désirée de Co_3O_4 au détriment de la phase CoOOH parasite que l'on veut éviter. Typiquement, une solution de 5,5 g de soude dans 200 ml d'eau a été portée et maintenue à ébullition sous reflux dans un ballon à trois cols. Une fois que la solution de soude est à ébullition, une quantité de 4,075g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est alors ajoutée avec précaution. Une fois que tout l'agent oxydant est ajouté, 15 mL de solution de précurseur de cobalt (690 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est ajoutée à la solution basique oxydante en ébullition par un rapide goutte à goutte. Immédiatement, la formation d'un précipité noir est observée. Une fois que toute la solution de précurseur est ajoutée, la suspension est gardée à ébullition pour une heure, suite à quoi elle est laissée à refroidir à température ambiante.

Les demi-équations proposées pour décrire les réactions sont les suivantes :



Donnant alors lieu à la réaction suivante :



Une fois la suspension refroidie à température ambiante, la poudre est séparée par centrifugation. Cette même poudre est rincée et récupérée par centrifugation, deux fois avec une solution de 2 M HCl, puis 5 fois à l'eau déionisée. Le lavage à l'acide chlorhydrique 2 M permet de dissoudre préférentiellement la phase CoOOH, permettant ainsi de ne récupérer que la phase Co₃O₄. Une fois le lavage terminé, la poudre est séchée à l'étuve à 60°C pendant toute une nuit. Ensuite, la poudre est récupérée et broyée dans un mortier afin de casser les agrégats, puis un traitement thermique d'une heure sous air à 300°C permet de transformer toutes les phases CoOOH résiduelles en Co₃O₄. Tel que montré dans la thèse de Binotto²¹⁸, un tel traitement thermique à des températures inférieures à 400°C affecte très peu la taille de particules ou encore la surface BET de la poudre. Ceci est expliqué par la présence des groupements hydroxyles en surface qui empêchent alors le frittage de la poudre. A des températures supérieures à 400°C en revanche, ces groupements hydroxyles de surface se recombinaient sous forme d'eau et quittent la surface des nanoparticules. La poudre subit alors un frittage beaucoup plus intense accompagné d'une augmentation de la taille des cristallites et d'une diminution drastique de la surface BET.

2.3.3 Caractérisations

2.3.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Ces mesures ont été réalisées à l'aide du diffractomètre « X'Pert Pro » de PANalytical, de géométrie Θ - Θ avec un angle 2Θ variant entre 10 et 70°, et utilisant les radiations $K\alpha$ du cuivre pour source de rayons X, dont la longueur d'onde pondérée λ est égale à 1,5418 Å. Afin d'éviter tout effet d'orientation préférentielle due à un arrangement particulier des particules, un porte échantillon rotatif a été utilisé (vitesse de rotation = 60 rpm).

La figure 2.8 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue après synthèse. On peut alors observer que les pics aux différents angles correspondent bien aux différentes orientations [hkl] calculées et données dans la fiche JCPDS 01-080-1532 pour la phase spinelle Co_3O_4 .

Le faible rapport signal/bruit et la largeur importante des pics mettent en évidence le caractère nanométrique de la poudre obtenue. Les tailles de cristallites, selon les différentes orientations, ont été estimées à l'aide de l'équation de Scherrer (l'équation 2.10 présente une version simplifiée de cette dernière) et sont présentées au tableau 2.1.

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (2.10)$$

Où D_{hkl} est la taille de cristallite selon l'orientation [hkl] (en Å), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents (en Å), K est le facteur de forme (compris entre 0,9 et 1), β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré (en radian) et θ est l'angle de Bragg.

Une taille moyenne de cristallite de 11 ± 2 nm peut ainsi être déterminée. On peut noter par ailleurs que la position de ces pics confirme le caractère cristallin du Co_3O_4 obtenu.

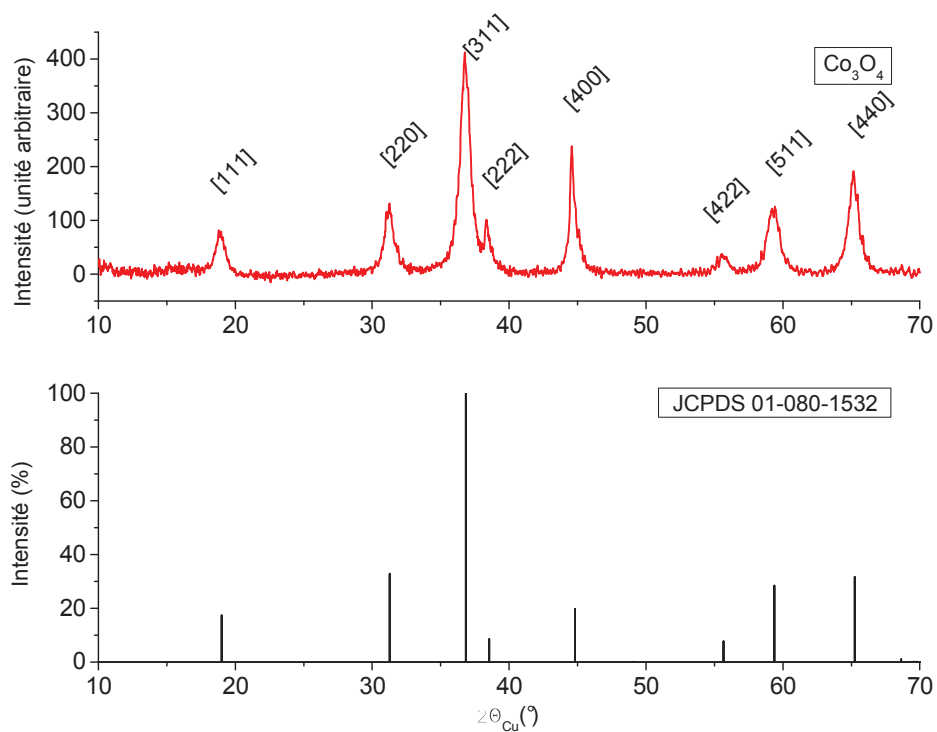


Figure 2.8 Diagramme de diffraction de rayons X sur la poudre de Co_3O_4 obtenue après traitement thermique à $300^\circ C$.

Tableau 2.1 Taille des cristallites (Scherrer) selon les différentes orientations.

Angle (2θ)	Orientation [hkl] associée	Taille de cristallites (nm)
18,9	[111]	12
31,3	[220]	10
36,8	[311]	9
38,4	[222]	14
44,7	[400]	12
55,6	[422]	12
59,3	[511]	10
65,2	[440]	10

2.3.3.2 Microscopie électronique à balayage

La figure 2.9 présente une photographie prise par microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de Co_3O_4 à l'aide du microscope électronique à balayage « MERLIN FE-SEM » de Zeiss. On peut alors remarquer le caractère nanométrique des particules et que certaines des particules sont regroupées sous forme de « dentelles ». Ces formes en « dentelles » peuvent alors être expliquées soit par un début de frittage entre particules au moment du traitement thermique, soit par la forme lamellaire du dihydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, avant le recuit à 300°C , qui demeure présente même après le rinçage avec la solution 2M HCl.

Les nanoparticules ainsi observées présentent une morphologie sphérique dont l'ordre de grandeur peut être estimée à une dizaine de nanomètres qui est proche de la taille moyenne de cristallite déterminée précédemment. Nous pouvons alors imaginer que les particules non frittées sont monolithiques.

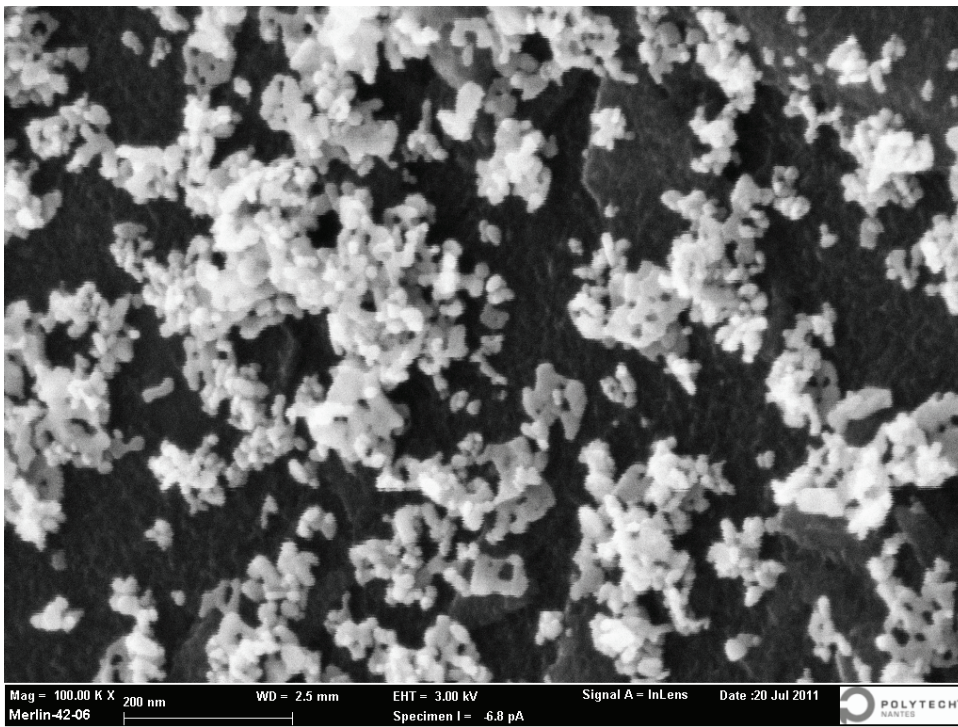


Figure 2.9 Imagerie MEB de Co_3O_4 après recuit à 300°C .

2.3.3.3 Surface BET

L'instrument « Autosorb-1 » de Quantachrome Instruments, contrôlé par le logiciel AS1, a permis les mesures d'isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77K sur la poudre de Co_3O_4 synthétisée. La surface BET calculée est de $100 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A partir de cette valeur, en considérant le cas de particules sphériques denses ($6,110 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), on peut alors estimer une taille de particule moyenne de 10 nm de diamètre. Cette taille moyenne est en bon accord avec la taille de cristallite moyenne observée par DRX. La distribution de la taille des pores (figure 2.10), estimée par DFT (Density Functional Theorie) et par simulation Monte Carlo sur la branche d'absorption ($10^{-7} < p/p_0 < 1$), met en évidence des pores de diamètres variant entre 5 et 25 nm et centrés aux alentours de 11 nm de diamètre. De par les différentes observations faites précédemment, on peut alors présumer que cette porosité est principalement due à une porosité inter-particulaire avec une petite contribution de porosité due aux formes en « dentelles » suite au frittage de certaines particules entre elles.

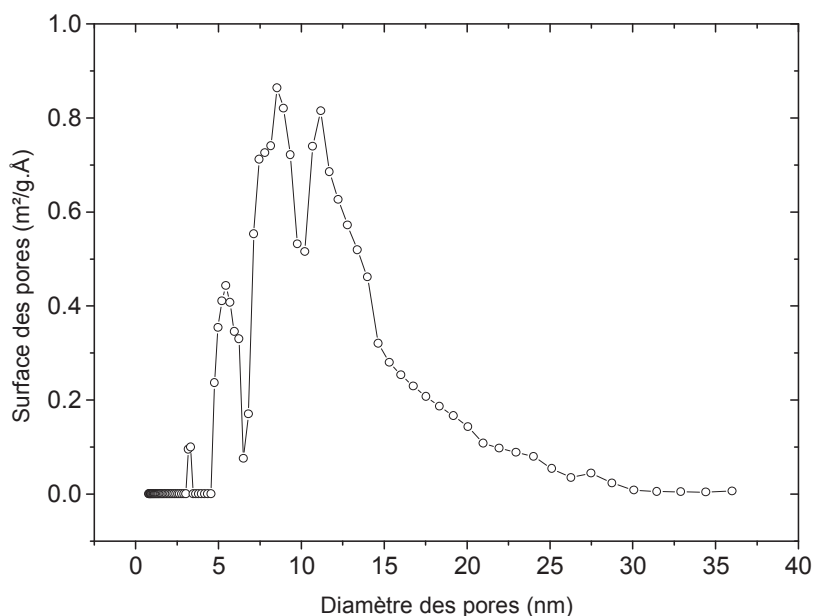


Figure 2.10 Distribution poreuse en fonction du diamètre des pores de Co_3O_4 .

2.3.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de caractériser l'état de surface des nanoparticules, une pastille de bromure de potassium (KBr) contenant 0,25% d'oxyde de cobalt a été préparée afin de procéder à la mesure du spectre infrarouge en transmission (voir figure 2.11). Le logiciel Omni 8 a, quant à lui, permis de contrôler le spectromètre « Nicolet 4700 » et de traiter les données récoltées par ce dernier.

Les deux bandes intenses présentes à 578 et 666 cm^{-1} sont propres aux vibrations Co-O^{275} du Co_3O_4 et confirment bien la présence de Co_3O_4 .

La présence d'une large bande d'absorption entre 2900 et 3600 cm^{-1} confirme par ailleurs la présence de groupements hydroxyles en surface de l'oxyde tel qu'observé par Binotto *et al.*¹⁷⁵. Cette forte présence de groupements hydroxyles qui n'est pas observée lors de synthèses par décomposition thermique de divers précurseurs, peut être expliquée par la synthèse en milieu aqueux et le rinçage par l'acide. En effet, lors de l'étude du potentiel de circuit ouvert d'électrodes de Co_3O_4 en fonction du pH, Garavaglia *et al.*¹⁹² ont montré qu'un équilibre est créé entre les compositions Co_3O_4 et CoOOH à l'interface oxyde/électrolyte aqueux. On notera par ailleurs la présence d'eau adsorbée en surface de l'oxyde, mise en évidence par la bande d'absorption à 1625 cm^{-1} . Aucune explication n'a en revanche été trouvée pour le large pic centré à 1070 cm^{-1} .

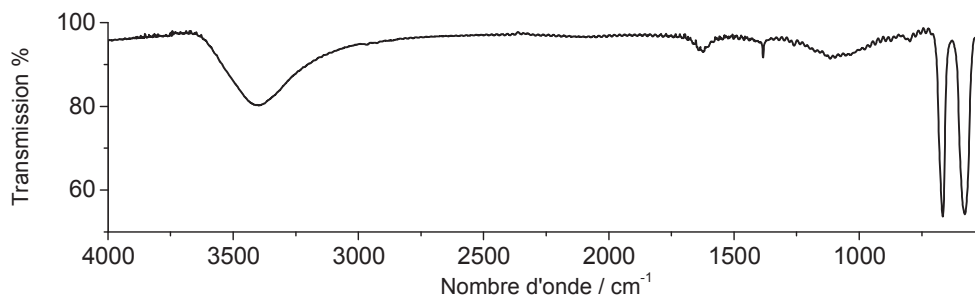


Figure 2.11 Spectre infrarouge d'une pastille de $\text{KBr}/\text{Co}_3\text{O}_4$.

2.4 Fonctionnalisation de nanoparticules de Co_3O_4 par un acide phosphonique

2.4.1 Synthèse

Diverses procédures sont rapportées dans la littérature afin de fonctionnaliser des oxydes par de l'acide phosphonique. En effet, Pawsey *et al.*²⁶¹ ont fonctionnalisé des poudres en maintenant sous reflux un mélange d'oxydes et d'acide phosphonique dans l'acétone pour deux jours. Ensuite, la poudre est rincée et aucun traitement thermique n'est effectué. De la même façon, Gao *et al.*²⁶⁰ ont utilisé un mélange d'eau et de méthanol en tant que solvant. Mutin *et al.*²⁶² ont laissé durant 15 h une poudre de TiO_2 dans un mélange d'eau et de méthanol contenant 2 mM d'acide phosphonique. La poudre a ensuite été rincée à l'eau et au méthanol et traitée à 120°C sous vide pour 15 h. D'autres fonctionnalisations de substrat utilisent une étape d'évaporation du solvant permettant alors l'agrégation organisée des molécules à l'interface air/solvant^{258,266}. Un rinçage permettant d'enlever les molécules en excès est alors réalisé avant^{258,262} ou après^{223,276-278} le traitement thermique sous air. Les solvants utilisés sont l'éthanol ou encore le tétrahydrofurane.

Pour notre étude, nous avons décidé d'effectuer l'évaporation du solvant. Pour ce faire, 250 mg de Co_3O_4 ont été ajoutés à 250 ml de méthanol. Cette suspension a par la suite été mise sous ultrasons pour 10 minutes afin de casser les agrégats d'oxyde et de disperser les nanoparticules. Ensuite, une quantité de 100 mg d'acide 4-aminobenzylephosphonique (figure 2.13a) est ajoutée et dispersée par ultrasons pendant 10 minutes supplémentaires. Cette quantité correspond à plus de deux fois et demie la quantité nécessaire pour former une monocouche complète à la surface des nanoparticules. Ce calcul est basé sur la valeur de surface BET de la poudre de Co_3O_4 et la surface occupée par une molécule. Cette dernière valeur est arbitrairement approximée à un disque de diamètre égal à celui d'un groupement benzène. Cette suspension est par la suite maintenue sous agitation à l'air libre pour 12 h, puis mise à l'étuve pour 48 h à 120°C sous air. Cette étape permet de fixer de façon covalente les

molécules adsorbées à la surface de l'oxyde. La poudre est ensuite rincée 5 fois à l'éthanol 95% avec passage aux ultrasons et séparée par centrifugation afin d'éliminer toutes molécules non fixées à l'oxyde. Enfin, la poudre récupérée est séchée une dernière fois à 60°C (voir schéma réactionnel à la figure 2.12). Cette poudre modifiée par l'acide aminobenzylephosphonique sera par la suite notée $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

Afin d'étudier l'influence de l'amine et de sa diazotation lors du couplage aux particules de carbone, un échantillon « témoin » ne comportant pas d'amine a aussi été synthétisé utilisant le même procédé avec pour seule différence l'utilisation de l'acide benzylephosphonique (figure 2.13b). La poudre alors obtenue sera par la suite notée $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$.

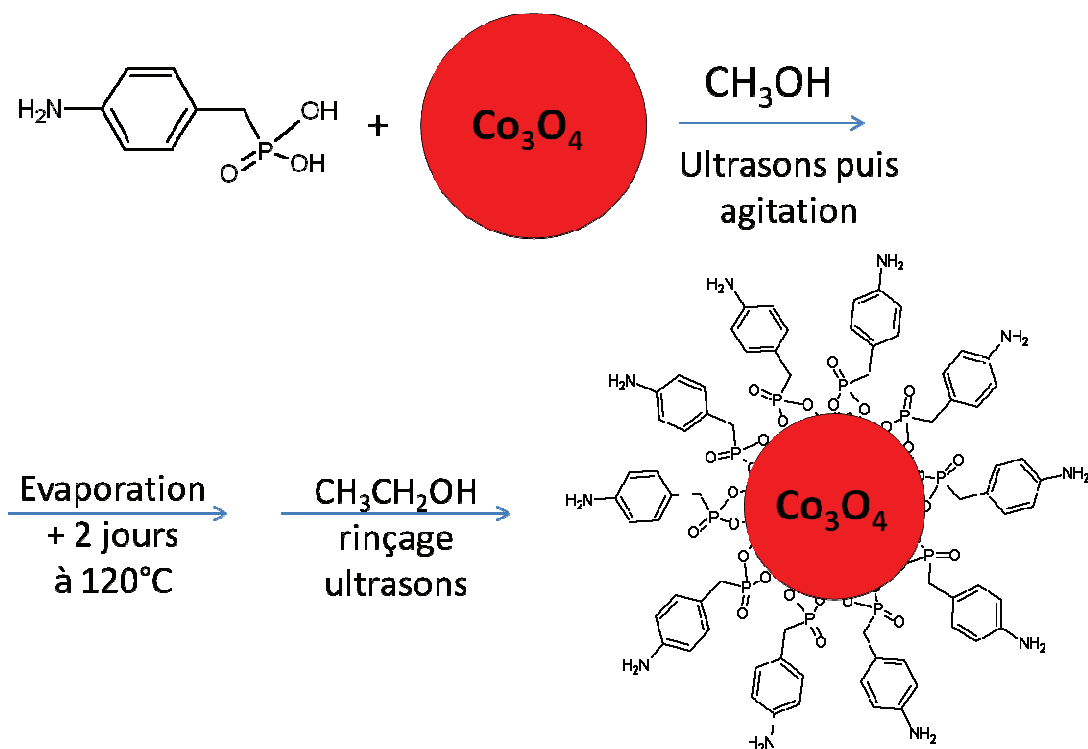


Figure 2.12 Schéma réactionnel de la synthèse de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

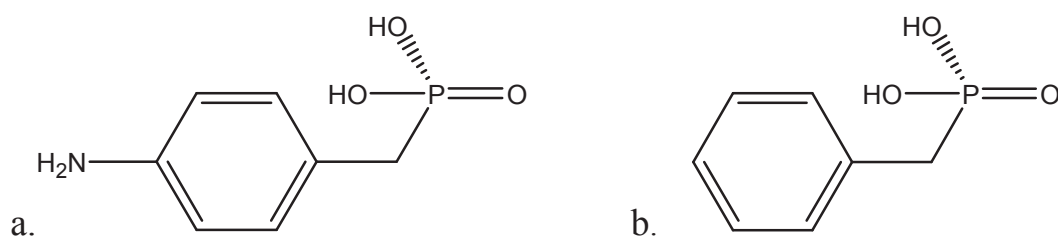


Figure 2.13 Structure de a) l'acide 4-aminobenzylephosphonique et de b) l'acide benzylephosphonique.

2.4.2 Caractérisation

2.4.2.1 Comparaison des molécules

Avant de caractériser les particules d'oxyde après fonctionnalisation, il peut être intéressant de comparer les deux molécules utilisées afin d'identifier les contributions susceptibles de varier après fonctionnalisation. Le spectre infrarouge représenté à la figure 2.14a correspond à celui de l'acide benzylephosphonique. On peut alors, dans un premier temps, noter la présence des bandes d'absorption étroites présentes à 3069 et 3034 cm^{-1} (voir inséré à la figure 2.14a) ainsi qu'à 1604 et 1492 cm^{-1} caractéristiques des aromatiques monosubstitués²⁷⁹. Cette mono-substitution par le groupe benzylephosphonique est ensuite corroborée par la présence d'un pic à 780 cm^{-1} attribué aux groupements CH_2 ²⁷⁹ et par la présence d'un grand nombre de pics entre 850 et 1350 cm^{-1} correspondant aux différentes vibrations des liaisons P-O²⁷⁹. Parmi ces bandes d'absorption, il est possible de distinguer les pics liés à la double liaison P=O²⁷⁹ aux nombres d'ondes 1200 et 1260 cm^{-1} , et les pics liés aux liaisons P-OH²⁷⁹ présents à 941, 991, 1071 cm^{-1} . On notera aussi la présence des pics larges centrés à 2770 et 2300 cm^{-1} correspondant respectivement, aux vibrations PO-H²⁷⁹ et aux combinaisons des différentes vibrations POH²⁷⁹.

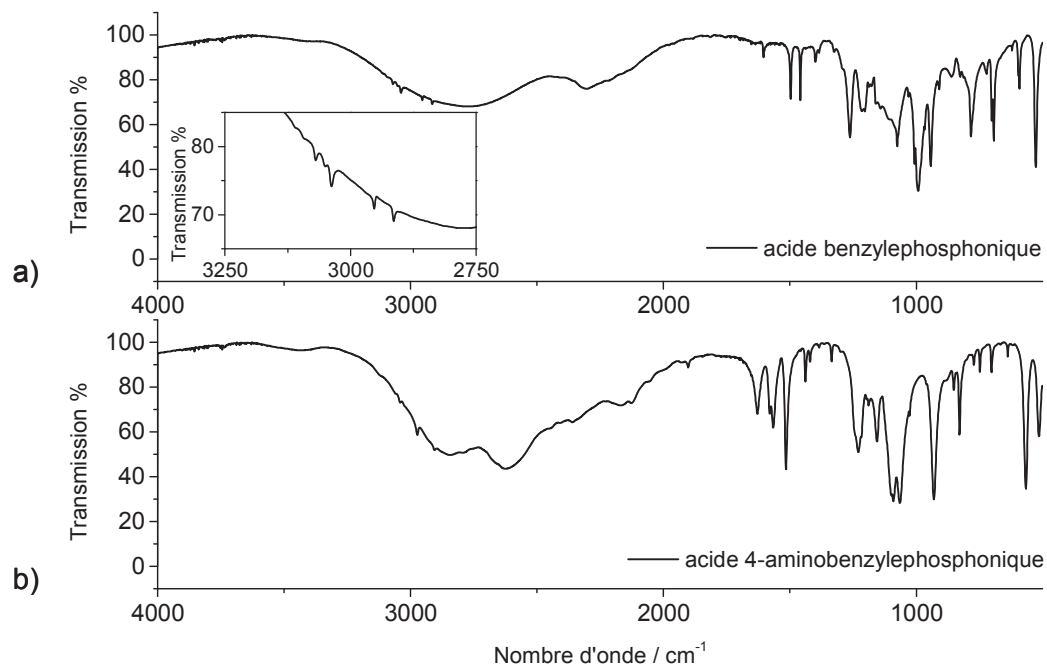


Figure 2.14 Spectres infrarouges de a) l'acide benzylephosphonique et de b) l'acide 4-aminobenzylephosphonique.

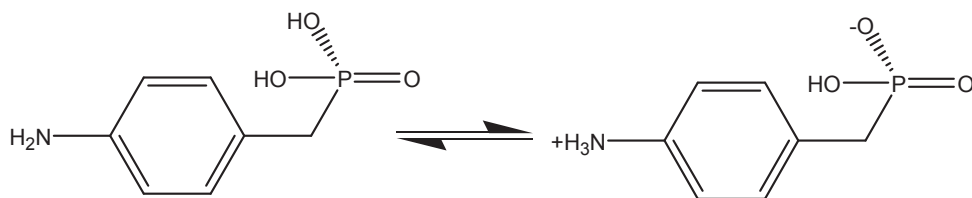


Figure 2.15 Equilibre entre la forme non-ionisée (à gauche) et zwitterionique (à droite) de l'acide 4-aminobenzylephosphonique.

La figure 2.14b présente le spectre infrarouge de l'acide 4-aminobenzylephosphonique. On peut noter la présence des bandes de vibration situées à 1515, 1630 et 1895 cm^{-1} correspondant aux aromatiques substitués en para²⁷⁹, ainsi qu'une bande à 820 cm^{-1} que l'on peut attribuer au groupement CH_2 . Pour les autres pics, une très grande différence est observée entre les spectres des deux molécules. Ceci peut s'expliquer par le caractère zwitterion de l'acide aminobenzylephosphonique. En effet, dû à la grande différence de pKa entre les groupements NH_2 et PO_3H_2 , un équilibre est créé et la molécule tend très majoritairement vers la forme $\text{NH}_3^+/\text{PO}_3\text{H}^-$ (voir figure 2.15). Ceci a alors pour effet de changer les nombres d'onde de vibrations des différentes liaisons P-O et O-H. On peut alors attribuer les pics situés à 1154 et 1227 cm^{-1} aux vibrations $\text{P}=\text{O}$ ²⁷⁹ et les pics situés entre 910 et 1100 cm^{-1} aux groupements $\text{P}-\text{OH}$ ²⁷⁹. On notera aussi les différents pics larges répartis entre 2000 et 3300 cm^{-1} correspondant aux différentes vibrations $\text{N}-\text{H}$ ²⁷⁹ et $\text{O}-\text{H}$ ²⁷⁹, ainsi que les pics à 1560 et 1630 cm^{-1} pouvant être attribués au groupement $-\text{NH}_3^+$ ²⁷⁹.

Afin de confirmer ces observations, des analyses XPS ont été effectuées sur chacune des molécules. Toutes les mesures XPS présentées dans ce chapitre, ont été effectuées à l'aide du spectromètre « Kratos Axis Nova », utilisant la raie $\text{K}\alpha$ de l'aluminium comme source de rayonnement. Les différents échantillons ont été, au préalable, dispersés sur un adhésif conducteur électronique carboné, et la chambre d'analyse a été gardée à température ambiante et à pression inférieure à $1,33 \cdot 10^{-7}$ Pa, pendant les analyses. Les spectres de survol et de zones ont été enregistrés, avec une énergie de passage fixée à 120 et 50 eV respectivement. Afin de rendre la comparaison possible, tous les spectres ont été calibrés de façon à ce que la contribution principale du carbone soit centrée à la valeur de 284,5 eV correspondant aux carbones de pollution ainsi qu'aux carbones d'hybridation sp^2 . La figure 2.16 permet de comparer les spectres de zone $\text{C}1\text{s}$ de chaque molécule. On peut alors remarquer, dans un premier temps, que le spectre de l'acide 4-

aminobenzylephosphonique présente un pic plus large que celui de l'acide benzylephosphonique . On peut ainsi décomposer ce pic avec 3 composantes dans le cas de l'acide 4-aminobenzylephosphonique et seulement 2 composantes dans le cas de l'acide benzylephosphonique . Les deux spectres montrent des composantes à 284,3 et 285,0 eV alors qu'une troisième composante est requise à une énergie plus élevée de 285,9 eV pour l'acide 4-aminobenzylephosphonique. L'absence de cette dernière composante pour l'acide benzylephosphonique indique alors que cette dernière correspond à la liaison C-N²⁷¹ du carbone substitué par le groupement amine.

En comparant le ratio des deux composantes à plus basse énergie pour les deux molécules, on observe alors que la composante à 285,0 eV est plus importante pour l'acide 4-aminobenzylephosphonique que pour l'acide benzylephosphonique. En effet, le ratio expérimental des aires des deux composantes 285,0 eV/284,3 eV est de 0,45 pour l'acide benzylephosphonique et de 0,70 pour l'acide 4-aminobenzylephosphonique (voir tableau 2.2). On peut alors attribuer les composantes à 284,3 et 285,0 eV respectivement aux carbones aromatiques sp² non substitués et aux carbones substitués ainsi qu'au carbone sp³ du substituant -CH₂-PO₃H₂. Ainsi, le ratio atomique théorique des contributions 285,0 eV/284,3 eV pour l'acide benzylephosphonique devrait être de 2/5=0,4 (1 carbone sp² substitué et un carbone sp³ / 5 carbones sp² non-substitués), tandis qu'il devrait être de 3/4=0,75 (2 sp² substitués et 1 sp³ / 4 sp² non-substitués) pour l'acide 4-aminobenzylephosphonique. Ces valeurs théoriques sont relativement proches des valeurs expérimentales observées, et confirment alors l'attribution donnée à ces composantes.

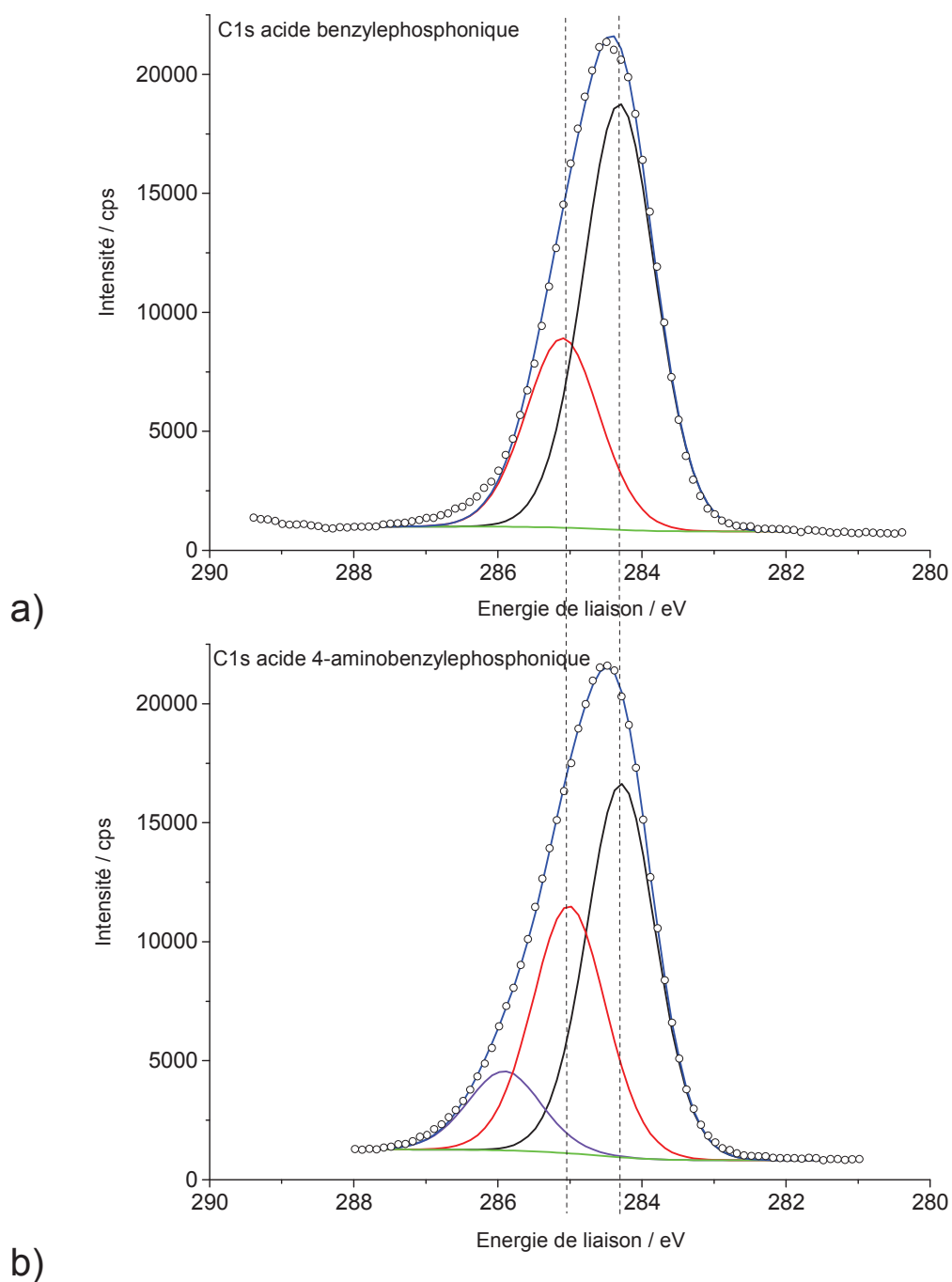


Figure 2.16 Spectres de zone C1s de : a) l'acide benzylephosphonique et b) l'acide 4-aminobenzylephosphonique.

Le spectre N1s de l'acide 4-aminobenzylephosphonique, présenté à la figure 2.17, met en évidence deux contributions. La contribution à plus haute énergie (401,1 eV) est attribuée aux groupements ammonium ($-\text{NH}_3^+$)²⁷¹, tandis que la deuxième à plus faible énergie de liaison (400,1 eV) est attribuée à l'amine ($-\text{NH}_2$)^{271,280}. Le ratio de 2,7 entre les aires des pics attribués à NH_3^+ et NH_2 confirme la présence majoritaire de la forme zwitterionique. L'influence de cette forme est par ailleurs observée sur les spectres de zones P 2p et O 1s (voir figure 2.18).

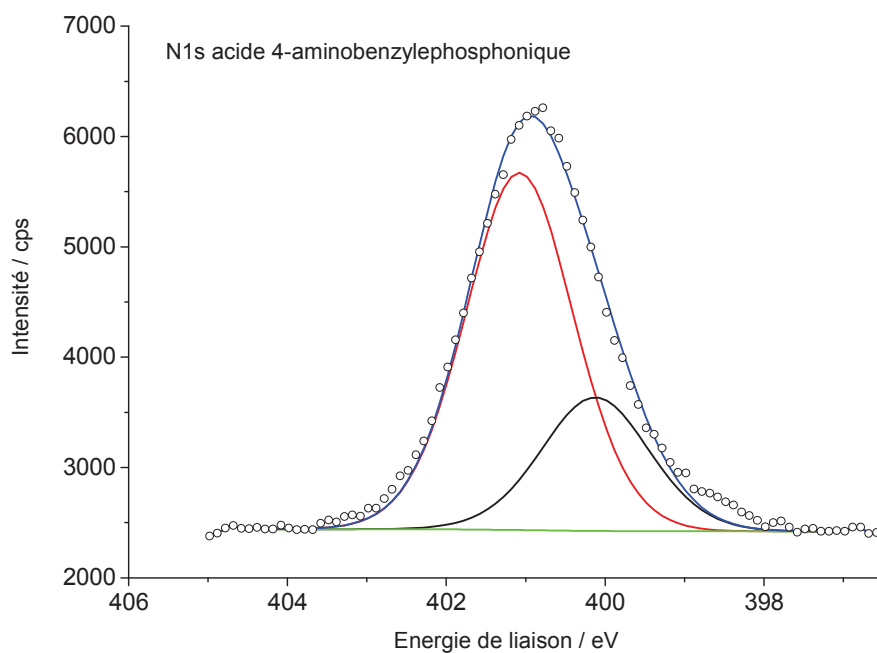


Figure 2.17 Spectre de zone N1s de l'acide 4-aminobenzylephosphonique.

La figure 2.18a montre les contributions P2p_{1/2} et P2p_{3/2} du phosphore pour l'acide benzylephosphonique. Leurs positions respectives aux énergies de 134,5 et 133,6 eV, ainsi que l'écart d'énergie de 0,9 eV entre ces deux contributions, concordent bien avec ce qui est rapporté dans la littérature pour un groupement phosphonique^{270,271,280,281}. En revanche, on peut remarquer que ces contributions P2p_{1/2} et P2p_{3/2} sont décalées respectivement vers des énergies plus faibles, de 133,6 et 132,6 eV dans le cas de l'acide 4-aminobenzylephosphonique (voir figure 2.18b). Ces énergies sont attribuées à la forme phosphonate du phosphore^{271,280} et corroborent à nouveau le fait que l'acide 4-aminobenzylephosphonique soit sous la forme zwitterionique. Par ailleurs, ce décalage vers les énergies plus faibles peut être expliqué par la diminution du caractère électronégatif de l'environnement de l'élément phosphore lorsqu'il passe de la configuration phosphonique à celle du phosphonate.

Les figures 2.18c et d présentent les spectres de zone O1s des deux molécules. On peut ainsi distinguer deux contributions pour chaque spectre. Dans le cas de l'acide benzylephosphonique, les contributions centrées à 532,9 et 531,4 eV peuvent respectivement être attribuées aux liaisons POH et P=O²⁸¹. Les aires respectives de chaque contribution présentant un ratio POH/P=O près de 2 (valeur stœchiométrique) vont aussi dans ce sens (tableau 2.2). Dans le cas de l'acide 4-aminobenzylephosphonique, les deux contributions observées sont situées à 532,1 et 530,6 eV, soit un décalage de 0,8 eV vers les énergies plus faibles par rapport aux contributions observées pour l'acide benzylephosphonique. Il est alors très probable que ce décalage vers les énergies plus faibles prend son origine dans le phénomène évoqué auparavant dans le cas de l'élément phosphore. On peut alors attribuer les contributions centrées à 532,1 et 530,6 eV aux liaisons P-OH et PO₂⁻. Le ratio des aires des contributions PO₂⁻/POH égal à 0,92 étant très différent de la valeur attendue de 2 signifie alors que la molécule n'est pas 100% sous forme zwitterionique et est en

accord avec l'observation de la contribution -NH_2 dans le spectre de zone N1s de cette même molécule (voir figure 2.17).

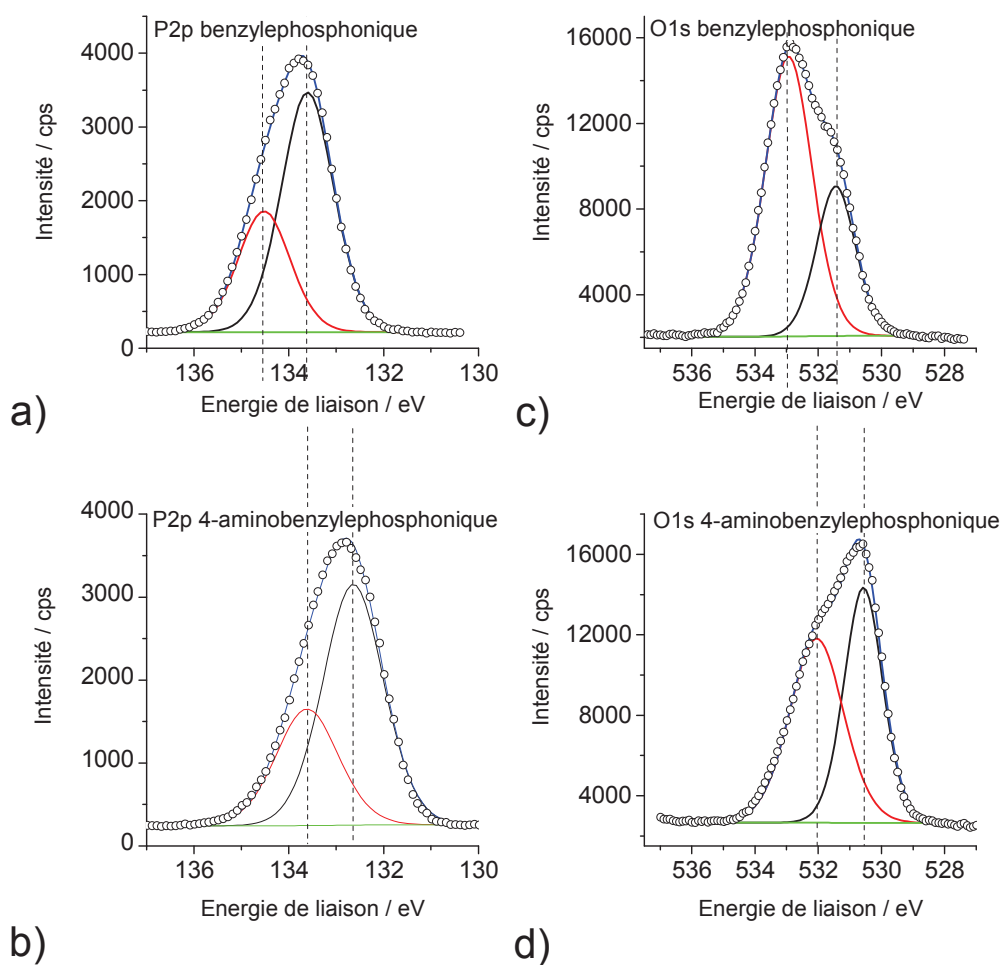


Figure 2.18 Spectres de zones P2p (a et b) et O1s (c et d) de l'acide benzylephosphonique (a et c) et l'acide 4-aminobenzylephosphonique (b et d).

Le tableau 2.2 présente les positions et les concentrations de chaque contribution et élément. On peut alors remarquer que pour l'acide 4-aminobenzylephosphonique, les différents ratios N/P =1,1, O/P =3,3 et C/O =2,4 sont assez proches des valeurs stœchiométriques qui sont respectivement de 1,0, 3,0 et 2,3. La même remarque est valable pour l'acide benzylephosphonique avec des ratios expérimentaux O/P = 3,2 et C/O = 2,6.

Tableau 2.2 Récapitulatif des différentes contributions des éléments dans l'acide 4-aminobenzylephosphonique et l'acide benzylephosphonique.

Echantillon	Niveau	Position (eV)	LMH (eV)	R.S.F.	Aire	% At.	% At.
Acide 4-aminobenzylephosphonique	O 1s	532,1	2	0,78	18342	11,84	24,5
		530,6	1,439	0,78	16850	10,87	
	N 1s	401,1	1,6	0,477	5284	5,58	8,3
		400,1	1,6	0,477	1974	2,08	
	C 1s	285,9	1,2	0,278	4049	7,33	59,8
		285,0	1,2	0,278	12634	22,87	
		284,3	1,13	0,278	17986	32,56	
	P 2p	133,6	1,549	0,486	2209	2,29	7,4
		132,6	1,498	0,486	4416	4,57	
	acide benzylephosphonique	O 1s	532,9	1,736	0,78	22746	17,44
531,4			1,455	0,78	10202	7,82	
C 1s		285,1	1,2	0,278	9684	20,84	66,8
		284,3	1,177	0,278	21351	45,94	
P 2p		134,5	1,292	0,486	2153	2,65	8,0
		133,6	1,302	0,486	4305	5,3	

- LMH : Largeur à mi-hauteur

- R.S.F : Facteur de sensibilité relative

- % At. : Pourcentage atomique

2.4.2.2 Co₃O₄ fonctionnalisé

2.4.2.2.1 Spectroscopie infrarouge

La figure 2.19 montre les spectres infrarouges du Co₃O₄ (figure 2.19a), du Co₃O₄ fonctionnalisé avec l'acide benzylephosphonique (figure 2.19b) et de l'acide benzylephosphonique pur (figure 2.19c). On peut noter que l'on retrouve bien, pour les deux oxydes, les deux bandes de vibration Co-O à 578 et 666 cm⁻¹ caractéristiques de Co₃O₄²⁷⁵. Par ailleurs, la bande large correspondant aux groupements hydroxyles de surface est toujours présente. Une comparaison avec le spectre de l'acide phosphonique montre une grande variation des pics correspondant aux différentes vibrations P-O entre 800 et 1300 cm⁻¹. On remarquera particulièrement la disparition des pics à 1200 et 1260 cm⁻¹ attribués à la double liaison P=O, le décalage et changement de forme des pics situés entre 900 et 1100 cm⁻¹ attribués aux liaisons P-OH, ainsi qu'une nette diminution des contributions PO-H entre 3300 et 2000 cm⁻¹. Ce phénomène est rapporté dans plusieurs publications^{255,259-261} et confirme le greffage de l'oxyde par le groupement phosphonate. Cependant, tel qu'il est souligné par une étude couplée à la RMN du solide sur d'autres oxydes fonctionnalisés^{260,261}, il est impossible de conclure sur le nombre de liaisons covalentes formées entre le phosphore et l'oxyde.

De la même façon, la figure 2.20 permet de comparer l'oxyde non-modifié (figure 2.20a), l'oxyde fonctionnalisé par l'acide 4-aminobenzylephosphonique (figure 2.20b), et la molécule acide 4-aminobenzylephosphonique (figure 2.20c). Tel qu'observé pour l'échantillon Co₃O₄-BP, le Co₃O₄-BP-NH₂ présente bien toutes les caractéristiques du Co₃O₄ non-modifié aux nombres d'ondes 560, 660 cm⁻¹ et au-delà de 3300 cm⁻¹. La comparaison du spectre du Co₃O₄-BP-NH₂ avec celui de l'acide 4-aminobenzylephosphonique met en évidence la présence de liaisons P-O à la surface de l'oxyde. Similairement à ce qui a été observé pour le Co₃O₄-BP, on peut noter la nette diminution des bandes d'absorption attribuées aux vibrations PO₂⁻

originellement situées à 1154 et 1227 cm^{-1} , et de la bande située à 926 cm^{-1} attribuée à la liaison P-OH. Une réorganisation des bandes d'absorption est aussi observée entre 900 et 1100 cm^{-1} . Ces observations suggèrent alors que les molécules présentes en surface de l'oxyde sont en très grande partie greffées via le groupement phosphonate.

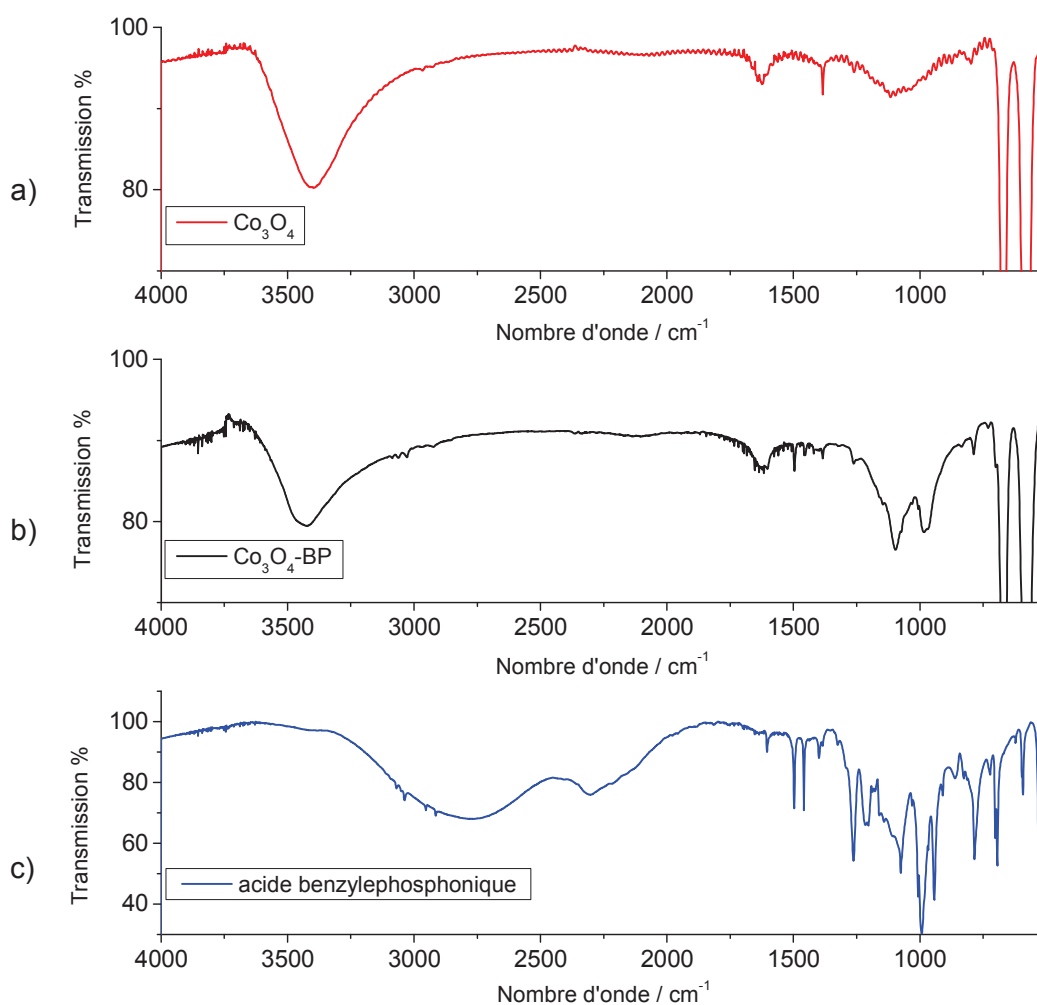


Figure 2.19 Comparaison des spectres infrarouges des échantillons : a) Co_3O_4 , b) Co_3O_4 -benzylephosphonique (Co_3O_4 -BP) et c) acide benzylephosphonique.

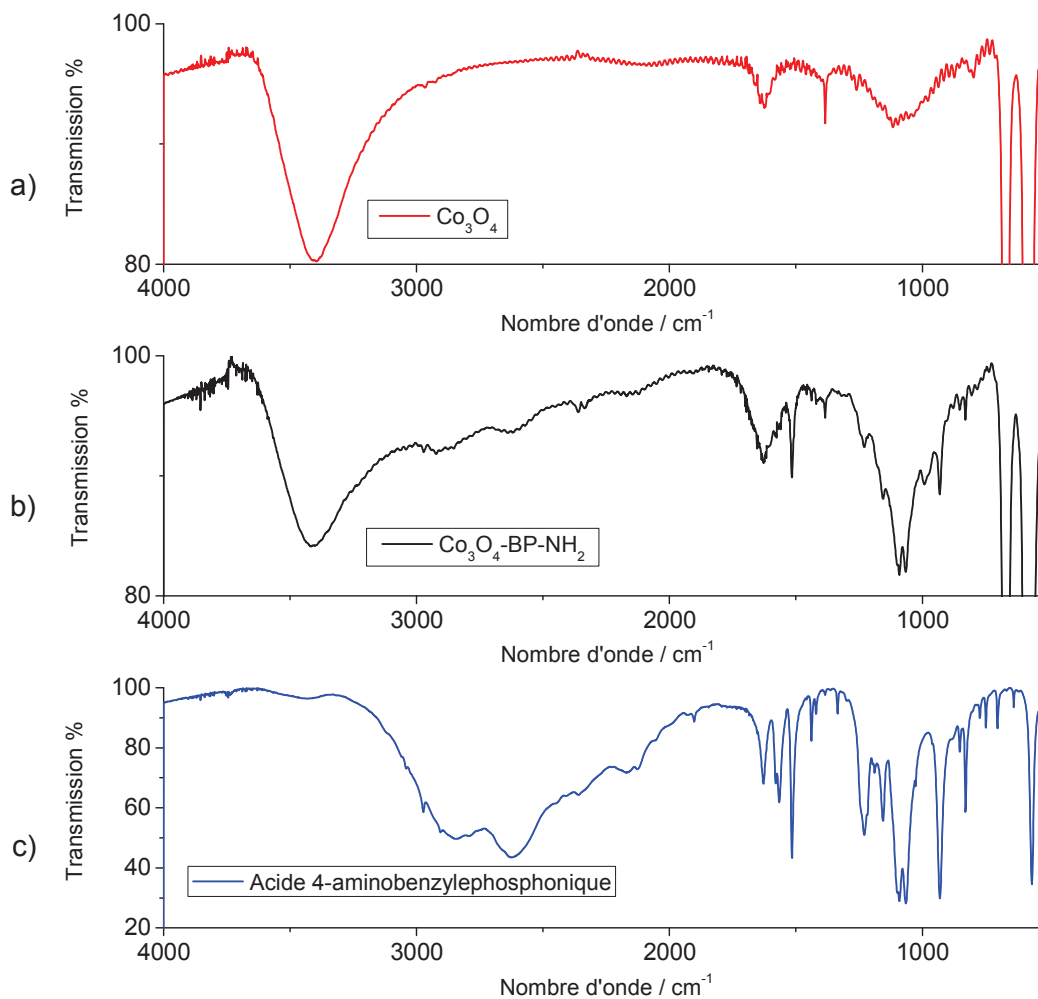


Figure 2.20 Comparaison des spectres infrarouges des échantillons : a) Co₃O₄, b) Co₃O₄-BP-NH₂ et c) acide 4-aminobenzylephosphonique.

2.4.2.2.2 XPS

Les spectres de survol et de zone ont été enregistrés pour chacun des échantillons. Les spectres de survol présentés à la figure 2.21 confirment la présence du phosphore (≈ 133 eV) pour $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$. Par ailleurs, une contribution de l'azote (≈ 400 eV) est aussi observée sur le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$. Ceci confirme alors que les molécules benzylephosphoniques et 4-aminobenzylephosphoniques se retrouvent en surface des oxydes. On remarquera d'autre part que le spectre de survol de l'échantillon de Co_3O_4 montre la présence de chlore (≈ 198 eV) ainsi que de carbone (≈ 285 eV). Cette présence de chlore peut être expliquée par un mauvais rinçage de la poudre après traitement à l'acide chlorhydrique, tandis que celle de carbone en quantité importante peut avoir diverses origines, à savoir une contamination par un solvant, une contamination lors de la préparation de l'échantillon sur l'adhésif carboné, ou encore la présence de l'adhésif carboné dans la zone sélectionnée pour l'analyse.

Tel qu'observé sur le spectre de survol, le spectre de zone C1s du Co_3O_4 présenté en figure 2.22a confirme la présence importante de carbone de pollution ou de l'adhésif carboné. De manière générale, on peut identifier les différentes composantes aux différents carbones et groupements tels que C sp², C sp³, C-OH, C=O, C(=O)OH, des énergies faibles aux énergies plus fortes²⁸². La contribution de ces groupements oxygénés devra être prise en compte lors de l'analyse des spectres de zone O1s.

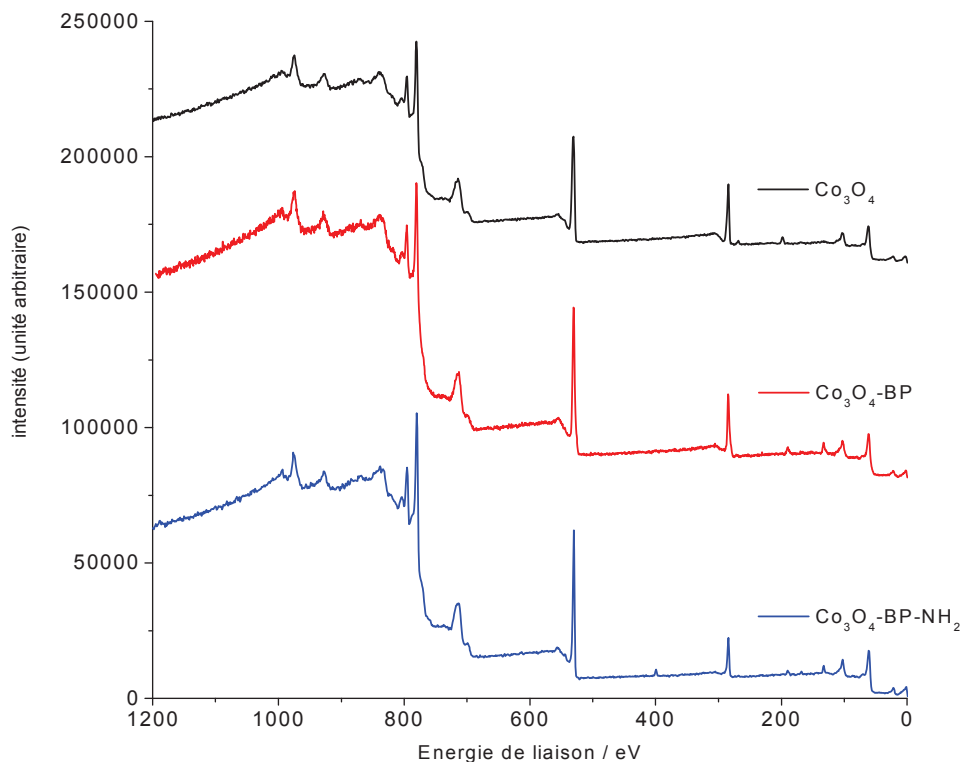


Figure 2.21 Spectre de survol des échantillons Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

Les spectres C1s pour les matériaux $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ sont présentés respectivement aux figures 2.22b et c. Aucune différence notable n'est observée entre ces échantillons malgré les différences rapportées précédemment pour les molécules seules. Les ratios atomiques C/P pour $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$, respectivement égaux à 12,3 et 11,8 (voir tableau 2.3), sont par ailleurs très supérieurs au ratio stœchiométrique des molécules égal à 7. L'excès de carbone peut alors provenir de carbone de pollution et masquer ainsi les différences entre les spectres C1s de ces deux échantillons. On notera par contre que les contributions aux énergies supérieures à 287 eV, correspondant aux groupements C=O et C(=O)OH, sont beaucoup plus faibles pour les échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ que

pour l'échantillon de Co_3O_4 . Il semble donc que la procédure de modification permet d'éliminer du carbone de pollution oxydé. Ces différences devront être prises en compte lors de l'analyse des spectres de zone O1s.

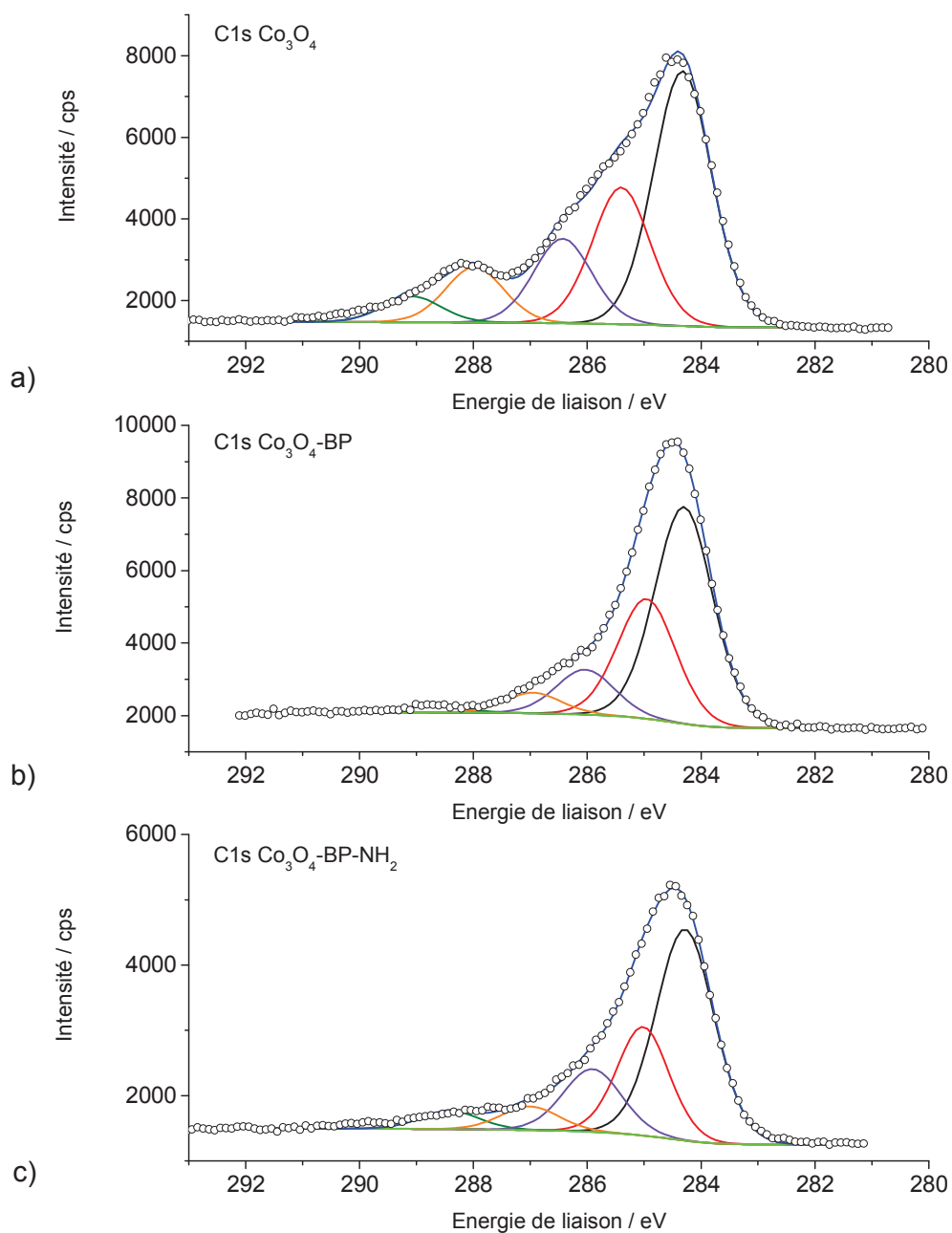


Figure 2.22 Spectre de zone C1s des échantillons a) Co_3O_4 , b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

Les spectres de zone Co2p des différents échantillons présentés aux figures 2.23a, b et c montrent les pics Co 2p_{3/2} et 2p_{1/2} situés respectivement dans les intervalles 775 à 785 eV et 792 à 800 eV. Les pics Co 2p_{3/2} et 2p_{1/2} sont accompagnés de pics satellites à plus hautes énergies de liaison. La décomposition de ces spectres devrait faire intervenir de multiples composantes dues à la présence de cobalt d'au moins deux valences différentes, à savoir Co²⁺ et Co³⁺, sans compter la présence éventuelle de Co⁴⁺ ainsi que la contribution de pics satellites. Cependant, les articles de la littérature, présentant la décomposition de ces spectres Co2p, sont peu nombreux²⁸³⁻²⁸⁶, et la confirmation de la décomposition de la contribution 2p_{3/2} par la décomposition du pic 2p_{1/2} correspondant, en est d'autant plus rare²⁸⁴. De plus, des différences importantes entre les décompositions présentées dans la littérature sont observées²⁸³⁻²⁸⁵. Il a donc été décidé, par souci de précaution, de ne pas présenter les décompositions des spectres de zone Co2p obtenues dans cette étude.

Aucune différence notable n'est observée entre les spectres de zone Co2p des différents oxydes de cobalt. Les figures 2.23d, e et f permettent de comparer les spectres de zone O1s de ces mêmes oxydes. Une première contribution centrée à 529,7 eV est commune à tous les spectres O1s des oxydes Co₃O₄. Cette contribution avec une largeur à mi-hauteur de 1,0 eV est attribuable à la liaison Co-O de la structure Co₃O₄^{285,287,288}. La seconde contribution centrée à 531,0 eV, aussi commune à tous les spectres, est attribuée aux groupements hydroxyles de surface (Co-OH)^{285,287}. Une troisième contribution située à 532,8 eV présente sur tous les échantillons, peut être attribuée à de l'eau adsorbée²⁸⁹ mais aussi aux groupements carbone oxygénés dont la présence a été observée lors de l'analyse des spectres C1s. Enfin, une quatrième contribution est observée sur le spectre O1s du Co₃O₄ (figure 2.23d). Cette contribution est difficilement observée sur les spectres des oxydes fonctionnalisés. On se souvient alors qu'une contribution C1s correspondant au groupement carboxyle n'a été observée que dans le cas du Co₃O₄ (figure 2.22a). Pour les oxydes fonctionnalisés, on s'attendrait aussi à voir des contributions liées au

groupement phosphonate. Ces groupements P=O, P-O-Co et P-OH, s'il y en a, participeraient ainsi aux aires des deuxième et troisième contributions (figures 2.18c et d). Cependant, la complexité des spectres ne permet pas de différencier ces contributions des autres contributions évoquées précédemment, et aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'interaction molécule/oxyde à partir de ces spectres O1s.

