

Thèse de Doctorat

Nicolas
GOUBARD-BRETESCHÉ

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : *Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)*

Discipline : *Chimie des Matériaux*

Unités de recherche : *Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)
Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM)*

Soutenu le *22 novembre 2016*

Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique

JURY

Président du jury :	Philippe BARBOUX,	Professeur,	Chimie ParisTech
Rapporteurs :	Patrice SIMON, Daniel GUAY,	Professeur, Professeur,	Université Toulouse 3 – Paul Sabatier INRS-CEMT, Canada
Examineurs :	Thierry LE MERCIER, Christophe PAYEN,	Docteur, Professeur,	Solvay Recherches, Aubervilliers Université de Nantes
Invités :	Antonella IADECOLA, Richard RETOUX,	Ingénieur de Recherche, Ingénieur de Recherche,	RS2E CRISMAT - Caen
Directeur de Thèse :	Thierry BROUSSE,	Professeur,	Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Frédéric FAVIER,	Directeur de Recherche,	ICGM - Montpellier
Co-encadrant de Thèse :	Olivier CROSNIER,	Maître de Conférences,	Université de Nantes

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le trio de choc sans qui cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est : Thierry, Olivier et Fred. Merci de m'avoir proposé cette thèse et fait découvrir le monde passionnant des supercaps, pour la confiance que vous m'avez accordée, vos conseils scientifiques autour d'un verre (mais pas toujours !) et particulièrement pour votre bienveillance, votre dynamisme et votre humour. Ce fut un plaisir de travailler avec un trio aussi complémentaire (mention spéciale à Olivier qui a su l'être tout particulièrement ;-)). Merci également de m'avoir permis d'assister à de nombreuses conférences et d'y présenter mes travaux, ça a été une formidable expérience.

J'adresse ensuite mes remerciements à tous les membres du jury qui se sont déplacés (parfois de très loin) pour évaluer ces travaux. Je remercie vivement les professeurs Patrice Simon et Daniel Guay d'avoir été accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, pour leurs remarques pertinentes, leurs suggestions et les discussions intéressantes lors de la soutenance. Je souhaite également remercier le Dr. Thierry Le Mercier et les professeurs Christophe Payen et Philippe Barboux qui ont suivi (au moins en partie) l'évolution de mon travail de recherche lors de ces trois années et ont accepté de faire partie du jury. Un grand merci également au Dr. Antonella Iadecola pour son aide concernant la préparation et les expériences effectuées à SOLEIL et au Dr. Richard Retoux pour son avis de microscopiste sur le sujet et les perspectives envisageables. Merci à tous de m'avoir permis de présenter mon travail dans une atmosphère détendue et bienveillante, ce fut un honneur et un plaisir de faire cela devant vous.

Cette thèse a été financée par l'Université de Nantes et le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) que je tiens à remercier. Elle s'est déroulée en grande majorité à Nantes au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Je remercie donc Guy Ouvrard, le directeur de l'IMN et Dominique Guyomard pour m'avoir accueilli dans l'équipe ST2E qu'il dirige.

Je souhaite également remercier les personnes de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier que j'ai croisées lors de mon bref séjour sur place (ou ailleurs) et qui ont contribué à mon travail : Marie-Liesse Doublet, Moulay Tahar Sougrati, Laura Coustan et Pierre Lannelongue (bon courage pour la fin de thèse !).

Je voudrais ensuite adresser mes remerciements aux personnes de l'IMN qui ont contribué à cette thèse et notamment Nicolas Gautier pour les images MET et Fanch Guillou pour ses coups de main et sans qui les possibilités de manips seraient bien restreintes (un grand merci pour la cellule in situ qui resservira à coup sûr et à partir de laquelle de très jolis résultats sortiront à nouveau) ! J'ai également une pensée particulière pour Philippe Léone, avec qui j'ai effectué les mesures par spectroscopie Mössbauer.

J'en arrive à remercier toutes les personnes passées et présentes sur le site de la Chantrerie pour leur bonne humeur et leur gentillesse : Camille, Mylène, Anne-Lise, Gaëtan, Étienne, Jérémy, David, Laurence, Philippe, Cédric, tous les « métallos » et les « technicos », ainsi que les ex-nantais que je n'oublie pas et qui m'ont montré la voie : Annaïg, Martin et Greg. Merci à tous pour l'ambiance de travail formidable qui règne à la Chantrerie, grâce à une base solide ~~d'après~~ de manipulations tardives, de pauses café, et de ~~pot~~ déjeuners conviviaux.

Une pensée personnelle envers ma famille, mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes choix et m'ont ainsi permis de faire quelque chose que j'aime. Enfin, à Chloé, qui a vécu cette thèse tous les jours avec moi et a réalisé l'exploit de me supporter jusqu'au bout.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	1
I. Bibliographie – Densité d'énergie volumique	7
I.1. Stockage électrochimique de l'énergie.....	9
I.1.1. Processus faradiques	10
I.1.2. Processus capacitifs.....	12
I.1.3. Stockage pseudocapacitif.....	15
I.2. Les supercondensateurs	19
I.2.1. Energie et puissance des supercondensateurs	19
I.2.2. Historique et applications des supercondensateurs	20
I.2.3. Les différents types de supercondensateurs	24
I.3. Augmentation de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.....	31
I.3.1. Propriétés importantes des supercondensateurs.....	31
I.3.2. Énergie volumique : pourquoi l'améliorer ?.....	32
I.3.3. Stratégies d'amélioration	33
I.3.4. De l'électrode de laboratoire au système complet : calculs de densité d'énergie volumique.....	41
I.4. Conclusions - objectifs de la thèse	49
Références – Chapitre I	51
II. Étude du tungstate de fer : FeWO₄	57
II.1. FeWO₄ : Bibliographie – Objectifs.....	59
II.1.1. Tungstates de métaux divalents.....	59
II.1.2. Le tungstate de fer (FeWO ₄).....	61
II.2. Méthodes de synthèse.....	61
II.2.1. Synthèse hydrothermale	62
II.2.2. Synthèse par voie polyol.....	64
II.2.3. Synthèse par voie micro-ondes	66

II.3. Méthodes de caractérisation	67
II.3.1. Caractérisation chimique, morphologique et structurale.....	67
II.3.2. Préparation des électrodes.....	67
II.3.3. Caractérisations électrochimiques	68
II.4. FeWO₄ : Résultats et discussion.....	68
II.4.1. Caractérisations morphologiques et structurales.....	68
II.4.2. Comportement électrochimique en voltammétrie cyclique	78
II.4.3. Autodécharge de FeWO ₄ et tests de vieillissement calendaire.....	83
II.5. Étude d'une cellule asymétrique FeWO₄/MnO₂.....	89
II.5.1. Avantages de FeWO ₄	90
II.5.2. FeWO ₄ /MnO ₂ : conditions expérimentales	91
II.5.3. FeWO ₄ /MnO ₂ : Résultats.....	94
II.6. Conclusion – Chapitre II	105
Références – Chapitre II	108
III. Étude du comportement électrochimique de FeWO₄ par spectroscopies <i>in situ</i> et <i>operando</i>	113
<hr/>	
III.1. Cellule <i>in situ/operando</i>.....	115
III.1.1. Absorption des rayons X et gamma.....	115
III.1.2. Conception de la cellule <i>in situ</i>	116
III.1.3. Optimisation de la cellule pour les mesures <i>operando</i>	118
III.2. Étude du comportement électrochimique de FeWO₄ par spectrométrie Mössbauer <i>in situ</i>.....	119
III.2.1. Intérêt et objectifs	119
III.2.2. Conditions expérimentales.....	120
III.2.3. Résultats et discussion	122
III.2.4. Mössbauer <i>in situ</i> : conclusion, perspectives	129
III.3. Spectroscopie d'absorption X <i>operando</i>.....	130
III.3.1. Introduction	130
III.3.2. Absorption X : Généralités	132
III.3.3. Intérêts et objectifs des mesures XAS <i>operando</i>	133
III.3.4. Conditions expérimentales.....	134
III.3.5. Résultats et discussion	136
III.3.6. XANES <i>operando</i> : conclusion, perspectives.....	148
III.4. Conclusions, perspectives - Chapitre III	150
Références – Chapitre III.....	151

IV. Oxydes polycationiques de métaux multivalents - Exemple des manganites de lanthane et de strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$)..... 155

IV.1. Introduction : Bibliographie, objectifs.....	157
IV.2. Conditions expérimentales.....	160
IV.2.1. Méthode de synthèse	160
IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques.....	162
IV.2.3. Préparation des électrodes.....	162
IV.2.4. Caractérisations électrochimiques.....	162
IV.3. Résultats et discussion	163
IV.3.1. Caractérisations	163
IV.3.2. Comportement électrochimique	168
IV.4. Travaux récents reportés dans la littérature - discussion	172
IV.5. Conclusion, perspectives – Chapitre IV.....	175
Références - Chapitre IV	176
<hr/>	
Conclusion générale	179
Perspectives.....	181
Annexes	185
Liste des figures et tableaux.....	197
Références bibliographiques	205

Introduction générale

Le nombre d'habitants sur Terre est passé de 6.1 à 7.3 milliards entre 2000 et 2015 et pourrait atteindre les 10 milliards en 2050. Cette forte augmentation combinée au développement rapide des pays émergents devrait entraîner un doublement de la consommation mondiale en énergie d'ici 2050. Actuellement, les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) représentent plus de 80% de la production totale d'énergie dans le monde. Ces ressources sont pourtant limitées, non renouvelables et leur exploitation engendre des émissions importantes de gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique.

Pour tenter de résoudre ce problème, les grandes puissances mondiales organisent chaque année, et ce depuis plus de 20 ans, une conférence sur le climat visant à analyser les avancées des différents pays et à prendre des décisions pour lutter contre les changements climatiques. Signé en 1997, le protocole de Kyoto engageait ainsi les pays signataires à réduire d'au moins 5% par rapport au niveau de 1990 leurs émissions de gaz à effet de serre. Plus récemment, lors de la COP21 s'étant déroulée fin 2015 au Bourget, un accord international sur le climat visant à limiter le réchauffement climatique à 2°C d'ici 2100 a été ratifié. Pour réaliser ces objectifs, les pouvoirs politiques mettent en place des lois et des mesures incitatives (crédit d'impôt, éco-prêt à taux zéro...) visant à réduire notre impact environnemental, notamment dans le secteur du bâtiment et des transports, et à favoriser l'utilisation des énergies renouvelables.

Cette volonté de « transition énergétique » s'accompagne de nombreuses problématiques. La plupart des énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, marémotrice...) ne sont notamment disponibles que par intermittence (selon l'ensoleillement, le vent, etc.) et nécessitent donc d'être stockées afin de pouvoir être restituées à la demande. Le développement de systèmes de stockage de l'énergie est donc essentiel pour répondre à ces problématiques, que ce soit pour des applications stationnaires (intégration dans les réseaux de distribution de l'électricité « smart grids »...) ou mobiles (véhicules électriques et hybrides, appareils électroniques portables...). Parmi ces systèmes, les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie (dans lesquels l'énergie électrique est conservée sous forme chimique) occupent une place essentielle.

Généralement, les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie sont classés et comparés selon 3 critères : leur densité d'énergie, c'est-à-dire la quantité d'énergie qu'ils peuvent stocker par unité de masse ou de volume (exprimée en Wh.kg^{-1} ou Wh.L^{-1}), leur densité de puissance (W.kg^{-1} ou W.L^{-1}), correspondant à la vitesse à laquelle ces systèmes peuvent restituer l'énergie qu'ils ont accumulée, et leur durée de vie, souvent assimilée au nombre de cycles de charge/décharge qu'ils sont capables de supporter sans perte importante de performances. De manière simplifiée, une grande densité d'énergie permettra à une voiture de parcourir une grande distance avec une seule charge, tandis qu'une forte densité de puissance lui permettra d'aller vite.

Il existe 2 grands types de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie existent : les batteries et les supercondensateurs (SCs). Ces dispositifs sont tous deux constitués de deux électrodes conductrices séparées par un électrolyte. Cependant, ils fonctionnent selon des mécanismes internes différents et possèdent ainsi des propriétés différentes. Les batteries stockent les charges au cœur de leurs électrodes par l'intermédiaire de réactions chimiques (redox). Elles peuvent donc stocker une grande quantité d'énergie, mais ont une durée de vie limitée à quelques milliers de cycles et leur vitesse de charge/décharge est restreinte par la vitesse de déplacement des ions (diffusion) au sein des matériaux d'électrodes. Elles possèdent ainsi une forte densité d'énergie mais une faible puissance.

Les supercondensateurs reposent sur un principe de fonctionnement différent, se rapprochant de celui des condensateurs. Ces derniers stockent les charges par des réactions électrostatiques s'effectuant uniquement à la surface de leurs électrodes métalliques. Les condensateurs ne peuvent ainsi stocker que très peu d'énergie, mais sont capables de la restituer très rapidement (quelques millisecondes voire moins) et possèdent une durée de vie quasi-infinie. Les supercondensateurs, quant à eux, sont généralement constitués d'électrodes présentant une très grande surface développée (contrairement aux condensateurs) et stockent les charges à leur surface par des réactions d'adsorption et/ou des réactions redox. Ils possèdent ainsi des performances intermédiaires entre les condensateurs et les batteries et peuvent fournir des pics de puissance élevés avec une densité d'énergie modérée. Ils sont souvent utilisés en complément des batteries. Par exemple, dans un véhicule électrique, la batterie assurera l'autonomie, grâce à sa forte densité d'énergie. A contrario, la grande densité de puissance et l'excellente durée de vie des SCs les prédestineront plutôt à fournir ou absorber les pics de puissance répétés nécessaires au démarrage ou à la récupération de l'énergie lors du freinage.

Les SCs sont ainsi utilisés dans bon nombre d'applications, mais sont encore limités par leur densité d'énergie (qui contribue à leur autonomie). Les recherches menées sur ces systèmes visent donc majoritairement à augmenter cette dernière, tout en conservant leurs principaux atouts, à savoir une forte densité de puissance et une cyclabilité élevée. La densité d'énergie d'un supercondensateur étant proportionnelle à sa capacité C et à sa tension de fonctionnement V au carré ($U = \frac{1}{2} CV^2$), les études actuelles consistent à améliorer l'un ou/et l'autre de ces deux facteurs.

L'unité la plus utilisée pour quantifier l'énergie stockée dans un SC est le watt-heure par kilogramme (Wh.kg^{-1}). On estime ainsi qu'un système est performant s'il peut stocker une grande quantité d'énergie, par rapport à sa masse. Cette caractéristique est en effet importante, surtout pour les applications dans le domaine aéronautique où les problématiques d'allègement des structures et des appareils sont primordiales. En revanche, l'utilisation quasi-systématique du Wh.kg^{-1} peut parfois amener à certaines confusions. En effet, selon les publications scientifiques portant sur le sujet, la référence utilisée n'est souvent pas la même : les valeurs de densité d'énergie peuvent être données indifféremment par kilogramme de matériau actif ou d'électrode, en prenant ou pas en compte les collecteurs de courant, l'électrolyte et le séparateur. De plus, la densité et l'épaisseur des électrodes sont rarement prises en compte, alors que pour une même masse d'électrode et les mêmes matériaux utilisés, un dispositif complet stockera plus d'énergie si ses électrodes sont d'épaisseur et de densité plus importantes. Ainsi, de nombreux articles scientifiques présentent des électrodes de laboratoire avec des valeurs de densité d'énergie en Wh.kg^{-1} extrêmement élevées, mais qui, une fois mise à l'échelle d'un dispositif complet, ne proposeraient pas d'améliorations notables voire même seraient moins performantes que les systèmes commerciaux actuels¹.

Pour éviter ces confusions, la quantité d'énergie stockée dans un SC peut être exprimée par unité de volume. On parle alors de densité d'énergie volumique (Wh.L^{-1}). Bien que primordial, cet indice de performance est souvent oublié des chercheurs. Pourtant, en ouvrant le capot de sa voiture, chacun peut constater que le volume disponible restant est limité. Pour intégrer un supercondensateur dans un véhicule électrique ou hybride, il faut donc que sa densité d'énergie volumique soit importante. Il en va de même pour la plupart des applications de ces systèmes comme les petits outillages de puissance (perceuses, visseuses...), ou encore les microsystemes et le stockage stationnaire pour lesquels la densité d'énergie volumique est le critère principal ! Dans tous les cas, sauf

¹ Y. Gogotsi and P. Simon, *Science* **334** (2011) 917-918

peut-être pour les applications aéronautiques ou spatiales, les dispositifs commerciaux doivent donc présenter une forte densité d'énergie massique et surtout volumique ².

La très grande majorité des SCs commercialisés à l'heure actuelle comportent deux électrodes de carbone de très forte surface développée, espacées par un séparateur poreux imbibé d'électrolyte (généralement un sel dissout dans un solvant organique). Les ions de l'électrolyte sont stockés de façon électrostatique à la surface des électrodes. On parle alors de stockage « capacitif ». La bonne conductivité électronique, la répartition de porosité et l'excellente stabilité thermique et électrochimique des carbones activés en font des matériaux de choix pour les supercondensateurs. Néanmoins, leur faible densité tapée ($\approx 0.7 \text{ g.cm}^{-3}$) due à leur très grande porosité, combinée à une faible capacité surfacique limitée à la capacité de double-couche électrochimique ($< 20 \text{ }\mu\text{F.cm}^{-2}$, par rapport à leur surface spécifique) les pénalise pour espérer atteindre des densités d'énergie volumiques importantes.

Pour améliorer les performances volumiques des supercondensateurs, il peut être intéressant de se tourner vers des matériaux plus denses que les carbones. En effet, si on prend par exemple deux matériaux de même capacité spécifique (100 F.g^{-1}) mais de densités différentes (0.7 et 2 g.cm^{-3}), celui qui sera le plus dense aura la plus grande capacité volumique (200 F.cm^{-3} contre 70 F.cm^{-3}). Les matériaux dits « pseudocapacitifs » (*i.e.* qui se rapprochent du comportement capacitif du carbone) peuvent répondre au cahier des charges. Les plus étudiés sont des oxydes ou nitrures qui utilisent des réactions d'oxydoréduction de surface pour stocker l'énergie et peuvent ainsi atteindre des capacités beaucoup plus importantes que celles des carbones. Leur densité plus élevée que les carbones activés couplée à leur plus forte capacité (jusqu'à 700 F.g^{-1} / 1400 F.cm^{-3} pour le RuO_2) en font des matériaux très prometteurs pour améliorer la densité d'énergie volumique des SCs.

L'approche utilisée dans ce projet de thèse pour rechercher de nouveaux matériaux d'électrodes de supercondensateurs se veut radicalement différente de ce qui se fait usuellement dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. La méthode « classique » consiste à essayer d'accroître l'énergie gravimétrique (Wh.kg^{-1}) des systèmes en évitant d'utiliser des éléments chimiques lourds qui les pénaliseraient. Ce projet de thèse, au contraire, vise à synthétiser et caractériser de nouveaux oxydes denses pour

² J. R. Miller, *J. Power Sources* **326** (2016) 726-735

augmenter la densité d'énergie volumique (Wh.L^{-1}) des supercondensateurs. Pour cela, des composés contenant des éléments connus pour avoir des propriétés pseudocapacitives (Mn, Fe...) combinés éventuellement à des éléments lourds pouvant changer de valence (W, Bi...) ont été étudiés.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera un état de l'art des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie et plus particulièrement des supercondensateurs. Il discutera également de l'intérêt et des stratégies possibles pour augmenter leur densité d'énergie volumique.

Le second chapitre se focalisera sur les travaux effectués au cours de cette thèse concernant le tungstate de fer (FeWO_4), un nouvel oxyde pseudocapacitif. Ce matériau a fait l'objet d'une étude approfondie depuis sa synthèse jusqu'à son utilisation dans un dispositif asymétrique complet. Plusieurs modes de synthèse ont été utilisés permettant d'obtenir des échantillons présentant des propriétés différentes qui seront détaillées.

Nous nous intéresserons, dans le troisième chapitre, au mécanisme de stockage des charges du tungstate de fer. Celui-ci a été étudié par des mesures de spectrométrie Mössbauer *in situ* et d'absorption X *operando* qui ont permis de démontrer le caractère pseudocapacitif du composé. C'est la première fois que de telles mesures sont effectuées sur un matériau pseudocapacitif et leurs avantages et inconvénients seront discutés.

Enfin, le quatrième chapitre présentera une autre approche ayant été utilisée pour la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes pseudocapacitifs. Celle-ci consiste à induire une multivalence sur un élément potentiellement électroactif par le biais de substitutions. L'exemple des manganites de lanthane et de strontium sera exposé et le potentiel de cette approche sera discuté.

Chapitre I

Bibliographie – Densité d'énergie volumique

Sommaire

I.1. Stockage électrochimique de l'énergie.....	9
I.1.1. Processus faradiques	10
I.1.2. Processus capacitifs.....	12
I.1.3. Stockage pseudocapacitif.....	15
I.2. Les supercondensateurs.....	19
I.2.1. Energie et puissance des supercondensateurs	19
I.2.2. Historique et applications des supercondensateurs	20
I.2.3. Les différents types de supercondensateurs	24
I.3. Augmentation de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.....	31
I.3.1. Propriétés importantes des supercondensateurs	31
I.3.2. Énergie volumique : pourquoi l'améliorer ?	32
I.3.3. Stratégies d'amélioration	33
I.3.4. De l'électrode de laboratoire au système complet : calculs de densité d'énergie volumique.....	41
I.3.5. Conclusions - objectifs de la thèse	49
Références – Chapitre I.....	51

I.1. Stockage électrochimique de l'énergie

Le stockage électrochimique de l'énergie peut s'effectuer par le biais de systèmes non-rechargeables (piles) ou rechargeables (accumulateurs ou batteries, et supercondensateurs). À ces dispositifs sont souvent associées les piles à combustibles, qui sont en réalité des systèmes de conversion de l'énergie nécessitant l'apport d'un combustible (hydrogène, par exemple) pour fonctionner. Ces systèmes, tous constitués de deux électrodes conductrices électroniques mise en contact avec un électrolyte isolant électrique, possèdent toutefois des performances différentes ^[1.1]. La façon la plus commune de les comparer est de les placer dans un diagramme de Ragone (Figure I-1) qui les classe en fonction de la puissance (exprimée en $W.kg^{-1}$ ou $W.L^{-1}$) et de l'énergie ($Wh.kg^{-1}$ ou $Wh.L^{-1}$) qu'ils peuvent stocker ou restituer.

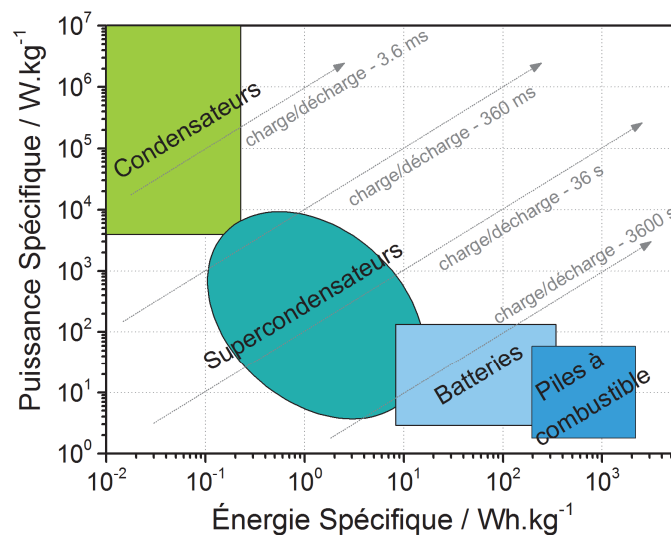


Figure I-1 : Diagramme de Ragone montrant la puissance spécifique ($W.kg^{-1}$) en fonction de l'énergie spécifique ($Wh.kg^{-1}$) de différents systèmes de stockage et de conversion de l'énergie. Adapté de Long et al. ^[1.2]

Les condensateurs, souvent utilisés en électronique, possèdent une très faible énergie spécifique (ils ne stockent que très peu d'énergie par rapport à leur masse ou leur volume) mais peuvent la restituer extrêmement rapidement (en quelques millisecondes, voire moins) : ils possèdent ainsi une très forte puissance spécifique. Les batteries, au contraire, sont de gros réservoirs d'énergie ($< 250 Wh.kg^{-1}$) mais ne peuvent pas fournir des pics de courant intenses : elles possèdent une faible puissance spécifique ($< 1 kW.kg^{-1}$). Les supercondensateurs, quant à eux, présentent une densité d'énergie modérée (entre 5 et 10

Wh.kg⁻¹) mais une forte puissance (5-10 kW.kg⁻¹). Ils se positionnent ainsi entre les condensateurs et les batteries sur le diagramme de Ragone (Figure I-1). Ils sont souvent utilisés en complément d'une batterie, comme au sein des véhicules électriques dans lesquels ils permettent, par exemple, la récupération de l'énergie lors du freinage et le démarrage du moteur (actions qui seraient effectuées moins efficacement par une batterie et qui entraîneraient son endommagement prématuré)^[1.3, 4].

Les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie possèdent donc des propriétés différentes qui proviennent de processus intrinsèques bien distincts. On distingue ainsi les processus faradiques faisant intervenir des réactions d'oxydoréduction, des processus non-faradiques basés sur des phénomènes électrostatiques.

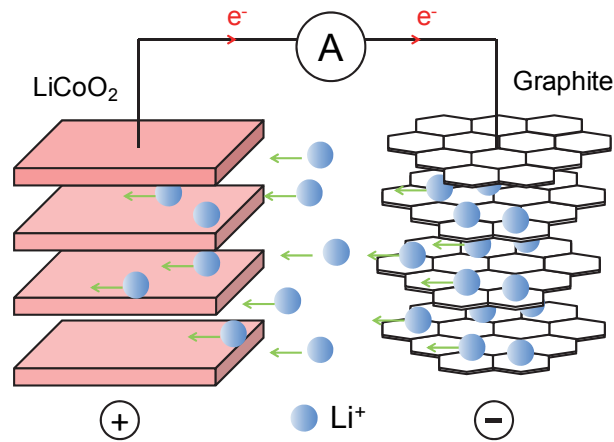
I.1.1. Processus faradiques

Les accumulateurs électrochimiques (piles et batteries) sont régis par des processus de stockage de charges dits « faradiques ». Ils convertissent l'énergie électrique en énergie chimique grâce à des réactions d'oxydoréduction (redox) qui se produisent au niveau de leurs matériaux d'électrodes. Un transfert électronique a lieu entre l'oxydant et le réducteur, générant ainsi un courant électrique dans le circuit (équation I-1). Les réactions redox se produisant dans les batteries sont réversibles (le matériau peut s'oxyder puis se réduire un certain nombre de fois), celles-ci peuvent par conséquent être rechargées, contrairement aux piles qui elles, fonctionnent grâce à des réactions irréversibles^[1.1, 5].



La quantité d'énergie stockée, généralement exprimée en Watt-heure par kilogramme ou par litre de matériau (Wh.kg⁻¹ ou Wh.L⁻¹) est alors dépendante du nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique. Les réactions faradiques ont généralement lieu grâce à l'insertion ou l'intercalation d'ions au sein même de la structure des matériaux d'électrodes (dans tout leur volume, comme le montre la Figure I-2), elles permettent donc de stocker une quantité d'énergie élevée^[1.1]. Néanmoins, la cinétique de ces réactions est limitée par la diffusion des ions dans les matériaux d'électrodes, les pénalisant en termes de puissance. De plus, le passage de l'état oxydé à l'état réduit (et inversement) donne lieu à des changements de structure ou/et des variations de volume (~12% pour le graphite^[1.6], ~300% pour le silicium^[1.7], par exemple). Ces phénomènes entraînent la plupart du temps une

dégradation de l'électrode et par conséquent de l'accumulateur et limitent son utilisation dans le temps.



Électrode positive : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

Électrode négative : $\text{C}_6\text{Li}_x \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$

Figure I-2 : Principe général de fonctionnement d'une batterie Li-ion (en décharge) possédant une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative de graphite

Une réaction faradique a lieu idéalement à potentiel constant lorsqu'elle implique un processus biphasique (comme sur la Figure I-2). L'énergie E (joule) accumulée par un matériau faradique d'accumulateur est donnée par la relation :

$$E = \int U dQ = Q \times U \quad (I-2)$$

Q étant la charge stockée (en coulomb) et U le potentiel de la réaction (en volt). Elle correspond à l'aire sous la courbe potentiel = $f(\text{charge})$ comme le montre la Figure I-3.

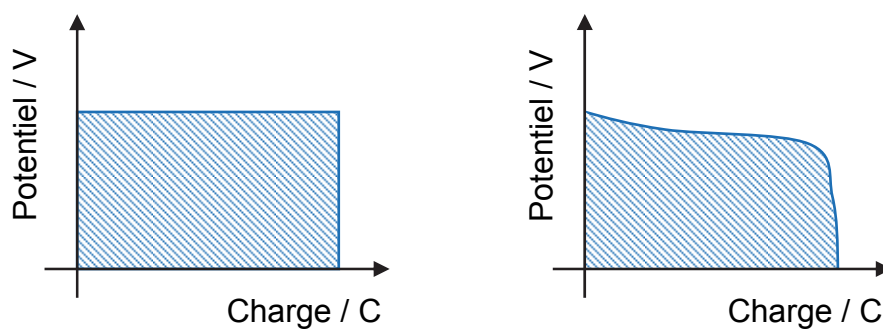


Figure I-3 : Courbes de décharge (évolution du potentiel en fonction de la charge électrique, à courant constant) typiques d'un matériau faradique (a) idéal; (b) réel. L'aire hachurée correspond à l'énergie stockée par le matériau.

I.1.2. Processus capacitifs

A l'inverse des accumulateurs qui stockent l'énergie par le biais de réactions redox localisées dans tout le volume des matériaux d'électrodes, les condensateurs et les condensateurs à double-couche électrochimique (electrochemical double-layer capacitors, EDLCs, ou supercondensateurs) stockent les charges électrostatiquement *via* des processus dits « capacitifs ». Ces réactions peuvent se produire très rapidement (forte puissance) mais ne permettent pas de stocker de grandes quantités d'énergie puisqu'elles sont limitées à la surface des matériaux d'électrode.