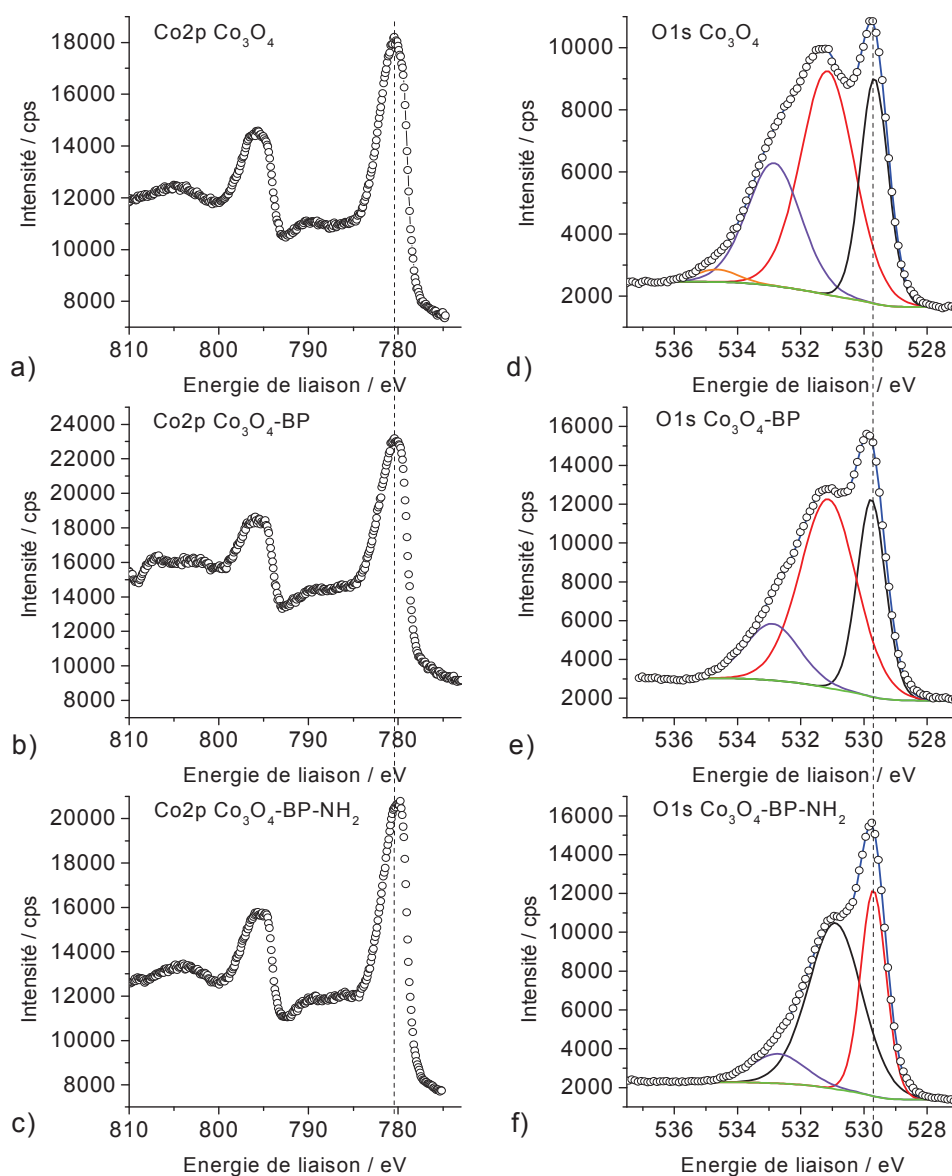


Figure 2.23 Spectres des zones Co2p (a, b et c) et O1s (d, e et f) des échantillons Co_3O_4 (a et d), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ (b et e) et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ (c et f).

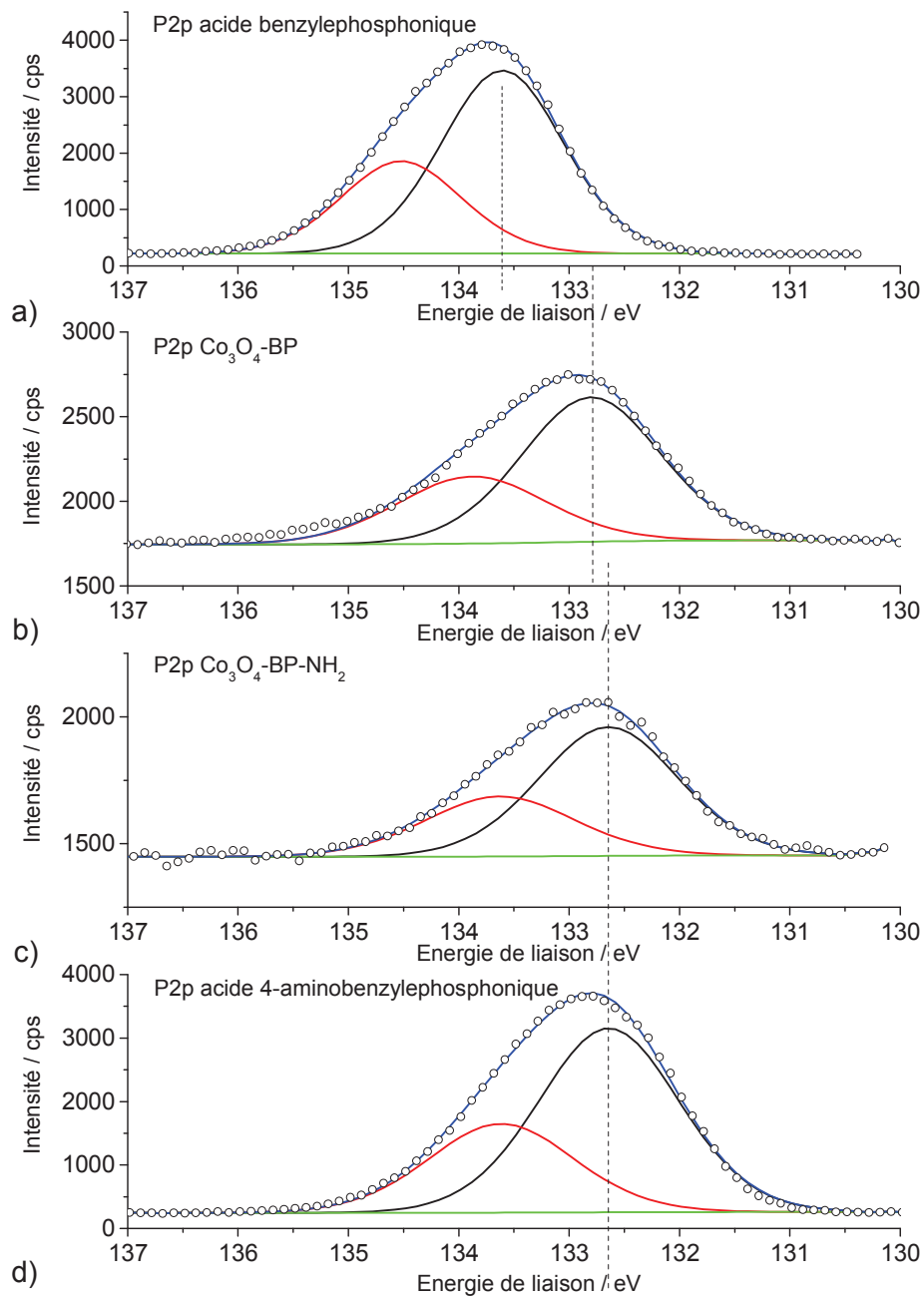


Figure 2.24 Comparaison des spectres de zone P2p des acides a) benzylophosphonique et d) 4-aminobenzylephosphonique, ainsi que des échantillons b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

La figure 2.24 compare les spectres de zone P2p des deux acides (benzylephosphonique et 4-aminobenzylephosphonique) avec ceux des oxydes fonctionnalisés ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$). On se souvient que l'énergie de liaison du phosphore est différente selon si le groupement est sous forme phosphonique ou phosphonate, tel qu'expliqué lors de la caractérisation précédente des molécules seules. En comparant l'acide benzylephosphonique et le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$, on remarque un décalage important des contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ qui passent alors respectivement de 134,5 et 133,6 eV à 133,9 et 132,8 eV. Ces énergies de liaison sont alors très proches de celles attendues pour le groupement phosphonate^{271,280}, et montrent alors un changement dans l'environnement du phosphore, et constituent donc une preuve indirecte de la fonctionnalisation de l'oxyde par le groupement phosphonique. Une comparasion des spectres de l'acide 4-aminobenzylephosphonique et celui du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ ne montre aucune différence notable. Par ailleurs, étant donné que la position des pics pour le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ sont très proches de celle de l'acide 4-aminobenzylephosphonique, on peut s'attendre à ce que les énergies de liaison mesurées pour le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ soient les mêmes que pour celles du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et donc très proches de celles de l'acide 4-aminobenzylephosphonique.

D'un autre côté, en comparant les spectres N1s (figure 2.25) de l'acide 4-aminobenzylephosphonique et du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$, il peut être observé que le groupement amine passe de la forme $-\text{NH}_3^+$ majoritaire à $-\text{NH}_2$ majoritaire. Le fait que le groupement amine soit sous forme $-\text{NH}_2$, alors que le phosphore sous forme phosphonate indique un changement dans la configuration du groupement phosphonique et peut alors constituer une preuve indirecte du greffage de l'oxyde par le groupement phosphonique de l'acide 4-aminobenzylephosphonique. On s'attendrait à ce que l'énergie de liaison du phosphore soit la même pour les deux échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ si les deux étaient greffés de la même façon. La petite différence d'énergie existant entre les deux échantillons de 0,2 eV peut être expliquée, d'une part, comme faisant partie de l'incertitude de la mesure, et d'autre part, par la présence d'une petite quantité de molécules adsorbées sur l'un et/ou l'autre des échantillons influençant la mesure de l'énergie de liaison moyenne du phosphore. Cette dernière hypothèse peut être appuyée par un ratio P/Co plus important pour le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ que pour le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ (voir tableau 2.3), tandis que ces derniers devraient être égaux si les deux molécules étaient greffées exactement de la même façon. Ceci impliquerait cependant que le groupement amine n'ait aucun effet sur l'encombrement de la surface par la molécule.

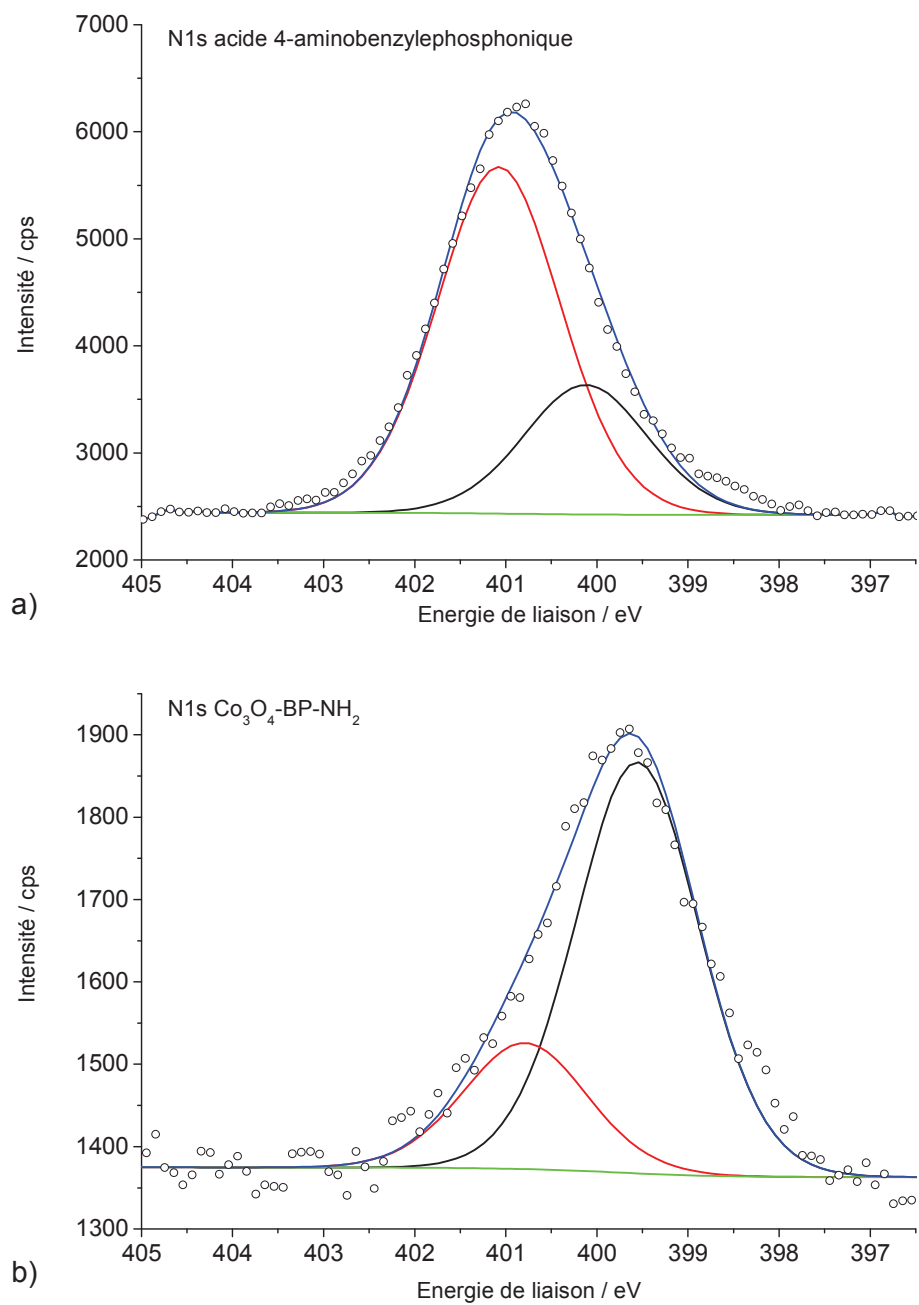


Figure 2.25 Spectres de zone N1s de a) l'acide 4-aminobenzylephosphonique et b) du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

Tableau 2.3 Position et concentration de chaque composante et élément pour les échantillons Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$.

Echantillon	Niveau	Position (eV)	LMH (eV)	R.S.F.	Aire	% At.	% At.
Co_3O_4	Co 2p	780,1	3,4	3,59	56837	13,42	13,4
		534,7	1,5	0,78	647	0,7	
	O 1s	532,8	2	0,78	8272	8,99	34,5
		531,2	2	0,78	15062	16,36	
		529,7	1,03	0,78	7810	8,48	
	C 1s	289,1	1,2	0,278	795	2,42	52,1
		288,0	1,2	0,278	1701	5,19	
		286,4	1,2	0,278	2588	7,89	
		285,4	1,2	0,278	4187	12,76	
		284,3	1,2	0,278	7805	23,79	
	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$	Co 2p	780,0	3,577	3,59	74784	17,13
532,9			2	0,78	5841	6,16	
O 1s		531,1	2,1	0,78	20476	21,58	39,1
		529,8	1,053	0,78	10741	11,32	
		288,7	1,2	0,278	254	0,75	
C 1s		287,0	1,156	0,278	660	1,95	40,5
		286,0	1,2	0,278	1508	4,46	
		285,0	1,198	0,278	4012	11,86	
		284,3	1,2	0,278	7274	21,51	
		133,9	1,6	0,486	646	1,09	
P 2p		132,8	1,488	0,486	1292	2,18	

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$	Co 2p	779,7	3,086	3,59	69485	20,83	20,8
		532,7	2	0,78	3177	4,38	
	O 1s	530,9	2	0,78	17885	24,68	43,4
		529,7	0,938	0,78	10409	14,36	
	N 1s	400,8	1,6	0,477	259	0,58	2,5
		399,6	1,6	0,477	845	1,91	
		288,4	1,2	0,278	350	1,35	
		287,0	1,2	0,278	453	1,75	
	C 1s	285,9	1,2	0,278	1205	4,66	30,6
		285,0	1,076	0,278	1862	7,21	
		284,3	1,2	0,278	4040	15,64	
	P 2p	133,6	1,593	0,486	397	0,88	2,6
		132,6	1,486	0,486	793	1,76	

- LMH : Largeur à mi-hauteur
- R.S.F : Facteur de sensibilité relative
- % At. : Pourcentage atomique

2.5 Pontage $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ par l'acide 4-aminobenzylephosphonique

2.5.1 Synthèse

Afin de pouvoir observer plus facilement la répartition des particules d'oxyde par rapport à celle du carbone en imagerie électronique, nous avons choisi d'utiliser des fibres de carbone graphitisées. En effet, l'usage de telles fibres permet d'avoir un grand contraste entre les morphologies des différents types de matériaux.

Afin de réaliser le pontage moléculaire entre les particules d'oxyde de cobalt et les fibres de carbone, 8,7 mg de fibres de carbone ont tout d'abord été ajoutés à 40 ml d'acétonitrile et dispersés par ultrasons. Une fois les fibres dispersées dans l'acétonitrile, 30 mg de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ ont été ajoutés et dispersés dans la suspension de fibres de carbone. Après obtention d'une suspension homogène, le tert-butylnitrite a été ajouté jusqu'à ce qu'une concentration de 50 mM soit obtenue. Une telle quantité de tert-butylnitrite est plus de 30 fois supérieure à la quantité de molécules initialement utilisée lors de la fonctionnalisation de l'oxyde. Cette quantité est donc amplement suffisante pour assurer la diazotation de toutes les molécules présentes en surface des particules d'oxyde. Une fois le tert-butylnitrite ajouté, la suspension est maintenue sous agitation à température ambiante pour quatre heures. Ensuite, la suspension est filtrée puis rincée avec 300 ml d'acétonitrile puis avec 100 ml d'acétone et le filtrat est séché à 60°C. Le fait de filtrer plutôt que de centrifuger pour récupérer la poudre implique que les particules d'oxyde non agglomérées ou non greffées au carbone sont perdues dans le filtrat. Ceci a été choisi dans le but de faciliter l'observation de la surface des fibres de carbone par microscope électronique à balayage. Cet échantillon sera par la suite noté $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$, où l'astérisque (*) représente la diazotation et le tiret (-) le lien covalent à la fibre de carbone selon le schéma de réaction présenté à la figure 2.26.

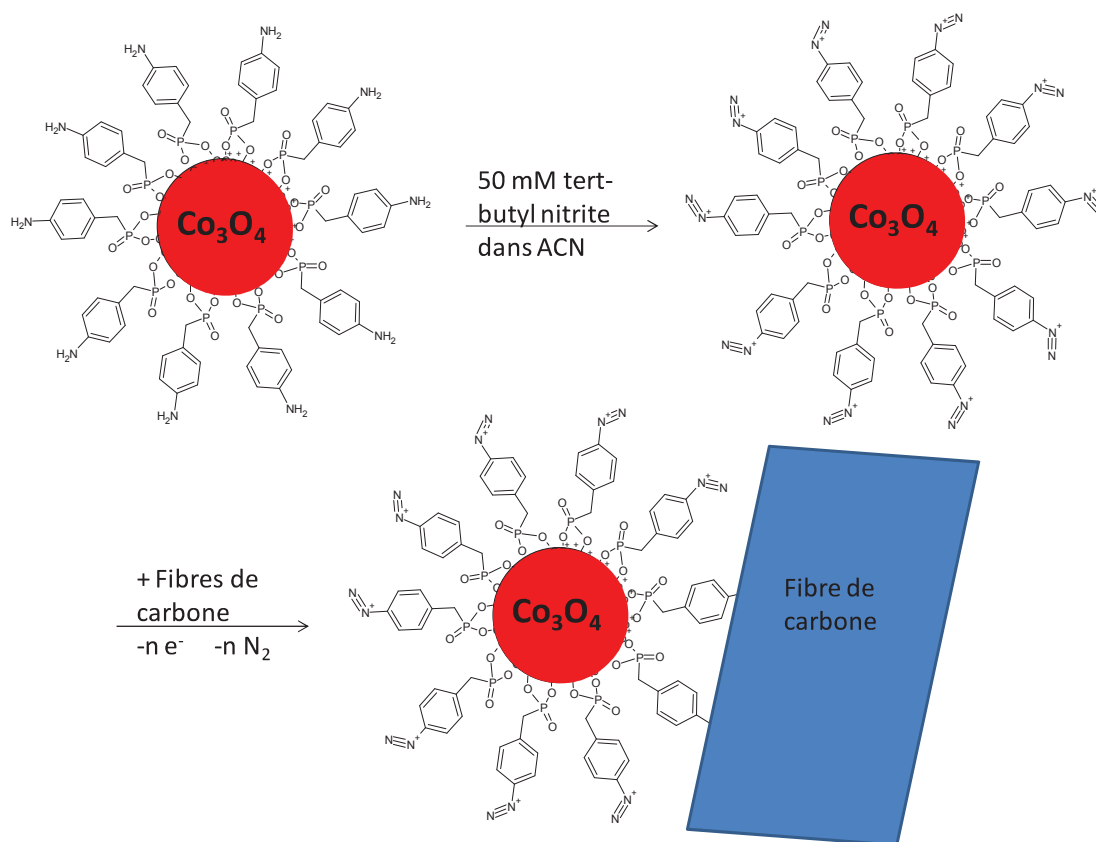


Figure 2.26 Schéma réactionnel de pontage moléculaire entre Co_3O_4 -BP- NH_2 et une fibre de carbone via diazotation de l'amine.

De façon à pouvoir étudier l'influence de l'amine et de sa diazotation, deux autres échantillons ont été préparés de la même façon. Un premier a été préparé avec Co_3O_4 , fibres de carbone et tert-butyl nitrite de la même façon et le second avec Co_3O_4 -BP, fibres de carbone et tert-butyl nitrite. Ces deux derniers échantillons seront par la suite notés Co_3O_4 +fibres et Co_3O_4 -BP+fibres, où le signe + représente le mélange simple des deux types de particules sans opération de pontage, car aucune amine n'est présente pour être diazotée par le tert-butyl nitrite.

2.5.2 Caractérisations physico-chimiques

2.5.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des photographies en microscopie électronique ont été réalisées sur les échantillons Co_3O_4 +fibres, Co_3O_4 -BP+fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres (figure 2.27). L'utilisation de fibres comme source de carbone permet de bien différencier le carbone de l'oxyde et ainsi observer leur dispersion. On peut alors voir que la meilleure dispersion de l'oxyde sur les fibres est observée pour le Co_3O_4 -BP+fibres avec des particules d'oxydes qui recouvrent uniformément les fibres. L'observation des fibres de carbone des échantillons Co_3O_4 +fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres ne montrent que très peu de particules d'oxydes à leur surface, laissant apparaître en arrière plan des agglomérats d'oxyde. Ceci suggère que la meilleure répartition du Co_3O_4 -BP sur les fibres prend probablement son origine dans des interactions type π - π ou autres entre les fibres de carbone graphitique et les groupements benzène présents en surface de l'oxyde.

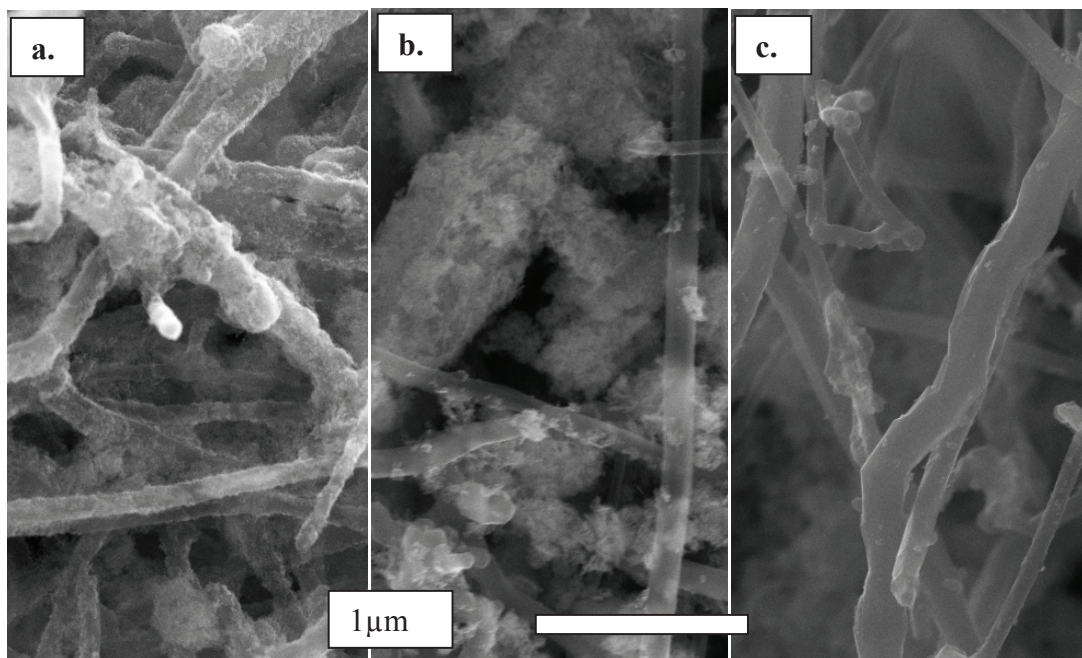


Figure 2.27 Photographies MEB des échantillons a) Co_3O_4 -BP+fibres, b) Co_3O_4 +fibres, c) Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres.

2.5.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique sous air a été effectuée sur tous les échantillons afin de pouvoir déterminer la composition du matériau après filtration. En effet, étant donné que les composites Co_3O_4 /fibres ont été récupérés par filtration pour faciliter ensuite l'observation des fibres par MEB, et que l'oxyde est de taille nanométrique, la concentration résultante en oxyde peut varier. Ces mesures ont été faites à l'aide de l'analyseur « STA 449 F3 Jupiter » de Netzsch, et traitées via le logiciel « Proteus Analysis ». Avant chaque mesure, la température du four était maintenue à 60°C pendant 1 heure, pour stabilisation du système. Par la suite, la température a été élevée de 5 degrés par minute, jusqu'à ce qu'elle atteigne 850°C . En comparant les pertes de masse à 850°C d'un échantillon constitué de 100% Co_3O_4 avec les pertes de masses des autres échantillons (voir figure 2.28), il est possible de déterminer le pourcentage de Co_3O_4 dans chaque échantillon. Une fois le pourcentage de Co_3O_4 déterminé, le reste de la perte de masse provient alors du départ des molécules s'il y en a, ainsi que de la combustion des fibres de carbone. La figure 2.28 montre une perte de masse brusque entre 300 et 350°C pour les échantillons contenant les molécules greffées. On peut alors attribuer ce départ à celui des molécules en surface des oxydes et ainsi estimer la proportion de chacun de ces constituants dans les échantillons. Les différentes valeurs numériques sont présentées dans le tableau 2.4.

Les rapports $\text{C}/\text{Co}_3\text{O}_4$ présentés au tableau 2.4 montrent que la quantité de Co_3O_4 est plus faible que ce qui a été ajouté lors de la synthèse ($8,7 \text{ mg}_{\text{ fibre}}/30 \text{ mg}_{\text{ Co}_3\text{O}_4}$), confirmant alors la perte de Co_3O_4 lors de l'étape de filtration. D'autre part, l'échantillon Co_3O_4 -BP+fibres présente une quantité de Co_3O_4 plus faible que pour les Co_3O_4 +fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres. Cette perte plus importante pour cet échantillon peut être expliquée par une meilleure dispersion des particules dans l'acétonitrile. De ce fait moins d'agglomérats sont présents et sont retenus lors de la filtration. Cette hypothèse d'une meilleure dispersion est par ailleurs corroborée par

une meilleure répartition des particules d'oxyde sur les fibres observés par imagerie (figure 2.27).

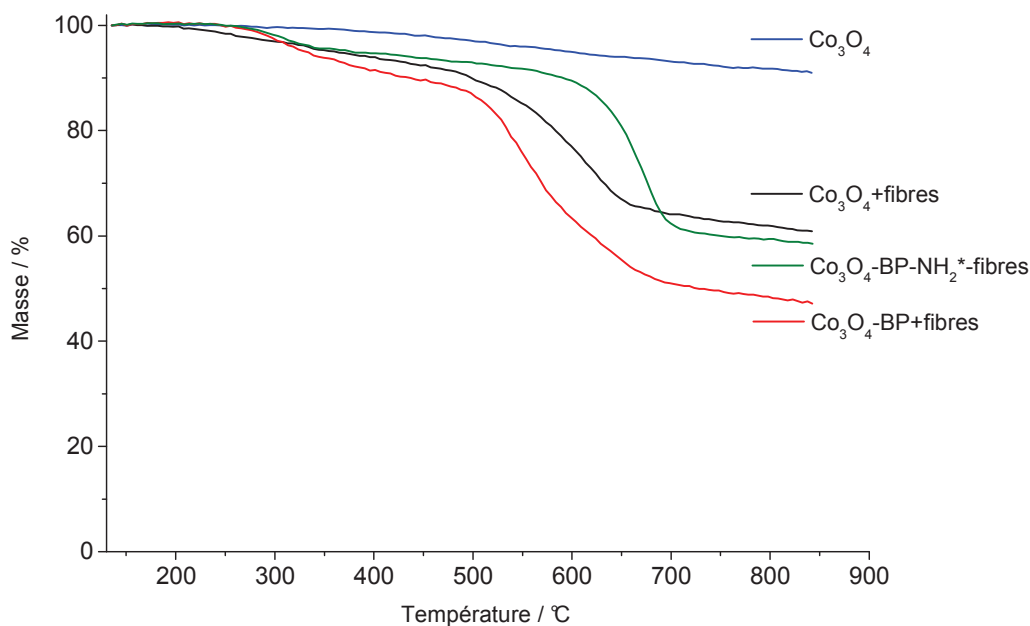


Figure 2.28 Analyse thermogravimétrique des échantillons Co_3O_4 , Co_3O_4 +fibres, Co_3O_4 -BP+fibres, Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres.

Tableau 2.4 Composition massique des échantillons Co_3O_4 +fibres, Co_3O_4 -BP+fibres et Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres.

Echantillon	% p/p	% p/p perte	% p/p C	Ratio massique
	Co_3O_4	300/350°C	déduit	C/ Co_3O_4
Co_3O_4 + fibres	67		33	0,5
Co_3O_4 -BP + fibres	52	6	42	0,8
Co_3O_4 -BP-NH ₂ *-fibres	64	4	32	0,5

2.5.2.3 XPS

Les échantillons comportant les fibres de carbone ont été caractérisés par XPS. La figure 2.29 montre les spectres de zone C1s des échantillons Co_3O_4 +fibres (figure 2.29a), Co_3O_4 -BP+fibres (figure 2.29b) et Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres (figure 2.29c). De manière générale, le pic du carbone sp^2 à 284,5 eV des fibres graphitisées est bien observé, suivi des différentes contributions, observées à plus hautes énergies de liaisons, dues aux groupements oxygénés de surface. Aucune différence majeure n'est par ailleurs à noter permettant de commenter sur l'effet de l'une ou l'autre des molécules ou d'un quelconque greffage.

Les spectres de zones Co2p et O1s de ces mêmes échantillons sont eux présentés à la figure 2.30. Aucune différence n'est observée entre les spectres Co2p des échantillons avec fibres. On notera cependant un changement de forme des pics Co2p, avec des pics plus définis en présence de fibres de carbone (voir figures 2.23 et 2.30). Cet effet généralisé par l'addition des fibres peut s'expliquer par une amélioration de la conductivité de l'échantillon. Une comparaison des spectres O1s de l'échantillon Co_3O_4 +fibres (figure 2.30d) avec ceux des échantillons avec molécules greffées (figures 2.30e et f) permet de mettre en évidence un épaulement plus accentué à 533,5 eV. Cet épaulement peut être attribué à de l'eau adsorbée ou encore des carbones oxygénés tel qu'il a été observé avant l'ajout de fibres. On notera par ailleurs que la contribution de l'oxygène de structure du Co_3O_4 à 529,9 eV est toujours présente et aucun déplacement n'est observé. Par ailleurs, les fortes différences observées entre les spectres O1s des échantillons avec (figure 2.30) et sans (figure 2.23) fibres de carbone, peuvent être expliquées par la grande quantité de carbones oxygénés ajoutée aux systèmes observés en figure 2.30, ainsi que par les différentes étapes de lavages utilisées après ajout des fibres de carbone, qui peuvent influencer les quantités de groupements hydroxyles et d'eau adsorbée, présentes à la surface de l'oxyde.

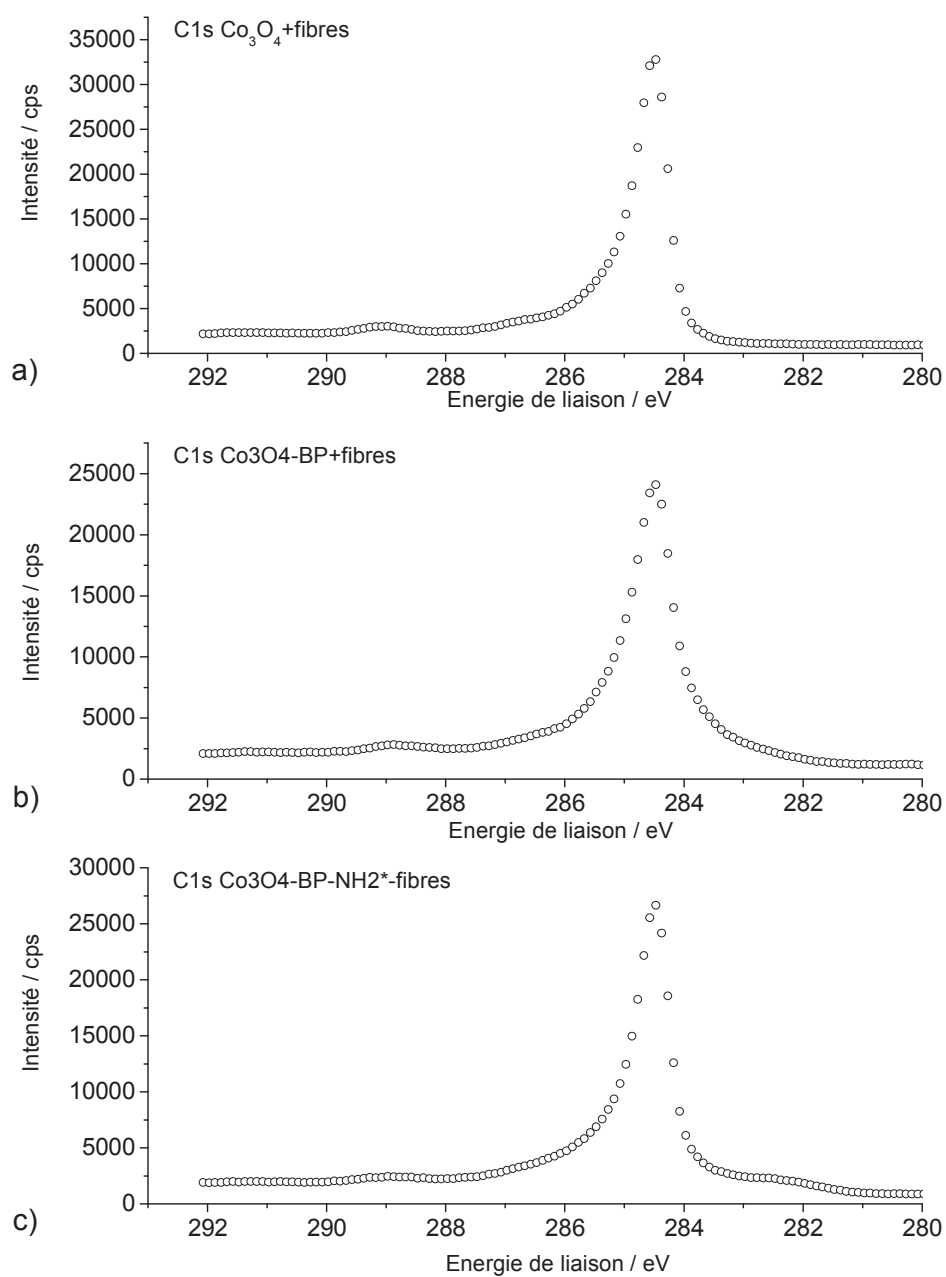


Figure 2.29 Spectres de zone C1s des échantillons a) Co₃O₄+fibres, b) Co₃O₄-BP+fibres et c) Co₃O₄-BP-NH₂*-fibres.

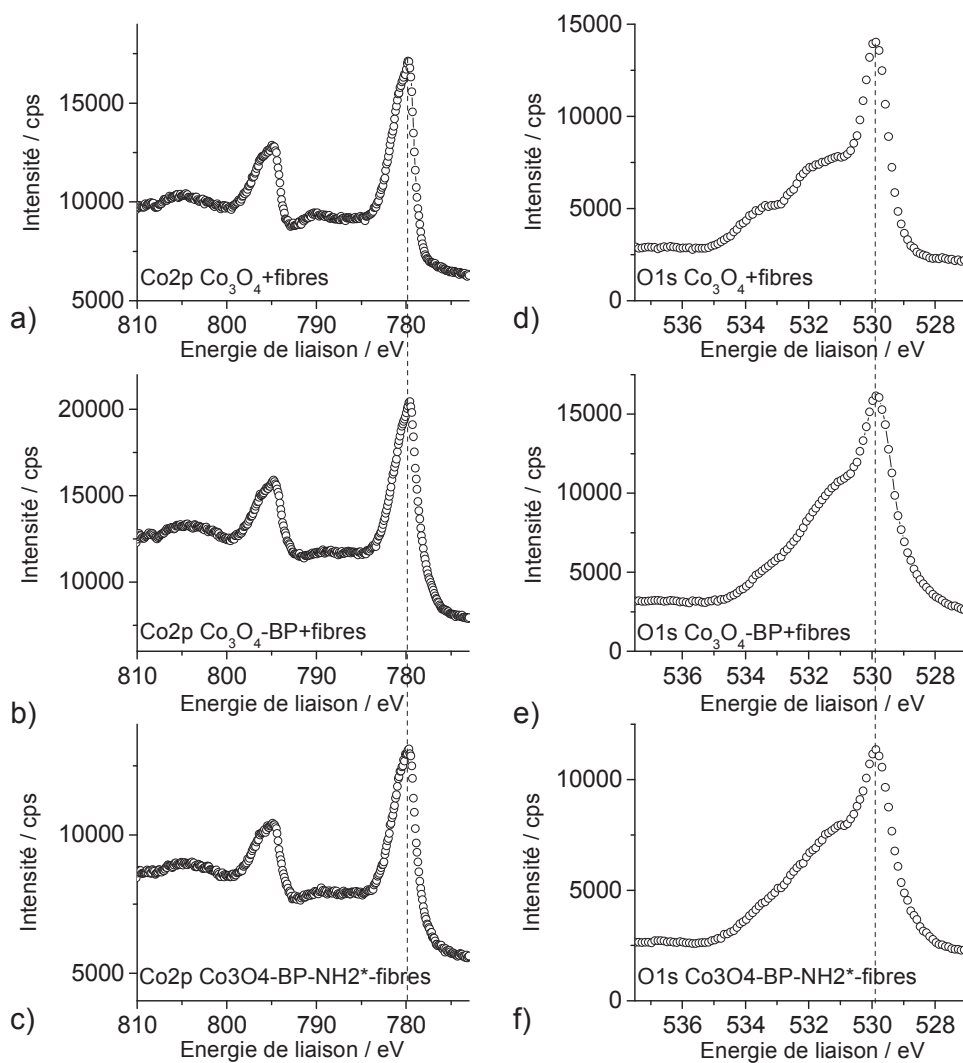


Figure 2.30 Spectres de zone Co₂p (a, b et c) et O₁s (d, e et f) des échantillons Co_3O_4 +fibres (a, d), Co_3O_4 -BP+fibres (b, e) et Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres (c, f).

La figure 2.31 montre les spectres $P2p_{1/2}$ et $P2p_{3/2}$ des échantillons avec et sans fibres. On remarque alors quelques déplacements en énergie des contributions pour les différents échantillons. Cependant, ces déplacements sont de 0,2 eV et donc nous pouvons conclure que les phosphores sont tous dans le même environnement. L'ajout des fibres et de tert-butylnitrite n'aurait donc pas d'effet sur le phosphore. La diminution du ratio P/Co de l'échantillon Co_3O_4 -BP+fibres par rapport au Co_3O_4 -BP indiquerait par ailleurs le départ de molécules adsorbées (voir tableaux 2.3 et 2.5), et expliquerait alors la diminution de la largeur du pic P2p, mise en évidence par la légère diminution de l'écart en énergie entre les composantes $P2p_{1/2}$ et $P2p_{3/2}$ passant de 1,1 à 1,0 eV (voir tableau 2.5). Cette observation doit cependant être relativisée au regard de la résolution de l'appareil de mesure ($0,48 \pm 0,2$ eV pour une énergie de passage de 50 eV). On remarque également une diminution de la quantité de phosphore relative au cobalt pour l'échantillon Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres, de telle sorte que les ratios P/Co mesurés pour les deux échantillons Co_3O_4 -BP+fibres et Co_3O_4 -BP-NH₂*-fibres sont sensiblement égaux, indiquant ainsi indirectement que les deux oxydes sont greffés en même quantité quelle que soit la molécule (voir tableau 2.5). Cette observation est rendue possible par un rinçage de poudre sans doute plus efficace par filtration que par centrifugation comme décrit à l'étape précédente.

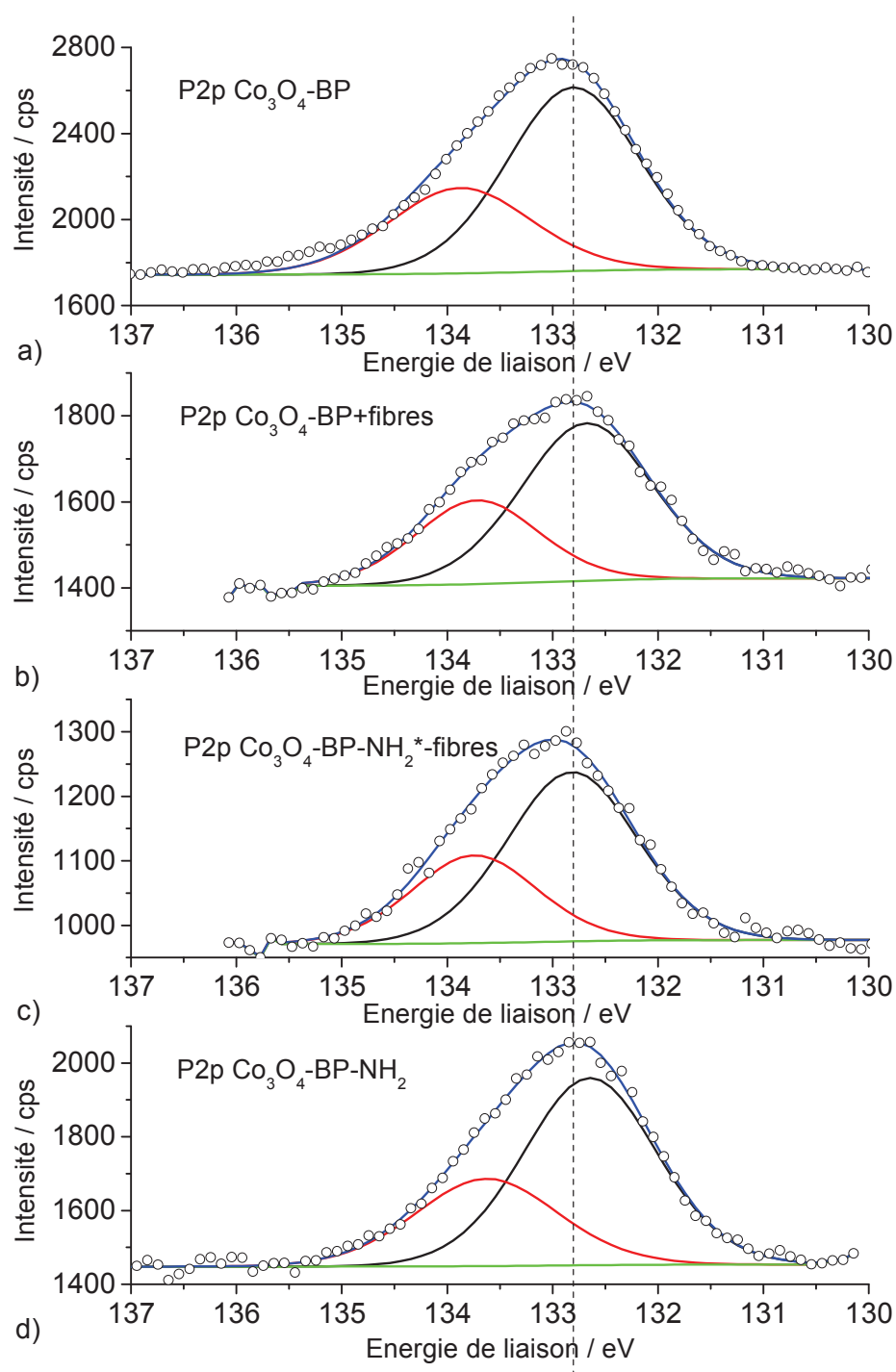


Figure 2.31 Spectres de zone P2p des échantillons a) Co₃O₄-BP, b) Co₃O₄-BP+fibres, c) Co₃O₄-BP-NH₂*-fibres et d) Co₃O₄-BP-NH₂.

Après ajout de tert-butylnitrite et greffage par réduction du groupement diazonium, une diminution de la quantité d'azote est attendue et généralement observée dans la littérature²³⁵. La figure 2.32 présente les spectres de zone N1s des échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*$ -fibres, avant et après diazotation. On peut alors voir qu'une composante à 401,1 eV attribuée aux sites ammonium est toujours présente après ajout de tert-butylnitrite, tandis qu'une deuxième composante à 399,5 eV est elle aussi toujours présente. Cette dernière composante, attribuée aux amines après ajout de tert-butylnitrite, peut aussi contenir une contribution de pont azo. Il est cependant impossible de conclure si la diazotation a eu lieu. La faible répartition des particules d'oxyde de cobalt sur les fibres observées par MEB (figure 2.27c) suggère par ailleurs que si un quelconque greffage a eu lieu, celui-ci s'est principalement effectué entre les particules d'oxyde et très peu sur les fibres de carbone. Par ailleurs, en comparant les valeurs des ratios P/N des tableaux 2.3 et 2.5, on peut alors voir que ceux-ci restent inchangés et égaux à 1 pour les deux échantillons.

Le tableau 2.5 récapitule donc les positions et concentrations des éléments et composantes pour chaque échantillon. On remarquera alors que, contrairement à ce qui est observé par thermogravimétrie, la technique XPS suggère que c'est l'échantillon $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$ qui contiendrait le moins de carbone. Ceci peut être expliqué par l'observation MEB. En effet, la figure 2.27a, montre une très bonne répartition des particules d'oxyde de cobalt sur les fibres de carbone. On comprend alors que par une technique d'analyse de surface telle que l'XPS, le carbone soit moins détecté dû à un écrantage par les particules d'oxydes présentes en surface.

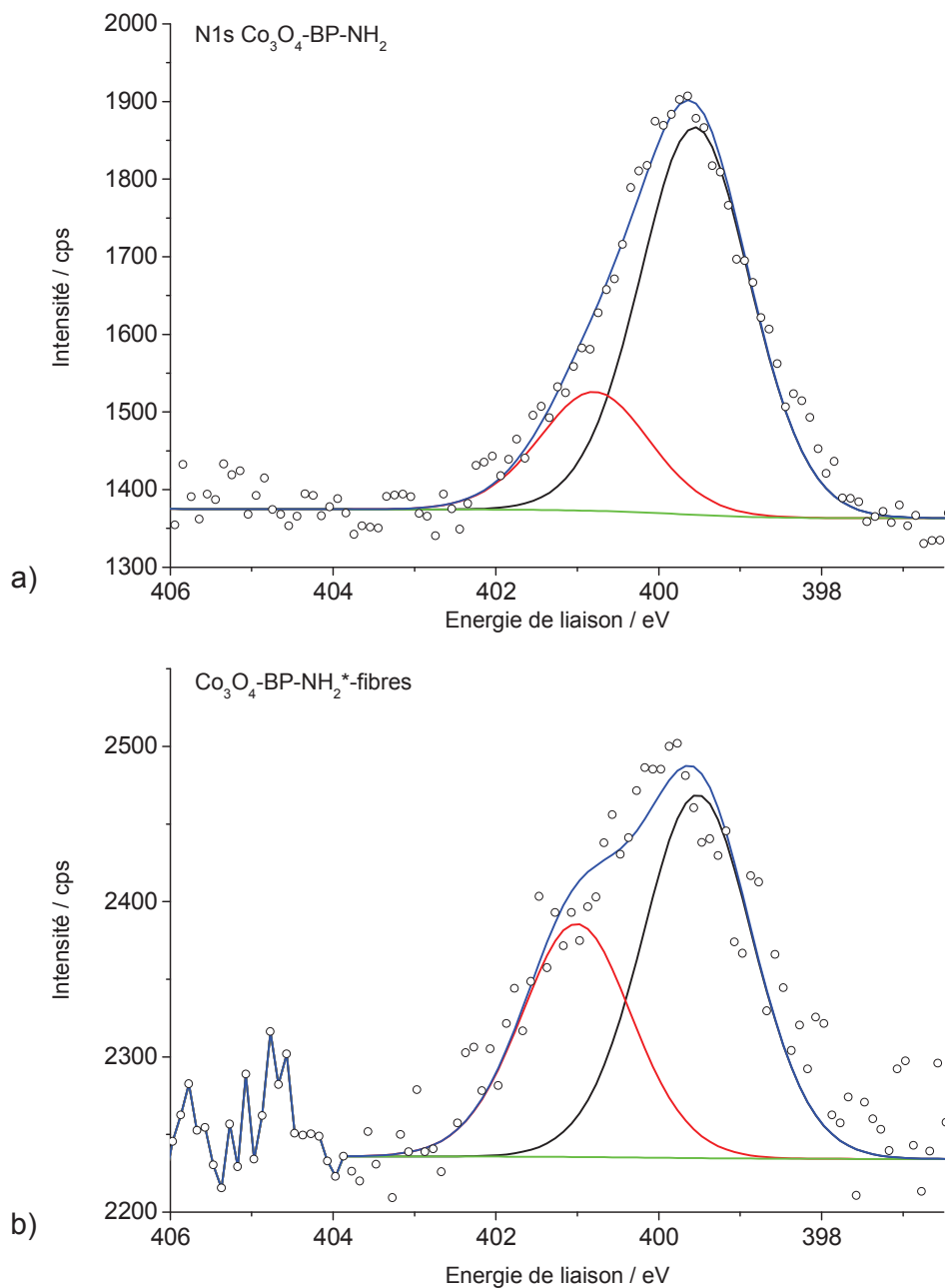


Figure 2.32 Comparaison des spectres de zone N1s des échantillons a) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2$ et b) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$.

Tableau 2.5 Position et concentration de chaque composante et élément des échantillons Co_3O_4 +fibres, Co_3O_4 -BP+fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres.

Echantillon	Niveau	Position (eV)	LMH (eV)	R.S.F.	Aire	% At.	% At.
Co_3O_4 +fibres	Co 2p	779,7	2,706	3,59	48551	8,82	8,8
	O 1s	529,9	1,192	0,78	24979	20,89	20,9
	C 1s	284,5	0,684	0,278	29946	70,28	70,3
Co_3O_4 -BP +fibres	Co 2p	779,6	2,932	3,59	56245	9,58	9,6
	O 1s	529,9	2,297	0,78	34840	27,3	27,3
	C 1s	284,5	0,843	0,278	28231	62,06	62,1
	P 2p	133,7	1,377	0,486	282	0,35	1,1
	P 2p	132,7	1,465	0,486	564	0,71	
Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres	Co 2p	779,7	2,854	3,59	34557	6,63	6,6
	O 1s	529,9	2,456	0,78	24590	21,73	21,7
	N 1s	399,5	1,6	0,477	396	0,57	0,9
		401,0	1,6	0,477	254	0,37	
	C 1s	284,5	0,706	0,278	28176	69,85	69,9
	P 2p	133,7	1,408	0,486	201	0,29	0,9
		132,8	1,46	0,486	403	0,57	

- LMH : Largeur à mi-hauteur

- R.S.F : Facteur de sensibilité relative

- % At. : Pourcentage atomique

2.5.3 Caractérisations électrochimiques

En raison des faibles quantités de matière synthétisées, le choix a été fait de tester les différents échantillons en microélectrode à cavité. La microélectrode à cavité utilisée dans cette section, a été préparée à l'Institut National de la Recherche Scientifique (Varenes (QC) Canada), et est décrite dans l'article de Athouël *et al.*²⁹⁰. La microélectrode à cavité est comme son nom l'indique une microélectrode dont l'extrémité comporte une cavité cylindrique de volume fixe. Le matériau est introduit dans la cavité en pressant l'extrémité de la microélectrode sur ce dernier (voir figure 2.33). Le matériau ainsi introduit dans la cavité est en contact électronique avec un microfil d'or faisant office de collecteur de courant.

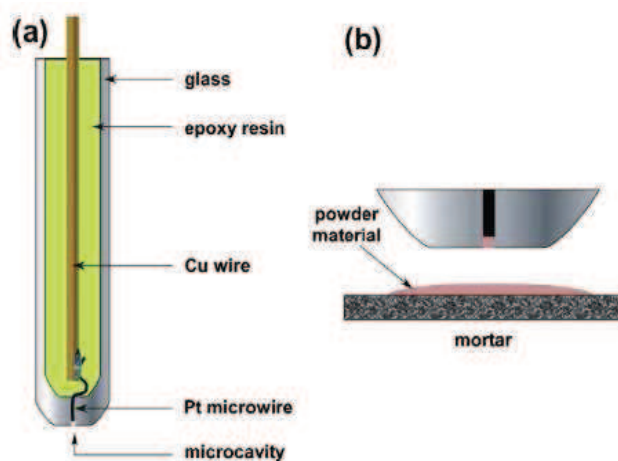


Figure 2.33 a) Schéma d'une microélectrode à cavité et b) schéma de son remplissage²⁹¹.

Cette configuration de microélectrode ne requiert qu'une très faible quantité de matière. Par ailleurs, l'absence de liant (matériau qui assure la cohésion et la tenue mécanique d'une électrode composite) ainsi que les faibles courants générés, qui permettent de diminuer considérablement les effets de chute ohmique, permettent d'étudier les propriétés électrochimiques intrinsèques du matériau inséré dans la

cavité. Puisque la quantité de matériau utilisée est très faible (de l'ordre de quelques μg), il est impossible de connaître la quantité exacte d'échantillon contenu dans la cavité. Il ne sera donc pas possible de déterminer les capacités massiques des différents échantillons, en revanche, il sera possible de comparer leur comportement cinétique.

Les caractérisations électrochimiques ont été faites à l'aide du multipotentiostat « VMP3 », de Biologic, contrôlé par le logiciel EcLab. La figure 2.34a présente ainsi les voltampérogrammes cycliques enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH pour les échantillons Co_3O_4 +fibres, Co_3O_4 -BP+fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres. Les charges cathodiques déterminées à cette vitesse sont respectivement de 17,6, 11,7 et 14,5 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$. On aurait pu s'attendre à ce que les échantillons Co_3O_4 +fibres et Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres présentent les mêmes charges cathodiques étant donné que leur composition massique est similaire (voir tableau 2.4). En revanche, ne connaissant pas la masse de matériau introduit dans la cavité, il est impossible à ce stade de déterminer si cette différence est due à une différence de quantité de Co_3O_4 dans la cavité, ou une différence d'activation du Co_3O_4 du fait de la présence d'agglomérats de faible conductivité électronique.

En comparant l'évolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage, il est mis en évidence que la cinétique de la réaction électrochimique mise en jeu est beaucoup plus lente pour Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres, se traduisant alors par une perte de capacité beaucoup plus rapide lorsque la vitesse de balayage augmente (voir figure 2.34b). Ceci peut s'expliquer par une résistance électronique ou ionique du matériau plus élevée. Par ailleurs, si les courants plus faibles enregistrés pour le Co_3O_4 -BP- NH_2^* -fibres, reflètent une quantité plus faible de Co_3O_4 dans la cavité, on s'attendrait alors à ce que la charge stockée soit moins affectée par la vitesse de balayage. Ceci met clairement en évidence la résistance plus élevée de Co_3O_4 -BP- NH_2 , quelle que soit la raison pour laquelle la charge stockée est plus faible pour cet échantillon. Les origines de ce phénomène sont diverses et peuvent être associées à une mauvaise

percolation électronique du fait de la présence d'agglomérats et donc une mauvaise dispersion de l'agent conducteur (carbone), une mauvaise mouillabilité du matériau par l'électrolyte dans les agglomérats ou encore une mauvaise mouillabilité ou une diminution de la conductivité électronique due directement à la présence des molécules à la surface de l'oxyde. Cependant, la présence de molécules ne semble pas avoir d'effets négatifs sur le $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$. En effet, tel que montré à la figure 2.34, ce dernier échantillon présente des performances similaires à $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$.

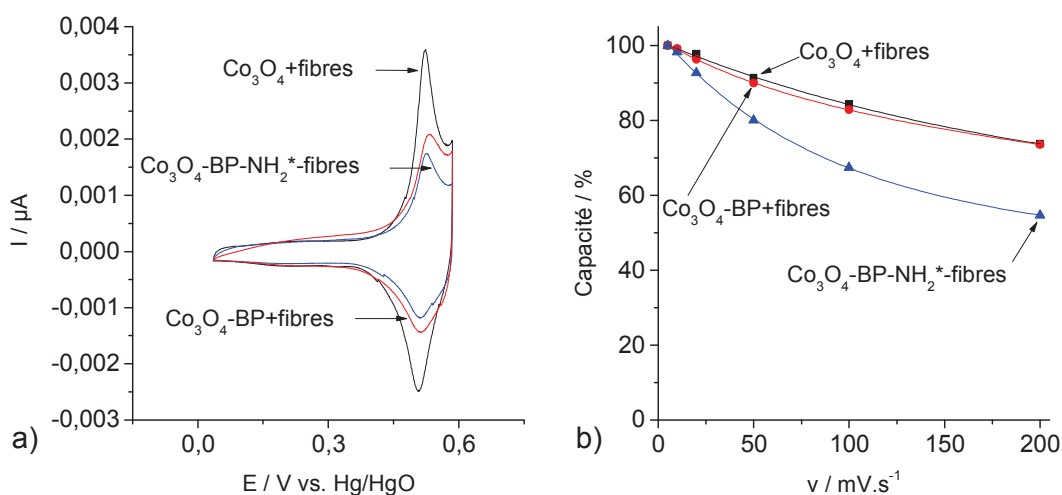


Figure 2.34 a) Voltampérogrammes cycliques à 5 mV.s^{-1} dans 1 M KOH et b) capacités (%) en fonction de la vitesse de balayage des échantillons $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+fibres}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP+fibres}$ et $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*\text{-fibres}$.

De la même façon, le déplacement en potentiel des pics anodique et cathodique peut être exploité afin de comparer qualitativement le comportement de chacun des matériaux. Ainsi, l'observation faite précédemment d'une résistance plus grande pour $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP-NH}_2^*$ -fibres est confirmée par l'augmentation de la différence de potentiel entre le pic anodique et cathodique (E_a-E_c) plus importante que pour les deux autres échantillons (figure 2.35b).

De façon intéressante, la figure 2.35b met en évidence une résistance de Co_3O_4 +fibres plus importante que celle de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ +fibres. Le fait que cette différence n'ait pas d'effet visible sur la capacité en fonction de la vitesse de balayage en potentiel (figure 2.34b) peut s'expliquer par un déplacement du pic anodique similaire pour les deux échantillons (voir figure 2.35a), menant alors à la même perte de capacité lorsque la vitesse augmente étant donné que le pic anodique se rapproche de manière similaire de plus en plus de la limite positive de la fenêtre de potentiel choisie. En revanche, la position du pic cathodique du $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ +fibres varie beaucoup moins que celle du Co_3O_4 +fibres. Cette observation met alors en évidence une résistance moins grande pour $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BP}$ +fibres, mais aussi une différence dans la nature du phénomène limitant les cinétiques anodique et cathodique. En effet, le fait que les deux matériaux se comportent de la même façon en oxydation, mais de façons différentes lors de la réduction, permet de supposer que le processus d'oxydation est limité par un phénomène intrinsèque à l'oxyde ou à l'interface oxyde/électrolyte, tandis que le processus de réduction dans nos conditions expérimentales, serait régi par la conductivité de notre matériau composite. Cette hypothèse impliquerait alors qu'il y ait, soit une cinétique de réaction de réduction plus rapide que celle de réaction d'oxydation, soit une différence de conductivité entre l'espèce oxydée et l'espèce réduite, avec l'espèce réduite plus résistive que l'espèce oxydée.

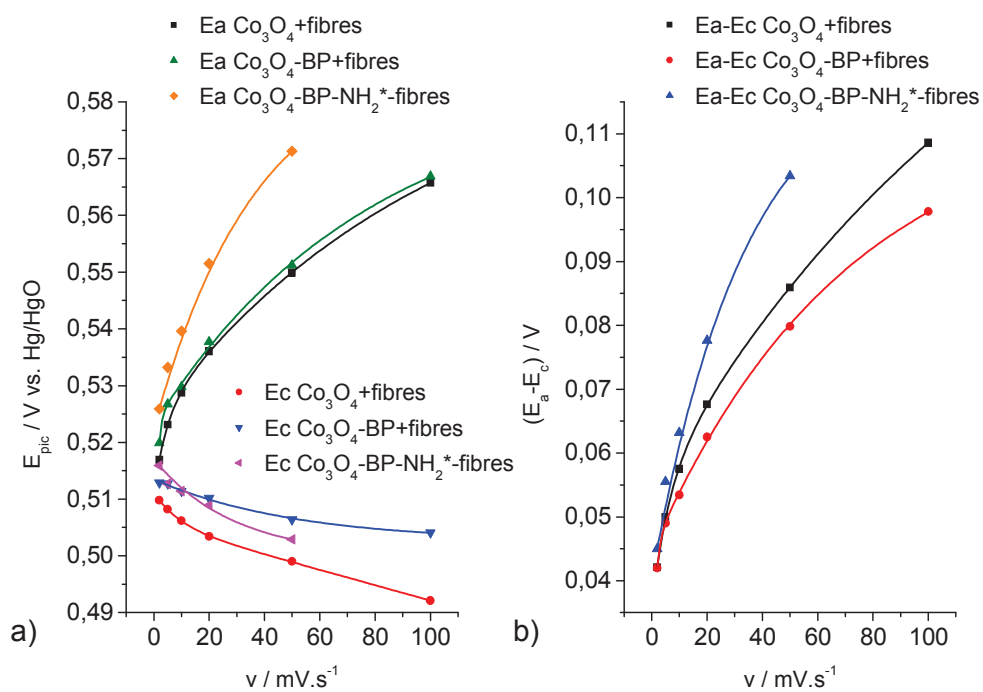


Figure 2.35 Potentiels des pics anodiques et cathodiques (a) et écart de potentiel entre ces derniers en fonction de la vitesse de balayage pour chacun des échantillons (b).

2.6 Conclusion

Dans un premier temps une poudre de particules nanométriques de Co_3O_4 a été synthétisée par précipitation en milieu basique oxygéné en ébullition suivie d'un traitement thermique selon la synthèse préalablement développée et publiée par Binotto *et al.* (^{175,218}). La poudre a par la suite été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), et mesure par adsorption d'azote gazeux. L'obtention de nanoparticules cristallines d'une dizaine de nanomètres de diamètre a ainsi été confirmée. Cette poudre a par la suite été utilisée pour l'étude du greffage par l'acide phosphonique. Ensuite, il a été démontré que ces nanoparticules peuvent être fonctionnalisées avec succès par le biais de deux acides phosphoniques : l'acide benzylophosphonique et l'acide 4-aminobenzylophosphonique. En effet, à l'aide des mesures par spectroscopie infrarouge et XPS des matériaux fonctionnalisés, un changement dans l'environnement du phosphore est mis en évidence laissant alors penser que la molécule est greffée à la surface de l'oxyde par le biais du groupement phosphonique.

En troisième partie de ce chapitre, la faisabilité d'un pontage covalent entre les particules d'oxyde et de carbone a été étudiée. Pour ce faire, ce pontage au carbone a voulu être réalisé par diazotation de l'amine en surface de l'oxyde. Alors que les spectres XPS ne permettent pas de mettre en évidence qu'une diazotation a eu lieu, la microscopie électronique à balayage montre la très mauvaise dispersion de l'oxyde de cobalt sur les fibres de carbone. Ceci laisse alors penser que l'étape de diazotation et de greffage aux fibres de carbone n'a pas eu lieu. Cette mauvaise dispersion résulte par ailleurs en des performances électrochimiques altérées comparées à un simple mélange de Co_3O_4 avec fibres de carbone.