Lorsqu'une électrode conductrice, à base de carbone activé par exemple, est plongée dans un électrolyte et qu'aucune réaction de transfert de charges n'a lieu à l'interface électrode/électrolyte quelque soit le potentiel imposé, elle est dite « idéalement polarisée » [1.8]. Lorsqu'on applique une polarisation à l'électrode, l'excès de charge à sa surface sera compensé par les ions de l'électrolyte de charge opposée, formant ainsi ce qu'on appelle la « double-couche électrochimique » qui permet de conserver l'électroneutralité. Dans le cas d'un matériau capacitif idéal, la quantité de charges Q stockée à l'interface électrode/électrolyte est proportionnelle à la plage de potentiel ΔU :

$$Q = C \times \Delta U \quad (I-3)$$

C étant la capacité (en farad, F) de l'électrode, constante sur toute la plage de potentiel. L'énergie stockée correspond alors à l'aire sous la courbe Potentiel = f(charge) représentée sur la Figure I-4. Elle est donnée par la relation :

$$E = \int \Delta U dQ = \frac{1}{2} \Delta U \times Q = \frac{1}{2} \times C \times \Delta U^2 \quad (I-4)$$

ΔU étant la plage de potentiel sur laquelle le matériau est étudié (V), Q sa charge (C) et C sa capacité (F).

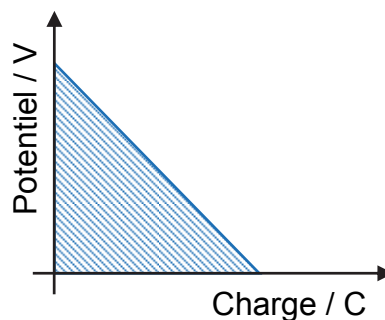


Figure I-4 : Courbes de décharge (évolution du potentiel en fonction de la charge électrique, à courant constant) d'un matériau capacitif idéal.

Les phénomènes entraînant la formation de la double-couche électrochimique ont été largement étudiés et plusieurs modèles ont été proposés pour la décrire, depuis le modèle de Helmholtz en 1879 ^[1.9] jusqu'à celui de Grahame en 1947 ^[1.10].

Le premier modèle (Helmholtz, 1879) émet l'hypothèse que lorsqu'une polarisation est appliquée à une électrode, la compensation de charge s'effectue par adsorption des ions de l'électrolyte qui forment alors une couche compacte (Figure I-5). L'interface électrode/électrolyte peut alors être modélisée par un condensateur diélectrique dont la capacité est régie par l'équation suivante :

$$C[F] = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times S}{d} \quad (I-5)$$

- ε_0 représentant la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
- ε_r : Permittivité relative de l'électrolyte (sans unité)
- S : Surface de l'électrode (m^2)
- d : distance de séparation entre les charges

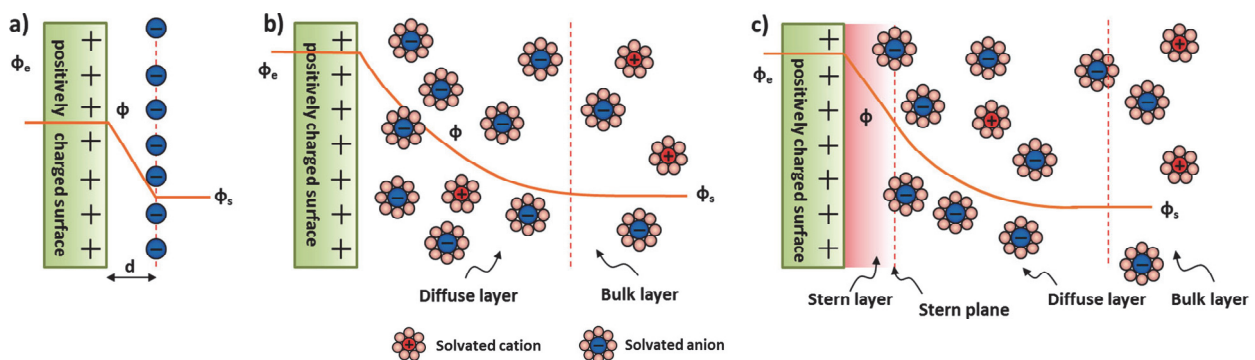


Figure I-5 : Représentations de la double-couche électrochimique d'après les modèles de (a) Helmholtz ^[1.9], (b) Gouy-Chapman ^[1.11, 12] et (c) Stern ^[1.13]. Adapté de Béguin et al. ^[1.14]

Par la suite, les modèles de représentation de la double-couche prirent en compte d'autres paramètres. Il fut admis que l'excès de charge en solution n'était pas restreint à une couche compacte, mais distribué dans le volume d'une couche diffuse correspondant à la diminution progressive de la concentration en ions (modèle de Gouy-Chapman ^[1.6, 7]). En 1924, Stern introduit à ce modèle un plan d'excès de charge désormais appelé « plan de Stern » ^[1.8]. Celui-ci représente la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher les ions solvatés et tient compte pour la première fois de leur dimension. La capacité de double-couche est alors décrite selon l'équation I-6.

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (I-6)$$

Avec C_{tot} la capacité totale de double-couche, C_{Stern} la capacité des charges localisées sur le plan de Stern et C_{diff} la capacité de la couche diffuse.

En 1947, Grahame prend en compte la possibilité d'adsorption irréversible d'anions désolvatés à la surface de l'électrode ^[1.10]. Il divise la couche de Helmholtz en deux parties (Figure I-6) : la première couche, appelée « plan interne de Helmholtz » (Inner Helmholtz Plan, IHP) contient les molécules de solvant et passe par le centre des anions désolvatés adsorbés. Les ions solvatés ne peuvent alors approcher la surface de l'électrode qu'à une certaine distance appelée plan externe de Helmholtz (Outer Helmholtz Plan, OHP).

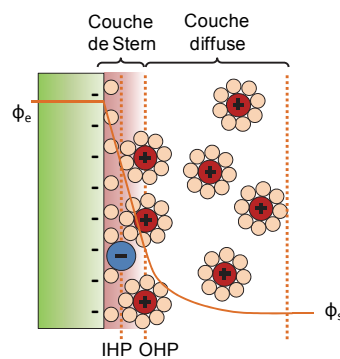


Figure I-6 : La double-couche électrochimique selon Grahame ^[1.10]

Les phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte sont donc assez complexes et largement étudiés, notamment dans le domaine des supercondensateurs. Ces derniers utilisent la plupart du temps comme matériaux d'électrode des carbones poreux à très forte surface développée ($1000-2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), afin de maximiser leur capacité (en farads, qui est proportionnelle à celle-ci, d'après l'équation I-5). Il a cependant été montré expérimentalement que dans certains carbones microporeux, les valeurs de capacité de double-couche pouvaient dévier de cette équation et ne pas être fonction de la surface spécifique de l'électrode étudiée. Une des études les plus marquantes sur ce sujet a été menée par les groupes des professeurs Patrice Simon et Yuri Gogotsi en 2006 ^[1.15]. Utilisant des carbones dérivés de carbures (CDCs) dont la distribution de taille de pores est très finement contrôlée, ils ont montré que des pores plus petits que la taille des ions solvatés pouvaient participer au stockage des charges, contrairement à ce qui était admis jusqu'alors. Leurs travaux attestent même que lorsque le volume de micropores dont la taille est inférieure à 2 nm augmente, la capacité surfacique augmente. Par la suite, d'autres travaux ont confirmé

l'hypothèse que les ions pouvaient déformer voire perdre une partie de leur sphère de solvatation pour pénétrer dans les micropores ^[1.16, 17]. De nombreuses études sont menées actuellement dans le monde, autant sur le plan théorique ^[1.18-21] qu'expérimental ^[1.22, 23] afin d'essayer d'améliorer notre compréhension de ces mécanismes essentiels régissant le fonctionnement des supercondensateurs à double-couche électrochimique (EDLCs).

I.1.3. Stockage pseudocapacitif

Introduit pour la première fois par B.E. Conway pour décrire l'électrosorption d'atomes d'hydrogène sur une électrode métallique ^[1.24], le terme de « pseudocapacité » se rapporte à un processus distinct des phénomènes capacitifs de double-couche électrochimique et des phénomènes faradiques se produisant dans les batteries. Conway le décrit comme étant un processus d'origine faradique, mais qui, pour des raisons thermodynamiques, se produit lorsque le transfert de charges Q est une fonction linéaire du potentiel V (équation I-3). Dans ce cas, une dérivée dQ/dV équivalente à une capacité peut être formulée et mesurée expérimentalement, bien qu'elle soit d'origine faradique ^[1.25-27]. Comme pour la capacité de double-couche, lorsqu'une variation linéaire de potentiel dV/dt est appliquée à une électrode pseudocapacitive (voltammétrie cyclique), la réponse i en courant peut s'exprimer selon l'équation I.7 :

$$i = C \times \frac{dV}{dt} \quad (I-7)$$

Avec C la capacité en farad (F). Le stockage pseudocapacitif ne s'apparente donc pas à des réactions faradiques « nernstiennes » qui ont lieu idéalement à potentiel constant, ni à une capacité de double-couche qui provient d'une accumulation électrostatique de charges en surface d'une électrode polarisable. Il s'agit d'un processus qu'on pourrait qualifier d'intermédiaire : il possède la signature électrochimique d'un matériau capacitif, mais son origine provient d'un mécanisme de stockage de charges radicalement différent. Il a lieu grâce à des réactions redox particulièrement rapides et réversibles puisqu'elles surviennent le plus souvent à l'extrême surface du matériau (sur quelques angströms à quelques nanomètres au maximum ^[1.27-29]) et ne sont ainsi pas limitées par la diffusion. Un changement continu du degré d'oxydation du (des) élément(s) actif(s) du matériau se produit sur une certaine plage de potentiel, engendrant la forme « capacitive » des voltammogrammes (voir Figure I-7).

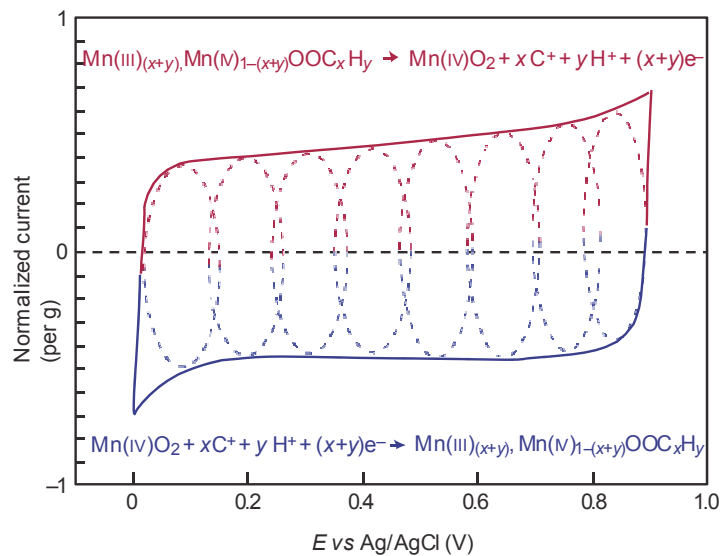


Figure I-7 : Voltammogramme d'une électrode de MnO_2 . Les pointillés schématisent les réactions redox Mn^{3+}/Mn^{4+} successives engendrant le comportement pseudocapacitif de ce matériau. Extrait de Simon et al. [1.30]

Dans ses articles, Conway différencie les réactions pseudocapacitives et faradiques parce qu'il dénomme leur « réversibilité cinétique » [1.25]. Ainsi, il décrit les matériaux de batteries (matériaux faradiques) comme comportant une « irréversibilité entre les parties anodique et cathodique, cette irréversibilité augmentant avec la vitesse de balayage ». Celle-ci est attribuée à la faible cinétique de la transformation structurale que subissent ces matériaux lors de leur charge/décharge. Conway décrit alors, d'un point de vue purement cinétique, un matériau pseudocapacitif comme pouvant posséder une « réversibilité cinétique totale » du signal électrochimique, sur une plage de potentiel (Figure I-8). Cette particularité se caractérise par des voltammogrammes symétriques par rapport à l'axe (Ox).

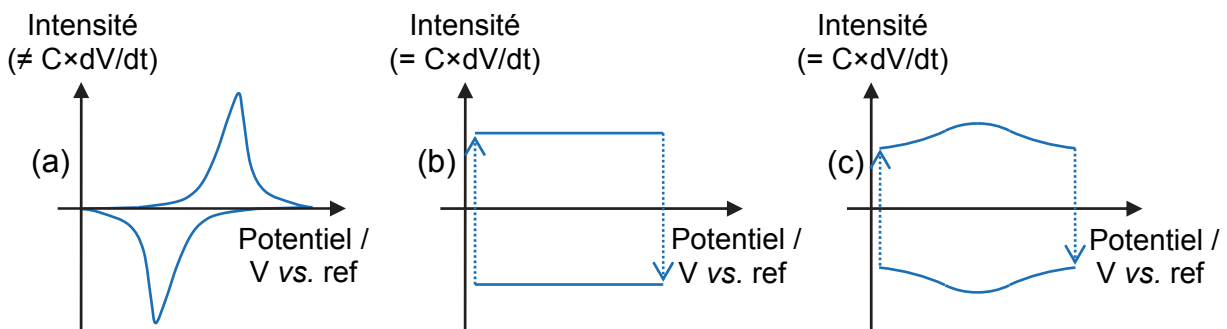


Figure I-8 : Voltammogrammes typiques (a) d'un matériau faradique, (b) d'un matériau capacitif et (c) d'un matériau pseudocapacitif selon Conway [1.25]. Les voltammogrammes (b) et (c) sont « cinétiquement réversibles » (symétriques par rapport à l'axe (Ox)).

Le terme « pseudocapacitif » (du grec pseudo : faux, trompeur. « Pseudo-... » désigne dans ce cas quelque chose qui ressemble à, qui a des caractéristiques proches de ce qui est désigné par le deuxième terme) ^[1.31] a été créé pour décrire les propriétés d'une électrode dont le comportement électrochimique est très proche de celui d'un condensateur. De ce fait, il semble essentiel de ne pas s'attarder uniquement à la cinétique d'une électrode pour la qualifier ainsi. Le signal électrochimique d'un (super)condensateur étant caractérisé par sa linéarité entre la charge stockée et la fenêtre de potentiel, cette proportionnalité (équation I-3) doit pouvoir être retrouvée par des mesures électrochimiques dans une électrode pseudocapacitive. Par conséquent, une électrode faradique possédant une cinétique très rapide (dont le signal électrochimique pourrait être quasiment symétrique, Figure I-9) ne pourra pas être qualifiée de pseudocapacitive. En effet, on ne pourra pas calculer sa capacité (« capacitance » en anglais, en F), puisqu'elle ne serait pas constante sur toute la plage de potentiel de stabilité du matériau ^[1.31]. Le voltammogramme (CV) d'un matériau pseudocapacitif doit se rapprocher le plus possible de celui d'un matériau capacitif (forme rectangulaire, cf. Figure I-8).

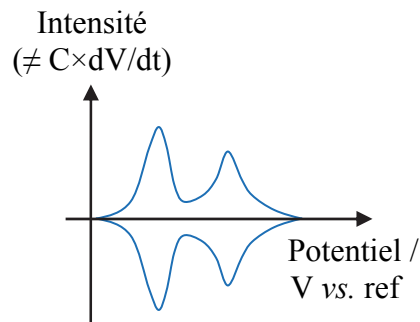


Figure I-9 : CV d'un matériau faradique (non pseudocapacitif) possédant une cinétique très rapide

Les processus pseudocapacitifs impliquant des transferts électroniques, des capacités supérieures à de la capacité de double-couche ($> 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ par rapport à la surface spécifique) peuvent être atteintes. Ces phénomènes ont été observés chez certains oxydes de métaux de transition qui présentent plusieurs degrés d'oxydation comme le dioxyde de ruthénium RuO_2 ^[1.32, 33], le dioxyde de manganèse MnO_2 ^[1.28, 29, 34, 35], le dioxyde d'iridium IrO_2 ^[1.36] ou encore des nitrures (Mo_xN ^[1.37], VN ^[1.38, 39]...), des carbures comme les phases MXenes développées notamment par le Pr. Gogotsi ^[1.40-42] ou des polymères conducteurs ^[1.27, 43]. Le principal inconvénient de ces matériaux comparé aux carbones est bien souvent leur cyclabilité qui reste moindre, du fait de l'origine faradique de leur comportement électrochimique. Toutefois, lorsqu'ils sont utilisés dans leur plage de stabilité, ils peuvent

supporter plusieurs centaines de milliers de cycles (~200 000 cycles ont notamment été reportés par Brousse *et al.* sur MnO_2 [I.44]).

Parfois, la frontière entre comportement faradique et pseudocapacitif est mince. Lorsqu'un matériau de batterie est synthétisé à l'échelle nanométrique, sa densité de puissance augmente grâce à la diminution de la longueur des chemins de diffusion des ions et des électrons (proportion plus importante de sites actifs en surface des particules). Dans certains cas, cela induit un comportement électrochimique pouvant paraître capacitif ou pseudocapacitif (proportionnalité entre le potentiel et la charge stockée), mais qui en réalité est seulement induit par le caractère nanométrique du matériau. Ce type de comportement a notamment été noté par Dunn *et al.* [I.45] sur LiCoO_2 , utilisé couramment en tant qu'électrode positive de batteries Li-ion (Figure I-10). Les auteurs ont nommé ce comportement « pseudocapacité extrinsèque », contrairement à la pseudocapacité intrinsèque qui est inhérente au matériau utilisé (RuO_2 ou MnO_2 par exemple).

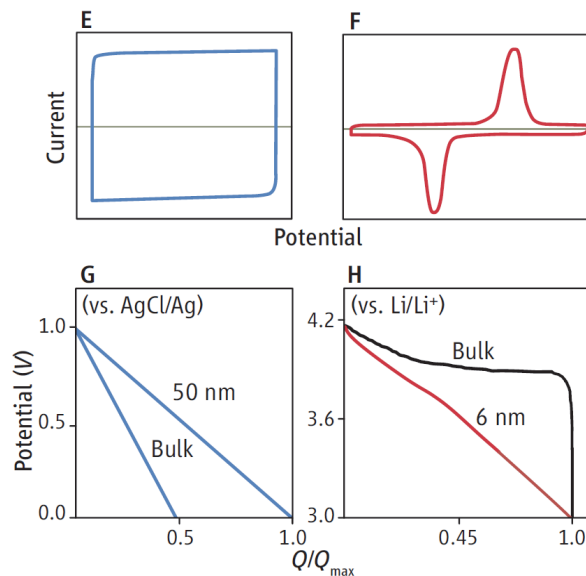


Figure I-10 : Différences de comportement électrochimique entre un matériau (pseudo)capacitif (E, G) et un matériau faradique de batterie (F, H). Un LiCoO_2 nanométrique a le même comportement qu'un matériau capacitif lors d'une décharge à courant constant (cyclage galvanostatique), alors qu'il exhibe un plateau (potentiel quasi-constant) lorsque ses particules sont micrométriques. Figure extraite de [I.45]

N.B. : En français, le terme « capacité » est utilisé pour désigner deux grandeurs bien distinctes. Il peut tout d'abord faire référence à la quantité de charge électrique, Q (« capacity » en anglais, exprimée en coulomb ou ampère-heure), qui correspond à l'intensité I délivrée pendant un temps t par une électrode ou un système de stockage : $Q = I \times t$. Il peut

également désigner la capacité C d'un corps à stocker une charge électrique (« capacitance » en anglais, exprimée en farad). Celle-ci est inhérente aux (super)condensateurs et est constante sur une plage de potentiel ou de tension (ΔU) définie. Elle permet de calculer la quantité de charge électrique stockée : $Q = C \times \Delta U$ (équation I-3).

Afin d'éviter toute confusion, lorsque la capacité d'un système ou d'une électrode sera mentionnée dans la suite de ce manuscrit, son unité sera précisée si nécessaire.

I.2. Les supercondensateurs

I.2.1. Energie et puissance des supercondensateurs

Les supercondensateurs (SCs) sont des systèmes intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les batteries. Leur fonctionnement est basé sur des réactions de surface (capacitives cf. paragraphe I.1.2 ou pseudocapacitives (paragraphe I.1.3)), qui leur procurent une densité d'énergie plus faible, mais une cinétique de réaction (puissance) et une cyclabilité bien supérieures à celles des batteries.

Le terme « supercondensateurs » vient du fait que la quantité d'énergie emmagasinée par ces derniers est très largement supérieure (de plusieurs ordres de grandeur) à celle stockée par les condensateurs diélectriques. En effet, l'énergie E_{max} d'un supercondensateur (ou d'un condensateur) est proportionnelle à sa capacité C et au carré de sa tension de cellule U_{max} :

$$E_{max} = \frac{1}{2 \times 3600} C U_{max}^2 \quad (I-8)$$

Avec E_{max} en Wh, C en farad (F), et U_{max} en volt (V), limitée par l'oxydation ou la réduction des matériaux d'électrodes ou par la dégradation de l'électrolyte. Les supercondensateurs possédant une capacité très largement supérieure à celle des condensateurs classiques (notamment grâce à la forte surface développée de leurs électrodes, cf. équation I-3), leur énergie n'en est que plus importante.

La puissance d'un SC, quant à elle, est donnée par la relation :

$$P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4 \times ESR} \quad (I-9)$$

Avec P_{max} exprimée en watt (W), U_{max} en volt (V) et l'ESR (equivalent series resistance, en français : résistance équivalente en série) en ohm (Ω).

De manière générale, on rapporte l'énergie et la puissance d'un supercondensateur à sa masse (Wh.kg^{-1} / kW.kg^{-1}) ou à son volume (Wh.L^{-1} / kW.L^{-1}). Les recherches actuelles dans le domaine des SCs visent communément à augmenter leur densité d'énergie, tout en conservant leurs principaux atouts, à savoir une forte densité de puissance et une cyclabilité élevée. Les études les plus courantes portent donc sur la compréhension des mécanismes de stockage des charges ^[1.22, 46, 47], l'amélioration ou la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes (pour augmenter la capacité) ^[1.42, 48-51] et l'étude des électrolytes (afin d'accroître la tension de fonctionnement ou d'améliorer la sécurité des SCs) ^[1.52-55].

I.2.2. Historique et applications des supercondensateurs

Dans un brevet datant de 1957 ^[1.56], Howard I. Becker, de la société General Electric, propose pour la première fois l'idée d'un condensateur formé de deux électrodes de carbone à forte surface spécifique plongées dans un électrolyte aqueux, utilisant sans le savoir le mécanisme de la double-couche électrochimique. Par la suite, les études ont été reprises par la société SOHIO (Standard Oil of Ohio) ^[1.57]. Celle-ci accorda les droits d'exploitation à NEC (Nippon Electric Company) qui commercialisa en 1978 les premiers « supercapacitors » aqueux pour la sauvegarde de mémoire électronique. Ce n'est en revanche qu'à partir des années 1990 que le marché des supercondensateurs (SCs) prit de l'ampleur avec le lancement de programmes de recherche en vue de les utiliser en complément des batteries dans des véhicules électriques ^[1.3]. Depuis lors, les SCs sont utilisés dans de plus en plus d'applications, de l'électronique au militaire en passant par les transports et le nombre de sociétés s'intéressant à leur commercialisation ne cesse d'augmenter.

La très grande majorité des supercondensateurs commerciaux est représentée par les EDLCs (Electrochemical Double-Layer Capacitors) qui stockent l'énergie grâce à des réactions capacitatives (adsorption d'ions de l'électrolyte sur des électrodes de carbone à forte surface spécifique). Les performances actuelles de certaines cellules de forte capacité sont résumées dans le Tableau I-1. Depuis peu (février 2016), Maxwell Technologies[®], leader du marché, commercialise un système de forte capacité (3000 F) avec une tension de cellule de 3.0 V, permettant d'atteindre des densités d'énergie et de puissance encore plus importantes. En France, il existe un grand fabricant de supercondensateurs : Blue Solutions (anciennement Batscap) qui est spécialisé dans les systèmes à fortes puissance et capacité. Néanmoins, aucune information récente sur leurs produits n'est disponible sur leur site. Les valeurs du dispositif de Batscap présentes dans le tableau datent d'avant 2012. Les SCs possèdent un

temps de réponse inférieur à la minute et une durée de vie de l'ordre du million de cycles de charge/décharge qui font d'eux des outils parfaitement adaptés pour répondre à des besoins répétés en puissance. Les fabricants proposent des modèles très variés qui vont de moins d'un farad à plusieurs milliers de farads, de la cellule 2.5 V aux gros modules de plusieurs centaines de volts et permettent de couvrir un large panel d'applications.

Tableau I-1 : Caractéristiques de supercondensateurs commerciaux de forte capacité [I.58-62]

Fabricant	Pays	Capacité	Tension de cellule	Énergie gravimétrique	Puissance gravimétrique	Énergie volumique
		(F)	(V)	(Wh.kg ⁻¹)	(kW.kg ⁻¹)	(Wh.L ⁻¹)
Maxwell	États-Unis	3000	2.7	6.0	5.9	7.6
Nesscap	Corée	3000	2.7	5.7	6.3	7.6
Nippon Chemicon	Japon	2300	2.5	4.3	4.3	5.9
Ioxus	États-Unis	3150	2.7-2.85	6.3	10.1	7.8
Blue Solutions (Batscap, 2012)	France	2600	2.7	5.3	20.0	-
Maxwell (2016)	États-Unis	3000	3.0	7.2	7.7	9.4



Figure I-11: Exemples d'applications de petits outillages utilisant des supercondensateurs : (a) Coupe-tube « Ultracut » (Superior Tool Co.) qui combine batterie et supercondensateur ; (b) Visseuse qui se recharge en 90 secondes (société Coleman)

Les supercondensateurs sont par exemple de plus en plus utilisés dans les petits outillages de puissance : visseuse, perceuses, coupe-tubes (Figure I-11). En effet, ceux-ci ne sont pas utilisés fréquemment et sont donc généralement dans un état de charge partielle voire même complètement déchargés avant leur utilisation. Par conséquent, avant de pouvoir s'en servir, il faut les recharger. Cette opération peut être effectuée en quelques dizaines de secondes par des supercondensateurs contre une dizaine de minutes voire plus pour une batterie. Dès lors, malgré le fait qu'ils stockent moins d'énergie, l'utilisation de SCs pour ce type d'application paraît pertinente [I.63].

L'un des plus gros marchés des supercondensateurs est le domaine des transports. En aéronautique, ils permettent notamment l'ouverture d'urgence des portes de l'A380. Ils sont également très présents dans les véhicules électriques ou hybrides au sein desquels ils permettent de récupérer l'énergie au freinage qu'ils peuvent réinjecter ensuite lors d'un appel de puissance (démarrage du moteur : systèmes « Stop & Start », accélération du véhicule...). Dans ce cas, ils sont généralement utilisés en complément de batteries qui, lorsqu'elles sont utilisées seules pour ce type d'applications, souffrent de devoir soutenir ces demandes de puissance ponctuelles et répétées. En utilisant des supercondensateurs, les coûts sont réduits puisque les décharges profondes de la batterie sont évitées, augmentant sa durée de vie, et évitant son surdimensionnement. PSA place ainsi depuis 2010 des modules de supercondensateurs Maxwell dans ses Citroën C4 et C5 (cela a été étendu depuis sur plusieurs autres modèles) ^[1.64]. D'autres constructeurs automobiles comme Mazda avec son système i-Eloop (Figure I-12) utilisent également l'énergie récupérée par des SCs pour alimenter en électricité la climatisation, l'autoradio et d'autres composants électroniques de leurs voitures.

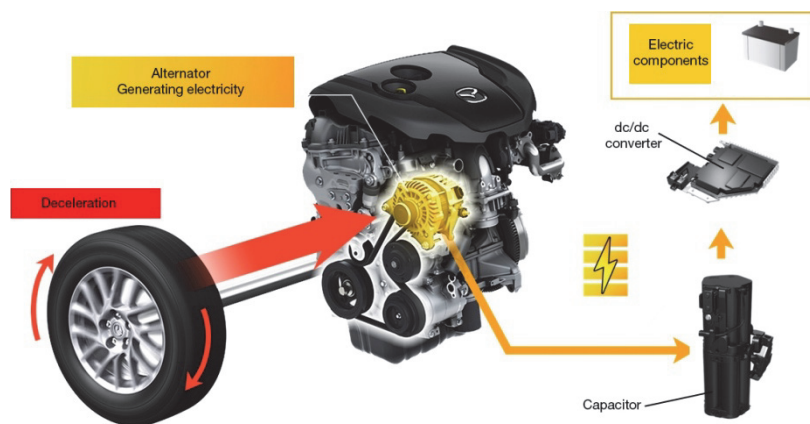


Figure I-12 : Le système i-Eloop permet d'alimenter la batterie et le circuit électrique des voitures Mazda ^[1.4]

Les cinétiques de charge/décharge des supercondensateurs les rendent également parfaitement adaptés pour les transports en commun. L'énergie emmagasinée lors du freinage des véhicules permet au véhicule de couvrir les courtes distances séparant 2 arrêts avant de se recharger par la suite en station. Ainsi, de plus en plus de tramways et de bus (Figure I-13) utilisent la technologie des supercondensateurs. Par exemple, le système de stockage stationnaire Sitras[®] SES développé par la société Siemens a été installé à partir de 2003 dans les sous-stations de tramway de plusieurs grandes villes comme Madrid, Cologne ou encore Pékin ^[1.65] et permet d'économiser jusqu'à 30% d'énergie, soit environ 320 MWh par an pour une utilisation moyenne ^[1.66]. Des modules peuvent également être embarqués sur le toit

comme c'est le cas du système MITRAC de Bombardier (Figure I-13). En plus d'engendrer des économies d'énergie, ces deux types de systèmes peuvent permettre aux tramways de pouvoir s'affranchir de l'utilisation de caténares lorsque cela est nécessaire (pour des raisons d'esthétique, par exemple).