A notre grande surprise, c'est l'oxyde Co_3O_4 -BP, comportant un benzène en surface, qui présente la meilleure dispersion sur les fibres de carbone. Cette très bonne dispersion peut alors être expliquée par une dispersion optimale de la poudre

dans le milieu « réactionnel » (mise en évidence lors de la filtration), ainsi que des interactions de type π - π ou autres entre les fibres de carbone et les groupements benzène en surface de l'oxyde. La comparaison des performances électrochimiques de cet échantillon avec celles du mélange simple Co_3O_4 +fibres montre une amélioration de la réponse en vitesse de balayage pour le processus cathodique, mais aucune amélioration n'est à noter pour le processus anodique. On peut alors imaginer que ces deux processus ne sont pas limités par le même phénomène. Le processus anodique serait alors limité par les caractéristiques intrinsèques de l'oxyde ou de l'interface Co_3O_4 /électrolyte, tandis que le processus cathodique, qui lui est influencé par la dispersion du matériau sur le carbone ou la quantité de carbone, dépendrait alors de la percolation électronique à travers le matériau composite.

2.7 Perspectives

Le pontage covalent de l'oxyde de cobalt sur le carbone n'a donc pas été prouvé et n'a probablement pas été obtenu. Etant donné que la faisabilité du greffage par l'acide phosphonique sur l'oxyde a été démontrée, il serait envisageable de réaliser le greffage de groupements phosphoniques sur les fibres de carbone pour ensuite immobiliser les particules d'oxyde de cobalt. Cependant, ceci présente un inconvénient qui a voulu être évité dans notre choix de procédure, à savoir le contrôle plus difficile de la quantité greffée sur les fibres ainsi que la formation de multicouches. Présentant le même inconvénient, on peut imaginer tester le greffage sur l'oxyde de cobalt par silanes²⁴⁸⁻²⁵¹ ou diazoates^{232,242}.

CHAPITRE III

NITRURE DE VANADIUM : MATERIAU POUR ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ELECTROCHIMIQUE ASYMETRIQUE

Dans ce chapitre, nous traiterons du nitrure de vanadium en tant que matériau actif, pour des applications en supercondensateurs électrochimiques. En effet, sa fenêtre de potentiel de stabilité et sa grande capacité spécifique annoncées par Choi *et al.* en 2006⁸⁷, en milieu alcalin, en font un candidat intéressant pour une application en tant qu'électrode négative dans un système hybride VN/KOHaq/Co₃O₄. Il remplacerait ainsi l'électrode négative de carbone activé, généralement utilisée dans ce type de système, avec l'espoir d'augmenter, à capacité spécifique (F.g⁻¹) égale, les densités volumiques d'énergie et de puissance, du fait de sa densité plus importante (6,13 g.cm⁻³). Cependant, nous montrerons dans une revue de la littérature que le mécanisme mis en jeu dans le stockage des charges, ainsi que les conditions d'utilisation permettant une longue durée de vie de l'électrode à base de VN, n'ont pas encore été clairement établis.

En partie expérimentale, nous déterminerons donc dans un premier temps les conditions nécessaires pour assurer une bonne durée de vie de l'électrode, pour une utilisation dans 1 M KOH. Dans un deuxième temps, une étude plus détaillée sera réalisée, visant à déterminer le rôle des différents ions de l'électrolyte, ainsi que le rôle du volume du matériau dans le stockage des charges.

3.1 Nitrures de métaux de transition

3.1.1 Généralités

Les nitrures de métaux de transition sont, comme leur nom l'indique, composés de métaux de transition et d'azote de formule générale M_xN . Les nitrures sont des solutions solides d'insertion²⁹². Tel que décrit dans les monographies consacrées à la structure et symétrie de ces composés²⁹², l'azote, du fait de sa petite taille, peut s'introduire dans les interstices (sites tétraédriques ou octaédriques) entre les atomes métalliques. L'azote n'occupe jamais les deux types de site en même temps. Bien que la formule chimique des nitrures de métaux de transition soit souvent très proche de celle des composés définis du type MX ou M_2X , leur composition n'est que très rarement parfaitement stœchiométrique, variant alors dans des intervalles de composition (rapportés dans les différents diagrammes binaires) où une solution solide existe. Cette variation en concentration de l'azote entraîne alors une expansion de la maille élémentaire de façon linéaire avec l'augmentation du taux d'insertion²⁹², tel que prédit par la loi de Vegard²⁹³.

Cette insertion de l'azote dans les interstices de la structure métallique a des effets intéressants sur les propriétés de ces matériaux qui ont été traités dans la monographie d'Oyama²⁹⁴, consacrée aux carbures et aux nitrures. En effet, ces nitrures sont connus pour leur résistance à l'abrasion (microdureté Vickers $> 1000 \text{ kg.mm}^{-2}$ contre un maximum d'une centaine de kg.mm^{-2} pour les métaux respectifs) qui fait d'eux des matériaux de choix pour les revêtements d'outils de coupe^{294,295}. On peut aussi noter les caractéristiques réfractaires des nitrures de métaux des groupes 2, 3 et 4 dont la température de fusion dépasse 2000 °C ²⁹⁴.

Ces deux premières caractéristiques sont très loin de celles des métaux respectifs et sont plus proches de celles des céramiques. En revanche, ils se démarquent des céramiques lorsque l'on considère leurs propriétés électroniques et magnétiques. En effet, les nitrures de métaux de transition des groupes 2, 3 et 4

présentent de très bonnes conductivités électroniques, proches de celle des métaux (résistivité entre 10 et 100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)²⁹⁴ et présentent aussi de manière générale des propriétés magnétiques, ainsi qu'une capacité thermique du même ordre de grandeur que celle du métal associé. L'ensemble de ces propriétés sont alors plus proches des caractéristiques des métaux que celles des céramiques, à de rares exceptions près. On notera par ailleurs une très bonne résistance à la corrosion de ces matériaux. Le tableau 3.1 compare les valeurs des différentes propriétés physiques du vanadium et de son nitrure de formule VN.

Il existe plusieurs façons de synthétiser les nitrures de métaux de transition^{294,295}. On notera notamment les synthèses de matériaux à faible surface spécifique à partir du métal d'origine chauffé au-delà de 1500 K sous azote par exemple²⁹⁶⁻²⁹⁸, ou alors par les méthodes de « self-propagation »²⁹⁹. Afin d'obtenir des poudres, il est possible de faire réagir les métaux ou les oxydes associés avec un gaz réactif tel que l'ammoniac^{157,300-305}. Ils peuvent aussi être synthétisés à partir du chlorure du métal associé^{87,306} ou de complexes ammonium-oxo métalliques³⁰⁷. Le nitrure peut aussi être obtenu par métathèse sous broyage à l'état solide³⁰⁸, ou encore par synthèse solvothermale³⁰⁹, par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD)³¹⁰⁻³¹³, ou par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)^{85,314}.

Tableau 3.1 Caractéristiques physiques du vanadium et son nitrure²⁹⁴.

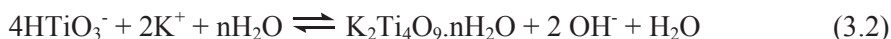
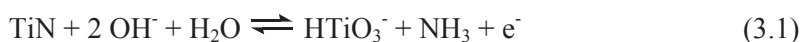
	Point de fusion (K)	Microdureté Vickers ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	Résistivité électrique ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Susceptibilité magnétique ($10^6 \text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Capacité thermique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Vanadium	2190	55	20	255	24.9
VN	2619	1500	85	130	38.0

Cette grande diversité de méthodes de synthèse et les propriétés intéressantes entre celles des céramiques et des métaux de ces nitrures en font des matériaux de choix pour diverses applications, telles que le revêtement anti-abrasion^{311,312,315} ou résistant à la corrosion³¹², barrière de diffusion en microélectronique³¹⁶, catalyse pour l'hydrogénolyse/déhydrogénation³¹⁷ du butane, la réduction de l'oxygène³¹⁸ ou encore la synthèse³¹⁹ et décomposition³²⁰ de l'ammoniac, et enfin l'étude pour des applications comme matériau d'électrode dans un supercondensateur électrochimique⁸⁷.

De plus amples informations quant aux méthodes de synthèses des nitrures et leurs utilisations sont disponibles dans la monographie d'Oyama²⁹⁴ ainsi que dans la revue de littérature réalisée par Mazumder et Hector²⁹⁵.

3.1.2 Nitrures de métaux de transition: matériaux d'électrodes pour supercondensateurs

Tel que mentionné précédemment, les nitrures de métaux de transition présentent à la fois une bonne conductivité électronique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Ces deux caractéristiques font d'eux des candidats potentiels pour des applications en électrochimie, notamment comme matériau d'électrode d'un supercondensateur électrochimique. C'est ainsi qu'en 1963, Mazza et Trasatti ont étudié la stabilité électrochimique du TiN en solutions acides et alcalines concentrées rapportant alors une très bonne stabilité du nitrure de titane en solution aqueuse²⁹⁷. C'est 25 ans plus tard qu'une étude plus poussée, dont le but premier était d'étudier l'utilisation du TiN en tant qu'électrode de supercondensateur, met en évidence une réaction de corrosion dans 6 M KOH à des potentiels proches de celui de la réaction de dégagement de l'oxygène³²¹. Le mécanisme de réaction proposé résulterait alors en la formation de titanates de potassium en surface de l'électrode (équations 3.1 et 3.2).



Plusieurs autres nitrures ont été testés à la fin des années 90. Wixom *et al.*³²² publient alors la synthèse de plusieurs nitrures dont le Mo₂N avec une capacité massique et surfacique respective de 70 F.g⁻¹ et 71 μF.cm⁻² dans 4,5 M H₂SO₄. Dans cette même étude, ils rapportent une capacité massique de 226 F.g⁻¹, soit 283 μF.cm⁻², pour un nitrure non identifié noté M_aX et testé dans 1 M KOH entre 0 et -1,2 V vs. ENH³²². Par la suite, il a été observé que dans le cas d'une électrode Mo₂N dans 4,5 M H₂SO₄, la capacité évolue de façon proportionnelle avec la surface BET donnant alors lieu à une capacité de 200 μF.cm⁻²²⁹⁸. Dans ce même brevet, une capacité massique de 61 F.g⁻¹ est rapportée pour une électrode de nitrure de vanadium²⁹⁸. Une capacité de 54 F.g⁻¹ a été obtenue pour ce même matériau dans 4,5 M H₂SO₄ pour une surface spécifique de 200 m².g⁻¹³²³. Dans la même période de temps, Deng et Tsai³²⁴ ont aussi étudié le Mo₂N en tant qu'électrode de supercapacité électrochimique présentant une capacité de 125 F.g⁻¹. Contrairement à ce qui a été montré par l'équipe de Thompson²⁹⁸, ces derniers n'observent pas de relation directe entre la capacité et la surface développée par le matériau.

Le nitrure de molybdène a par ailleurs été testé en tant qu'électrode de condensateur électrolytique hybride, dans le but de remplacer l'électrode positive de RuO₂ en face d'une électrode de tantale (voir Chapitre I, section 1.3.1.2.3). Ceci a donné lieu par la suite à un brevet assigné à Evans Capacitor dont les revendications incluent la réalisation de capacité électrolytique hybride comportant des cathodes de nitrure de titane, de vanadium, de molybdène, de zirconium, de tungstène et de niobium³²⁵.

En 1999, Roberson *et al.* mettent en évidence la formation d'un oxyde amorphe lorsqu'une électrode de Mo_xN est cyclée dans 4.4 M H_2SO_4 en-dessous de -0,01 V et au-dessus de 0,69 V vs. SHE³⁰⁵. En s'appuyant sur des mesures de potentiel en circuit ouvert (OCV) en fonction du pH de l'électrolyte, Liu *et al.* proposent une réaction principalement de surface faisant intervenir un électron et un proton⁸⁵. Par ailleurs, l'évolution du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps après charge ou décharge se fait de façon beaucoup plus rapide que celle observée pour RuO_2 ⁵⁰. De plus, l'évolution du potentiel en circuit ouvert a montré être différente selon qu'il évolue à partir de la borne de potentiel négative ou positive, mettant alors en évidence des processus d'autodécharge différents. De ce fait, il a été montré, par des considérations cinétiques, que contrairement à ce qui a été conclu pour le RuO_2 ⁵⁰, ces phénomènes d'autodécharges ne sont pas régis par la diffusion des charges (électrons et protons). Cependant, aucun mécanisme n'a jamais été prouvé expérimentalement.

Suite à ces études, très peu de recherches ont été effectuées sur ce sujet jusqu'à ce que Choi *et al.* rapportent en 2006 une impressionnante capacité massique de 1340 F.g^{-1} ⁸⁷ pour une électrode de VN dans un électrolyte de 1 M KOH. La publication d'une telle capacité a alors remis les nitrures au goût du jour et poussé la communauté scientifique à reconsidérer les différents nitrures en tant que matériaux pour supercondensateurs électrochimiques.

3.2 VN en tant que matériau d'électrode de supercondensateur : état de l'art et objectifs de l'étude

Tel que mentionné précédemment, Choi *et al.* ont rapporté en 2006 une capacité de 1340 F.g^{-1} ⁸⁷. Différentes études menées par plusieurs équipes ont suivi cette annonce, la plupart visant la préparation d'électrodes pour supercondensateur électrochimique avec des performances accrues, et une minorité visant à étudier le mécanisme à l'origine d'une telle capacité. Cette partie de la thèse a pour objectif d'offrir une revue de la littérature sur le sujet afin de déterminer quels sont les jalons manquants, permettant de comprendre le mécanisme de stockage de charge et de définir les paramètres importants liés à l'obtention d'une capacité optimisée, d'une bonne tenue à fort régime de charge/décharge, ainsi que d'une durée de vie compatible avec les applications des supercondensateurs.

3.2.1 Performances du nitrure de vanadium en tant qu'électrode de supercondensateur

3.2.1.1 Etude dans différents électrolytes

L'étude de Choi *et al.* a été effectuée avec un électrolyte à base de KOH⁸⁷, cependant différents électrolytes ont également été testés. Le tableau 3.2 montre les valeurs de capacités spécifiques obtenues pour divers électrolytes. On peut alors remarquer que la capacité maximale est systématiquement obtenue en milieu basique, tandis que la capacité est intermédiaire en milieu acide et minimale à pH neutre. On notera en particulier l'étude de Pande *et al.*³⁰⁰ dans laquelle le cation K^+ et l'anion OH^- ont été changés à tour de rôle pour de plus gros ions, à savoir $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ et CF_3SO_3^- . Ils ont alors démontré l'importance des ions OH^- dans l'obtention de la capacité maximale (voir tableau 3.2).

Tableau 3.2 Capacité mesurée pour différents électrolytes.

Référence	Électrolyte	Capacité (F.g ⁻¹)
326	0,5 M H ₂ SO ₄	114
	2 M NaNO ₃	46
	1 M KOH	273
301	0,5 M H ₂ SO ₄	80
	5 M LiNO ₃	30
	1 M KOH	105
	Na ₂ SO ₄	Similaire à LiNO ₃
	K ₂ SO ₄	
300	0,1 M K(CF ₃ SO ₃)	65
	0,1 M [(C ₂ H ₅) ₄ N](CF ₃ SO ₃)	61
	0,1 M [(C ₂ H ₅) ₄ N]OH	228
	0,1 M KOH	234

3.2.1.2 Etudes utilisant KOH comme électrolyte

De manière à obtenir une capacité maximale, une grande majorité des travaux ont été effectués dans un électrolyte à base de KOH. Les différents paramètres des tests électrochimiques ainsi que les capacités spécifiques obtenues sont répertoriés dans le tableau 3.3. Une première constatation notable est la grande disparité des conditions de cyclage utilisées. En effet, différentes concentrations de KOH, ainsi que différentes bornes de potentiel ont été utilisées. Une grande majorité des études utilisent le nitrure de vanadium dans 1 M KOH dans des plages de potentiel étendues (entre 0 et -1,2 V vs. Hg/HgO) (voir tableau 3.3). En revanche, une minorité de ces

études commentent sur la tenue en cyclage (>1000 cycles) dans ces conditions. On peut cependant noter que Choi *et al.*⁸⁷, Porto *et al.*³⁰¹ ainsi que Lu *et al.*⁹⁴ ont montré qu'une perte de capacité importante a lieu lorsque la borne positive est trop élevée (> -0,3 V vs. Hg/HgO). Afin de contrecarrer la faible stabilité en cyclage, Choi *et al.* ont montré qu'il est nécessaire d'utiliser le nitrure de vanadium à pH 12 sur une plage de potentiel réduite (-0,3 à -1,2 V vs. Hg/HgO)⁸⁷. Porto *et al.* ont montré qu'il est possible de conserver 70% de la capacité après 2800 cycles dans 1 M KOH, à condition de cycliser entre -0,4 et -1,2 V³⁰¹. Une autre stratégie proposée par Lu *et al.* est de recouvrir le nitrure d'une couche de carbone par pyrolyse⁹⁴. Ils démontrent alors qu'il est possible de cycliser le nouveau matériau pendant au moins 15000 cycles entre 0,1 et -0,9 V vs Hg/HgO dans 1 M KOH, avec une rétention de capacité égale à 88% contre seulement 8% en l'absence d'un revêtement de carbone.

Parmi les études utilisant des bornes de potentiel positives plus anodiques, plusieurs présentent des courbes de charge/décharge galvanostatiques dont le temps de « charge anodique » est plus grand que le temps de charge cathodique lorsque ces charge/décharge sont effectuées à très faibles courants. Ceci a pour effet direct de diminuer alors considérablement l'efficacité coulombique du système^{308,313,327,328}. Cette observation met en évidence un phénomène anodique irréversible de cinétique lente. Si ce phénomène est un procédé d'oxydation/dissolution du nitrure, alors ceci expliquerait la faible tenue en cyclage lorsque les électrodes de VN sont cyclées à des potentiels trop positifs.

Tableau 3.3 Conditions expérimentales utilisées dans chaque étude et performances obtenues.

Référence	Concentration KOH (mol.L ⁻¹)	Fenêtre de potentiel V vs. Hg/HgO	Capacité maximale F.g ⁻¹	Nombre de cycles	Capacité résiduelle	Surface B.E.T. m ² .g ⁻¹
306	1	[0; -1,2]	850	350	45%	38
87	1	[-0,3; -1,2]	400	1000	62,5%	39
87	pH=12	[-0,3; -1,2]	430	1000	92%	39
87	1	[0; -1,2]	430	1000	0%	39
327	1	[0,15; -0,95]	161	400	70%	
326	1	[0; -1,1]	273			56,8
302	1	[0,1; -1,1]	225			23
303	6	[0; -1,2]	270			
301	1	[-0,4; -1,2]		2800	70%	29
301	1	[0; -1,2]	105	400	0%	29
308	1	[0; -1,2]	60	1000	60%	9
328	1	[0; -1,1]	413	1000	60%	57
304	1	[0,1; -1]	170	500	90%	
300	0,1	[-0,1; -1,2]	234			38
313	1	[0; -1]	289	600	64%	
94	1	[0,1; -0,9]		15000	8%	
94	1	[0,1; -0,9]	46,9	15000	88%	
329	0,1	[0; -1,2]	35			
329	1	[0; -1,2]	89			
329	5	[0; -1,2]	98			

Une dernière constatation qui doit être faite est la dispersion importante des capacités spécifiques obtenues. La figure 3.1 représente ainsi les capacités spécifiques obtenues en fonction de la surface B.E.T. On peut alors voir que bien que Choi *et al.*⁸⁷ suggèrent que la capacité prenne son origine dans un mécanisme de surface, l'ensemble des données de la littérature ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque relation de la capacité avec la surface B.E.T. Par ailleurs, la capacité n'apparaît pas non plus dépendre strictement de la masse de matière, ne permettant pas de conclure sur le rôle du volume dans le mécanisme de stockage des charges.

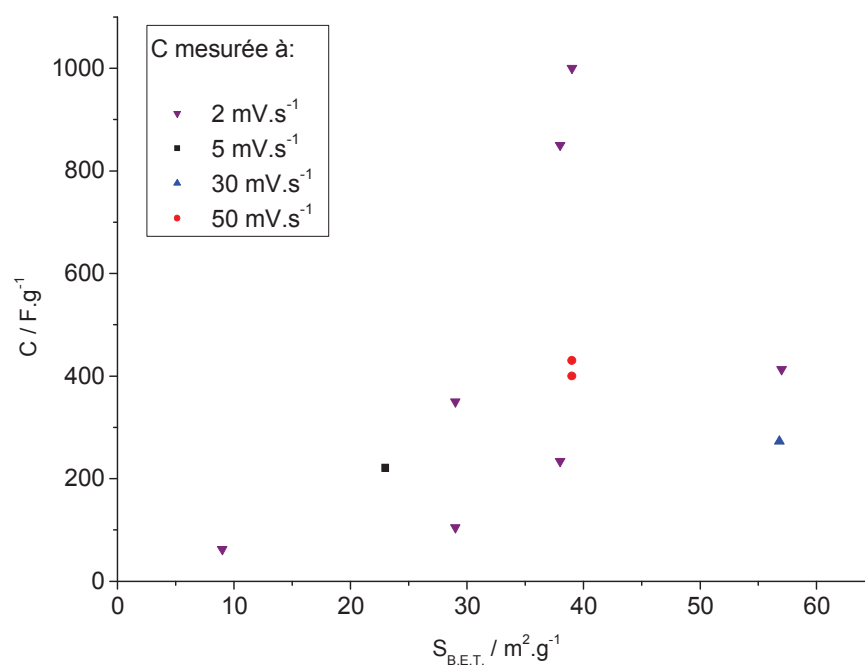


Figure 3.1 Capacité spécifique (F.g⁻¹) en fonction de la surface B.E.T (m².g⁻¹).

3.2.2 Synthèses

Dans la section précédente, il a été montré que les différentes études réalisées menaient à des valeurs de capacité très dispersées, que ce soit par unité de masse ou par unité de surface. On peut alors s'interroger sur les origines de ces différences. Un autre paramètre variant d'une étude à l'autre est la technique de synthèse utilisée afin de préparer le nitrure de vanadium. De manière générale, le nitrure de vanadium est préparé à haute température, par réaction sous atmosphère contrôlée entre un précurseur de vanadium et un précurseur d'azote. Le tableau 3.4 répertorie les différents précurseurs utilisés dans chaque étude. On remarque qu'une très grande majorité des synthèses utilise des oxydes en tant que précurseur de vanadium. On comprend alors que l'utilisation d'oxyde peut, par ailleurs, favoriser la formation d'oxynitrure et ainsi, selon l'oxyde et la morphologie de ce dernier, être à l'origine de différences de composition du nitrure ou oxynitrure obtenues dans les différentes études. Il est alors envisageable qu'une variation de la composition du nitrure puisse influencer les performances électrochimiques commentées auparavant.

Tableau 3.4 Précurseurs de vanadium et d'azote utilisés pour la synthèse du nitrure dans les différentes études.

	V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ xerogel	V ₂ O ₃	VO ₂	VO(OC ₃ H ₇) ₃	VCl ₄ dans chloroforme
NH ₃	300 304 301	327 331		301	303	87 306
	303 302 330					
N ₂		328 326				
LiN ₃			308			
NaN ₃						309

* Les chiffres du tableau réfèrent aux travaux donnés en référence

3.2.3 Mécanisme de stockage de charge

Le mécanisme proposé par Choi *et al.*⁸⁷ et repris dans la plupart des articles fait état d'un phénomène pseudocapacitif, faisant intervenir plusieurs changements de degré d'oxydation du vanadium, via des réactions d'oxydoréduction de surface entre les espèces OH⁻ de l'électrolyte et les espèces oxynitrides de surface. Comme tout matériau pseudocapacitif, une partie de la charge est par ailleurs stockée sous forme de double couche (représentée par le terme « VN_xO_y||OH⁻ » dans l'équation 3.3). L'équation d'équilibre proposée par Choi pour décrire ces deux phénomènes est la suivante⁸⁷ :



Cette théorie est supportée en premier lieu par le voltampérogramme cyclique obtenu entre 0 et -1,2 V vs. Hg/HgO (voir figure 3.2). En effet, sur ce voltampérogramme, trois systèmes redox sont présents, centrés respectivement à -0,91, -0,61 et -0,27 V vs. Hg/HgO. Par ailleurs, des mesures par spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi que par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X confirment la présence d'oxydes de natures différentes avant et après cyclage, suggérant alors l'implication de ces oxydes dans le processus électrochimique. De plus, tel que discuté auparavant, Pande *et al.* ont confirmé le rôle des ions OH⁻ dans l'obtention d'une capacité maximale³⁰⁰. Ces différentes observations corroborent alors l'équation 3.3 proposée plus haut.

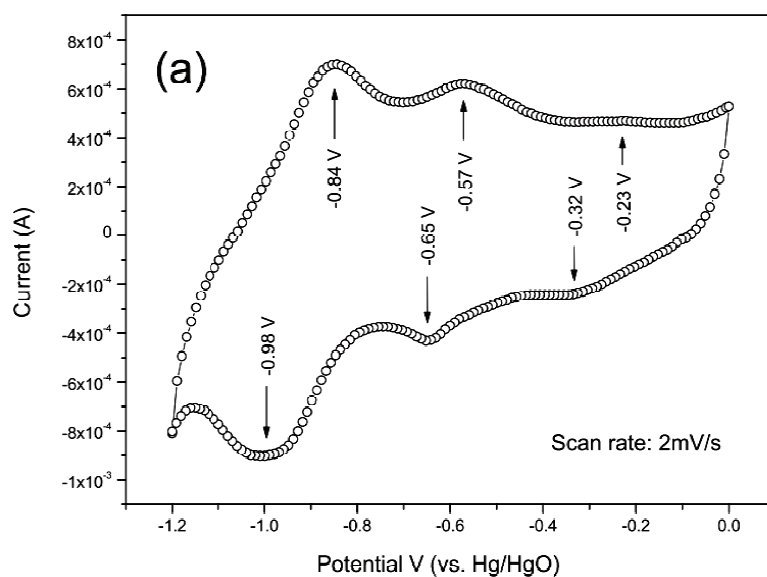


Figure 3.2 Voltampérogramme cyclique d'une électrode de VN à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH obtenu par Choi *et al.*⁸⁷.

Cependant, dans la même étude, Choi *et al.* montrent que l'électrode de VN n'est pas stable lorsqu'elle est cyclée entre 0 et -1,2 V dans 1 M KOH. Ils suggèrent alors que le vanadium à l'état d'oxydation 5^+ n'est pas stable et se dissout dans l'électrolyte. Cette hypothèse est par ailleurs appuyée par le diagramme de Pourbaix déterminé par Kelsall *et al.*³³² (voir figure 3.3), ainsi que la présence de vanadium détecté par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) dans l'électrolyte⁸⁷. On peut alors se demander si l'observation des pics redox sur le voltampérogramme cyclique, ainsi que l'observation de l'oxyde en surface, sont des effets d'un cyclage à des potentiels trop positifs ($> -0,3 \text{ V}$). On notera aussi qu'afin de procéder aux analyses FTIR et XPS après les tests électrochimiques, le matériau a dû être exposé à l'air. Or, ce contact avec l'air peut être à l'origine de la formation d'une couche d'oxyde originellement non présente lorsque l'échantillon est plongé dans l'électrolyte et cyclé sur une plage de potentiel assurant la stabilité du matériau.

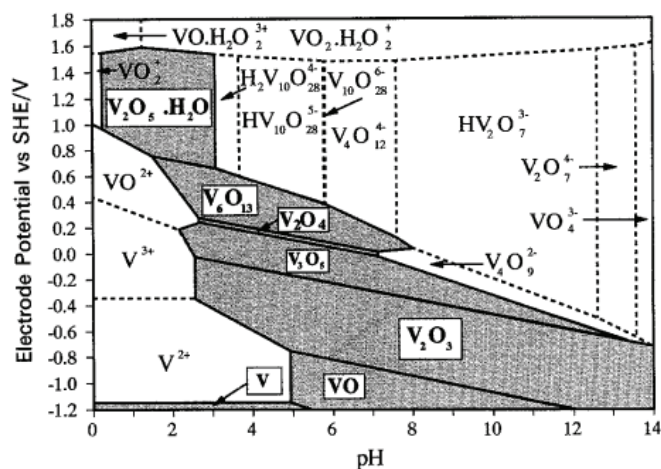


Figure 3.3 Diagramme potentiel-pH calculé par Kelsall *et al.*³³² pour le système V-H₂O à 298K. Activité des espèces dissoutes: 0,01.

Ces deux derniers points soulèvent alors deux lacunes importantes dans la littérature sur ce sujet :

- Malgré l'obtention d'une bonne stabilité en cyclage pour des plages de potentiel réduites, aucun voltampérogramme cyclique dans ces conditions n'a été montré, confirmant la présence ou non de pics redox et leur attribution.
- Aucune caractérisation « in situ » n'a été publiée (ex. microbalance électrochimique à cristal de quartz et spectroscopie d'absorption-X)

3.2.4 Objectifs de l'étude

Grâce aux différentes observations relevées dans cette revue de la littérature, il est possible de dégager les différentes problématiques relatives au sujet et auxquelles il est nécessaire de répondre. La première problématique est de déterminer les conditions d'utilisation optimales du nitrure de vanadium pour en faire un candidat viable pour des applications en supercondensateur asymétrique. La deuxième problématique est de comprendre le phénomène de stockage des charges dans ces mêmes conditions et ainsi confirmer ou infirmer le mécanisme proposé par Choi *et al.*⁸⁷.

Pour ce faire, nous proposons de synthétiser des électrodes de nitrure de vanadium dans des conditions hautement reproductibles et qui permettent l'étude du nitrure de vanadium sans ajout de conducteur électronique (noir de carbone par exemple) ou encore de liant (Polytétrafluoroéthylène (PTFE) par exemple) assurant la tenue mécanique de l'électrode. Une fois ces électrodes synthétisées, le second objectif sera de déterminer les bornes de potentiel positives et négatives et autres conditions permettant de maximiser la stabilité en cyclage. En troisième objectif, différents paramètres seront modifiés (ex. épaisseur de l'électrode et nature de l'électrolyte) afin d'apporter un éclairage nouveau sur le phénomène de stockage de charge.

3.3 Synthèse d'un matériau modèle

Dans le but de minimiser la présence d'oxygène dans le nitrure de vanadium, il a été choisi de réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique réactive³¹⁰⁻³¹².

3.3.1 Pulvérisation cathodique réactive:

3.3.1.1 Principes, avantages et inconvénients

La pulvérisation cathodique consiste à déposer un matériau par la création d'un plasma froid. Pour ce faire, une différence de potentiel est imposée entre la cible (matériau à déposer) et le reste de l'enceinte dans une atmosphère raréfiée. Cette atmosphère raréfiée est constituée d'atomes d'argon ionisés lors de l'application de la différence de potentiel entre la cible et le substrat, formant ainsi un plasma. La cible étant polarisée négativement, ces ions argon sont attirés à sa surface donnant lieu à des collisions et arrachant au passage des atomes de la cible sous forme de particules neutres. Ces atomes se condensent par la suite à la surface du substrat ainsi que sur toute autre surface exposée. Cette condensation donne alors lieu à la croissance d'une couche de matériau de même nature que celle de la cible. La figure 3.4 résume le processus.

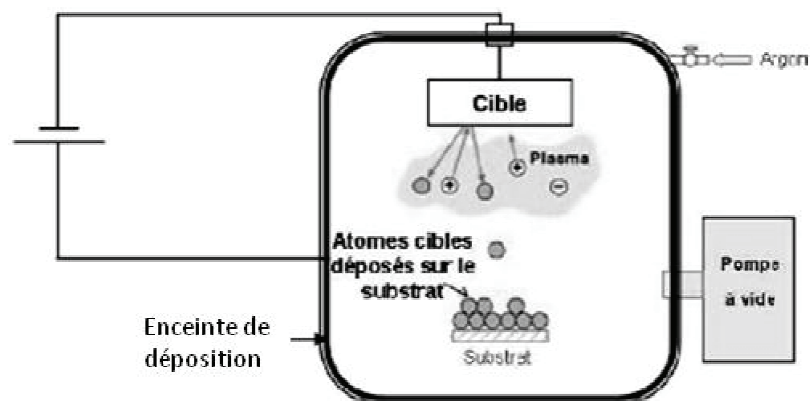


Figure 3.4 Schéma de la technique de pulvérisation cathodique³³³.

Afin de déposer des matériaux d'une autre nature que celle de la cible, il est possible de procéder à ce que l'on appelle la pulvérisation cathodique réactive. La différence réside dans la nature du plasma qui cette fois n'est plus constitué exclusivement d'argon, mais d'un mélange d'argon et d'une autre espèce réactive. Ainsi, en introduisant de l'oxygène en quantité contrôlée dans le plasma, il est possible de déposer l'oxyde associé au métal de la cible. De la même manière, en introduisant de l'azote dans le plasma, il est possible de déposer le nitrure.

Le grand avantage de cette technique est la grande reproductibilité d'une série de dépôts à une autre^{310,312,329}. Un autre avantage est la synthèse de nitrures à partir de précurseurs qui sont seulement le métal et l'azote et non l'utilisation d'oxydes de métal et de molécules azotées. Ceci a donc pour effet de diminuer considérablement le risque de contamination en oxygène ou en carbone et ainsi d'obtenir des matériaux proches de la composition idéale en azote. Sur le plan pratique, le fait de pouvoir déposer le matériau sur divers substrats et à travers des masques, permettra la réalisation d'électrodes interdigitées dans l'objectif de réaliser un microsystème.

3.3.1.2 Conditions expérimentales de dépôt

Tous les dépôts ont été effectués à l'aide du bâti de dépôt « AC450 » de Alliance Concept. Des lames de verre de microscope coupées, au préalable, à la dimension voulue, sont utilisées en tant que substrat. Les lames de verre sont nettoyées à l'éthanol à l'aide d'un papier pour salle blanche puis sont déposées sur un porte échantillon à température contrôlée, assurant ainsi que la température du substrat ne dépasse pas 60°C. Ce dernier point est capital afin d'éviter des différences importantes de température lors de dépôts de durées différentes, ce qui pourrait influencer la croissance et la cristallinité du dépôt.

Une fois les substrats introduits dans l'enceinte de dépôt, cette dernière est mise sous vide dynamique jusqu'à ce qu'une pression de 10^{-4} Pa soit atteinte. Suite à cela, une pression d'argon de 6 Pa est imposée avec un débit de 50 sccm (Standard cubic centimeters (1 atm (101 325 Pa), 0°C) par minute). Dans ces conditions, un décapage de 3 min des substrats est effectué en imposant une puissance RF (Radio Fréquence) de 100 W. Une fois ces substrats décapés, un premier dépôt de titane est effectué. Cette première couche est une couche d'accroche assurant par la suite l'adhésion du nitrure de vanadium. Pour ce faire, une puissance de 50W DC est imposée utilisant une cible de titane située à 6 cm au-dessus du substrat et un plasma d'argon (1 Pa, 50 sccm). Le temps de dépôt peut varier selon l'épaisseur de dépôt voulue.

Le nitrure de vanadium est ensuite déposé avec une cible de vanadium située à 7,5 cm au-dessus du substrat, et une puissance imposée de 50 W DC dans une atmosphère constituée d'un mélange d'argon (30 sccm) et d'azote (2,5 sccm) à une pression totale de 1×10^{-4} Pa. Encore une fois, le temps de dépôt peut être varié afin d'obtenir différentes épaisseurs.

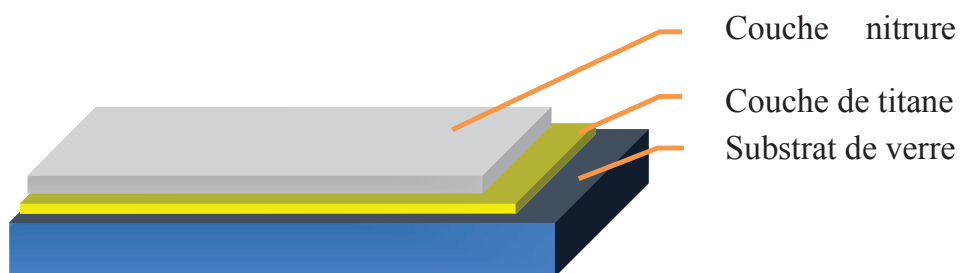


Figure 3.5 Constitution d'une électrode de nitrure de vanadium.

De manière générale, toutes les cibles (de 2 pouces de diamètre) ont été décapées pendant 3 minutes avant chaque dépôt par un procédé de prépulvérisation sous 50 W DC dans une atmosphère à 5 Pa d'argon (50 sccm). Lors des dépôts sur substrat, le porte échantillon est maintenu en mouvement sous la cible afin d'assurer un dépôt uniforme sur les différents substrats. Le tableau 3.5 récapitule les conditions de chaque étape et la figure 3.5 schématise l'échantillon obtenu.

Tableau 3.5 Conditions de dépôt par pulvérisation cathodique.

Conditions de dépôt		
Pompage		
Pression de pompage: 1×10^{-4} Pa		
Décapage		
Puissance: 100 W RF	Pression de travail: 6 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé
Prépulvérisation (titane)		
Hauteur cathode: 7,5 cm	Matériau: Titane (Neyco 99.95%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 5 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé

Pulvérisation (titane)		
Hauteur cible: 7,5 cm	Matériau: Titane (Neyco 99.95%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 1 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: 30° / 3 rpm	Temps: 0 à 36 min	Cache: ouvert
Prépulvérisation (vanadium)		
Hauteur cathode: 7,5 cm	Matériau: Vanadium (Kurt J Lesker 99.5%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 5 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé
Pulvérisation (vanadium)		
Hauteur cible: 7,5 cm	Matériau: Vanadium (Kurt J Lesker 99.5%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 1 Pa	
Gaz n°1: Argon	Débit: 30 sccm	
Gaz n°2: Azote	Débit: 2,5 sccm	
Mouvement: 30° / 3 rpm	Temps: 0 à 60 min	Cache: ouvert

3.3.2 Caractérisations physico-chimiques

Dans cette section, les dépôts réalisés sont caractérisés en termes de morphologie, de structure et de composition.

3.3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage ont été faites au (CM)² (Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux) à l'aide du microscope « JSM-7600F » de JEOL. Les figures 3.6a et b présentent respectivement une vue de coupe et de dessus d'un dépôt de 36 min de Ti et 60 min de VN obtenue par microscopie électronique à balayage. La vue en coupe laisse apparaître une croissance colonnaire de ce dépôt, typique de ce qui peut être obtenue par dépôt PVD³²⁹. On notera de plus qu'il n'est pas possible de distinguer la couche de titane de la couche de nitrure de vanadium. La vue de dessus (figure 3.6b) laisse apparaître un dépôt uniforme, constitué de particules réparties de manière dense avec par endroit une faible porosité. La figure 3.6c réalisée à plus fort grossissement confirme l'observation faite sur la figure 3.6b On peut ajouter que les tailles de particules sont réparties entre 10 et 50 nm de diamètre. Les observations par AFM permettront de déterminer de manière plus précise la morphologie de surface.

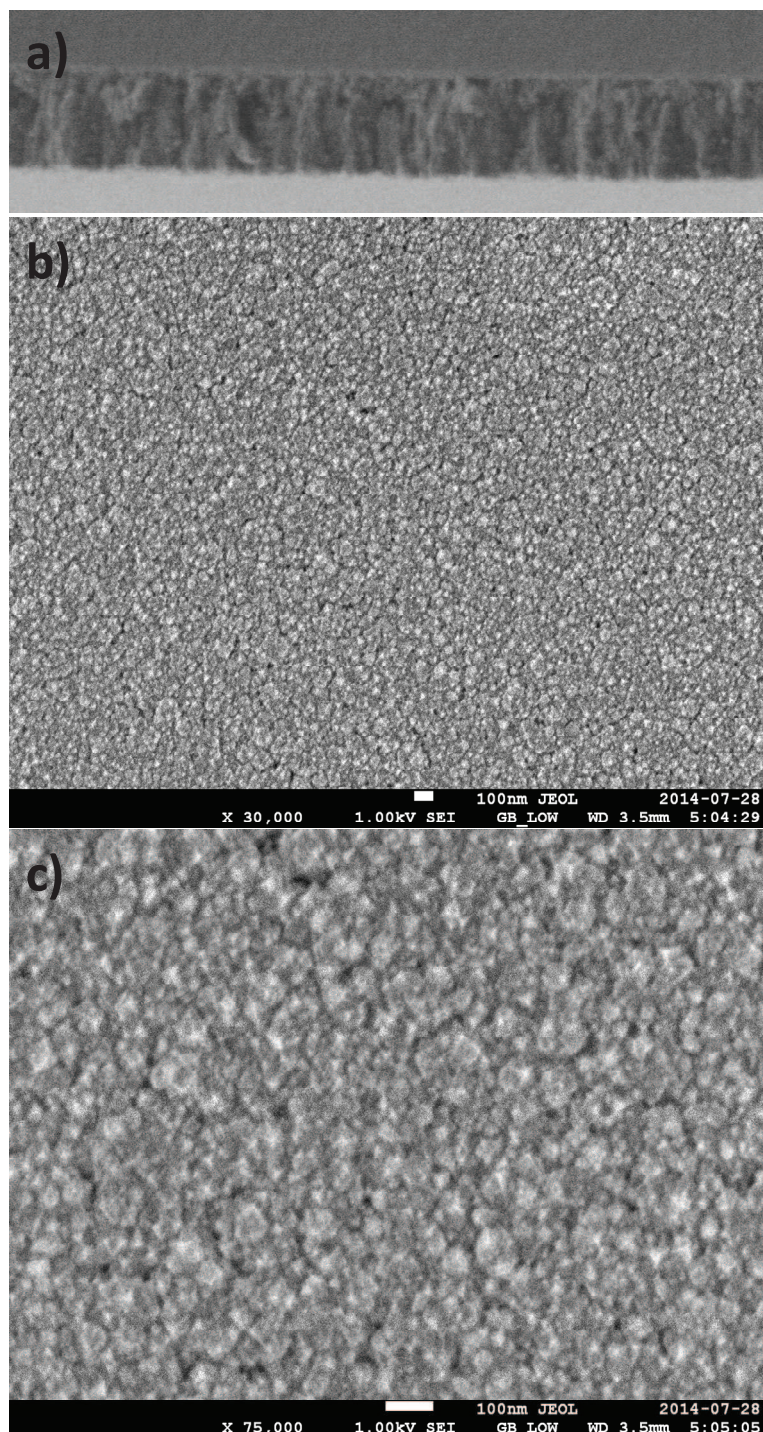


Figure 3.6 Image MEB d'un dépôt de Ti 36 min / VN 60 min. a) vue de coupe (x 30k), b) vue de dessus (x 30k) et c) vue de dessus (x 75k).

3.3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM utilisé dans cette section est le « NanoScope V Multimode8 » de Bruker, et le traitement d'images a été fait via le logiciel « Gwyddion ». La figure 3.7 présente l'image obtenue pour un dépôt Ti 12 min / VN 60 min. On peut distinguer un film constitué de particules densément réparties de manière uniforme. Calculée à partir de la surface 3D définie par le logiciel de traitement d'images Gwyddion, cette rugosité résulte en une surface « réelle » de $5,7 \mu\text{m}^2$ pour une surface projetée de $4 \mu\text{m}^2$.

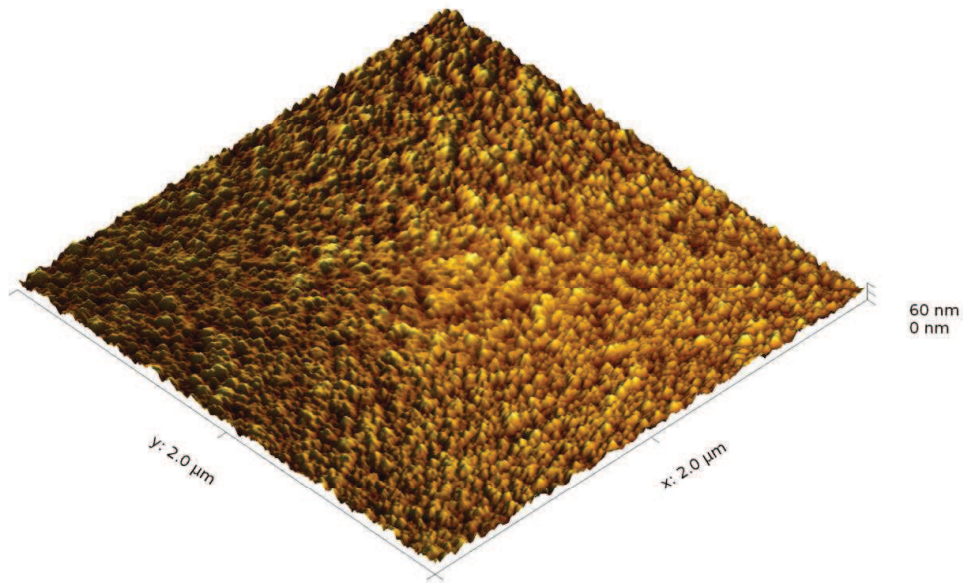


Figure 3.7 Image AFM d'un dépôt de Ti 12 min / VN 30 min (Fréquence d'acquisition : 1Hz).

La figure 3.8 montre une image réalisée sur une surface de $0,25 \mu\text{m}^2$ ainsi qu'un profil de la surface selon l'axe x. On peut alors distinguer un ensemble de particules agglomérées les unes aux autres. Le diamètre moyen ainsi que la hauteur de ces particules sont respectivement d'une vingtaine de nanomètres et d'une dizaine de nanomètres.

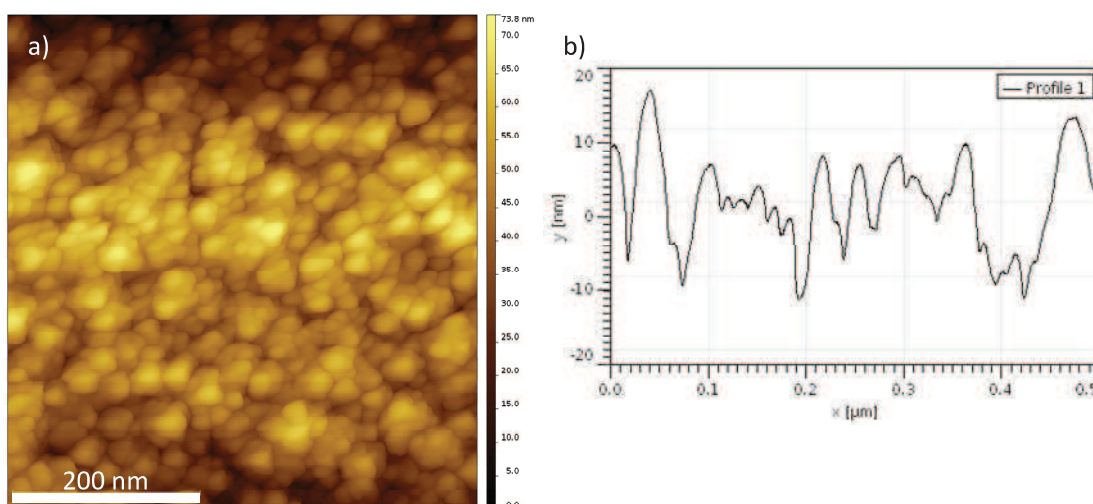


Figure 3.8 a) Image AFM 500x500nm, b) Image AFM de profil selon x (y=250 nm) (Fréquence d'acquisition : 1Hz).

3.3.2.3 Profilométrie

La figure 3.9 présente l'évolution de l'épaisseur de dépôt (mesurée à l'aide du profilomètre de surface « DektakXT® stylus » de Bruker) en fonction du temps de dépôt de titane et de VN. On peut alors voir qu'il y a une évolution linéaire de l'épaisseur avec les temps de dépôt. Ceci est un comportement typique du dépôt par PVD³³⁴. On remarquera par ailleurs que la vitesse de croissance du nitrure de vanadium n'est pas influencée par la présence de titane sur le substrat. On peut alors déterminer des vitesses de croissance moyenne de $5,4 \pm 0,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le titane et de $4,6 \pm 0,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le nitrure de vanadium.

En mesurant la masse de plusieurs substrats avant et après dépôt de Ti 12 min / VN 60 min, il alors été possible d'estimer la masse de VN déposée lors d'un dépôt de 60 min. Ainsi, une masse moyenne de $0,02 \pm 0,01 \text{ mg.cm}^{-2}$ a été mesurée pour un dépôt de 12 min de Ti, et une masse de $0,16 \pm 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour un dépôt de Ti 12 min / VN 60 min. La masse de VN déposée pendant 60 min peut alors être estimée à $0,14 \pm 0,03 \text{ mg.cm}^{-2}$. Par ailleurs, à partir de la mesure d'épaisseur discutée ci-dessus, il est aussi possible de déterminer la masse déposée attendue dans le cas d'un dépôt de VN dense parfaitement stœchiométrique. Ainsi, un dépôt dense de 280 nm d'épaisseur de VN ($\rho=6,13 \text{ g.cm}^{-3}$) pèserait $0,17 \text{ mg.cm}^{-2}$. On notera alors que la valeur théorique de $0,17 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour un dépôt de VN dense est comprise dans l'intervalle de valeurs possibles pour la masse de nos dépôts ($0,14 \pm 0,03 \text{ mg.cm}^{-2}$), nous indiquant que ceux-ci sont très proches de la densité maximale.

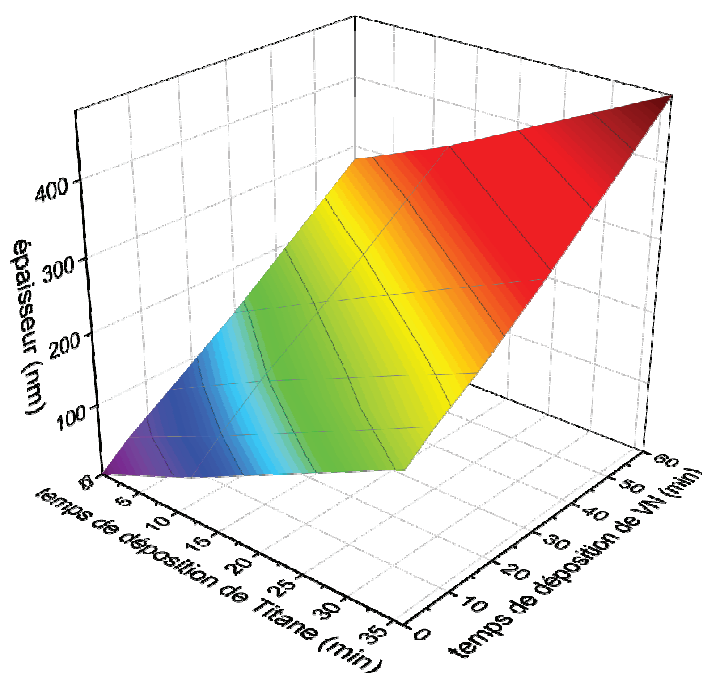


Figure 3.9 Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt du titane et du nitrure de vanadium.

3.3.2.4 Résistivité

La résistivité des couches minces déposées (ρ) a été déterminée par la méthode des 4-pointes. Cette méthode consiste à mettre en contact avec le matériau, quatre pointes alignées et espacées par une distance constante et connue. Ainsi, en imposant un courant I (en ampères) à travers le matériau via les pointes extérieures et en mesurant la différence de potentiel V (en volts) entre les pointes intérieures, il est possible de déterminer la résistivité d'une couche mince d'épaisseur t (en centimètres) d'après la relation suivante (équation 3.4) :

$$\rho = \pi / \ln 2 \times V / I \times t \quad (3.4)$$

Cette dernière équation peut être appliquée tant que l'épaisseur t de la couche mince est inférieure à la moitié de l'espace séparant chaque pointe $(s/2)$ ³³⁵.

Le tableau 3.6 présente la résistivité de chaque dépôt. On peut alors voir que la résistivité change très peu avec l'épaisseur de nitrure déposée, avec une valeur propre au nitrure déposé de l'ordre de 1,6 m Ω .cm. Cette résistivité est de deux ordres de grandeur plus grande que la valeur obtenue pour un échantillon massif (85 $\mu\Omega$.cm)²⁹⁴. Cette différence peut être expliquée par la morphologie du dépôt laissant apparaître la présence de pores. En revanche, la résistivité du titane n'est pas constante avec l'épaisseur de titane. En effet, il apparaît que plus le dépôt est épais, plus sa résistivité est faible. Ceci peut s'expliquer de plusieurs façons. Premièrement, il est possible que le dépôt de titane soit irrégulier en épaisseur du fait de la rugosité du substrat. La conductivité sera alors influencée par ces différences d'épaisseur³³⁶. Deuxièmement, la variation de conductivité avec l'épaisseur, peut aussi être induite par un changement d'orientation préférentielle du dépôt, lors de sa croissance³³⁷, ou encore par une augmentation de la température avec le temps de dépôt, bien que la température du porte échantillon soit limitée à 60°C. Enfin, la diminution de résistivité peut être due au fait que la composition du dépôt de titane change avec le temps de dépôt. En effet, compte tenu de la grande réactivité du titane, il est alors

possible que ce dernier réagisse avec des impuretés résiduelles du plasma telles que de l'oxygène pour former un oxyde (peu conducteur). De ce fait, plus le temps de dépôt augmente, plus cette quantité d'impuretés diminue (car consommée lors du dépôt du titane). On peut alors imaginer que la partie du dépôt la plus proche du verre est plus oxydée et donc plus résistive. Quoiqu'il en soit, il est intéressant de noter que pour diminuer la résistivité de nos dépôts, il faut favoriser des dépôts de titane épais.

Tableau 3.6 Résistivité ($m\Omega.cm$) des dépôts pour différents temps (min) de dépôts de Ti et de VN

VN \ Ti		VN				
		0	6	15	30	60
Ti	0		20 ± 10	$1,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
	12	$0,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
	36	$0,16 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,1$

3.3.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été récoltés à l'aide du diffractomètre « X'Pert Pro » de PANalytical, en géométrie Θ - Θ avec un angle 2Θ variant entre 10 et 90°, avec un temps d'acquisition de 360 s par pas de 0,0167°, et utilisant les radiations $K\alpha$ du cuivre pour source de rayons X, dont la longueur d'onde pondérée λ est égale à 1,5418 Å. La figure 3.10 montre les diffractogrammes des dépôts réalisés par 12 min de dépôt de titane et différents temps de dépôt de nitrure de vanadium. A partir du diffractogramme de l'échantillon sans vanadium, il est alors possible de déterminer les pics correspondant au titane et ceux correspondant au nitrure de vanadium. L'échantillon dont le nitrure de vanadium a été déposé pendant 60 min présente des pics un peu plus prononcés. Il a donc été décidé de réaliser un affinement de paramètre de maille à l'aide du logiciel FullProf afin de déterminer le paramètre de maille du nitrure déposé.

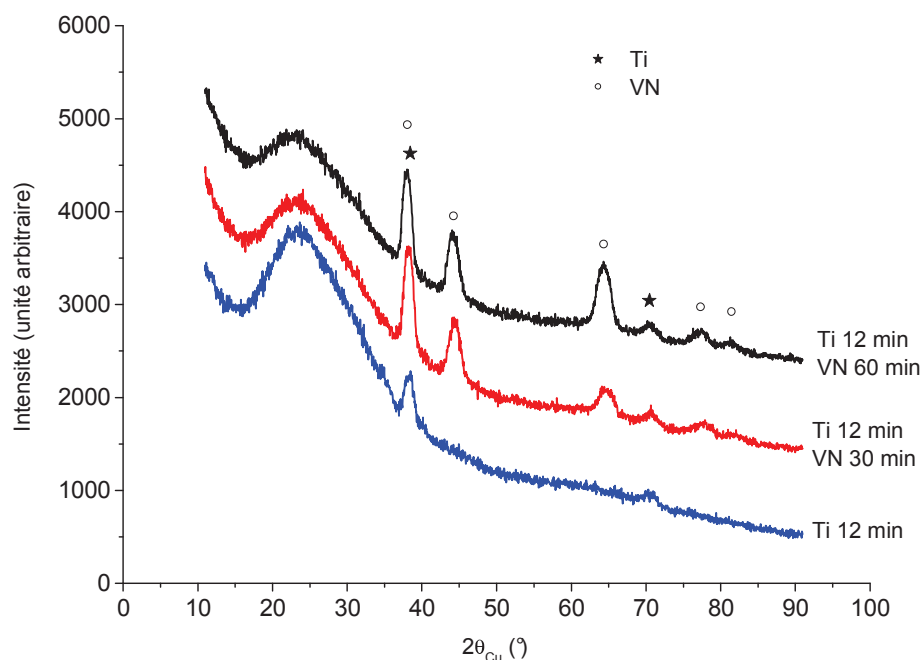


Figure 3.10 **Diffractogramme de dépôts Ti / VN. Les temps de dépôt de chacun des matériaux est indiqué.**

La figure 3.11 montre donc l'affinement du paramètre de maille effectué sur la position des pics pour une maille cubique de groupe d'espace $Fm-3m$ correspondant à la structure de la phase stœchiométrique VN. L'indexation des pics correspondants aux différentes orientations de cette structure est indiquée sur la figure. Le paramètre de maille cubique déterminé est égal à 4,09460 Å et est inférieur au paramètre de maille d'une phase stœchiométrique VN égal à 4,1392 Å (JCPDS 35-768). On se souvient que les nitrures sont des solutions solides d'insertion d'azote dont le volume de la structure varie linéairement avec le taux d'azote, suivant ainsi la loi de Vegard. De ce fait, un paramètre de maille plus petit que celui de la structure stœchiométrique peut révéler une légère sous-stœchiométrie en azote du VN déposé²⁹².

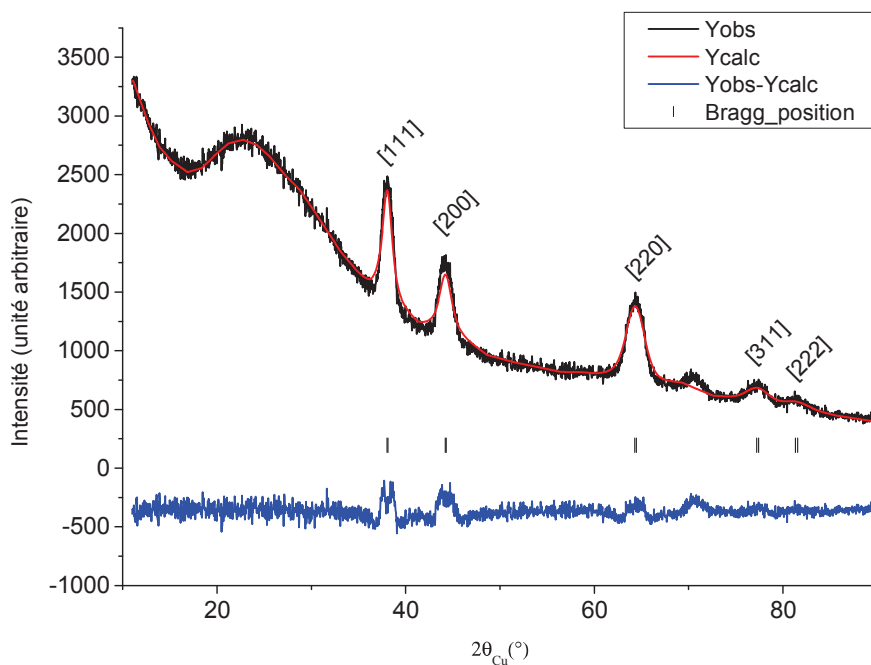


Figure 3.11 Affinement Rietveld du diffractogramme d'un dépôt de Ti 12 min / VN 60 min.

En considérant une superstructure de 32 atomes de vanadium, Onozuka a mis en évidence la présence d'une sous-structure de formule $V_{32}N_{26}$ et de groupe d'espace $P4_2/nmc^{296}$. La composition de cette structure peut encore une fois varier autour de sa valeur stœchiométrique, mais la différence de structure entre VN et $V_{32}N_{26}$ implique une variation différente du paramètre de maille avec le taux d'azote. Lors d'une étude expérimentale, Onozuka a alors rapporté l'évolution du paramètre de maille « pseudocubique » ou cubique selon le taux d'insertion d'azote (figure 3.12). Grâce à cette figure, il est alors possible de déterminer le taux d'azote dans notre structure à partir du paramètre de maille obtenu par affinement Rietveld d'une maille cubique.

Un paramètre de maille cubique $a = 4,09460 \text{ \AA}$ correspondrait, d'après les travaux de Onozuka, à la composition $\text{VN}_{0,84}$ (figure 3.12). Cette sous-stœchiométrie peut prendre son origine dans une pression partielle d'azote trop faible lors du dépôt par plasma. Cependant, si une contamination par l'oxygène est possible lors du dépôt, l'hypothèse qu'un oxynitride ait été synthétisé, au moins partiellement dans le dépôt, ne peut être exclue. En effet, pour la même structure cubique, des paramètres de mailles variant de 4,076 à 4,128 Å ont été mesurés pour des oxynitrides de compositions respectives $\text{VN}_{0,11}\text{O}_{1,2}$ et $\text{VN}_{0,92}\text{O}_{0,11}$ ³¹⁴.

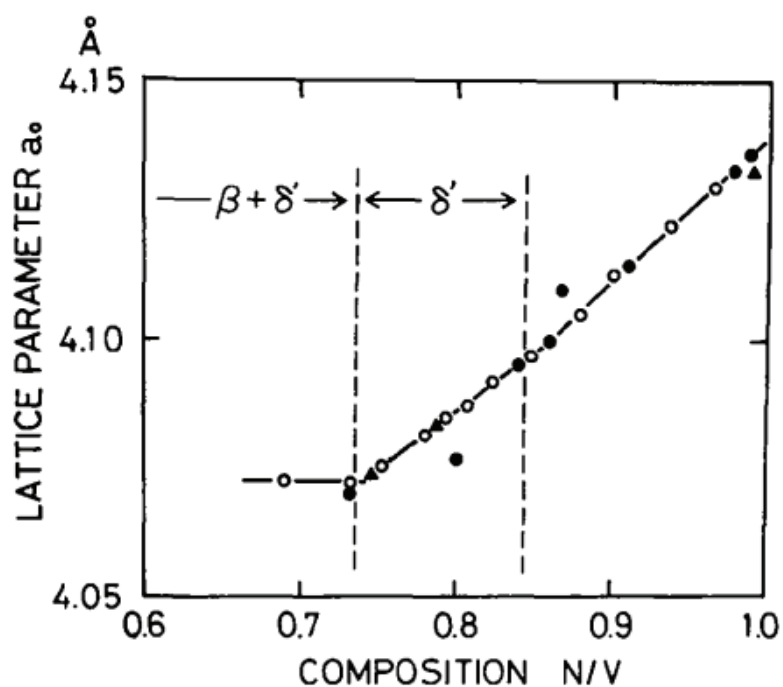


Figure 3.12 Evolution du paramètre de maille cubique du nitrure de vanadium en fonction du taux d'azote²⁹⁶.

3.3.2.6 Spectroscopie du photoélectron-X (XPS)

Les caractérisations par analyse XPS ont été effectuées par le laboratoire « CIC energigune », utilisant un analyseur hémisphérique « PHOIBOS 150 » de SPECS, et la raie $K\alpha$ du magnésium pour source de rayons X. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel « CasaXPS », et les décompositions de pics ont été faites via l'utilisation systématique de lignes de base de type Shirley, et de contributions de type Gaussienne/Laurentienne. La figure 3.13 présentant le spectre de survol permet ainsi de déterminer les éléments présents dans l'épaisseur analysée, à savoir ≈ 10 nm. Tel qu'attendu, les éléments du nitrure de vanadium, à savoir l'azote et le vanadium, sont présents. On remarquera par ailleurs que de l'oxygène ainsi que du carbone sont présents en quantité non négligeable. L'absence du signal du Ti est cohérente avec la présence d'une épaisseur de VN de l'ordre de 120 nm supérieure à la profondeur d'analyse. La composition surfacique de l'échantillon est présentée en tableau 3.7. On peut alors remarquer, dans un premier temps, que le rapport azote/vanadium (0,87) est très proche de celui déterminé à l'aide des travaux de Onozuka²⁹⁶. Cependant, il est nécessaire de déterminer l'origine de chacun des éléments avant de pouvoir tirer des conclusions.