Figure I-13 : Quelques applications des supercondensateurs dans les transports en commun : (a) *Bluetram* de Bolloré, (b) Bus en fonctionnement à Shanghai se rechargeant en station, (c) Fonctionnement des systèmes embarqués MITRAC de Bombardier (sur les tramways)

Les SCs sont également utilisés de plus en plus fréquemment dans les grues portuaires. Ils permettent de fournir de l'énergie lorsque ces dernières doivent remonter une charge (apport de puissance) et en récupèrent lors de sa descente. Ce type d'installation permet des économies de diesel de 40% en moyenne sans être limité en durée de vie comme le serait un système doté d'accumulateurs ^[1.67]. Les supercondensateurs peuvent également servir à lisser ou stabiliser les réseaux électriques. Dans le stockage d'énergies renouvelables, ils permettent de fournir la puissance nécessaire en cas de baisse de la production (pas de vent, passage d'un nuage...) ou à l'orientation des pales des éoliennes (afin que leur position soit optimisée pour générer le plus d'électricité possible).

Aujourd'hui, de nombreux groupes de recherche se tournent vers des concepts novateurs comme les SCs flexibles ^[1.68, 69] qui sont pressentis notamment pour équiper des « vêtements intelligents » qui pourront récupérer et stocker l'énergie créée par les mouvements du corps. Ce genre de dispositifs pourrait trouver des applications dans le domaine militaire, permettant d'alimenter en puissance (en complément d'une batterie flexible, par exemple) les composants électroniques intégrés aux uniformes ^[1.70].

I.2.3. Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs sont tous constitués de deux électrodes conductrices électroniques mises en contact avec un électrolyte conducteur ionique. Cependant, selon les matériaux d'électrodes utilisés, ils peuvent être classés en différentes catégories. Les supercondensateurs à double-couche électrochimique (EDLC) utilisent des électrodes de carbone poreux à forte surface spécifique. Ces derniers constituent la très grande majorité du marché d'aujourd'hui, mais des technologies alternatives existent, comme l'utilisation de matériaux pseudocapacitifs ou encore l'emploi de systèmes dits « hybrides », qui combinent une électrode de SC et une électrode de batterie.

I.2.3.1. Supercondensateurs à base d'électrodes à double-couche électrochimique

Les supercondensateurs à double-couche électrochimique (EDLCs) sont généralement composés de deux électrodes de carbone activé plongées dans un électrolyte organique (sel dissout dans un solvant tels l'acétonitrile ou le carbonate de propylène). Leur fonctionnement est donc basé principalement sur des processus capacitifs (décrits dans le paragraphe I.1.2), bien que dans la plupart des cas, des fonctions de surface y ajoutent une contribution pseudocapacitive (paragraphe I.1.3) ^[1.71]. Lorsqu'une polarisation est appliquée à un EDLC, l'excès de charge à la surface de ses électrodes est compensé, du côté de l'électrolyte, par une adsorption des ions de charge opposée (cf. Figure I-14).

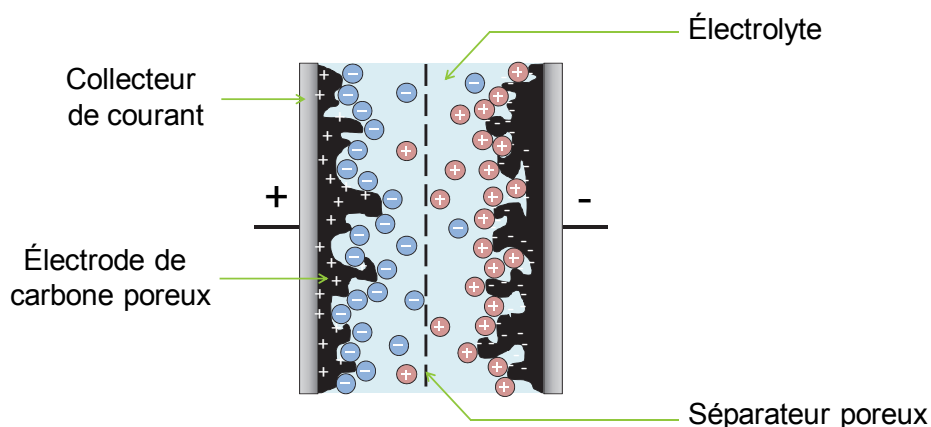


Figure I-14 : Représentation schématique d'un EDLC chargé

Les carbones possèdent des propriétés physico-chimiques très variées (forte conductivité électronique, très large gamme de surface spécifique, bonne résistance à la corrosion et stabilité en température, distribution de taille de pores ajustable...) qui en font des matériaux de choix pour les supercondensateurs ^[1.30, 72]. De nombreux types de carbones (carbones activés ^[1.73], carbones « template » et carbones dérivés de carbures ^[1.74], aérogels ^[1.22], tissus et fibres de carbone ^[1.17], nanotubes ^[1.75], « oignons » de carbone ^[1.76], graphène ^[1.51, 77]...) ont été étudiés en tant que matériaux d'électrode d'EDLCs. Ils permettent d'obtenir des valeurs de capacité de l'ordre de 100 F.g⁻¹ en milieu organique et jusqu'à 200 F.g⁻¹ en électrolyte aqueux (5-20 μF.cm⁻², rapporté à leur surface spécifique) ^[1.14]. Cependant, ce sont les carbones activés qui sont les plus utilisés dans les systèmes commerciaux actuellement, grâce à leur forte surface spécifique, leur coût modéré et leur capacité volumique généralement plus élevée que celle des autres types de carbone ^[1.30, 55].

Les matériaux carbonés présentent l'avantage d'être particulièrement stables électrochimiquement, ce qui les rend parfaitement adaptés pour fonctionner en milieu organique. En effet, ces électrolytes atteignent de façon courante entre 2.5 et 3 V (généralement 2.7 V) alors que la tension de fonctionnement en milieu aqueux est limitée par l'électrolyse de l'eau (1.23 V). L'énergie stockée dans un supercondensateur étant proportionnelle au carré de la tension de cellule (équation I-8), les EDLCs utilisent la plupart du temps un solvant organique comme l'acétonitrile ou le carbonate de propylène ^[1.78], dans lequel est dissout un sel, bien souvent le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et₄NBF₄) ^[1.78]. De plus en plus d'études sont tournées vers l'augmentation de la tension de fonctionnement des EDLCs reposant notamment sur l'utilisation de liquides ioniques (sels fondus à température ambiante) ^[1.52, 53, 79]. Ces derniers présentent en effet l'avantage de ne pas contenir de solvant et peuvent ainsi posséder des plages de stabilité pouvant aller jusqu'à 5-6 V lorsqu'ils sont utilisés avec des électrodes de platine ^[1.80, 81]. Néanmoins, la présence d'impuretés ou de groupements de surface aux électrodes carbonées les limitent le plus souvent à 3-3.5 V dans les EDLCs ^[1.82, 83] et leur viscosité importante couplée à leur relativement faible conductivité ionique à température ambiante les restreignent pour l'instant en termes de densité de puissance ^[1.53].

1.2.3.2. Supercondensateurs à base de matériaux d'électrode pseudocapacitifs

Les carbones utilisés dans les EDLCs possèdent l'avantage d'avoir une bonne conductivité électronique qui engendre des cinétiques de réaction rapides et leurs permettent

ainsi de fournir des puissances élevées. En revanche, leur capacité limitée à la double-couche électrochimique ($\approx 5\text{-}20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [1.84]) et leur faible densité les pénalisent pour atteindre des densités d'énergie (particulièrement volumiques) élevées [1.85, 86].

Les matériaux pseudocapacitifs reposent sur l'utilisation de réactions redox de surface extrêmement réversibles et très rapides se produisant en continu sur toute une fenêtre de potentiel électrochimique (paragraphe I.1.3) sans changement majeur de structure cristallographique. Grâce à leurs réactions impliquant des transferts électroniques, ils peuvent atteindre des capacités beaucoup plus élevées que les matériaux carbonés utilisés dans les EDLCs. Les oxydes de métaux de transition peuvent posséder plusieurs degrés d'oxydation, se synthétiser de différentes façons permettant d'obtenir de fortes surfaces spécifiques et parfois des structures cristallographiques différentes et certains sont conducteurs électroniques. Ce sont de très bons candidats pour ces applications, et ont donc été étudiés dans cette thèse.

Des propriétés pseudocapacitives ont été découvertes pour la première fois dans les années 1970 sur le dioxyde de ruthénium (RuO_2) [1.32, 87, 88]. Ce dernier est conducteur électronique ($\sigma \approx 10^2\text{-}10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1.33, 89]) et le ruthénium a l'avantage de posséder neuf états d'oxydation possibles (de 0 à +VIII). Des capacités de plus de $700 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ sur une plage de potentiel de 1 V en milieu acide sulfurique ont été reportées par Zheng *et al.* [1.33] sur des électrodes épaisses (100-200 μm) de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (composé hydraté) à une vitesse de balayage de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Néanmoins, son coût extrêmement élevé (42\$/once troy de ruthénium, soit 1350\$/kg [1.90]) et sa toxicité limitent l'utilisation de ce matériau à des applications de niche. Les réactions se produisant sur une électrode de RuO_2 sont explicitées sur la Figure I-15.

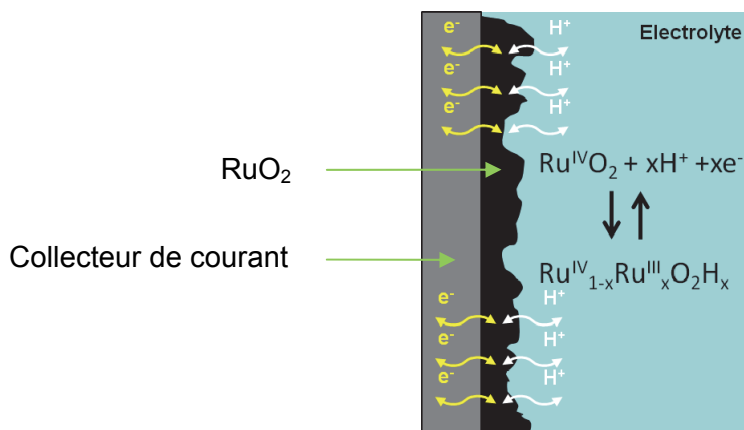
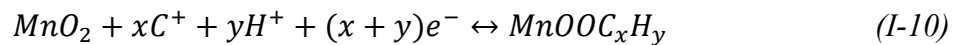


Figure I-15 : Mécanisme de stockage de charges de RuO_2 (adapté de Long *et al.* [1.21])

Pour les usages courants, les matériaux d'électrodes de SC doivent présenter un coût et un impact environnemental les plus faibles possibles. C'est dans ce cadre qu'après la découverte de son comportement pseudocapacitif dans les potentiels positifs vs. Ag/AgCl en milieu aqueux neutre (KCl 2M) par J.B. Goodenough en 1999 [1.34], de très nombreuses études ont été effectuées sur le dioxyde de manganèse (MnO₂). Ce matériau, peu coûteux comparé au RuO₂, possède en effet une capacité théorique de 1110 C.g⁻¹ (sur la base d'une réduction totale du Mn^{+IV} en Mn^{+III}). Néanmoins, à cause de sa faible conductivité électronique (10⁻⁷ à 10⁻³ S.cm⁻¹ selon sa structure cristallographique), cette capacité théorique ne peut être approchée que par l'utilisation de films minces de quelques nanomètres d'épaisseur (quelques μg.cm⁻²) [1.29, 91, 92]. Des électrodes de plusieurs dizaines à centaines de μm (plus proche de l'épaisseur des électrodes présentes dans les systèmes commerciaux) développent en revanche des capacités comprises entre 100 et 300 F.g⁻¹ à faible vitesse de balayage, sur des plages de potentiel variant entre 0.8 et 1 V en général [1.28, 93-95].

Le mécanisme de stockage de charges de MnO₂ est attribué à l'adsorption ou l'intercalation de surface des cations de l'électrolyte parfois combiné à l'intercalation de protons, selon l'équation I-10 :



Il est maintenant bien connu que selon la structure du polymorphe utilisé (amorphe, cryptomélane, birnessite, spinelle, pyrolusite...), les performances électrochimiques ne seront pas les mêmes. Ces variations peuvent être attribuées à des différences de surface spécifique et de conductivité électronique combinées à une accessibilité des ions aux sites du Mn qui varie selon la structure (intercalation des ions facilitée par la structure en feuillets de la birnessite, par exemple) [1.46, 93, 95].

1.2.3.3. Supercondensateurs asymétriques et hybrides

Les matériaux fonctionnant en milieu aqueux possèdent une plage de tension limitée par la décomposition de l'eau (1.23 V). Un supercondensateur (SC) aqueux comprenant deux électrodes du même matériau (dit « symétrique ») posséderait donc une très faible densité d'énergie comparée à celle des EDLCs organiques qui peuvent avoir des tensions de fonctionnement supérieures à 2.5 V. Pourtant, l'utilisation d'électrolytes aqueux présente de nombreux avantages. Tout d'abord, ils possèdent une meilleure conductivité ionique (Tableau I-2), ce qui facilite les cinétiques de réaction et peut ainsi engendrer une forte puissance

spécifique ^[1.3, 96]. Ensuite, les problématiques de sécurité sont moins importantes, notamment dans le cas d'un emballement thermique (moins de variations de température lors du cyclage, pas d'inflammation possible de l'électrolyte...). La fabrication de dispositifs aqueux est également bien moins contraignante (pas d'atmosphère contrôlée requise, pas de solvant organique...) ce qui entraîne par conséquent une réduction des coûts. De plus, tous les systèmes électrochimiques aqueux ne sont pas limités à une tension de fonctionnement de 1.23 V. Certaines batteries s'affranchissent de cette limite en exploitant les surtensions des réactions de dégagement gazeux (oxygène et hydrogène) qui peuvent se produire aux électrodes. C'est notamment le cas des batteries Pb-acide qui peuvent présenter des tensions de cellule de 2.1 V ^[1.97] !

Tableau I-2 : Conductivités à 20°C de quelques électrolytes aqueux et organiques classiquement utilisés dans les supercondensateurs ^[1.98-104]

Sel	KOH 1M	Na ₂ SO ₄ 1M	H ₂ SO ₄ 0.5M	Et ₄ NBF ₄ 1M	Et ₄ NBF ₄ 1M
Solvant	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	ACN	PC
Conductivité à 20°C (mS.cm ⁻¹)	201	82	198	55	12

Pour combiner les avantages des systèmes aqueux et organiques (sécurité, bas coût et facilité de fabrication, faible impact environnemental et tension de fonctionnement importante), on peut recourir à l'utilisation de SCs asymétriques ou hybrides. Dans ce manuscrit, on nommera « asymétrique » un supercondensateur qui possède deux électrodes capacitatives ou pseudocapacitives différentes (C/MnO₂ ou Fe₃O₄/MnO₂ par exemple, Figure I-16a) et « hybride » un système qui combine une électrode faradique de batterie et une électrode de supercondensateur (comme C/PbO₂, Figure I-16b) ^[1.2, 31, 105, 106].

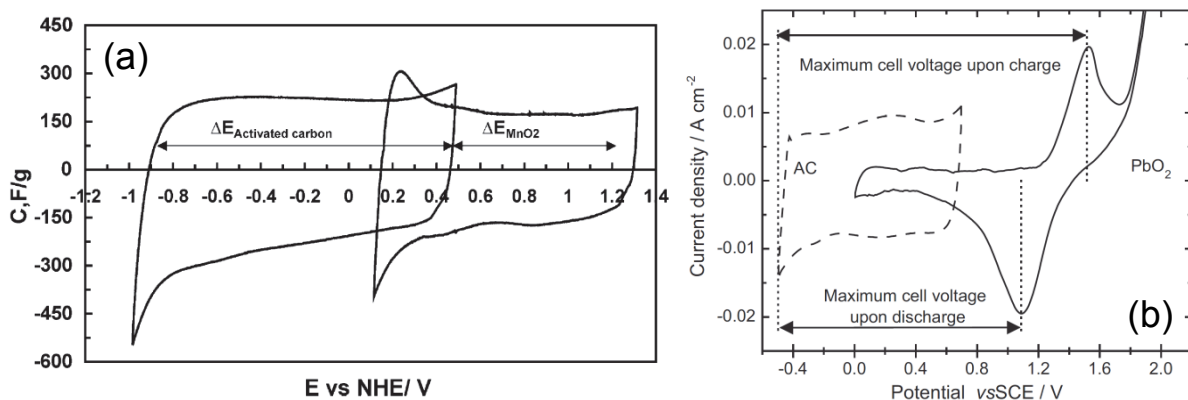


Figure I-16: Voltammogrammes d'électrodes constituant un supercondensateur : (a) asymétrique C/MnO₂ ^[1.107] et (b) hybride C/PbO₂ ^[1.106].

- Supercondensateurs asymétriques

Concernant MnO_2 , il a été démontré qu'en dessous de 0 V vs. Ag/AgCl, une réduction du Mn^{3+} en Mn^{2+} , soluble dans l'électrolyte, pouvait se produire, entraînant ainsi une perte irréversible de capacité [I.108]. Un dispositif symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ présenterait donc un intérêt limité du fait de sa plage de potentiel restreinte à environ 1 V dans les potentiels positifs vs. Ag/AgCl. Pour remédier à ce problème et augmenter la tension de cellule, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du système C/ MnO_2 [I.44, 107-113]. Dans celui-ci, le carbone est cyclé dans les potentiels négatifs vs. Ag/AgCl tandis que le MnO_2 peut être cyclé sur toute sa plage de potentiel, entraînant une plage de tension d'environ 2 V et repoussant ainsi les limites thermodynamiques de stabilité de l'eau. Ainsi, une densité d'énergie de 28 Wh.kg⁻¹ (par kilogramme de matériau actif) a été reportée par Hong *et al.* [I.109] en milieu KCl, contre 21 Wh.kg⁻¹ en milieu KNO_3 pour Béguin *et al.* [I.107].

D'autres études ont porté sur ces systèmes asymétriques comme notamment C/ BiMn_2O_5 [I.50], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ [I.110, 114] ou encore VN/ MnO_2 [I.115]. Néanmoins, dans tous les cas, il faut se souvenir qu'une forte densité de puissance et une cyclabilité élevée sont les deux atouts principaux des supercondensateurs, sans quoi ils perdraient tout intérêt comparés aux accumulateurs qui peuvent stocker beaucoup plus d'énergie. Or, parmi tous les travaux de la littérature, seuls Brousse *et al.* [I.44] ont démontré une bonne tenue en cyclage sur environ 200 000 cycles de charge/décharge sur le système C/ MnO_2 , les autres études allant rarement au-delà de 1000 cycles. Afin d'être le plus réaliste possible et ne pas donner des valeurs de capacité ou de densité d'énergie qui ne sont pas soutenables sur le long terme, il est essentiel d'adapter les fenêtres de potentiel de chaque électrode et de bien équilibrer les masses de matériaux actifs dans ce genre de systèmes [I.44, 107, 112].

- Supercondensateurs hybrides aqueux

Dans les années 1990, en vue d'améliorer la densité d'énergie des SCs, des conceptions hybrides SC/batterie en milieu aqueux ont été proposés. De même que pour les systèmes asymétriques, ceux-ci permettent d'augmenter la tension de cellule grâce à l'utilisation de deux matériaux d'électrode différents qui opèrent dans des plages de potentiel complémentaires. De plus, le remplacement d'une électrode capacitive par une électrode faradique de batterie permet d'améliorer considérablement la capacité totale C_{tot} du système qui est donnée par l'équation I-11 :

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (\text{I-11})$$

La capacité C étant exprimée en farad. Dans une cellule symétrique, $C^+ = C^-$. La capacité totale est ainsi égale à la moitié de la capacité d'une électrode : $C_{\text{tot}} = 0.5 \times C^{+/-}$. Dans le cas d'un SC hybride, la capacité de l'électrode faradique peut-être considérée comme étant infiniment supérieure à celle de l'électrode (pseudo)capacitive. La capacité de l'électrode non-faradique déterminera donc celle de la cellule complète : $C_{\text{tot}} = C^{+/-}$, soit deux fois plus qu'une cellule symétrique.

Les SCs hybrides aqueux les plus étudiés sont le C/PbO₂ en milieu acide (H₂SO₄) [I.116, 117] et C/Ni(OH)₂ [I.118-120] en milieu basique (KOH). Ceux-ci permettent d'obtenir des performances intermédiaires entre les EDLCs commerciaux et les batteries, pouvant atteindre typiquement des densités d'énergie/de puissance de 25 Wh.kg⁻¹ et 1 kW.kg⁻¹, exprimées par masse de matériau actif sur une dizaine de milliers de cycles. Des systèmes C/PbO₂ sont notamment commercialisés par Axion Power International Inc [I.121], tandis que ELTON (ESMA) et SAFT fabriquent des dispositifs C/Ni(OH)₂ [I.122, 123].

- Supercondensateurs hybrides organiques

Le même principe est appliqué en milieu organique, en remplaçant une électrode de carbone activé par une électrode de batterie de puissance. Ainsi, différents « Li-ion capacitors » ont vu le jour et peuvent aller jusqu'à 4 V environ, utilisant comme électrode faradique du graphite [I.124], des titanates (Li₄Ti₅O₁₂) [I.125], LiMn₂O₄ [I.126], LiFePO₄ [I.127], Li₃VO₄ [I.128]... Les groupes de recherche des professeurs K. Naoi (Tokyo) et P. Simon (Toulouse) [I.51], F. Béguin (Poznan) [I.129] et Y. Gogotsi (Drexel University, Philadelphie) [I.130] sont notamment très actifs sur ce sujet. Le concept se démocratise de plus en plus et s'étend à l'étude de « Na-ion capacitors », utilisant par exemple des carbones durs comme électrode négative [I.131]. Des supercondensateurs hybrides Li-ion sont notamment commercialisés par les sociétés JM Energy (Japon) [I.132] et Yunasko (Royaume-Uni) [I.133] et sont montrés sur la Figure I-17.



Figure I-17 : Supercondensateurs hybrides Li-ion commercialisés par (a) JME ; (b) Yunasko

Du fait de l'utilisation d'une électrode faradique, les plus faibles puissance et cyclabilité (quelques dizaines de milliers de cycles) des systèmes hybrides restent leurs principaux inconvénients. Cependant, les gains obtenus en termes de densité d'énergie (Yunasko : 37 Wh.kg^{-1} , durée de vie de 10 000 cycles) leur permettent de se placer en intermédiaire entre les batteries et les EDLCs actuels.

I.3. Augmentation de la densité d'énergie volumique des supercondensateurs

Le Wh.kg^{-1} est l'unité la plus utilisée pour reporter les performances d'un supercondensateur. Elle correspond à une énergie stockée par unité de masse. Néanmoins, selon la « masse » qui est utilisée comme référence (masse de matériau actif, masse d'électrode, prenant ou non en compte l'électrolyte et le collecteur de courant...), une même électrode pourra être vue comme très performante ou non. En effet, de très nombreuses études affichent des densités d'énergie gravimétriques extrêmement élevées pour des électrodes qui, mises à l'échelle d'un dispositif complet, ne seraient pas forcément compétitives. Par exemple, une électrode très fine et très poreuse pourra présenter d'excellentes performances lorsqu'elles sont exprimées par masse de matériau actif. Néanmoins, dans un système complet, toute sa porosité sera remplie d'électrolyte, ce qui ajoutera une masse inutile qui ne participe pas au stockage des charges ^[1.85]. De plus, à l'échelle d'un dispositif, nous verrons qu'une électrode fine pourra stocker beaucoup moins d'énergie qu'une électrode épaisse (et ce, à capacité gravimétrique (F.g^{-1}) constante), puisque sa masse sera très faible comparée à celle du collecteur de courant. Pour être plus réaliste, celle-ci devrait être prise en compte. Un autre moyen, prêtant moins à confusion, est de présenter l'énergie stockée par une électrode en Wh.L^{-1} (volume apparent de l'électrode). L'amélioration de cette caractéristique, plus importante que l'énergie gravimétrique pour certaines applications, fait l'objet de cette thèse.

I.3.1. Propriétés importantes des supercondensateurs

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, les chercheurs ont tendance à se focaliser sur l'amélioration de l'énergie gravimétrique (en watt-heure par kilogramme) des différents dispositifs. Cette caractéristique est en effet considérée, depuis l'apparition des premiers accumulateurs (dispositifs très lourds), comme étant pour ces

derniers celle qui présente le plus d'importance. Certaines études se concentrent même uniquement sur cette propriété au détriment par exemple de la puissance, du coût, de l'autodécharge, de l'énergie volumique ou bien encore de la cyclabilité de ces systèmes, qu'elles omettent souvent de mentionner. En réalité, l'énergie spécifique d'un dispositif de stockage de l'énergie n'est qu'une caractéristique parmi de nombreuses autres et peut même s'avérer accessoire pour certaines applications ^[1.70, 134].

Les supercondensateurs (SCs) fonctionnent grâce à des réactions de surface. Par conséquent, celles-ci sont très rapides, extrêmement réversibles et leur procurent ainsi une forte puissance et une durée de vie quasi-infinie ($>10^5$ cycles de charge/décharge). Ce sont ces deux caractéristiques qui les distinguent des batteries qui, à volume et masse équivalents, stockent plus d'énergie puisque la totalité du volume de leurs matériaux actifs participe au stockage des charges. Un SC qui posséderait une forte densité d'énergie, mais dont la puissance et la cyclabilité seraient très altérées ne serait finalement plus, en quelque sorte, qu'une mauvaise batterie de puissance. La très grande cyclabilité des supercondensateurs, notamment, représente un énorme avantage, puisqu'ils peuvent ainsi être directement fabriqués à la taille désirée et fonctionner pendant toute la durée de vie de l'appareil qu'ils équipent. Les batteries, au contraire, sont souvent soit surdimensionnées pour leur éviter des charges/décharges trop profondes qui les useraient prématurément, soit remplacées régulièrement, entraînant des coûts supplémentaires ^[1.70]. Selon les applications, certaines caractéristiques des systèmes de stockage de l'énergie prendront plus d'importance que d'autres, mais dans tous les cas, c'est à un ensemble de différents critères que ces derniers doivent répondre.

1.3.2. Énergie volumique : pourquoi l'améliorer ?

Les applications des supercondensateurs sont très variées : elles vont des transports aux microdispositifs, en passant par la stabilisation des réseaux électriques ou les petits outillages. Néanmoins, parmi toutes les études consacrées à ces systèmes de stockage de l'énergie, la plupart se focalisent uniquement sur l'amélioration de leur énergie gravimétrique. Pourtant, dans certains cas, ce ne sont pas les problématiques de gain de masse qui primeront pour choisir un SC, mais plutôt son volume.

Dans le cas des microsystèmes de stockage (pour des applications dans les micro-drones, les micro-implants biomédicaux, les réseaux de capteurs intelligents...), par exemple, la masse de matériaux actifs étant négligeable par rapport à la masse totale du micro-

dispositif, il ne sera pas pertinent d'utiliser l'unité du Wh.kg^{-1} pour évaluer leur performance. Compte-tenu de la limitation de l'espace disponible dans le circuit électronique pour le stockage de l'énergie, la principale problématique sera de stocker le plus d'énergie par unité de surface (Wh.cm^{-2}). De même, le coût des matériaux d'électrodes sera une caractéristique beaucoup moins importante que pour des systèmes de forte capacité de stockage, puisqu'une très faible quantité sera utilisée. Au contraire, plus le système de stockage sera conséquent, plus la problématique du coût des matières actives interviendra.

Pour toutes les applications stationnaires, les modules de stockage n'étant pas amenés à bouger, un des besoins essentiels sera de stocker le plus d'énergie possible dans un volume restreint, peu importe leur masse. On sera donc plus attentif à leur densité d'énergie volumique (Wh.L^{-1}). De même, dans les petits outillages (visseuses...) ou dans les véhicules hybrides et électriques, le volume dédié aux systèmes de stockage de l'énergie est toujours un paramètre critique. On peut par exemple constater sur la Figure I-18 que la place disponible dans le compartiment moteur d'une voiture est particulièrement limitée.



Figure I-18 : Photo du compartiment moteur très encombré de l'Audi A3 e-tron (hybride)

Dans tous les cas (sauf dans les domaines aéronautique et spatial pour lesquels la problématique majeure reste le gain de masse), la densité d'énergie volumique est un paramètre à ne pas négliger. Les stratégies envisageables pour améliorer cette caractéristique sont présentées dans le prochain paragraphe.

I.3.3. Stratégies d'amélioration

Aujourd'hui, les carbones sont de loin les matériaux d'électrode les plus utilisés dans les supercondensateurs commerciaux. Ils possèdent de très nombreuses propriétés (conductivité électronique, porosité contrôlable et stabilité chimique et électrochimique, notamment) qui font d'eux des matériaux très compétitifs pour ce type d'application. Utilisés

dans un électrolyte organique, ils permettent d'obtenir des densités d'énergie volumiques de l'ordre de 6 à 10 Wh.L⁻¹ dans des systèmes de grande capacité (Tableau I-1). Néanmoins, leur capacité de stockage est limitée à la double-couche électrochimique (< 20 μF.cm⁻² par rapport à la surface spécifique) et ils possèdent une faible densité ce qui est idéal pour fabriquer des dispositifs légers mais peut s'avérer pénalisant pour atteindre des densités d'énergie volumiques importantes (Tableau I-3). Afin d'améliorer les performances volumiques des supercondensateurs carbone/carbone (C/C), plusieurs stratégies sont envisageables. Nous les détaillerons dans la prochaine partie.

Les oxydes (ou nitrures) pseudocapacitifs, généralement utilisés en milieu aqueux, possèdent au contraire une forte densité (densité cristallographique > 4 g.cm⁻³ contre 2 g.cm⁻³ pour les carbones) et une capacité rapportée à leur surface spécifique pouvant atteindre des valeurs supérieures à 100 μF.cm⁻². Ils peuvent être obtenus par le biais de synthèses basse température afin de minimiser la taille des grains et d'augmenter leur surface spécifique et par conséquent, leur capacité. Le Tableau I-3 montre qu'à capacité gravimétrique équivalente, RuO₂, grâce à sa forte densité, présentera une capacité volumique bien supérieure à celle d'un carbone. Ce type de matériau peut donc constituer une alternative intéressante aux carbones pour des applications nécessitant une forte densité d'énergie volumique.

Tableau I-3 : Propriétés de différents matériaux utilisés dans les supercondensateurs. Extrait de [1.84].

Matériau	Densité tapée (g.cm ⁻³)	Électrolyte	Capacité massique F.g ⁻¹	Capacité volumique F.cm ⁻³
Tissu de carbone	0.35	KOH	200	70
		Organique	100	35
Carbone activé	0.7	KOH	160	112
		Organique	100	70
Aérogel de carbone	0.6	KOH	50 - 75	
		Organique	100 - 125	84
Carbone dérivé de carbure	0.5 - 0.7	KOH	175 - 220	110 - 122
		Organique	100 - 120	60 - 70
RuO ₂	2.7	H ₂ SO ₄	150	405
RuO ₂ hydraté	2	H ₂ SO ₄	650	1300

Dans un premier, temps les stratégies d'amélioration possibles des EDLCs seront évoquées, puis nous verrons également que la porosité et l'épaisseur des électrodes jouent un rôle crucial dans les performances d'un système complet. Nous terminerons par présenter les avantages des oxydes pseudocapacitifs pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

1.3.3.1. Amélioration des systèmes Carbone/Carbone actuels

Pour augmenter la densité d'énergie volumique des supercondensateurs, la première possibilité est d'améliorer les systèmes C/C actuels (EDLCs). Pour cela, leur tension de fonctionnement peut être augmentée en se tournant, par exemple, vers l'utilisation de liquides ioniques. Leur capacité peut également être améliorée en effectuant un choix pertinent d'électrolyte par rapport à la taille des pores du carbone utilisé en tant que matériau d'électrode. Nous verrons aussi que des molécules électroactives peuvent être greffées en surface des carbones afin d'ajouter un apport faradique à leur contribution capacitive. Tous ces points sont détaillés dans les prochains paragraphes.

- Augmentation de la tension de fonctionnement : influence de l'électrolyte

La tension de cellule (U_{\max}) des EDLCs est limitée par la décomposition de leur électrolyte aux hauts potentiels (généralement $U_{\max} = 2.7$ V, cf. Tableau I-1). Pour pouvoir l'augmenter, et donc améliorer à la fois leur énergie massique et volumique, il faudra travailler soit sur la stabilité des électrolytes actuels (diminution des impuretés, par exemple), soit en utiliser de nouveaux présentant une fenêtre de stabilité électrochimique plus importante. Pour cela, des recherches sont effectuées sur de nouveaux solvants ^[I.135-137], ou encore sur l'utilisation de liquides ioniques (cf. paragraphe I.2.3.1).

Grâce à une tension de fonctionnement augmentée de 2.7 à 3.0 V, Le nouveau dispositif 3000 F de Maxwell Technologies® présente ainsi, par exemple, une densité d'énergie 20% plus élevée que son prédécesseur (cf. Tableau I-1).

- Recherche du compromis optimal taille et volume de pores/taille des ions

Les matériaux carbonés peuvent être synthétisés avec des distributions de taille et de volume de pore très précisément contrôlées. Afin d'augmenter leur capacité (notamment volumique), de nombreuses études tentent de comprendre les relations entre la taille et le volume des pores des carbones et la taille des ions de l'électrolyte. Celles-ci ont pour but de trouver le meilleur compromis, que ce soit par des méthodes expérimentales ^[I.15-17, 138-140] ou de la simulation ^[I.18, 19, 141-143]. En effet, un carbone présentant une porosité extrêmement élevée (et donc une densité très faible) possèdera une forte capacité rapportée à sa masse (en $F.g^{-1}$ de matériau actif). En revanche, s'il est utilisé dans une cellule complète, il ne sera pas forcément performant, puisque sa porosité sera remplie par l'électrolyte, ajoutant de la masse « morte » (qui ne participe pas au stockage des charges) au système ^[I.85]. Le challenge des

études portant sur les carbones est donc de mettre au point des matériaux dont la taille des pores est adaptée à l'électrolyte utilisé et dont le volume de porosité « inutile » est minimisé.

- Greffage de molécules électroactives

Un autre moyen d'augmenter la densité d'énergie gravimétrique et volumique d'un EDLC est de greffer en surface de ses électrodes de carbone activé des fonctions redox électroactives, qui peuvent échanger un ou plusieurs électrons ^[1.144-147]. Celles-ci permettent donc d'ajouter une contribution faradique (pics redox) à la contribution capacitive du carbone, augmentant ainsi la capacité globale des électrodes (Figure I-19). Selon les molécules greffées et le carbone utilisé, la plage de potentiel, la capacité, la réversibilité et l'aspect des voltammogrammes peut différer.

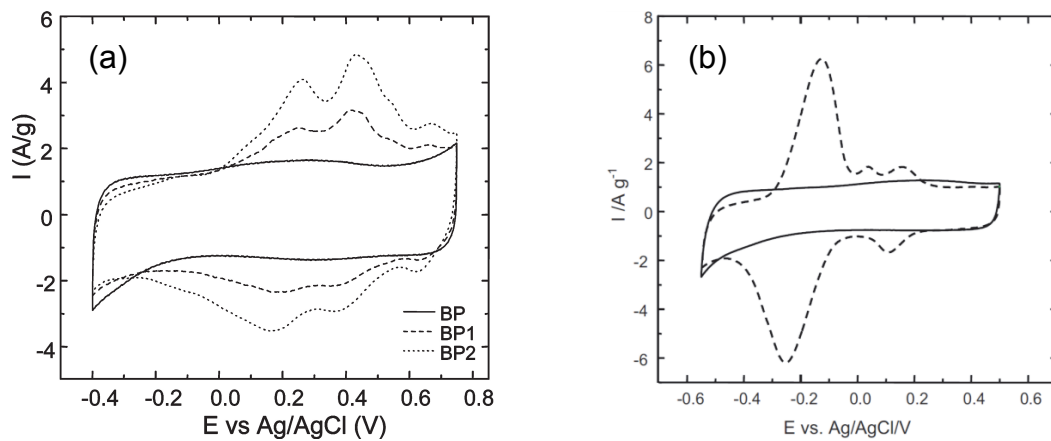


Figure I-19 : Voltammogrammes d'électrodes de carbone activé en surface desquelles ont été greffées des molécules électroactives : (a) groupe catéchol ^[1.146]; (b) fonction anthraquinone ^[1.145]. Les pics redox des molécules greffées (en pointillés) sont bien visibles par-dessus la contribution capacitive du carbone de départ (traits pleins).

La principale problématique de cette approche consiste alors à éviter de limiter l'accès aux pores afin de conserver toute la capacité du carbone. Des études ont montré que les carbones microporeux (taille des pores < 2 nm) n'étaient pas les plus adaptés pour ce type d'approche ^[1.148]. Or, on sait désormais que les micropores peuvent apporter une forte contribution à la capacité totale, particulièrement lorsque leur dimension est proche de celle des ions non-solvatés de l'électrolyte ^[1.15]. L'autre point important consiste à trouver des groupes fonctionnels qui puissent être actifs dans une fenêtre de potentiel compatible avec celle d'une autre électrode (autre carbone fonctionnalisé, oxyde pseudocapacitif...) et dont la stabilité en cyclage et la cinétique de réaction soient extrêmement élevées afin de pouvoir fabriquer des cellules complètes à deux électrodes qui soient compétitives.

1.3.3.2. Porosité et épaisseur des électrodes

La densité d'énergie gravimétrique et volumétrique des supercondensateurs (EDLCs ou autres) est également grandement conditionnée par l'épaisseur (ou la masse par unité de surface, $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) et la porosité (la densité) de leurs électrodes. Ces deux aspects sont détaillés ci-dessous.

- Épaisseur des électrodes

L'épaisseur des électrodes d'un SC est un paramètre très important et peut influencer de manière conséquente ses performances. De très nombreux travaux présentent des valeurs de capacité (en $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) extrêmement élevées qui sont obtenues sur des films minces. Ce type de mesure peut être très intéressant pour observer précisément le comportement électrochimique d'un matériau, mais les valeurs de capacité (et donc de densité d'énergie) qui en sont extraites sont très loin de celles qui seraient obtenues si ces mêmes électrodes étaient placées dans un dispositif complet (Figure I-20).

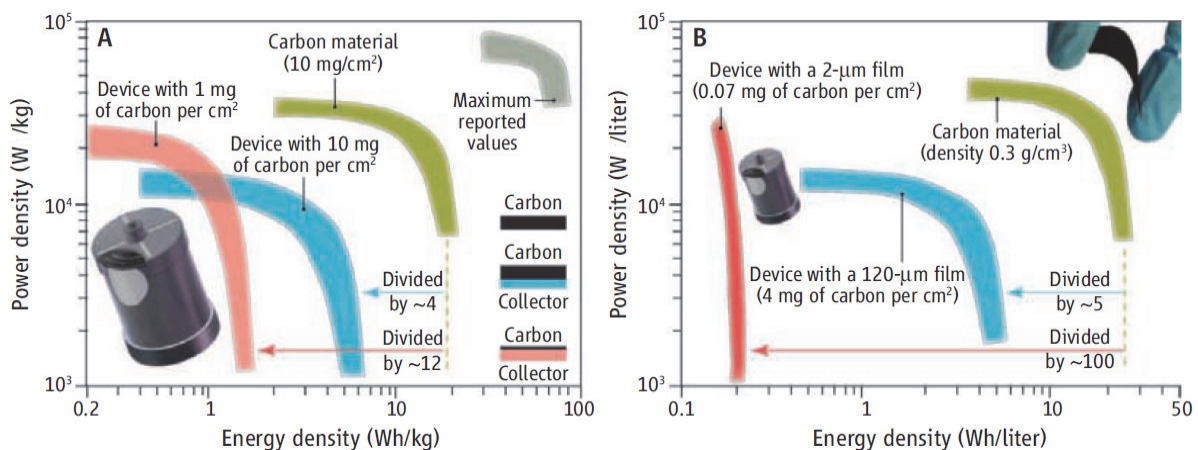


Figure I-20 : Diagrammes de Ragone (puissance vs. énergie par (A) unité de masse et (B) unité de volume) montrant les baisses de performance induites par des électrodes en film mince et/ou de faible densité lorsqu'elles sont placées dans des systèmes complets. [1.85]

Tout d'abord, étudié en film mince, un matériau pourra réagir dans sa globalité et ainsi posséder une capacité proche de sa capacité théorique ce qui n'est pas valable sur des épaisseurs plus importantes. Dans ce cas, plusieurs paramètres entrent en jeu comme la conductivité électronique ou la facilité d'accès aux éléments actifs (les atomes de Mn dans MnO_2 par exemple) ce qui induit une baisse conséquente des performances. MnO_2 en film mince pourra posséder, par exemple, une capacité de l'ordre de $1000 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ alors qu'en électrode épaisse (plusieurs dizaines à centaines de μm), celui-ci sera limité à $200\text{-}300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Ensuite, pour évaluer la performance d'une électrode à l'échelle d'un supercondensateur complet, il faut prendre en compte le collecteur de courant, la masse d'électrolyte, le séparateur... Il sera aisé de comprendre qu'un dispositif complet dont les électrodes seraient des dépôts très fins sur des collecteurs de courant d'épaisseur importante posséderait une densité d'énergie bien plus faible que si son ratio électrode/collecteur (en masse et volume) était plus élevé (Figure I-20, A). Ainsi, théoriquement, plus les électrodes seront épaisses, plus la densité d'énergie du SC sera élevée. Cependant, il faut bien voir qu'augmenter l'épaisseur d'une électrode peut également entraîner une augmentation de sa résistivité et donc réduire sa capacité et sa puissance. Un travail sur la formulation des électrodes doit être effectué pour trouver le bon compromis entre épaisseur et capacité et ainsi améliorer la densité d'énergie tout en minimisant l'impact sur la densité de puissance du système.

- Porosité des électrodes

La porosité d'une électrode dépend des matériaux qu'elle contient et du procédé utilisé pour sa fabrication. Des nanoparticules de forte surface spécifique permettront d'atteindre de meilleures performances électrochimiques, mais posséderont également une densité tapée plus faible (porosité inter-particules plus importante) que des particules micrométriques. Une électrode de laboratoire contenant un matériau actif nanométrique mélangé à un additif conducteur et un liant (PTFE, par exemple) présentera typiquement une porosité de l'ordre de 70-80%. Comparativement, des électrodes commerciales de carbone activé possèdent une plus faible porosité (de l'ordre de 50% [1.78, 85]). Celle-ci est obtenue grâce à une étape de laminage à froid effectuée une fois l'encre (l'électrode) déposée sur le collecteur de courant. Une forte porosité facilite l'accès aux pores pour les ions de l'électrolyte. Ceux-ci peuvent alors diffuser librement et rapidement vers la surface des particules de l'électrode durant la charge et la décharge, permettant d'atteindre de fortes puissances. L'inconvénient, comme indiqué précédemment, réside dans le fait qu'un volume important de l'électrode est alors rempli d'électrolyte, ce qui augmente la masse du dispositif sans pour autant participer au stockage des charges, diminuant ainsi sa densité d'énergie. Réduire la proportion de porosité dans les électrodes permet donc théoriquement d'augmenter la densité d'énergie (particulièrement volumique) d'un supercondensateur complet mais peut réduire sa densité de puissance. Il faut donc trouver un compromis entre les deux en ajustant au mieux la porosité des électrodes.

Dans ce manuscrit nous définirons la porosité d'une électrode comme étant le rapport entre la masse volumique réelle de l'électrode (rapport entre sa masse et son volume apparent)

et sa masse volumique théorique (obtenue en multipliant celle de la maille cristallographique de ses différents constituants par leur proportion) :

$$Porosité [\%] = \frac{\rho_{réelle} [g \cdot cm^{-3}]}{\rho_{DRX} [g \cdot cm^{-3}]} \quad (I-12)$$

Le prochain paragraphe présente les avantages des oxydes pseudocapacitifs et leur intérêt en tant que matériaux d'électrode pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

1.3.3.3. Nouveaux matériaux pseudocapacitifs à forte densité

Si deux matériaux possèdent la même capacité gravimétrique, le matériau le plus dense des deux détiendra la capacité volumique la plus élevée. Prenons l'exemple d'un carbone activé et d'un dioxyde de manganèse qui ont tous deux une capacité de 100 F.g⁻¹. Le carbone activé, qui est actuellement très largement utilisé dans les EDLCs commerciaux possédera une densité théorique (densité de la maille cristallographique) de l'ordre de $\rho_{CA} \approx 2 \text{ g.cm}^{-3}$ tandis que MnO₂ sera beaucoup plus dense ($\rho_{MnO_2} \approx 4.5 \text{ g.cm}^{-3}$). Rapportée au volume de matière active, une électrode de MnO₂ possédera donc une capacité volumique de $100 \times 4.5 = 450 \text{ F.cm}^{-3}$ contre seulement 200 F.cm^{-3} pour le carbone activé. A porosité, dimensions, formulation et plage de potentiel équivalentes, l'électrode de MnO₂ stockera donc plus de 2 fois plus d'énergie que l'électrode de carbone activé.

Attention : la capacité volumique d'un matériau pseudocapacitif ne sera pas conditionnée par sa densité cristallographique. Elle est inhérente à ses éléments électroactifs, leur accessibilité, aux transferts électroniques qui peuvent s'y produire... Ce n'est donc pas parce qu'un composé est dense qu'il stockera plus d'énergie par unité de volume. Cependant, la quasi-totalité des études actuelles sont orientées vers l'amélioration des performances gravimétriques des supercondensateurs. Pour atteindre ce but, les groupes de recherche se tournent naturellement vers les matériaux les moins denses et les composés monocationiques. Ils délaissent alors tout un champ de possibilités représenté par les composés denses et polycationiques qui peuvent pourtant présenter un grand intérêt, notamment pour des applications nécessitant de fortes énergies volumiques. En effet, selon l'accessibilité de leurs sites électroactifs, leur conductivité électronique et ionique ou encore leur structure, de fortes capacités peuvent être atteintes par unité de masse et donc a fortiori par unité de volume. L'exemple le plus parlant concerne le dioxyde de ruthénium qui, malgré sa densité cristallographique élevée d'environ 7 g.cm^{-3} (densité théorique de sa structure cristalline),

peut atteindre des capacités gravimétriques extrêmement élevées (de l'ordre de 700 F.g^{-1}) sur son composé hydraté. Par comparaison, un carbone activé (densité cristallographique d'environ 2 g.cm^{-3} dans le meilleur des cas) présente typiquement une capacité de 100 F.g^{-1} .

Concernant les composés polycationiques, si les cations présents dans leur structure possèdent différents degrés d'oxydation possibles, des transferts électroniques comprenant plusieurs électrons sont envisageables, permettant alors d'atteindre de fortes capacités. De plus, selon les éléments actifs, il est possible d'envisager un matériau pseudocapacitif possédant plusieurs éléments actifs chacun sur une plage de potentiel différente, permettant la fabrication de cellules symétriques complètes fonctionnant sur une large fenêtre de stabilité électrochimique et donc possédant une forte densité d'énergie, aussi bien gravimétrique que volumique. De multiples possibilités sont envisageables, comme des dopages ou substitutions d'un cation par un autre ^[1.149-154] ou encore l'ajustement de la stœchiométrie en oxygène d'un matériau ^[1.155]. Ces procédés sont très souvent effectués dans le domaine des piles à combustible ou des batteries afin d'améliorer la conductivité ionique et/ou électronique (par l'introduction d'une valence mixte sur un élément, par exemple) ^[1.149-151, 155] et la stabilité structurale et électrochimique d'un matériau ^[1.152-154].

Les potentialités représentées par les oxydes polycationiques sont donc très importantes et il paraît essentiel de s'y intéresser afin de découvrir de nouveaux composés pseudocapacitifs fonctionnant en milieu aqueux alliant une forte capacité (particulièrement volumique), une large plage de potentiel et surtout une excellente stabilité électrochimique qui fait défaut à la plupart des matériaux généralement étudiés.

1.3.3.4. Vers de nouveaux systèmes asymétriques aqueux

La principale limite des supercondensateurs aqueux est leur tension de fonctionnement. Cependant, nous avons vu que la conception de SCs asymétriques permettait de pallier cet inconvénient en jouant sur les réactions de dégagement gazeux d'oxygène et d'hydrogène et ainsi obtenir des tensions de cellule de l'ordre de 2 V. Par conséquent, pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs, il est nécessaire d'utiliser des matériaux présentant des plages de stabilité électrochimiques complémentaires afin d'obtenir la tension de cellule la plus forte possible.

I.3.4. De l'électrode de laboratoire au système complet : calculs de densité d'énergie volumique

Nous avons vu que la densité d'énergie volumique des supercondensateurs aqueux dépendait principalement de la capacité volumique de leurs matériaux actifs, de la porosité et de l'épaisseur des électrodes ainsi que de leurs plages de potentiel de stabilité respectives. La simple traduction directe de valeurs de capacité obtenues sur des électrodes de laboratoire en valeurs de densité d'énergie gravimétrique ou volumique que présenterait un système complet n'est donc pas valable.

Partant de cette constatation, des calculs ont été effectués pour essayer de quantifier l'influence de ces différents paramètres sur la densité d'énergie (particulièrement volumique) que posséderait un système complet aqueux de plusieurs milliers de farads comprenant électrodes, collecteurs de courant, séparateur, électrolyte et casing (boîtier). Une feuille de calcul a été créée et diverses configurations (symétriques, asymétriques, variant les porosités, capacités, matériaux d'électrodes...) ont été testées. Les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal *Electrochimica Acta* ^[1.86].

Dans les prochains paragraphes, les différents paramètres qui ont été appliqués pour effectuer les calculs de densité d'énergie volumique sont détaillés. Leur influence est ensuite quantifiée. Pour finir, les limites de la feuille de calcul et les éléments qui n'ont pas été pris en compte dans sa conception sont discutés.

I.3.4.1. Paramètres utilisés pour les calculs

Pour mener à bien les calculs, le supercondensateur BCAP3000 (3000 F / 2.7 V) de Maxwell Technologies® a été choisi comme référence (Tableau I-4). Ce type de cellule de forte capacité est très utilisé, notamment dans le domaine des transports (trains, tramways, voitures, bus...). N'ayant pas accès aux caractéristiques techniques des différents composants de cette cellule, des hypothèses réalistes ont été effectuées. Sachant que les électrodes de ce type de cellule sont bobinées (Figure I-21) et connaissant le volume interne du SC Maxwell (343 cm³), le volume occupé par les électrodes a été calculé en fixant leur épaisseur à 100 µm (en plus des 25 µm des collecteurs de courant), qui est une valeur commune dans les supercondensateurs existants ^[1.78]. Les plages de potentiel et la capacité des matériaux actifs ont été définis à des valeurs courantes (tirées de la littérature), de même que les ratios matériau actif / additif conducteur / liant au sein des électrodes. A partir de là, la capacité des

électrodes et donc la densité d'énergie du système complet ont pu être calculées, ce à différents taux de porosité.

Tableau I-4 : Caractéristiques du BCAP3000 P270 de Maxwell Technologies, utilisé comme référence dans les calculs. Extraites de la fiche technique de la série K2 2.7 V [1.156]

Caractéristiques	BCAP3000 P270
Tension de cellule	2.7 V
Capacité	3000 F
Puissance spécifique	5.9 kW.kg ⁻¹
Énergie spécifique	6.0 Wh.kg ⁻¹
Masse	510 g
Longueur externe	138 mm
Diamètre externe	60.7 mm
Densité d'énergie volumique	7.6 Wh.L ⁻¹

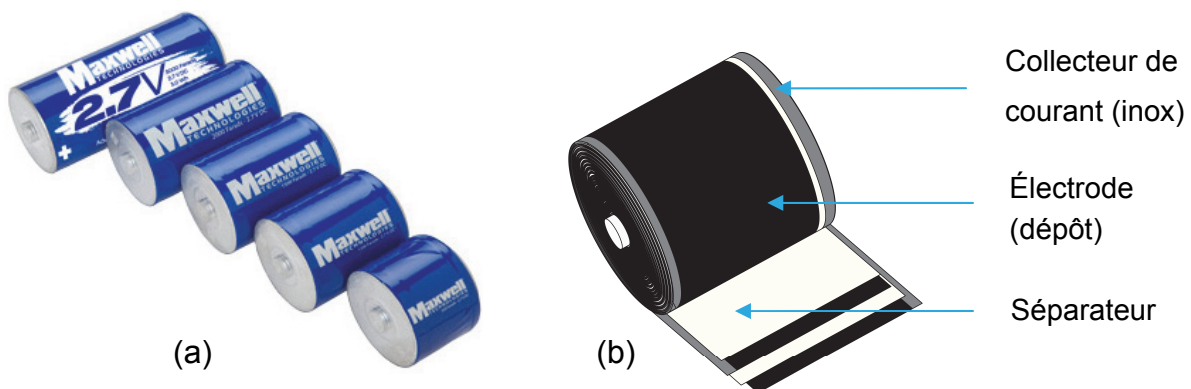


Figure I-21 : (a) Série K2-2.7 V de Maxwell (650 à 3000 F) [1.157]. Le BCAP3000 est en haut de l'image. (b) Intérieur d'une cellule de supercondensateur cylindrique (bobinée) [1.86]

Dans le cas de systèmes asymétriques, la capacité et la plage de potentiel des matériaux actifs ne sont pas nécessairement identiques. Par conséquent, pour assurer la balance des charges dans les calculs (même capacité en coulomb dans les deux électrodes), l'épaisseur d'une électrode (l'électrode négative, en l'occurrence) a été fixée à 100 μm avant d'en déduire celle de la seconde. Par exemple, pour un supercondensateur asymétrique C/MnO₂ (carbone activé : 120 F.g⁻¹, 1.1 V et MnO₂ : 150 F.g⁻¹, 0.9 V), l'épaisseur de l'électrode négative de carbone activé est fixée à 100 μm , ce qui donne 54 μm pour MnO₂.

Ces valeurs permettent alors de calculer la longueur et l'aire des électrodes et ainsi d'en déduire la capacité et la densité d'énergie du système complet.

Les collecteurs de courant doivent résister à la corrosion dans les électrolytes aqueux. L'aluminium qui est utilisé dans les systèmes organiques n'est donc pas adapté et seuls l'acier inoxydable (utilisé dans les calculs) et le nickel peuvent jouer ce rôle [1.2, 44, 78, 105]. Dans les cellules cylindriques, les encres sont déposées sur les deux côtés du collecteur de courant. Sa largeur correspond à la longueur interne de la cellule, à laquelle est retirée un centimètre de chaque côté pour pouvoir effectuer les connections au boîtier. La longueur des collecteurs de courant est déterminée en émettant l'hypothèse que le volume occupé par les électrodes bobinées (Figure I-21) est proche du volume interne de la cellule (*i.e.* 343 cm³ pour le BCAP3000). Les calculs de densité d'énergie sont effectués en prenant comme référence le volume total externe du BCAP3000 (399 cm³) et la masse totale de tous les constituants y compris le casing (boîtier), en supposant que tout le volume « libre » de ce dernier (porosité des électrodes, espaces entre le boîtier et la bobine...) est rempli d'électrolyte.

Une feuille de calcul a été créée afin de pouvoir faire varier facilement les différents paramètres et comparer les configurations testées (symétriques, asymétriques, avec différents matériaux et porosités d'électrodes...) au BCAP3000 de Maxwell. Les paramètres des calculs sont présentés dans le tableau Annexe A.

1.3.4.2. Influence de la porosité des électrodes

Pour évaluer l'influence de la porosité des électrodes et de la capacité gravimétrique des matériaux actifs, une cellule symétrique aqueuse MnO₂/MnO₂ (0.9 V) a été simulée (Figure I-22). MnO₂ possède de nombreux polymorphes (cryptomélane, pyrolusite, spinelle, birnessite, ramsdellite...) qui peuvent être obtenus avec différentes tailles de particules. Du fait de ces différences de structure cristallographiques et de surface spécifique, la capacité de ce matériau peut énormément varier selon le mode de synthèse. Dans cet exemple, la densité de la maille cristallographique a été fixée à $\rho_{\text{MnO}_2} = 4.5 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur qui correspond notamment aux structures spinelle et cryptomélane, deux polymorphes qui ont été largement étudiés dans la littérature [1.46, 95, 158]. La capacité de MnO₂ (en F.g⁻¹ de MnO₂) a été variée entre 100 et 250 F.g⁻¹ (valeurs réalistes couramment obtenues en électrodes épaisses pour ce matériau [1.95]) et la porosité des électrodes entre 30 et 70%.

Les calculs montrent tout d'abord que même dans les conditions les plus défavorables pour la cellule aqueuse (70% porosité ; 100 F.g⁻¹), la capacité globale de la cellule aqueuse est

supérieure à celle du SC organique de Maxwell Technologies (Figure I-22a). Cette différence est due aux propriétés intrinsèques de MnO_2 qui, du fait de sa plus forte densité, possède une capacité volumique beaucoup plus élevée que celle du carbone activé. Il est également aisé de constater que la porosité des électrodes joue un rôle essentiel sur la capacité et donc sur la densité d'énergie d'un système complet. A capacité constante, des électrodes contenant 30% de porosité permettront d'atteindre des densités d'énergie volumiques 2.3 fois supérieures comparées à des électrodes avec 70% de porosité. Sur la Figure I-22b on peut constater que lorsque la porosité des électrodes est baissée à 30%, le système aqueux $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ peut atteindre la même densité d'énergie volumique que le BCAP3000 de Maxwell, alors même que sa tension de cellule est limitée à 0.9 V. Bien évidemment, si on raisonne par unité de masse, sa densité d'énergie reste bien en deçà de celle de l'EDLC (2.8 Wh.kg^{-1} contre 6.0 Wh.kg^{-1}). De même, ces résultats ne tiennent pas compte de la densité de puissance et de la cyclabilité de la cellule simulée, qui dépend de la formulation des électrodes et du comportement intrinsèque des matériaux d'électrodes.

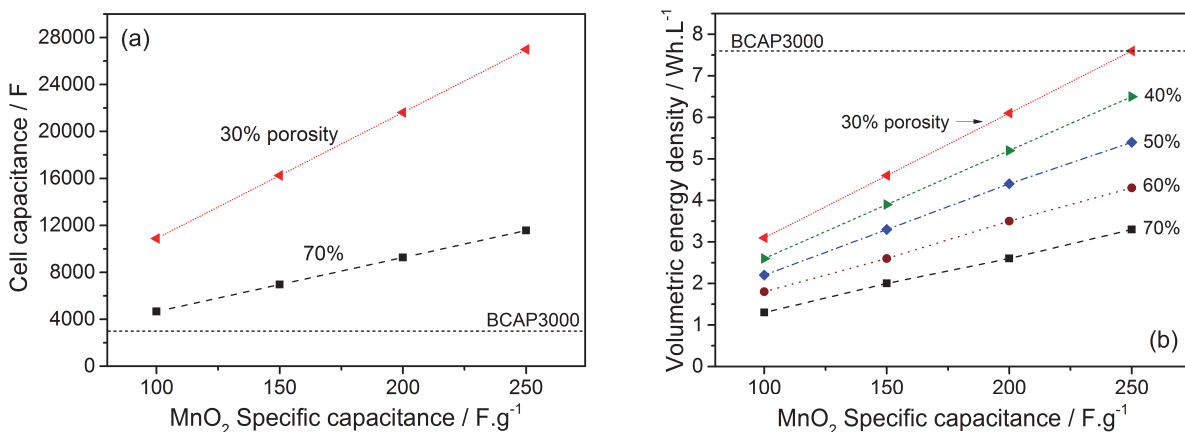


Figure I-22 : Effet de la porosité des électrodes et de la capacité du matériau actif sur (a) la capacité et (b) la densité d'énergie volumique d'une cellule aqueuse $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ fonctionnant sur 0.9 V. Trait noir pointillé : BCAP3000 de Maxwell.