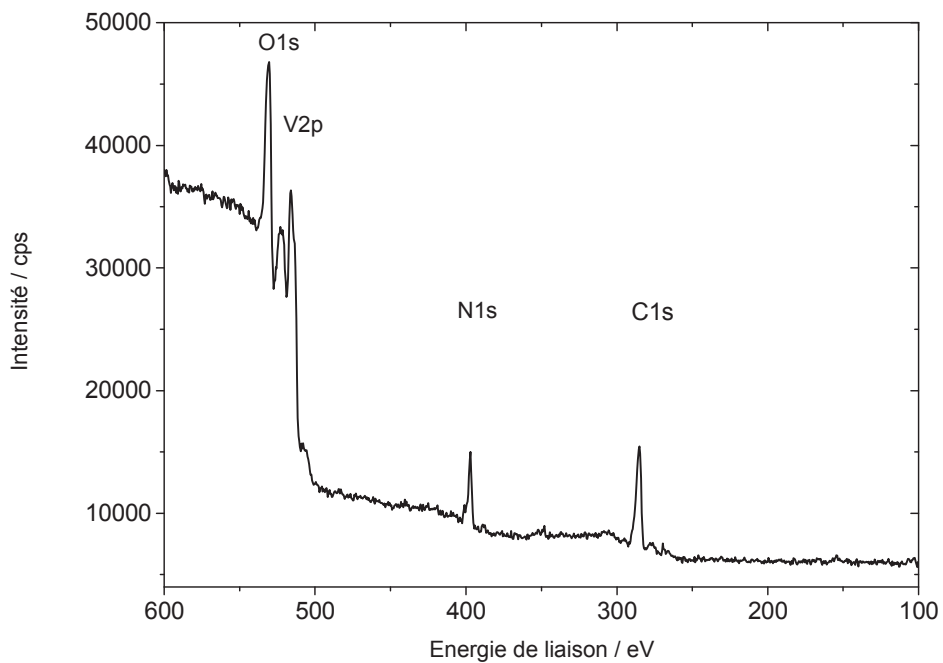


Figure 3.13 Spectre XPS de survol d'un échantillon Ti 12 min / VN 30 min.

Tableau 3.7 Pourcentage atomique de chaque élément.

Élément	% Atomique
C	40
N	13
O	31
V	15

Les spectres de zone de chaque élément permettent de donner des indices sur les différentes liaisons existant entre chacun d'eux et sont présentés à la figure 3.14. Le spectre de zone C1s (figure 3.14a) montre un pic large, dans lequel plusieurs contributions peuvent être devinées. On peut distinguer une première contribution à 284,6 eV, correspondant au carbone de pollution. Les autres contributions d'énergies supérieures peuvent être attribuées aux différentes liaisons carbone-oxygène³³⁸, et probablement liées à la présence de fonctions oxygénées naturellement présentes à la surface du carbone de l'échantillon. Une décomposition détaillée du spectre C1s n'a pas été réalisée. Il faudra alors considérer les contributions de ces liaisons dans le spectre O1s (voir plus bas). De façon similaire, le spectre N1s (figure 3.14b) met en évidence un pic principal centré à 397,3 eV, caractéristique des nitrures³¹³ ainsi que d'autres contributions à plus hautes énergies (≈ 401 eV) correspondant aux liaisons N-O ou N-H³²⁶.

La figure 3.14c montre le spectre du niveau vanadium V2p. On peut alors distinguer deux couples de pics V2p_{3/2}/V2p_{1/2} situés respectivement à 513,6 eV / 520,8 eV et 516,2 eV / 523,2 eV. La valeur de 513,6 eV du premier pic V2p_{3/2} est en fait une énergie intermédiaire entre celle du nitrure (514,1 eV)³³⁹ et celle du métal (512,3 eV)³³⁹. Ceci implique qu'il y ait présence de vanadium dont la valence est inférieure à 3. Cette observation est alors consistante avec l'hypothèse d'une sous-stœchiométrie du nitrure ou de la présence d'un oxynitrure. Parkin et Elwin³¹⁴ ont déterminé une énergie de liaison de 513,3 eV pour le pic V2p_{3/2} d'un oxynitrure de composition VN_{0,8}O_{0,18}, soit un degré d'oxydation égal à V(+2,76). Etant donné la similarité de l'énergie mesurée sur notre échantillon (513,6 eV), on peut alors imaginer que le vanadium de notre phase nitrure possède le même degré d'oxydation. On notera par ailleurs, que plusieurs auteurs estiment être en présence de nitrure lorsque des énergies de liaison sont égales à 513,3³²⁶ et 513,5 eV³¹⁰.

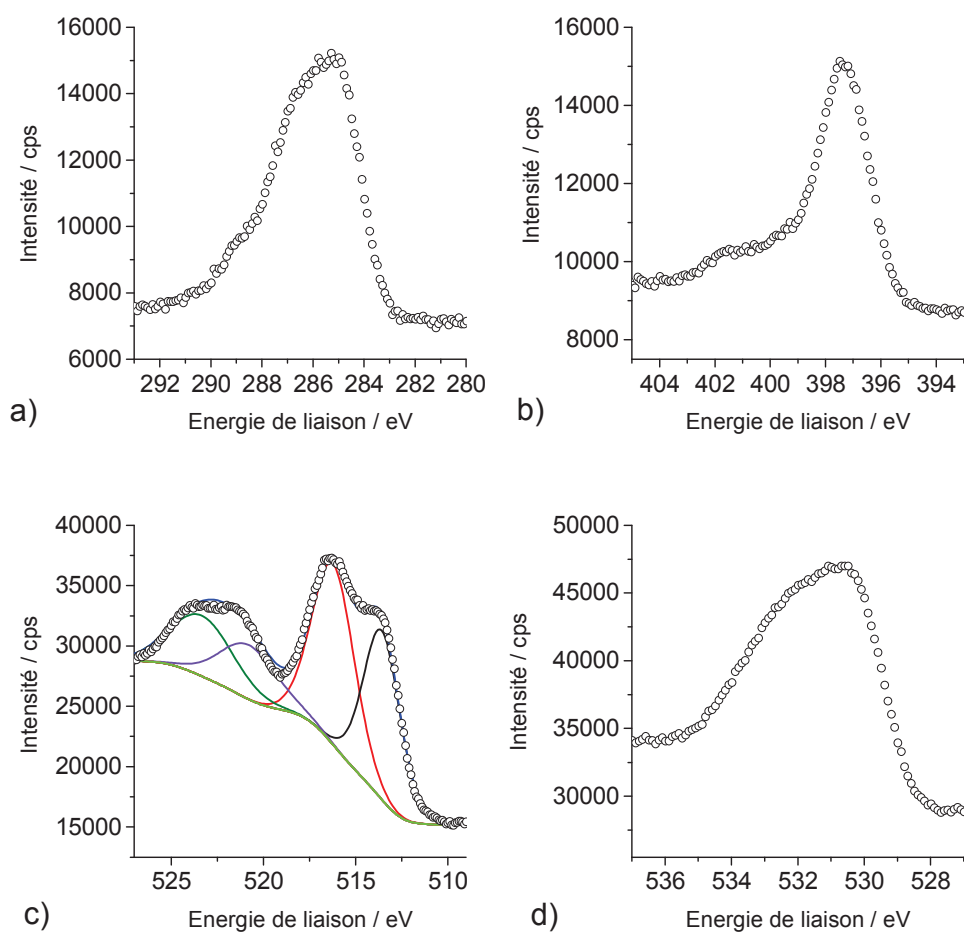


Figure 3.14 Spectres de zones a) C1s, b) N1s, c) V2p et d) O1s.

Le deuxième pic principal peut par ailleurs être attribué à un oxyde de vanadium. La valeur en énergie suggère que ce dernier correspondrait à une valeur d'état d'oxydation V^{4+} ($516,5 \pm 0,2 \text{ eV}^{340}$) et l'oxyde serait donc de formule VO_2 . Le rapport de l'aire des pics V2p correspondants à l'oxyde par rapport à ceux du nitrure est égal à 1,225. Ceci peut être alors interprété de deux façons : soit la quantité d'oxyde dans le volume d'analyse est plus importante que la quantité de nitrure, soit l'oxyde est en effet au-dessus du nitrure (en surface) atténuant ainsi le signal du nitrure. En supposant que l'oxyde se forme après exposition du dépôt à l'air, la deuxième hypothèse est alors la plus vraisemblable. Le spectre O1s (figure 3.14d) confirme par ailleurs, la présence d'oxyde de vanadium avec un épaulement de pic situé à $530,2 \text{ eV}^{302,313}$. En revanche, de manière générale, il est difficile, à partir du spectre O1s, de confirmer qu'il s'agit bien de VO_2 . Deux autres épaulements sont visibles à $531,9 \text{ eV}$ et $533,6 \text{ eV}$. Ces deux derniers peuvent être attribués à des hydroxydes de surfaces³⁰² ainsi qu'aux différentes liaisons C-OH³³⁸ observées dans le spectre C1s. De plus, le signal correspondant aux liaisons N-O observé dans le spectre N1s doit contribuer au spectre O1s aux énergies intermédiaires³⁴¹. De façon générale, nous pouvons donc conclure que le nitrure est oxydé en surface sur une certaine épaisseur suffisamment petite pour permettre au signal du nitrure d'être encore visible. Par ailleurs, dans le cas où nos dépôts sont strictement denses, une étude par abrasion ionique permettrait de déterminer l'épaisseur de cette couche d'oxyde et de récolter de plus amples informations quant à la composition du nitrure.

3.4 Caractérisations électrochimiques

A l'exception des résultats présentés en section 3.4.4.2.3, toutes les caractérisations électrochimiques présentées dans ce chapitre, ont été réalisées à l'aide du multipotentiostat « 1470 », couplé à un analyseur de fréquence « 1255B » de Solartron Analytical. Le contrôle des appareils a été effectué via les logiciels respectifs, CorrWare et ZPlot, tandis que le traitement des données a été fait à l'aide des logiciels CorrView et ZView. Dans le cas de l'étude de la cinétique du phénomène de stockage de charge (section 3.4.4.2.3), le multipotentiostat « VMP3 » de Biologic a été utilisé et contrôlé par le logiciel EcLab.

3.4.1 Conditions optimales d'utilisation pour une application en supercondensateur électrochimique (étude dans 1 M KOH)

En plus de devoir présenter une bonne capacité, plusieurs autres conditions doivent être remplies afin qu'un matériau d'électrode puisse être adopté pour une application en supercondensateur électrochimique. Il doit pouvoir être utilisé sur un très grand nombre de cycles charge/décharge (de l'ordre de 1 million^{342,343}) sans trop perdre de capacité (moins de 20%). Lors d'un cycle de charge/décharge, l'efficacité coulombique doit idéalement être de 100% et l'autodécharge doit être minimisée. L'électrode doit par ailleurs être capable de soutenir un rythme élevé de charge/décharge.

Afin d'étudier les dépôts de nitrure de vanadium, une cellule à deux compartiments a été utilisée (figures 3.15 et 3.16). La surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte est délimitée par un joint torique de 8 mm de diamètre et un capillaire relie le compartiment 2 au compartiment 1 à proximité de la surface étudiée, permettant ainsi de diminuer considérablement la résistance due à l'électrolyte entre l'électrode de référence (compartiment 2) et l'électrode de travail (voir figures 3.15 et 3.16). Une contre électrode de platine est placée dans le

compartiment 1. Chaque compartiment est fermé et maintenu sous bullage de gaz (oxygène ou azote) pendant toute la durée de l'expérience. A cela, un sac hermétique sous flux d'azote est ajouté autour de l'échantillon à l'extérieur de la cellule afin d'éviter une possible diffusion d'oxygène par la porosité ou rugosité de l'échantillon au niveau du joint torique. De plus, le fait de travailler dans une cellule fermée avec une grande quantité d'électrolyte permet de minimiser les variations de concentration de l'électrolyte, dues à une évaporation du solvant causé par un bullage constant au cours de l'expérience. Ceci permet alors d'effectuer des mesures durant plusieurs jours.

Dans un souci d'alléger le texte, à moins qu'il en soit indiqué autrement, tous les potentiels d'électrodes sont rapportés au potentiel de l'électrode de référence Hg/HgO (1 M KOH) (0,103 V vs. ENH). Par ailleurs, tous les échantillons étudiés dans cette section ont été préparés par dépôts successifs de 60 nm de titane puis de 140 nm de VN.

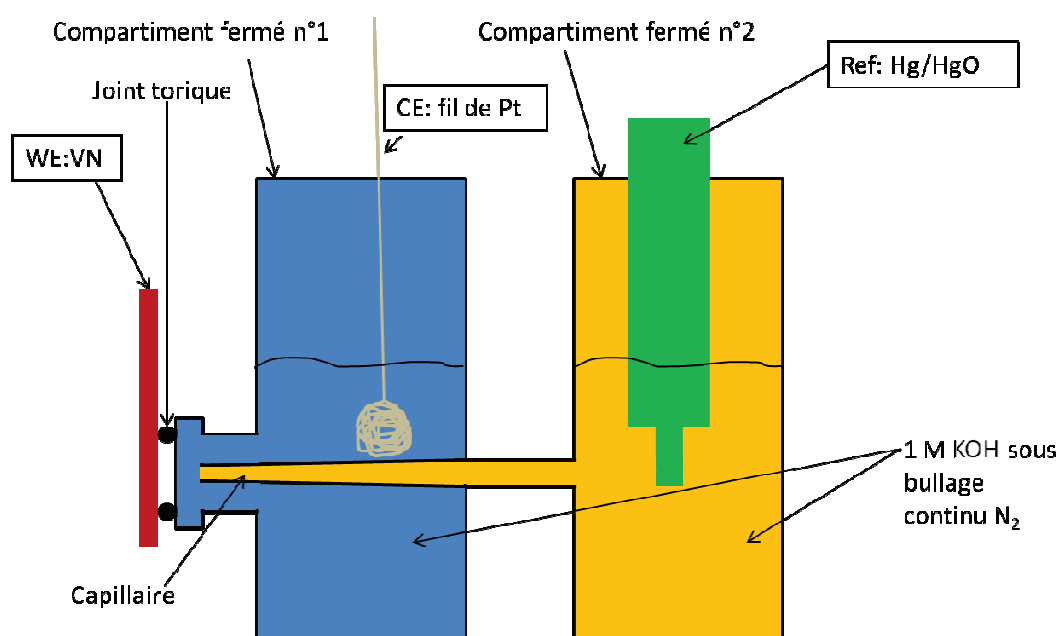


Figure 3.15 Schéma de configuration de cellule à trois électrodes utilisée dans cette étude.

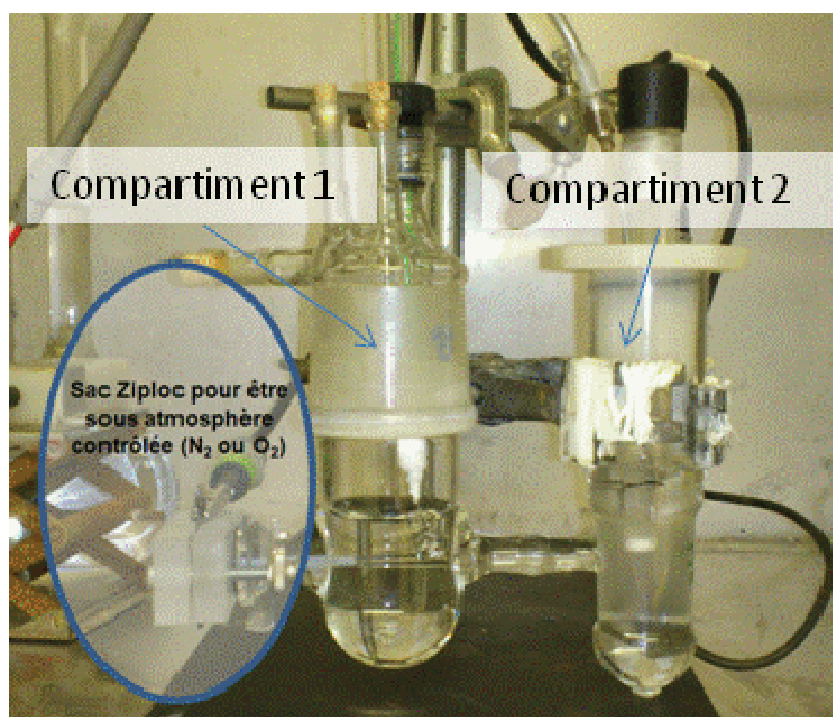


Figure 3.16 Photo de la cellule à trois électrodes.

3.4.2 Influence de l'oxygène

De toutes les études discutées en partie bibliographie (section 3.2.1), très peu d'entre elles³⁰⁰ rapportent l'usage d'une atmosphère inerte lors des tests électrochimiques. Dans cette partie, nous allons nous attacher à démontrer les effets de la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte sur les performances électrochimiques du nitrure de vanadium.

La figure 3.17 présente les deux premiers cycles de voltampérométrie cyclique (potentiel de départ 0 V) ainsi que le 20^{ème} dans les conditions rapportées dans la plupart des publications, à savoir entre 0 et -1,2 V dans 1 M KOH en absence d'atmosphère contrôlée. On peut alors observer deux pics redox centrés à -0,67 et -1,00 V proches de deux des trois pics redox décrits par Choi *et al.*⁸⁷ (voir figure 3.2) et observés dans d'autres études^{302,328}. Cependant, l'aire du voltampérogramme cyclique diminue grandement en seulement 20 cycles. Bien qu'il soit possible de dire

qu'une irréversibilité apparaît aux potentiels les plus négatifs, probablement due à la réaction d'évolution de l'hydrogène, il est difficile à première vue de dire quelle est la cause de cette perte de capacité.

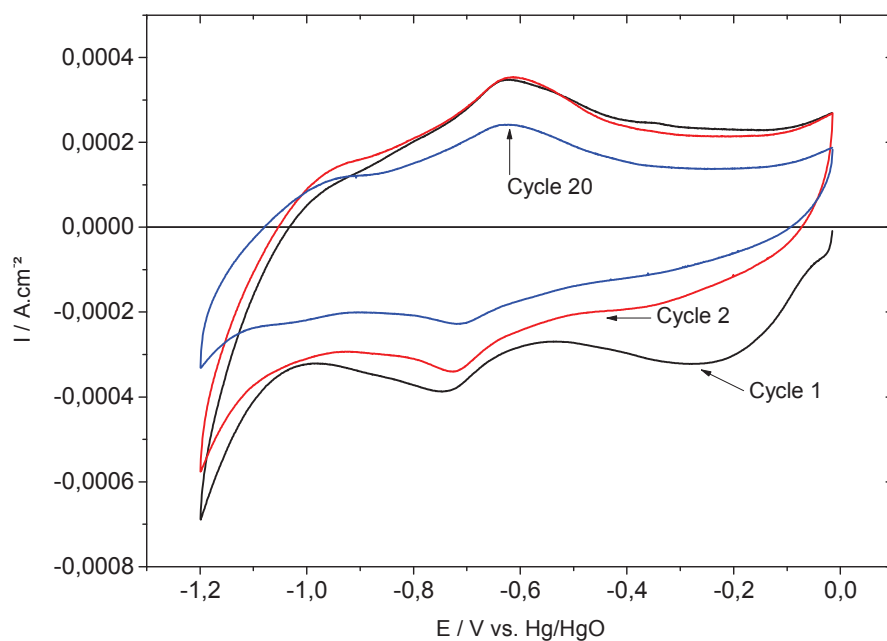


Figure 3.17 Voltampérogramme cyclique pour les cycles 1, 2 et 20 d'une électrode de Ti 60 nm / VN 140 nm dans 1 M KOH sous air à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En diminuant la fenêtre de potentiel à un intervalle dans lequel le matériau semble stable (entre -1 et -0,5 V, voir ci-après), il est possible d'obtenir des voltampérogrammes cycliques reproductible à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Un cyclage à cette vitesse permet alors d'exacerber les courants dus aux réactions dont la cinétique est lente. En comparant les voltampérogrammes cycliques d'une électrode de nitrure de vanadium sous bullage N_2 et O_2 (figure 3.18), on peut alors voir qu'en présence d'oxygène les courants sont considérablement décalés vers les valeurs cathodiques. Ce résultat met

en évidence la présence de la réaction irréversible de réduction de l'oxygène selon l'équation 3.5. Il est alors important de noter que lorsque l'on considère l'efficacité coulombique sur un cycle de charge décharge, la présence d'une telle réaction irréversible cathodique peut masquer la présence d'une réaction irréversible anodique lorsque le matériau est cyclé vers des potentiels plus positifs. Ceci pourrait alors expliquer l'observation faite par Glushenkov *et al.*³⁰², rapportant une impossibilité de charger ou décharger une électrode de VN à très faibles densités de courants, ainsi que les faibles tenues en cyclage rapportées dans la littérature (voir tableau 3.3). On notera par ailleurs le rôle négligeable que pourrait jouer la couche d'accroche de titane dans les courants enregistrés (voir figure 3.18) si celle-ci était exposée à l'électrolyte.

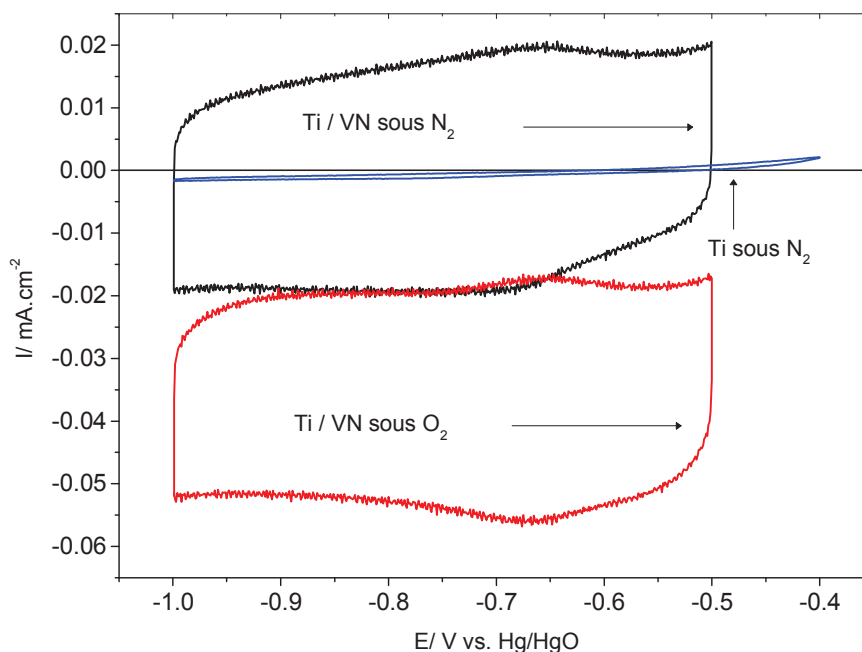
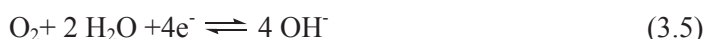


Figure 3.18 Comparaison des voltampérogrammes cycliques d'un dépôt de Ti 60 nm / VN 140 nm sous N₂ et O₂ ainsi que d'un échantillon de Ti 60 nm.

En plus de donner lieu à une charge irréversible cathodique, la figure 3.19 met en évidence l'influence de l'oxygène sur l'autodécharge de l'électrode. En effet, la présence d'oxygène engendre une autodécharge rapide avec l'évolution du potentiel de circuit ouvert vers 0 V vs. Hg/HgO dès la première heure, et ce quel que soit le potentiel de départ. Cette évolution du potentiel en circuit ouvert est alors due à la réaction de réduction de l'oxygène, qui donne lieu à une autodécharge, jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode atteigne le potentiel d'équilibre de la réaction (potentiel standard de la réaction de l'équation 3.5 : $E^{\circ} = 0,401 \text{ V vs. ENH}$), ou qu'un équilibre entre cette réaction de réduction et une réaction d'oxydation soit trouvé (phénomène de corrosion). Par ailleurs, ce phénomène donne non seulement lieu à une autodécharge rapide, mais dégrade aussi l'électrode, comme en atteste le constat visuel de la disparition du dépôt sur le substrat de verre, après 16 heures dans ces conditions. Cette constatation peut alors être attribuée au potentiel (0 V), atteint lors de l'autodécharge en présence d'oxygène, et confirme l'hypothèse d'un phénomène de corrosion. Par contre, sous azote, le potentiel de circuit ouvert évolue de façon lente, vers des potentiels intermédiaires à l'intérieur de l'intervalle utilisé lors du cyclage.

En résumé, ces mesures (Figures 3.18 et 3.19) montrent qu'il est donc crucial d'éviter toute contamination par l'oxygène afin d'assurer une bonne durée de vie de l'électrode de VN. Par ailleurs, pour une application en supercondensateur électrochimique, cela dénote l'importance d'utiliser une électrode positive de capacité (mAh) supérieure à l'électrode négative, afin d'éviter tout dégagement d'oxygène dû à l'électrolyse de l'eau lors de la charge du système.

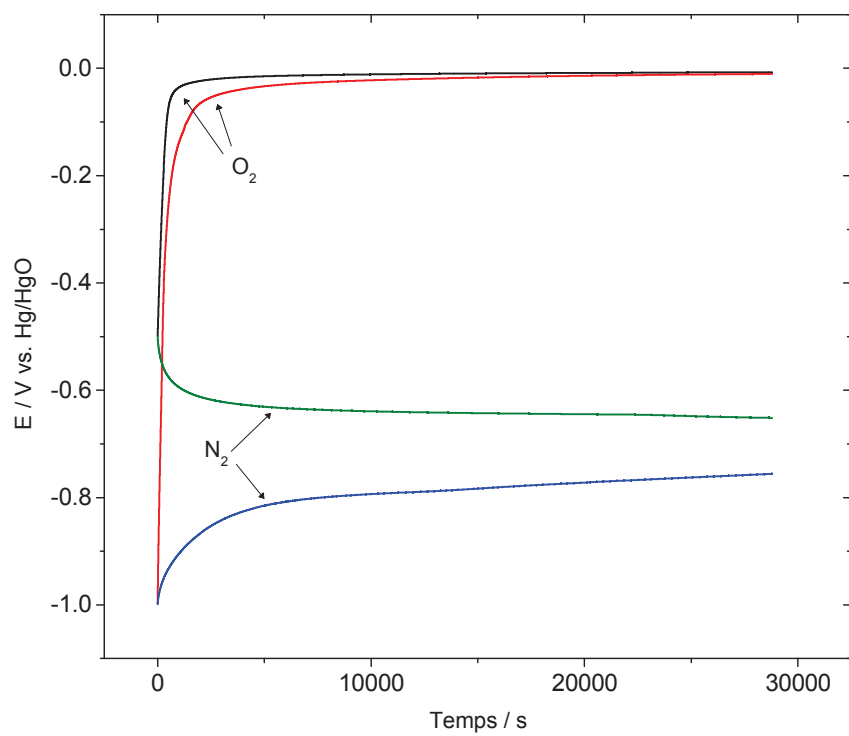


Figure 3.19 Evolution du potentiel en circuit ouvert d'une électrode de VN dans 1 M KOH initialement polarisée à divers potentiels (-1,0 et -0,5 V) sous N_2 et sous O_2 .

3.4.3 Détermination des bornes de potentiel à utiliser

Afin d'assurer une bonne tenue en cyclage ainsi qu'une bonne efficacité coulombique, l'un des plus importants paramètres à déterminer est la fenêtre de potentiel sur laquelle le matériau ainsi que l'électrolyte sont stables.

3.4.3.1 Détermination de la borne négative

Les voltampérogrammes cycliques effectués entre le potentiel en circuit ouvert et différentes bornes négatives sont présentés à la figure 3.20a. On peut alors facilement distinguer l'apparition d'un courant cathodique irréversible entre -1,1 et -1,2 V, pouvant être attribué à la réaction de dégagement de l'hydrogène (équation 3.6). En plus de contribuer à une charge irréversible et ainsi diminuer l'efficacité coulombique d'un cycle de charge-décharge, tout comme la réaction de réduction de l'oxygène, cette réaction pourrait donner lieu à une autodécharge, jusqu'à ce que le potentiel de l'électrode ait atteint le potentiel d'équilibre de cette réaction (potentiel standard de la réaction de l'équation 3.6 : $E^\circ = -0,826 \text{ V vs. ENH}$). Pour une application en stockage d'énergie, il n'y a donc aucun intérêt à charger ce matériau au-delà du potentiel à partir duquel cette réaction peut avoir lieu et nous allons donc déterminer ce potentiel dans cette section.



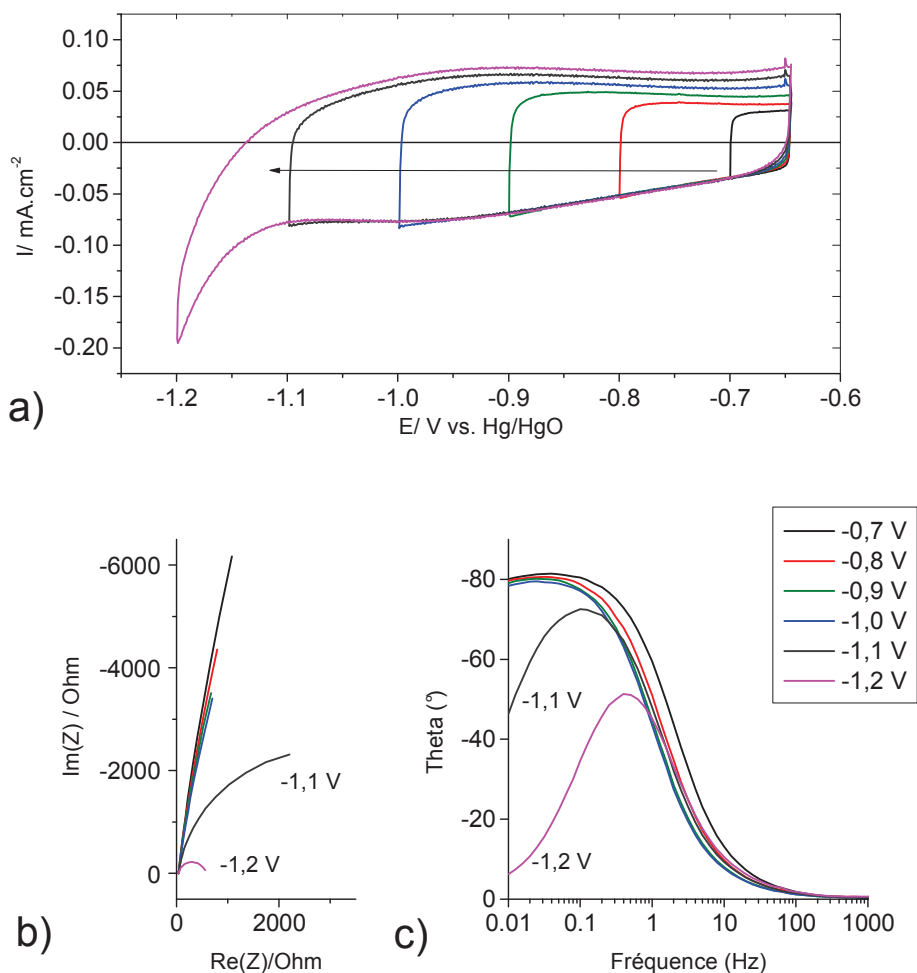


Figure 3.20 Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N₂ : a) Voltampérogramme cyclique de VN entre le potentiel en circuit ouvert (OCP) et différentes limites négatives à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) Diagramme de Nyquist à différents potentiels, c) Angle de phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels.

A première vue, les courants enregistrés à $-1,1$ V pour un voltampérogramme cyclique enregistré à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ne semblent pas révéler de contribution à ce phénomène irréversible. Cependant, cette réaction est connue pour sa cinétique lente. Il est alors possible qu'elle ait lieu à ce potentiel, bien que ce ne soit pas visible dans cette première expérience. Les figures 3.20b et c présentent, respectivement, les diagrammes de Nyquist ainsi qu'un graphique de l'angle de phase en fonction de la fréquence, obtenus à partir des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées à divers potentiels. Chaque mesure a été effectuée après maintien du potentiel durant 5 min, afin qu'elle soit représentative de l'état du système dans un régime stable. On peut alors remarquer que, pour tout potentiel plus positif ou égal à $-1,0$ V, aucune différence notable n'est enregistrée, avec une remontée capacitive à basse fréquence similaire pour tous. La différence de valeur en $\text{Im}(Z)$ (figure 3.20b) entre $-0,7$ et $-1,0$ V dénote une légère augmentation de la capacité pour les potentiels plus négatifs et concorde avec les courants mesurés à ces potentiels lors des voltampérogrammes cycliques. En revanche, un changement radical de comportement est visible pour les potentiels plus négatifs que $-1,0$ V. En effet, le diagramme de Nyquist à $-1,1$ V laisse apparaître un début de demi-cercle pouvant être attribué à une résistance de transfert de charge. A $-1,2$ V, un demi-cercle de plus petit diamètre est observé. Un diamètre de demi-cercle plus petit est révélateur d'une diminution de cette résistance de transfert de charge. Cette diminution signifie que la réaction est favorisée lorsque les potentiels sont plus négatifs et suggère alors que cette dernière est cathodique. Ceci est cohérent avec l'hypothèse que la réaction d'évolution d'hydrogène prend place. Ces dernières mesures révèlent alors que dans nos conditions expérimentales, cette réaction a lieu dès $-1,1$ V. Dorénavant, il sera donc nécessaire de limiter la borne négative à $-1,0$ V, afin d'éviter la réaction de dégagement d'hydrogène et d'obtenir une efficacité coulombique inférieure à 100%. La figure 3.20c confirme par ailleurs que le signal s'écarte d'un comportement capacitif pour les potentiels égaux à $-1,1$ et $-1,2$ V.

3.4.3.2 Détermination de la borne positive

De même manière qu'il a été procédé pour déterminer la limite négative, on peut essayer de déterminer la limite positive à utiliser. La figure 3.21a montre qu'un procédé anodique irréversible apparaît lorsque le matériau est cyclé jusqu'à 0 V. Par ailleurs, pour chaque cycle effectué jusqu'à des potentiels plus positifs que -0,4 V, le courant anodique, à un potentiel donné, n'est pas identique d'un cycle à l'autre. Le fait que, par exemple, le courant anodique à -0,3 V soit supérieur pour le cycle effectué sur l'intervalle [-0,3 V ; -1,0 V] que pour le cycle effectué, par la suite, sur l'intervalle [-0,2 V ; -1,0 V], peut être une indication d'une passivation de la surface, ou tout du moins d'un changement de sa composition. Cette hypothèse est par ailleurs soutenue par ce qui peut s'apparenter à une augmentation de la résistance du système, comme le souligne l'augmentation de la polarisation dans la région des potentiels les plus négatifs du voltampérogramme cyclique, lorsque des limites plus positives sont utilisées. On notera par ailleurs l'apparition d'un pic redox proche de -0,7 V, seulement lorsque la limite positive est supérieure à -0,5 V, puis une augmentation de courant qui pourrait s'apparenter à un début de pic cathodique à -1,0 V lorsque la limite positive est supérieure à -0,3 V.

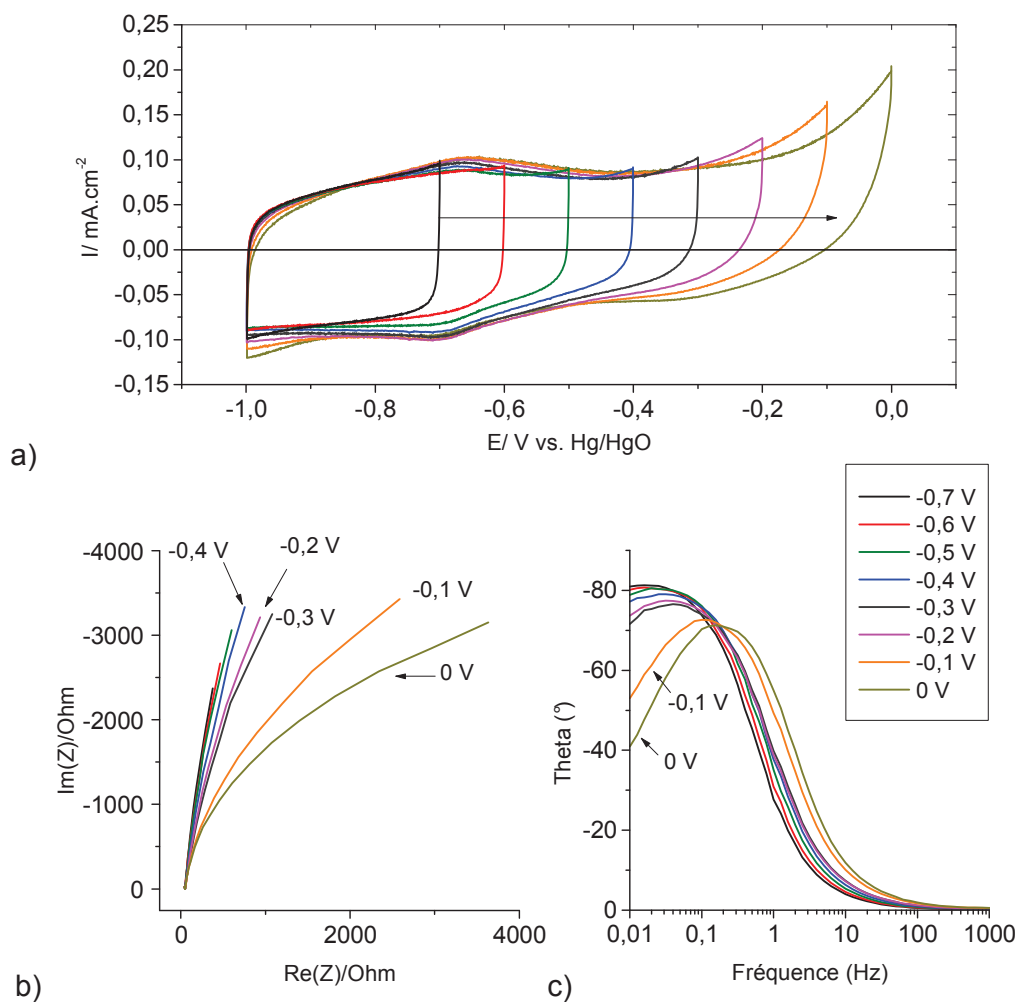


Figure 3.21 a) Voltampérogramme cyclique de VN entre -1,0 V et différentes limites positives à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, b) Diagramme de Nyquist à différents potentiels, c) Angle de phase en fonction de la fréquence pour différents potentiels. Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N₂.

Les figures 3.21b et c montrent très clairement que le système s'écarte d'un comportement capacitif lorsqu'un potentiel tel que -0,1 V ou 0 V est imposé. On peut alors imaginer qu'une réaction anodique irréversible, telle qu'une oxydation du nitrure, soit à l'origine de ce changement de comportement. En revanche, pour ce qui est des autres potentiels, un écart au comportement capacitif se dessine, mais il est difficile de déterminer si le potentiel positif maximal applicable, permettant d'assurer une bonne durée de vie en cyclage, est de -0,5, -0,4 ou -0,3 V. Il a donc été décidé de tester le nitrure sur 1000 cycles à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur ces trois intervalles de potentiel, à savoir [-1,0 V; -0,5 V], [-1,0 V; -0,4 V] et [-1,0 V; -0,3 V], et de suivre l'évolution de la capacité. On peut ainsi observer, à la figure 3.22, une perte de capacité sur les 400 premiers cycles quel que soit l'intervalle de potentiel utilisé. Suite à ces 400 premiers cycles, la capacité se stabilise lorsque l'électrode est cyclée sur des potentiels égaux ou inférieurs à une borne positive de -0,4 V, conservant ainsi 88% de la capacité initiale après 1000 cycles. En revanche, lorsque l'électrode est cyclée sur l'intervalle [-1,0 V; -0,3 V], la capacité continue à diminuer de manière linéaire avec le nombre de cycles, ne conservant alors que 72% de la capacité initiale. Le fait que la perte de capacité se fasse de façon linéaire avec le nombre de cycles met alors en évidence un phénomène se produisant à chaque cycle. La perte de capacité peut donc être causée par une dissolution ou une passivation du matériau ayant lieu lorsque le potentiel dépasse -0,4 V.

La figure 3.22a montre que l'électrode cyclée entre -1,0 et -0,4 V est aussi stable que lorsqu'elle est cyclée entre -1,0 et -0,5 V, tout en présentant une capacité supérieure de 4 mF.cm⁻². Il semblerait alors que cet intervalle de potentiel soit optimal pour une utilisation de nos dépôts en tant qu'électrode pour supercondensateur électrochimique dans 1 M KOH.

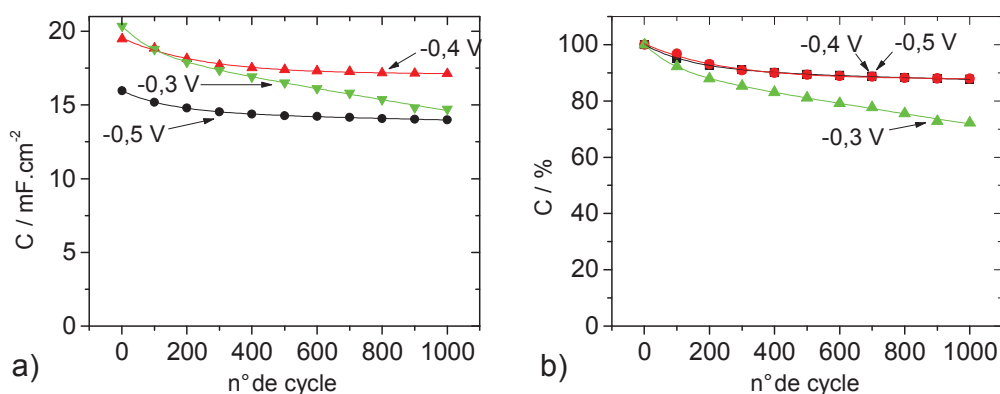


Figure 3.22 Evolution de la capacité au cours de 1000 cycles à 20 mV.s⁻¹ dans 1 M KOH entre -1,0 V et différentes limites positives, a) en mF.cm⁻², b) en %.

3.4.3.3 Performances en cyclage

Dans cette section, nous décrivons les performances en cyclage des électrodes de nitrure de vanadium (60 nm de Ti / 140 nm de VN) dans 1 M KOH. Les conditions optimales déterminées auparavant, à savoir, l'utilisation d'une atmosphère d'azote et un potentiel d'électrode compris entre -0,4 et -1,0 V, sont appliquées.

Tel que discuté dans la section précédente, plus de 88% de la capacité initiale est encore maintenue après 1000 cycles. La figure 3.23 compare les voltampérogrammes cycliques obtenus à 5 mV.s⁻¹ avant et après 1000 cycles. Cette

figure permet de noter que la perte de capacité se traduit par une diminution générale de l'aire du voltampérogramme cyclique après 1000 cycles, avec toujours la présence d'un système redox centré à $-0,67$ V. Une diminution un peu plus accentuée des courants cathodiques à gauche du pic cathodique, ainsi que des courants anodiques à droite du pic anodique, est toutefois visible. On notera aussi, suite à 1000 cycles de charge/décharge, une remontée plus rapide du courant lors des changements de direction de balayage du potentiel, traduisant une diminution de résistance du système (voir fin de section page 188).

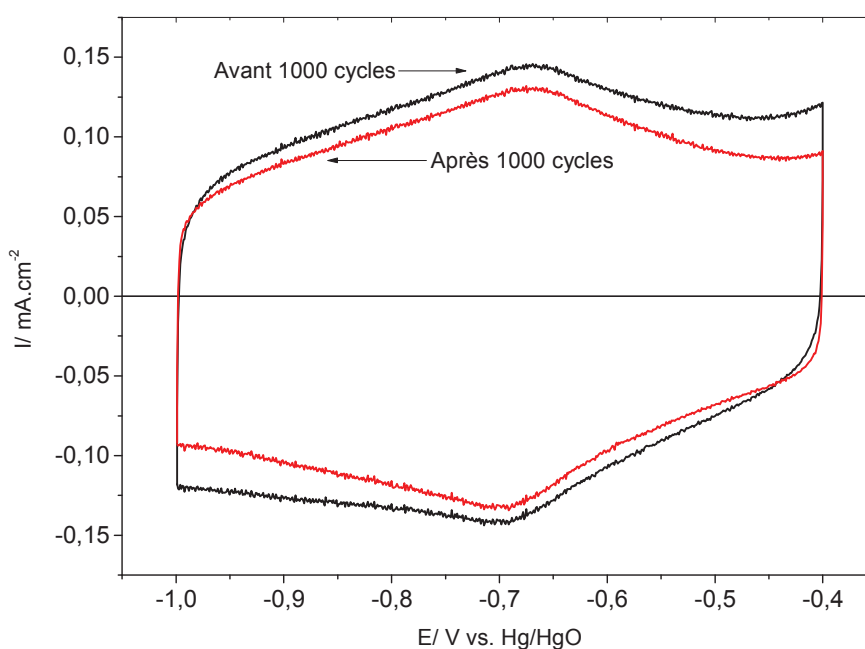


Figure 3.23 Comparaison des voltampérogrammes cycliques à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH sous N_2 avant et après 1000 cycles.

La figure 3.24a présente les différents voltampérogrammes cycliques obtenus pour les différentes vitesses de balayage pour une électrode avant cyclage. Afin de pouvoir les comparer plus facilement, le courant a été divisé par la vitesse de balayage. On peut alors voir qu'au-delà de 100 mV.s^{-1} , le voltampérogramme cyclique perd son caractère « rectangulaire » pseudocapacitif pour devenir purement résistif à 1 V.s^{-1} . Cet effet de résistance peut par ailleurs expliquer la séparation des pics cathodique et anodique (centrés en $-0,67 \text{ V vs. Hg/HgO}$) lorsque la vitesse de balayage augmente. De la même manière, la figure 3.24b compare les voltampérogrammes à différentes vitesses après 1000 cycles. Les mêmes observations peuvent alors être faites quant à l'effet de la résistance. En comparant les figures 3.24a et b, on notera les différences plus marquées entre les cycles à 1 et 5 mV. s^{-1} avant cyclage, corroborant les observations faites à la figure 3.23 et mettant en évidence un phénomène de cinétique lente, grandement diminué après cyclage. La figure 3.24c présente l'évolution de la capacité avant et après 1000 cycles en fonction de la vitesse de balayage. Tel que montré, suite aux 1000 cycles, la capacité décroît moins avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Une perte de capacité de 20% entre 1 et 100 mV.s^{-1} est alors enregistrée, contre 27% de perte avant les 1000 cycles. On peut alors imaginer que ce changement de comportement soit dû à une diminution de la résistance du système observée sur la figure 3.23.

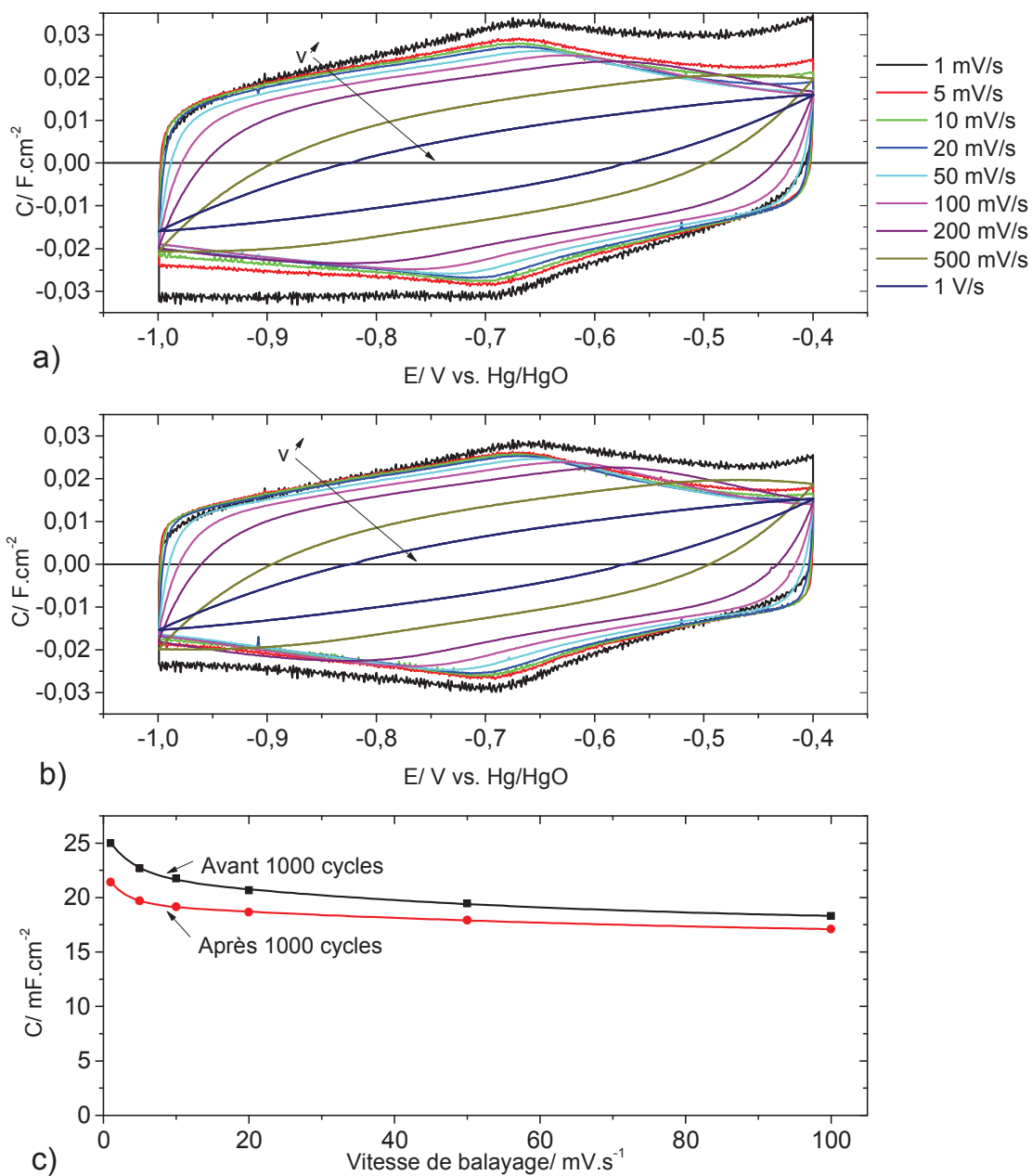


Figure 3.24 Comparaison des voltampérogrammes cycliques pour différentes vitesses de balayage, a) avant 1000 cycles et b) après 1000 cycles. c) Evolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage. Expériences effectuées dans 1 M KOH sous N_2 .

Comme le montre la figure 3.25, le fait de cycliser l'électrode entre -0,4 et -1,0 V permet de conserver plus de 74% de la capacité après 10000 cycles à 20 mV.s⁻¹. Par ailleurs, une grande partie de la perte de capacité se fait durant les 500 premiers cycles (plus de 13%). On peut alors s'interroger sur l'origine de cette perte. La courbe rouge (figure 3.25) révèle que lorsque l'électrode est maintenue en circuit ouvert dans 1 M KOH sous azote pendant 24 h avant de faire le test de cyclabilité, la perte de capacité sur les premiers cycles est grandement diminuée (moins de 1%). Par ailleurs, la capacité initiale (au premier cycle) est inférieure dans ce dernier cas. Ceci indique que cette perte de capacité n'est pas due au cyclage mais au contact de l'électrolyte (1 M KOH) avec l'électrode. On peut alors émettre l'hypothèse que dans le cas d'un cyclage sans stabilisation au potentiel en circuit ouvert (OCV) préalable, un oxyde de surface apporte une contribution à la capacité, mais qu'après un certain temps cet oxyde de surface est totalement dissous dans l'électrolyte, laissant alors seulement la contribution du nitrure. Dans le deuxième cas, l'oxyde est dissous durant les 24 h de stabilisation à l'OCV (~ -1,0 V après 12 h), laissant alors une capacité mesurée en cyclage seulement due au nitrure. Comme en atteste cette dernière mesure, le nitrure est stable dans ces conditions et plus de 96% de la capacité initiale est conservée après 10000 cycles. A notre connaissance, un tel test et une telle valeur de rétention de capacité n'ont jamais été, jusqu'à présent, rapportés dans la littérature. En effet, tel que rapporté dans le tableau 3.3, Choi *et al.*⁸⁷ ont obtenu 92% de rétention de capacité après 1000 cycles à pH=12, Porto *et al.*³⁰¹ 70% après 2800 cycles dans 1 M KOH et Lu *et al.*⁹⁴ 88% après 15 000 cycles dans 1 M KOH avec usage d'un revêtement de carbone sur le nitrure.

Cette hypothèse d'un oxyde de surface (non conducteur) qui se dissout dans KOH peut par ailleurs expliquer l'amélioration du comportement de la capacité en fonction de la vitesse observée après 1000 cycles (figure 3.24c) et est thermodynamiquement possible d'après le diagramme de Pourbaix du vanadium (figure 3.3).

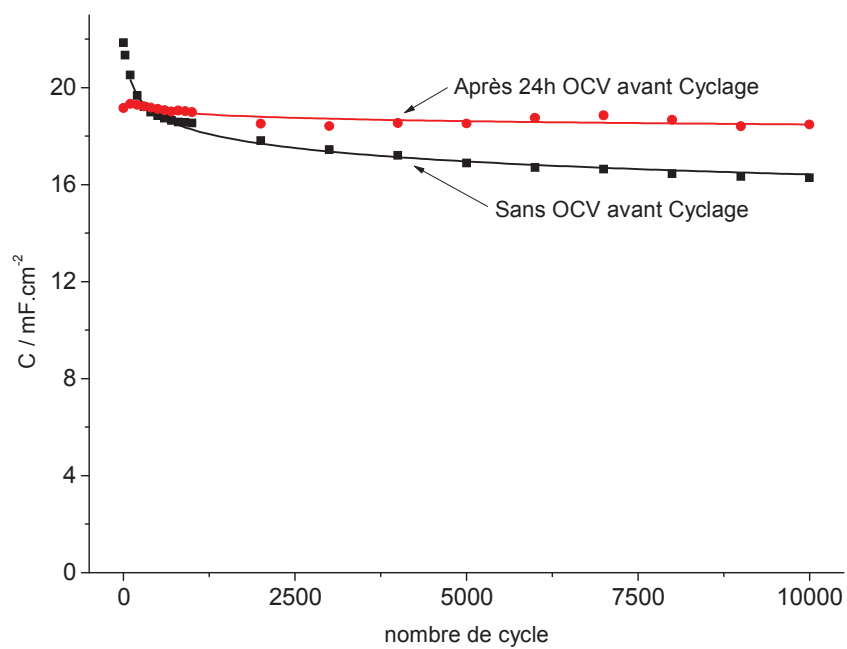


Figure 3.25 Evolution de la capacité au cours de 10000 cycles dans 1 M KOH à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre -0,4 et -1,0 V vs. Hg/HgO

3.4.4 Etude du mécanisme

La figure 3.26 présente les voltampérogrammes cycliques sur différents intervalles de potentiel entre -1,0 et -0,4 V après 24 h au potentiel en circuit ouvert sous azote. On s'aperçoit alors que pour un même potentiel, le courant anodique et cathodique n'est pas le même selon la plage de potentiel utilisée. Ce comportement s'écarte alors de la pseudocapacité idéale décrite au chapitre I. Cette section portera sur la compréhension du mécanisme de stockage des charges dans une électrode à base de film mince de nitrure de vanadium.

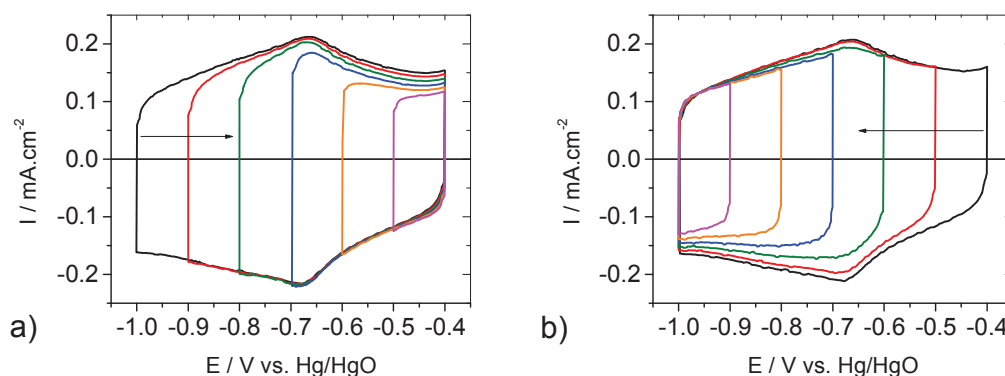


Figure 3.26 Comparaison des voltampérogrammes cycliques à 5 mV.s^{-1} d'une électrode de Ti 200 nm / VN 280 nm dans 1 M KOH sous N_2 pour a) différentes bornes négatives et b) différentes bornes positives.

3.4.4.1 Influence de l'électrolyte

3.4.4.1.1 Effet des différents ions

Dans un premier temps, le rôle des différents ions de l'électrolyte sera étudié en utilisant plusieurs sels. En suivant la méthodologie de Pande *et al.*³⁰⁰, pour un même anion, le cation sera changé et vice-versa pour l'anion afin d'observer l'effet de chacun sur la forme du voltampérogramme cyclique ainsi que sur la capacité. Toutes les électrodes utilisées ont été préparées par dépôt de 60 nm de titane puis de 140 nm de VN.

3.4.4.1.1.1 Influence du cation en milieu basique

La figure 3.27 permet de comparer les voltampérogrammes cycliques obtenus avec une concentration de 1 M OH⁻ dans l'électrolyte avec pour cation le potassium (K⁺) ou le tétraéthylammonium ((C₂H₅)₄N⁺, TEA⁺). Malgré la grande différence de taille de cation, aucune différence notable quant à la forme et la charge voltampérométrique du voltampérogramme cyclique n'est observée. Ceci implique alors que le cation en présence de OH⁻ ne joue au mieux qu'un rôle mineur dans le stockage des charges. Le faible décalage du système redox vers les potentiels plus positifs en présence de TEA⁺ peut par ailleurs être expliqué par un pH plus faible, causé soit par un coefficient d'activité de la solution 1 M TEAOH plus faible que celui de 1 M KOH, ou une incertitude quant à la concentration de la solution mère de ≈40% TEAOH.

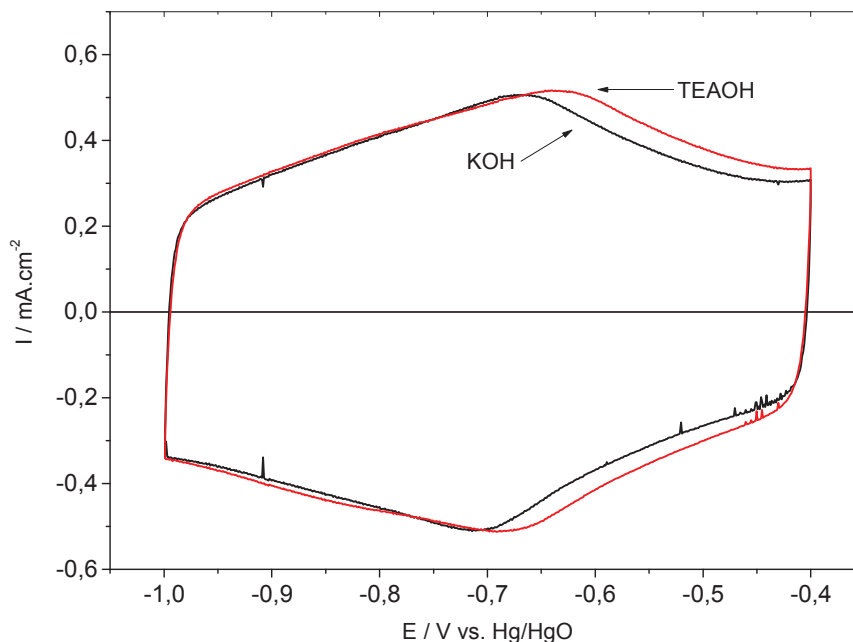


Figure 3.27 Voltampérogramme cyclique d'une électrode Ti 60 nm / VN 140 nm à 20 mV.s⁻¹ sous N₂ dans 1 M KOH et 1 M TEAOH.

3.4.4.1.1.2 Comportement en milieu acide

Un voltampérogramme cyclique du nitrure de vanadium dans 1 M HCl est présenté à la figure 3.28. Ce dernier est fondamentalement différent en forme de celui obtenu à pH 14. On distingue alors une forme moins rectangulaire, incluant deux systèmes redox centrés respectivement à 0,06 et 0,25 V vs. Ag/AgCl. Ce voltampérogramme cyclique sera comparé avec celui obtenu dans 1 M KCl à la prochaine section (voir section 3.4.4.1.2, et figure 3.31). La capacité et l'évolution de celle-ci avec la vitesse de balayage (voltampérommétrie cyclique), seront comparées et discutées par la suite pour les différents électrolytes.

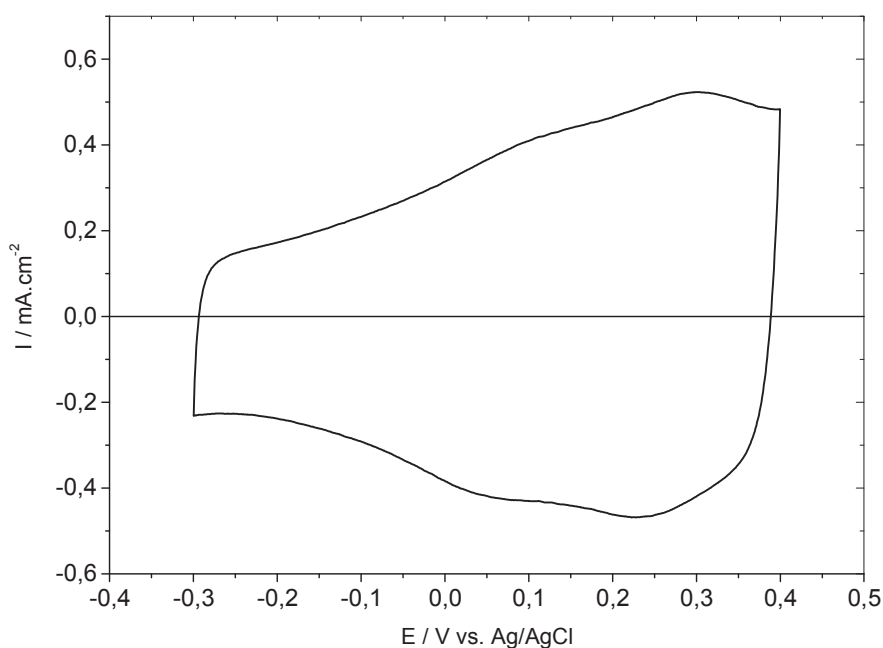


Figure 3.28 Voltampérogramme cyclique d'une électrode Ti 60 nm / VN 140 nm à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ après 1000 cycles sous N_2 dans 1 M HCl.

3.4.4.1.1.3 Comportement en milieu neutre

Dans cette section, nous comparons différents électrolytes dont le pH est proche de la neutralité. On peut alors voir à la figure 3.29a qu'à pH=7, la forme et l'aire du voltampérogramme cyclique ne changent pas quel que soit le cation (K^+ , Li^+ , TEA^+) utilisé en présence de l'anion Cl^- . Pour les sels de potassium et les anions Cl^- , SO_4^{2-} et ClO_4^- (figure 3.29b), le voltampérogramme cyclique est un peu plus affecté, mais pas au point de changer considérablement la capacité de l'électrode. Ces changements peuvent alors être attribués à des différences d'adsorption spécifique des anions à la surface de l'électrode, avec une adsorption spécifique des ions chlorure plus importante^{5,344}. Ces figures suggèrent donc qu'à pH=7 ni le cation, ni l'anion n'a d'influence concrète sur la charge stockée et l'allure du voltampérogramme cyclique.

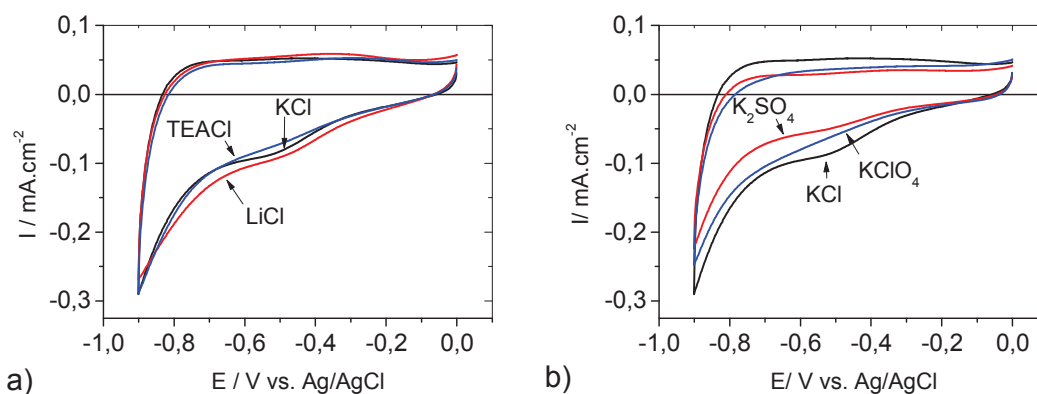


Figure 3.29 Comparaison des voltampérogrammes cycliques obtenus à 5 mV.s^{-1} sous N_2 pour a) différents cations de concentration $0,1 \text{ M}$ (anion = Cl^-) et pour b) différents anions de concentration $0,1 \text{ M}$ (cation = K^+).