La porosité des électrodes de supercondensateur est donc un paramètre clé qui doit être particulièrement contrôlé. Des études expérimentales ont été effectuées sur des matériaux de batterie Li-ion (graphite ^[I.159] et LiFePO_4 ^[I.160] notamment) et les meilleures capacités ont été obtenues pour des électrodes possédant 30-40% de porosité. Concernant le domaine des supercondensateurs, ce point, bien qu'essentiel, est très peu étudié. Merrill *et al.* ^[I.161] ont montré récemment expérimentalement sur des électrodes de graphène que la densité des électrodes (et donc leur porosité) avait une grande influence sur la densité d'énergie globale d'un système. Les meilleurs résultats étaient obtenus sur des électrodes de $125 \mu\text{m}$ ayant une

densité de 1.15 g.cm^{-3} (environ 40-45% de porosité). Ils n'ont cependant pas étudié des valeurs de porosité inférieures. Cette étude semble être la seule à ce jour ayant été consacrée à l'influence de ce paramètre majeur sur la densité d'énergie de cellules à deux électrodes, en prenant en compte l'électrolyte. La porosité doit pourtant impérativement être travaillée dans ces systèmes, et des travaux concernant l'ingénierie des électrodes devront donc être effectués, notamment sur des électrodes contenant des matériaux pseudocapacitifs. Ceux-ci pourront permettre de déterminer l'influence de ce paramètre important sur les performances de dispositifs réels et d'obtenir des indices sur le comportement de ces matériaux à l'échelle d'une cellule réaliste.

1.3.4.3. Influence de la densité de la matière active

Pour augmenter la densité d'énergie volumique des SCs, nous avons vu qu'il pouvait être pertinent de s'intéresser à des matériaux actifs denses. En effet, bien qu'ils puissent être pénalisés en termes de performances rapportées à leur masse, ces matériaux, pourtant très peu étudiés, sont capables de largement surclasser les carbones activés lorsque le volume du système est un critère principal. Par conséquent, les oxydes pseudocapacitifs peuvent s'avérer particulièrement efficaces, puisqu'ils possèdent en général une densité cristallographique au moins deux fois supérieure à celle du carbone ($\text{MnO}_2 : \approx 4.5 \text{ g.cm}^{-3}$, $\text{RuO}_2 \approx 7 \text{ g.cm}^{-3}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx 5.2 \text{ g.cm}^{-3}$, carbone (graphite) $\approx 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$).

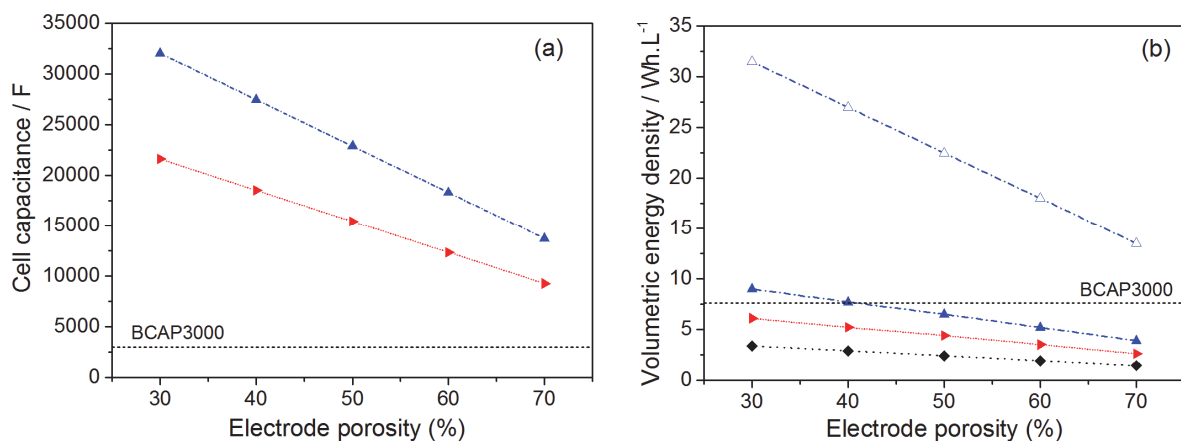


Figure I-23 : Influence de la densité cristallographique des matériaux actifs sur (a) la capacité et (b) la densité d'énergie volumique de différentes cellules complètes symétriques aqueuses (0.9 V). (◆) 200 F.g⁻¹ carbone/carbone, (▶) 200 F.g⁻¹ MnO₂/MnO₂ (▲) 200 F.g⁻¹ RuO₂/RuO₂ et (△) 700 F.g⁻¹ RuO₂/RuO₂.

La Figure I-23 prend l'exemple de différentes configurations symétriques de même capacité massique, fonctionnant avec une tension de cellule de 0.9 V, mais dont les matériaux actifs possèdent des densités différentes. A capacité gravimétrique et porosité constantes, en augmentant la densité du matériau actif d'un facteur 3.5, la densité d'énergie volumique d'un système complet (boîtier compris) est multipliée par 3.

On observe qu'un supercondensateur complet possédant des matériaux actifs dont la capacité et la densité seraient respectivement de 200 F.g⁻¹ (typique d'un MnO₂) et 7 g.cm⁻³ (RuO₂ par exemple) posséderait la même densité d'énergie volumique qu'un EDLC fonctionnant en milieu organique, si la porosité de ses électrodes est réduite à 40%. Cette forte densité d'énergie volumique serait ainsi majoritairement atteinte grâce à la formulation des électrodes, puisque sa tension de cellule serait restreinte à 0.9 V. Bien évidemment, un matériau combinant forte densité et forte capacité gravimétrique s'avérerait idéal pour des applications nécessitant une forte densité d'énergie volumique. Le dioxyde de ruthénium répond parfaitement au cahier des charges, mais son coût et sa toxicité l'empêchent de conquérir le marché et le restreignent à des applications de niche (militaire, microsystèmes...).

1.3.4.4. *Énergie volumique de systèmes asymétriques aqueux*

Les systèmes asymétriques permettent d'améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs aqueux en augmentant leur tension de fonctionnement à des valeurs pouvant approcher voire dépasser 2 V. Différentes configurations ont été étudiées dans la littérature et nous nous intéresserons plus particulièrement aux systèmes Fe₃O₄/MnO₂ et C/MnO₂ afin de pouvoir observer l'influence de la capacité gravimétrique (F.g⁻¹) des matériaux actifs et de la plage de tension sur leur densité d'énergie volumique. Ces deux systèmes ont donc été simulés et les résultats sont présentés dans la Figure I-24. Les valeurs de capacités gravimétriques et les tensions de fonctionnement appliquées dans le calcul sont celles données par les auteurs des publications correspondantes ($C_{\text{carbone}} = 120 \text{ F.g}^{-1}$ [I.108], $C_{\text{MnO}_2} = 150 \text{ F.g}^{-1}$ [I.108, 110], $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 75 \text{ F.g}^{-1}$ [I.110]).

Comme on peut l'observer, les dispositifs asymétriques sont très compétitifs en termes de densité d'énergie volumique. Malgré la plus faible capacité volumique de son électrode négative (pénalisée par sa faible densité), le système C/MnO₂ possède des performances supérieures à Fe₃O₄/MnO₂, grâce à sa plus large tension de cellule (C/MnO₂ : 2.0 V [I.108] vs. 1.8 V pour Fe₃O₄/MnO₂ [I.110]).

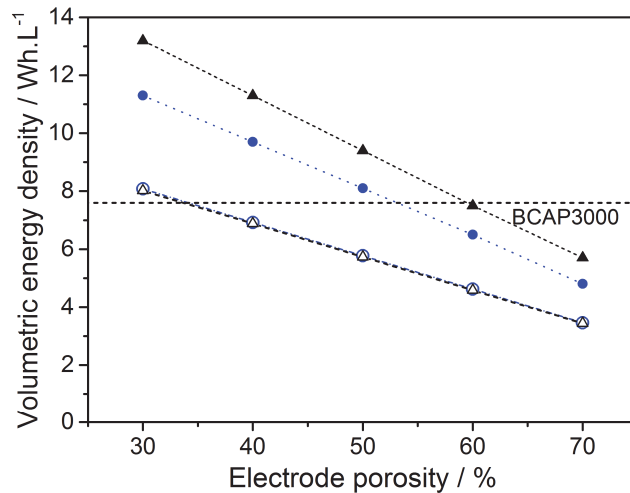


Figure I-24 : Énergie volumique en fonction de la porosité des électrodes de deux systèmes asymétriques aqueux : Fe₃O₄/MnO₂ (tension de cellule ● 1.8 V / ○ 1.5 V) [1.110] et C/MnO₂ (▲ 2.0 V / △ 1.6 V) [1.108]

Néanmoins, ces fortes tensions de cellule paraissent difficilement soutenables lors de tests de vieillissement calendaire (application d'une différence de potentiel constante pendant un certain temps), c'est pourquoi des valeurs plus raisonnables ont été implémentées dans les calculs (1.5 et 1.6 V pour Fe₃O₄/MnO₂ et C/MnO₂, respectivement). Dans ce cas, les deux dispositifs possèdent les mêmes densités d'énergie volumiques et peuvent être compétitives par rapport au BCAP3000 de Maxwell Technologies[®] seulement si la porosité de leurs électrodes est inférieure à 35%. Notons que les valeurs de porosité (<40%) qui sont requises semblent atteignables par simple calandrage/laminage des électrodes, comme cela est fait dans le domaine des batteries et pour les EDLCs commerciaux.

1.3.4.5. Caractéristiques non étudiées dans les calculs

Tous les résultats montrés jusqu'à présent se sont focalisés sur la densité d'énergie volumique dont l'amélioration fait l'objet de cette thèse. Cependant pour certaines applications comme l'aéronautique, les performances électrochimiques rapportées par unité de masse peuvent prévaloir. Sur ce plan, les systèmes aqueux ne sont, à l'heure actuelle, pas encore compétitifs avec les dispositifs organiques, du fait de leur plage de tension plus faible, de la plus forte densité de leurs matériaux actifs et surtout de l'utilisation de l'acier inoxydable (ou du nickel) comme collecteur de courant qui est très dense comparé à l'aluminium utilisé en milieu organique. La Figure I-25 montre schématiquement les masses calculées des différents constituants d'un même supercondensateur à double-couche électrochimique (EDLC) de 399 cm³ (volume externe du BCAP3000 de Maxwell), selon qu'il fonctionne en milieu aqueux ou organique. La différence la plus marquée concerne la masse

de collecteur de courant qui, pour une même épaisseur, est triplée lorsqu'on passe d'un milieu organique à un milieu aqueux ($\rho_{\text{acier}} \approx 8 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{Al}} \approx 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$). Sur une cellule C/C aqueuse de cette dimension, cela représente 165 g, soit environ 20% de sa masse totale, boîtier compris. L'unique autre différence de masse (plus légère) correspond au changement d'électrolyte : on passe de l'acétonitrile dont la densité est de l'ordre de 0.8 g.cm^{-3} à une eau fortement concentrée en sel dont la masse volumique a été approximée à 1.1 g.cm^{-3} . Cependant, le propylène carbonate (PC) est également souvent utilisé dans les systèmes organiques et possède une masse volumique d'environ 1.2 g.cm^{-3} , ces résultats sont donc à tempérer.

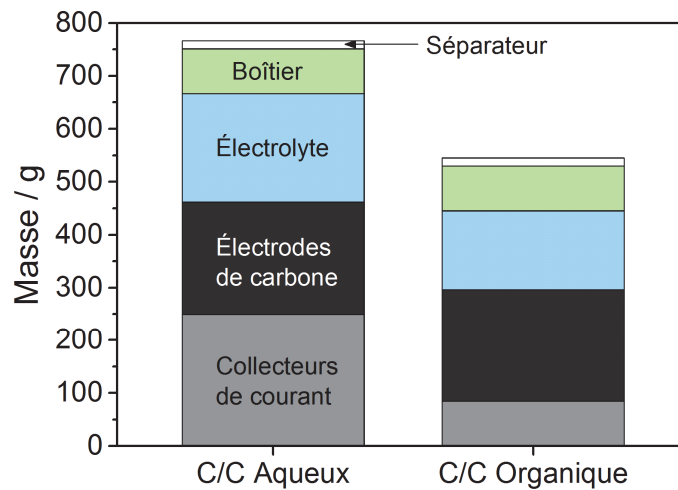


Figure I-25 : Masses calculées des différents composants d'un EDLC selon l'électrolyte utilisé

Bien sûr, les calculs effectués dans cette étude ne prennent pas en compte la densité de puissance ou la cyclabilité des différentes configurations testées. Ces deux paramètres, essentiels pour les supercondensateurs, sont intimement liés aux propriétés intrinsèques de leurs matériaux d'électrodes. Leur puissance peut être ajustée en modifiant la formulation des électrodes (en augmentant la proportion d'additif conducteur au détriment de la densité d'énergie) ou le mode de synthèse des matériaux actifs afin de les rendre plus conducteurs (synthèse de composites carbone/oxyde par exemple, ou d'oxydes recouverts d'une couche carbonée, comme pour le LiFePO_4 utilisé dans les batteries...). La cyclabilité des systèmes aqueux peut être améliorée en équilibrant soigneusement les masses de matériaux actifs (et donc les capacités) des deux électrodes et en les faisant opérer dans leur plage de stabilité. De cette façon, plusieurs centaines de milliers de cycles de charge/décharge sont possibles et ont déjà été reportées sur une cellule C/ MnO_2 de 2 V ^[1.44].

D'autre part, la feuille de calcul créée (présentée en Annexe B) ne prend pas en compte les variations de densité d'énergie qui peuvent éventuellement survenir en modifiant la porosité des électrodes (matériau actif moins accessible par l'électrolyte...). Une étude expérimentale serait nécessaire pour pouvoir évaluer l'amplitude de ces variations et ainsi ajuster les résultats des calculs en conséquence.

I.3.5. Conclusions - objectifs de la thèse

L'enjeu principal des recherches sur les supercondensateurs est l'augmentation de leur densité d'énergie, qui doit être effectuée sans altérer leur densité de puissance et leur durée de vie, qui sont leurs atouts majeurs lorsqu'ils sont mis en concurrence avec d'autres systèmes de stockage de l'énergie. Aujourd'hui, les supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux (RuO₂ mis à part) ne sont pas encore compétitifs en termes de performances gravimétriques, par rapport aux systèmes commerciaux actuels, utilisant des électrolytes organiques. Ils sont en effet principalement pénalisés par leur tension de fonctionnement plus faible et l'utilisation forcée de l'acier inoxydable ou du nickel comme collecteurs de courant, beaucoup plus denses que l'aluminium qui est utilisé dans les dispositifs organiques. Toutefois, ils présentent des avantages non négligeables, notamment en ce qui concerne les aspects sécuritaires (pas de risque d'inflammation), environnementaux (pas de solvant organique) et de coût de fabrication (pas de nécessité de travailler sous atmosphère contrôlée). Leur utilisation peut donc être envisagée lorsque ces critères sont primordiaux. De plus, s'ils présentent des performances modestes rapportées à leur masse, ils peuvent largement surclasser les EDLCs organiques actuels lorsqu'on s'intéresse au critère du volume.

Pour améliorer leur densité d'énergie volumique, il est pertinent de se tourner vers les oxydes pseudocapacitifs. Ces derniers peuvent très souvent être synthétisés avec de fortes surfaces spécifiques et ainsi présenter des performances électrochimiques très intéressantes, d'autant plus lorsqu'on les rapporte à leur volume, du fait de leur forte densité comparé aux matériaux carbonés. Afin de s'affranchir de la limite liée à la décomposition de l'eau (1.23 V) et d'améliorer les performances, des configurations asymétriques sont possibles et peuvent permettre d'atteindre des valeurs de densité d'énergie volumiques comparables voire supérieures aux systèmes commerciaux actuels, même en utilisant les matériaux d'électrodes existants. Le dioxyde de manganèse a été très étudié dans la littérature et peut éventuellement répondre au cahier des charges en tant que matériau d'électrode positive, mais actuellement, les matériaux pseudocapacitifs pouvant présenter une plage de potentiel complémentaire

(potentiels négatifs *vs.* Ag/AgCl) sont extrêmement rares. De nouveaux matériaux doivent donc être recherchés, afin d'arriver à la conception et la fabrication de supercondensateurs aqueux performants, peu coûteux et dont l'impact environnemental reste faible.

Cette thèse, cofinancée par le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) et l'Université de Nantes, visait à synthétiser et caractériser de nouveaux oxydes pseudocapacitifs denses, en vue d'améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs aqueux. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des composés polycationiques, très rarement étudiés dans la littérature malgré leur très fort potentiel, contenant des métaux de transition connus pour montrer un comportement pseudocapacitif (Mn, Fe...) combinés éventuellement à des éléments lourds pouvant présenter plusieurs degrés d'oxydation (W, Bi...). Différents matériaux ont été synthétisés par des méthodes de synthèse basse température afin d'obtenir des nanoparticules de forte surface spécifique et ainsi de maximiser leurs performances électrochimiques. Les composés obtenus ont été caractérisés et leurs performances électrochimiques en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs ont été évaluées.

Références – Chapitre I

- [I.1] M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4245-4270.
- [I.2] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin and O. Crosnier, *MRS Bull.* **36** (2011) 513-522.
- [I.3] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2483-2498.
- [I.4] <http://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/i-loop/>, Accessed 16/06/2016.
- [I.5] H. B. Ahmed, B. Multon, J. Aubry and P. Haessig, "Systèmes de stockage d'énergie électrique", *Techniques de l'ingénieur*, 2013
- [I.6] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher and P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2427-2431.
- [I.7] U. Kasavajjula, C. Wang and A. J. Appleby, *J. Power Sources* **163** (2007) 1003-1039.
- [I.8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2nd edition, New York, 2001.
- [I.9] H. Helmholtz, *Ann. Phys. (Berlin)* **243** (1879) 337-382.
- [I.10] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441-501.
- [I.11] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **9** (1910) 457-468.
- [I.12] D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **25** (1913) 475-481.
- [I.13] O. Stern, *Z. Electrochem.* **30** (1924) 508-516.
- [I.14] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **26** (2014) 2219-2251.
- [I.15] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, *Science* **313** (2006) 1760-1763.
- [I.16] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2730-2731.
- [I.17] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **120** (2008) 3440-3443.
- [I.18] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi and M. Salanne, *Nature Mater.* **11** (2012) 306-310.
- [I.19] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P. L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, *Nat. Commun.* **4** (2013).
- [I.20] S. Kondrat, P. Wu, R. Qiao and A. A. Kornyshev, *Nature Mater.* **13** (2014) 387-393.
- [I.21] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P.-L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 12627-12632.
- [I.22] J. M. Griffin, A. C. Forse, W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon and C. P. Grey, *Nature Mater.* **14** (2015) 812-819.
- [I.23] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 8722-8728.
- [I.24] B. E. Conway and E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 2493-2509.
- [I.25] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 1539-1548.
- [I.26] B. E. Conway, V. Birss and J. Wojtowicz, *J. Power Sources* **66** (1997) 1-14.
- [I.27] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [I.28] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3946-3952.
- [I.29] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [I.30] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.* **7** (2008) 845-854.

- [I.31] T. Brousse, D. Bélanger and J. W. Long, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5185-A5189.
- [I.32] S. Trasatti and G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.* **29** (1971) A1-A5.
- [I.33] J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699-2703.
- [I.34] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 220-223.
- [I.35] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [I.36] H. Chen and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 559-566.
- [I.37] T. C. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway and S. L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1882-1888.
- [I.38] D. Choi and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A418-A422.
- [I.39] A. M. Glushenkov, D. Hulicova-Jurcakova, D. Llewellyn, G. Q. Lu and Y. Chen, *Chem. Mater.* **22** (2010) 914-921.
- [I.40] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, *ACS Nano* **6** (2012) 1322-1331.
- [I.41] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [I.42] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, *Nature* **516** (2014) 78-81.
- [I.43] G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources* **196** (2011) 1-12.
- [I.44] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, *J. Power Sources* **173** (2007) 633-641.
- [I.45] P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, *Science* **343** (2014) 1210-1211.
- [I.46] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [I.47] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [I.48] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [I.49] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier and T. Brousse, *Electrochem. Commun.* **57** (2015) 61-64.
- [I.50] Y. Liu and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **284** (2015) 377-382.
- [I.51] K. Naoi and P. Simon, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 34-37.
- [I.52] A. Brandt and A. Balducci, *J. Power Sources* **250** (2014) 343-351.
- [I.53] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci and S. Passerini, *MRS Bull.* **38** (2013) 554-559.
- [I.54] L. Negre, B. Daffos, V. Turq, P. L. Taberna and P. Simon, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 490-495.
- [I.55] M. Brachet, T. Brousse and J. Le Bideau, *ECS Electrochem. Lett.* **3** (2014) A112-A115.
- [I.56] H. I. Becker, (to General Electric), 1957.
- [I.57] D. L. Boos, (to Standard Oil, SOHIO), 1970.
- [I.58] <http://www.chemi-con.co.jp/e/catalog/dl.html>, Accessed 16/06/2016.
- [I.59] <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/downloads>, Accessed 16/06/2016.
- [I.60] <http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/family.jsp>, Accessed 16/06/2016.
- [I.61] J. Côme, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.
- [I.62] <http://www.ioxus.com/english/products/cells/>, Accessed 16/06/2016.
- [I.63] J. R. Miller and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 53-57.
- [I.64] http://www.continental-corporation.com/www/pressportal_com_en/themes/press_releases/3_automotive_group/powertrain/press_releases/pr_2010_10_13_microhybrid_en.html, Accessed 28/08/2016.
- [I.65] <https://w3.usa.siemens.com/mobility/us/Documents/en/rail-solutions/railwayelectrification/dc-traction-power-supply/sitras-ses2-en.pdf>, Accessed 16/06/2016.

- [I.66] http://www.batterypoweronline.com/images/PDFs_articles_whitepaper_appros/Maxwell%20Technologies.pdf, Accessed 16/06/2016.
- [I.67] J. R. Miller and P. Simon, *Science* **321** (2008) 651-652.
- [I.68] K. Jost, C. R. Perez, J. K. McDonough, V. Presser, M. Heon, G. Dion and Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 5060-5067.
- [I.69] X. Lu, M. Yu, G. Wang, Y. Tong and Y. Li, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2160-2181.
- [I.70] J. R. Miller, *Science* **335** (2012) 1312-1313.
- [I.71] E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon* **39** (2001) 937-950.
- [I.72] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11-27.
- [I.73] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, *Carbon* **36** (1998) 1085-1097.
- [I.74] T. Kyotani, J. Chmiola and Y. Gogotsi, in *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, CRC Press, Boca Rayton, 2009, pp. 77-113.
- [I.75] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima, *Nature Mater.* **5** (2006) 987-994.
- [I.76] J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieta, M. V. Fedorov and Y. Gogotsi, *Carbon* **50** (2012) 3298-3309.
- [I.77] J. R. Miller and R. A. Outlaw, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5077-A5082.
- [I.78] P. Azaïs, in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 307-371.
- [I.79] M. Lazzari, M. Mastragostino and F. Soavi, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1567-1572.
- [I.80] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari and G. Ceder, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2979-2986.
- [I.81] K. L. Van Aken, M. Beidaghi and Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 4806-4809.
- [I.82] P. Simon and Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1094-1103.
- [I.83] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nature Mater.* **8** (2009) 621-629.
- [I.84] P. Simon and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 38-43.
- [I.85] Y. Gogotsi and P. Simon, *Science* **334** (2011) 917-918.
- [I.86] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, F. Favier and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 458-463.
- [I.87] S. Hadži-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **60** (1975) 359-362.
- [I.88] A. T. Kuhn and P. M. Wright, *J. Electroanal. Chem.* **41** (1973) 329-349.
- [I.89] W. D. Ryden, A. W. Lawson and C. C. Sartin, *Phys. Lett. A* **26** (1968) 209-210.
- [I.90] <https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/>, Accessed 08/09/2016.
- [I.91] S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 444-450.
- [I.92] Y. Lei, C. Fournier, J.-L. Pascal and F. Favier, *Microporous Mesoporous Mater.* **110** (2008) 167-176.
- [I.93] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [I.94] A. Gambou-Bosca and D. Belanger, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 6463-6473.
- [I.95] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.
- [I.96] J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A484-A492.
- [I.97] T. B. Reddy and D. Linden, *Handbook of batteries*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 2011.
- [I.98] *CRC Handbook of Chemistry, and Physics, 70th Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- [I.99] T. Isono, *J. Chem. Eng. Data* **29** (1984) 45-52.
- [I.100] M. Ue, K. Ida and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2989-2996.

- [I.101] E. Y. Tyunina, V. N. Afanasiev and M. D. Chekunova, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2011) 3222-3226.
- [I.102] A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci and A. Balducci, *J. Power Sources* **204** (2012) 213-219.
- [I.103] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk and S. J. Thorpe, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 359-364.
- [I.104] H. E. Darling, *J. Chem. Eng. Data* **9** (1964) 421-426.
- [I.105] T. Brousse, D. Bélanger and D. Guay, in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 257-288.
- [I.106] P. Perret, Z. Khani, T. Brousse, D. Bélanger and D. Guay, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8122-8128.
- [I.107] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **153** (2006) 183-190.
- [I.108] T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A614-A622.
- [I.109] M. S. Hong, S. H. Lee and S. W. Kim *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) A227-A230.
- [I.110] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A* **82** (2006) 599-606.
- [I.111] A. J. Roberts and R. C. T. Slade, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7460-7469.
- [I.112] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **196** (2011) 580-586.
- [I.113] T.-H. Wu, Y.-H. Chu, C.-C. Hu and L. J. Hardwick, *Electrochem. Commun.* **27** (2013) 81-84.
- [I.114] T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid State Lett.* **6** (2003) A244-A248.
- [I.115] Y. Su and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **267** (2014) 235-242.
- [I.116] Y. M. Volkovich and T. M. Serdyuk, *Russ. J. Electrochem.* **38** (2002) 935-959.
- [I.117] N. Yu, L. Gao, S. Zhao and Z. Wang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3835-3841.
- [I.118] J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) H7-H10.
- [I.119] S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki and C. Iwakura, *J. Power Sources* **157** (2006) 605-609.
- [I.120] A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *J. Power Sources* (2016).
- [I.121] <http://www.axionpower.com/the-battery>, Accessed 16/06/2016.
- [I.122] <http://www.elton-cap.com/products/capacitor-cells/>, Accessed 21/09/2016.
- [I.123] <http://www.saftbatteries.com/solutions/support-services/documentation>, Accessed 21/09/2016.
- [I.124] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **177** (2008) 643-651.
- [I.125] K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi, J.-i. Miyamoto and T. Kamino, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1075-1083.
- [I.126] Y.-P. Lin and N.-L. Wu, *J. Power Sources* **196** (2011) 851-854.
- [I.127] K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi and P. Simon, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 2143-2151.
- [I.128] E. Iwama, N. Kawabata, N. Nishio, K. Kisu, J. Miyamoto, W. Naoi, P. Rozier, P. Simon and K. Naoi, *ACS Nano* **10** (2016) 5398-5404.
- [I.129] P. Jeżowski, K. Fic, O. Crosnier, T. Brousse and F. Béguin, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 440-445.
- [I.130] Y. Dall'Agnese, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2305-2309.
- [I.131] K. Kuratani, M. Yao, H. Senoh, N. Takeichi, T. Sakai and T. Kiyobayashi, *Electrochim. Acta* **76** (2012) 320-325.
- [I.132] <http://www.jmenergy.co.jp/en/products.html>, Accessed 16/06/2016.
- [I.133] <http://yunasko.com/en/products/lithium-ion-capacitors>, Accessed 16/06/2016.
- [I.134] J. R. Miller, *J. Power Sources* **326** (2016) 726-735.
- [I.135] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes and E. Lust, *J. Power Sources* **133** (2004) 320-328.

- [I.136] C. Schütter, T. Husch, M. Korth and A. Balducci, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 13413-13424.
- [I.137] C. Schütter, T. Husch, V. Viswanathan, S. Passerini, A. Balducci and M. Korth, *J. Power Sources* (2016).
- [I.138] R. Lin, P. Huang, J. Ségalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi and P. Simon, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 7025-7032.
- [I.139] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust and A. F. Burke, *J. Power Sources* **162** (2006) 1460-1466.
- [I.140] B. Daffos, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *Fuel Cells* **10** (2010) 819-824.
- [I.141] G. Feng and P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2859-2864.
- [I.142] D.-e. Jiang, Z. Jin and J. Wu, *Nano Lett.* **11** (2011) 5373-5377.
- [I.143] P. Wu, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter and R. Qiao, *ACS Nano* **5** (2011) 9044-9051.
- [I.144] Z. Algharaibeh, X. Liu and P. G. Pickup, *J. Power Sources* **187** (2009) 640-643.
- [I.145] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources* **196** (2011) 4117-4122.
- [I.146] G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila and D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** (2012) 3788-3796.
- [I.147] A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **137** (2014) 447-453.
- [I.148] E. Lebègue, C. Benoit, T. Brousse, J. Gaubicher and C. Cougnon, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A2289-A2295.
- [I.149] O. A. Marina, N. L. Canfield and J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* **149** (2002) 21-28.
- [I.150] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3801-3803.
- [I.151] D. N. Miller and J. T. S. Irvine, *J. Power Sources* **196** (2011) 7323-7327.
- [I.152] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2558-2563.
- [I.153] S.-T. Myung, S. Komaba and N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A482-A489.
- [I.154] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia and E. Traversa, *Solid State Ionics* **179** (2008) 558-564.
- [I.155] C. Frontera, A. Caneiro, A. E. Carrillo, J. Oró-Solé and J. L. García-Muñoz, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5439-5445.
- [I.156] http://www.maxwell.com/images/documents/K2Series_DS_1015370_5_20141104.pdf, Accessed 22/06/2016.
- [I.157] <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/k2-series>, Accessed 08/09/2016.
- [I.158] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **86** (2012) 268-276.
- [I.159] V. Manev, I. Naidenov, B. Puresheva and G. Pistoia, *J. Power Sources* **57** (1995) 133-136.
- [I.160] C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard and B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A885-A891.
- [I.161] M. D. Merrill, E. Montalvo, P. G. Campbell, Y. M. Wang, M. Stadermann, T. F. Baumann, J. Biener and M. A. Worsley, *RSC Adv.* **4** (2014) 42942-42946.

Chapitre II

Étude du tungstate de fer : FeWO_4

Sommaire

II.1. FeWO_4 : Bibliographie – Objectifs.....	59
II.1.1. Tungstates de métaux divalents	59
II.1.2. Le tungstate de fer (FeWO_4).....	61
II.2. Méthodes de synthèse	61
II.2.1. Synthèse hydrothermale.....	62
II.2.2. Synthèse par voie polyol.....	64
II.2.3. Synthèse par voie micro-ondes	66
II.3. Méthodes de caractérisation	67
II.3.1. Caractérisation chimique, morphologique et structurale	67
II.3.2. Préparation des électrodes	67
II.3.3. Caractérisations électrochimiques	68
II.4. FeWO_4 : Résultats et discussion	68
II.4.1. Caractérisations morphologiques et structurales	68
II.4.2. Comportement électrochimique en voltammétrie cyclique	78
II.4.3. Autodécharge de FeWO_4 et tests de vieillissement calendaire.....	83
II.5. Étude d'une cellule asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$	89
II.5.1. Avantages de FeWO_4	90
II.5.2. $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$: conditions expérimentales.....	91
II.5.3. $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$: Résultats.....	94
II.6. Conclusion – Chapitre II.....	105
Références – Chapitre II.....	108

Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'objectif de la plupart des travaux actuels sur les supercondensateurs (SCs) consiste à essayer d'augmenter leurs performances par unité de masse. Pour cela, de nombreux matériaux d'électrodes sont étudiés et les chercheurs se focalisent naturellement sur des composés monocationiques présentant la masse volumique la plus faible possible. Cependant, le champ de possibilités gigantesque représenté par les oxydes ou nitrures polycationiques et de forte densité est bien souvent délaissé. Dans cette thèse, des oxydes combinant des éléments connus pour induire des propriétés pseudocapacitives et des éléments lourds ont été étudiés. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la famille des tungstates et plus particulièrement au tungstate de fer, FeWO_4 .

Dans un premier temps, une étude bibliographique concernant les tungstates et leur application dans les supercondensateurs sera menée. Ensuite, les méthodes de synthèse employées lors de cette thèse pour l'obtention de nanoparticules de FeWO_4 seront développées. Nous nous intéresserons alors aux caractérisations morphologiques, structurales et électrochimiques du matériau et finirons par l'étude d'une cellule asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ en électrolyte aqueux.

II.1. FeWO_4 : Bibliographie – Objectifs

II.1.1. Tungstates de métaux divalents

Les tungstates de métaux bivalents (M^{2+}WO_4) représentent une large famille d'oxydes polycationiques de forte densité susceptibles de posséder d'excellentes propriétés électroniques et fonctionnelles (matériaux luminescents ^[II.1], scintillateurs ^[II.2], photocatalytiques ^[II.3], magnétiques ^[II.4], etc.). Deux structures distinctes sont possibles selon la taille de leur cation M^{2+} ^[II.5]. Les tungstates dont les cations bivalents possèdent un rayon ionique important $r_{(\text{M}^{2+})} > 0.99 \text{ \AA}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$) cristallisent préférentiellement dans la structure dite de type scheelite (scheelite = CaWO_4), dans laquelle le tungstène se situe dans un environnement tétraédrique et le métal bivalent adopte une coordinence 8. A l'inverse, les cations métalliques M^{2+} dont le rayon ionique est plus faible : $r_{(\text{M}^{2+})} < 0.77 \text{ \AA}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$) cristallisent dans la structure dite wolframite (wolframite = $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{WO}_4$) qui se caractérise par des plans d'octaèdres distordus (MO_6) et (WO_6) consécutifs liés par des sommets.

Les tungstates $M(II)WO_4$ dont le métal M peut présenter différents degrés d'oxydation ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) pourraient s'avérer intéressants pour des applications en tant que matériaux d'électrodes de SCs. En effet, ceux-ci pourraient permettre des transferts électroniques à la fois par des réactions impliquant le couple M^{3+}/M^{2+} mais aussi éventuellement sur le site du tungstène (W^{6+}/W^{5+}). Certains d'entre eux ($CoWO_4$ [II.6, 7], $MnWO_4$ [II.8] et $NiWO_4$ [II.9, 10]) ont d'ailleurs déjà été reportés comme étant pseudocapacitifs. Néanmoins, les voltammogrammes (CVs) présentés dans les articles associés possèdent généralement des pics redox très marqués qui ne permettent pas de calculer une capacité constante sur toute une plage de potentiel (ce qui est la caractéristique d'un véritable comportement pseudocapacitif, cf. I.1.3). Ces composés s'apparenteraient donc plutôt à des matériaux d'électrode de batterie.

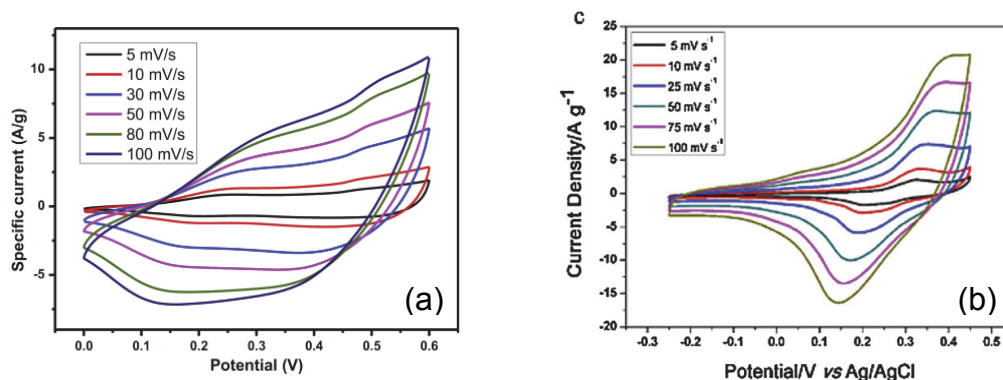


Figure II-1 : Voltammogrammes de $CoWO_4$ (a) et d'un composite $CoWO_4$ -Oxyde de graphène réduit (b). Les deux matériaux ont été obtenus par synthèse hydrothermale. Figures extraites de [II.6] et [II.7]. Électrolyte : 1M et 2M KOH, respectivement.

Une seule étude présentant un comportement pouvant rappeler celui d'un matériau pseudocapacitif (CV dont la forme se rapproche d'un rectangle) a été reportée par Xing *et al.* [II.6] sur des nanoparticules de $CoWO_4$ (Figure II-1a). Les auteurs ont étudié deux méthodes de synthèse (par coprécipitation et hydrothermale) et caractérisent électrochimiquement leurs électrodes en milieu KOH. Néanmoins, ils utilisent quasiment les mêmes conditions de cyclage (plage de potentiel et électrolyte) que Xu *et al.* [II.7] dont l'article montre pourtant des voltammogrammes caractéristiques d'un comportement faradique de type électrode de batterie (Figure II-1b). La seule différence notable entre les deux articles est la taille des particules qui est de l'ordre de 15 nm pour Xing *et al.* (Figure II-1a) contre environ 50 nm pour Xu *et al.* (Figure II-1b). On peut donc être amené à penser que $CoWO_4$ possède un comportement proche de celui d'un matériau

pseudocapacitif extrinsèque (cf. chapitre I, paragraphe I.1.3.). Le tungstate de fer n'a, quant à lui, jamais été étudié pour ce type d'applications.

II.1.2. Le tungstate de fer (FeWO_4)

Le tungstate de fer, FeWO_4 , aussi appelé ferbélite, cristallise dans la structure wolframite ^[II.11] et possède une masse volumique théorique (de sa maille cristalline) élevée de 7.5 g.cm^{-3} . Ce composé, connu pour ses propriétés magnétiques, photocatalytiques et de photoluminescence ^[II.12-14] a récemment été étudié en tant que matériau d'électrode de batteries lithium et sodium-ion ^[II.15-17]. Il peut être synthétisé par différentes méthodes (voie céramique ^[II.13, 18], hydrothermale ^[II.5, 19], solvothermale ^[II.20], en milieu polyol ^[II.21]...) et des tailles de particules variables (de $\sim 7 \text{ nm}$ ^[II.21] à quelques dizaines de μm ^[II.18]) peuvent ainsi être obtenues. Des études par spectrométrie Mössbauer ont été menées par Schmidbauer *et al.* sur des tungstates de fer et ont montré que selon la méthode de synthèse (pression partielle d'oxygène pendant le recuit), une quantité de Fe^{3+} pouvait être présente dans la structure. MacKenzie *et al.* ^[II.22] ont également découvert qu'en broyant des poudres de wolframite naturelle, une multivalence $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ importante (jusqu'à $\sim 40\%$ de Fe^{3+}) pouvait être introduite dans la structure du matériau par des phénomènes d'oxydation de surface, sans modification de la structure cristalline. Cette instabilité du Fe(II) dans la structure de FeWO_4 peut s'avérer très intéressante et permettre à la fois d'augmenter sa conductivité électronique, mais aussi de faciliter d'éventuelles réactions impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lors de futurs tests électrochimiques. C'est le cas par exemple de la magnétite (Fe_3O_4) dont le comportement pseudocapacitif est induit par ce type de réactions ^[II.23, 24].

Durant cette thèse, des tungstates de fer ont donc été obtenus par différents modes de synthèse. Ils ont été caractérisés et leurs performances électrochimiques en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs ont été évaluées pour la première fois.

II.2. Méthodes de synthèse

Les matériaux pseudocapacitifs stockent les charges grâce à des réactions redox se produisant à leur surface (ou très proche). De nombreux travaux ont porté sur l'étude de

ces mécanismes, notamment concernant le dioxyde de manganèse ^[II.25-28], et tentent de déterminer leur origine qui reste encore mal comprise aujourd'hui. Il apparaît que de multiples facteurs influencent les performances électrochimiques de ces composés comme leur surface spécifique, leur structure cristallographique, leur conductivité électronique ou encore l'accessibilité des sites actifs aux ions de l'électrolyte. La surface spécifique d'un matériau ($m^2.g^{-1}$) dépend de sa porosité et de la taille de ses particules. Un matériau poreux possédant des petits grains développera une surface importante rapportée à sa masse et inversement. Pour obtenir une forte surface (des petites particules) et ainsi maximiser les performances électrochimiques, des voies à basse-température ont été préférentiellement choisies pour synthétiser le tungstate de fer et seront détaillées les paragraphes suivants.

II.2.1. Synthèse hydrothermale

II.2.1.1. Synthèse hydrothermale : généralités

Un processus est dit « solvothérmal » lorsqu'il induit une décomposition ou une réaction chimique se produisant dans un récipient clos, en présence d'un solvant porté à une température supérieure à sa température d'ébullition ^[II.29]. Par conséquent, il met en jeu une forte pression qui peut soit être imposée, soit dépendre du remplissage du récipient dans lequel se produit la réaction. En règle générale, on utilise le terme « hydrothérmal » lorsque la réaction se produit dans un solvant aqueux et « solvothérmal » pour les solvants non-aqueux (bien que ce terme s'applique également à l'eau).

La technique de synthèse hydrothermale trouve ses fondements au XIX^{ème} siècle dans le domaine des géosciences, avec les tentatives de compréhension des mécanismes qui entraînent la formation de minéraux en présence d'eau dans la nature, à pression et température élevées. En 1845, Schafthaul ^[II.30] réussit ainsi à synthétiser des cristaux de quartz à partir d'acide silicique placé dans un digesteur de Papin (ancêtre de la cocotte-minute). Les synthèses hydrothermales et plus généralement solvothermales ont été depuis très étudiées, particulièrement dans le domaine de la science des matériaux, et notamment ces dernières années pour l'obtention à basse-température de nanoparticules cristallisées, bien définies et dispersées ^[II.31, 32]. Différents facteurs permettent de contrôler les mécanismes se produisant lors d'une réaction solvothérmale:

- Le solvant peut influencer sur la cinétique des réactions, la morphologie des particules, induire des structures spécifiques et permettre la stabilisation de différentes classes de matériaux (métaux ^[II.33], oxydes ^[II.34], nitrures ^[II.35], sulfures ^[II.36] ...)
- Les réactifs influent par leur solubilité et leur réactivité. La plupart du temps les précurseurs utilisés sont solubles dans le milieu réactionnel, bien que des exceptions existent (réactions solvothermales topotactiques permettant de modifier la structure d'un précurseur non soluble, par exemple ^[II.37, 38])
- La présence ou non d'additifs (surfactants ^[II.39], réducteurs ou oxydants ^[II.29] ...)
- Le pH peut influencer sur la stabilisation d'une structure spécifique ^[II.40], contrôler la taille et la morphologie des cristallites/particules ^[II.41] ...
- La température agit notamment sur la solubilité des précurseurs et la cinétique de la réaction (vitesse de croissance des cristaux ^[II.42])..
- Les pressions engendrées lors des synthèses solvothermales permettent de stabiliser des structures cristallographiques plus ou moins denses ^[II.29], des matériaux métastables ^[II.43], peuvent accroître la réactivité et la cinétique des réactions ^[II.29] ...

La voie solvothermale est généralement simple à mettre en œuvre, rapide, et peut permettre d'obtenir des nanoparticules cristallisées de forte surface spécifique. Elle paraît donc adaptée pour la synthèse de matériaux d'électrodes de supercondensateurs, pour lesquels la surface développée est toujours un facteur critique. Dans cette thèse, la voie hydrothermale a été utilisée afin d'obtenir des nanoparticules cristallisées de $FeWO_4$.

II.2.1.2. Synthèse hydrothermale de $FeWO_4$

La synthèse mise en œuvre dans cette thèse pour l'obtention de tungstate de fer a été reportée dans un article de Yu *et al.* ^[II.5] dans lequel les auteurs proposent une approche générale pour l'obtention de tungstates de métaux de transition par voie hydrothermale. Typiquement, des solutions aqueuses équimolaires à 0.2 mol.L^{-1} de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ hexahydraté (sel de Mohr) et de Na_2WO_4 (tungstate de sodium) dihydraté sont préparées en dissolvant dans de l'eau distillée les quantités adéquates de réactifs. Le sel de Mohr a été choisi comme précurseur de Fe^{2+} car sa stabilité à l'air est plus importante que celle des chlorures ou des sulfates qui ont tendance à s'hydrater et à s'oxyder plus facilement. Les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation et le pH est ajusté à 6 à l'aide d'une solution diluée d'acide nitrique. Cette valeur permet d'obtenir les particules les plus petites

possibles (et donc potentiellement maximiser les performances électrochimiques), sans formation d'impuretés d'oxydes binaires qui précipitent à pH plus faible (oxyde de tungstène) ou plus élevé (oxydes de fer) ^[II.5] (cf. diagrammes de Pourbaix en Annexe C). La suspension obtenue est transférée dans un autoclave qui est alors placé dans une étuve à 180°C pendant 12h puis refroidi naturellement à température ambiante. Les produits sont ensuite centrifugés et rincés à l'eau et à l'éthanol plusieurs fois avant d'être mis à sécher à 35°C sous vide primaire. Le composé ainsi obtenu (environ 2 g de poudre noire) sera appelé « $FeWO_4-H$ » dans la suite de ce manuscrit.

II.2.2. Synthèse par voie polyol

II.2.2.1. Synthèse polyol : généralités

Les polyols (également appelés glycols ou polyalcools) sont des alcools qui possèdent plusieurs groupes hydroxyles (-OH) et dont le plus simple représentant est l'éthylène glycol (de formule $HO-CH_2-CH_2-OH$, aussi connu sous l'acronyme EG). Il existe principalement deux grandes familles de glycols : les polyéthylènes glycols, de formule $HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (diéthylène glycol ($n=1$), triéthylène glycol ($n=2$), tétraéthylène glycol ($n=3$), etc.) qui peuvent contenir jusqu'à plus de 2000 groupes éthylènes et posséder des masses molaires de l'ordre de $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et celle des propanediol, butanediol, pentanediol... de formule brute $C_nH_{2n+2}O_2$ ^[II.44].

Les polyols deviennent des agents réducteurs à température élevée. Ils permettent ainsi d'effectuer des synthèses d'oxydes, de sulfures mais également de métaux. La première utilisation des polyols dans une synthèse a été reportée par Fievet *et al.* en 1989 ^[II.45, 46] pour l'obtention de particules métalliques finement divisées. Les recherches de ce groupe de travail ont commencé par l'obtention de nickel, cobalt, platine ou cuivre *via* la réduction, en milieu éthylène glycol, d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques correspondants. Elles ont ensuite été rapidement étendues à d'autres métaux (Ag, Ru, Au, Sn...) et intermétalliques ($FeNi$, Co_xCu_{1-x} , $FeCoNi$...). Les particules obtenues étaient monodisperses et de taille facilement contrôlable en ajustant la température et la durée de la réaction. Ces avantages certains ont permis à cette méthode de synthèse de se démocratiser, les composés obtenus par voie polyol se sont diversifiés (oxydes, notamment) et celle-ci attire de plus en plus l'attention des chercheurs (plus de 1000 publications par an depuis 2014 ^[II.44])

Les polyols ont l'avantage de posséder des propriétés proches de celles de l'eau, mais des températures d'ébullition bien supérieures qui augmentent généralement avec leur nombre de groupements $-OH$ et leur masse molaire. Ils sont polaires, si bien que des sels métalliques peu coûteux (chlorures, sulfates, nitrates, acétates, par exemple) y sont solubles. Ils possèdent de bonnes propriétés de chélation et une forte viscosité, ce qui permet de contrôler facilement la nucléation, la croissance et l'agglomération des particules lors des synthèses et donc d'obtenir des nanoparticules extrêmement bien dispersées. Leurs fortes températures d'ébullition ($> 300^\circ C$ pour certains polyéthylènes glycols) permettent des températures de synthèse importantes sans avoir besoin de recourir à un autoclave. Il est donc possible d'obtenir des particules cristallisées directement en phase liquide, sans devoir effectuer un recuit ultérieur. La voie polyol paraît donc très appropriée pour synthétiser des matériaux d'électrode de supercondensateurs.

II.2.2.2. Synthèse de $FeWO_4$ par voie polyol

La méthode de synthèse utilisée dans cette thèse pour obtenir des nanoparticules de $FeWO_4$ a été reportée en 2014 par Ungelenk *et al.* ^[II.21]. Afin d'obtenir la phase pure du tungstate de fer, il faut éviter la formation des oxydes binaires WO_{3-x} (à bas pH) et FeO_y (à pH élevé, cf. diagrammes de Pourbaix, Annexe C). Pour cela, l'acétate de fer (II) et le tungstate de sodium ont été choisis comme précurseurs. Une solution de Fe^{2+} à 0.2 mol.L^{-1} est tout d'abord obtenue en dissolvant du $Fe(CH_3COO)_2$ dans du diéthylène glycol (DEG) à $70^\circ C$ à $pH \approx 5$. Le Na_2WO_4 n'étant pas soluble dans le DEG, une solution de tungstate de fer est préparée en dissolvant une quantité équimolaire dans un minimum d'eau distillée (concentration de 2 à 3 mol.L^{-1}). Celle-ci est alors ajoutée à la première sous agitation, entraînant la nucléation instantanée de nanoparticules. La température du mélange est ensuite rapidement portée à $220^\circ C$ (en 15 minutes environ) et maintenue pendant 1h afin d'assurer la cristallisation des particules de $FeWO_4$. Après refroidissement à température ambiante, la suspension de tungstate de fer est centrifugée puis rincée à l'éthanol et à l'acide acétique glacial avec une centrifugation intermédiaire. Cette opération est répétée trois fois afin d'éliminer les composés organiques ou impuretés pouvant être présents en solution. Un dernier rinçage à l'eau distillée est alors effectué pour supprimer les dernières traces de Na_2WO_4 et obtenir le composé pur désiré (environ 1 g de poudre marron foncé). Celui-ci sera nommé « $FeWO_4\text{-P}$ » dans la suite du manuscrit.

II.2.3. Synthèse par voie micro-ondes

II.2.3.1. Synthèse micro-ondes : généralités

Les micro-ondes peuvent chauffer un milieu de réaction par agitation moléculaire. L'énergie étant appliquée directement aux réactifs, les temps de chauffe et de refroidissement sont considérablement diminués par rapport aux techniques classiques (four, bain-marie, plaque chauffante...). Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux cristallins de taille nanométrique en quelques minutes. Les gradients de température au sein du milieu réactionnel sont réduits, ce qui permet une très bonne homogénéité ainsi qu'un contrôle précis de la taille et de la distribution des particules ^[II.47]. Cette méthode paraît donc parfaitement adaptée pour la synthèse de matériaux d'électrodes de supercondensateurs, dont la surface spécifique est un facteur clé.

Les effets des micro-ondes lors de la synthèse de matériaux organiques et inorganiques ont été étudiés pour la première fois au milieu des années 1980 en utilisant des fours domestiques ^[II.48, 49]. Des entreprises entrevirent rapidement le potentiel de cette nouvelle technique, des fours spécialement conçus pour des usages en laboratoires furent conçus et produits, avec des récipients résistant à la corrosion et des systèmes de sécurité, de contrôle de la température et de la pression ^[II.50]. Avec la nécessité récurrente de produire des matériaux de taille micro/nanométrique à de fortes cadences, le nombre d'études portant sur cette méthode de synthèse a rapidement augmenté et dépasse depuis le début des années 2000 les 1000 publications annuelles ^[II.51].

II.2.3.2. Synthèse de $FeWO_4$ par voie micro-ondes

$FeWO_4$ a été préparé en utilisant $FeCl_2$ et Na_2WO_4 comme précurseurs. Deux solutions aqueuses équimolaires à 0.1 mol/L de chaque réactif ont été préparées puis mélangées pendant 30 minutes. La suspension de particules alors formée a été transférée dans un système à micro-ondes contrôlé en température à 100°C pendant 1h. Après refroidissement naturel et 2 séries de centrifugations et rinçages successifs à l'eau et à l'éthanol, la poudre obtenue (environ 1 g de poudre marron clair) a été caractérisée. Les échantillons synthétisés par voie micro-ondes seront dénommés « $FeWO_4$ -MW » (MW pour « microwave », micro-onde en français) dans la suite du manuscrit.

II.3. Méthodes de caractérisation

Les échantillons obtenus par les trois modes de synthèses décrits dans la section précédents (FeWO_4 -H, P et MW) ont ensuite fait l'objet de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques qui sont décrites dans cette partie.

II.3.1. Caractérisations chimique, morphologique et structurale

Afin de vérifier si la structure wolframite caractéristique de FeWO_4 a bien été obtenue par les trois méthodes de synthèse, celle-ci a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro utilisant la longueur d'onde $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) et équipé d'un détecteur ultra-rapide X'Celerator. Les diagrammes ont été collectés sur des angles 2θ allant de 10° à 90° , avec un pas de 0.016° .

La morphologie, la taille et la dispersion des particules ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET, Hitachi H9000-NAR). Leur densité a été déterminée par pycnométrie Hélium. La surface spécifique des poudres a été déterminée à l'aide de la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) à partir de leurs courbes d'adsorption d'azote à 77 K sur un analyseur Quantachrome Nova 4200e. La stœchiométrie des matériaux synthétisés (et plus particulièrement le ratio Fe/W) a été déterminée à l'aide de mesures de Fluorescence X. Des mesures par spectrométrie Mössbauer effectuées sur les sites de l'ICGM et de l'IMN ont permis de déterminer la stœchiométrie moyenne du fer dans les trois échantillons.

II.3.2. Préparation des électrodes

Une électrode de supercondensateur est typiquement constituée d'un matériau dit « actif » (dans notre cas : FeWO_4), d'un agent conducteur électronique et d'un liant assurant la tenue mécanique de l'électrode. Dans cette thèse, les électrodes utilisées ont été mises en forme selon le mode de préparation décrit par Brousse *et al.* [II.52]. 60% de matériau actif (FeWO_4), 30% de carbone conducteur (Carbon Black, superior graphite) et 10% de liant (Polytetrafluoroéthylène, PTFE) sont mis en suspension dans de l'éthanol sous agitation. Les 30% d'additif carboné sont ajoutés afin de compenser la faible conductivité électronique du tungstate de fer ($\sim 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour un échantillon polycristallin [II.18]) et d'optimiser ses performances électrochimiques. L'influence du taux

de carbone dans les électrodes, et de manière générale, leur formulation n'ont pas été étudiés dans cette thèse, qui s'est focalisée sur le comportement électrochimique intrinsèque au matériau actif. Par chauffage, l'éthanol est évaporé de la mixture, formant une pâte qui est ensuite laminée à une épaisseur comprise entre 20 et 150 μm selon les cas (typiquement entre 2 et 20 $\text{mg}_{\text{électrode}} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeurs raisonnables pour évaluer les performances d'une électrode de supercondensateur). Cette dernière est ensuite séchée à l'étuve à 60°C afin d'en ôter toute trace d'éthanol. Des disques de 12 mm de diamètre y sont alors découpés à l'aide d'un emporte-pièce, puis pressés à 10 Tonnes-force dans une grille d'inox qui servira de collecteur de courant pour les mesures électrochimiques.

II.3.3. Caractérisations électrochimiques

Les électrodes obtenues sont ensuite testées électrochimiquement par voltammétrie cyclique (application d'une variation linéaire de potentiel et observation du courant induit) à l'aide d'un potentiostat-galvanostat VMP3 (Biologic) et du logiciel EC-Lab. Des tests de vieillissement calendaire (application d'un potentiel constant et observation du courant induit) couplés à des mesures de l'autodécharge des électrodes ont également été effectués. Toutes les expériences dont les résultats sont exposés dans ce manuscrit ont été effectuées en milieu aqueux neutre (LiNO_3 5M), à l'aide d'une cellule 3 électrodes comprenant une électrode de référence Ag/AgCl (NaCl 3M) et une contre-électrode de platine.

Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans la section II.4 ci-après. Une partie d'entre eux a fait l'objet d'une publication parue dans la revue *Electrochemistry Communications* ^[II.53].

II.4. $FeWO_4$: Résultats et discussion

II.4.1. Caractérisations morphologiques et structurales

II.4.1.1. Structure cristallographique : diffraction des rayons X

La Figure II-2 montre les diffractogrammes des rayons X (DRX) des trois poudres synthétisées (par voies hydrothermale, polyol et micro-ondes), collectés sur des angles 2θ allant de 10° à 90° . Les diagrammes sont comparés à une fiche JCPDS correspondant à la

structure monoclinique et au groupe d'espace $P2/c$ de FeWO_4 (structure dite « wolframite » schématisée sur la Figure II-2). Le code couleur utilisé sur cette figure ($\text{FeWO}_4\text{-H}$ = rouge, $\text{FeWO}_4\text{-P}$ = noir et $\text{FeWO}_4\text{-MW}$ = vert) sera repris durant tout le manuscrit lorsque des comparaisons entre les synthèses seront effectuées.

Les trois composés semblent posséder la même structure cristallographique (positions des pics de diffraction similaires sur les 3 diagrammes). Cependant, nous pouvons noter quelques différences. Tout d'abord, les diffractogrammes des composés synthétisés par voie polyol ($\text{FeWO}_4\text{-P}$) et hydrothermale ($\text{FeWO}_4\text{-H}$) possèdent tous les pics caractéristiques de la structure wolframite. Toutefois, ces deux échantillons semblent présenter des différences de cristallinité. Les pics plus étroits de $\text{FeWO}_4\text{-H}$ suggèrent une taille de cristallites plus élevée que pour $\text{FeWO}_4\text{-P}$. En appliquant la formule de Scherrer sur le pic (010) des diagrammes (premier pic à $2\theta \approx 15.5^\circ$), on trouve des tailles de cristallites de 26 nm pour $\text{FeWO}_4\text{-P}$ et 72 nm pour $\text{FeWO}_4\text{-H}$, respectivement. On remarque cependant que la largeur à mi-hauteur des pics varie selon le plan cristallin considéré. Ainsi, si on s'intéresse au deuxième pic des diffractogrammes (plan (100), présent à $2\theta \approx 19^\circ$), on trouve respectivement 7 et 38 nm. Il semble donc y avoir une légère orientation préférentielle des grains selon l'axe b , particulièrement dans le cas de la synthèse polyol pour laquelle les grains seraient mieux cristallisés dans cette direction.

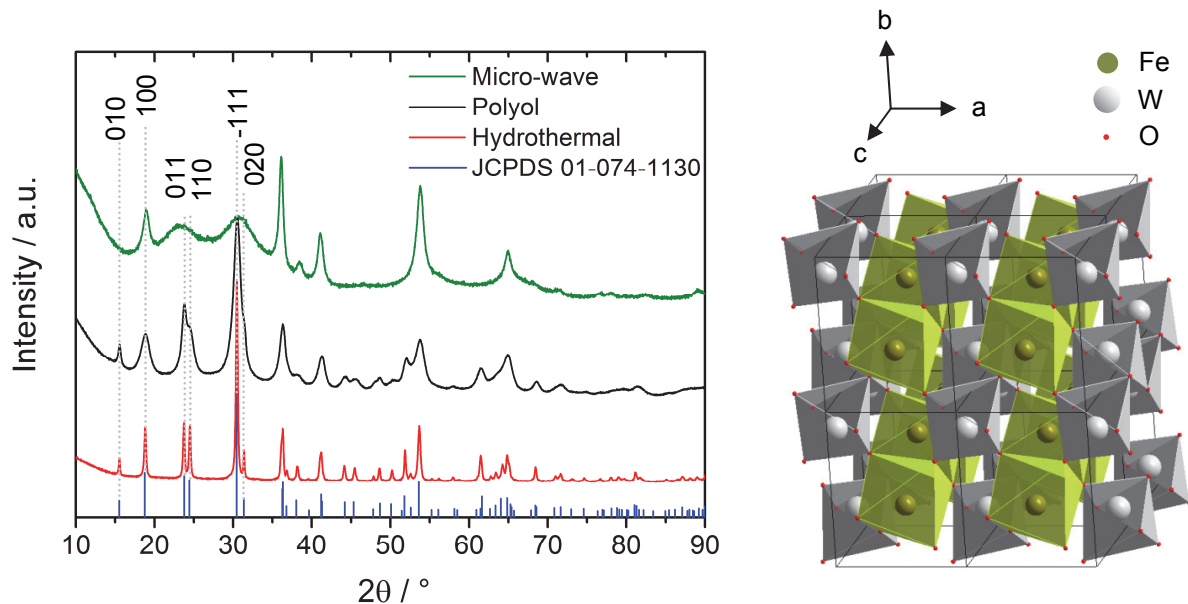


Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X des différents composés synthétisés et schéma de la structure wolframite de FeWO_4 .