En revanche, toujours à pH=7, la figure 3.30a montre que l'électrolyte de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a un effet particulier sur la forme du voltampérogramme cyclique. En effet, le voltampérogramme cyclique dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a une forme beaucoup plus proche de celle observée dans 1 M KOH que celle observée dans 1 M KCl. Par ailleurs, la charge stockée est grandement augmentée au point d'atteindre celle obtenue dans 1 M OH^- (voir section 3.4.4.1.2). Ce phénomène n'a, à notre connaissance, jamais été rapporté dans la littérature. Le rôle que jouent le cation et l'anion de cet électrolyte dans le mécanisme de stockage n'est pas clair, même en remplaçant à tour de rôle le cation par K^+ et l'anion par Cl^- (voir figure 3.30b). En effet, en faisant de tels changements d'ions, le pH est influencé, passant alors de 7,1 pour 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 5,0 pour 1 M NH_4Cl et 8,9 pour 1 M CH_3COOK . De ce fait, les ions H^+ ou OH^- , qui ont montré avoir une influence sur la capacité, sont introduits dans l'électrolyte.

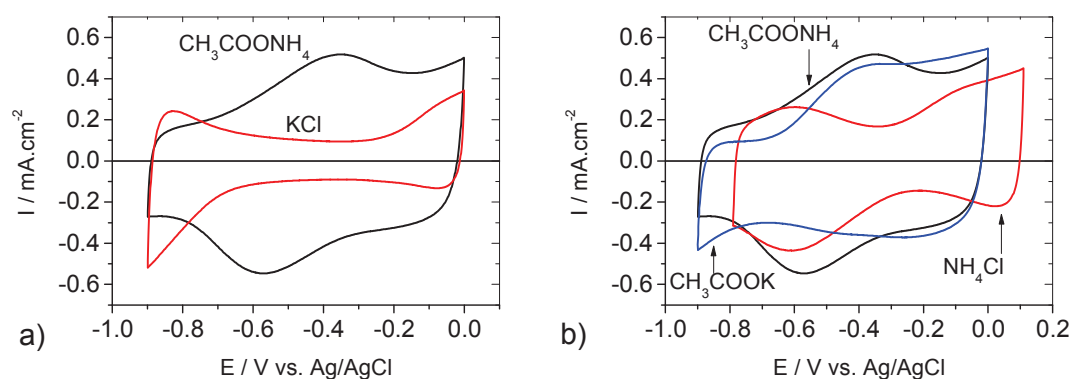


Figure 3.30 a) Voltampérogrammes cycliques après 1000 cycles à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sous N_2 de VN dans 1 M KCl et 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. b) Comparaison des voltampérogrammes cycliques après 1000 cycles à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sous N_2 dans 1 M NH_4Cl , 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et 1 M CH_3COOK .

3.4.4.1.2 Comparaison de tous les pH

En rapportant tous les potentiels vs. NHE, la figure 3.31 permet de comparer les différents voltampérogrammes cycliques discutés plus haut. On peut alors mieux se rendre compte que mis à part pour la solution 1 M KCl, les courants obtenus sont similaires d'un électrolyte à l'autre. Les capacités obtenues sur 1000 cycles dans chaque électrolyte sont présentées en figure 3.32a. Contrairement aux diminutions de capacité de 58% et de 24 % respectivement observées dans une solution électrolytique acide par rapport à 1 M KOH par Cheng *et al.*³²⁶ et Porto *et al.*³⁰¹ (voir tableau 3.2), les capacités mesurées à pH=14 et 0 dans notre étude sont similaires. En revanche, un minimum de capacité à pH=7 dans 1 M KCl est en accord avec les travaux de ces derniers^{301,326} (voir tableau 3.2). Cela n'est cependant pas le cas pour tout électrolyte à pH=7 tel que le démontrent les capacités obtenues dans 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, similaires à celles obtenues dans 1 M KOH et 1 M HCl. On notera de plus, la bonne stabilité de la capacité sur 1000 cycles pour tous les électrolytes.

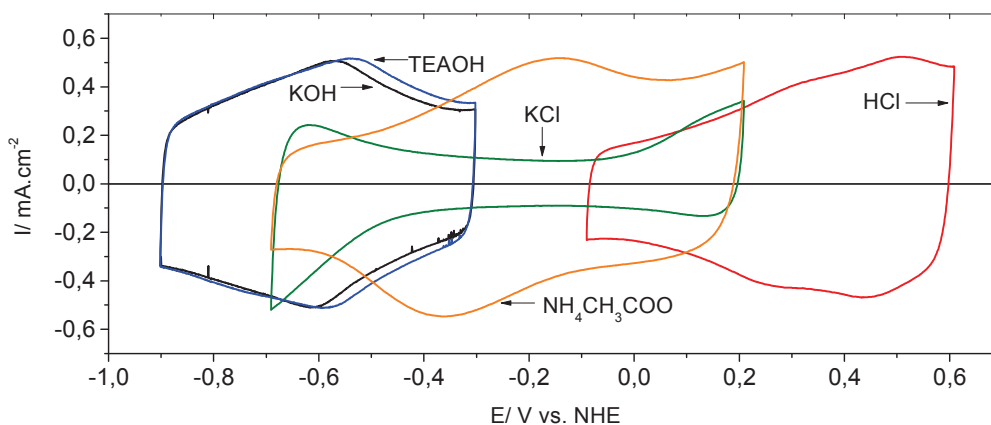


Figure 3.31 Comparaison des voltampérogrammes cycliques de VN obtenus pour différents électrolytes de différents pH sous N_2 , à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure 3.32b compare le comportement de l'électrode de nitrure de vanadium à différentes vitesses de balayage dans les différents électrolytes. Il est intéressant de noter qu'à 1 M OH⁻, la taille du cation n'a alors strictement aucun effet sur l'évolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage. Cela confirme encore une fois qu'à pH basique, seuls les ions OH⁻ contribuent au mécanisme de stockage des charges. C'est par ailleurs dans ces électrolytes que la capacité est la moins diminuée par l'augmentation de la vitesse de balayage, avec une valeur proche de 80% encore disponible à 100 mV.s⁻¹.

Le fait que la capacité dans 1 M KCl soit considérablement plus faible que dans les autres électrolytes, on peut s'interroger si oui ou non cette capacité peut être considérée comme purement de double couche. Comme l'on peut voir sur la figure 3.32b, lorsque l'électrode est cyclée dans 1 M CH₃COONH₄, 64% de la capacité est encore disponible à 100 mV.s⁻¹ contre 45% lorsque cyclée dans 1 M KCl. Or, le phénomène de stockage de charges dans la double couche est supposé être plus rapide qu'un phénomène pseudocapacitif. Sur ce point de vue, il n'est donc pas évident que la capacité mesurée dans 1 M KCl puisse être considérée comme une pure capacité de double couche. Par ailleurs, étant donné que la capacité est moins affectée par la vitesse de balayage lorsque cyclée à pH=0 ou 14, il est intéressant de noter que d'après le diagramme de Pourbaix, aucun oxyde de vanadium n'est stable à pH=0, et que tout oxyde de vanadium d'état d'oxydation supérieur à 3 n'est pas stable non plus à pH=14. En revanche, les oxydes de vanadium sont stables sur une plus grande plage de potentiel lorsque le pH est égal à 7 (voir diagramme de Pourbaix en figure 3.3). On ne peut alors écarter l'hypothèse qu'à pH=7, il puisse y avoir présence d'une couche d'oxyde à la surface du nitrure, et que cette dernière puisse avoir un rôle dans la capacité obtenue dans 1 M CH₃COONH₄. La présence d'oxyde (non-conducteur) en surface du nitrure pourrait d'ailleurs expliquer la perte de capacité plus importante lors de l'augmentation de la vitesse de charge/décharge. Il convient cependant de

souligner que les diagrammes de Pourbaix ne prédisent que le comportement thermodynamique et ne permettent en rien de juger quant à la cinétique des réactions.

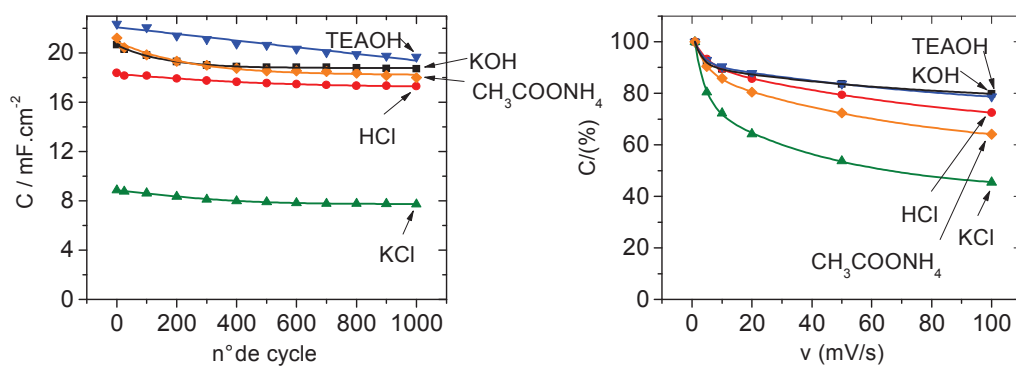


Figure 3.32 a) Evolution de la capacité durant 1000 cycles pour différents électrolytes (1 M) à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sous N₂. b) Capacité à différentes vitesses de balayage pour différents électrolytes (1 M) sous N₂ après 1000 cycles.

On peut remarquer, sur la figure 3.31, que tous les voltampérogrammes cycliques, excepté celui mesuré dans 1 M KCl, présentent au moins un système redox. Les valeurs du potentiel redox apparent ($E^{\circ'}$), pris comme la moyenne entre le potentiel de pic anodique et cathodique, sont portées en graphique en fonction du pH à la figure 3.33a. La composition de chaque électrolyte et leur pH respectif sont rapportés au tableau 3.8. On peut alors voir que les points entre pH 4 et 9, ainsi que les points entre pH 12 et 14, forment deux droites de pentes respectives de 66 ± 1 et 56 ± 8 mV/unité de pH. Ces deux valeurs sont alors proches de 59 mV par unité de pH correspondant à une réaction Nernstienne à 25°C, faisant intervenir un électron et un proton. En reportant ces points sur le diagramme de Pourbaix du vanadium calculé par Kelsall *et al.*³³²(figure 3.33b), on s'aperçoit alors que les points entre les pH 4 et 9 sont alignés sur la ligne de transition entre deux oxydes de vanadium, à savoir V_2O_3 ($V_2^{3+}O_3^{2-}$) et V_3O_5 ($V_2^{3+}V^{4+}O_5^{2-}$). Ceci suggère alors que le pic redox observé dans 1 M CH_3COONH_4 correspondrait à une transition du V^{3+}/V^{4+} . Cependant, les points entre pH 4 et 14 n'étant pas exactement alignés, il est difficile de tirer des conclusions quant à l'origine du pic redox observé dans 1 M KOH à partir de l'observation précédente. De même, en supposant que le potentiel redox apparent le plus positif observé à pH=0 corresponde à la transition V^{3+}/V^{4+} , aucune transition identifiée sur le diagramme de Pourbaix ne permet d'expliquer le potentiel redox plus négatif.

Pour résumer, il a donc été confirmé, dans cette section, que ce sont les ions OH^- qui participent au stockage de charge en milieu alcalin. Par ailleurs, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, la participation des protons au stockage de charge en milieu acide permet d'obtenir une capacité similaire à celle obtenue en milieu alcalin. Enfin, il a été montré, pour la première fois, qu'il est aussi possible d'obtenir la capacité maximale à pH neutre pour un électrolyte à 1 M CH_3COONH_4 . Cependant, il n'a pas été déterminé si ces capacités résultent du même phénomène quel que soit le pH de l'électrolyte. Une comparaison du potentiel redox

apparent observé sur les différents voltampérogrammes, avec le diagramme potentiel-pH réalisé par Kelsall *et al.*³³² (figure 3.33b), suggère cependant que le système redox observé aux pH neutres correspond à la transition V^{3+}/V^{4+} .

Tableau 3.8 Composition et pH des électrolytes utilisés et potentiels redox apparents (E°) mesurés, tracés à la figure 3.33.

Composition	pH	E° (V vs. NHE)
1 M HCl	0,3	0,27 / 0,46
1 M NH_4CH_3COO + 1 M HCH_3COO	5,0	-0,11
1 M NH_4CH_3COO	7,1	-0,25
1 M NH_4CH_3COO + 1 M NH_4OH	8,9	-0,37
0,99 M KCl + 0,01 M KOH	11,9	-0,46
0,1 M KOH	12,6	-0,53
1 M TEAOH	13,6	-0,56
1 M KOH	13,8	-0,58

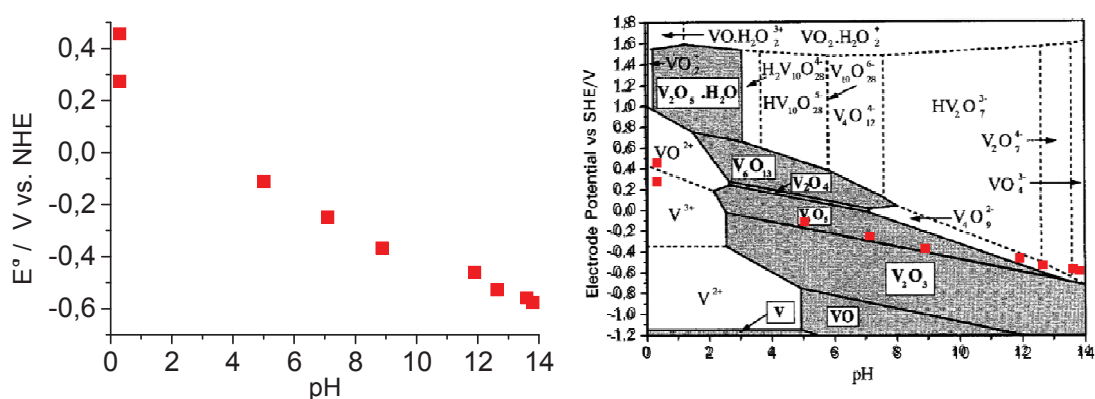


Figure 3.33 a) Potentiel redox apparent vs. pH. b) Données expérimentales de la figure 3.33a sur le diagramme potentiel-pH réalisé par Kelsall *et al.*³³².

3.4.4.2 Influence de l'épaisseur

Dans cette section, des électrodes ayant différentes épaisseurs de VN ont été testées en voltampérométrie cyclique. Pour les tests effectués dans 1 M KOH, un temps de stabilisation de 24 h à circuit ouvert a systématiquement été imposé.

3.4.4.2.1 Evolution de la charge avec le temps de dépôt de VN

Tel que discuté dans la revue de la littérature, il n'a pas encore été démontré de façon claire si le stockage des charges se faisait en surface du nitrure de vanadium ou dans le volume. La figure 3.34, qui présente les charges et capacités obtenues pour différents temps de dépôt de VN, montre que la charge stockée augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de dépôt. Cette augmentation est alors due, soit à un stockage des charges dans le volume du matériau, soit tout simplement à une augmentation de la surface électroactive, via une porosité présente à travers le dépôt, ou encore une augmentation de la rugosité du dépôt. On notera, par ailleurs, que la capacité spécifique obtenue pour un dépôt de 300 nm (60 min) de VN est égale à $240 \pm 30 \text{ F.g}^{-1}$, lorsque rapportée à la masse de VN mesurée pour ce temps de dépôt. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les différentes capacités publiées dans la littérature (voir figure 3.1 et tableau 3.3).

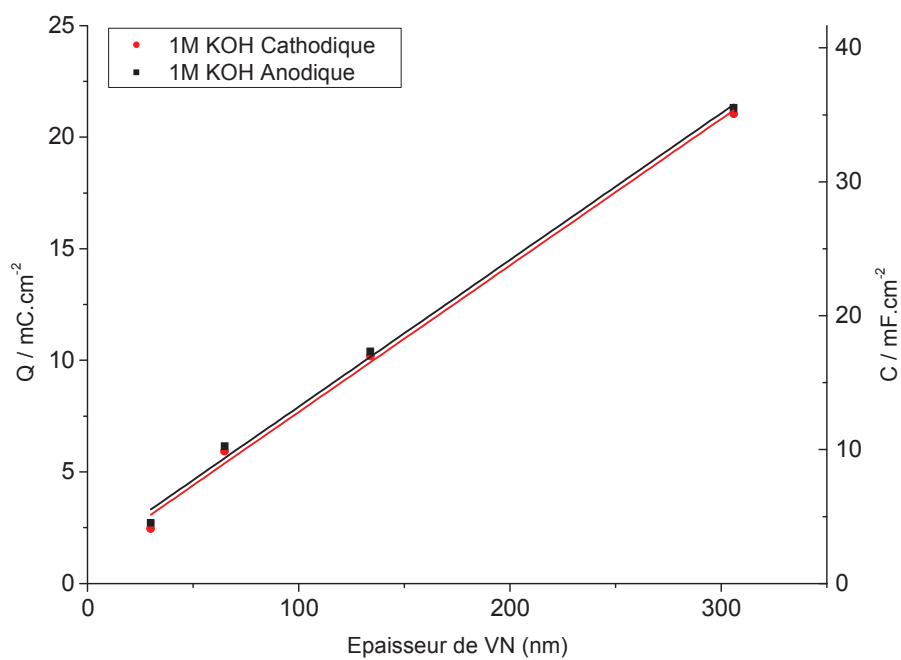


Figure 3.34 Variation de la charge voltampérométrique (Q) et de la capacité surfacique (C) en fonction de l'épaisseur de VN déposé sur 200 nm de Ti.

3.4.4.2.2 Détermination de la surface active par voltampérométrie cyclique en présence d'un complexe de ruthénium.

Afin de déterminer si la capacité est constante par unité de volume ou de surface électroactive, il peut être intéressant de déterminer la valeur de la surface électroactive. Lorsqu'une voltampérométrie cyclique est réalisée dans un système Nernstien, telle que la réduction d'une espèce électroactive, alors le courant de pic mesuré (réduction) est prédit par l'équation suivante⁸ :

$$I_p = 0,44635 (F^3/RT)^{1/2} n^{3/2} A D_O^{1/2} C_O^* v^{1/2} \quad (3.7)$$

où I_p est le courant de pic de réduction en ampères, T est la température en K, A est l'aire de l'électrode en cm^2 , D_O est le coefficient de diffusion de l'espèce oxydée en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, C_O^* est la concentration de l'espèce oxydée dans le volume de la solution en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ et v est la vitesse de balayage en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. On comprend alors que si les paramètres T , D_O , C_O^* et v sont maintenus constants, la variation de I_p sera proportionnelle à la variation de l'aire de l'électrode. En comparant alors les valeurs de I_p obtenues pour une électrode de surface connue et une électrode dont la surface est inconnue, il est possible de déterminer la surface électroactive de cette dernière électrode.

3.4.4.2.2.1 Détermination de la surface

Afin de déterminer la surface électroactive dans les conditions qui ont permis l'obtention du maximum de capacité, il est nécessaire d'utiliser le même électrolyte support, soit 1 M HCl ou 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ou 1 M KOH. Il est aussi nécessaire d'utiliser une espèce électroactive qui soit non seulement soluble dans l'un de ces électrolytes, mais aussi sur la plage de potentiel de stabilité du nitrure dans ce même électrolyte. Il a finalement été décidé d'utiliser une solution de 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. En effet, cette sonde électrochimique est électroactive sur la

plage de potentiel utilisée auparavant pour tester VN dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Les électrodes de VN de différentes épaisseurs, ainsi qu'une électrode en disque de carbone vitreux de surface connue, ont donc été cyclées dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ avec et sans 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ à différentes vitesses.

La figure 3.35a compare les voltampérogrammes d'un dépôt de 6 min de VN cyclé dans 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ avec et sans 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. On peut alors voir clairement la contribution du complexe de ruthénium au courant généré. En soustrayant la part de courant due à la capacité de VN dans la solution 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, nous pouvons en déduire le courant inhérent à la réaction d'oxydoréduction du complexe de ruthénium (équation 3.8) (voir figure 3.35b). Le fait de procéder ainsi pour différentes vitesses de balayage permet d'obtenir plusieurs points de mesure pour chaque électrode.

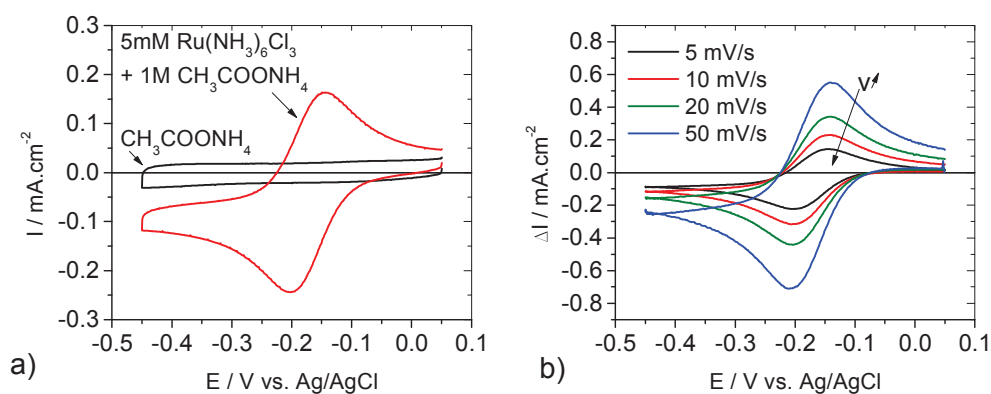
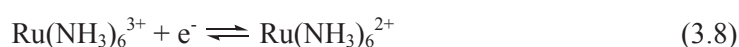


Figure 3.35 a) Voltampérogramme cyclique d'une électrode de Ti 60 nm / VN 30 nm cyclée à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ avec et sans 5 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. b) Soustraction des courants obtenus avec et sans $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ à différentes vitesses de balayage.

La figure 3.36 présente les valeurs de surface calculées à partir des courants de pics inhérents à l'oxydation et la réduction du complexe de ruthénium en fonction de l'épaisseur du film de VN. Celles-ci sont comparées à la surface géométrique (0,5 cm²) des électrodes. On peut alors s'apercevoir que pour un dépôt de 30 nm, la surface déterminée par cette technique est égale à la surface géométrique. Par ailleurs, la surface ne semble pas augmenter de façon linéaire avec l'épaisseur de dépôt, contrairement à la capacité. L'augmentation de surface mesurée peut alors correspondre à une légère augmentation de la rugosité lorsque l'épaisseur de dépôt croît. On notera par ailleurs que le ratio surface « développée »/surface géométrique pour le dépôt Ti 60 nm / VN 140 nm calculé par cette technique ($1,4 \pm 0,4$) est égal à celui déterminé par AFM ($1,43 \pm 0,01$). Ceci confirme alors que la surface « électroactive » calculée correspond à la surface engendrée par la rugosité de surface.

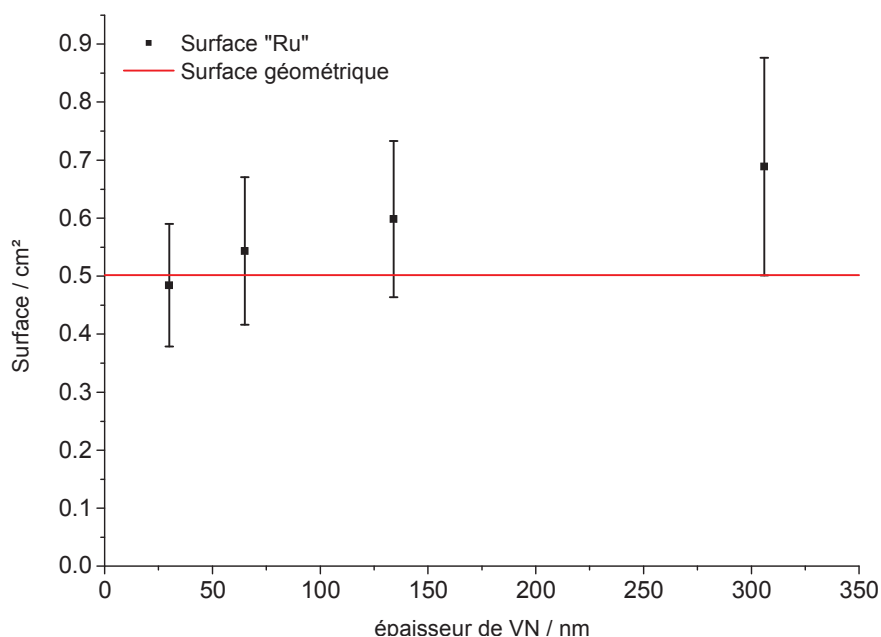


Figure 3.36 Surface électroactive calculée à partir du courant de pic pour la réduction de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ en fonction de l'épaisseur du dépôt de VN.

3.4.4.2.2 Comparaison : charge par unité de surface et charge par unité d'épaisseur, et discussion.

La figure 3.37 compare les capacités obtenues par unité de surface géométrique (figure 3.37a), de surface « électroactive » (figure 3.37b) ou de volume de nitrure de vanadium (figure 3.37c). On peut alors voir que la capacité par unité de surface, déterminée par les courants de pics redox du complexe de ruthénium, n'est pas constante avec le temps de dépôt. En revanche, la capacité par unité de volume de VN montre une tendance de stabilité en fonction du temps de dépôt avec un maximum de capacité volumique d'environ 1500 F.cm^{-3} pour les films les plus minces de VN. Cependant, une diminution de 27% est observée lorsque l'épaisseur augmente. Ceci peut être expliqué par une diminution de l'accès des ions au volume du matériau lorsque celui-ci augmente.

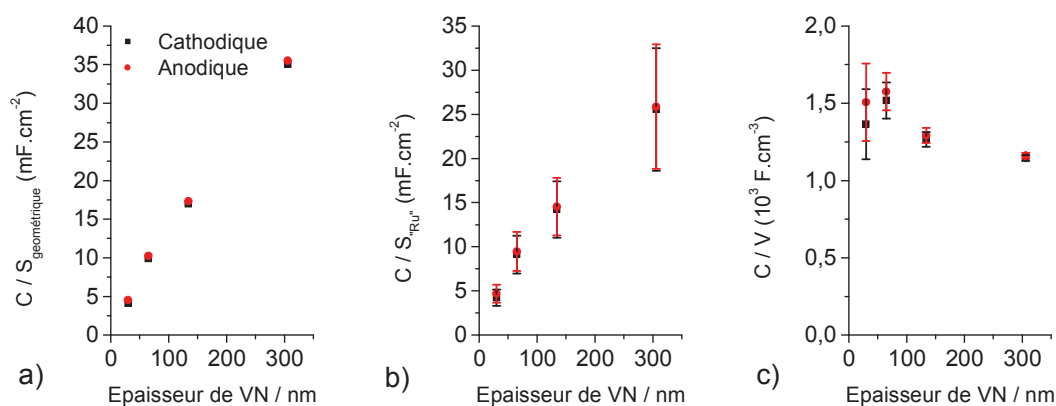


Figure 3.37 Variation de la capacité a) par unité de surface géométrique, b) par unité de surface "électroactive Ru" et c) par unité de volume de VN en fonction de l'épaisseur de VN.

Ces observations peuvent signifier deux choses : soit le stockage des charges se fait bel et bien dans le volume du matériau, soit la méthode utilisée pour déterminer la surface électroactive n'est pas adaptée au type de surface que l'on veut mesurer. En effet, Bard et Faulkner⁸ ont montré que les équations destinées à décrire les flux de courants dépendent de l'échelle de temps sur laquelle l'expérience est effectuée. Autrement dit et tel qu'illustré en figure 3.38, le courant contrôlé par la diffusion des espèces dans l'électrolyte à la surface de l'électrode va dépendre des « surfaces » de concentration constante en espèce réactive dans la couche de diffusion. On comprend alors que si le diamètre de la « porosité » est plus petit que l'épaisseur de la couche de diffusion, alors la surface apparente sera seulement la surface géométrique. Ceci pourrait expliquer la valeur légèrement inférieure du ratio surface électroactive/surface géométrique quand celui-ci est calculé par la technique électrochimique plutôt que par AFM.

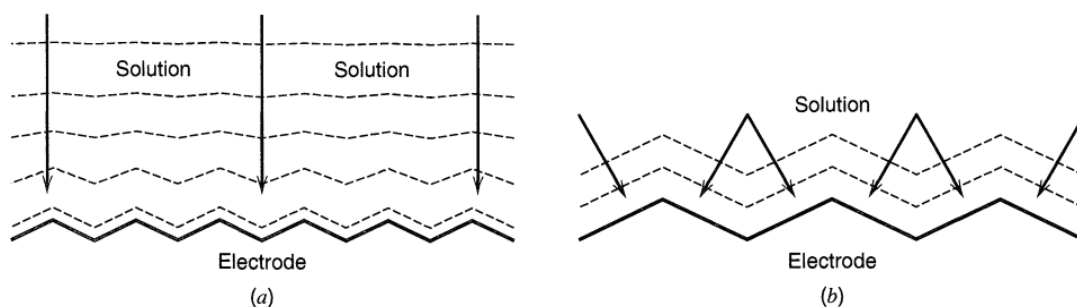


Figure 3.38 a) Champs de diffusion à long temps d'expérience et b) à court temps d'expérience. Les pointillés représentent les surfaces de concentration constante dans la couche de diffusion, les flèches indiquent les gradients de concentration⁸.

3.4.4.2.3 Considération cinétique

3.4.4.2.3.1 Théorie

Un autre moyen pour obtenir des informations sur le mécanisme mis en œuvre dans le stockage des charges est de déterminer l'effet de la vitesse de balayage sur le voltampérogramme cyclique. En effet, idéalement, les courants régis par un phénomène de diffusion sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage (v) utilisée en voltampérométrie cyclique, tandis que les courants générés par un mécanisme capacitif ou pseudocapacitif sont idéalement proportionnels à la vitesse de balayage. Au vu de ces considérations cinétiques, Ardizzone et al.⁵¹ ont démontré que le mécanisme de stockage des charges dans RuO_2 prend place tant en surface que dans le volume du matériau. En effet, en traçant un graphique de la charge voltampérométrique $1/q$ en fonction de $v^{1/2}$ (voir figure 3.39), ils ont montré qu'une portion du stockage des charges, celle du stockage dans le volume, est cinétiquement limitée par un phénomène de diffusion. Cette diffusion est alors suggérée être celle des protons dans la matrice hydratée du RuO_2 . Ainsi, une limitation cinétique de la charge ou du courant, s'apparentant à celle imposée par un phénomène de diffusion, peut être un bon indicateur du rôle du volume du matériau dans le mécanisme de stockage des charges.

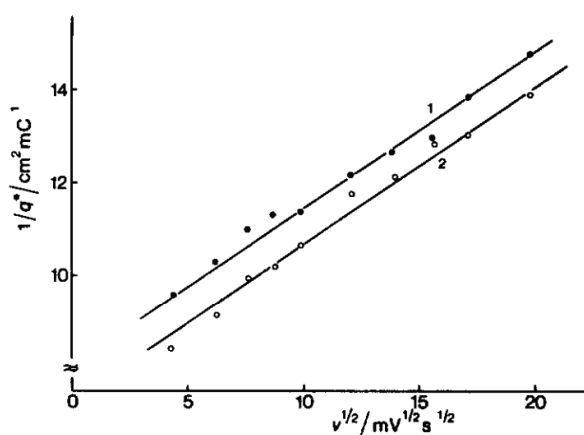


Figure 3.39 Variation de l'inverse de la charge en fonction de $v^{1/2}$ pour RuO_2 dans 1) HClO_4 et 2) KOH ⁵¹.

Toujours avec les mêmes considérations, Augustyn *et al.*^{345,346} proposent d'étudier l'évolution du courant en fonction de la vitesse de balayage, selon la relation suivante : $i = av^b$, où une valeur de $b=0,5$ décrit alors un comportement purement contrôlé par la diffusion et $b = 1$ est un courant purement capacitif ou pseudocapacitif (non-limité par un phénomène de diffusion). En traçant un graphique de $\log i$ vs. $\log v$, il est alors possible de déterminer la valeur de b et ainsi de savoir si le mécanisme électrochimique est contrôlé par la diffusion ou non. Cette analyse a été effectuée pour le courant de pic observé lors de l'intercalation/déintercalation de lithium dans Nb_2O_5 (figure 3.40a). Augustin *et al.*³⁴⁶ ont ainsi pu montrer que la transition d'un comportement « pseudocapacitif » vers un comportement « faradique » prend place lorsque la vitesse de balayage est égale ou supérieure à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

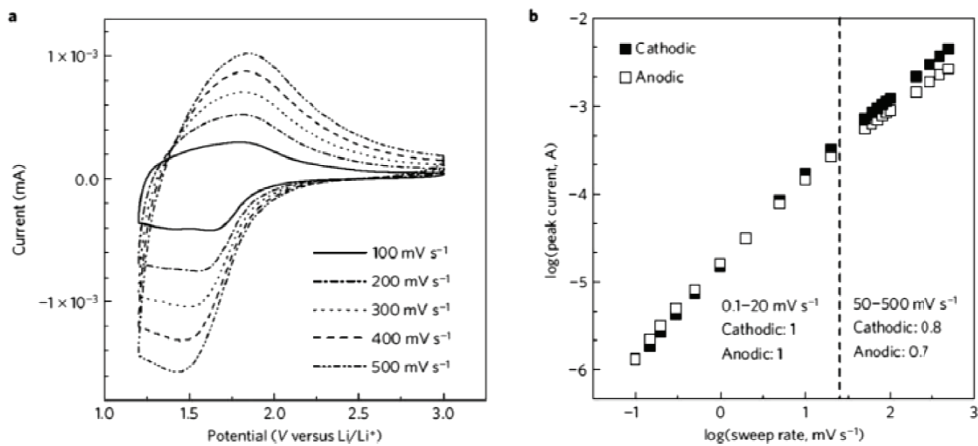


Figure 3.40 Analyse cinétique du comportement électrochimique de T- Nb_2O_5 : a) Voltampérogrammes cycliques de 100 à $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M $LiClO_4$ dans du carbonate de propylène. b) Détermination de la valeur de b dans la relation $i=av^b$ pour différentes vitesses de balayage³⁴⁵.

Il doit être mentionné que lors de ces expériences, il est important de minimiser à tout prix la résistance du système afin de diminuer l'influence de la chute ohmique sur le potentiel appliqué et sur le courant mesuré. Dans nos expériences, des dépôts de 36 min de Ti (280 nm), dont la résistivité est la moins grande, sont utilisés, ainsi que la compensation automatique de chute ohmique via le logiciel Ec-lab. On peut ainsi observer, sur les voltampérogrammes cycliques présentés en figure 3.41, un comportement typique d'une diminution de résistance lorsque la compensation de la chute ohmique est utilisée, à savoir une remontée plus rapide du courant lors des changements de direction du balayage en potentiel.

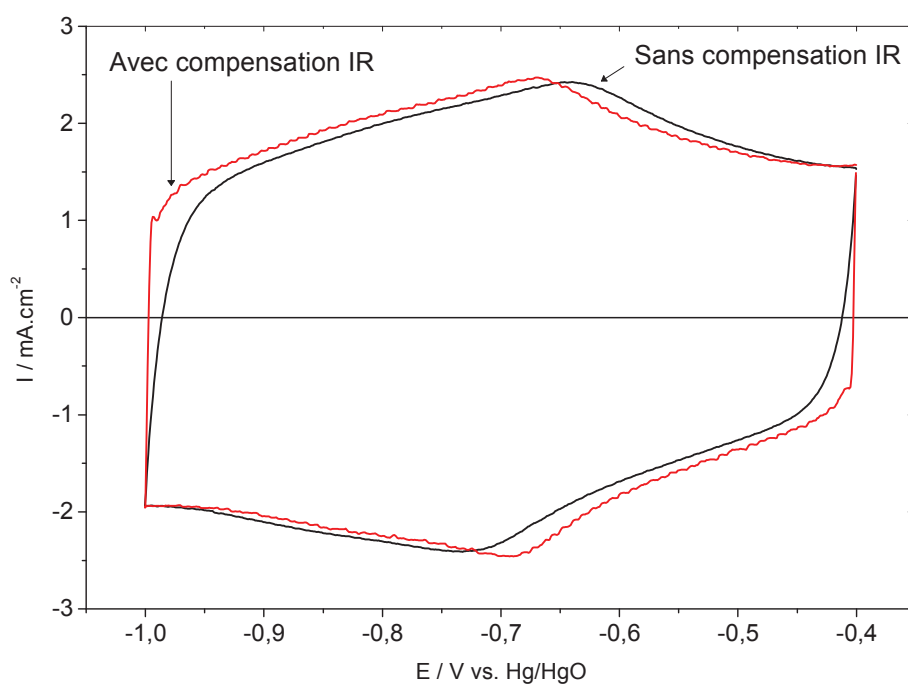


Figure 3.41 Comparaison des voltampérogrammes cycliques à $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ avec et sans compensation de chute ohmique d'un dépôt de Ti 200 nm / VN 30 nm.

3.4.4.2.3.2 Résultats

La figure 3.42 présente les courbes typiques obtenues pour une électrode de VN. La figure 3.42a montre qu'une relation linéaire est observée entre $\log i$ et $\log v$ avec une pente égale à 0,97. Une telle valeur de pente proche de 1 démontre alors un comportement non limité par la diffusion et est plutôt caractéristique d'un phénomène de surface. De plus, contrairement à ce qui a été observé pour Nb_2O_5 par Augustyn *et al.*³⁴⁵ (voir figure 3.40b), le fait que la pente observée soit la même sur toute la gamme de vitesses testées ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), signifie qu'il n'y a aucune transition dans la cinétique du mécanisme de stockage de charge et corrobore l'hypothèse d'un phénomène de surface.

La figure 3.42b montre l'évolution du potentiel des pics cathodique et anodique en fonction de la vitesse de balayage. Cette représentation a été proposée par Conway³⁴⁷ et permet alors de déterminer la vitesse de cyclage v_0 à partir de laquelle, le système quitte un comportement réversible (potentiel de pic non dépendant de v) pour se diriger vers un comportement quasi-réversible ou irréversible (d'un point de vue cinétique) pour lequel le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage.

On peut alors voir en figure 3.42b que le système reste réversible jusqu'à $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le maintien du comportement réversible jusqu'à une telle vitesse suggère alors que l'on est en présence d'un phénomène de surface^{346,348}. On remarquera, par ailleurs, que le passage d'un comportement réversible à quasi-réversible ou irréversible autour de $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (figure 3.42b) n'a aucune influence sur la valeur de b (figure 3.42a), tel que discuté plus haut. Encore une fois, le fait que le courant ne soit en aucun cas régi par un phénomène de diffusion, même lorsque le système est hors équilibre, est une bonne indication que le phénomène observé est un phénomène de surface.

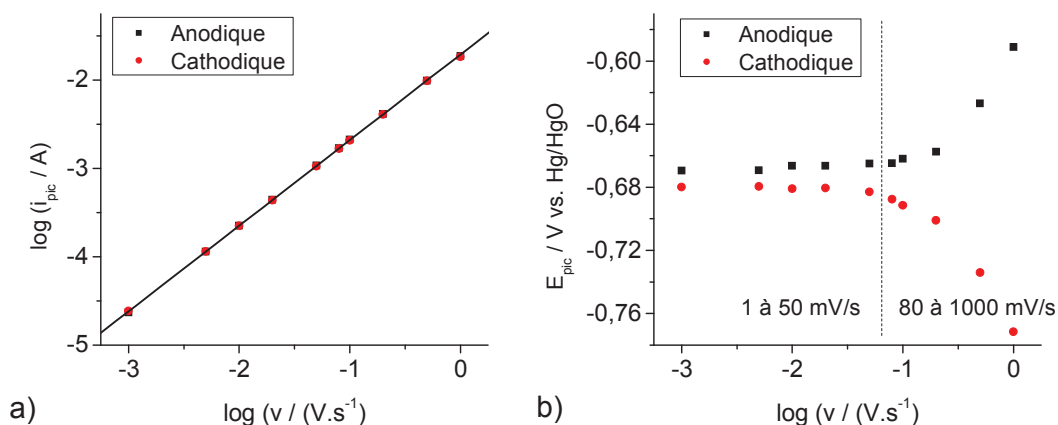


Figure 3.42 Graphiques typiques obtenus pour une électrode de VN dans 1 M KOH : a) Détermination du paramètre b dans la relation $i=av^b$ pour les courants de pics. b) Evolution du potentiel de pics en fonction de la vitesse de balayage.

Le tableau 3.9 présente les valeurs de b calculées à partir des courants de pics cathodique et anodique pour différentes épaisseurs de VN et différents électrolytes. En comparant les valeurs de b obtenues dans 1 M KOH, on peut voir que toutes les valeurs sont supérieures à 0,96 quelle que soit l'épaisseur de VN. Cela indique à nouveau que le mécanisme n'est pas limité par la diffusion, jusqu'à une vitesse de balayage de $1 V.s^{-1}$, et ce quelle que soit l'épaisseur du dépôt de VN. Par contre, puisque les courants et donc les capacités mesurées sont proportionnelles à l'épaisseur de VN, le fait que la capacité augmente avec l'épaisseur de dépôt, sans que celle-ci soit limitée par la diffusion ($b=cste \approx 1$), suggère alors que cette augmentation de capacité est due à une augmentation de surface de l'électrode. Cette augmentation de surface proportionnelle à l'épaisseur de dépôt est alors probablement due à une porosité uniformément répartie dans l'épaisseur du dépôt. Les valeurs similaires de b pour les électrolytes 1 M KOH, 0,1 M KOH et 1 M HCl montrent que les capacités mesurées dans ces électrolytes prennent toutes leurs origines dans un procédé de surface.

Tableau 3.9 Valeur du paramètre b dans $i = av^b$ pour différentes épaisseurs de VN et différents électrolytes.

Épaisseur de VN (nm)	électrolyte	b = pente pic anodique	b = pente pic cathodique
30	1 M KOH*	0,97	0,97
65	1 M KOH*	0,97	0,97
134	1 M KOH*	0,98	0,97
306	1 M KOH*	0,97	0,96
134	0,1 M KOH*	0,96	0,97
306	1 M HCl**	0,96	0,96
30	1 M CH ₃ COONH ₄ **	0,93	0,87
65	1 M CH ₃ COONH ₄ **	0,92	0,89
134	1 M CH ₃ COONH ₄ **	0,90	0,85
306	1 M CH ₃ COONH ₄ **	0,91	0,86
Les déviations standards sur les pentes calculées sont inférieures ou égales à 0,01			
*Etude réalisée pour v variant de 1 à 1000 mV.s ⁻¹			
**Etude réalisée pour v variant de 1 à 100 mV.s ⁻¹			

Les valeurs de b calculées pour 1 M CH₃COONH₄ entre 1 et 100 mV.s⁻¹, données dans le tableau 3.9, indiquent que l'épaisseur de dépôt n'a pas d'influence sur la cinétique du mécanisme de stockage des charges, malgré l'augmentation de capacité proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur. Ceci suggère encore une fois un mécanisme de surface ou proche surface, avec une surface « interne » (porosité) augmentant avec l'épaisseur de dépôt.

En revanche, on notera une valeur moyenne de $b = 0,91$ pour le processus anodique et $b = 0,87$ pour le processus cathodique dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Ces valeurs sont plus faibles que celles observées à $\text{pH}=14$ et 0, et indiquent un comportement partiellement limité par la diffusion. On se souvient qu'à $\text{pH}=7$, l'oxyde de surface est stable. Ce changement de cinétique peut alors être dû à une interaction avec l'oxyde, limitant le passage des ions, ou encore à la participation d'une fine couche d'oxyde dans le mécanisme de stockage des charges dans cet électrolyte.

On soulignera aussi les différences importantes de tailles et de mobilités ioniques⁸ des ions NH_4^+ ($7,61 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) et CH_3COO^- ($4,24 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) par rapport aux ions H^+ ($36,25 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) et OH^- ($20,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$). Ces dernières peuvent aussi être une cause des différences de cinétiques observées.

De manière générale, nous pouvons conclure que de par la cinétique du phénomène de stockage des charges, ce dernier se fait en surface tel que Choi *et al.*⁸⁷ l'avait proposé. L'augmentation linéaire de la capacité avec l'épaisseur de dépôt est donc un effet d'une porosité interne accessible par l'électrolyte.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au nitrure de vanadium en tant qu'électrode de supercondensateur électrochimique. Des couches minces de VN ont été obtenues par pulvérisation cathodique réactive et étudiées en tant qu'électrodes de supercondensateur électrochimique.

3.5.1 Caractérisations physico-chimiques

Ces dépôts ont tout d'abord fait l'objet de caractérisations physico-chimiques. Ainsi, en mesurant l'épaisseur de dépôt pour différentes durées de dépôt dans nos conditions de dépôt, une vitesse de croissance de $4,6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a été calculée. Par ailleurs, en comparant le volume du dépôt et la masse mesurée, il a été déterminé que les dépôts de VN sont proches de la densité maximale. Cette observation est par ailleurs en accord avec l'observation de dépôts rugueux, mais peu poreux, faite par MEB et AFM. Les résistivités du nitrure déposé sont de l'ordre de $1,6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Pour ce qui est de la composition chimique et de la structure du VN, des analyses par DRX et XPS ont été effectuées. L'analyse par DRX met alors en évidence un paramètre de maille cubique légèrement inférieur à celui d'un VN parfaitement stœchiométrique. Ceci peut alors être révélateur soit d'une sous-stœchiométrie de notre nitrure, auquel cas le nitrure obtenu serait de formule $\text{VN}_{0,84}$, soit de la présence d'un oxynitrure et non d'un nitrure. Les résultats de l'analyse XPS mettent en évidence deux contributions distinctes du vanadium. En effet, une première contribution est révélatrice de la présence d'oxyde de vanadium en surface du matériau, confirmée par le spectre de l'oxygène. La deuxième contribution suggère la présence d'un nitrure de vanadium dont le degré d'oxydation du cation métallique est inférieur à 3. Cette dernière observation corrobore alors l'hypothèse d'une sous-stœchiométrie en azote ou de la présence d'un oxynitrure. Il paraît cependant difficile de conclure sur l'une ou l'autre de ces deux possibilités.

3.5.2 Electrochimie :

Dans un premier temps, les différents paramètres importants afin d'assurer une bonne durée de vie en cyclage dans 1 M KOH ont été déterminés. Ainsi, en limitant l'utilisation du nitrure de vanadium sur un intervalle de potentiel égal à $[-1,0 \text{ V} ; -0,4 \text{ V}]$ vs. Hg/HgO et en absence d'oxygène dans l'électrolyte, plus de 96% de la capacité est encore disponible après 10000 cycles. Cette performance est alors supérieure à toutes celles rapportées dans la littérature.

Dans un deuxième temps, le mécanisme de stockage de charge du VN a été étudié par voltampérométrie cyclique dans plusieurs électrolytes. Nous avons pu confirmer qu'à $\text{pH}=14$, seuls les anions OH^- jouent un rôle dans le stockage des charges. De même, en comparant les voltampérogrammes cycliques dans HCl et KCl, on peut constater que les protons jouent un rôle particulier dans le stockage des charges. En accord avec la littérature^{301,326}, un minimum de capacité est obtenu à pH neutre. Toutefois, une exception doit être faite lorsque que les ions NH_4^+ et CH_3COO^- sont en solution. En effet, dans cet électrolyte, la capacité est similaire à celle obtenue dans 1 M KOH ou 1 M HCl. Ce dernier aspect n'a à notre connaissance jamais été rapporté dans la littérature, et peut s'avérer intéressant à exploiter pour une application en supercondensateur électrochimique en milieu aqueux neutre. On peut alors imaginer réaliser un système hybride VN/ $\text{CH}_3\text{COONH}_{4\text{aq}}$ /MnO₂. Cependant, de plus amples travaux doivent être réalisés pour juger de la stabilité du MnO₂ ainsi que des ions NH_4^+ dans ces conditions. Par ailleurs, il convient de noter que les performances d'un système VN//MnO₂, utilisant un électrolyte aqueux de 0,5 M Na₂SO₄, viennent d'être publiées³⁴⁹. En reportant la position du pic redox sur le diagramme potentiel/pH, il a été déterminé que dans 1 M CH₃COONH₄, celui-ci correspond à la transition $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. En revanche, aucune conclusion ne peut être tirée quant aux réactions redox mises en jeu lorsque l'électrode est cyclée dans 1 M HCl ou 1 M KOH.

En testant différentes épaisseurs de dépôt de nitrure, il a été démontré que la charge stockée par l'électrode varie avec l'épaisseur. Ceci est un aspect très intéressant pour une application en microsysteme, avec la possibilité de contrôler la capacité de l'électrode par le simple contrôle du temps de dépôt. On peut néanmoins s'interroger sur l'origine du stockage des charges et sur le rôle que joue le volume du matériau dans ce stockage des charges. En considérant la cinétique du mécanisme, il a été conclu que le phénomène est localisé en surface ou dans la proche surface et que l'augmentation de capacité avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt est due à la présence d'une porosité uniformément répartie dans le volume du dépôt. La capacité surfacique (géométrique) maximale mesurée est de 35 mF.cm^{-2} et correspond donc à 1140 F.cm^{-3} de VN ou encore 240 F.g^{-1} de VN. Cette dernière valeur est par ailleurs du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature^{302,313,326,327}, mais demeure encore très loin de la valeur (1340 F.g^{-1}) rapportée par Choi *et al.*⁸⁷ sur laquelle un doute subsiste puisqu'elle n'a jamais été validée par d'autres études publiées dans la littérature.

3.6 Perspectives

En perspective, il serait intéressant d'allier l'électrochimie à d'autres techniques de caractérisation « in-situ » telles que la microbalance à quartz et/ou l'XPS. Ceci permettrait alors de comprendre le mécanisme de stockage des charges et de confirmer la présence ou l'absence d'oxyde de surface, lorsque le nitrure de vanadium est cyclé dans 1 M KOH, sur l'intervalle de stabilité défini dans cette étude. De plus, les films étudiés dans ce chapitre ont des capacités surfacique et volumique impressionnantes (22 mC.cm^{-2} et $> 730 \text{ C.cm}^{-3}$), ainsi qu'une bonne tenue en cyclage. Nous proposons donc, dans le chapitre suivant, d'utiliser ces mêmes dépôts lors de la réalisation d'un microsysteme VN/KOH_{aq}/CO₃O₄.

CHAPITRE IV

REALISATION D'UN MICROSYSTEME VN/KOH_{AQ}/CO₃O₄

4.1 Introduction

Il a été montré, au chapitre III, qu'il est possible d'obtenir par pulvérisation cathodique des dépôts de nitrure de vanadium de densité proche de la densité théorique. Qui plus est, malgré cette densité élevée, le volume entier du dépôt semble être accessible à l'électrolyte, menant à des capacités surfaciques allant jusqu'à 35 mF.cm⁻² et une capacité volumique supérieure à 1000 F.cm⁻³ dans 1 M KOH. Cette caractéristique des dépôts en fait alors des électrodes attrayantes pour une application en microsupercondensateurs.

Par ailleurs, tel qu'exposé au chapitre II, l'oxyde de cobalt, Co₃O₄, est un matériau actif intéressant pouvant être utilisé en tant qu'électrode positive en milieu alcalin. La réalisation de film mince de ce même oxyde permettrait alors l'assemblage d'un microsystème hybride couplant une électrode pseudocapacitive de VN comme électrode négative et une électrode positive faradique de Co₃O₄ (encore jamais rapporté dans la littérature).

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps ce qu'est un microsupercondensateur électrochimique, ainsi que ses applications. Par la suite, nous passerons en revue tous les condensateurs électrochimiques hybrides macros ou micros employant une électrode de nitrure de vanadium. Enfin, nous décrirons les différentes étapes de réalisation de films minces de Co₃O₄ et d'assemblage d'un microsystème VN (-) /KOH_{aq}/Co₃O₄ (+) et commenterons sur les performances de ce dernier.

4.2 Microsupercondensateur électrochimique^{350,351}

4.2.1 Applications

L'avancée constante de la miniaturisation des différents composants de microélectronique, des capteurs, émetteurs, ou encore de la robotique, a fait apparaître ces dernières années le besoin de sources d'énergie pouvant être intégrées à ces technologies. Les premières sources d'énergie ainsi développées pour répondre à cette demande sont les micropiles et les microbatteries³⁵⁰. Malheureusement, tout comme leurs homologues de plus grande taille, les micropiles ne sont pas rechargeables et les microbatteries souffrent d'une durée de vie médiocre, et d'une faible densité de puissance. Ceci impliquerait alors un remplacement de la batterie lorsque celle-ci est en fin de vie, ainsi qu'un couplage de la microbatterie avec une source d'énergie intermédiaire, de type supercondensateur, pour des applications nécessitant de fortes puissances. Le remplacement de la microbatterie est très contraignant. En effet, les dispositifs sans fil présentent de nombreux avantages, notamment pour leur installation dans des endroits difficiles ou dangereux d'accès³⁵⁰, pour des applications médicales nécessitant une implantation du système par la chirurgie³⁵⁰, ou encore pour le suivi des populations migratoires^{350,351}. Par ailleurs, dans le domaine de l'aéronautique, l'utilisation de capteurs sans fil permet leur intégration dans des endroits non accessibles de l'appareil après assemblage, où l'utilisation de fils, de par leur poids et leur résistance électrique, serait extrêmement inefficace³⁵¹. On comprend alors que dans ce cas précis, la durée de vie doit être égale à celle de l'appareil, soit environ 40 ans³⁵¹. Enfin, le but ultime étant l'intégration complète de la source d'énergie « sur puce », on comprend alors que le composant dont la durée de vie est la plus faible détermine la durée de vie du dispositif entier. On notera, en outre, les environnements extrêmes dans lesquels ces différents dispositifs peuvent être utilisés, notamment avec des températures variant de -50 à 80°C dans l'aéronautique³⁵¹.

Au regard de toutes ces contraintes, de plus en plus d'études proposent d'utiliser des microsystèmes de récupération d'énergie ambiante (nanogénérateurs) comme principale source d'énergie^{352,353}. Ces nanogénérateurs ont pour principe de collecter l'énergie environnante, qu'elle soit solaire, hydraulique, thermique ou mécanique, pour la transformer en électricité et ainsi alimenter le microdispositif³⁵³. Les nanogénérateurs peuvent ainsi être adaptés à l'environnement dans lequel le microdispositif sera utilisé, et représentent ainsi une alternative intéressante aux microbatteries, menant à l'élaboration de microsystèmes indépendants ne requérant aucune maintenance.

Cependant, les faibles courants générés et l'intermittence de ces sources d'énergie impliquent encore à ce stade l'utilisation d'un moyen intermédiaire de stockage de l'énergie. De ce fait, un microdispositif complet, tel que décrit par Wang³⁵² (voir figure 4.1), comprend un récupérateur d'énergie ambiante, un système de stockage, un capteur, un processeur ou contrôleur et un transmetteur. Ainsi, pour un dispositif n'étant actif que périodiquement, et dont la puissance délivrée par le nanogénérateur n'est pas suffisante pour l'alimenter, le système de stockage permet de stocker l'énergie générée pendant la période d'inactivité, pour la restituer lorsqu'un pic de puissance est nécessaire.

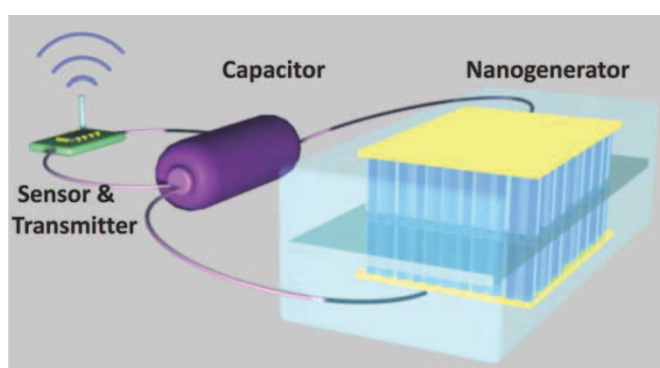


Figure 4.1 Système intégré énergétiquement autonome³⁵².

Tel que relaté dans le premier chapitre, les supercondensateurs électrochimiques, de façon générale, se distinguent des batteries par leur plus faible densité d'énergie, mais surtout par leur plus grande densité de puissance, permettant ainsi de délivrer une grande quantité d'énergie dans un laps de temps très court. A cela on peut ajouter leur longue durée de vie de plusieurs milliers de cycles. Ainsi, en développant des microscondensateurs, ces derniers deviennent des dispositifs de choix pour stocker l'énergie collectée par les récupérateurs d'énergie ambiante, pendant les temps de repos. Ils sont capables de restituer cette énergie sur un court laps de temps, de l'ordre de la seconde, pour alimenter le système de mesure, de transmission, de réception, et ce à répétition sur plusieurs années, sans qu'aucune maintenance ne soit nécessaire.

Tableau 4.1 Caractéristiques de certains supercondensateurs électrochimiques commerciaux³⁵¹.

Compagnie	Surface (mm²)	Épaisseur (mm)	Tension (V)	Capacité (mF)	Référence produit
Seiko Instruments	8	0,9	2,6	14	CP3225A
OptiXtal	99	0,8	2,7	200	Mini # 9
Cellergy	150	1,7	1,4	30	CLG01P030L12
Cap-XX	300	1,25	2,3	150	GZ1

Actuellement, les supercondensateurs commercialisés dont la surface d’empreinte est de l’ordre du millimètre carré ou du centimètre carré ne sont que très peu nombreux et leur épaisseur reste de l’ordre du millimètre (voir tableau 4.1). Parmi ces derniers on notera le supercondensateur commercialisé par Seiko, présentant une surface d’empreinte inférieure à 10 mm² et adapté pour un soudage sur puce par procédé industriel de type « refusion » à 250°C³⁵¹. Une intégration totale des supercondensateurs sur des circuits intégrés nécessite cependant une diminution encore plus poussée de leurs dimensions, tout en gardant des capacités surfaciques acceptables. C’est alors pour répondre à ces besoins, qu’un « nouveau » domaine de recherche, visant à l’élaboration de microscondensateurs émerge depuis les 5 dernières années³⁵¹. Tel que discuté plus haut, la réalisation de ce type de système permet alors leur intégration dans les puces RFID (Radio Fréquence Identification) actives, l’électronique nomade, les réseaux de capteurs sans fil^{350,351}. D’autre part, les avancées dans ce domaine ont aussi permis d’ouvrir le secteur d’application à l’électronique de puissance, avec l’élaboration de microscondensateurs de capacité volumique plus importante que celle des condensateurs électrolytiques, tout en préservant des réponses en fréquences similaires^{354,355}. Ces supercondensateurs pourront donc remplacer les condensateurs électrolytiques utilisés dans les filtres de signal basse tension, employés pour la conversion AC-DC, et contribuer ainsi à diminuer le volume du convertisseur.

4.2.2 Configurations de cellule

Tout comme leurs homologues macroscopiques, les microscondensateurs sont constitués de deux électrodes et d’un électrolyte. L’appellation « micro » fait en revanche allusion aux techniques utilisées pour leur fabrication ainsi qu’à la résolution des motifs d’électrode. Leur épaisseur par ailleurs ne dépasse pas quelques centaines de μm et la surface occupée est inférieure au centimètre carré.

On peut imaginer plusieurs agencements possibles d'électrodes (voir figure 4.2). Cependant, certaines configurations sont plus facilement réalisables que d'autres. La toute première configuration adoptée mimique celle des microbatteries avec deux électrodes planaires empilées, séparées par un électrolyte solide (figure 4.2a). Cette configuration a des avantages, car elle est basée sur des travaux déjà réalisés dans le domaine des batteries. En outre, la surface occupée est maximisée car la surface d'occupation du dispositif est égale à celle de l'électrode, maximisant ainsi la surface occupée. En théorie, l'énergie stockée peut ensuite être modulée par une simple variation de l'épaisseur des électrodes. Malheureusement, l'augmentation de l'épaisseur s'accompagne généralement d'une limitation du transport des charges (électrons et ions). D'autre part, on a l'obligation d'utiliser un électrolyte solide qui constitue un frein important à l'obtention de densités de puissance conséquentes du fait de leur conductivité ionique faible.

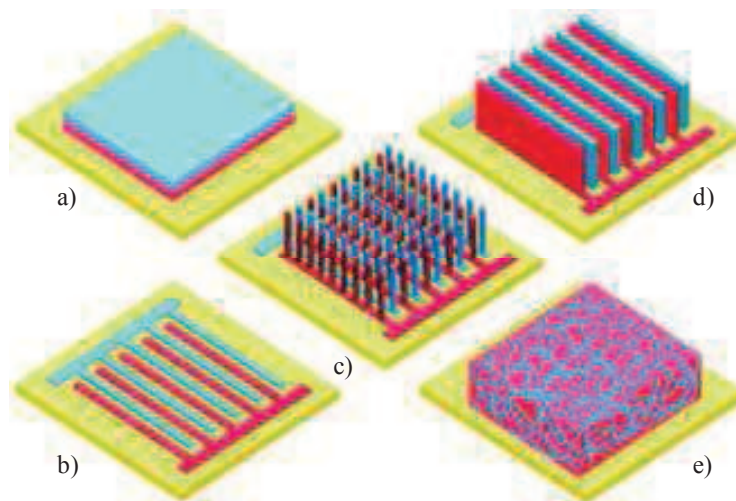


Figure 4.2 Architectures de cellule envisageables pour la réalisation de microsystèmes³⁵⁰.

De ce fait, une deuxième géométrie en deux dimensions est souvent utilisée. Cette dernière consiste à utiliser plusieurs microélectrodes interdigitées dans le plan (voir figure 4.2b). Cette géométrie peut, par exemple, permettre d'utiliser un électrolyte liquide tout en s'affranchissant du séparateur. La distance séparant une électrode d'une autre n'est alors régie que par la limite technologique des méthodes utilisées pour créer les motifs, diminuant ainsi la résistance due à l'électrolyte. Un autre avantage est l'augmentation de la surface développée des électrodes, améliorant ainsi l'accès des ions au volume des matériaux³⁵⁰. Ce dernier point est d'autant plus avantageux lors de l'utilisation de matériaux lamellaires (ex : graphène) pouvant être orientés parallèlement au substrat^{350,356}. Il a ainsi été montré que pour une surface donnée, en augmentant le nombre de microélectrodes et en diminuant l'espace entre chaque, il est possible d'augmenter considérablement la réponse en puissance du système.

L'architecture interdigitée peut par ailleurs être mise en place de deux façons. La première consiste à déposer les deux collecteurs de courants interdigités puis à déposer sur chacun le matériau actif. La deuxième solution est de déposer à la fois le matériau de collecteur de courant et le matériau ou le précurseur du matériau actif, puis ensuite de délimiter, par différentes techniques d'abrasion, chacune des électrodes. Cette deuxième technique est alors avantageuse lors de la réalisation d'un supercondensateur symétrique, où les deux électrodes sont faites du même matériau³⁵⁷.

Les figures 4.2c et d représentent des concepts qui commencent seulement à apparaître dans la littérature. Ceux-ci sont souvent réalisés par le biais de gravures dans le substrat de silicium. Une fois les structures réalisées, celles-ci peuvent être recouvertes de différentes matières actives (croissance de nanoarbres de silicium³⁵⁸, dépôt de MnO_2 ³⁵⁹). De la même façon, des résines peuvent être mises en forme par photolithographie, suivie d'une pyrolyse, afin de former des collecteurs de courants

surplombés de colonnes³⁶⁰⁻³⁶² (figure 4.2c). Le matériau ainsi obtenu est un carbone vitreux de faible surface spécifique. Cependant, des conditions de pyrolyse adaptées³⁶³ ou encore une activation du carbone³⁶² peuvent être effectuées afin d'augmenter la surface spécifique. Ces structures peuvent aussi servir de collecteur de courant pour d'autres matériaux (ex : nanotubes de carbone³⁶¹ ou polypyrrole³⁶⁰). Un autre procédé s'inspirant des travaux effectués pour les microbatteries consiste à réaliser, par abrasion du substrat de silicium, un moule dans lequel est injecté un mélange de matière active et de polymère. Une fois les matériaux actifs mis en place, les bords du « moule » sont à leur tour abrasés, laissant alors apparent une structure d'électrodes 3D^{364,365}. Avec le développement de l'impression 3D, on peut aussi s'attendre à voir de plus en plus de design de microsystemes réalisés via cette technique³⁶⁶.

La dernière architecture proposée à la figure 4.2e nécessite l'élaboration d'électrodes sous forme de réseaux interpénétrants, avec la présentation d'une fine couche d'électrolyte solide entre les électrodes^{367,368}. Bien que l'élaboration d'aérogels et autres structures à porosité contrôlée³⁶⁹ soit de plus en plus maîtrisée, aucun système complet 3D n'a encore été rapporté dans la littérature.

4.2.3 Procédé de fabrication

4.2.3.1 Préparation de matériaux d'électrodes

Comme pour les supercondensateurs, les matériaux actifs pouvant être utilisés en microsupercondensateurs sont capacitifs ou pseudocapacitifs. C'est alors principalement les méthodes de mise en forme qui diffèrent, sachant que ces dernières doivent être le plus possible compatibles avec les méthodes de fabrication utilisées en microélectronique.

Ici, nous rapportons les différentes techniques pouvant être utilisées pour synthétiser des films minces employés par la suite en tant qu'électrode de supercondensateur.

4.2.3.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Déjà utilisée dans l'industrie du semi-conducteur, cette technique est donc relativement bien adaptée pour intégrer la fabrication d'un microsupercondensateur lors de la fabrication du dispositif entier. Le procédé de CVD permet donc la croissance de nanotubes de carbone³⁷⁰, de graphène³⁵⁴⁻³⁵⁶, ou encore de silicium^{358,371}.

La particularité des électrodes réalisées par cette méthode est la réalisation de structures à porosités ouvertes larges, ainsi qu'un très bon contact électronique avec le collecteur de courant^{354,355}. Ainsi, Honda *et al.* rapportent la réalisation d'une électrode à base de nanotubes de carbone alignés verticalement, avec une capacité de 10-15 F.g⁻¹ et un très bon comportement à fort régime de charge/décharge³⁷⁰. Miller *et al.* ont réalisé un microsupercondensateur à base de graphène aligné verticalement, avec une constante de temps de l'ordre de 200 μ s³⁵⁴, comparable à celle d'un condensateur électrolytique. Thissandier *et al.* montrent la croissance de nanofils de silicium³⁷¹ puis de nanoarbres³⁵⁸ directement sur un substrat de silicium fortement dopé. L'utilisation de ces structures en tant qu'électrodes dans un électrolyte organique a permis de créer des supercondensateurs présentant une excellente stabilité en cyclage (2% de perte après 1 million de charge/décharge)³⁵⁸.

4.2.3.1.2 Impression en jet d'encre

L'impression d'encre est une technique déjà utilisée dans le domaine des piles solaires, des transistors en films minces, ou encore pour le stockage électrochimique d'énergie³⁷². Il a ainsi été réalisé un système à base de nanotubes de carbone (NTCs) avec un électrolyte gélifié (PVA-H₃PO₄)³⁷³. Cette technique peut aussi être utilisée pour l'impression de précurseurs. Il a ainsi été déposé une encre à base d'oxyde de graphène (facilement dispersé en solvant polaire) sur une feuille de titane³⁷⁴. Cet oxyde est par la suite réduit thermiquement, résultant en une électrode de capacité massique de 132 F.g⁻¹.

On pourra aussi noter la réalisation d'un microsystème de 2,1 mF.cm⁻², par impression d'une encre à base de carbone activé, sur des collecteurs de courants d'or interdigités (largeur minimale du design d'électrode 40 μm)³⁷⁵ (voir figure 4.3).

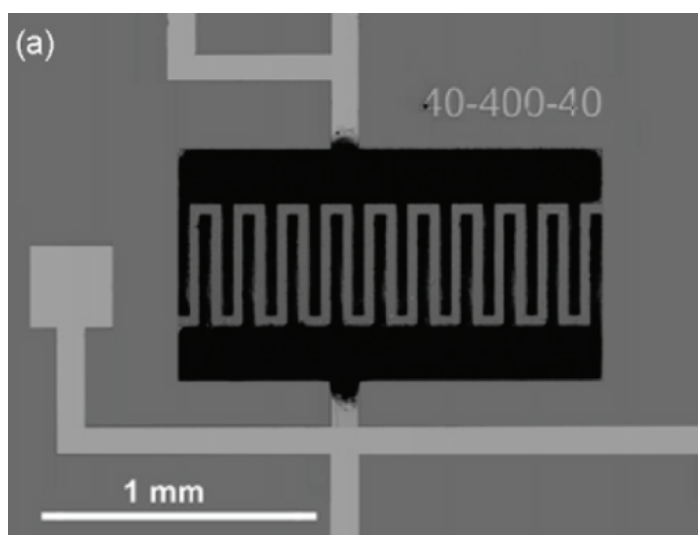


Figure 4.3 Microsupercondensateur avec 20 doigts de 40 μm de largeur et 400 μm de long, et séparés de 40 μm³⁷⁵.

4.2.3.1.3 Dépôt « Layer-By-Layer »

Le dépôt « layer-by-layer » est un dépôt successif de matériaux chargés positivement puis de matériaux chargés négativement. Ainsi, en utilisant des nanotubes fonctionnalisés par des groupements carboxyliques (charge négative) et des NTCs, comportant des groupements amines (charge positive), Lee *et al.* ont obtenu des électrodes de capacité égale à 132 F.cm^{-3} dans $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ³⁷⁶. Des capacités similaires ont été obtenues pour une électrode d'oxyde de graphène réduit et de NTCs. La capacité volumique peut encore être plus améliorée par l'utilisation d'un matériau pseudocapacitif tel que la polyaniline entre des couches d'oxyde de graphène réduit (584 F.cm^{-3})³⁷⁷.

4.2.3.1.4 Dépôt par aérosols

Cette technique permet d'obtenir des dépôts de morphologie similaire à celle obtenue par jet d'encre ou électrophorèse. Il est alors possible de réaliser des films de NTCs, dont l'épaisseur du dépôt peut être contrôlée par le temps de dépôt et de ce fait permettre de contrôler la capacité de l'électrode³⁷⁸. Des films de graphène ont aussi été réalisés par cette même technique³⁷⁹. Les électrodes ont montré avoir un bon comportement en puissance^{378,379}.

La préparation de films minces de matériaux pseudocapacitifs peut aussi être imaginée. On notera par exemple la préparation de film de RuO_2 par pulvérisation pyrolytique d'une solution de chlorure de ruthénium³⁸⁰.

4.2.3.1.5 Pulvérisation cathodique

Tel que discuté au chapitre 3, la pulvérisation cathodique est une technique déjà bien développée dans l'industrie. Cette technique permet, par ailleurs, de déposer soit un matériau respectant strictement la stœchiométrie de la cible (par exemple dépôt de métaux³⁸¹, de céramique ou d'électrolyte solide (LIPON^{381,382}) en utilisant un plasma d'argon, soit de déposer des oxydes (RuO_2 ^{381,382}), (MnO_x ³⁸³), (Co_3O_4 ³⁸⁴) ou des nitrures (voir Chapitre 3) directement à partir d'une cible métallique, en utilisant un plasma réactif (mélange d'argon et d'oxygène ou d'azote).

On peut aussi tout simplement déposer des précurseurs, en déposant par exemple un film de manganèse qui sera par la suite oxydé électrochimiquement³⁸⁵. Il est aussi possible d'obtenir des dépôts orientés de carbures (ex : TiC), qui seront par la suite traités par chloration, pour former des dépôts CDC (Carbide Derivated Carbone) denses et très organisés³⁶⁻³⁸. Une capacité volumique de 180 F.cm^{-3} a ainsi été obtenue en milieu organique³⁷.

4.2.3.1.6 Dépôt électrochimique ou par électrophorèse

Cette technique de dépôt présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et dont l'appareillage n'est pas très dispendieux (pas besoin de vide poussé par exemple). Elle peut par ailleurs être appliquée à grande échelle. Un autre avantage non négligeable lors de la réalisation d'un microsupercondensateur à électrodes interdigitées est la sélectivité du collecteur de courant sur lequel se fait le dépôt, et ce, sans l'usage d'un masque. De ce fait, la réalisation de systèmes asymétriques (utilisant deux électrodes capacitives ou pseudocapitves, voir section 1.3.1) ou hybrides (utilisant une électrode faradique et l'autre capacitive ou pseudocapacitive, voir section 1.3.2) est facile à mettre en œuvre.

Le dépôt de matériaux actifs peut se faire soit à partir d'une suspension de particules (dans ce cas on parle d'électrophorèse), soit à partir d'une solution contenant des ions (dans le cas d'un dépôt inorganique) ou de monomères (dans le cas d'une électropolymérisation), et l'on parle alors de dépôt électrochimique.

L'électrophorèse est habituellement utilisée lors du dépôt de particules de carbone. Ainsi, des électrodes de carbone activé³⁸⁶, de NTCs³⁸⁶, de graphène³⁸⁷ ou encore d'oignons de carbone³⁸⁶ ont été réalisées. Dernièrement, la réduction et le dépôt simultané d'une suspension d'oxyde de graphène a été rapportée. Les performances de l'électrode obtenue sont comparables à celles d'une électrode de graphène aligné verticalement par CVD, avec un angle de phase de 84°, à une fréquence de 120 Hz, comparable à celui d'un condensateur électrolytique utilisé dans les systèmes de redressement et lissage de la tension (AC-DC)³⁸⁸.

Par dépôt électrochimique, il est aussi possible de déposer des oxydes (MnO_2 ^{359,389,390}, RuO_2 ³⁹¹, NiO ¹⁵⁸) ou des hydroxydes (Ni(OH)_2 ³⁹²⁻³⁹⁴, CoOOH ¹⁸⁵, Co(OH)_2 ^{185,200}). Lokhande *et al.* passent en revue les différentes synthèses de films minces d'oxydes testés en tant qu'électrode de supercondensateur³⁹⁵. Tel qu'abordé précédemment, l'électropolymérisation de polyaniline³⁹⁶ ou de polypyrrole^{360,396} est facilement réalisable.

4.2.3.1.7 Autres méthodes

Parmi les autres méthodes de préparation de films minces, on peut aussi citer le dépôt centrifuge de précurseurs, qui suite à une pyrolyse permet d'obtenir des films minces de carbone³⁵⁷. Les conditions de pyrolyse ou encore une activation de ces films de carbone peut par ailleurs permettre de contrôler leur porosité³⁶¹⁻³⁶³. L'utilisation de résine photosensible en tant que précurseur peut en outre permettre une mise en forme simple d'électrodes interdigitées par simple photolithographie³⁶¹⁻³⁶³. La formation de films minces de MnO₂ a aussi été rapportée par immersion du collecteur de courant dans une suspension colloïdale de MnO₂³⁹⁷. Enfin, le dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition) permet quant à lui de recouvrir de façon très uniforme toute surface, ainsi il est facilement possible de déposer des métaux³⁵⁹ ou autres matériaux pseudocapacitifs³⁹⁸ sur une structure 3D déjà existante^{359,398}.

4.2.3.2 Electrolyte

Tel qu'abordé dans la description des géométries de cellules réalisables, les cellules 2D empilées doivent utiliser un électrolyte solide pour faire office de séparateur par la même occasion. Ces électrolytes solides sont souvent le LIPON^{381,382} ou l'oxyde de tantale (Ta₂O₅:H)³⁹⁹ ou des membranes de type Nafion^{400,401} ou encore des gels polymères du type (PVA/H₂O/H₃PO₄)⁴⁰²⁻⁴⁰⁴. L'inconvénient de tels électrolytes est principalement leur faible conductivité. De plus, pour les électrolytes protoniques, on a une faible fenêtre de potentiel de stabilité (1 V) contre 2 V pour le LIPON.

La configuration interdigitée (figures 4.2b, c et d) a donc l'avantage de séparer physiquement chaque électrode. Elle rend alors possible l'utilisation d'électrolytes liquides habituellement utilisés en macrosystèmes, qu'ils soient en milieux aqueux ou organiques. Ainsi, en plus de pouvoir diminuer considérablement l'espace séparant

les électrodes et augmenter la surface développée de ces dernières, la résistance en série induite par l'électrolyte en est d'autant plus diminuée. Cependant, bien que déjà réalisé en laboratoire^{405,406}, un verrou technologique encore difficile à surmonter est l'encapsulation du système, afin de confiner l'électrolyte liquide. Cette dernière étape peut être réalisée de deux façons⁴⁰⁶⁻⁴⁰⁸:

- La première est l'ajout d'un capot rigide (en verre⁴⁰⁷) collé par un polymère assurant l'étanchéité du système.
- La deuxième solution est le laminage d'un film polymère ou métallique à basse température³⁵¹. Cette dernière solution permet de conserver la flexibilité du système si ce dernier a été réalisé sur un substrat flexible. La faible épaisseur du système est par ailleurs conservée.

Pour pouvoir contourner ce problème, de plus en plus d'études portent sur la préparation de nouveaux électrolytes solides capables de supporter de forts régimes de charge/décharge. Ainsi Gao et Lian rapportent un supercondensateur tout solide utilisant un électrolyte gélifié à base d'alcool polyvinylique capable de délivrer une puissance de 238 mW.cm^{-2} ⁴⁰⁹. De plus en plus d'études portent par ailleurs sur l'utilisation de liquide ionique⁴¹⁰ ainsi que des ionogels^{411,412} (liquides ioniques contenus dans une matrice poreuse de silice).

4.2.4 Performances

On aura compris que le facteur le plus important pour ces microsupercondensateurs est le volume ou la surface occupée et non sa masse. Il est donc important de comparer les différents systèmes, non pas en terme de densité massique, comme on le fait généralement pour les plus gros systèmes, mais en terme de densité surfacique, tel que proposé par Brunet et Pech³⁵¹ dans leur revue de littérature, ou encore en terme de densité volumique, tel que suggéré dans la revue de littérature réalisée par Beidaghi et Gogotsi³⁵⁰. Mise à part cette différence d'unité, les paramètres importants à considérer pour qualifier un supercondensateur, quelle que soit sa dimension, restent sa durée de vie en cyclage, sa tension de cellule maximale, sa densité d'énergie et de puissance, sa résistance, son autodécharge et son comportement en température.

Le diagramme de Ragone présenté à la figure 4.4 est représentatif des performances pouvant être obtenues via l'utilisation des différents microsupercondensateurs. On notera que les densités d'énergie les plus importantes sont obtenues aussi bien via l'utilisation de matériaux capacitifs que pseudocapacitifs, dû, dans le premier cas, à l'utilisation d'électrolyte organique permettant des tensions de cellules de l'ordre de 2,5 V, ou dû aux capacités volumiques plus importantes du matériau dans l'autre cas.

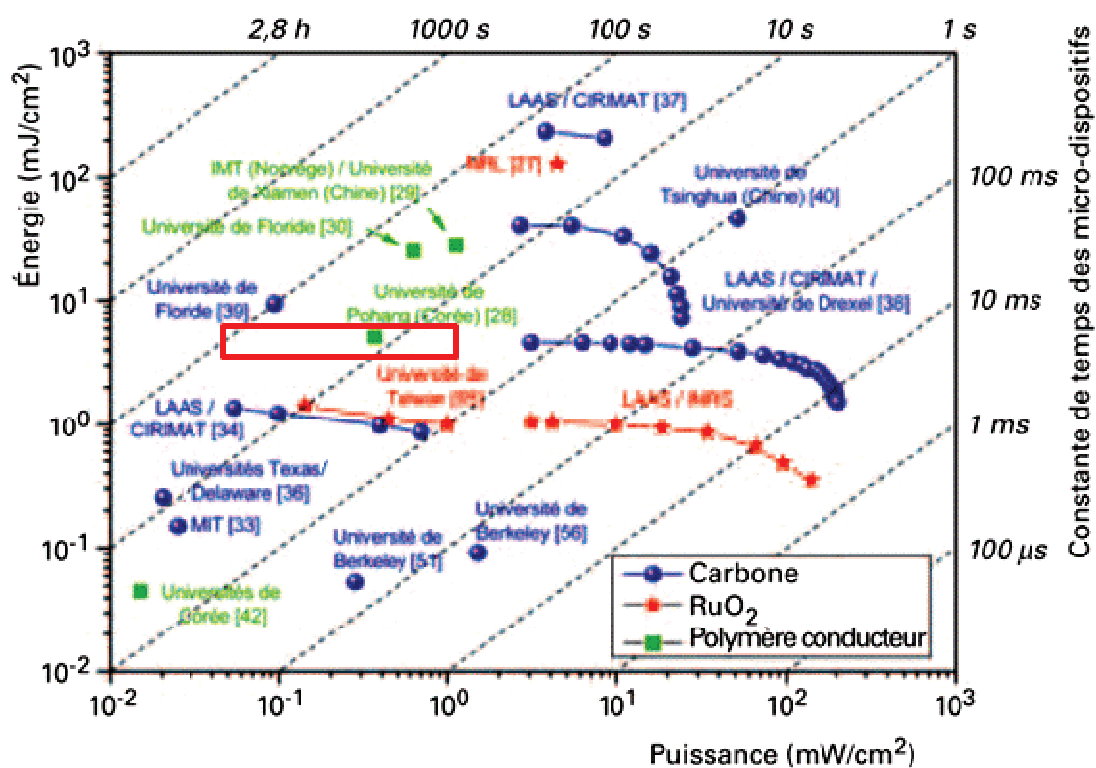


Figure 4.4 Représentation sur le diagramme de Ragone des performances actuelles des microscondensateurs³⁵¹ (le rectangle rouge représente les performances mesurées dans ce travail pour notre système VN/KOHaq/Co₃O₄).

4.3 Systèmes macro et micro utilisant une électrode à base de VN

Le but de cette partie est de rapporter les différents condensateurs électrochimiques asymétriques combinant une électrode de nitrure de vanadium (électrode négative) à différentes électrodes positives et différents électrolytes. On notera qu'une très grande majorité des systèmes rapportés ici sont des macrosystèmes et non des microsystèmes. Cependant, les matériaux utilisés dans ces cellules et donc leurs concepts peuvent, en théorie, être utilisés pour la réalisation de microsystèmes.

4.3.1 Systèmes dans KOH

4.3.1.1 VN/KOH_{aq}/NiO

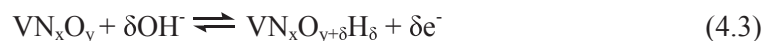
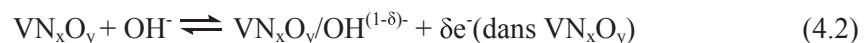
Les premiers systèmes asymétriques rapportés dans la littérature, employant une électrode négative de VN, utilisent une électrode positive à base NiO et une solution aqueuse de 1 M KOH, électrolyte de pH dans lequel les deux matériaux ont prouvé être les plus performants.

Le fonctionnement de ce système en décharge est alors décrit par les demi-réactions suivantes :

- Réaction à l'électrode positive faradique de NiO :



- Réaction à l'électrode négative pseudocapacitive de VN qui peut être exprimée de deux manières:



où l'équation 4.2 décrit une chimisorption des espèces OH^- à la surface du VN avec un transfert partiel de la charge dans le matériau⁴¹³ et où l'équation 4.3 décrit une réaction faradique typique.

La figure 4.5a montre le comportement pseudocapacitif de l'électrode de VN et faradique de l'électrode de NiO correspondant aux réactions redox décrites par les équations 4.1, 4.2 et 4.3. Gao *et al.*¹⁵⁷ rapportent la synthèse de poudre de VN et de NiO de surface spécifique respective de 120 et 159 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. La réalisation d'électrode contenant 75 % de matière active, 15% de noir d'acétylène et 10 % de PVDF, leur a alors permis de créer un système complet de capacité spécifique égale à 144 $\text{F}.\text{g}^{-1}$. L'évolution de la tension de cellule et du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge est présentée à la figure 4.5b. Les auteurs ont alors fait le choix de limiter la tension de cellule entre 0,5 et 1,45 V, afin d'augmenter la durée de vie en cyclage du dispositif, et ainsi conserver 85% de la capacité initiale après 1000 cycles de charge/décharge. Ce système est alors capable de délivrer 50 $\text{Wh}.\text{kg}^{-1}$ à une puissance de 365 $\text{W}.\text{kg}^{-1}$ ou encore 26 $\text{Wh}.\text{kg}^{-1}$ pour une puissance maximale de 2,4 $\text{kW}.\text{kg}^{-1}$.

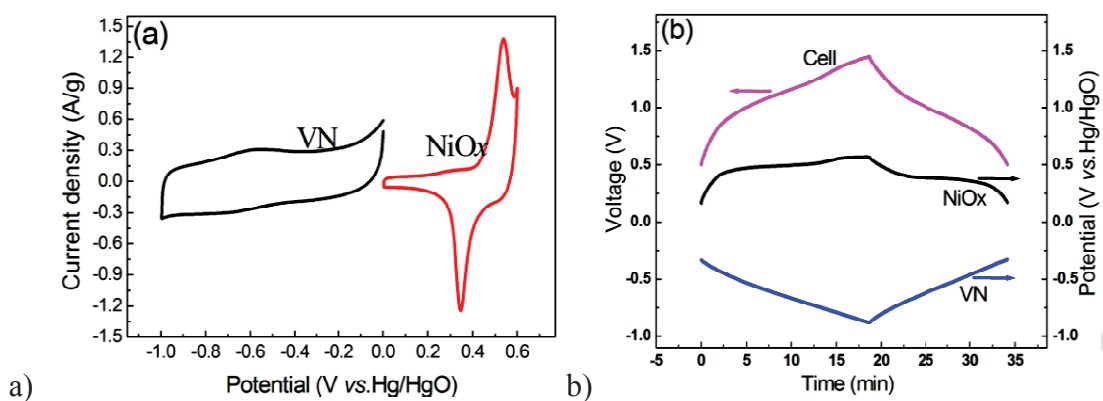


Figure 4.5 a) Voltampérogramme cyclique d'électrode de VN et de NiO_x.
b) Evolution du potentiel de chaque électrode et de la tension de cellule lors d'un cycle galvanostatique¹⁵⁷.

Dans le même laps de temps, Eustache *et al.*¹⁵⁸ ont rapporté la réalisation d'un microsysteme utilisant les mêmes matériaux d'électrode et d'électrolyte. Le nitrure de vanadium, cette fois-ci, a été déposé sur un substrat de verre par pulvérisation cathodique, faisant office à la fois de collecteur de courant et de matériau actif pour l'électrode négative. L'électrode de NiO, quant à elle, a été réalisée par électrodépôt sur un collecteur de courant d'or, au préalable déposé par pulvérisation cathodique. Deux géométries de cellule ont été utilisées. Dans l'une, les électrodes sont déposées sur deux substrats de verre différents et disposées face à face, séparées par un séparateur de cellulose. Dans l'autre, les électrodes sont disposées de façon interdigitée sur le même substrat de verre, via l'utilisation de masques. La séquence de préparation de cette dernière est décrite ci-après. Dans un premier temps, le collecteur de courant d'or est déposé par PVD sur le substrat de verre, via l'utilisation d'un masque. Une fois ce collecteur de courant d'or déposé, une couche de NiO est déposée électrochimiquement sur celui-ci. Enfin, le dépôt de NiO est masqué et un dépôt PVD de VN est réalisé en face de ce dernier. Une photo du dispositif interdigité est présentée en inséré de la figure 4.6a.

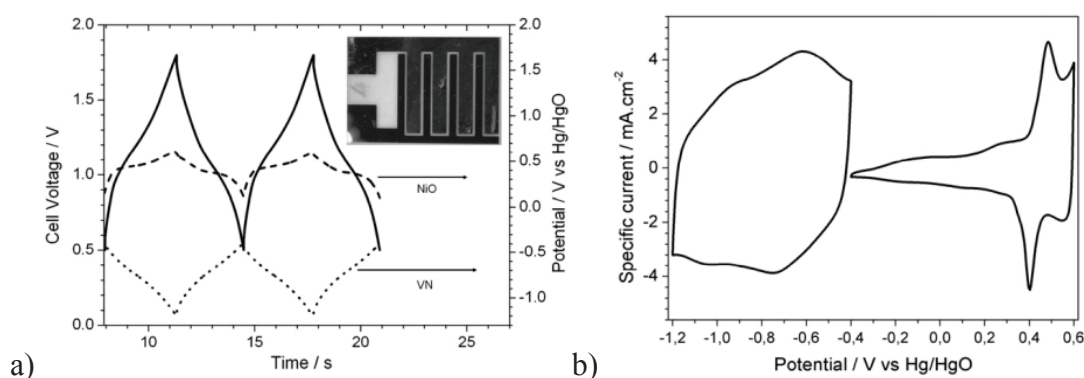


Figure 4.6 a) Evolution du potentiel en cyclage galvanostatique, une image du dispositif interdigité est insérée en haut à droite. b) Voltampérogramme de chaque matériau (VN entre -1,2 et -0,4 V et NiO entre -0,4 et 0,6 V)¹⁵⁸.

Les voltampérogrammes obtenus pour chacun des matériaux (figure 4.6b), permettent d'estimer que la tension de cellule maximale pouvant être développée est de 1,8 V. De même que Gao *et al.*¹⁵⁷, il a été décidé de limiter la tension maximale de cellule à 0,5 V. L'évolution de cette dernière et le potentiel de chacune des électrodes sont présentés à la figure 4.6a. Cependant, une étude en cyclage long révèle qu'afin d'assurer une meilleure tenue en cyclage du dispositif, la tension de cellule doit être limitée à 1,5 V, permettant alors de conserver une capacité résiduelle supérieure à 100% après 10000 cycles. La capacité du système obtenu est alors de 1,38 F par cm² d'électrode, résultant en une densité d'énergie égale à 1 $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une puissance de 0,6 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La puissance maximale obtenue est par ailleurs de 28 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.3.1.2 VN/KOH_{aq}/Co(OH)₂

Suite aux deux articles rapportant les systèmes VN/KOH_{aq}/NiO, Wang *et al.*⁴¹⁴ ont proposé la réalisation d'un système complet hybride remplaçant l'électrode positive de NiO par une électrode de Co(OH)₂. Ils rapportent la synthèse de poudre de Co(OH)₂ avec une surface spécifique de 85 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, permettant de réaliser des électrodes positives de capacité spécifique égale à 400 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, ainsi qu'une poudre de VN de surface spécifique de 34 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, utilisée pour fabriquer des électrodes négatives de capacité spécifique égale à 98,5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$. La figure 4.7a montre alors les voltampérogrammes cycliques obtenus pour chaque électrode. Le phénomène de stockage de charge à l'électrode Co(OH)₂ est décrit par les équations de demi-réactions (voir équations 4.4 et 4.5) proposées par Yuan *et al.*⁴¹⁵.

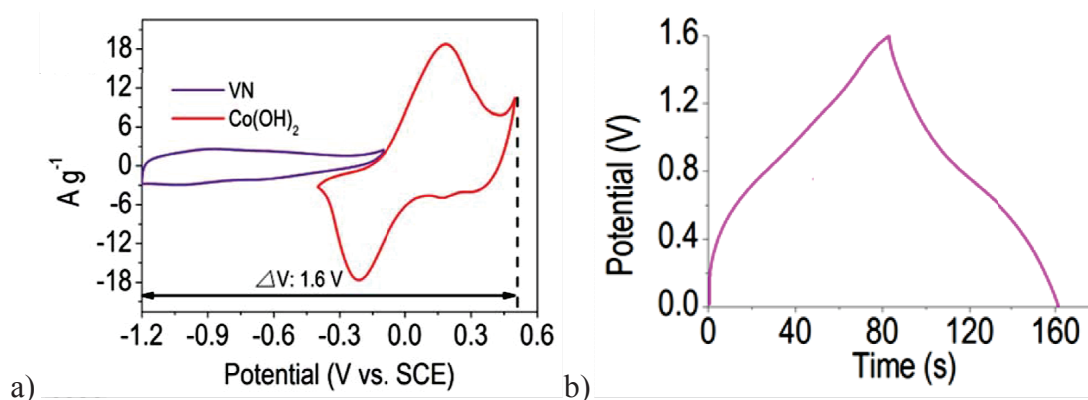


Figure 4.7 a) Voltampérogrammes cycliques de chaque matériau d'électrode utilisé pour le système hybride VN/KOH_{aq}/Co(OH)₂. b) Evolution de la tension de cellule lors d'un cycle galvanostatique⁴¹⁴.



En utilisant un ratio massique $m_{\text{VN}}/m_{\text{Co(OH)}_2}$ égal à 3 et une solution aqueuse à 2 M KOH, une cellule de capacité spécifique de 62,4 F.g⁻¹ a été obtenue en cyclant entre 0 et 1,6 V, tout en conservant 86% de la capacité initiale après 4000 cycles. La figure 4.7b montre l'évolution de la tension de cellule au cours d'un cycle de charge. On peut alors voir que le comportement du dispositif est à mi-chemin entre celui d'un condensateur électrochimique (courbe triangulaire de charge/décharge) et celui d'une batterie (courbe de charge ou de décharge présentant un plateau). Le diagramme de Ragone présenté à la figure 4.8 permet de comparer les densités d'énergie et de puissance de ce dispositif avec celles des différents systèmes symétriques utilisant ces mêmes matériaux d'électrodes ou encore avec un système symétrique carbone/carbone. On peut alors voir que l'hybridation du système permet d'augmenter considérablement à la fois la puissance et l'énergie pouvant être délivrées.

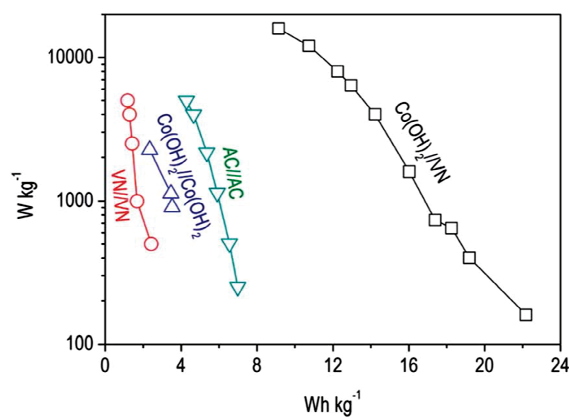


Figure 4.8 Diagramme de Ragone comparant le système hybride réalisé à plusieurs autres dispositifs symétriques⁴¹⁴.

4.3.2 Systèmes en pH neutre

4.3.2.1 VN/Na₂SO_{4(aq)}/MnO₂

Su et Zhitomirsky³⁴⁹ décrivent la réalisation d'un système complet employant des électrodes composites, constituées d'un mélange de nanotubes de carbone et de matériaux pseudocapacitifs (oxyde de manganèse dans le cas de l'électrode positive et de nitrure de vanadium dans le cas de l'électrode négative). Afin d'assurer un comportement en puissance similaire des deux électrodes, le rapport massique matière active | nanotubes de carbone est de 1 : 1 pour l'électrode à base de MnO₂ et de 3 : 2 pour l'électrode à base de VN. L'électrolyte choisi dans ce système est une solution aqueuse de 0,5 M Na₂SO₄.

En milieu alcalin, tel que discuté au chapitre 3, il a été prouvé que l'espèce contribuant au stockage des charges dans le VN est principalement composée d'ions OH⁻ (voir chapitre 3 et article de Pande *et al.*³⁰⁰). Su et Zhitomirsky³⁴⁹ ont cherché à déterminer quelle espèce de l'électrolyte est mise en jeu dans le stockage des charges, lorsqu'une solution aqueuse de 0,5 M Na₂SO₄ est utilisée comme électrolyte. Pour ce

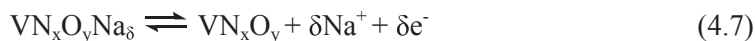
faire, des mesures en microbalance électrochimique à quartz ont été effectuées sur un quartz recouvert d'une électrode composite VN/NTCs. Il a alors été observé que lorsqu'un courant positif est appliqué, une diminution de masse est enregistrée, tandis qu'à l'inverse, lorsqu'un courant négatif est appliqué, la masse augmente, laissant donc à penser que dans cet électrolyte, ce sont les ions Na^+ qui jouent un rôle majeur dans le stockage des charges.

Les équations de demi-réactions du système en décharge proposées par les auteurs pour chaque électrode sont alors les suivantes :

- demi-réaction à l'électrode positive :



- demi-réaction à l'électrode négative :



La tension maximale de cellule obtenue pour un tel système est de 1,8 V. Les figures 4.9a et b présentent les courbes de charge/décharge à différents courants entre 0 et 1,8 V, ainsi que les voltampérogrammes enregistrés pour chacune des électrodes et pour le système complet. La capacité spécifique mesurée pour une densité de courant de charge/décharge de $0,25 \text{ A.cm}^{-2}$ pour le système complet est de 86 F.g^{-1} , soit 43 F.cm^{-3} . La densité d'énergie maximale délivrable est de $38,7 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ($19,4 \text{ mWh.cm}^{-3}$) pour une densité de puissance de $7,3 \text{ W.kg}^{-1}$ ($3,7 \text{ mW.cm}^{-3}$), tandis que la densité de puissance maximale est de $316,2 \text{ W.kg}^{-1}$ ($158,1 \text{ mW.cm}^{-3}$) pour une énergie délivrée de $13,3 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ($6,7 \text{ mWh.cm}^{-3}$). Après avoir réalisé 1000 cycles de charge/décharge, le système pouvait encore stocker 80% de sa capacité initiale. Une augmentation importante de la chute ohmique a cependant été observée.

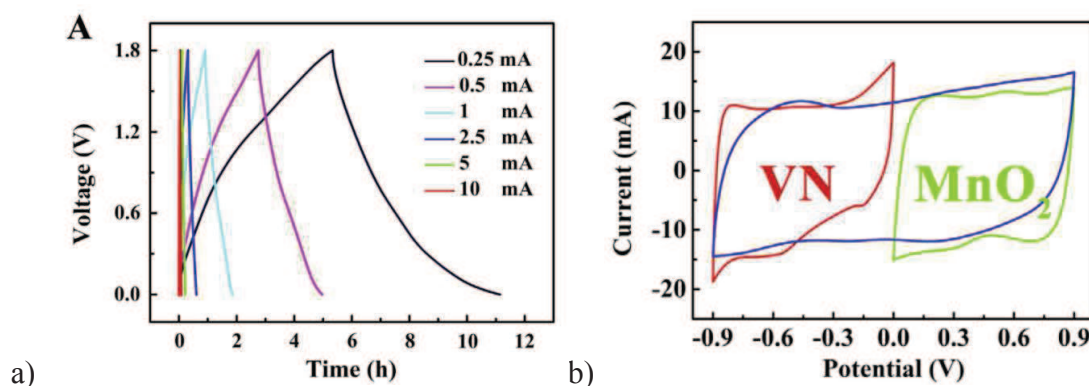


Figure 4.9 a) Evolution de la tension de cellule lors de cycles galvanostatiques à différentes densités de courants. b) Voltampérommes cycliques obtenus pour chaque électrode et pour le système complet VN/Na₂SO_{4(aq)}/MnO₂³⁴⁹.

4.3.2.2 VN/LiCl_{gel PVA}/VO_x

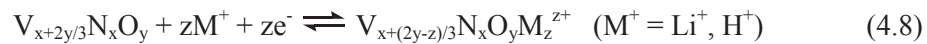
Dans leur article, Lu *et al.*¹²⁷ décrivent la croissance de nanofils monocristallins d'oxyde de vanadium, d'un diamètre de la centaine de nanomètres et de plusieurs centaines de micromètres par synthèse hydrothermale, sur des tissus de fibres carbone en guise de substrat. Via une nitruration, ces mêmes nanofils ont été transformés en nanofils poreux de nitrure de vanadium monocristallin. Dans un premier temps, la stabilité du nitrure de vanadium dans un électrolyte utilisant un sel de chlorure de lithium a été étudiée et l'utilisation de cet électrolyte permet d'obtenir une bonne capacité. Ensuite, un système symétrique VN//VN a été étudié. Il a alors été montré que lors de l'utilisation d'un électrolyte aqueux de 5 M LiCl, la capacité du système symétrique s'effondre en moins de 3000 cycles, tandis que lorsqu'un gel de PVA/LiCl est utilisé, la capacité résiduelle après 10000 cycles est de 95,3%. Lu *et al.* suggèrent alors qu'en milieu aqueux liquide, le nitrure de vanadium subit une oxydation/dissolution avec peut-être l'influence d'une insertion irréversible du

lithium dans la structure du matériau. Au contact du gel PVA, par contre, il semblerait que cette oxydation soit limitée.

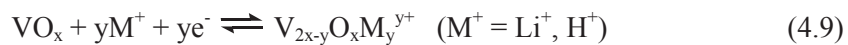
Lu *et al.* ont ensuite réalisé un système asymétrique VN//VO_x avec un gel PVA/LiCl pour électrolyte¹²⁷. La tension de cellule résultante permettant une bonne durée de vie du système (86% de capacité résiduelle après 10000 cycles) est de 1,8 V contre 1,0 V pour le système symétrique VN//VN. Un exemple de courbe galvanostatique de charge/décharge, ainsi que le voltampérogramme cyclique de chacune des électrodes, sont présentés respectivement aux figures 4.10a et b.

Les équations de demi-réactions proposées par Lu *et al.* pour expliquer le phénomène à chaque électrode sont présentées en équations 4.8 et 4.9 ci-dessous. Il est, par ailleurs, important de noter que, contrairement à ce qui est exprimé dans les équations 4.8 et 4.9, il n'y a aucune raison pour que la quantité de vanadium diminue lors des réactions de réduction et, seul le degré d'oxydation de ce dernier devrait être affecté.

- demi-réaction à l'électrode négative :



- demi-réaction à l'électrode positive



La capacité spécifique d'un tel système est de 60,1 F.g⁻¹, soit 1,35 F.cm⁻³ avec une densité de courant de charge de 0,5 mA.cm⁻², et 74,7 % de cette capacité est encore accessible pour une densité de courant de 5 mA.cm⁻². Toujours pour un courant de 0,5 mA.cm⁻², la densité d'énergie stockée est de 0,61 mW.cm⁻³, soit 7 fois plus importante que la valeur mesurée pour le système symétrique VN//VN. Enfin, la densité maximale de puissance mesurée est de 0,85 W.cm⁻³ pour une densité de courant de 5 mA.cm⁻².

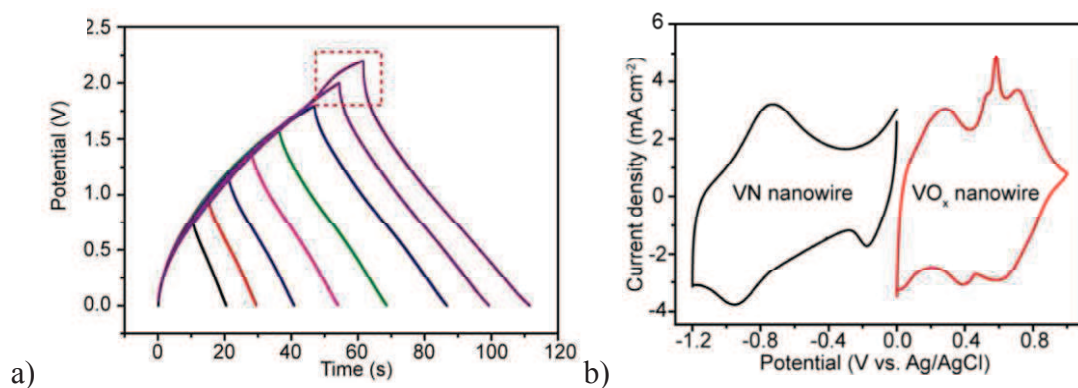


Figure 4.10 a) Evolution de la tension de cellule lors de cycle galvanostatique pour différentes limites de tension maximales. b) Voltampérogramme cyclique obtenu pour les différents matériaux d'électrodes utilisées dans le système complet VN/LiCl_{gel}PVA/VO_x¹²⁷.

4.4 Réalisation d'un « microsystème » VN/KOH_{aq}/Co₃O₄

Etant donné qu'un microsystème VN/KOH_{aq}/NiO a déjà été réalisé au laboratoire de Nantes, nous avons à notre disposition les masques permettant de réaliser des électrodes macrométriques interdigitées afin de tester le concept d'un « microsystème » VN/KOH_{aq}/Co₃O₄. Tel qu'expliqué à la section 4.2.3.1.6, l'électrodépot permet de déposer de façon sélective le matériau actif sur le collecteur de courant correspondant. De la même façon qu'il a été procédé par Eustache *et al.*¹⁵⁸, il est possible de déposer un premier collecteur d'or sur lequel un dépôt de Co₃O₄ sera réalisé. L'électrode négative de VN pourra par la suite être déposée par pulvérisation cathodique en face de l'électrode de Co₃O₄. Le schéma récapitulatif est présenté à la figure 4.11.

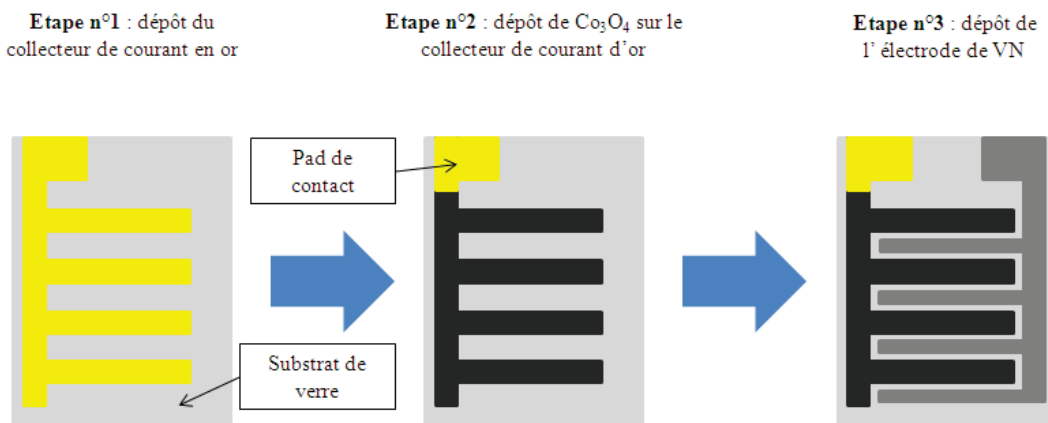


Figure 4.11 Procédure de réalisation d'un système interdigité VN/KOH_{aq}/Co₃O₄.

Pour cause de problèmes techniques et logistiques, ce type de système complet interdigité ne sera pas présenté ici ; seuls les résultats obtenus à partir d'une disposition d'électrodes face à face (voir figure 4.12) seront présentés. En revanche, il a tout de même été possible d'étudier le dépôt de Co_3O_4 sur des électrodes d'or en forme de peigne et, on le verra par la suite, ceci a son importance quant à la technique de dépôt électrochimique choisie. Par ailleurs, tel que représenté schématiquement à la figure 4.11, la surface géométrique de l'électrode de VN est deux fois plus petite que celle de l'électrode de Co_3O_4 . Cette différence devra alors être prise en compte lors de l'élaboration des différentes électrodes pour les systèmes interdigités et face à face, afin d'équilibrer les charges.

Toutes les expériences électrochimiques décrites dans ce chapitre, ont été faites à l'aide du multipotentiostat « VMP3 » de Biologic, contrôlé par le logiciel EcLab. Le traitement des données a, par la suite, été réalisée via ce même logiciel.

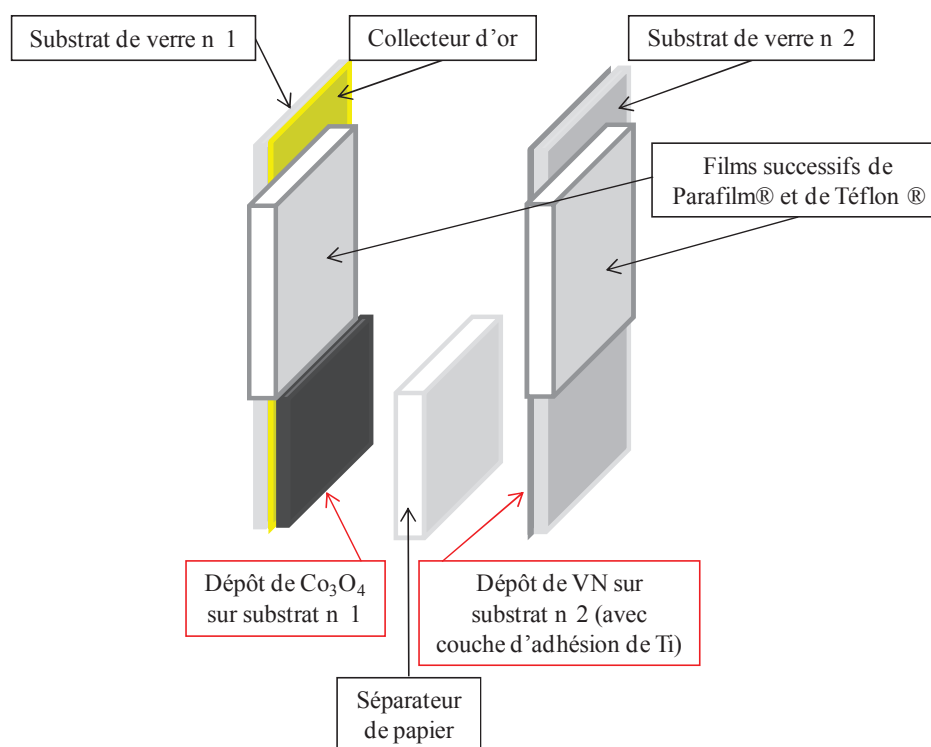
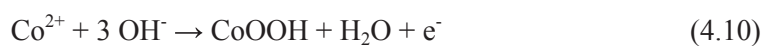


Figure 4.12 Schéma d'un dispositif VN/ KOH_{aq} / Co_3O_4 "face-à-face".

4.4.1 Préparation de films minces de Co_3O_4 par électrochimie : revue de la littérature

La préparation de films minces de Co_3O_4 faisant appel à l'électrochimie peut se faire de trois façons. Toutes trois utilisent une solution aqueuse contenant un sel de cobalt. Les deux premières méthodes consistent à déposer des films minces de précurseur qui par la suite, après un traitement thermique à 300°C sous air, donnera un film mince de Co_3O_4 .

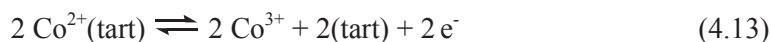
Le premier précurseur qui peut être déposé à partir d'une simple solution contenant un sel de cobalt bivalent (généralement du nitrate de cobalt) est l'oxyhydroxyde de cobalt (CoOOH). En effet, en imposant un courant anodique, les ions Co^{2+} sont oxydés en Co^{3+} et précipitent à la surface de l'électrode selon l'équation suivante¹⁸⁵ :



L'autre précurseur pouvant être déposé est le $\text{Co}(\text{OH})_2$. Tout comme le dépôt de CoOOH , ce dépôt n'est pas un électrodépôt direct, mais plutôt une précipitation, due à la génération électrochimique d'une espèce à la surface de l'électrode. Pour créer ce film, une solution de nitrate de cobalt est utilisée ; en revanche, un courant cathodique cette fois-ci est appliqué. Ce courant cathodique provoque alors la réduction des ions nitrates donnant lieu, entre autres, à la production d'ions hydroxyde (OH^-). Ces derniers se traduisant par un changement local du pH, réagissent avec les ions Co^{2+} qui précipitent en $\text{Co}(\text{OH})_2$ à la surface de l'électrode. La réaction globale est décrite par les équations 4.11 et 4.12¹⁸⁵ :



Tandis que les deux premières techniques donnent lieu à des films minces de précurseurs nécessitant par la suite un traitement thermique pour pouvoir obtenir la phase Co_3O_4 , une seule étude, à notre connaissance, rapporte le dépôt direct de Co_3O_4 par électrochimie. Pour ce faire, Koza *et al.*¹⁶⁶ décrivent l'utilisation d'une solution alcaline de tartrate ((tart) = $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COO}^-$) de cobalt portée à ébullition. Une fois cette solution amenée à ébullition, un courant anodique est imposé. Ce courant anodique permet alors l'oxydation des ions Co^{2+} en Co^{3+} auprès de l'électrode. Cette réaction d'oxydation induit la précipitation directe de l'espèce Co_3O_4 à la surface de l'électrode selon les équations suivantes :



Il est intéressant, par ailleurs, de faire le parallèle entre cette technique et la technique utilisée au chapitre 2 pour préparer les nanoparticules de Co_3O_4 . Le courant anodique remplace alors le persulfate de sodium utilisé au chapitre II en tant qu'agent oxydant, tandis que les ions tartrates permettent ici de stabiliser les ions Co^{2+} en milieu alcalin, les empêchant donc de précipiter pour former le composé $\text{Co}(\text{OH})_2$. Cette dernière méthode est difficile à mettre en œuvre, ne serait-ce qu'à l'échelle du laboratoire, lorsqu'il s'agit de déposer sur des électrodes de plusieurs cm^2 . Par ailleurs, elle résulte en un film dense, peu attrayant pour des applications en condensateur électrochimique.

De leur côté, Wu *et al.*¹⁸⁵ comparent les performances de films de Co_3O_4 résultant du traitement thermique de films de CoOOH et de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ils rapportent alors que le film de CoOOH est beaucoup plus dense, présentant une capacité spécifique et une durée de vie plus faibles.

Plusieurs articles dans la littérature traitent de la préparation de films minces de Co_3O_4 via la préparation de $\text{Co}(\text{OH})_2$, avec des nanostructures intéressantes^{185,200,416,417}. On notera en particulier les travaux de Chou *et al.*²⁰⁰ qui montrent l'obtention de dépôts de différentes densités, en changeant simplement la concentration en cobalt de la solution mère. Bien que l'utilisation d'une concentration aussi basse que 0,0125 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ permette la préparation d'un film plus dense, une concentration aussi faible se montre intéressante pour des applications à plus grande échelle. Nous avons donc décidé de façon arbitraire d'utiliser ce protocole pour réaliser nos films minces de Co_3O_4 .

4.4.2 Préparation de films minces de Co_3O_4

4.4.2.1 Substrat, collecteur de courant et dispositif

La première étape pour déposer un film mince d'oxyde par électrochimie est le dépôt d'un collecteur de courant. Pour ce faire, un masque est placé au-dessus d'une lame de microscope qui jouera le rôle de substrat. Le masque est présenté à la figure 4.13a. Ce masque permet alors de déposer deux peignes sur une lame de microscope, préparant alors deux microsystemes à la fois. Autrement dit, une demi-lame de microscope correspond à la surface d'un microsysteme complet (voir inséré de la figure 4.6a).

Le dépôt du collecteur de courant a été réalisé par pulvérisations cathodiques successives d'une couche adhésive de titane, suivie d'une couche d'or, à l'aide du bâti de dépôt « AC450 » de Alliance Concept. Les conditions de dépôts sont récapitulées au tableau 4.2.

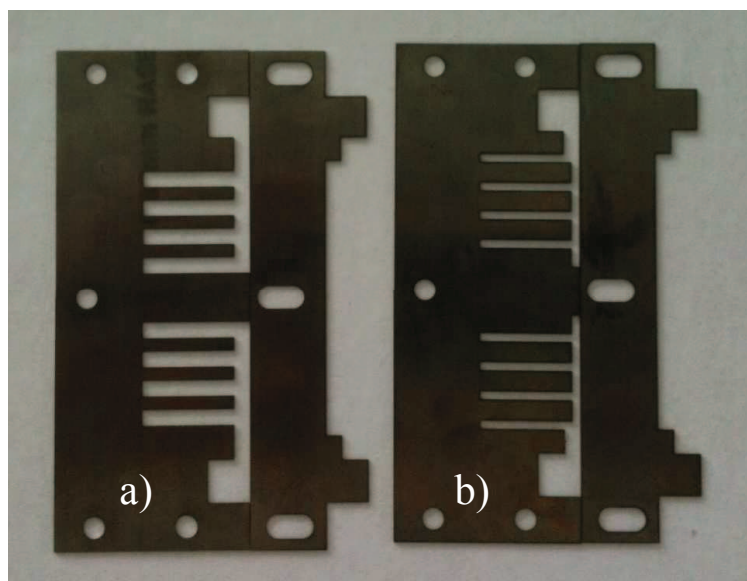


Figure 4.13 Masques utilisés pour le dépôt PVD de a) collecteurs de courant d'or et b) d'électrodes de VN.

Tableau 4.2 Conditions de dépôt utilisées pour la préparation des collecteurs d'or.

Conditions de dépôt		
Pompage		
Pression de pompage: 1×10^{-4} Pa		
Décapage		
Puissance: 100 W RF	Pression de travail: 6 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé

Prépulvérisation (titane)		
Hauteur cathode: 7,5 cm	Matériau: titane (Neyco 99.95%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 5 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé
Pulvérisation (titane)		
Hauteur cible: 7,5 cm	Matériau: titane (Neyco 99.95%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 1 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: 30° / 3 rpm	Temps: 1 min 20 s	Cache: ouvert
Prépulvérisation (or)		
Hauteur cathode: 7,5 cm	Matériau: or (Neyco 99.99%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 5 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: non	Temps: 3 min	Cache: fermé
Pulvérisation (or)		
Hauteur cible: 7,5 cm	Matériau: or (Neyco 99.99%)	
Puissance: 50 W DC	Pression de travail: 1 Pa	
Gaz: Argon	Débit: 50 sccm	
Mouvement: 30° / 3 rpm	Temps: 9 min	Cache: ouvert

Le temps de dépôt d'or est important pour s'assurer d'une très bonne conductivité tout au long du collecteur, pour ainsi obtenir un dépôt d'oxyde de cobalt

uniforme en épaisseur sur tout le collecteur. Ces conditions de dépôts résultent en un collecteur de courant de 340 nm d'épaisseur et de résistivité égale à $0,37 \mu\Omega.cm$. De la même façon, lors d'un dépôt électrochimique, la densité de courant donnant lieu au dépôt dépend de la distance entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et est liée à la variation de la résistance due à l'électrolyte. Ainsi, si l'on veut obtenir un dépôt le plus homogène possible, il est important que l'électrode de travail et la contre-électrode soient parallèles. Le dispositif utilisé pour le dépôt de $Co(OH)_2$ est présenté à la figure 4.14. Ce dernier permet donc de séparer l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire d'une distance constante de 7,7 mm. Toujours dans le but d'obtenir un dépôt le plus uniforme possible, il a été choisi de surdimensionner l'électrode auxiliaire.

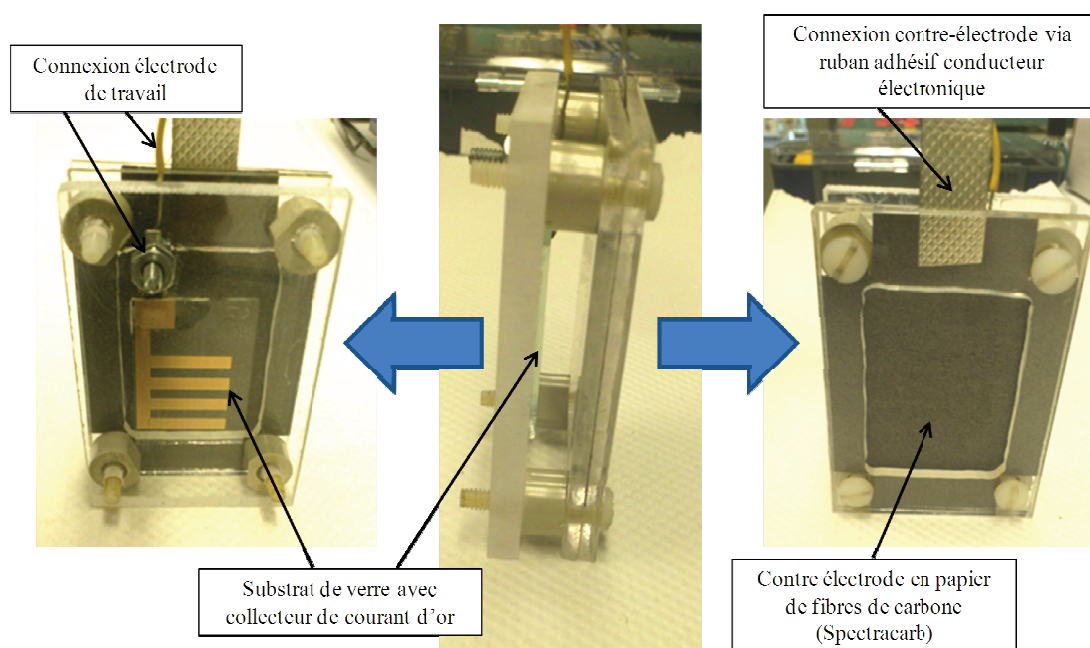
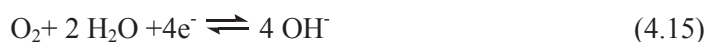


Figure 4.14 Dispositif utilisé pour l'électroprécipitation de $Co(OH)_2$ sur les collecteurs d'or.

L'équation 4.12 indique que le processus de dépôt de $Co(OH)_2$ provient de la création d'espèces OH^- en surface de l'électrode. Tandis qu'en théorie le courant

cathodique ne contribue qu'à la réduction des nitrates, produisant entre autres des ions OH^- (équation 4.11), il a été montré au chapitre 3 qu'en présence d'oxygène ce dernier peut aussi être réduit, donnant également lieu à la production d'espèces OH^- selon l'équation 4.15. On comprend alors qu'il est important de contrôler la quantité d'oxygène dans l'électrolyte afin de s'assurer de la reproductibilité des dépôts. Pour ce faire, l'électrolyte utilisé a été dégazé sous azote pendant 40 min avant chaque dépôt, et le dispositif présenté à la figure 4.14 a été placé dans une cellule fermée maintenue sous flux d'azote. Ce flux d'azote a d'autre part été minimisé le plus possible, pour éviter tout effet non-reproductible de convection des espèces lors du dépôt.



4.4.2.2 Dépôt à courant continu

Dans un premier temps, nous avons donc décidé d'utiliser le protocole décrit par Chou *et al.*²⁰⁰, à savoir : le dépôt d'un film de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en imposant un courant cathodique continu de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un temps donné, dans une solution de $0,0125 \text{ M}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, suivie d'un traitement thermique de 3 h à 300°C sous air. La figure 4.15 permet de comparer le dépôt obtenu avant et après traitement thermique. On peut alors remarquer que la couleur du dépôt passe du bleu-vert au noir, attestant d'une transformation vers la phase Co_3O_4 .

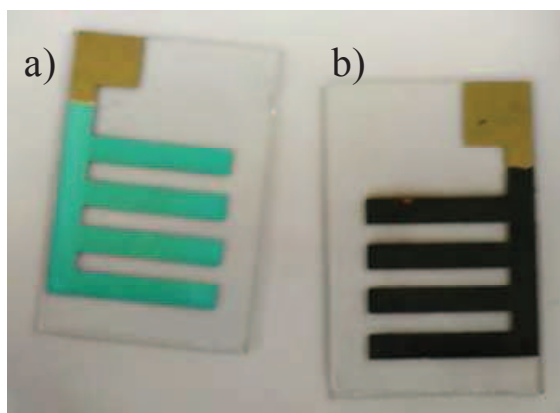


Figure 4.15 Photographie du dépôt obtenue a) après électroprécipitation et b) après traitement thermique à 300°C.

La figure 4.16a montre une vue de coupe du dépôt de Co_3O_4 obtenue pour une durée de dépôt de 15 min. Ainsi, on peut distinguer un dépôt poreux d'épaisseur totale d'une dizaine de micromètres. Les figures 4.16b et c montrent des photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (« JSM-7600F » de JEOL) à deux endroits du dépôt. On peut alors distinguer, sur la figure 4.16b, le dépôt d'or sur lequel se trouve le dépôt poreux de Co_3O_4 . On remarque notamment que le dépôt de Co_3O_4 est constitué d'une multitude de feuillets désordonnés, dont l'épaisseur ne dépasse pas la cinquantaine de nanomètres. La figure 4.16c, quant à elle, présente une vue en coupe de l'échantillon à un endroit où le collecteur de courant est absent. Sur cette dernière figure, bien que le collecteur de courant soit absent, on peut observer la présence de feuillets orientés verticalement, rappelant la morphologie observée pour le dépôt de Co_3O_4 sur le collecteur de courant. La présence de ce dépôt d'une épaisseur de 300 nm est alors problématique car il empiète sur l'espace où l'électrode de VN doit être déposée.

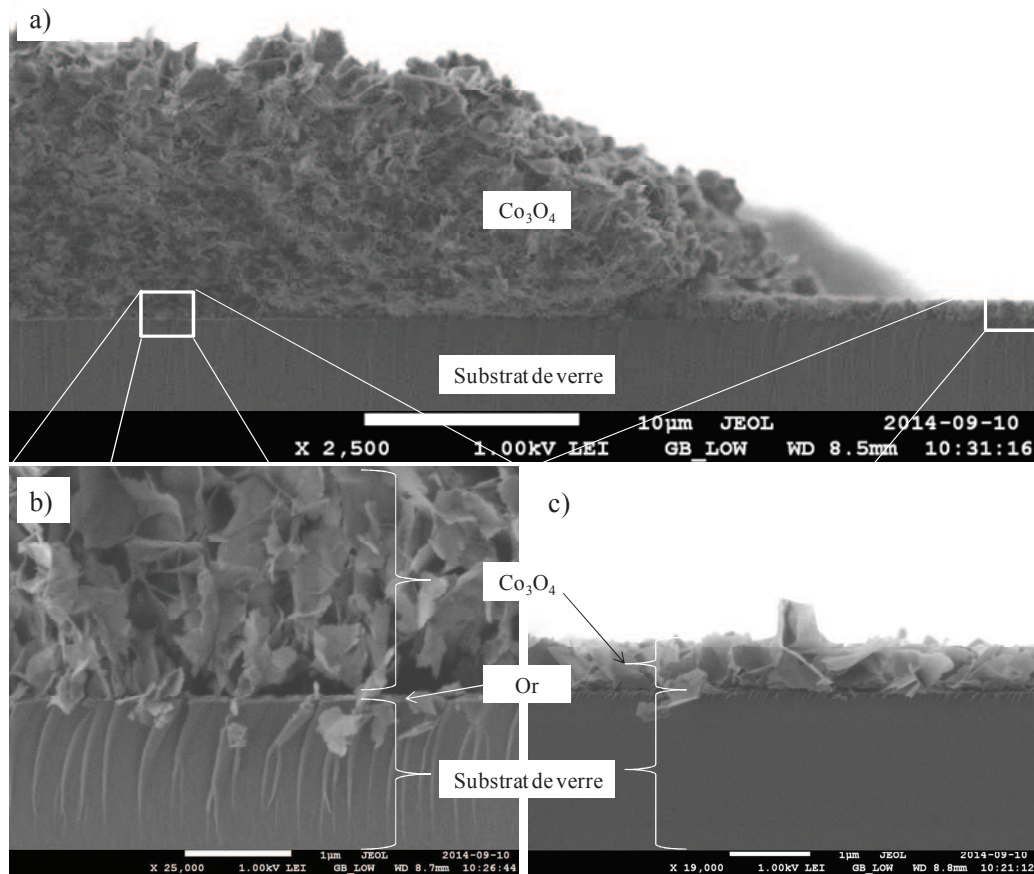


Figure 4.16 Image de microscopie électronique : a) vue de coupe du dépôt après traitement thermique. b) et c) zooms à différents endroits du dépôt.

Une vue plus globale de ce phénomène obtenue par microscopie optique est présentée à la figure 4.17. On peut alors voir, à la figure 4.17a, que le dépôt observé à la figure 4.16c s'étend en effet sur plusieurs millimètres, ce qui est problématique pour la réalisation du système interdigité. En comparant par ailleurs les figures 4.17a et b, on remarque que ce dépôt, en considérant l'électrode positionnée verticalement lors du dépôt (voir figure 4.14), est présent au-dessus du collecteur de courant et très peu en-dessous ou sur le côté de celui-ci. Cette observation met alors en évidence une convection verticale vers le haut des espèces réactives (Co^{2+} et OH^-), menant à une précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ailleurs que sur le collecteur de courant.

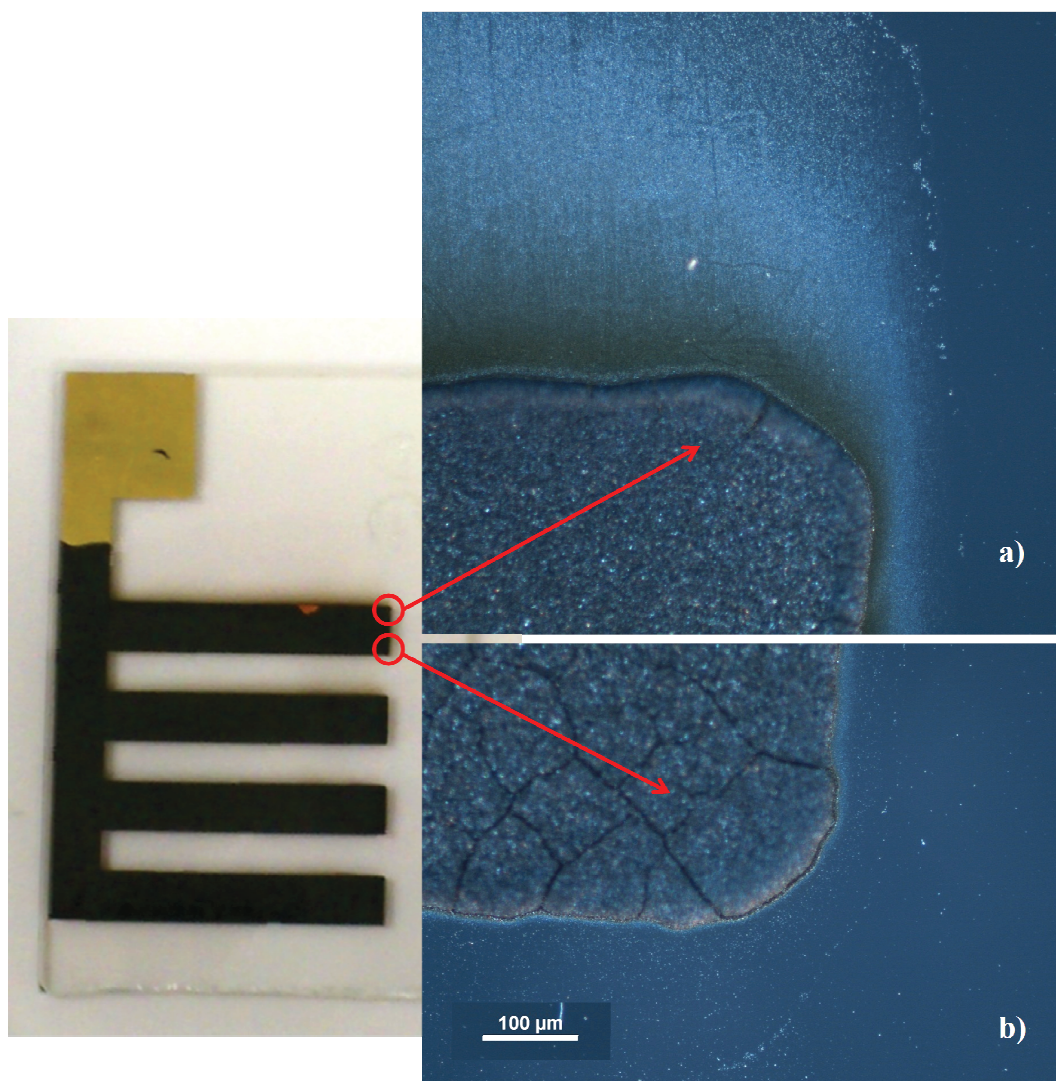


Figure 4.17 Photographies prises en microscope optique a) du haut et b) du bas d'un doigt d'électrode interdigité de Co_3O_4 (déposé par courant continu).