La structure de $FeWO_4$ -MW (micro-ondes, en vert sur le diffractogramme, Figure II-2), quant à elle, semble différer de celle des deux autres synthèses. Certains pics du tungstate de fer n'apparaissent pas dans le diagramme comme, par exemple, celui du plan (010) à $2\theta \approx 15.5^\circ$. Cet échantillon pourrait se rapporter soit à du tungstate de fer possédant une très forte orientation préférentielle (avec certains plans cristallins bien cristallisés et d'autres plutôt amorphes), soit à deux phases distinctes (deux oxydes ou hydroxydes différents, par exemple): une phase plutôt amorphe avec des pics très larges aux alentours de 23 et 30° , et une deuxième plus cristallisée. Néanmoins, les pics obtenus n'ont pas pu être indexés et rapportés à d'autres composés que $FeWO_4$ et ne correspondent pas à la formation d'oxydes (ou hydroxydes) binaires comme Fe_2O_3 , $FeOOH$, WO_{3-x} , etc. Le caractère plutôt amorphe de cet échantillon est possiblement dû à la température de réaction ($100^\circ C$) qui serait trop faible pour pouvoir former du tungstate de fer bien cristallisé directement en phase liquide, contrairement à la synthèse en milieu polyol durant laquelle une température de $220^\circ C$ a été appliquée.

Pour déterminer si cet échantillon s'apparente bien à du tungstate de fer qui serait en partie amorphe, sa cristallisation a été suivie par diffraction des rayons X en fonction de la température sous atmosphère neutre (Ar) à l'aide d'un four HTK 1200 N (Anton Paar), intégré au diffractomètre (Figure II-3).

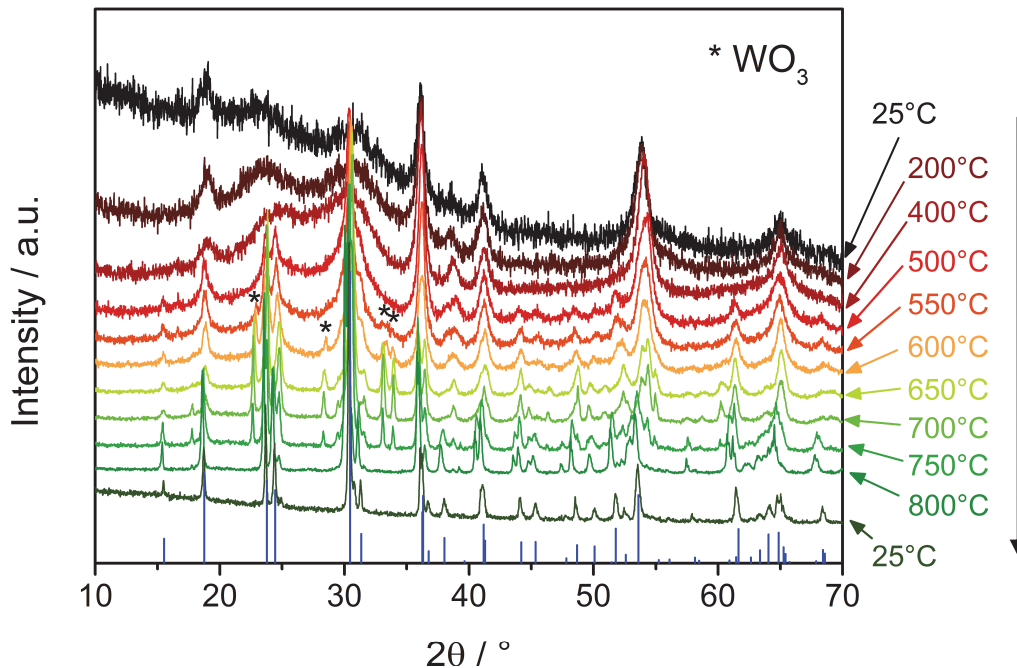


Figure II-3: Diffractogrammes des rayons X de $FeWO_4$ synthétisé par voie micro-ondes. Les diagrammes ont été effectués sous atmosphère neutre (Ar) à $25^\circ C$ (noir), $200^\circ C$, $400^\circ C$ puis de $500^\circ C$ à $800^\circ C$ avec un pas de $50^\circ C$. Le dernier diagramme (vert foncé) correspond au retour à $25^\circ C$.

En bleu : Fiche JCPDS 01-074-1130 de $FeWO_4$ (structure wolframite).

Des diagrammes ont été collectés entre 25°C et 800°C (avec un pas de 50°C à partir de 500°C), puis de nouveau à 25°C. Lorsque la température augmente, on observe un affinement des pics, caractéristique de la cristallisation du composé FeWO_4 . A partir de 600°C (orange sur la Figure II-3), on observe l'apparition et la cristallisation d'une phase tétragonale de WO_3 (marquée d'un astérisque sur le diagramme) qui disparaît ensuite à 800°C pour former préférentiellement la structure wolframite de FeWO_4 qui est stabilisée à température ambiante. On peut donc penser que le matériau obtenu directement par synthèse micro-ondes (sans calcination ultérieure) s'apparente bien à une phase amorphe de FeWO_4 . Du fait de l'aspect mal cristallisé du composé, l'évolution des paramètres de maille et de la taille des cristallites en fonction de la température n'a pas pu être caractérisée. On peut cependant remarquer que le composé semble cristalliser dans la structure wolframite à partir de 400-500°C.

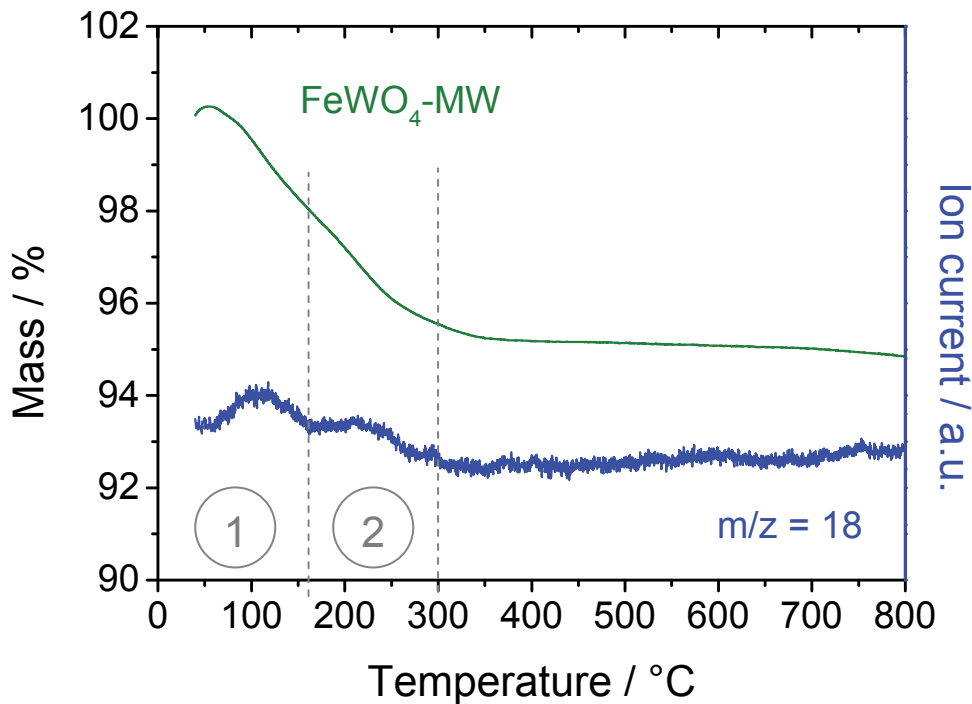


Figure II-4 : Analyse thermogravimétrique de FeWO_4 -MW, couplée à une mesure par spectrométrie de masse à $m/z=18$ (H_2O).

Ces mesures ont été associées à une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une spectrométrie de masse (Figure II-4) également effectuée sous argon, de 40 à 800°C à une vitesse de chauffe de 2°C/min. Le profil ATG peut être séparé en deux zones, dénommées 1 et 2 sur la Figure II-4. La zone 1, jusqu'à 150°C, semble correspondre à une perte de masse liée à de l'eau physisorbée (environ 2%), comme en atteste le premier large

pic observé sur le spectre de masse. Au-delà de 150°C et jusqu'à environ 300°C (zone 2), un léger changement de pente sur le profil ATG combiné à un deuxième large pic sur le spectre de masse de l'eau peut correspondre à de l'eau de constitution (environ 3%, soit 0.5 H_2O par formule). Au-delà de 400°C, le profil de masse reste constant, la cristallisation du composé a lieu sans modification visible de composition chimique (cf. diffractogrammes en température, Figure II-3). $FeWO_4$ -MW paraît donc correspondre à un oxyde hydraté de formule chimique proche de $FeWO_4 \cdot 0.5 H_2O$.

II.4.1.2. Morphologie, densité et surface spécifique

Les observations effectuées sur les DRX sont confirmées sur les images obtenues par microscopie électronique en transmission (MET, Figure II-5). Tout d'abord, on peut observer que la taille des particules est dépendante de la méthode de synthèse. Pour la synthèse hydrothermale, on observe des particules légèrement allongées et bien définies d'environ 30×80 nm, ce qui correspond environ aux tailles de cristallites mesurées par la méthode de Scherrer sur les DRX. Le même constat peut être effectué pour la voie polyol qui entraîne la formation de petites particules d'environ 15 nm de longueur, avec une distribution en taille réduite. Cette plus faible taille est sans doute due aux propriétés chélatantes et à la viscosité du diéthylène glycol, qui permet d'éviter une croissance trop importante des grains. Les particules obtenues lors de ces synthèses sont cristallisées et probablement monocristallines, comme le suggèrent les images obtenues à fort grandissement (Figure II-5 b et d) et le comparatif du Tableau II-1.

Les particules obtenues par voie micro-ondes, quant à elles, semblent moins bien définies sur les images MET (Figure II-5 e-f). Elles sont plus difficilement différenciables les unes des autres et paraissent plus agglomérées que pour $FeWO_4$ -H et $FeWO_4$ -P. Leur distribution en taille paraît cependant assez homogène, de l'ordre de 10-15 nm de longueur par 6-8 nm de largeur. Contrairement aux synthèses hydrothermale et polyol sur lesquelles on peut identifier au MET des plans d'atomes bien ordonnés sur chaque grain, un ordre cristallin est plus difficilement observable pour $FeWO_4$ -MW. Les particules semblent donc moins bien cristallisées que dans les cas des deux autres synthèses, ce qui confirme les observations effectuées sur les diffractogrammes de la Figure II-2.

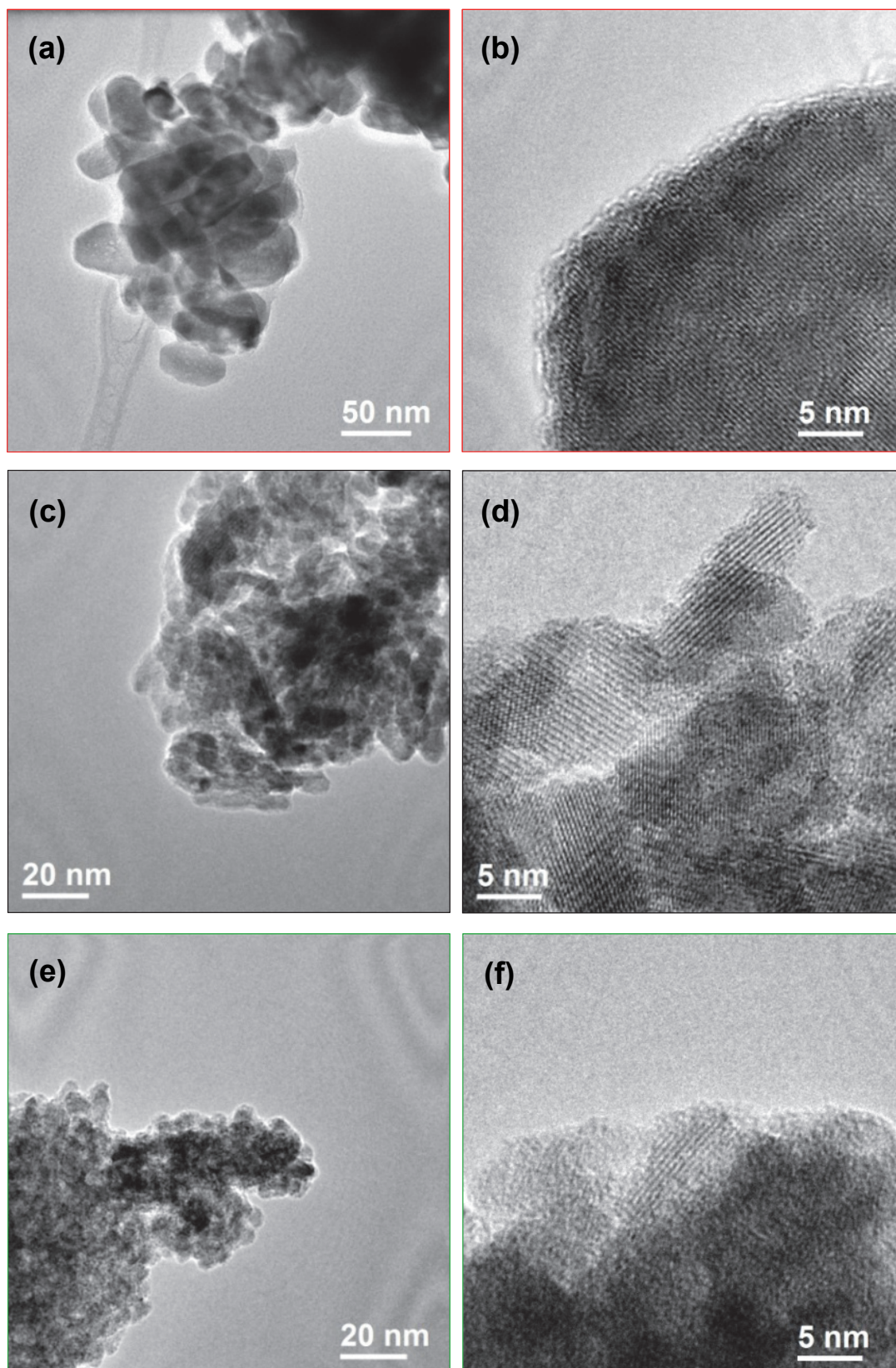


Figure II-5 : Images de microscopie électronique en transmission obtenues pour les 3 synthèses : (a-b) hydrothermale ; (c-d) polyol ; (e-f) micro-ondes

Tableau II-1 : Caractéristiques des particules de $FeWO_4$ obtenues

	FeWO₄-H	FeWO₄-P	FeWO₄-MW
Taille des cristallites (DRX, Scherrer) plans (1 0 0) - (0 1 0)	38-72 nm	7-26 nm	-
Taille approximative des particules (Images MET)	30x80 nm	8x15 nm	8x15 nm
Surface spécifique S_{BET} (calculée par méthode BET)	20 m ² .g ⁻¹	85 m ² .g ⁻¹	73 m ² .g ⁻¹
Diamètre théorique des particules (calculé à partir de S_{BET})	40 nm	9 nm	11 nm

Toutes ces observations ont été confirmées par des mesures BET (Tableau II-1). Les valeurs de surface spécifique sont inversement proportionnelles à la taille des particules. On trouve 20 m².g⁻¹ pour FeWO₄-H qui possède les plus gros grains, contre 85 et 73 m².g⁻¹ pour FeWO₄-P et FeWO₄-MW, respectivement. En partant de ces valeurs de surface développée (S_{BET}), on peut calculer le diamètre que posséderaient les particules de FeWO₄ obtenues par les 3 méthodes si elles étaient sphériques et non poreuses, afin de les comparer aux mesures effectuées sur les images MET. Le « diamètre sphérique équivalent » ainsi obtenu est donné par l'équation II-1:

$$d[\mu m] = \frac{6}{\rho[g.cm^{-3}] \times S_{BET}[m^2.g^{-1}]} \quad (II-1)$$

Avec ρ la masse volumique théorique de la maille de FeWO₄. Les valeurs de diamètres sphériques équivalents obtenues par ce calcul grâce aux valeurs de S_{BET} sont en bon accord avec le diamètre réel des particules mesuré par MET, ce qui laisse penser que ces dernières sont peu poreuses. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures par pycnométrie hélium ont été effectuées afin de connaître la masse volumique réelle des particules. Les résultats sont présentés sur le Tableau II-2. La masse volumique théorique (de la maille cristalline de FeWO₄) étant d'environ 7.5 g.cm⁻³, les échantillons semblent donc présenter de la porosité fermée ou/et des défauts de structure. Étant donné leur caractère nanométrique, un fort taux de lacunes dans leur structure paraît envisageable. Leur stœchiométrie est discutée dans le prochain paragraphe.

Tableau II-2 : Masses volumiques réelles des 3 échantillons de $FeWO_4$

FeWO₄-H	FeWO₄-P	FeWO₄-MW
5.21(2) g.cm ⁻³	4.65(1) g.cm ⁻³	5.12(3) g.cm ⁻³

II.4.1.3. Détermination de la stœchiométrie

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les échantillons de FeWO₄ obtenus par voie hydrothermale, polyol et micro-ondes se distinguent par leur cristallinité et la taille des particules qui les composent. Il est possible que ces différences soient liées à des variations au niveau de leur stœchiométrie (lacunes, présence d'impuretés non détectables par diffraction des rayons X...). Afin de tenter de connaître la stœchiométrie réelle de nos échantillons, le ratio Fe/W (théoriquement de 1/1) a été caractérisé par fluorescence X, couplée à des mesures de spectrométrie Mössbauer permettant de déterminer le degré d'oxydation moyen du fer dans les trois composés. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-3 et sur la Figure II-6.

On remarque tout d'abord que le degré d'oxydation du fer est extrêmement dépendant du mode de synthèse. Selon l'échantillon, on peut observer sur les spectres Mössbauer (Figure II-6) un doublet de pics coïncidant avec Fe²⁺ en environnement octaédrique (en rouge). Celui-ci est similaire à ce qui a déjà été reporté dans la littérature sur des wolframites naturelles Fe_xMn_{1-x}WO₄ [II.54-56]. Un deuxième doublet (en bleu) de plus faible déplacement isomérique est visible sur les spectres des trois échantillons et correspond à la formation de Fe³⁺ en site octaédrique. MacKenzie *et al.* [II.22] ont déjà observé ce type de contribution dans des wolframites naturelles soumises à un broyage planétaire. La présence de métal à l'état 3+ dans l'environnement octaédrique d'une structure wolframite a également déjà été démontrée sur une phase déficiente au scandium (Sc_{0.67}WO₄) obtenue à haute pression (4 GPa) et à 1400°C à partir de la phase orthorhombique Sc₂W₃O₁₂ [II.57]. La présence de Fe(III) dans les trois échantillons n'est donc pas forcément surprenante.

Tableau II-3 : Ratios Fe/W/Na/Cl des trois échantillons, obtenus par fluorescence X (rapportés au tungstène), et degré d'oxydation (DO) moyen du fer (Mössbauer)

	Fe	W	Na	Cl	DO moyen Fe
FeWO₄-H	1.03	1.00	0.03	-	2.23
FeWO₄-P	0.79	1.00	0.21	-	2.55
FeWO₄-MW	1.03	1.00	0.08	0.01	3

- Stœchiométrie de $FeWO_4$ -H

Dans le cas de la synthèse hydrothermale, le fer est majoritairement à l'état 2+, qui est son degré d'oxydation théorique dans le tungstate de fer ($Fe^{2+}W^{6+}O_4$). Toutefois, une proportion de Fe^{3+} non négligeable (proche de 25%) est observée sur son spectre Mössbauer. Cette présence de Fe^{3+} pourrait induire la présence de W^{5+} ou une sur-stœchiométrie en oxygène du composé. Néanmoins, ces deux possibilités n'ont jamais été démontrées dans la littérature dans la structure wolframite. En supposant que le tungstène reste à l'état W(VI), une telle proportion de Fe(III) induirait soit une déficience en fer dans la structure (non visible par fluorescence X, puisque la proportion de fer est quasiment identique à celle du tungstène, cf. Tableau II-3), soit une légère déficience à la fois de fer et de tungstène. La formule associée serait alors $(Fe,W)_{0,97}WO_4$. La présence de sodium (3 at % par rapport au tungstène) pourrait être due, par exemple, à une impureté de NaOH et/ou un excès de Na_2WO_4 (possibles lors de la synthèse, au vu des précurseurs) qui auraient mal été rincés (mais invisibles par DRX car trop peu présents).

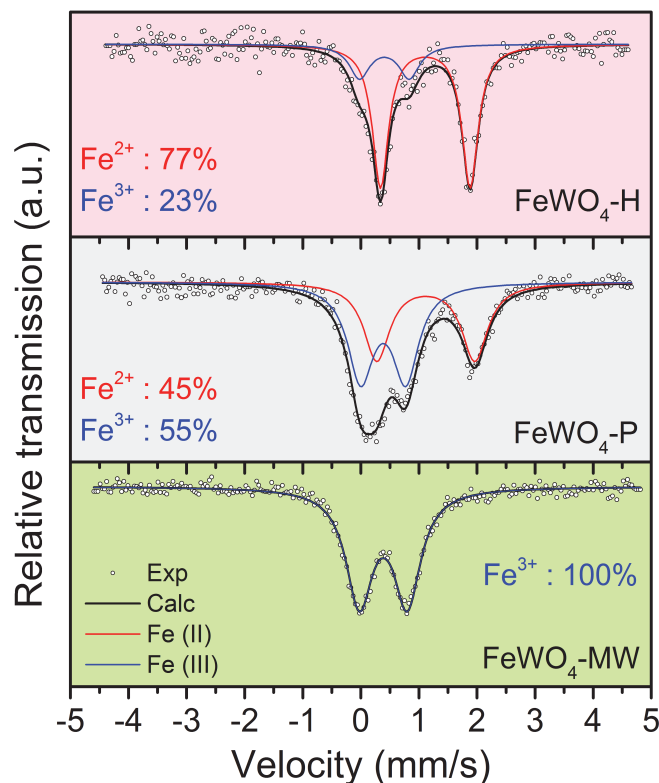


Figure II-6 : Spectres Mössbauer des trois échantillons.

Pour $FeWO_4$ -P, on remarque par spectrométrie Mössbauer un degré d'oxydation moyen du fer beaucoup plus élevé ($Fe^{2.55+}$, Figure II-6). Celui-ci est couplé à une déficience de fer (comparé au tungstène) et à une présence non négligeable de sodium

(≈ 0.2 pour 1 tungstène). Cette dernière peut une nouvelle fois être attribuée à la présence d'impuretés riches en sodium (acétate, tungstate ou hydroxyde) qui aurait mal été rincée et ne serait pas visible par DRX. En fixant le nombre d'atomes d'oxygène à 4 par formule, cela conduirait à une formule théorique de $Fe_{0.8}WO_4$ associée à des impuretés riches en sodium, ce qui correspond à un degré d'oxydation proche des $Fe^{2.55+}$ obtenus par spectrométrie Mössbauer. De plus, plusieurs autres synthèses par voie polyol ont été effectuées lors de cette thèse et n'ont pas montré de trace de sodium par analyse EDX. Une telle proportion de sodium a également déjà été détectée par EDX dans une synthèse de $FeWO_4$ par voie micro-ondes et celle-ci a disparu après plusieurs rinçages de la poudre à l'eau distillée. L'hypothèse d'une sous-stœchiométrie en fer couplée à des impuretés contenant du sodium (solubles dans l'eau) paraît donc être la plus probable pour $FeWO_4$ -P.

- Stœchiométrie de $FeWO_4$ -MW

La stœchiométrie de la poudre obtenue par synthèse micro-ondes paraît encore plus difficile à déterminer. En effet, celle-ci contient uniquement du Fe^{3+} (Figure II-6), et la faible présence de sodium et de chlore par fluorescence X laisse penser que de légères impuretés sont présentes (NaCl et NaOH, par exemple). Comme nous l'avons vu précédemment, des tungstates cristallisant dans la structure wolframite avec un métal trivalent et ont déjà été reportés avec le composé déficient en scandium $Sc_{0.67}WO_4$ [II.57]. Cependant, dans le cas de $FeWO_4$ -MW, une déficience en fer dans la structure n'est pas visible par fluorescence X (ratio Fe/W d'environ 1/1). Il est par contre envisageable que celle-ci soit à la fois déficitaire en fer et en tungstène, avec une formule du type : $(Fe,W)_{1-x}O_4$ (comparable à l'hypothèse effectuée pour la synthèse hydrothermale). Pour respecter un degré d'oxydation de +III pour le fer et +VI pour le tungstène, la formule serait alors $(Fe^{3+}W^{6+})_{0.89}O_4$. Toutefois, une déficience sur le site du tungstène n'a jamais été démontrée dans la structure wolframite et d'autres possibilités sont envisageables : composé hydraté, oxyhydroxyde, etc. La stœchiométrie réelle de $FeWO_4$ -MW reste donc encore floue aujourd'hui et des caractérisations supplémentaires doivent être effectuées afin de la déterminer avec exactitude.

Dans tous les cas, pour connaître avec précision la composition chimique des trois échantillons, une analyse élémentaire sur l'oxygène et l'hydrogène semble nécessaire. Des simulations par DFT (Density Functional Theory, théorie fonctionnelle de la densité) ont été effectuées par Marie-Liesse Doublet (ICGM) et les premiers résultats obtenus montrent

que des lacunes de fer sont plus probables que des lacunes de tungstène ou une sur-stœchiométrie en oxygène dans FeWO_4 .

II.4.2. Comportement électrochimique en voltammétrie cyclique

Le comportement électrochimique des trois tungstates de fer a été évalué par voltammétrie cyclique en cellule 3 électrodes sur une plage de potentiel de $[-0.6 ; 0]$ V vs. Ag/AgCl en milieu aqueux neutre (LiNO_3 5M). Les voltammogrammes (CVs) obtenus à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont tracés sur la Figure II-7a. Dans la fenêtre électrochimique étudiée, les CVs des trois composés possèdent une forme rectangulaire qui est caractéristique d'un mécanisme de stockage de charges capacitif ou pseudocapacitif, comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre (cf. sections I.1.2 et I.1.3). De plus, restreindre la limite basse en potentiel à -0.6 V vs. Ag/AgCl permet d'éviter la réduction irréversible de Fe^{2+} , présent dans le composé, en Fe^0 qui a été montrée notamment sur Fe_3O_4 à partir de -0.8 V vs. Ag/AgCl en milieu aqueux neutre ^[II.58] (théoriquement à -0.55 V vs. SHE soit -0.75 V vs. Ag/AgCl à pH=7, cf. diagramme de Pourbaix du fer présenté en Annexe C).

Les composés présentant une réelle linéarité entre la charge électrique stockée et le potentiel (comme c'est le cas ici pour FeWO_4) sont très rarement reportés dans la littérature. En effet, la plupart des matériaux pseudocapacitifs étudiés (VN ^[II.59, 60], certains polymorphes de MnO_2 comme la birnessite et la cryptomélane ^[II.61], Fe_3O_4 ^[II.23, 24]...) présentent des CVs qui dévient de cette forme rectangulaire (et donc d'un comportement pseudocapacitif) par l'apparition de légers pics redox. Ceux-ci sont alors caractéristiques d'une variation du degré d'oxydation non-linéaire avec le potentiel (comportement faradique non pseudocapacitif), comme le groupe de Nae-Lih Wu l'a montré sur MnFe_2O_4 ^[II.62]. FeWO_4 , au contraire, semble présenter un comportement pseudocapacitif idéal.