Pour expliquer cette convection verticale vers le haut, on peut alors imaginer qu'une partie du courant cathodique imposé participe à une réaction parallèle de décomposition de l'électrolyte, donnant lieu à un dégagement d'hydrogène (voir équation 4.16) et provoquant une convection verticale vers le haut le long de

l'électrode. Cette hypothèse est par ailleurs corroborée par la figure 4.18, présentant l'évolution du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps de dépôt. En effet, d'après l'équation de Nernst appliquée à cette réaction (équation 4.17), le potentiel à partir duquel la réaction présentée en équation 4.16 est thermodynamiquement possible est de $-0,414 \text{ V vs. NHE}$ à pH 7, soit $-0,624 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Ce dernier est largement atteint lors du dépôt (voir figure 4.18), rendant donc la réaction de dégagement d'hydrogène thermodynamiquement possible.



$$E = E^\circ - (RT/F) \ln(a_{\text{OH}^-}) \quad (4.17)$$

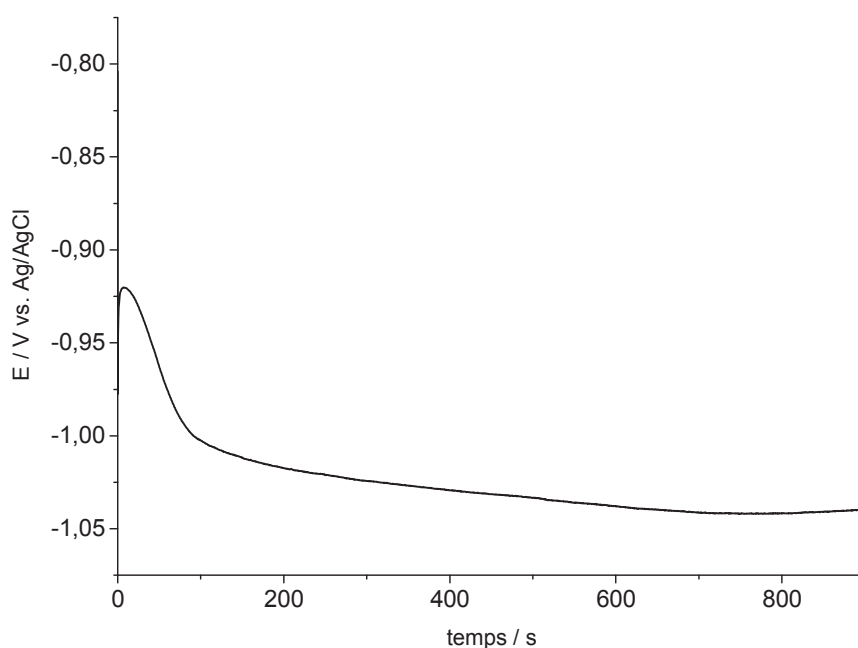


Figure 4.18 Evolution du potentiel du collecteur de courant au cours du temps lors de l'électroprécipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Il est intéressant de noter, par ailleurs, que mise à part la convection engendrée par le dégagement d'hydrogène, cette réaction produit aussi des ions OH^- qui réagiront encore une fois avec les ions Co^{2+} , pour donner lieu à la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Il est alors possible que si cette réaction de décomposition de l'électrolyte se fait rapidement, alors la production des espèces OH^- en grande quantité conduira à une déplétion des espèces Co^{2+} à proximité de la surface du collecteur de courant, d'autant plus que la concentration de ces derniers n'est que de 0,0125 M. Cet appauvrissement en ions Co^{2+} se traduira alors en une distance de diffusion des ions OH^- plus grande, avant que ceux-ci ne trouvent des ions Co^{2+} pour réagir, et donner lieu à la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ ailleurs que sur le collecteur de courant. Afin d'éviter qu'un dépôt ne se forme ailleurs que sur le collecteur de courant, il est donc nécessaire d'inhiber le dégagement d'hydrogène ainsi que de diminuer le risque de déplétion en ions Co^{2+} à la surface de l'électrode.

4.4.2.3 Dépôt par impulsion de courant

La réaction de dégagement d'hydrogène est connue pour sa cinétique lente sur certains matériaux d'électrodes⁴¹⁸. Il a donc été décidé de procéder à un dépôt par impulsion de courant. Cette technique consiste à imposer le courant cathodique pendant une période très courte t_1 , de l'ordre de la dizaine de millisecondes, suivie d'un temps de repos t_2 toujours de l'ordre de la dizaine de millisecondes, pendant lequel aucun courant n'est imposé, et de répéter cette alternance pendant un temps total donné. Tandis que le temps t_1 est suffisamment faible pour diminuer considérablement les risques de dégagement d'hydrogène, le temps de repos t_2 laisse le temps au système de se rééquilibrer, permettant à la concentration en Co^{2+} et en OH^- à la surface de l'électrode de revenir à une valeur proche de celle du volume de la solution et donc proche de la valeur initiale. Par ailleurs, Eustache *et al.*¹⁵⁸ rapportent eux aussi l'utilisation d'impulsions de courant pour le dépôt de NiO, afin

d'obtenir une meilleure adhésion de leur dépôt sur le collecteur de courant, et ils ne font pas état de la présence de dépôt ailleurs que sur le collecteur de courant. Nous avons donc choisi d'utiliser les mêmes temps t_1 et t_2 que ceux rapportés par Eustache *et al.*, à savoir : $t_1 = 20$ ms et $t_2 = 80$ ms. Les autres paramètres tels que la densité de courant cathodique et la composition de l'électrolyte sont toujours de 1 mA.cm^{-2} et $0,0125 \text{ M Co(NO}_3)_2$, respectivement. La figure 4.19a montre alors l'évolution du potentiel de l'électrode de travail pendant 1 heure de dépôt en mode impulsif. Une vue plus détaillée de l'alternance du courant et de son effet sur le potentiel d'électrode est présentée à la figure 4.19b.

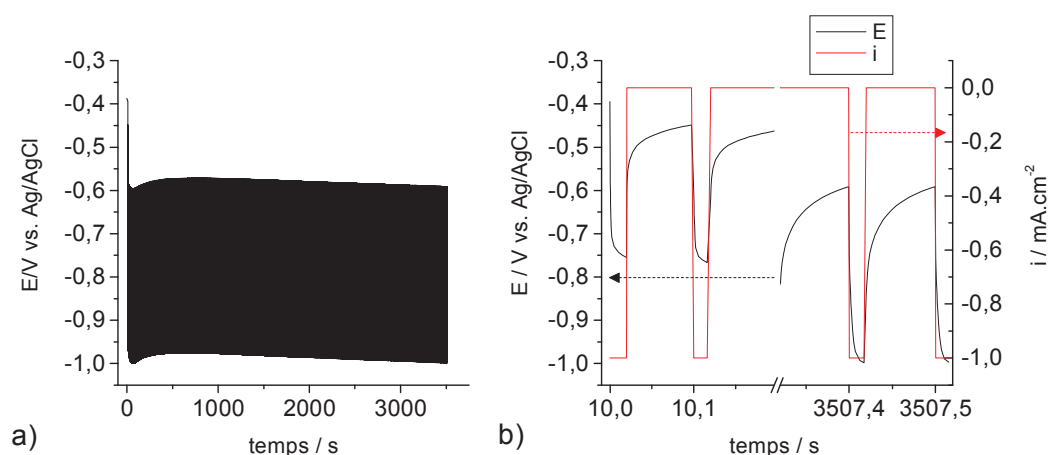


Figure 4.19 a) Evolution du potentiel au cours du temps lors de l'application d'impulsions de courant. b) Détail des impulsions de courant et de leurs répercussions sur le potentiel d'électrode au cours du temps.

4.4.2.3.1 Caractérisations morphologiques

Les figures 4.20a et b montrent les photographies prises par microscopie optique du substrat après 1 h de dépôt. On peut alors voir que, contrairement à ce qui avait été observé après dépôt en courant continu, il n'y a cette fois-ci guère de matière déposée ailleurs que sur le collecteur de courant. Ceci a en outre été confirmé par

microscopie électronique à balayage. Les figures 4.21a et b, quant à elles, montrent une vue de coupe et de dessus observée par microscopie électronique. On peut alors remarquer que le dépôt obtenu en mode impulsif est encore une fois constitué de feuillets d'une vingtaine de nm d'épaisseur. En revanche, dans ce dépôt, les feuillets sont tous orientés perpendiculairement au substrat et leur taille est, pour une grande majorité, égale à l'épaisseur du dépôt. Cette nouvelle morphologie à forte surface développée, et avec une porosité ouverte de la sorte, se montre alors intéressante pour une utilisation en électrode de puissance, telle que désirée pour une application en condensateur électrochimique.

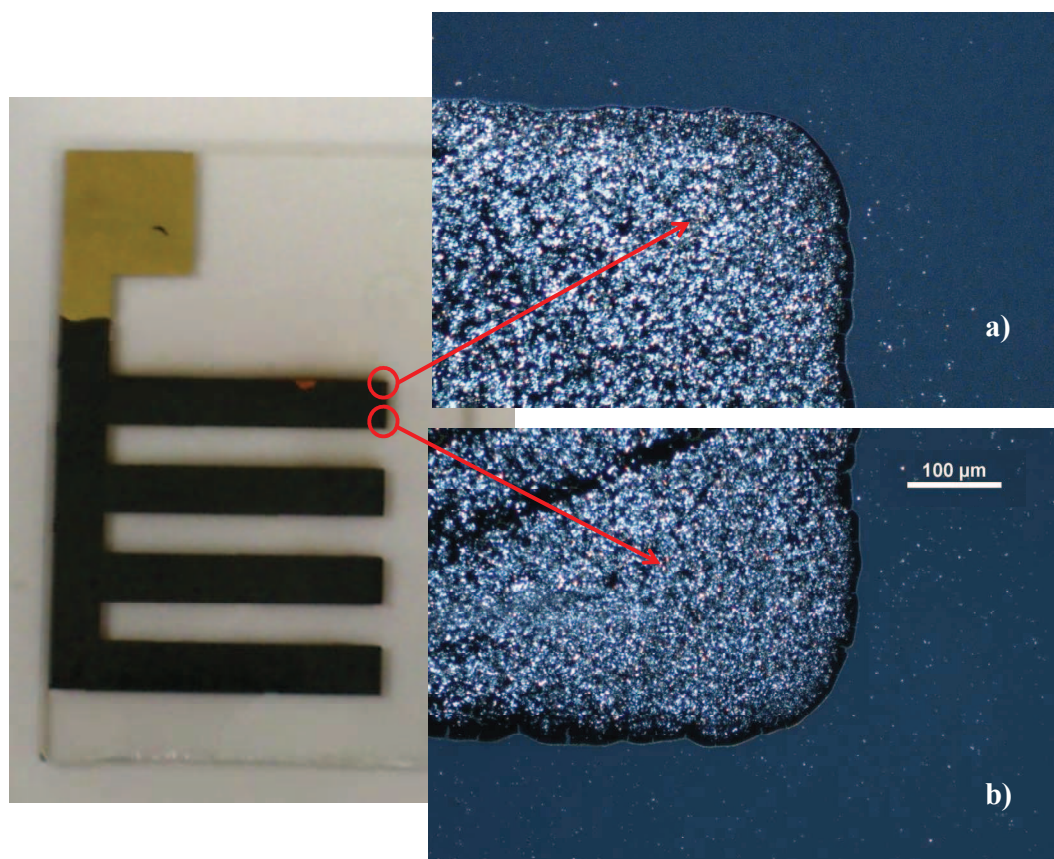


Figure 4.20 Photographies prises en microscope optique a) du haut et b) du bas d'un doigt d'électrode interdigité de Co_3O_4 (déposé par impulsions de courant).

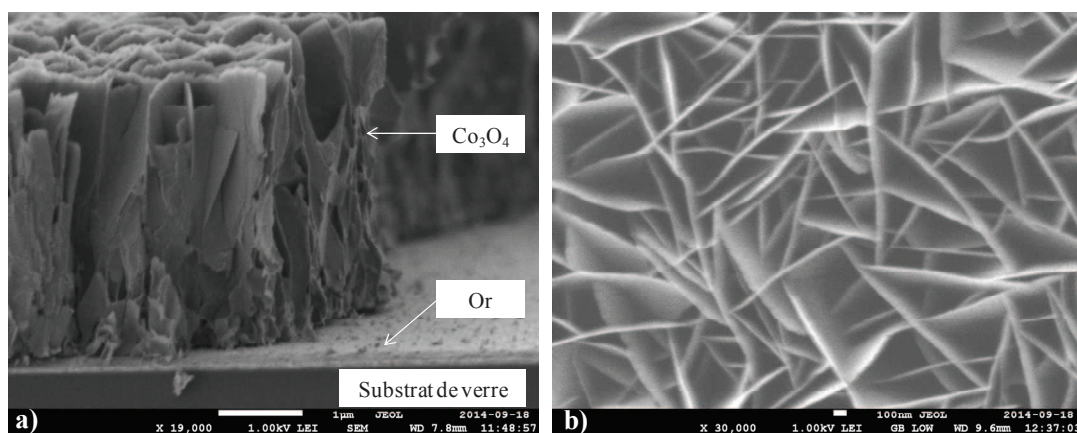


Figure 4.21 Dépôt vue a) de coupe et b) de dessus en microscopie électronique à balayage.

4.4.2.3.2 Diffraction des rayons X

De la même façon qu'il a été décrit au chapitre 3, les diagrammes de diffraction des dépôts préparés ont été obtenus à l'aide du diffractomètre « X'Pert Pro » de PANalytical. Le diffractogramme des rayons X obtenu pour le film mince préparé par 1 heure d'électroprécipitation suivie d'un traitement thermique à 300°C pour 3 h est présenté à la figure 4.22a. On peut alors distinguer deux pics intenses pouvant être associés au collecteur d'or tel que confirmés par le diffractogramme de référence présenté à la figure 4.22c. On notera notamment que nos conditions de dépôts d'or par pulvérisation cathodique induisent une très forte orientation préférentielle selon la direction [111]. La figure 4.22b montre un agrandissement de la figure 4.22a pour des intensités de signal plus faibles. On peut alors distinguer très nettement des pics larges révélant le caractère nanométrique de la phase cristallographique observée. Ceci est par ailleurs confirmé par une taille moyenne de cristallite, déterminée par l'équation de Scherrer, de l'ordre de 15 nm. La comparaison des positions de ces pics avec celles du diffractogramme de référence pour le spinelle Co_3O_4 (figure 4.22c) confirme par ailleurs que le dépôt noir observé sur le collecteur d'or est bien un film mince de Co_3O_4 . On remarquera, en revanche, que la forte intensité du pic de diffraction des plans (111) de l'or, empêche

l'observation du pic de diffraction de la famille de plan (311) de la phase Co_3O_4 , normalement le plus intense, ainsi que le pic correspondant à la diffraction [222], toujours pour la phase Co_3O_4 .

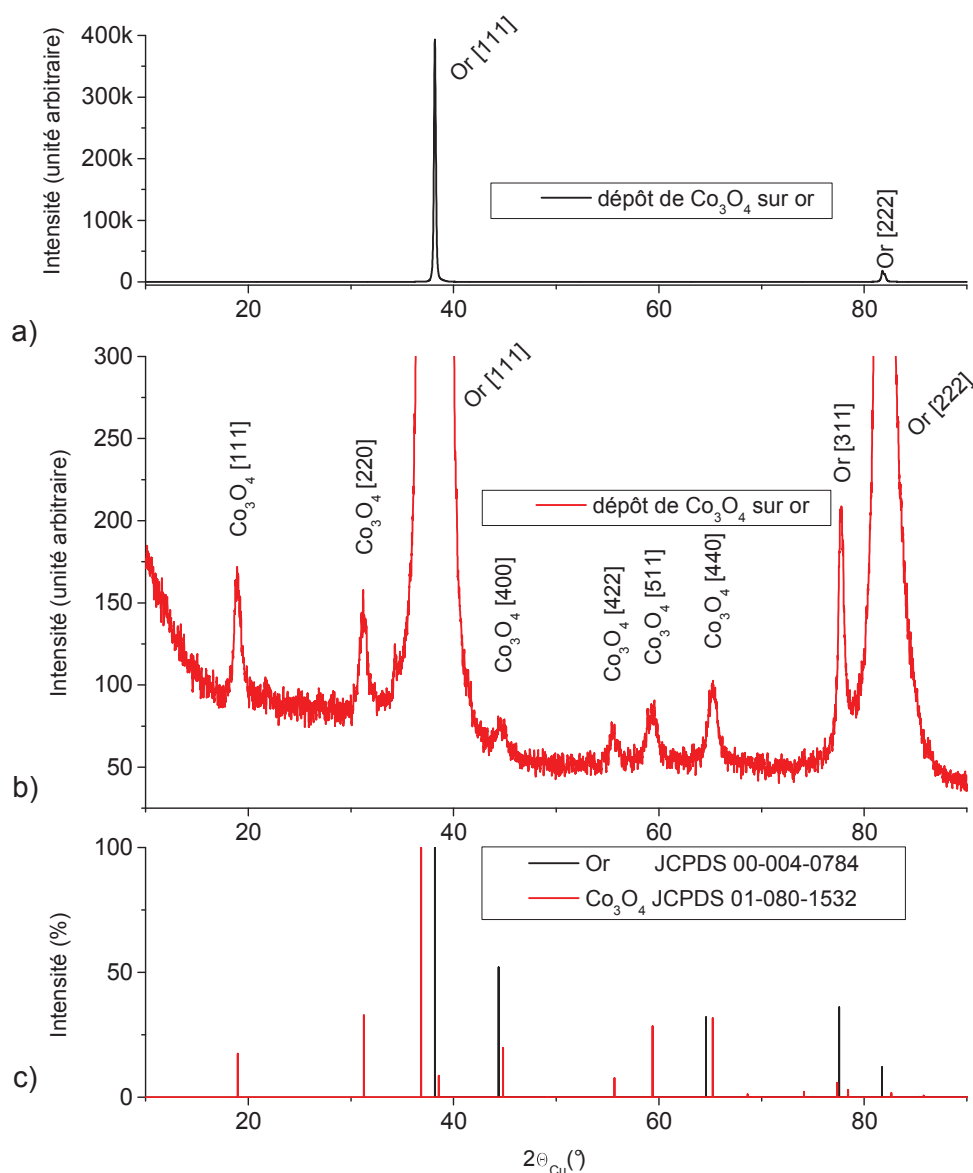


Figure 4.22 a) Diagramme de diffraction de rayons X sur le dépôt obtenu après traitement thermique à 300°C . b) Agrandissement du diffractogramme présenté en (a). c) Diffractogrammes de référence des différentes phases identifiées dans le diffractogramme.

4.4.2.3.3 Caractérisations électrochimiques

Plusieurs temps de dépôt ont été testés et les dépôts de Co_3O_4 obtenus ont été par la suite étudiés par électrochimie dans un électrolyte de 1 M KOH, afin de déterminer entre autres leurs capacités. La figure 4.23a montre un voltampérogramme cyclique typique obtenu pour un film mince de Co_3O_4 à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH entre 0 et 0,6 V vs. Hg/HgO. Ce dernier est alors conforme à ce qui a été décrit au chapitre 2 et confirme une fois de plus l'obtention de la phase Co_3O_4 . Par ailleurs, en comparant les voltampérogrammes cycliques obtenus sur différentes plages de potentiel (figure 4.23a), il est possible de distinguer la partie pseudocapacitive entre 0 et 0,4 V vs. Hg/HgO, présentant un voltampérogramme rectangulaire avec des courants (pour un potentiel donné) indépendants de la plage de potentiel choisie, et la partie faradique (type batterie) entre 0,4 et 0,6 V vs. Hg/HgO présentant des pics d'oxydation et de réduction et une légère dépendance du courant enregistré avec la plage de potentiel choisie.

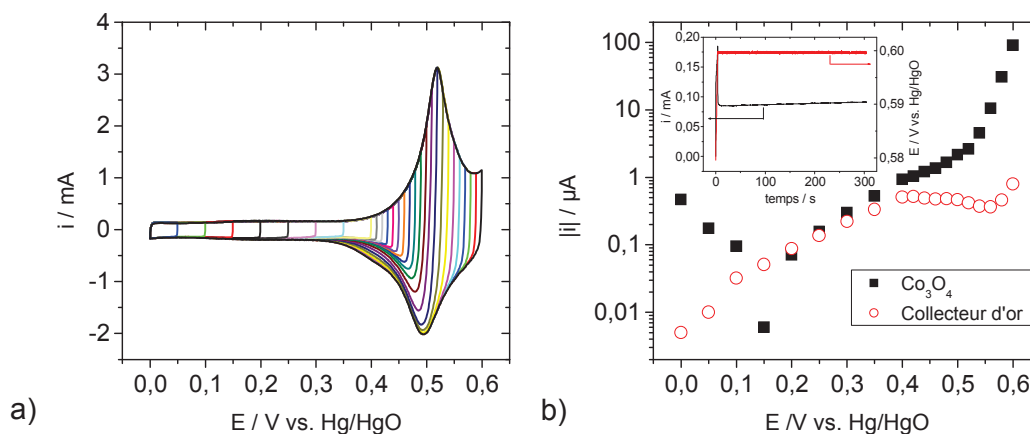


Figure 4.23 a) Voltampérogramme cyclique enregistré à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M KOH entre 0 V et différentes bornes positives d'une électrode de Co_3O_4 . b) Valeurs de courant après 5 minutes de chronoampérométrie à différents potentiels; l'inséré illustre l'expérience de chronoampérométrie pour une valeur de potentiel.

On se souvient que le Co_3O_4 est un catalyseur pour la réaction de dégagement d'oxygène^{166,167}, réaction qui, nous l'avons expliqué en chapitre 3, doit être limitée au maximum. Il est donc important de déterminer jusqu'à quel potentiel le Co_3O_4 peut être chargé, tout en limitant la réaction de dégagement d' O_2 . Pour ce faire, des expériences de chronoampérométrie ont été effectuées et ce, en imposant différents potentiels pendant 5 minutes. Ainsi, en supposant que toutes les charges servant à charger le matériau sont passées pendant ces 5 minutes, on peut émettre l'hypothèse que la majorité du courant résiduel mesuré à la cinquième minute est due à une réaction irréversible, telle que la réaction de dégagement d'oxygène (pour les potentiels plus positifs). La figure 4.23b présente alors les valeurs de courant mesurées après imposition de chaque potentiel pour 5 minutes (voir exemple en insertion de la figure 4.23b), pour un collecteur de courant d'or avec et sans dépôt de Co_3O_4 . On peut alors noter que ce courant mesuré pour le dépôt de Co_3O_4 croît avec l'augmentation du potentiel, ne montrant pas de maximum aux alentours de 0,50 V vs. Hg/HgO, confirmant ainsi indirectement que le courant observé après 5 minutes est peu influencé par le phénomène de stockage des charges dans Co_3O_4 . On remarquera aussi que le courant observé après 5 minutes croît de façon plus significative pour les potentiels supérieurs à 0,55 V. En comparant ces valeurs aux valeurs mesurées pour un simple collecteur de courant d'or, on comprend que le courant anodique observé est majoritairement dû à une réaction prenant place sur le Co_3O_4 . Si on veut limiter cette réaction anodique irréversible, il sera important, lors de l'utilisation du système complet, de limiter le potentiel maximal auquel l'électrode de Co_3O_4 est chargée à 0,55 V vs. Hg/HgO.

Des dépôts de durées variables ont été effectués, et les capacités et épaisseurs des dépôts sont rapportées à la figure 4.24a. Un dépôt de 2 heures a aussi été réalisé mais a montré des problèmes d'adhérence au collecteur de courant suite au traitement thermique. Les valeurs des capacités en décharge des différents dépôts ont été calculées à partir des voltampérogrammes cycliques obtenus à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 1 M

KOH entre 0 et 0,6 V vs. Hg/HgO. Leur épaisseur a par ailleurs été mesurée via leur observation en coupe par microscope électronique à balayage. La figure 4.24a montre que l'épaisseur du dépôt peut être contrôlée par une simple limitation du temps de dépôt. La même observation est aussi vraie pour la charge stockée, montrant alors une dépendance de la capacité avec l'épaisseur du dépôt, avec une capacité volumique de l'ordre de la centaine de coulombs par centimètre cube. Avec cette information, il sera par la suite aisé d'équilibrer les charges lors de la préparation du système complet, par le simple contrôle du temps de dépôt de chaque matériau.

Tel que le montre la figure 4.24b, bien que l'accroissement de l'épaisseur peut augmenter la charge pouvant être stockée à l'électrode, son augmentation a malheureusement un effet négatif sur son comportement en puissance. En effet, plus le dépôt est épais, plus la charge pouvant être stockée à haute vitesse de balayage diminue comparativement à la charge stockée à 5 mV.s^{-1} . De ce fait, cela veut dire que si l'on veut maximiser la capacité surfacique du système complet, cela se traduira par une détérioration de son comportement en puissance. Par ailleurs, dans le cas où la charge stockée en fonction de la densité de courant appliquée évolue de façon complètement différente pour l'électrode positive et l'électrode négative, on comprend qu'un système où les charges ont été équilibrées pour une densité de courant donnée sera déséquilibré pour des densités de courant différentes. Nous verrons par la suite comment limiter ce problème.

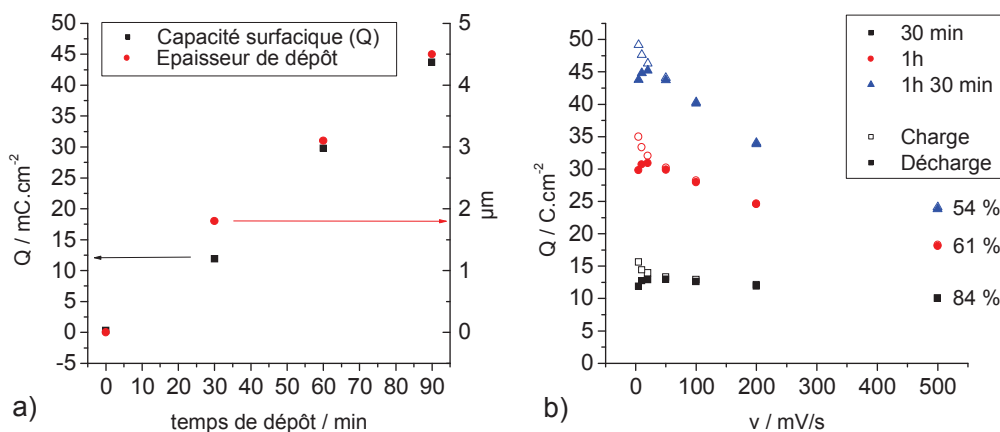


Figure 4.24 a) Epaisseur du dépôt en fonction du temps de dépôt. b) Evolution de la charge stockée avec la vitesse de balayage.

4.4.3 Assemblage et caractérisation d'un microsysteme VN//Co₃O₄

4.4.3.1 Détermination des épaisseurs de matériaux actifs

Afin de réaliser le système complet interdigité, il a été décidé arbitrairement d'utiliser un dépôt de 30 min de VN en tant qu'électrode négative. Tel que déterminé dans le chapitre 3, la charge surfacique étant stockée dans un dépôt de 30 min de VN, sur une plage de potentiel entre -1,0 et -0,4 V vs. Hg/HgO, est de 10 mC.cm⁻². Donc, pour une électrode de VN de 1 cm², il faudra en face une électrode de Co₃O₄ qui soit capable de stocker elle aussi une charge de 10 mC. Conformément à ce qui a été dit dans la description du système interdigité (voir début section 4.4), la surface dédiée à l'électrode de Co₃O₄ est deux fois plus grande que celle de l'électrode de VN. Ainsi, pour que l'électrode de VN puisse être utilisée au maximum de son potentiel, la capacité surfacique de l'électrode de Co₃O₄ doit être de 5 mC.cm⁻² minimum.

En revanche, tel qu'expliqué dans le chapitre I, et par Pell et Conway¹²⁸, lors de la réalisation d'un système hybride comprenant une électrode de type batterie, cette dernière est généralement surdimensionnée pour compenser les pertes possibles de capacité dues à leur faible durée de vie en cyclage intrinsèque aux électrodes faradiques. Le surdimensionnement décrit le fait d'utiliser une électrode dont la capacité (Q) est supérieure à la capacité minimale requise. Donc, dans notre cas, cela revient à utiliser une électrode de Co_3O_4 dont la capacité est supérieure à 5 mC.cm^{-2} . Bien sûr, le surdimensionnement présente l'inconvénient de rajouter une masse morte au système, cependant, on l'a expliqué plus haut, lors de la réalisation d'un microsystème, ce n'est pas tant sa masse qui est importante mais la surface qu'il occupe.

Mis à part l'argument de la faible durée de vie des électrodes de type batterie pour justifier leur surdimensionnement, celui-ci présente un avantage mis en évidence ci-après. On a montré, lors de la caractérisation en électrochimie des dépôts de Co_3O_4 de différentes épaisseurs, que la capacité stockée par ces derniers diminue grandement à haute vitesse de charge/décharge, et que ceci peut d'ailleurs poser un problème d'équilibre des charges tel qu'abordé précédemment. En surdimensionnant l'électrode de Co_3O_4 , on diminue d'autant plus la densité volumique et massique de courant traversant l'électrode. De ce fait, si l'électrode de Co_3O_4 est suffisamment surdimensionnée, les densités volumiques et massiques de courant traversant celle-ci resteront faibles, même lorsque l'électrode de VN est sollicitée à des régimes de charge/décharge rapides.

Enfin, la tension de cellule du système lors d'un cycle de charge/décharge variera entre U_{cellmax} et U_{cellmin} , où U_{cellmax} correspond à la différence de potentiel entre la limite positive de l'électrode de Co_3O_4 ($E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$) et la limite négative de l'électrode de VN (E_{VNmin}), et où U_{cellmin} est la différence entre $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{min}}$ et E_{VNmax} . Comme décrit par l'équation 4.18 ci-dessous, il est nécessaire de maximiser U_{cellmax}

ainsi que U_{cellmin} afin de maximiser la puissance délivrée par le système tout au long de sa décharge.

$$P = i \times U_{\text{cell}} \quad (4.18)$$

On sait déjà que pour utiliser l'électrode de VN à son maximum, E_{VNmin} et E_{VNmax} doivent être respectivement égaux à -1,0 et -0,4 V vs. Hg/HgO. La valeur maximale de $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$ a, quant à elle, été déterminée auparavant dans ce chapitre et est égale à 0,55 V vs. Hg/HgO. Ainsi, U_{cellmax} sera donc égale à 1,55 V tandis que la valeur de U_{cellmin} dépend de la valeur de $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{min}}$. Ainsi, U_{cellmin} est directement influencée par le surdimensionnement de l'électrode de Co_3O_4 . Donc, en utilisant une électrode de capacité surfacique égale à 5 mC.cm^{-2} , lorsque celle-ci est cyclée entre 0 et 0,55 V vs. Hg/HgO, U_{cellmin} sera égale à 0,4 V. En revanche, si un dépôt de Co_3O_4 plus épais est utilisé, présentant une capacité surfacique supérieure à 30 mC.cm^{-2} lorsque celui-ci est cyclé entre 0 et 0,6 V vs. Hg/HgO, alors la charge surfacique utilisée étant toujours de 5 mC.cm^{-2} , et $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$ étant toujours égal à 0,55 V vs. Hg/HgO, le potentiel d'électrode $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{min}}$ sera égal à 0,51 V vs. Hg/HgO lorsque cette électrode sera déchargée de 5 mC/cm^{-2} , tel qu'illustré en figure 4.25. Dans ce cas, U_{cellmin} sera considérablement augmentée et égale à 0,91 V.

Au vu de ces considérations, un dépôt de Co_3O_4 de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur (1 heure de dépôt) semble donc suffisamment surdimensionné pour être utilisé dans un dispositif interdigité, face à une électrode de VN de 135 nm d'épaisseur (30 min de dépôt) ayant une surface deux fois plus petite. Cela devrait donc permettre à la fois de maximiser la durée de l'électrode positive, d'améliorer son comportement à haut régime de charge/décharge, et d'augmenter la puissance délivrée via l'augmentation de U_{cellmin} .

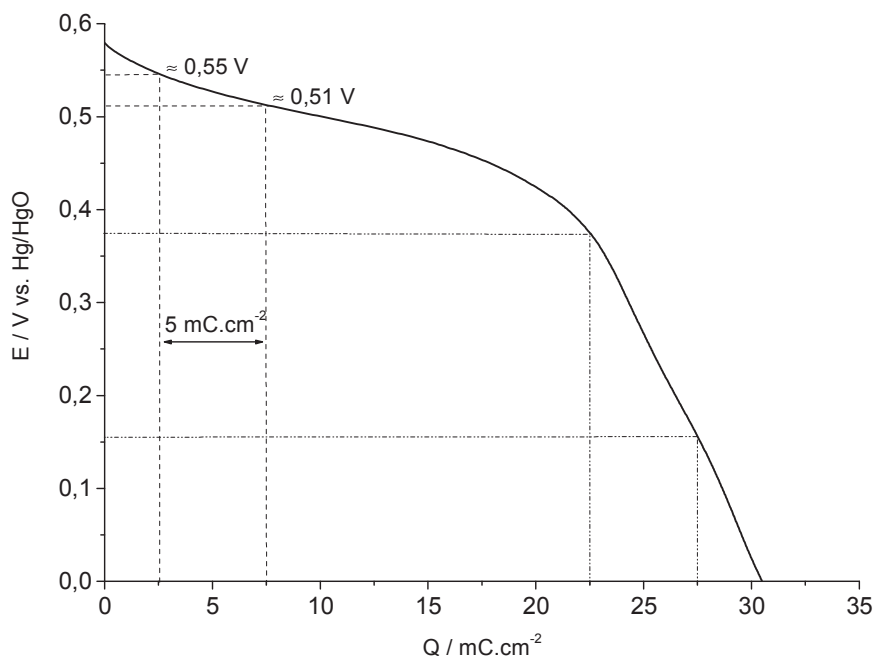


Figure 4.25 Evolution de la charge d'une électrode de Co_3O_4 en fonction du potentiel lors d'une décharge en voltampérométrie à balayage linéaire à 5 mV/s.

4.4.3.2 Assemblage et caractérisations électrochimiques

Tel qu'abordé précédemment dans cette partie, en raison de problèmes techniques et logistiques, aucun système interdigité n'a pu être réalisé. En revanche, il a été décidé de réaliser un système complet où les électrodes sont positionnées face-à-face, séparées par un séparateur (voir figure 4.12). Dans cette nouvelle géométrie, on remarquera que les deux électrodes ont cette fois-ci la même surface, contrairement au système interdigité où la surface de l'électrode de Co_3O_4 était deux fois plus grande. Il est donc nécessaire d'adapter en conséquence la capacité surfacique des électrodes, soit en doublant celle de l'électrode de Co_3O_4 , soit en divisant par deux

celle de l'électrode de VN. On a montré par ailleurs que le fait d'augmenter l'épaisseur de Co_3O_4 peut avoir un impact sur sa réponse en puissance. Afin de réaliser un système face-à-face présentant des performances représentatives de celles qui devraient être obtenues pour un système interdigité, il serait alors préférable d'utiliser une électrode de Co_3O_4 de même épaisseur. Il a donc été décidé de diviser par deux la capacité surfacique de l'électrode de VN en divisant son épaisseur de VN par deux. Le système face-à-face sera donc réalisé avec un dépôt de Co_3O_4 de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (1 heure d'électrodépôt) en tant qu'électrode positive, et un dépôt de VN de $67\ \text{nm}$ d'épaisseur (15 min de dépôt PVD) en tant qu'électrode négative. La figure 4.26 présente les voltampérogrammes cycliques obtenus pour chaque électrode séparément ; la plage de potentiel sur laquelle chacune des électrodes devrait cycliser est délimitée par des lignes pointillées.

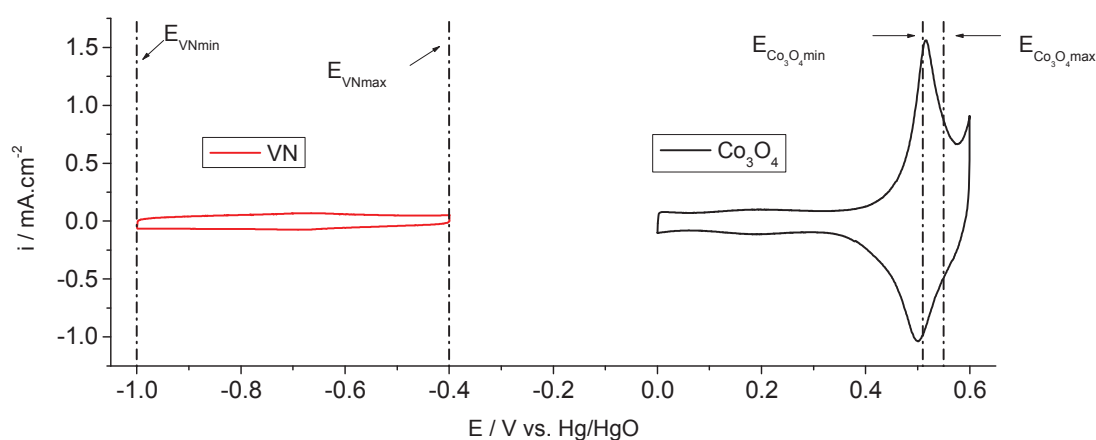


Figure 4.26 Voltampérogramme cyclique à $5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de chacune des électrodes dans $1\ \text{M}\ \text{KOH}$.

4.4.3.2.1 Dispositif expérimental

Une fois les électrodes préparées, il a été arbitrairement décidé de délimiter la surface active des électrodes à un carré de 1,3 cm de côté pour chacune des électrodes. Pour ce faire, du parafilm et du ruban de téflon ont été successivement utilisés pour isoler le reste des électrodes de l'électrolyte ainsi que pour isoler électriquement les électrodes l'une de l'autre. Les parties des électrodes en contact avec l'électrolyte sont, quant à elles, isolées électriquement l'une de l'autre par le séparateur (voir figure 4.12). Les deux électrodes sont maintenues fermement l'une contre l'autre grâce à deux plaques de plexiglas vissées l'une à l'autre, prenant ainsi les deux électrodes en sandwich. Le contact électrique sur chaque électrode se fait avec un ruban adhésif, conducteur électrique permettant de faire le lien entre l'électrode et un fil de cuivre connecté à un potentiostat. Ces contacts électriques ont eux aussi été isolés avec une feuille de Parafilm et du ruban de téflon.

Le tout est ensuite placé dans une cellule fermée gardée sous constant flux d'azote. L'électrolyte est quant à lui dégazé avant d'être ajouté dans la cellule, jusqu'à un niveau suffisant pour immerger la totalité de la surface active des électrodes. Afin de pouvoir contrôler le potentiel de chaque électrode ainsi que de les polariser à un potentiel donné, une électrode de référence Hg/HgO ainsi qu'une électrode auxiliaire de platine ont été ajoutées au système. En effet, le potentiel en circuit ouvert de Co_3O_4 étant aux alentours de 0 V vs. Hg/HgO, il est nécessaire, avant de pouvoir faire cycliser le système, d'amener le potentiel de l'électrode à la valeur de $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$. De son côté, lorsque l'électrode de VN est laissée en circuit ouvert pour 24 h, son potentiel tend vers -1,0 V vs. Hg/HgO, soit la valeur de E_{VNmin} . Dans un système à deux électrodes, il est possible de polariser les électrodes dans leur plage de potentiel respective en imposant U_{cellmax} pour un temps donné, ce qui résulterait dans notre cas en un dégagement d'hydrogène à l'électrode de VN, jusqu'à ce que l'électrode de Co_3O_4 atteigne $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$. En revanche, pour cette première étude, il a été préféré de faire appel à une électrode de référence et une contre

électrode autre que celle de VN (électrode de platine) pour charger l'électrode de Co_3O_4 jusqu'à ce qu'elle atteigne $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$, permettant ainsi un plus grand contrôle de ce qui se passe à chaque électrode et évitant ainsi le dégagement d'hydrogène à l'électrode de VN.

4.4.3.2.2 Performances

4.4.3.2.2.1 Comportement à différentes densités de courant de charge/décharge

Etant donné la géométrie du dispositif utilisé ici, toutes les densités surfaciques exprimées dans cette partie sont rapportées à la surface active d'une électrode. La figure 4.27a présente l'évolution du potentiel de chaque électrode, ainsi que celle de la tension de cellule, lors d'un cycle galvanostatique de charge/décharge réalisé à une densité de courant de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut voir que lorsque la tension de cellule varie de 0,91 à 1,55 V, les potentiels des électrodes de VN et de Co_3O_4 varient respectivement de -0,4 à -1,0 V et de 0,51 à 0,55 V, tel que prédit auparavant. La figure 4.27b, quant à elle, permet de comparer l'évolution de la tension de cellule pour différentes densités de courant. On peut constater que, du fait de la très petite plage de potentiel sur laquelle l'électrode Co_3O_4 est utilisée, l'évolution de la tension de cellule reflète principalement le comportement pseudocapacitif du VN, mettant en relief une diminution linéaire de la tension de cellule avec le temps de décharge et ce, quelle que soit la densité de courant de charge/décharge utilisée. On notera, par ailleurs, que le temps de décharge est plus court que le temps de charge, révélant une irréversibilité lors de la charge du système.

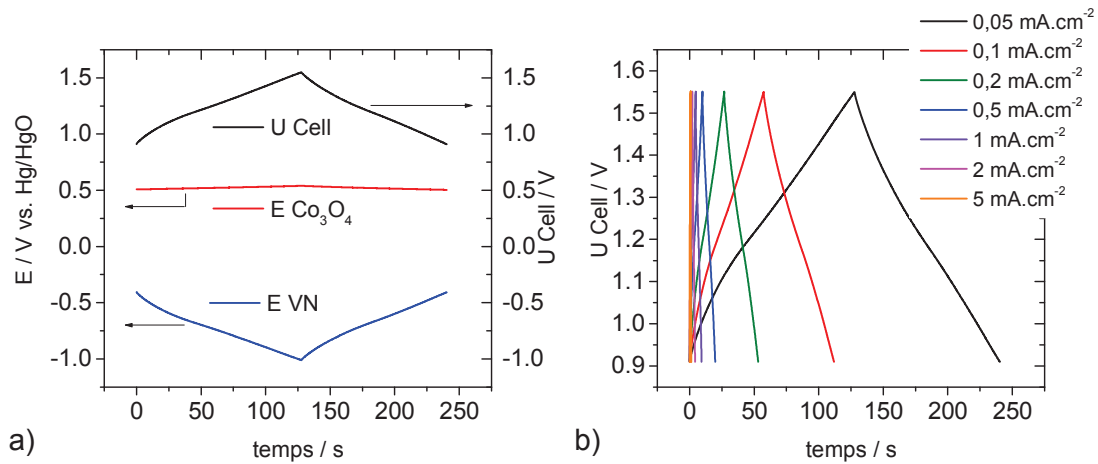


Figure 4.27 a) Evolution de la tension de cellule et du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge galvanostatique à $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$. b) Evolution de la tension de cellule en cycle de charge/décharge galvanostatique pour différentes densités de courant.

La figure 4.28a permet de quantifier la charge stockée ainsi que l'efficacité coulombique en fonction de la densité de courant employée. La charge stockée pour chaque charge ou décharge a été calculée à partir du temps de charge ou de décharge selon l'équation 4.19, tandis que la capacité peut en être déduite par l'équation 4.20.

$$Q = i * t \quad (4.19)$$

(i : densité de courant, t : temps pendant lequel i est imposé pour aller de $U_{cellmax}$ à $U_{cellmin}$ ou inversement)

$$C = Q / (U_{cellmax} - U_{cellmin}) \quad (4.20)$$

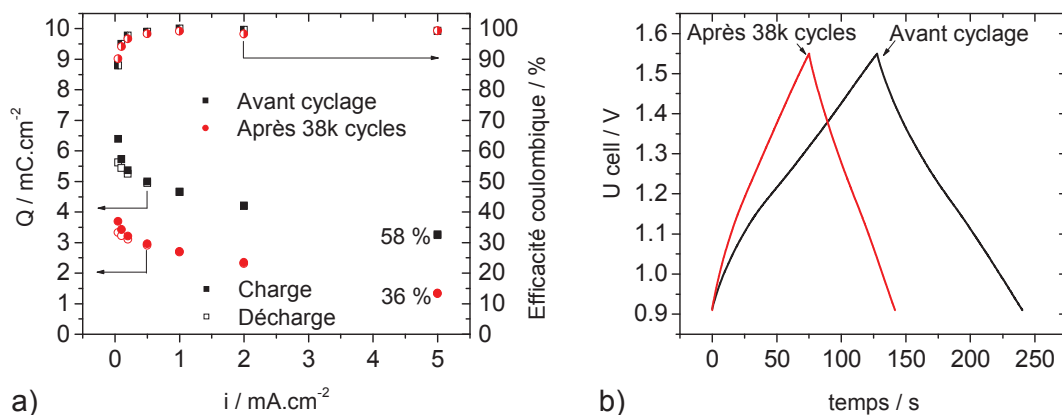


Figure 4.28 a) Charge stockée et efficacité coulombique à différentes densités de courant de charge et de décharge et b) évolution de la tension de cellule lors d'un cycle de charge/décharge à $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, avant et après 38000 cycles à $0,2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ainsi, la charge maximale stockée a été évaluée à $5,6 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une densité de courant de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit une capacité de $8,8 \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, et le système a mis en évidence la possibilité de stocker encore 58% de sa capacité maximale pour une densité de courant cent fois supérieure (voir figure 4.28a). La figure 4.28a montre par ailleurs les performances du dispositif après 38000 cycles de charge/décharge à une densité de courant de $0,2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut alors voir que la capacité du dispositif est encore de $5,0 \text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($3,2 \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) lorsque cyclé à une densité de courant de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 57% de la capacité initiale après 38000 cycles. En revanche, lorsque la densité de courant est augmentée jusqu'à $5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, seulement 36% de la capacité est encore accessible, mettant en évidence une dégradation du comportement en puissance du système avec son vieillissement. La figure 4.28b permet de comparer l'évolution de la tension de cellule lors d'un cycle de charge/décharge avant et après 38000 cycles. On peut alors voir que malgré la diminution de capacité, le comportement du dispositif hybride est toujours proche de celui d'un condensateur. On peut remarquer, par ailleurs, à la figure 4.28a, que l'effet du courant de

charge/décharge sur l'efficacité coulombique du système est sensiblement le même avant et après 38000 cycles. Cette dernière est alors de l'ordre de 90 % pour un courant de charge/décharge aussi petit que $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour ensuite atteindre 100 % dès que le courant est supérieur à $1 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette efficacité coulombique inférieure à 100 % révèle que lors de la charge du système, une ou des réactions irréversibles ont lieu. Trois situations peuvent alors causer cette irréversibilité lors de la charge :

- une réaction anodique irréversible a lieu à l'électrode positive entraînant à l'électrode négative une charge cathodique cumulée de plus en plus grande lors du cyclage. Ceci se traduira à long terme par un déplacement du potentiel de chaque électrode vers les potentiels plus négatifs.
- une réaction cathodique irréversible a lieu à l'électrode négative, entraînant à l'électrode positive une charge anodique cumulée de plus en plus grande lors du cyclage. Ceci se traduira par un déplacement du potentiel de chaque électrode vers les potentiels plus positifs.
- la réaction anodique irréversible ayant lieu à l'électrode positive est strictement contrebalancée par une réaction cathodique irréversible à l'électrode négative. Dans cette dernière situation, les potentiels d'électrodes ne seront pas affectés par cette irréversibilité.

De plus, l'amélioration de l'efficacité coulombique pour de plus grandes densités de courant indique alors que la/les réaction(s) irréversible(s) ayant lieu a (ont) une cinétique lente (au moins une, si plusieurs). Ces dernières explications pourront nous être utiles par la suite pour expliquer le comportement du système en cyclage.

4.4.3.2.2 Comportement en cyclage

Les figures 4.29a et b permettent d'étudier plus en détail le comportement du dispositif pendant le cyclage longue durée. En effet, la figure 4.29a démontre que la perte de capacité n'est pas un phénomène constant, comme souligné par les deux minima observés entre les cycles 1 et 13000, avant stabilisation et diminution très légère par la suite. La capacité diminue donc de 40 % au bout de 13000 cycles et ne diminue par la suite que de 3% entre 13000 et 38000 cycles. La figure 4.29b présente les valeurs de $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{max}}$, $E_{\text{Co}_3\text{O}_4\text{min}}$, E_{VNmax} et E_{VNmin} pour chaque cycle, et les lignes pointillées, les valeurs initiales de ces paramètres pour lesquelles le maximum de capacité a été obtenu. L'observation de la variation de ces paramètres permet alors d'expliquer en partie les différentes origines de perte et gain de capacité au cours du cyclage. En effet, on peut voir que pour les deux minima observés, les plages de potentiel sur lesquelles les deux électrodes cyclent sont décalées vers les potentiels négatifs. Ce décalage induit une augmentation de la plage de potentiel sur laquelle l'électrode de Co_3O_4 va cycler. En effet, tel que montré à la figure 4.25, si l'électrode de Co_3O_4 sort de la plage de potentiel initiale pour aller cycler sur une plage de potentiel plus négative, alors la plage de potentiel sur laquelle celle-ci devra cycler pour stocker la même charge sera beaucoup plus grande. Malheureusement, puisque les limites U_{cellmin} et U_{cellmax} sont imposées, l'augmentation de la plage de potentiel utilisée par l'électrode positive se traduit par une diminution de la plage de potentiel utilisée par l'électrode de VN. L'électrode de VN étant pseudocapacitive, la charge stockée par celle-ci est directement proportionnelle à la plage de potentiel sur laquelle elle est cyclée (équation 4.20). On se souvient alors que la charge stockée par le système est égale à la charge stockée par l'électrode de plus petite capacité. Donc, la charge stockée par le système diminue de façon concomitante avec la plage de potentiel sur laquelle l'électrode de VN cycle.

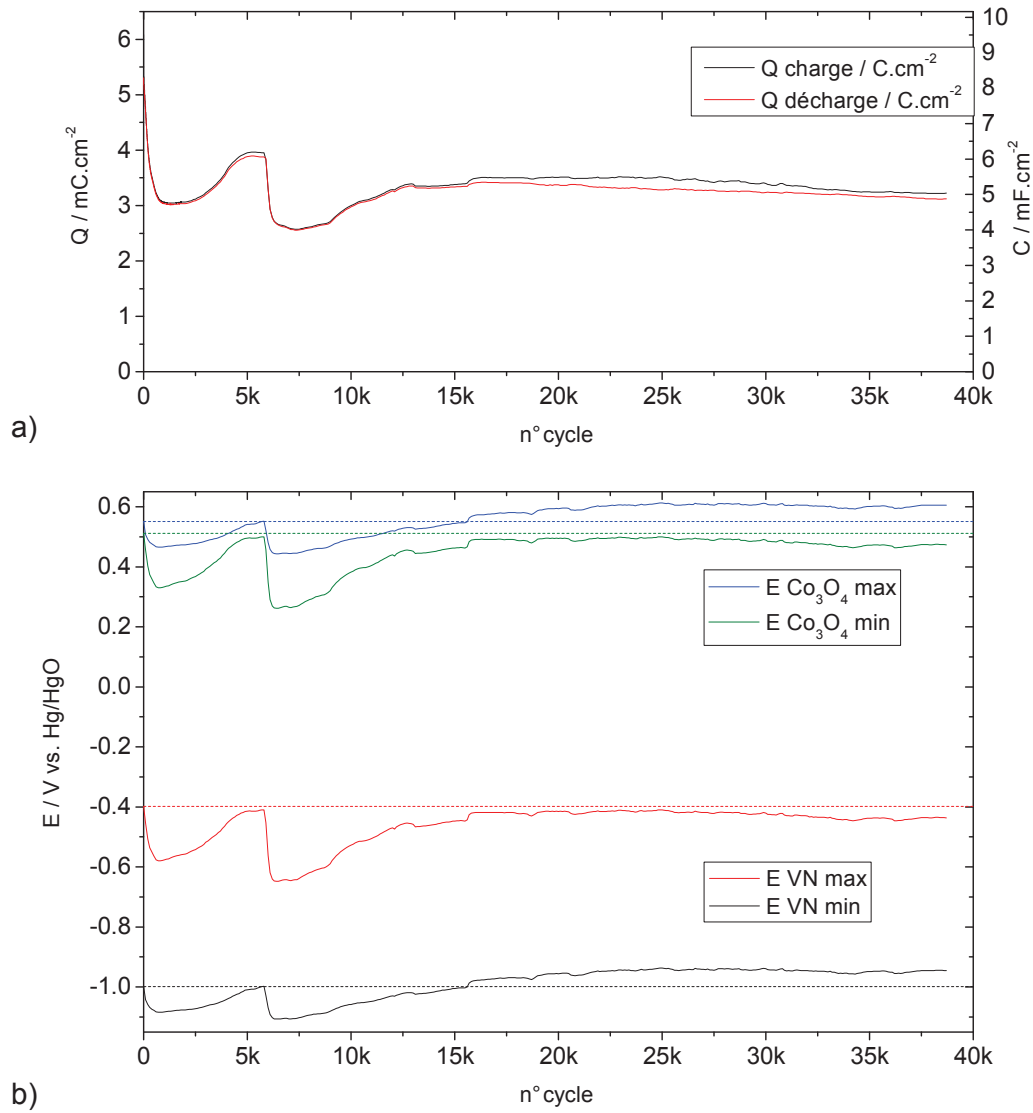


Figure 4.29 a) Charge stockée avec le nombre de cycles effectués. b) plage de potentiel utilisée par chaque électrode lors de chaque cycle.

La raison pour laquelle les électrodes vont cycliser vers des potentiels plus négatifs reste en revanche à être expliquée. On remarquera que le potentiel de l'électrode de VN diminue jusqu'à -1,1 V vs Hg/HgO, valeur pour laquelle la réaction de dégagement d'hydrogène a lieu (voir chapitre 3). On se souvient que d'après les résultats d'efficacité coulombique, le fait que le potentiel de chaque électrode se déplace vers des potentiels plus négatifs traduit une réaction irréversible anodique à l'électrode de Co_3O_4 . Cependant, la réaction de dégagement d'oxygène peut être minimisée en limitant $E_{\text{maxCo}_3\text{O}_4}$ à 0,55 V. On peut alors imaginer qu'il s'agit plutôt d'une période de stabilisation du matériau Co_3O_4 , via une dégradation ou une oxydation plus poussée du matériau, se traduisant par une perte de capacité de l'électrode. Cette réaction irréversible poussera les potentiels d'électrodes vers des valeurs de plus en plus négatives, jusqu'à ce que cette stabilisation se termine, ou jusqu'à ce que la charge cathodique passée à l'électrode de VN dans la réaction irréversible de dégagement d'hydrogène soit suffisante pour contrebalancer cette charge anodique irréversible. Quand cette réaction anodique irréversible n'a plus lieu, l'électrode de VN revient alors sur sa plage de potentiel initiale tel qu'observé au cycle 5600. On notera, par ailleurs, que bien qu'au cycle 5600 les deux électrodes soient revenues sur les plages de potentiel initiales, la capacité du système est inférieure à la valeur initiale. Cela révèle alors que la capacité de chaque électrode a aussi diminué durant ces 5600 cycles.

Pour expliquer la faible diminution de capacité entre les cycles 13000 et 38000, on peut voir, qu'une fois encore, la plage de potentiel utilisée par l'électrode de Co_3O_4 s'élargit avec le nombre de cycles. Par contre, cette fois-ci, la plage de potentiel reste centrée autour de la plage de potentiel initiale. Cela laisse alors apparaître une diminution de capacité de l'électrode de Co_3O_4 due à sa dégradation. Cela ne veut en aucun cas dire que la capacité de l'électrode de VN ne diminue pas, mais seulement que la diminution de capacité de l'électrode de Co_3O_4 est le phénomène prépondérant. Donc, si l'on veut améliorer la durée de vie du système, il

faudra chercher en premier lieu à augmenter la durée de vie de l'électrode de Co_3O_4 . Par ailleurs, pour revenir aux résultats d'efficacité coulombique, les fenêtres de potentiel utilisées par chaque électrode restant essentiellement les mêmes sur ces 25000 derniers cycles, ceci indique que l'irréversibilité enregistrée aux faibles courants de charge/décharge provient de réactions irréversibles anodique à l'électrode positive et cathodique à l'électrode négative. On notera alors que du fait de sa perte de capacité, l'électrode de Co_3O_4 cycle jusqu'à des potentiels supérieurs à 0,55 V. On peut alors conclure que la réaction anodique irréversible ayant lieu sur l'électrode de Co_3O_4 est la réaction de dégagement d'oxygène. En revanche, au vu de la plage de potentiel utilisée par l'électrode de VN, on ne peut pas retenir l'hypothèse de dégagement d'hydrogène cette fois-ci. Cependant, il a été montré en chapitre 3 que la réaction de réduction de l'oxygène à la surface de VN est possible. Il est donc très probable que l'oxygène généré à l'électrode positive diffuse à travers le séparateur de papier, jusqu'à l'électrode de VN, pour donner lieu à la réaction cathodique irréversible de réduction de l'oxygène.

4.4.3.2.2.3 Evolution de l'ESR (Equivalent Series Resistance)

La détermination de la résistance du système a été faite selon la technique proposée par Burke et Miller⁴¹⁹. La mesure consiste à imposer la tension maximale de cellule (U_{cellmax}) pendant une minute avant de décharger le système, et ce pour différents courants. La chute ohmique est ensuite déduite de la mesure comme montré en figure 4.30, et l'ESR est calculée en divisant la chute ohmique par la différence de courant mesuré entre le temps $t = 0$ s et le courant imposé pour la décharge. Burke et Miller estiment alors que cette technique, contrairement à d'autres techniques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, ne sous-estime pas l'ESR⁴¹⁹.

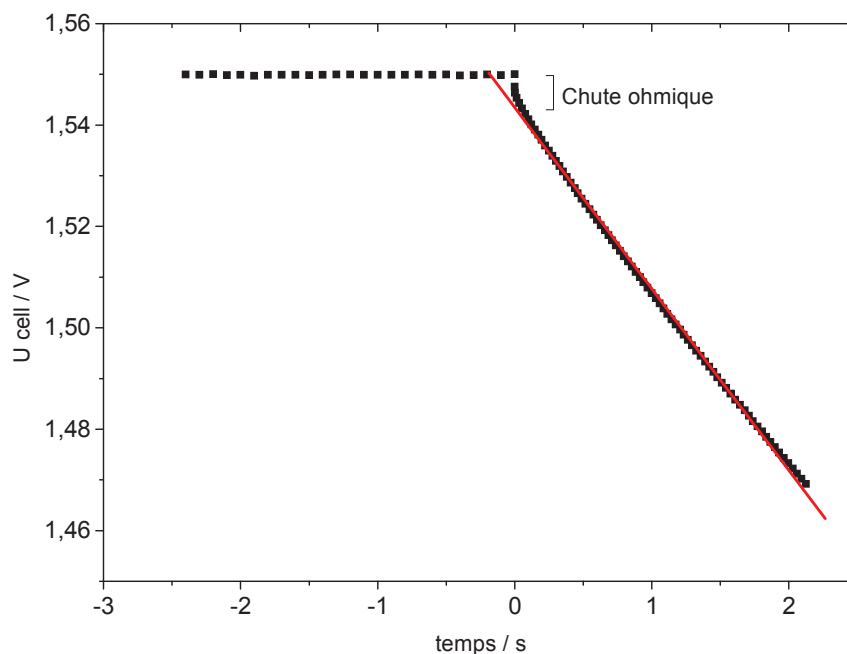


Figure 4.30 Détermination de l'ESR selon le protocole proposé par Burke et Miller⁴¹⁹ pour un courant de décharge de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ après maintien du potentiel pendant 1 minute.

Tableau 4.3 Valeur d'ESR calculée pour le système avant et après 38000 cycles pour différentes densités de courant.

Densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ESR avant cyclage ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	ESR après 38000 cycles ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
0,05	34	43
0,20	31	45
0,50	30	44
2,00	32	39

Le tableau 4.3 indique l'ESR calculée avec différentes densités de courant avant et après les 38000 cycles. On peut alors voir que quelle que soit la densité de courant appliquée, l'ESR calculée reste la même. L'ESR du système avant cyclage est alors de $32 \pm 2 \text{ ohm.cm}^2$. Cette valeur est extrêmement élevée et représente un facteur limitant l'utilisation du système à forte densité de courant. L'ESR après 38000 cycles augmente par ailleurs jusqu'à $43 \pm 3 \text{ ohm.cm}^2$, soit une augmentation de 134 %. La figure 4.31 renseigne sur l'origine de cette résistance. En effet, en observant l'évolution du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge à haute densité de courant, on peut clairement voir que la chute ohmique du système est majoritairement due à la résistance de l'électrode négative. Il sera donc primordial de diminuer la résistivité du dépôt de VN si l'on veut pouvoir utiliser cette électrode dans un système de puissance.

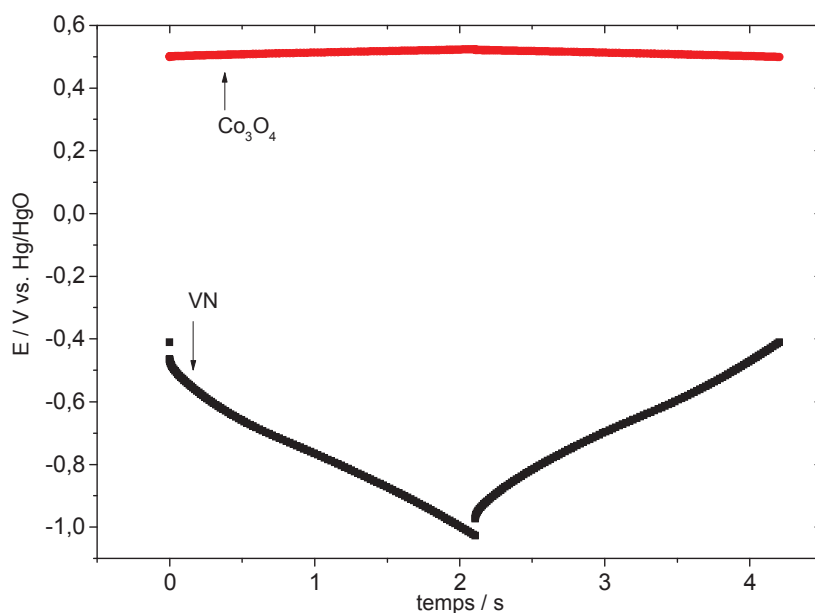


Figure 4.31 Evolution du potentiel de chaque électrode lors d'un cycle de charge/décharge à 2 mA.cm^{-2} .

4.4.3.2.2.4 Puissance et énergie

Tel que préconisé par Burke et Miller dans leur article traitant de la façon dont les systèmes hybrides devraient être caractérisés, la mesure de la densité d'énergie en fonction de la densité de puissance devrait être faite à puissance constante⁴¹⁹. En effet, lorsque la décharge est effectuée à courant constant, la puissance n'est pas constante du fait de la variation de la tension de cellule. Les valeurs de puissance alors rapportées dans les diagrammes de Ragone ne sont que des puissances moyennes. Afin d'être plus rigoureux, il est donc préférable de faire des mesures à puissance constante. De même que pour la détermination de l'ESR, la tension de cellule a été imposée à U_{cellmax} pour 1 minute, avant la décharge. Plusieurs densités de puissance ont été appliquées, et l'énergie délivrée par le système pendant la décharge du système a été mesurée. Les différentes valeurs mesurées sont rapportées dans le diagramme de Ragone présenté à la figure 4.32.

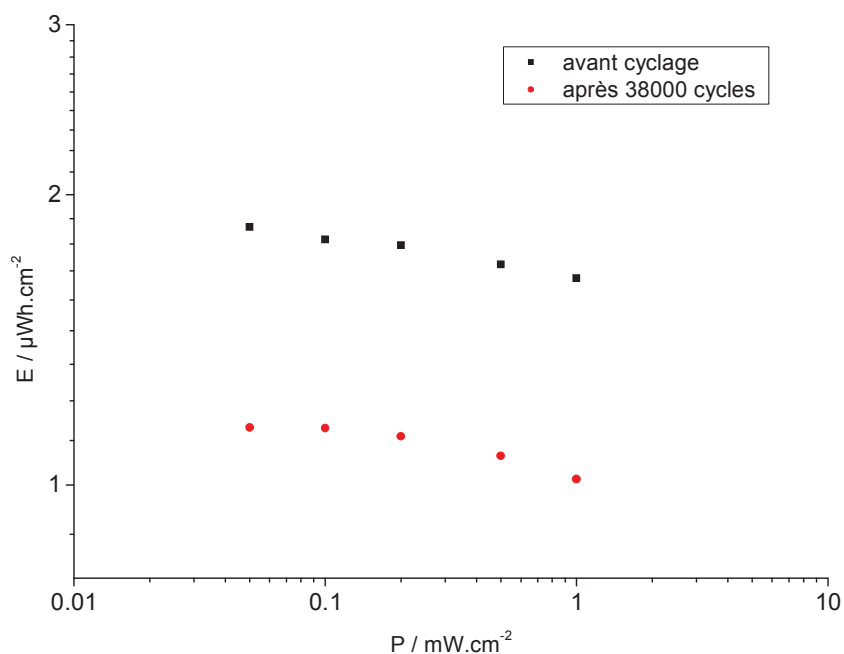


Figure 4.32 Diagramme de Ragone rapportant les performances mesurées pour le dispositif hybride $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{VN}$.

La densité d'énergie maximale délivrée par le système avant le long cyclage est alors de $1,8 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une décharge effectuée à une puissance de $50 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lorsque la puissance est alors augmentée à $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'énergie délivrable est encore de $1,6 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après 38000 cycles de charge/décharge, 62% de l'énergie est encore disponible à $50 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour ces expériences, la densité de puissance a été limitée à $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. De par la résistivité trop importante de l'électrode négative, il est attendu que le système montre une diminution importante de la charge et de l'énergie stockées lorsque celui-ci est sollicité à des puissances plus importantes.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité d'un système hybride utilisant une électrode positive de Co_3O_4 , une électrode négative de VN et un électrolyte de 1 M KOH. Pour ce faire, la préparation de film mince de Co_3O_4 a été étudiée et adaptée au substrat et à la géométrie utilisée. Ainsi, il a été montré que l'utilisation d'impulsion de courant pour le dépôt électrochimique de $\text{Co}(\text{OH})_2$, permet de s'assurer que le dépôt (qui se fait par électroprécipitation) se fasse uniquement sur le collecteur de courant, ce qui constitue une condition très importante dans le cas d'électrodes interdigitées. La transition du composé $\text{Co}(\text{OH})_2$ à Co_3O_4 est par la suite effectuée par un simple traitement thermique sous air à 300 °C. L'épaisseur et la capacité de l'électrode peuvent être facilement contrôlées en variant le temps de dépôt du précurseur ($\text{Co}(\text{OH})_2$).

En utilisant cette électrode de Co_3O_4 et une électrode de VN décrite en chapitre 3, un microsystème a donc été réalisé et testé pour 38000 cycles. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un système hybride utilise ces deux matériaux, et aussi qu'un système utilisant une électrode de VN ait été cyclé sur un nombre de cycles aussi important.

L'utilisation de ces deux matériaux dans 1 M KOH a permis d'obtenir une tension de cellule maximale de 1,55 V. Tandis que le surdimensionnement a permis d'augmenter la tension de cellule minimale à 0,91 V, tout en maximisant la capacité surfacique du système, la capacité surfacique pour un courant de décharge de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été évaluée à $8,8 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($5,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$). Suite à 38000 cycles de charge/décharge, la capacité résiduelle pour cette même densité de courant est de $5,0 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($3,2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$), soit 57% de la capacité initiale. Bien que cette valeur puisse sembler faible, il convient néanmoins de noter que la capacité entre les cycles 15000 et 38000 n'a diminué que de $0,2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Durant ce cyclage, l'utilisation d'une électrode de référence a rendu possible le suivi du potentiel de chaque électrode. Ce dernier point est alors extrêmement avantageux pour déterminer les paramètres à l'origine des différentes dégradations du système lors de son vieillissement. Ainsi, il a été mis en évidence que la perte de capacité sur les 10000 premiers cycles est principalement due au fait que l'électrode positive sort de la plage de potentiel sur laquelle elle se comporte comme une électrode faradique. La raison de ce comportement n'est par ailleurs pas très bien comprise, et l'une des hypothèses pouvant l'expliquer, serait un processus de stabilisation de l'électrode positive, via une réaction anodique irréversible à l'électrode positive. Il a en outre été montré, que la perte de capacité entre 13000 et 38000 cycles, est due majoritairement à une dégradation des performances de l'électrode positive.

Une valeur de résistance (ESR) de $32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a été calculée et est à l'origine d'une limitation en puissance du système. Toujours grâce à l'utilisation d'une électrode de référence, il a alors été prouvé que cette résistance est due à la mauvaise conductivité de l'électrode de VN. Cependant, la densité d'énergie du système n'a varié que de 1,8 à $1,6 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ lorsque la puissance imposée pour la décharge est augmentée de $50 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $1 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. En reportant ces valeurs dans le diagramme de Ragone présenté à la figure 4.4 (voir rectangle rouge ajouté à la figure), on se rend compte que le système expérimental obtenu dans ce chapitre est comparable aux différents systèmes à base d'oxyde ou de polymères conducteurs, avec des densités surfaciques d'énergie de l'ordre de plusieurs $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ et des constantes de temps comprises entre 100 et 1 s, et ce, même après 38000 cycles de charge/décharge.

4.6 Perspectives

Nous avons démontré, pour la première fois, qu'un système hybride VN/KOH_{aq}/Co₃O₄ peut fonctionner, et qu'il est prometteur avec une capacité très stable sur 25000 cycles, suite à une première phase d'activation sur 13000 cycles. En utilisant une électrode de référence, nous avons pu mettre en relief les paramètres restrictifs, à savoir, notamment la faible conductivité de l'électrode de VN, et vraisemblablement la présence d'une réaction anodique irréversible sur l'électrode de Co₃O₄. Il serait donc souhaitable de solutionner ces problèmes avant de passer à la réalisation d'un microsystème à électrodes interdigitées.

Il est à noter que Su et Zhitomirsky³⁴⁹ ont déjà réalisé un système VN/MnO₂. Cependant, nos travaux suggèrent que l'électrolyte utilisé (0,5 M Na₂SO₄) ne permet pas l'utilisation de l'électrode de VN à son maximum de capacité. Tel qu'exposé en conclusion du chapitre 3, il serait alors intéressant d'étudier un tel système avec une solution 1 M CH₃COONH₄ en tant qu'électrolyte, permettant alors d'utiliser l'électrode de VN à pH 7 au maximum de ses performances (voir chapitre III). La stabilité de l'électrode de MnO₂ et de l'électrolyte devra cependant être étudiée.

CHAPITRE V

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était de réaliser et d'étudier les performances d'un supercondensateur électrochimique hybride VN//Co₃O₄. En effet, ces deux matériaux d'électrodes présentent des réactions faradiques de surface lorsque ceux-ci sont utilisés en électrolyte alcalin, ainsi qu'une masse volumique importante. Ces deux propriétés leur confèrent alors une capacité volumique plus importante que celle des carbones activés, habituellement utilisés dans les supercondensateurs électrochimiques. Cette caractéristique permettra alors de répondre au défi technologique rencontré par les industriels de certains secteurs (ex. automobile, tramways), qui est de devoir stocker plus d'énergie dans un volume donné. Cependant, les caractéristiques justifiant l'utilisation des supercondensateurs électrochimiques sont leur durée de vie et leur densité de puissance. Il est alors important de s'assurer du maintien de ces dernières lors de l'utilisation de matériaux d'électrodes pseudocapacitifs ou faradiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc attachés à améliorer le comportement en puissance d'une électrode nanocomposite, à base de nanoparticules de Co₃O₄ et de fibres de carbone. En effet, le Co₃O₄ étant un oxyde semi-conducteur, nous avons proposé d'améliorer l'homogénéité du mélange Co₃O₄/C, ainsi que l'intimité du contact entre ces deux matériaux, dans le but d'en étudier l'influence sur les performances électrochimiques de l'électrode. Pour ce faire, la faisabilité d'un pontage moléculaire, entre les particules d'oxyde et les fibres de carbone, a été étudiée. Il a ainsi été essayé de ponter ces matériaux via deux étapes de greffage

consécutives. Tout d'abord, nous avons procédé au greffage de la molécule 4-aminobenzylephosphonique sur les nanoparticules de Co_3O_4 via le groupement phosphonique. Ce type de greffage présente l'avantage de se limiter à une monocouche, restreignant ainsi la masse de matériau non électrochimiquement actif ajouté à l'électrode. Lors de la deuxième étape, le groupement amine ainsi présent en surface de l'oxyde est diazoté en présence des fibres de carbone, pour ainsi greffer la particule d'oxyde à la fibre de carbone. Les effets attendus étaient alors une augmentation de la capacité, due à une plus grande activation du matériau actif, via la meilleure homogénéité du mélange $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$, ainsi qu'une amélioration de la réponse en puissance de l'électrode, due à une plus grande intimité du contact entre le matériau actif et les fibres de carbone. Les diverses techniques de caractérisation physico-chimique, notamment par spectroscopie infrarouge et par XPS, laissent à penser que la première étape de fonctionnalisation des particules de Co_3O_4 via le groupement phosphonique a été réussie. En revanche, le succès de la diazotation de l'amine lors de la deuxième étape n'a pas été mis en évidence. De plus, la caractérisation morphologique par microscopie électronique a montré la faible répartition des particules de Co_3O_4 sur les fibres de carbone. En parallèle, pour comprendre l'influence de chaque étape de greffage, deux échantillons témoins ont été préparés, l'un sans aucune molécule, et l'autre utilisant la molécule de benzylephosphonique sans amine. Alors que l'échantillon sans molécule met en relief une mauvaise répartition des particules de Co_3O_4 sur les fibres de carbone, l'échantillon utilisant l'acide benzylephosphonique présente une très bonne répartition des particules de Co_3O_4 le long des fibres de carbone. La caractérisation électrochimique de ces trois échantillons dans un électrolyte de 1 M KOH révèle alors une amélioration de la réponse en puissance de la réaction cathodique de décharge, lorsque la répartition $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ est meilleure. En revanche, il a été démontré que cette plus grande intimité oxyde/C ne permet pas d'améliorer la rapidité à laquelle le phénomène anodique de charge a lieu. Ceci peut alors révéler une limitation cinétique

intrinsèque à l'oxyde, freinant de ce fait la réponse en puissance du système, et ce, quelle que soit l'homogénéité du matériau nanocomposite d'électrode.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'électrode de nitrure de vanadium. En effet, une revue de la littérature a révélé que la stabilité du VN n'a été étudiée que de façon empirique, et que la plupart des études se sont limitées à 1000 cycles de charge/décharge, ne permettant pas alors de juger de sa stabilité pour une application dans un système complet. Par ailleurs, le mécanisme mis en jeu lors du stockage des charges doit encore être confirmé. Afin d'étudier ces deux points, des films minces de nitrure de vanadium ont été préparés par pulvérisation cathodique. L'utilisation de ces films minces permet alors l'étude directe du matériau actif sans aucun ajout de conducteur électronique ou de liant. Une première étude a consisté à déterminer les conditions devant être réunies pour assurer une grande stabilité en cyclage du nitrure de vanadium dans 1 M KOH, qui est l'électrolyte dans lequel le nitrure présente un maximum de capacité ^{300,301,326} et dans lequel le Co_3O_4 a été utilisé. Il a ainsi été établi que pour des potentiels plus négatifs que -1,0 V vs. Hg/HgO, la réaction irréversible de dégagement d'hydrogène a lieu à la surface du nitrure. En outre, lorsque le potentiel de l'électrode devient plus positif que -0,4 V vs. Hg/HgO, une dégradation continue des performances est observée lors des cycles de charge/décharge, sans doute due à une réaction d'oxydation/dissolution du nitrure pour les potentiels plus positifs que -0,4 V vs. Hg/HgO. Pour les mêmes raisons, il a été déterminé que la présence d'oxygène dans l'électrolyte doit être proscrite, pour éviter que la réaction de réduction de l'oxygène ne mène à une autodécharge de l'électrode. D'autre part, nous avons mis en évidence que le fait de laisser le système s'équilibrer pour 24 h avant tout cyclage contribue à améliorer la durée de vie de l'électrode, permettant alors de stocker encore 96% de la capacité initiale après 10000 cycles de charge/décharge. Une fois ces conditions définies, le phénomène de stockage des charges a été étudié sous deux aspects différents, à savoir, le rôle des anions et des cations de l'électrolyte dans le mécanisme de stockage des charges, et

l'influence de l'épaisseur du film mince sur la charge stockée à l'électrode. Il a ainsi été confirmé qu'à pH basique, seuls les ions OH^- jouent un rôle dans le phénomène de stockage d'énergie³⁰⁰. De même, en comparant le comportement de l'électrode dans 1 M HCl et 1 M KCl, il a été mis en évidence que, cette fois-ci, ce sont les protons qui jouent un rôle important dans l'obtention du maximum de capacité. De ce fait, pour un électrolyte à pH neutre, la capacité obtenue devrait être minimale, tel que rapporté dans la littérature^{300,301,326}. Cependant, il a été démontré que ceci n'est pas le cas lors de l'utilisation d'un électrolyte à base d'ions NH_4^+ et CH_3COO^- à concentration 1 M. En effet, dans cet électrolyte, l'électrode présente une capacité aussi élevée que celle obtenue dans 1 M KOH et 1 M HCl et ce, sur une plage de potentiel plus grande. Ce dernier électrolyte serait une voie intéressante à explorer dans le futur. Tel qu'énoncé auparavant, l'effet de l'épaisseur du dépôt de VN sur le comportement de l'électrode a aussi été étudié. Il a alors été observé que la capacité de l'électrode est linéairement dépendante de l'épaisseur de VN, permettant alors l'obtention de capacités surfacique et volumique respectivement aussi grande que 35 mF.cm^{-2} et supérieure à 1000 F.cm^{-3} . En considérant l'aspect cinétique du phénomène de stockage de charge, il a par ailleurs été déterminé que ce dernier est un phénomène de surface. En conséquence, il a été conclu que la dépendance linéaire de la capacité avec l'épaisseur de dépôt est due à la présence d'une porosité ouverte, répartie uniformément à travers l'épaisseur du dépôt. Dans le futur, il serait intéressant de travailler avec des électrodes dont la surface électroactive peut être facilement déterminée, afin de pouvoir quantifier la charge stockée par unité de surface et ainsi comprendre un peu plus le mécanisme donnant lieu à cette pseudocapacité. Par ailleurs, des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X seraient très utiles. Ces mesures se font in situ et la technique a déjà été utilisée par Kyung-Nam *et al.* pour caractériser le changement du degré d'oxydation du manganèse dans MnO_2 ⁵⁹.

Enfin, dans un dernier temps, un système complet VN/1 M $\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{CO}_3\text{O}_4$ a été réalisé. Etant donné que les films minces de VN étudiés auparavant ont montré

une capacité volumique très intéressante et que l'étude sur la poudre de Co_3O_4 n'a pas donné les résultats escomptés, il a été décidé de réaliser un microsystème à base de films minces. Pour ce faire, des films minces de Co_3O_4 ont été préparés sur un collecteur d'or via un procédé d'électroprécipitation d'un précurseur de cobalt, suivi d'un traitement thermique sous air. Des films minces de Co_3O_4 à morphologie de nanomurs, idéale pour une application en électrode de puissance, ont ainsi été obtenus. Il a été montré que la capacité surfacique de l'électrode dépend du temps de dépôt. Il a ainsi été possible d'ajuster les charges de chaque électrode, de sorte que l'électrode faradique de Co_3O_4 soit surcapacitive, afin d'assurer au système une longue durée de vie en cyclage, et de maximiser sa tension de cellule. Pour la première fois à notre connaissance, un système hybride VN/1 M $\text{KOH}_{\text{aq}}/\text{Co}_3\text{O}_4$ a pu être réalisé. Le système a montré une capacité maximale égale à $8,8 \text{ mF.cm}^{-2}$ pour un courant de décharge de $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ avec une tension de cellule variant de façon linéaire entre 1,55 et 0,91 V avec le temps de charge. Ceci se traduit alors par une densité surfacique d'énergie de 1,8 et $1,6 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$ pour des densités de puissance respectives de 0,050 et $1,000 \text{ mW.cm}^{-2}$. Suite à une phase de stabilisation de 13000 cycles, le système présente une capacité diminuée mais stable et égale à $5,0 \text{ mF.cm}^{-2}$ pendant 25000 cycles de charge/décharge. L'utilisation d'une électrode de référence, pour enregistrer le potentiel de chaque électrode lors du cyclage, a permis de mettre en évidence deux paramètres importants à améliorer dans le futur. Le premier est la faible conductivité du dépôt de VN, ce qui induit une perte importante de capacité lors de l'utilisation de densités de courant trop grandes. Le deuxième paramètre à étudier est le phénomène anodique irréversible ayant lieu à l'électrode de Co_3O_4 sur les premiers cycles. Par ailleurs, tel que rappelé précédemment, l'électrode de VN présente une capacité maximale lorsqu'elle est utilisée dans 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Le pH neutre de cet électrolyte et l'intervalle de potentiel sur lequel l'électrode de VN est stable, constituent alors une combinaison parfaite pour la réalisation d'un système asymétrique VN/1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{MnO}_2$. Cependant, une étude préliminaire visant à déterminer le comportement de MnO_2 dans cet électrolyte est nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- (2) <http://lithiumbatter.com/discharge-curve-of-lithium-battery/> (dernière consultation le 23/04/2015).
- (3) Béguin, F.; Frackowiak, E. *Supercondensators: Materials, Systems, and Applications*; Béguin, F.; Frackowiak, E., Eds.; Wiley-VCH, 2013.
- (4) Helmholtz, H. V. *Ann. Phys.* **1879**, *29*, 1879.
- (5) Grahame, D. C. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441.
- (6) Gouy, G. *Compt. Rend.* **1910**, *149*, 654.
- (7) Chapman, D. L. *Philos. Mag.* **1913**, *25*, 475.
- (8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications (2nd ed.)*; 2001.
- (9) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer, 1999.
- (10) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11–27.
- (11) Banks, C. E.; Compton, R. G. *Analyst* **2006**, *131*, 15.
- (12) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- (13) Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2730–2731.
- (14) Simon, P.; Burke, A. *Electrochem. Soc. interface* **2008**, 38–43.
- (15) Lota, G.; Grzyb, B.; Machnikowska, H.; Machnikowski, J.; Frackowiak, E. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 53–58.

- (16) Hsieh, C.-T.; Teng, H. *Carbon* **2002**, *40*, 667–674.
- (17) Wang, D.-W.; Li, F.; Chen, Z.-G.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7195–7200.
- (18) Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- (19) Pekala, R. W.; Schaefer, D. W. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5487–5493.
- (20) Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.-N.; Béguin, F.; Pirard, J.-P. *Carbon* **2005**, *43*, 2481–2494.
- (21) Baumann, T. F.; Worsley, M. a.; Han, T. Y.-J.; Satcher, J. H. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 3513–3515.
- (22) Yang, K.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *540*, 159–167.
- (23) Batalla García, B.; Feaver, A. M.; Zhang, Q.; Champion, R. D.; Cao, G.; Fister, T. T.; Nagle, K. P.; Seidler, G. T. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 014305.
- (24) Saliger, R.; Fischer, U.; Herta, C.; Fricke, J. *J. Non. Cryst. Solids* **1998**, *225*, 81–85.
- (25) Sevilla, M.; Álvarez, S.; Centeno, T. A.; Fuertes, A. B.; Stoeckli, F. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3207–3215.
- (26) Futaba, D. N.; Hata, K.; Yamada, T.; Hiraoka, T.; Hayamizu, Y.; Kakudate, Y.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987–994.
- (27) Talapatra, S.; Kar, S.; Pal, S. K.; Vajtai, R.; Ci, L.; Victor, P.; Shaijumon, M. M.; Kaur, S.; Nalamasu, O.; Ajayan, P. M. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 112–116.
- (28) Kim, T.; Lim, S.; Kwon, K.; Hong, S.-H.; Qiao, W.; Rhee, C. K.; Yoon, S.-H.; Mochida, I. *Langmuir* **2006**, *22*, 9086–9088.
- (29) Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon* **2002**, *40*, 1775–1787.
- (30) Zhang, H.; Cao, G.; Wang, Z.; Yang, Y.; Shi, Z.; Gu, Z. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2664–2668.

- (31) Reddy, L. A. M.; Shaijumon, M. M.; Gowda, S. R.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1002–1006.
- (32) Bordjiba, T.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A378.
- (33) Gogotsi, Y.; Nikitin, A.; Ye, H.; Zhou, W.; Fischer, J. E.; Yi, B.; Foley, H. C.; Barsoum, M. W. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 591–594.
- (34) Segalini, J.; Daffos, B.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7489–7494.
- (35) Lin, R.; Huang, P.; Ségalini, J.; Largeot, C.; Taberna, P. L.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Simon, P. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7025–7032.
- (36) Ersoy, D. A.; Mcnallan, M. J.; Gogotsi, Y. *Mat Res Innov.* **2001**, 55–62.
- (37) Heon, M.; Lofland, S.; Applegate, J.; Nolte, R.; Cortes, E.; Hettinger, J. D.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Huang, P.; Brunet, M.; Gogotsi, Y. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 135.
- (38) Chmiola, J.; Largeot, C.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. *Science* **2010**, *328*, 480–483.
- (39) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer, 1999.
- (40) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer, 1999.
- (41) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1597.
- (42) Brousse, T.; Le Comte, A.; Bélanger, D. In *226th Meeting of The Electrochemical Society*; 2014; p. 54.
- (43) Brousse, T.; Belanger, D.; Long, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5185–A5189.
- (44) Trasatti, S.; Buzzanca, G. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *29*, A1–A5.
- (45) Galizzioli, D.; Tantardini, F.; Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem.* **1974**, *4*, 57–67.

- (46) Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699–2703.
- (47) Sugimoto, W.; Kizaki, T.; Yokoshima, K.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 313–320.
- (48) Fu, R.; Ma, Z.; Zheng, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3592–3596.
- (49) Dmowski, W.; Egami, T.; Swider-lyons, K. E.; Love, C. T. L.; Rolison, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12677–12683.
- (50) Lui, T.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3541–3552.
- (51) Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263–267.
- (52) Swider-Lyons, K. E.; Love, C. T.; Rolison, D. R. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C158.
- (53) Chang, K.-H.; Hu, C.-C. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A958.
- (54) Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yasunaga, Y.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4092–4096.
- (55) Naoi, K.; Ishimoto, S.; Ogihara, N.; Nakagawa, Y.; Hatta, S. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A52.
- (56) Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 220–223.
- (57) Toupin, M.; Brousse, T.; Belanger, D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3184–3190.
- (58) Nakayama, M.; Tanaka, A.; Sato, Y.; Tonosaki, T.; Ogura, K. *Langmuir* **2005**, *21*, 5907–5913.
- (59) Nam, K.; Kim, M. G.; Kim, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 749–758.
- (60) Brousse, T.; Long, J. W. *Electrochem. Soc. interface* **2008**, 49.
- (61) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouel, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171.
- (62) Feng, Q.; Yanagisawa, K.; Yamasaki, N. *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 153–161.

- (63) Devaraj, S.; Munichandraiah, N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4406–4417.
- (64) Athouël, L.; Dugas, R.; Crosnier, O. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7270–7277.
- (65) Kuo, S.-L.; Wu, N.-L. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1317.
- (66) Ghodbane, O.; Pascal, J.-L.; Favier, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1130–1139.
- (67) Wilde, P. M.; Guthrie, T. J.; Oesten, R.; Garcke, J. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 154–160.
- (68) Kuo, S.-L.; Wu, N.-L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A495.
- (69) Liu, K.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124–130.
- (70) Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4097–4103.
- (71) Brezesinski, T.; Wang, J.; Polleux, J.; Dunn, B.; Tolbert, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1802–1809.
- (72) Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 81–84.
- (73) Wu, N.-L.; Wang, S.-Y.; Han, C.-Y.; Wu, D.-S.; Shiue, L.-R. *J. Power Sources* **2003**, *113*, 173–178.
- (74) Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Lokhande, C. D.; Han, S.-H. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1479–1485.
- (75) Hu, Z.-A.; Wang, Y.-X.; Xie, Y.-L.; Yang, Y.-Y.; Zhang, Z.-Y.; Wu, H.-Y. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *40*, 341–344.
- (76) Prasad, K. R.; Miura, N. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 849–852.
- (77) Chen, Y. M.; Huang, Y. S.; Lee, K. Y.; Tsai, D. S.; Tiong, K. K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2010**, *22*, 890–894.
- (78) Brousse, T.; Bélanger, D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A244.
- (79) Bélanger, D.; Ren, X.; Davey, J.; Uribe, F.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2923–2929.

- (80) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- (81) Mastragostino, M.; Arbizzani, C.; Paraventi, R.; Zanelli, A. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 407.
- (82) Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P. *J. Power Sources* **1994**, *47*, 89–107.
- (83) Laforgue, A.; Simon, P.; Sarrazin, C.; Fauvarque, J.-F. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 142–148.
- (84) Lukatskaya, M. R.; Mashtalir, O.; Ren, C. E.; Dall’Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P. L.; Naguib, M.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Science* **2013**, *341*, 1502–1505.
- (85) Liu, T.-C.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1882.
- (86) Choi, D.; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2298.
- (87) Choi, D.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1178–1182.
- (88) Zheng, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A484.
- (89) Linden, D.; Reddy, T. B. *HANDBOOK OF BATTERIES 3rd edition*; McGraw-Hill inc., 2001.
- (90) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 580–586.
- (91) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 183–190.
- (92) Cottineau, T.; Toupin, M.; Delahaye, T.; Brousse, T.; Bélanger, D. *Appl. Phys. A* **2005**, *82*, 599–606.
- (93) Brousse, T.; Taberna, P.-L.; Crosnier, O.; Dugas, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Bélanger, D.; Simon, P. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 633–641.

- (94) Lu, X.; Liu, T.; Zhai, T.; Wang, G.; Yu, M.; Xie, S.; Ling, Y.; Liang, C.; Tong, Y.; Li, Y. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *4*, 1300994–1300100.
- (95) Hong, M. S.; Lee, S. H.; Kim, S. W. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A227.
- (96) Brousse, T.; Toupin, M.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A614–A622.
- (97) Yuan, A.; Zhang, Q. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1173–1178.
- (98) Qu, Q.; Li, L.; Tian, S.; Guo, W.; Wu, Y.; Holze, R. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2789–2794.
- (99) Qu, Q. T.; Shi, Y.; Tian, S.; Chen, Y. H.; Wu, Y. P.; Holze, R. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1222–1225.
- (100) Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 580–586.
- (101) Brousse, T.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Crosnier, O.; Dugas, R.; Favier, F.; Zhou, Y. K.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Toupin, M.; Bélanger, D. *La Lett. des Tech. l'ingénieur, énergies* **2007**, *7*, 2–3.
- (102) Xu, C.; Du, H.; Li, B.; Kang, F.; Zeng, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A435.
- (103) Xu, C.; Wei, C.; Li, B.; Kang, F.; Guan, Z. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7854–7859.
- (104) Mosqueda, H. a.; Crosnier, O.; Athouël, L.; Dandeville, Y.; Scudeller, Y.; Guillemet, P.; Schleich, D. M.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7479–7483.
- (105) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 643–651.
- (106) Aida, T.; Murayama, I.; Yamada, K.; Morita, M. *J. Power Sources* **2007**, *166*, 462–470.
- (107) Wang, L.; Morishita, T.; Toyoda, M.; Inagaki, M. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 882–886.

- (108) Ruiz, V.; Blanco, C.; Granda, M.; Santamaría, R. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 305–310.
- (109) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4234–4241.
- (110) Zheng, C.; Qi, L.; Yoshio, M.; Wang, H. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4406–4409.
- (111) Toupin, M.; Bélanger, D.; Hill, I. R.; Quinn, D. *J. Power Sources* **2005**, *140*, 203–210.
- (112) Toupin, M.; Bélanger, D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5394–5401.
- (113) Adenier, A.; Cabet-deliry, E.; Chausse, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-ul, C.; V, E.; Cedex, F.-P.; Diderot, P. D.; Upresa, C.; Brosse, D. La; Paris, F.-; Bonde, Z. I. La; Massy, F.-; June, R. V; Re, V.; Recei, M.; No, V. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491–501.
- (114) Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823–3824.
- (115) Pognon, G.; Brousse, T.; Demarconnay, L.; Bélanger, D. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4117–4122.
- (116) Kalinathan, K.; DesRoches, D. P.; Liu, X.; Pickup, P. G. *J. Power Sources* **2008**, *181*, 182–185.
- (117) Smith, R. D. L.; Pickup, P. G. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2305–2311.
- (118) Smith, R. D. L.; Pickup, P. G. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 10–13.
- (119) Algharaibeh, Z.; Pickup, P. G. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 147–149.
- (120) Anjos, D. M.; McDonough, J. K.; Perre, E.; Brown, G. M.; Overbury, S. H.; Gogotsi, Y.; Presser, V. *Nano Energy* **2013**, *2*, 702–712.
- (121) Lian, K.; Tian, Q. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 517–519.
- (122) Tian, Q.; Lian, K. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A4.
- (123) Algharaibeh, Z.; Liu, X.; Pickup, P. G. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 640–643.

- (124) Chang, T. Y.; Wang, X.; Evans, D. A.; Robinson, S. L.; Zheng, J. P. *J. Power Sources* **2002**, *110*, 138–143.
- (125) <http://www.evanscap.com/> (dernière consultation le 23/04/2015).
- (126) Qu, Q. T.; Shi, Y.; Li, L. L.; Guo, W. L.; Wu, Y. P.; Zhang, H. P.; Guan, S. Y.; Holze, R. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1325–1328.
- (127) Lu, X.; Yu, M.; Zhai, T.; Wang, G.; Xie, S.; Liu, T.; Liang, C.; Tong, Y.; Li, Y. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2628–2633.
- (128) Pell, W. G.; Conway, B. E. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 334–345.
- (129) Vol'fkovich, Y. M.; Serdyuk, T. M. *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 935–958.
- (130) Yu, N.; Gao, L.; Zhao, S.; Wang, Z. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3835–3841.
- (131) Perret, P.; Brousse, T.; Bélanger, D.; Guay, D. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A645.
- (132) <http://www.axionpower.com> (dernière consultation le 23/04/2015).
- (133) Lam, L. T.; Louey, R. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1140–1148.
- (134) Cooper, a.; Furukawa, J.; Lam, L.; Kellaway, M. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 642–649.
- (135) Furukawa, J.; Takada, T.; Monma, D.; Lam, L. T. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1241–1245.
- (136) Park, J. H.; Park, O. O.; Shin, K. H.; Jin, C. S.; Kim, J. H. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, H7.
- (137) Nohara, S.; Asahina, T.; Wada, H.; Furukawa, N.; Inoue, H.; Sugoh, N.; Iwasaki, H.; Iwakura, C. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 605–609.
- (138) Inoue, H.; Namba, Y.; Higuchi, E. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6239–6244.
- (139) Wang, D.-W.; Li, F.; Cheng, H.-M. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1563–1568.
- (140) Zhao, Y.; Lai, Q. Y.; Hao, Y. J.; Ji, X. Y. *J. Alloys Compd.* **2009**, *471*, 466–469.

- (141) Wang, H.; Gao, Q.; Hu, J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3017–3024.
- (142) Liang, Y.-Y.; Li, H.-L.; Zhang, X.-G. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *473*, 317–322.
- (143) Kong, L.-B.; Liu, M.; Lang, J.-W.; Luo, Y.-C.; Kang, L. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A1000.
- (144) Naoi, K.; Morita, M. *Electrochem. Soc. Interface* **2008**.
- (145) Laforgue, a.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Sarrau, J. F.; Lailier, P. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1130.
- (146) Di Fabio, A.; Giorgi, A.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A845.
- (147) Villers, D.; Jobin, D.; Soucy, C.; Cossement, D.; Chahine, R.; Breau, L.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A747.
- (148) Laforgue, a.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; Sarrau, J. F.; Lailier, P.; Conte, M.; Rossi, E.; Saguatti, S. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A645.
- (149) Park, J. H.; Park, O. O. *J. Power Sources* **2002**, *111*, 185–190.
- (150) Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, E.; Béguin, F. *Appl. Phys. A* **2005**, *82*, 567–573.
- (151) Cuentas-Gallegos, a. K.; Lira-Cantú, M.; Casañ-Pastor, N.; Gómez-Romero, P. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1125–1133.
- (152) Snook, G. a.; Wilson, G. J.; Pandolfo, A. G. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 216–223.
- (153) Jin, W.-H.; Cao, G.-T.; Sun, J.-Y. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 686–691.
- (154) Santos-Peña, J.; Crosnier, O.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7511–7515.
- (155) Luo, J.-Y.; Liu, J.-L.; He, P.; Xia, Y.-Y. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8128–8133.
- (156) Wang, Y.; Xia, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A450.

- (157) Gao, Z.-H.; Zhang, H.; Cao, G.-P.; Han, M.-F.; Yang, Y.-S. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 375–380.
- (158) Eustache, E.; Frappier, R.; Porto, R. L.; Bouhtiyya, S.; Pierson, J.-F.; Brousse, T. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 104–106.
- (159) Smith, W. L.; Hobson, a. D. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1973**, *29*, 362–363.
- (160) Tronel, F.; Guerlou-demourgues, L.; Ménétrier, M.; Croguennec, L.; Goubault, L.; Bernard, P.; Delmas, C. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5840–5851.
- (161) Koumoto, K.; Yanagida, H. *Commun. Am. Ceram. Soc.* **1981**, C – 156.
- (162) Grillo, F.; Natile, M. M.; Glisenti, A. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *48*, 267–274.
- (163) Feng, Y.; Li, L.; Niu, S.; Qu, Y.; Zhang, Q.; Li, Y.; Zhao, W.; Li, H.; Shi, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *111-112*, 461–466.
- (164) Teng, Y.; Kusano, Y.; Azuma, M.; Haruta, M.; Shimakawa, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 920.
- (165) Yan, L.; Ren, T.; Wang, X.; Gao, Q.; Ji, D.; Suo, J. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 505–509.
- (166) Koza, J. A.; He, Z.; Miller, A. S.; Switzer, J. A. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3567–3573.
- (167) Yeo, B. S.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5587–5593.
- (168) Boggio, R.; Carugati, A.; Lodi, G.; Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem.* **1985**, *15*, 335–349.
- (169) Wöllenstein, J.; Burgmair, M.; Plescher, G.; Sulima, T.; Hildenbrand, J.; Böttner, H.; Eisele, I. *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *93*, 442–448.
- (170) Li, W. Y.; Xu, L. N.; Chen, J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 851–857.
- (171) Cao, A.-M.; Hu, J.-S.; Liang, H.-P.; Song, W.-G.; Wan, L.-J.; He, X.-L.; Gao, X.-G.; Xia, S.-H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15858–15863.

- (172) Ichiyangi, Y.; Kimishima, Y.; Yamada, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-276*, E1245–E1246.
- (173) Makhlouf, S. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *246*, 184–190.
- (174) Tronel, F.; Guerlou-Demourgues, L.; Goubault, L.; Bernard, P.; Delmas, C. *J. Power Sources* **2008**, *179*, 837–847.
- (175) Binotto, G.; Larcher, D.; Prakash, A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3032–3040.
- (176) Larcher, D.; Sudant, G.; Leriche, J.-B.; Chabre, Y.; Tarascon, J.-M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A234.
- (177) Shaju, K. M.; Jiao, F.; Débart, A.; Bruce, P. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1837–1842.
- (178) Lin, C.; Ritter, J. A.; Popov, B. N. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4097–4103.
- (179) Liu, T.; Pell, W. G.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2829–2842.
- (180) Cao, L.; Xu, F.; Liang, Y.-Y.; Li, H.-L. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1853–1857.
- (181) Yuan, C.; Hou, L.; Shen, L.; Li, D.; Zhang, F.; Fan, C.; Li, J.; Zhang, X. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 115–121.
- (182) Wang, Y.; Yang, W.; Zhang, S.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2130.
- (183) Gupta, V.; Gupta, S.; Miura, N. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 680–685.
- (184) Zhang, G.-Q.; Zhao, Y.-Q.; Tao, F.; Li, H.-L. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 723–729.
- (185) Wu, J. B.; Lin, Y.; Xia, X. H.; Xu, J. Y.; Shi, Q. Y. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 7163–7170.
- (186) Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Power Sources* **2002**, *108*, 15–20.
- (187) Li, Y.; Huang, K.; Yao, Z.; Liu, S.; Qing, X. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2140–2144.

- (188) Godillot, G.; Guerlou-Demourgues, L.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Delmas, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A139.
- (189) Meher, S. K.; Rao, G. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15646–15654.
- (190) Wei, T.-Y.; Chen, C.-H.; Chang, K.-H.; Lu, S.-Y.; Hu, C.-C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3228–3233.
- (191) Boggio, R.; Carugati, A.; Trasatti, S. *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 828–840.
- (192) Garavaglia, R.; Mari, C. M.; Trasatti, S. *Surf. Technol.* **1984**, *23*, 41–47.
- (193) Svegl, F.; Orel, B.; Hutchins, M. G.; Kalcher, K.; Soc, J. E. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1532–1539.
- (194) Yang, H.; Hu, Y.; Zhang, X.; Qiu, G. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 387–389.
- (195) Feng, J.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2829–2835.
- (196) Shaju, K. M.; Guerlou-Demourgues, L.; Godillot, G.; Weill, F.; Delmas, C. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1934–A1940.
- (197) Sugimoto, T.; Matjevi, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *41*, 165–172.
- (198) Kim, D. Y.; Ju, S. H.; Koo, H. Y.; Hong, S. K.; Kang, Y. C. *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 254–258.
- (199) Bahlawane, N.; Rivera, E. F.; Kohse-höinghaus, K.; Brechling, A.; Kleineberg, U. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *53*, 245–255.
- (200) Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X. *J. Power Sources* **2008**, *182*, 359–364.
- (201) Jiang, Y.; Wu, Y.; Xie, B.; Xie, Y.; Qian, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *74*, 234–237.
- (202) Titirici, M.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Chem. Mater.* **2006**, 3808–3812.
- (203) Yang, L.; Zhu, Y.; Li, L.; Zhang, L.; Tong, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4787–4792.

- (204) Aymonier, C.; Loppinet-serani, A.; Reveron, H.; Garrabos, Y.; Cansell, F. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 242–251.
- (205) Lakshmi, B. B.; Patrissi, C. J.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* **1997**, *20*, 2544–2550.
- (206) Larcher, D.; Sudant, G.; Patrice, R.; Tarascon, J.-M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3543–3551.
- (207) Larcher, D.; Patrice, R. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 405–411.
- (208) Xu, Z. P.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3459–3465.
- (209) Rumpelcker, A.; Kleitz, F.; Salabas, E.; Schüth, F. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 485–496.
- (210) Cheng, F.; Tao, Z.; Liang, J.; Chen, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 667–681.
- (211) Tareen, J. A. K.; Malecki, A.; Doumerc, J. P.; Launay, J. C.; Dordor, P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull* **1984**, *19*, 989–997.
- (212) Asano, K.; Ohnishi, C.; Iwamoto, S.; Shioya, Y.; Inoue, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *78*, 242–249.
- (213) Antolini, E. *Mat. Res. Bull* **1997**, *32*, 9–14.
- (214) Godillot, G.; Croguennec, L.; Shaju, K. M.; Delmas, C. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9065–9075.
- (215) Douin, M.; Guerlou-Demourgues, L.; Ménétrier, M.; Bekaert, E.; Goubault, L.; Bernard, P.; Delmas, C. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1273–1280.
- (216) Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786.
- (217) Yan, J.; Wei, T.; Qiao, W.; Shao, B.; Zhao, Q.; Zhang, L.; Fan, Z. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6973–6978.
- (218) Binotto, G. Poudres d'oxydes de métaux de transition à texture, morphologie et taille contrôlées: de l'électrochimie à la catalyse, Université de Picardie Jules Verne, 2008.

- (219) Li, J.; Tang, S.; Lu, L.; Zeng, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9401–9409.
- (220) Yang, S.; Feng, X.; Ivanovici, S.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 8408–8411.
- (221) Martin, C.; Crosnier, O.; Retoux, R.; Bélanger, D.; Schleich, D. M.; Brousse, T. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3524–3530.
- (222) Ramirez-Castro, C.; Crosnier, O.; Athouël, L.; Retoux, R.; Belanger, D.; Brousse, T. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5179–A5184.
- (223) Chen, X.; Chockalingam, M.; Liu, G.; Luais, E.; Gui, A. L.; Gooding, J. J. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2633–2642.
- (224) Breton, T.; Bélanger, D. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711–8718.
- (225) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805–6813.
- (226) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.
- (227) Combellas, C.; Jiang, D.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *Langmuir* **2009**, *25*, 286–293.
- (228) Baranton, S.; Bélanger, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401–24410.
- (229) Bélanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3995–4048.
- (230) Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 370–378.
- (231) Maldonado, S.; Smith, T. J.; Williams, R. D.; Morin, S.; Barton, E.; Stevenson, K. J. *Langmuir* **2006**, *22*, 2884–2891.
- (232) Podvorica, F. I.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Combellas, C. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2164–2170.
- (233) Lyskawa, J.; Grondein, A.; Bélanger, D. *Carbon* **2010**, *48*, 1271–1278.
- (234) Vilà, N.; Bélanger, D. *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 538–547.

- (235) Martin, C.; Alias, M.; Christien, F.; Crosnier, O.; Bélanger, D.; Brousse, T. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4735–4741.
- (236) Yang, S.; Li, G.; Zhu, Q.; Pan, Q. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3420.
- (237) Chazalviel, J.-N.; Allongue, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 762–764.
- (238) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1073–1080.
- (239) Razzaq, H.; Qureshi, R.; Schiffrin, D. J. *Electrochem. Commun.* **2014**, *39*, 9–11.
- (240) Shein, J. B.; Lai, L. M. H.; Eggers, P. K.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. *Langmuir* **2009**, *25*, 11121–11128.
- (241) Ramirez-Castro, C. Carbon/MnO₂ nanocomposites prepared by chemical grafting: synthesis, characterization and electrochemical performance, Université de Nantes, 2012.
- (242) Griffete, N.; Herbst, F.; Pinson, J.; Ammar, S.; Mangeney, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1646–1649.
- (243) <http://www.gelest.com/gelest/forms/Home/home.aspx> (dernière consultation le 23/04/2015).
- (244) Feng, L.; Gu, G.; Chen, M.; Wu, L. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 754–761.
- (245) Feng, L.; He, L.; Ma, Y.; Wang, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116*, 158–163.
- (246) Wang, A.; Tang, H.; Cao, T.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 438–447.
- (247) Witucki, G. L. *J. Coat. Technol.* **1992**, *65*, 57–60.
- (248) Li, J.; Wang, L.; Liu, J.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Langmuir* **2008**, *24*, 5755–5765.
- (249) Singh, N.; Gupta, R. K.; Lee, P. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2246–2252.

- (250) Iijima, M.; Takenouchi, S.; Lenggoro, I. W.; Kamiya, H. *Adv. Powder Technol.* **2011**, *22*, 663–668.
- (251) Iijima, M.; Kobayakawa, M.; Kamiya, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 61–65.
- (252) Arkles, B.; Steinmetz, J. R.; Zazyczny, J.; Mehta, P. *Silanes and other coupling agents* **1992**, 91–104.
- (253) Wu, Y.; Buranda, T.; Metzner, R. L.; Sklar, L. A.; Lopez, G. P. *Bioconjug. Chem.* **2006**, *17*, 359–365.
- (254) Gardner, T. J.; Frisbie, C. D.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6927–6933.
- (255) Yee, C.; Kataby, G.; Ulman, A.; Prozorov, T.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gedanken, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 7111–7115.
- (256) Shafi, K. V. P. M.; Ulman, A.; Yan, X.; Yang, N.; Estourne, C. *Langmuir* **2001**, *17*, 5093–5097.
- (257) Chockalingam, M.; Darwish, N.; Le Saux, G.; Gooding, J. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 2545–2552.
- (258) Paniagua, S. A.; Hotchkiss, P. J.; Jones, S. C.; Marder, S. R.; Mudalige, A.; Marrikar, F. S.; Pemberton, J. E.; Armstrong, N. R.; Rica, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7809–7817.
- (259) Randon, J.; Blanc, P.; Paterson, R. *J. Memb. Sci.* **1995**, *98*, 119–129.
- (260) Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L. *Langmuir* **1996**, *12*, 6429–6435.
- (261) Pawsey, S.; Yach, K.; Reven, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 5205–5212.
- (262) Mutin, P. H.; Lafond, V.; Popa, A. F.; Granier, M.; Markey, L.; Dereux, A.; Euge, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5670–5675.
- (263) Brovelli, D.; Ha, G.; Ruiz, L.; Hofer, R.; Kraus, G.; Waldner, A.; Schlo, J.; Oroszlan, P.; Ehrat, M.; Spencer, N. D.; Zu, C.-. *Langmuir* **1999**, *15*, 4324–4327.

- (264) Hofer, R.; Textor, M.; Spencer, N. D.; Zu, C.-. *Langmuir* **2001**, *17*, 4014–4020.
- (265) Woodward, J. T.; Ulman, A.; Schwartz, D. K. *Langmuir* **1996**, *12*, 3626–3629.
- (266) Woodward, J. T.; Doudevski, I.; Sikes, H. D.; Schwartz, D. K. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7535–7541.
- (267) Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B.; Jose, A. *Langmuir* **2001**, *17*, 8193–8198.
- (268) Kim, P.; Jones, S. C.; Hotchkiss, P. J.; Haddock, J. N.; Kippelen, B.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1001–1005.
- (269) Schulmeyer, T.; Paniagua, S. A.; Veneman, P. A.; Jones, S. C.; Hotchkiss, P. J.; Mudalige, A.; Pemberton, J. E.; Marder, S. R.; Armstrong, N. R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4563.
- (270) Benjamin, O. D.; Weissmann, M.; Bélanger, D. *Electrochim. Acta* **2014**, *122*, 210–217.
- (271) Lebègue, E.; Brousse, T.; Gaubicher, J.; Cougnon, C. *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 680–687.
- (272) Hüttig, C. F.; Peter, A. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1930**, *189*, 190–195.
- (273) Zeng, H. C.; Lim, Y. Y. *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 1250–1253.
- (274) Godillot, G. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Université de Bordeaux 1, 2012.
- (275) Nyquist, R. A.; Kagel, R. O. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts (Vol. 4)*; Academic Press, Inc., 1997.
- (276) Hanson, E. L.; Schwartz, J.; Nickel, B.; Koch, N.; Danisman, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16074–16080.
- (277) Hanson, E. L.; Guo, J.; Koch, N.; Schwartz, J.; Bernasek, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10058–10062.
- (278) Silverman, B. M.; Wieghaus, K. A.; Schwartz, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 225–228.

- (279) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds 2nd ed.*; Springer, Ed.; Berlin, 1989.
- (280) Zhou, X.; Goh, S. H.; Lee, S. Y.; Tan, K. L. *Polymer (Guildf)*. **1997**, *38*, 5333–5338.
- (281) Hoque, E.; DeRose, J. a; Bhushan, B.; Hipps, K. W. *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1015–1022.
- (282) Vautard, F.; Grappe, H.; Ozcan, S. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *268*, 61–72.
- (283) Fradette, N.; Marsan, B. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2320–2327.
- (284) De Koninck, M.; Poirier, S.-C.; Marsan, B. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2103.
- (285) Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111–119.
- (286) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- (287) Tan, J.; Klabunde, K. J.; Sherwood, P. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 855–861.
- (288) Jiménez, V. M.; Fernandez, A.; Espinos, J. P.; Gonzalez-Elipé, A. R. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1995**, *71*, 61–71.
- (289) Petitto, S. C.; Marsh, E. M.; Carson, G. A.; Langell, M. A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *281*, 49–58.
- (290) Athouël, L.; Arcidiacono, P.; Ramirez-Castro, C.; Crosnier, O.; Hamel, C.; Dandeville, Y.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Guay, D.; Bélanger, D.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2012**, *86*, 268–276.
- (291) Cachet-Vivier, C.; Keddou, M.; Vivier, V.; Yu, L. T. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *688*, 12–19.
- (292) Angenault, J. *Symétrie & Structure: Cristallographie du solide*; Vuibert, Ed.; Paris, 2001.
- (293) Vegard, V. L. *Zeitschrift für Phys.* **1921**, *5*, 17–26.

- (294) Oyama, S. T. *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*; Oyama, S. T., Ed.; Chapman & Hall, 1996.
- (295) Mazumder, B.; Hectro, A. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4673.
- (296) Onozuka, T. *J. Appl. Cryst. (1978)*. *11*, 132-136 **1978**, 132–136.
- (297) Mazza, F.; Trassatti, S. *J. Electrochem. Soc.* **1963**, *110*, 847.
- (298) Thompson, L. T.; Wixom, M. R.; Parker, J. M. High surface area nitride, carbide and boride electrodes and methods of fabrication thereof. US Patent 5680292, 1997.
- (299) Hector, A. L.; Parkin, I. P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1728–1733.
- (300) Pande, P.; Rasmussen, P. G.; Thompson, L. T. *J. Power Sources* **2012**, *207*, 212–215.
- (301) Porto, R. L.; Frappier, R.; Ducros, J. B.; Aucher, C.; Mosqueda, H.; Chenu, S.; Chavillon, B.; Tessier, F.; Cheviré, F.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 257–262.
- (302) Glushenkov, A. M.; Hulicova-jurcakova, D.; Llewellyn, D.; Lu, G. Q.; Chen, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 914–921.
- (303) Ghimbeu, C. M.; Raymundo-Piñero, E.; Fioux, P.; Béguin, F.; Vix-Guterl, C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13268–13275.
- (304) Dong, S.; Chen, X.; Gu, L.; Zhou, X.; Wang, H.; Liu, Z.; Han, P.; Yao, J.; Wang, L.; Cui, G.; Chen, L. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 835–839.
- (305) Roberson, S. L.; Finello, D.; Davis, R. F. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 75–80.
- (306) Choi, D.; Kumta, P. N. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A418–A422.
- (307) Gajbhiye, N. S.; Ningthoujam, R. S. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1612–1621.
- (308) Hanumantha, P. J.; Datta, M. K.; Kadakia, K. S.; Hong, D. H.; Chung, S. J.; Tam, M. C.; Poston, J. A.; Manivannan, A.; Kumta, P. N. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A2195–A2206.

- (309) Cai, P.; Yang, Z.; Wang, C.; Xia, P.; Qian, Y. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 410–413.
- (310) Glaser, A.; Surnev, S.; Netzer, F. P.; Fateh, N.; Fontalvo, G. A.; Mitterer, C. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1153–1159.
- (311) Fateh, N.; Fontalvo, G. A.; Gassner, G.; Mitterer, C. *WEAR* **2007**, *262*, 1152–1158.
- (312) Caicedo, J. C.; Zambrano, G.; Aperador, W.; Escobar-alarcon, L.; Camps, E. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 312–320.
- (313) Zhang, L.; Holt, C. M. B.; Lubner, E. J.; Olsen, B. C.; Wang, H.; Danaie, M.; Cui, X.; Tan, X.; W. Lui, V.; Kalisvaart, W. P.; Mitlin, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24381–24393.
- (314) Parkin, I. P.; Elwin, G. S. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3120–3124.
- (315) Patscheider, J. *MRS Bull.* **2003**, 180–183.
- (316) Choi, B. J.; Choi, S.; Shin, Y. C.; Kim, K. M.; Hwang, C. S.; Kim, Y. J.; Son, Y. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4387–4389.
- (317) Kwon, H.; Choi, S.; Thompson, L. T. *J. Catal.* **1999**, *184*, 236–246.
- (318) Pozo-Gonzalo, C.; Kartachova, O.; Torriero, A. a. J.; Howlett, P. C.; Glushenkov, A. M.; Fabijanic, D. M.; Chen, Y.; Poissonnet, S.; Forsyth, M. *Electrochim. Acta* **2013**, *103*, 151–160.
- (319) Kojima, R.; Aika, K. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *215*, 149–160.
- (320) Oyama, S. *J. Catal.* **1992**, *133*, 358–369.
- (321) Windish, C. F.; Virden, J. W.; Elder, S. H.; Liu, J.; Engelhard, M. H. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1211–1218.
- (322) Wixom, M.; Owens, L.; Parker, J.; Lee, J.; Song, I.; Thompson, L. *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, *96-25*, 63–74.
- (323) Owens, L.; Thompson, L. T.; Wixom, M. R. High surface area mesoporous desigel materials and methods for their fabrication. US Patent 5837630, 1998.
- (324) Deng, C. Z.; Tsai, K. C. *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, *96-25*, 75–84.

- (325) Evans, D. A.; Miller, J. R. Capacitor including a cathode having a nitride coating. US patent 5754394, 1998.
- (326) Cheng, F.; He, C.; Shu, D.; Chen, H.; Zhang, J.; Tang, S.; Finlow, D. E. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *131*, 268–273.
- (327) Zhou, X.; Chen, H.; Shu, D.; He, C.; Nan, J. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 495–500.
- (328) Shu, D.; Lv, C.; Cheng, F.; He, C.; Yang, K.; Nan, J.; Long, L. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 1209–1225.
- (329) Lucio-Porto, R.; Bouhtiyaa, S.; Pierson, J. F.; Morel, A.; Capon, F.; Boulet, P.; Brousse, T. *Electrochim. Acta* **2014**, *141*, 203–211.
- (330) Gao, Z.; Zhang, H.; Cao, G.; Han, M.; Yang, Y. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 375–380.
- (331) Krawiec, P.; De Cola, P. L.; Gläser, R.; Weitkamp, J.; Weidenthaler, C.; Kaskel, S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 505–508.
- (332) Kelsall, G. H.; Thompson, I.; Francis, P. A. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 417–426.
- (333) http://www.memoireonline.com/04/12/5608/m_Contribution--l-etude-structurale-et-microstructurale-de-films-ZnO-obtenus-par-ablation-laser11.html (dernière consultation le 23/04/2015).
- (334) *In situ Characterisation of Thin film growth*; Koster, G.; Rijnders, G., Eds.; Woodhead Publishing, 2011.
- (335) Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization Third Edition*; John Wiley and sons, inc.: Tempe, AZ, 2006.
- (336) Reiss, G.; Hastreiter, H.; Brückl, H.; Vancea, J. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 5176.
- (337) Lejars, A. Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance, Université de Lorraine, 2012.

- (338) Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatwoski, A. *Carbon* **1997**, *35*, 1799–1810.
- (339) Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*; Muilenberg, G. E., Ed.; Perkin-Elmer Corporation Physical Electronic Division, 1979.
- (340) Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Mickevicius, S.; Tvardauskas, H.; Kaciulis, S.; Volkov, V.; Zakharova, G.; Pašiškevičius, A. *Lith. J. Phys.* **2007**, *47*, 333–342.
- (341) Kozłowski, C.; Sherwood, P. M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1985**, *1*, 2745–2756.
- (342) Boos, D. L. Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. U.S. Patent 3536963, 1970.
- (343) Becker, H. I. Low voltage electrolytic capacitor. U.S. Patent 2800616, 1957.
- (344) Anson, F. C. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 400–407.
- (345) Augustyn, V.; Come, J.; Lowe, M. A.; Kim, J. W.; Taberna, P.; Tolbert, S. H.; Abruña, H. D.; Simon, P.; Dunn, B. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 518–522.
- (346) Augustyn, V.; White, E. R.; Ko, J.; Regan, B. C.; Dunn, B. *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 219–223.
- (347) Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *95*, 1–28.
- (348) Conway, B. E. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539–1548.
- (349) Su, Y.; Zhitomirsky, I. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 235–242.
- (350) Beidaghi, M.; Gogotsi, Y. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 867.
- (351) Brunet, M.; Pech, D. *Tech. l'ingénieur* **2014**, *Re210*, 2012.
- (352) Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2012**, 280–285.
- (353) Wang, Z. L.; Wu, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 11700–11721.
- (354) Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C. *Science* **2010**, *329*, 1637–1639.

- (355) Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10443–10449.
- (356) Yoo, J. J.; Balakrishnan, K.; Huang, J.; Meunier, V.; Sumpter, B. G.; Srivastava, A.; Conway, M.; Leela, A.; Reddy, M.; Yu, J.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Nano Energy* **2011**, 1423–1427.
- (357) Wei, L.; Nitta, N.; Yushin, G.; Science, M.; States, U. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6498–6506.
- (358) Thissandier, F.; Gentile, P.; Brousse, T.; Bidan, G.; Sadki, S. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 740–746.
- (359) Eustache, E.; Douard, C.; Tilmant, P.; Yarekha, D.; Morgenroth, L.; Lethien, C. In *226th Meeting of The Electrochemical Society*; Cancun, 2014; p. 77.
- (360) Beidaghi, M.; Wang, C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9508–9514.
- (361) Chen, W.; Beidaghi, M.; Penmatsa, V.; Bechtold, K.; Kumari, L.; Li, W. Z.; Wang, C. P.; Carbon, A. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2010**, *9*, 734–740.
- (362) Beidaghi, M.; Chen, W.; Wang, C. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2403–2409.
- (363) Hsia, B.; Kim, M. S.; Vincent, M.; Carraro, C.; Maboudian, R. *Carbon* **2013**, *57*, 395–400.
- (364) Shen, C.; Wang, X.; Zhang, W.; Kang, F. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10465–10471.
- (365) Chamran, F.; Yeh, Y.; Min, H.; Dunn, B.; Kim, C. *J. Microelectromechanical Syst.* **2007**, *16*, 844–852.
- (366) Sun, K.; Wei, T.-S.; Ahn, B. Y.; Seo, J. Y.; Dillon, S. J.; Lewis, J. A. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4539–4543.
- (367) Rolison, D. R.; Long, J. W.; Lytle, J. C.; Fischer, A. E.; Rhodes, C. P.; McEvoy, T. M.; Bourg, M. E.; Lubers, A. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226–252.
- (368) Rhodes, C. P.; Long, J. W.; Pettigrew, K. a; Stroud, R. M.; Rolison, D. R. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1731–1740.

- (369) Nardecchia, S.; Carriazo, D.; Ferrer, M. L.; Gutiérrez, M. C.; del Monte, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 794–830.
- (370) Honda, Y.; Haramoto, T.; Takeshige, M.; Shiozaki, H.; Kitamura, T.; Ishikawa, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A106.
- (371) Thissandier, F.; Pauc, N.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 4–8.
- (372) Singh, M.; Haverinen, H. M.; Dhagat, P.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 673–685.
- (373) Kaempgen, M.; Chan, C. K.; Ma, J.; Cui, Y.; Gruner, G. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1872–1876.
- (374) Le, L. T.; Ervin, M. H.; Qiu, H.; Fuchs, B. E.; Lee, W. Y. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 355–358.
- (375) Pech, D.; Brunet, M.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Fabre, N.; Mesnilgrete, F.; Conédéra, V.; Durou, H. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1266–1269.
- (376) Lee, S. W.; Kim, B.; Chen, S.; Shao-horn, Y.; Hammond, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 671–679.
- (377) Sarker, A. K.; Hong, J. *Langmuir* **2012**, *28*, 12637–12646.
- (378) Kim, J. H.; Nam, K.-W.; Ma, S. B.; Kim, K. B. *Carbon* **2006**, *44*, 1963–1968.
- (379) Beidaghi, M.; Wang, Z.; Gu, L.; Wang, C. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3341–3348.
- (380) Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Lokhande, C. D.; Kim, W.-Y.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 504–510.
- (381) Lim, J. H.; Choi, D. J.; Kim, H.-K.; Cho, W. Il; Yoon, Y. S. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A275.
- (382) Yoon, Y. S.; Cho, W. I.; Lim, J. H.; Choi, D. J. *J. Power Sources* **2001**, *101*, 126–129.
- (383) Li, Y.; Xie, H.; Li, J.; Wang, J. *Mater. Lett.* **2013**, *102-103*, 30–32.

- (384) Kim, H.; Seong, T.; Lim, J.; Li, W.; Soo, Y. *J. Power Sources* **2001**, *102*, 167–171.
- (385) Broughton, J. .; Brett, M. . *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4439–4446.
- (386) Pech, D.; Brunet, M.; Durou, H.; Huang, P.; Mochalin, V.; Gogotsi, Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 651–654.
- (387) An, S. J.; Zhu, Y.; Lee, S. H.; Stoller, M. D.; Emilsson, T.; Park, S.; Velamakanni, A.; An, J.; Ruoff, R. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1259–1263.
- (388) Sheng, K.; Sun, Y.; Li, C.; Yuan, W.; Shi, G. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 247.
- (389) Yan, W.; Kim, J. Y.; Xing, W.; Donovan, K. C.; Ayvazian, T.; Penner, R. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2382–2390.
- (390) Duay, J.; Gillette, E.; Liu, R.; Lee, S. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3329–3337.
- (391) Kim, I.-H.; Kim, J.-H.; Lee, Y.-H.; Kim, K.-B. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2170.
- (392) Wang, X.; Wang, Y.; Zhao, C.; Zhao, Y.; Yan, B.; Zheng, W. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1902.
- (393) Fu, G.; Hu, Z.; Xie, L.; Jin, X.; Xie, Y.; Wang, Y.; Zhang, Z. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, *4*, 1052–1062.
- (394) Wang, X.; Liu, J.; Wang, Y.; Zhao, C.; Zheng, W. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *52*, 89–95.
- (395) Lokhande, C. D.; Dubal, D. P.; Joo, O.-S. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, 255–270.
- (396) Peng, C.; Jin, J.; Chen, G. Z. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 525–537.
- (397) Pang, S.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 444–450.
- (398) Gardner, D. S.; Holzwarth III, C. W.; Liu, Y.; Clendenning, S. B.; Jin, W.; Chen, Z.; Moon, B. K.; Hannah, E.; Int, C.; Mälikä, E.; Chen, C.; Wang, C.; Gustafson, J. In *226th Meeting of The Electrochemical Society*; 2014; p. 139.

- (399) Lee, M.-J.; Kim, J. S.; Choi, S. H.; Lee, J. J.; Kim, S. H.; Jee, S. H.; Yoon, Y. *S. J. Electroceramics* **2006**, *17*, 639–643.
- (400) Lufrano, F.; Staiti, P. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2683–2689.
- (401) Lufrano, F.; Staiti, P. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A447–A450.
- (402) Sung, J.-H.; Kim, S.-J.; Lee, K.-H. *J. Power Sources* **2004**, *133*, 312–319.
- (403) Xue, M.; Xie, Z.; Zhang, L.; Ma, X.; Wu, X.; Guo, Y.; Song, W.; Li, Z.; Cao, T. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2703–2708.
- (404) Meng, F.; Ding, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4098–4102.
- (405) Makino, S.; Yamauchi, Y.; Sugimoto, W. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 153–160.
- (406) Salot, R.; Martin, S.; Oukassi, S.; Bedjaoui, M.; Ubrig, J. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, S54–S57.
- (407) Durou, H.; Pech, D.; Colin, D.; Simon, P.; Taberna, P.-L.; Brunet, M. *Microsyst. Technol.* **2012**, *18*, 467–473.
- (408) Marquardt, K.; Hahn, R.; Blechert, M.; Lehmann, M.; Töpper, M.; Wilke, M.; Semionyk, P.; von Suchodoletz, M.; Reichl, H. *Microsyst. Technol.* **2009**, *16*, 1119–1129.
- (409) Gao, H.; Lian, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8855–8857.
- (410) Mayrand-Provencher, L.; Rochefort, D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1632–1639.
- (411) Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907–925.
- (412) Brachet, M.; Brousse, T.; Le Bideau, J. *ECS Electrochem. Lett.* **2014**, *3*, A112–A115.
- (413) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; 1999.
- (414) Wang, R.; Yan, X.; Lang, J.; Zheng, Z.; Zhang, P. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12724.

- (415) Yuan, C.; Zhang, X.; Hou, L.; Shen, L.; Li, D.; Zhang, F.; Fan, C.; Li, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10809.
- (416) Liu, H.-C.; Yen, S.-K. *J. Power Sources* **2007**, *166*, 478–484.
- (417) Aghazadeh, M. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 89–94.
- (418) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Logadottir, a.; Kitchin, J. R.; Chen, J. G.; Pandelov, S.; Stimming, U. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23.
- (419) Burke, A.; Miller, M. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7538–7548.