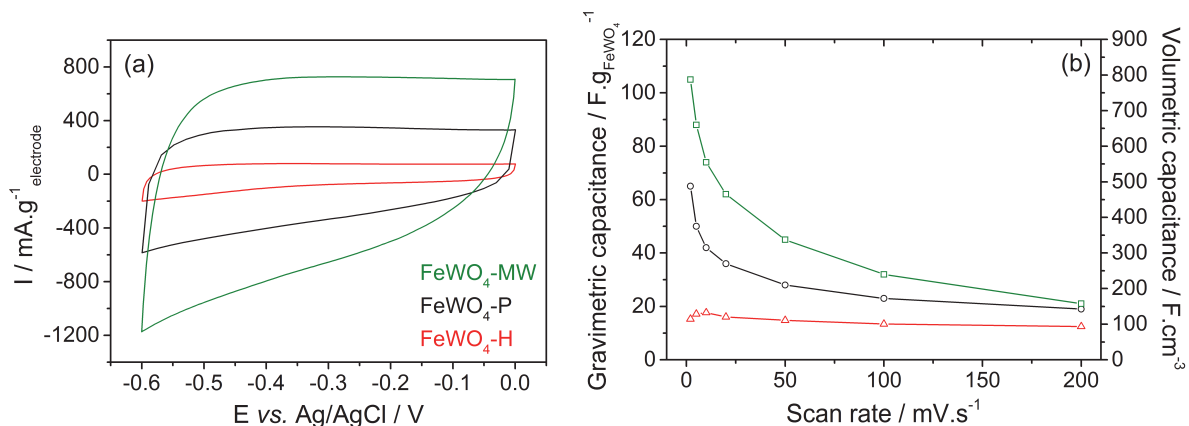


Figure II-7 : (a) Voltammogrammes à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) capacité en fonction de la vitesse de balayage des électrodes de FeWO_4 obtenu par voie hydrothermale (rouge); voie polyol (noir); synthèse micro-ondes (vert). Électrolyte : LiNO_3 5M

Dans le cas de FeWO₄ (Figure II-7a), on voit que la forme des voltammogrammes est globalement la même pour les trois composés mais que leur aire (et donc leur capacité) varie fortement selon le mode de synthèse. Cette observation est confirmée sur la Figure II-7b qui trace la capacité des 3 échantillons en fonction de la vitesse de balayage. Le matériau synthétisé par voie micro-ondes possède la capacité la plus élevée (jusqu'à 105 F.g⁻¹FeWO₄⁻¹ à 2 mV.s⁻¹ contre 65 et 15 F.g⁻¹, respectivement pour FeWO₄-P et FeWO₄-H). Rapportées à leur surface spécifique, ces capacités se traduisent par des valeurs supérieures à 75 μF.cm⁻² (cf. Tableau II-4). Typiquement, la capacité de double-couche d'un carbone activé est limitée à environ 20 μF.cm⁻² [II.63]. Les valeurs obtenues pour FeWO₄ étant largement supérieures à cette limite, son comportement électrochimique s'apparenterait donc à de la pseudocapacité. Pour vérifier cette hypothèse, du tungstate de zinc (ZnWO₄) a été synthétisé par voie polyol (S_{BET} = 30m².g⁻¹) et testé électrochimiquement dans les mêmes conditions. Le zinc est extrêmement stable dans l'état Zn²⁺. Son degré d'oxydation ne doit donc pas varier au cours du cyclage (La réaction Zn²⁺ + 2e⁻ → Zn⁰ se produit théoriquement à -0.95 V vs. SHE soit -1.15 V vs. Ag/AgCl, cf. Annexe C). Les électrodes de ZnWO₄ testées n'ont en effet montré aucun signe d'électroactivité en dehors de celle du carbone conducteur présent dans les électrodes, malgré leur surface spécifique supérieure à celle de FeWO₄-H. Cette constatation nous mène aux conclusions suivantes : (i) le mécanisme de stockage de charges de FeWO₄ semble basé sur un comportement pseudocapacitif plutôt qu'une capacité de double-couche et (ii) un changement de valence Fe(III)/Fe(II) est impliqué dans ce processus [III.53].

Tableau II-4 : Capacités rapportées à la masse ou à la surface spécifique des différents FeWO₄ synthétisés, à des vitesses de balayage de 2 et 200 mV.s⁻¹

Échantillon	Capacité de FeWO ₄ à 2 mV.s ⁻¹		Capacité de FeWO ₄ à 200 mV.s ⁻¹	
	Gravimétrique	Surfacique (vs. S _{BET})	Gravimétrique	Surfacique (vs. S _{BET})
FeWO ₄ -H	15 F.g ⁻¹	75 μF.cm ⁻²	12 F.g ⁻¹	60 μF.cm ⁻²
FeWO ₄ -P	65 F.g ⁻¹	89 μF.cm ⁻²	19 F.g ⁻¹	22 μF.cm ⁻²
FeWO ₄ -MW	105 F.g ⁻¹	144 μF.cm ⁻²	21 F.g ⁻¹	29 μF.cm ⁻²

II.4.2.1. Influence de la vitesse de balayage

Lorsque la vitesse de balayage est augmentée, les écarts de capacité entre les 3 modes de synthèse se réduisent (Figure II-7b). Ainsi, à 200 mV.s^{-1} , les 3 composés possèdent des capacités assez proches (entre 12 et 21 F.g^{-1}). Une différence de conductivité électronique pourrait expliquer la baisse de performance plus ou moins importante des électrodes en fonction de la vitesse de balayage. En effet, dans un film d'électrode, celle-ci augmente généralement avec la taille des particules ^[II.64, 65] et serait donc plus élevée pour la synthèse hydrothermale que pour les synthèses polyol et micro-ondes. La conductivité électronique de FeWO_4 a été reportée dans la littérature ^[II.13, 18], et Schmidbauer *et al.* ^[II.18] ont notamment démontré que celle-ci dépendait du type d'échantillon (plus faible pour un échantillon polycristallin que pour un monocristal) et de la présence ou non de Fe^{3+} (entraînant la possibilité de sauts d'électron dans la structure, augmentant alors la conductivité). Ainsi, ils indiquent une valeur de $5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ dans le meilleur des cas pour un échantillon polycristallin (avec présence de Fe^{3+}) à température ambiante. Les auteurs ne mentionnent pas la taille des particules dans leur article, mais étant donné que la méthode de synthèse utilisée comprend des étapes de recuit à 900 et 1100°C , on peut supposer qu'elle est micrométrique. Ainsi, la conductivité électronique de nos trois échantillons nanométriques devrait être inférieure à $5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, valeur mesurée sur l'échantillon de Schmidbauer *et al.* ^[II.18], et pourrait même s'avérer encore plus faible pour $\text{FeWO}_4\text{-MW}$ qui ne contient que du Fe(III) . La mesure de la conductivité électronique de nos échantillons pourrait apporter des informations intéressantes, notamment concernant leur différence de capacité.

II.4.2.2. Capacités volumiques des échantillons

Les capacités volumiques indiquées sur le deuxième axe des ordonnées de la Figure II-7b correspondent à la capacité gravimétrique de FeWO_4 (F.g^{-1}) multipliée par la masse volumique de la densité cristallographique de FeWO_4 (7.5 g.cm^{-3}). Il s'agit donc d'une capacité volumique théorique, intrinsèque au matériau, et non pas celle de l'électrode en elle-même. Or, nous avons vu dans le premier chapitre que pour maximiser la densité d'énergie volumique d'un dispositif complet, il faut que ses électrodes possèdent la capacité la plus élevée possible rapportée à leur volume apparent. Cela passe par une réduction de la porosité des électrodes qui est possible sur les électrodes commerciales grâce à une étape de calandrage qui n'a pas pu être effectuée dans notre cas (électrodes

autosupportées dans une grille d'inox). Nous ne pouvons donc pas comparer la capacité volumique de nos électrodes à celle des électrodes carbonées commerciales.

Toutefois, nous pouvons comparer la capacité volumique théorique de FeWO_4 à celle d'un carbone activé calculée selon le même procédé (rapportée à la masse volumique de sa maille cristallographique qui est d'environ 2 g.cm^{-3} pour les carbones les plus denses). Pour un carbone activé de 100 F.g^{-1} (valeur typiquement obtenue en électrolyte aqueux), on obtient ainsi une capacité volumique théorique de 200 F.cm^{-3} . En se référant à la Figure II-7, on observe que cette valeur est facilement atteinte pour $\text{FeWO}_4\text{-MW}$ et $\text{FeWO}_4\text{-P}$, notamment à basse vitesse de balayage. A 2 mV.s^{-1} , le composé obtenu par voie micro-ondes montre une capacité volumique théorique 4 fois supérieure à celle du carbone activé ($\approx 790 \text{ F.cm}^{-3}$ contre $\approx 200 \text{ F.cm}^{-3}$).

Les électrodes complètes, quant à elles, possèdent des capacités volumiques réelles (rapportées au volume apparent) bien inférieures, ce qui est dû à une forte porosité ($\sim 80\%$ dans ce type d'électrodes autosupportées), et une forte proportion de noir de carbone (qui possède une capacité réduite d'environ 1 F.g^{-1} et une faible densité). Ces paramètres sont inhérents au mode de fabrication de l'électrode qui n'a pas été optimisé durant cette thèse. Pour connaître la capacité volumique réelle des électrodes, une méthode rapide est de négliger la contribution du noir de carbone et de multiplier la valeur de capacité volumique théorique du matériau (axe de droite sur la Figure II-7) par la compacité ($1 - \text{porosité}$) et la proportion de FeWO_4 dans l'électrode (20% et 60%). On obtient ainsi des capacités pouvant aller jusqu'à 65 F.cm^{-3} ($\text{FeWO}_4\text{-MW}$ à 2 mV.s^{-1}) contre 24 F.cm^{-3} pour une électrode de carbone activé de 100 F.g^{-1} de même formulation et porosité.

II.4.2.3. Cyclabilité de FeWO_4

Des cyclages longs sur 10 000 cycles (à 20 mV.s^{-1} dans LiNO_3 5M) ont été effectuées sur des électrodes des deux synthèses présentant les meilleures performances électrochimiques ($\text{FeWO}_4\text{-P}$ et $\text{FeWO}_4\text{-MW}$). La Figure II-8 montre, en fonction du nombre de cycles, à la fois la capacité gravimétrique des deux échantillons de FeWO_4 (axe principal des ordonnées) et la capacité volumique « réelle » des deux électrodes (rapportée à leur volume apparent) sur l'axe de droite. On remarque tout d'abord qu'il n'y a pas de baisse drastique de la capacité en fonction du nombre de cycles, que ce soit pour le composé synthétisé par voie polyol ou celui obtenu par voie micro-ondes. La capacité chute en tout début de cyclage, ce qui est probablement dû à une activation de l'électrode.

Par la suite, on observe une légère baisse progressive qui semble s'atténuer au fil des cycles. Entre les 1000^{ème} et 10 000^{ème} cycles, les deux composés perdent moins de 15% de capacité. Une telle stabilité en cyclage est relativement rare et n'est quasiment jamais reportée dans la littérature sur des électrodes épaisses de matériaux pseudocapacitifs.

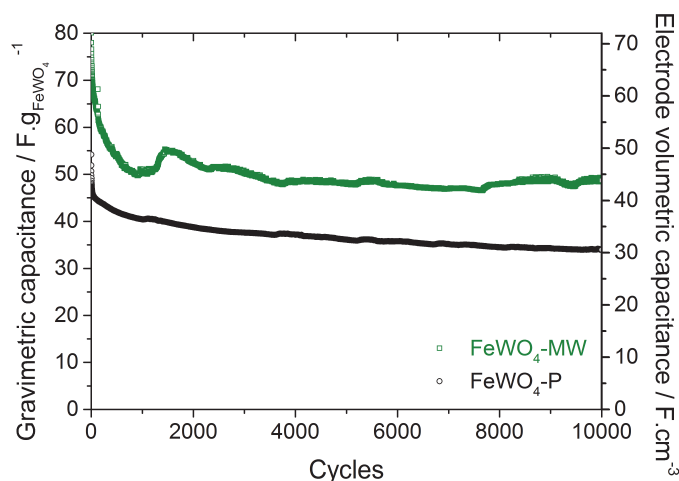


Figure II-8 : Capacité en fonction du nombre de cycles, rapportée à la masse de $FeWO_4$ (axe de gauche) et au volume de l'électrode complète (axe de droite)
Vitesse de balayage : $20 \text{ mV} \cdot s^{-1}$; Électrolyte : $LiNO_3 \text{ } 5M$

La grande majorité des travaux actuels se contentent de montrer l'allure des voltammogrammes, le comportement en puissance et d'étudier le mécanisme de stockage des charges [II.26, 62, 66] ou l'influence de différents paramètres (taille des particules [II.67], électrolyte [II.61], formulation des électrodes [II.68]...) sur la capacité du matériau étudié. Pourtant, comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre de cette thèse, la cyclabilité représente, avec la densité de puissance, l'atout majeur des supercondensateurs. Un matériau pseudocapacitif qui ne présenterait pas une excellente réversibilité électrochimique perdrait tout intérêt comparé à un matériau d'accumulateur qui peut stocker une quantité d'énergie beaucoup plus importante [II.69]. En cela, $FeWO_4$ est un matériau pseudocapacitif particulièrement prometteur.

Il semble pertinent de comparer $FeWO_4$ à la magnétite (Fe_3O_4) qui présente également un comportement pseudocapacitif relatif à une réaction impliquant le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} . Les voltammogrammes (CVs) de Fe_3O_4 dévient de la forme rectangulaire idéale par des pics redox qui s'accroissent avec le nombre de cycles (Figure II-9) [II.58]. Lorsqu'il est cyclé, ce matériau subit une perte irréversible de capacité qui peut être attribuée à ces réactions faradiques « parasites ». La cyclabilité de Fe_3O_4 n'est ainsi jamais

reportée sur plus de 3000 cycles. FeWO_4 , au contraire, présente des CVs très rectangulaires dont la forme ne subit pas de modification majeure au cours du cyclage ^[II.53].

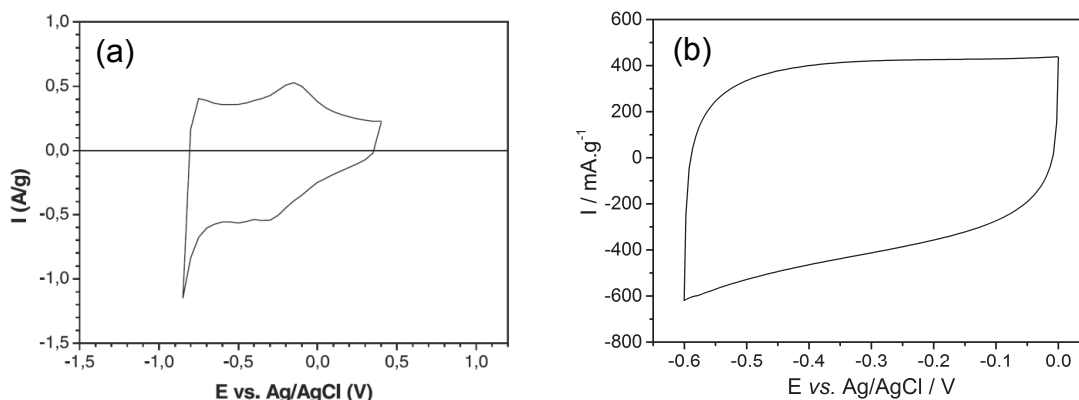


Figure II-9 : Allure des voltammogrammes de Fe_3O_4 ^[II.58] et FeWO_4 ^[II.53] en milieu aqueux neutre

Il semble donc que les atomes de fer de FeWO_4 soient localisés dans un site cristallographique qui favorise grandement un comportement pseudocapacitif plutôt que faradique en milieu aqueux. Cet environnement serait très stable grâce à la présence du tungstène dans la structure et permettrait ainsi des réactions redox réversibles impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Si cette hypothèse s'avère exacte, l'étude de composés polycationiques pourrait s'avérer essentielle dans la découverte de nouveaux matériaux pseudocapacitifs dont la cyclabilité se rapprocherait de celle des carbones utilisés aujourd'hui dans les supercondensateurs commerciaux.

Pour aller plus loin dans la caractérisation électrochimique de FeWO_4 , une évaluation de son autodécharge, indice de performance très souvent négligé, a été effectuée et est présentée dans le paragraphe suivant.

II.4.3. Autodécharge de FeWO_4 et tests de vieillissement calendaire

II.4.3.1. Importance et origine de l'autodécharge

Lorsqu'un système de stockage électrochimique de l'énergie est dans son état chargé, il se trouve dans la configuration la plus éloignée de son équilibre : un fort potentiel est appliqué à ses deux électrodes par rapport à leur potentiel à circuit ouvert. Lorsque la charge est stoppée, le dispositif va naturellement sortir de cet état de haute énergie, et donc se décharger, par le biais de différents processus ^[II.70]. Ce phénomène, dit

« d'autodécharge », est caractérisé par une chute de tension du système lorsqu'il est placé en circuit ouvert, qui entraîne une diminution de ses performances (densités de puissance et d'énergie). Pour maintenir le système chargé, il est alors nécessaire d'appliquer un courant de maintien, souvent appelé « courant de fuite ». Plus celui-ci est élevé, plus les réactions qui se produisent au potentiel imposé sont importantes.

Bien que les supercondensateurs soient particulièrement touchés par ce phénomène, les études actuelles le concernant sont très peu nombreuses et sont limitées à quelques groupes de recherche comme notamment celui de Heather Andreas au Canada ^[II.71-76]. La compréhension des mécanismes qui en sont à l'origine est pourtant essentielle pour l'évaluation et l'amélioration de ces dispositifs. L'extrême majorité des travaux effectués sur ce sujet dans les SCs portent sur les EDLCs ^[II.70, 72-74, 77-82]. Concernant les matériaux pseudocapacitifs, les travaux mentionnant leur comportement en autodécharge sont rares et seules deux études plus approfondies ont été menées par Conway *et al.* sur RuO_2 ^[II.83] et Andreas *et al.* sur MnO_2 ^[II.75].

L'autodécharge peut varier en fonction de la tension ou du potentiel initial(e), de la vitesse ou du temps de charge, des matériaux d'électrodes, de l'électrolyte, des collecteurs de courant ou encore de la température. On distingue généralement trois types de réactions entraînant l'autodécharge d'un supercondensateur ^[II.71, 77] : des fuites ohmiques entre les électrodes d'un système complet (micro court-circuits), des réactions faradiques parasites (décomposition de l'électrolyte, réactions d'oxydoréduction causées par la présence d'impuretés dans l'électrolyte ou des fonctions redox sur les électrodes...) et un mouvement des charges au sein des électrodes appelé « redistribution des charges » ^[II.76]. Ces différents mécanismes se distinguent expérimentalement par l'allure de leurs courbes d'autodécharge (représentant le potentiel à circuit ouvert en fonction du temps t , de $\log t$ ou de $t^{1/2}$) dont les profils théoriques ont été modélisés par Conway et sont encore utilisés actuellement pour tenter de mieux comprendre les réactions menant aux phénomènes d'autodécharge des supercondensateurs. Ces modèles sont décrits plus en détail en Annexe D. On effectue souvent les mesures d'autodécharge d'un système après une période de charge effectuée à potentiel constant, décrite dans le prochain paragraphe.

II.4.3.2. Vieillessement calendaire : description

Pour caractériser la stabilité d'une électrode, des tests de vieillissement calendaire sont parfois effectués. Ces derniers consistent à appliquer un potentiel constant (mesure

dite « potentiostatique ») durant un temps t et à visualiser le courant induit. Celui-ci correspond alors au courant de fuite décrit dans le paragraphe précédent. Plus sa valeur absolue est importante, moins l'électrode sera stable au potentiel imposé et donc plus des phénomènes d'autodécharge interviendront.

Cette méthode de caractérisation dégrade plus l'électrode qu'un test de vieillissement en cyclage, pendant lequel celle-ci n'est soumise que quelques secondes par cycle à des valeurs de potentiel importantes (en valeur absolue). Elle permet d'avoir accès à de nombreuses informations sur les réactions se produisant aux potentiels étudiés, particulièrement lorsqu'elle est couplée à des mesures de l'autodécharge (évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps), comme cela a été effectué dans cette thèse. Elle est pourtant encore très rarement effectuée lors de la caractérisation d'électrodes pseudocapacitives. Le comportement en vieillissement calendaire et en autodécharge de FeWO_4 est présenté dans le paragraphe suivant.

II.4.3.3. Vieillessement calendaire et autodécharge de FeWO_4 : résultats

- Mesures potentiostatiques

Des tests de vieillissement calendaire ont été effectués sur $\text{FeWO}_4\text{-P}$ et $\text{FeWO}_4\text{-MW}$ et les mesures du courant de fuite sont présentées sur la Figure II-10. On remarque tout d'abord que les profils des deux synthèses sont relativement identiques. Le courant de fuite (en valeur absolue) baisse rapidement dans les premières minutes de polarisation avant d'atteindre un équilibre. Dans les deux cas, on observe que les réactions parasites qui se produisent lors de la polarisation sont peu importantes jusqu'à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, puisque la valeur de courant de fuite des électrodes à l'équilibre reste faible (moins de 5 mA.g^{-1} , inférieure aux valeurs reportées dans la littérature ($10\text{-}15 \text{ mA.g}^{-1}$) [II.82, 84]).

A un potentiel de $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, le courant de fuite augmente légèrement et atteint 10 mA.g^{-1} . En revanche, une augmentation drastique est observée (particulièrement pour $\text{FeWO}_4\text{-P}$) à $-0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ et dans ce cas, le courant de fuite n'atteint pas de valeur d'équilibre durant les 3h de polarisation. Il est probable que l'importante réaction se produisant à un si bas potentiel corresponde à une réduction irréversible du Fe^{2+} de FeWO_4 en Fe^0 comme cela a déjà été suggéré dans le cas de la magnétite (Fe_3O_4). Pour maximiser la durée de vie des électrodes de FeWO_4 , cette réaction est donc à éviter. La plage de potentiel de $[-0.6;0] \text{ V vs. Ag/AgCl}$ appliquée à FeWO_4 lors des mesures de voltammétrie cyclique est donc justifiée.

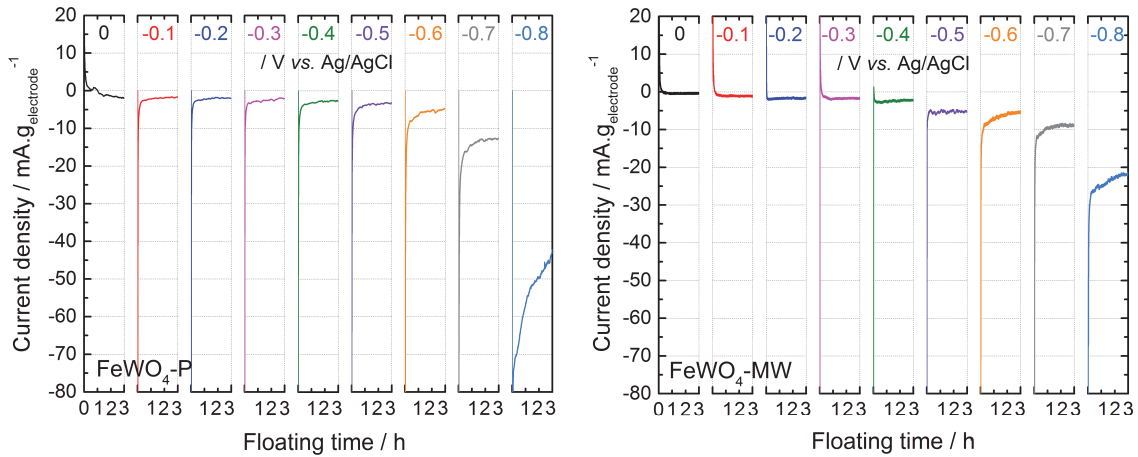


Figure II-10 : Évolution du courant de fuite d'électrodes de $FeWO_4$ obtenu par voie polyol (gauche) et micro-ondes (droite) lors de mesures potentiostatiques de 3h à différents potentiels (de 0 à -0.8 V vs. Ag/AgCl).

- Mesure de l'autodécharge de $FeWO_4$

A l'issu de chaque période potentiostatique, l'autodécharge a été mesurée sur l'électrode de $FeWO_4$ obtenu par voie polyol. Les profils de potentiel à circuit ouvert (open-circuit potential, OCP) ont été tracés en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$ (méthode de Conway^[II.70, 77]) afin d'essayer de connaître l'origine des réactions se produisant au sein de l'électrode (Figure II-11).

On observe tout d'abord sur la Figure II-11a que dans tous les cas, l'électrode se décharge au-delà de 0 V vs. Ag/AgCl. Deux comportements bien distincts sont visibles selon le potentiel imposé lors des tests de vieillissement calendaire. Après avoir été polarisée à 0 V vs. Ag/AgCl, le potentiel de l'électrode augmente progressivement pour se stabiliser aux alentours de 0.45 V vs. Ag/AgCl, ce qui correspond approximativement à la valeur de son OCP de départ (0.4 V vs. Ag/AgCl). En revanche, après une polarisation de 3h dans les potentiels négatifs par rapport à Ag/AgCl, l'OCP de l'électrode tend vers une valeur de 0.15 V vs. Ag/AgCl. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie des Fe^{3+} réduits en Fe^{2+} lors de la polarisation à un potentiel inférieur à 0 V vs. Ag/AgCl ne seraient pas « spontanément ré-oxydables ». Après une polarisation et un retour à l'équilibre, la proportion de Fe^{2+} dans l'électrode serait alors supérieure à celle observée au départ (qui est proche de 45%, d'après les spectres Mössbauer, cf. Figure II-6).

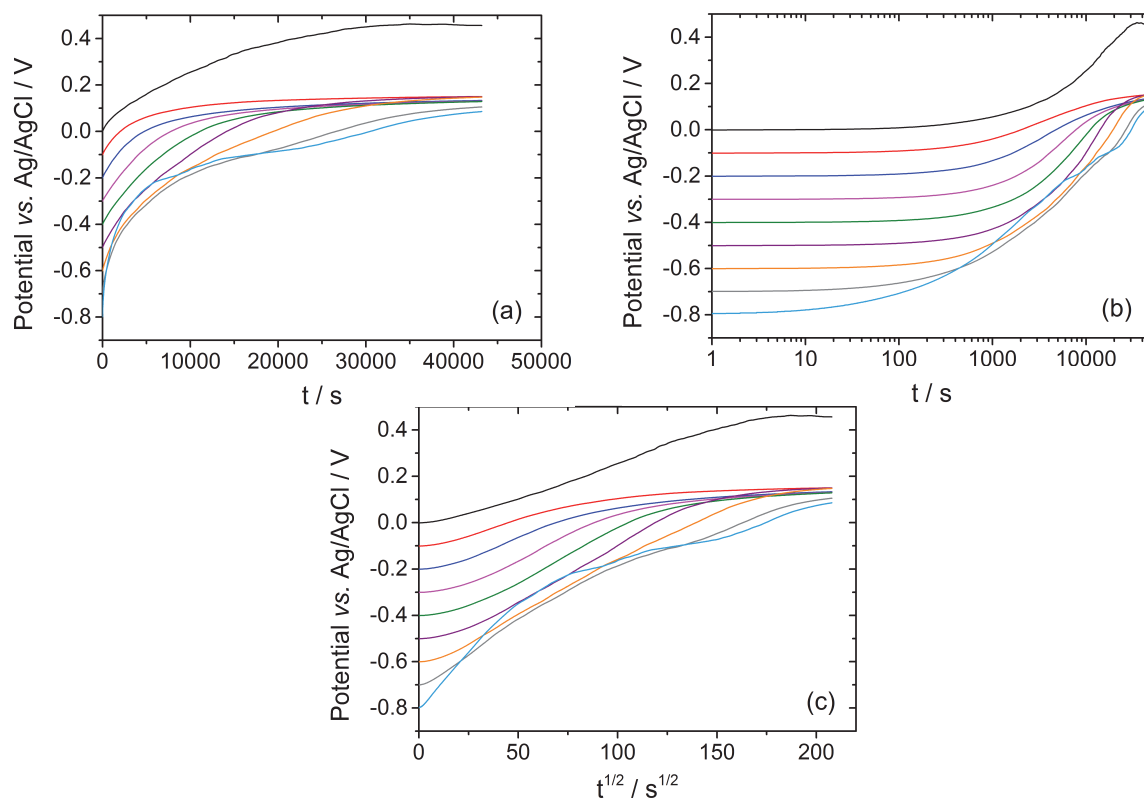


Figure II-11 : Profils d'autodécharge à température ambiante d'une électrode de $FeWO_4$ obtenue par voie polyol. Évolution du potentiel en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$ (a, b et c)

Les travaux de Conway ^[II.70, 77] ont montré qu'il était possible de séparer les réactions d'origine faradique limitées par la diffusion (réactions d'un élément de l'électrolyte présent en faible quantité, par exemple) qui possèdent un profil linéaire en fonction de $t^{1/2}$ (Figure II-11c) de celles limitées par l'activation (typiquement un retour de l'électrolyte vers un état thermodynamique plus stable) dont la linéarité se retrouve sur la courbe $E=f(\log t)$ (Figure II-11b) après un plateau. L'autre mécanisme pouvant influencer sur l'autodécharge d'une électrode correspond à une redistribution des charges ^[II.85, 86] au sein de celle-ci (cf. Annexe D), dont la cinétique est généralement limitée par la résistivité des électrodes dans le cas de matériaux pseudocapacitifs. Dans ce cas, le potentiel forme un profil semblable à celui d'une réaction contrôlée par l'activation avec une droite en fonction de $\log t$, mais celle-ci dépend alors du potentiel appliqué au départ (V_i).

L'autodécharge de l'électrode de $FeWO_4$ -P semble être régie par différents mécanismes. En effet, de manière générale, on peut observer sur les profils tracés en fonction de $\log t$ (Figure II-11b) un premier plateau dont la longueur dépend du potentiel initial appliqué (V_i). Celui-ci est suivi d'une augmentation progressive du potentiel, de laquelle on peut dégager deux parties: une première phase relativement linéaire de pente

variable selon V_i , s'arrêtant environ à 0.05 V *vs.* Ag/AgCl et une deuxième partie correspondant ensuite à un ralentissement du processus d'autodécharge. Ce type de comportement, observé après toutes les étapes de polarisation (sauf peut-être après $V_i = -0.8$ V *vs.* Ag/AgCl), correspondrait typiquement à un couplage entre une réaction faradique limitée par l'activation et une redistribution des charges, comme cela a déjà été démontré par exemple sur des électrodes de MnO_2 [II.75]. Dans ce cas, la réaction contrôlée par l'activation déchargerait la surface de $FeWO_4$ jusqu'à un potentiel supérieur au potentiel du cœur du matériau. Les charges seraient alors redistribuées du cœur vers la surface de l'électrode pour supprimer ce gradient de potentiel, entraînant la diminution de la vitesse d'autodécharge qui est observée au-delà de 0.05 V *vs.* Ag/AgCl. Les réactions contrôlées par l'activation pouvant se produire correspondraient à un retour dans un état thermodynamique plus stable (i) de $FeWO_4$ -P (vraisemblablement à un potentiel de 0.1 V *vs.* Ag/AgCl une fois les premières séries de polarisation négative effectuées) et (ii) de l'électrolyte, particulièrement lors des polarisations à potentiel plus faible où sa limite de stabilité (théoriquement ≈ -0.6 V *vs.* Ag/AgCl à pH neutre) a été atteinte. Pour confirmer ces hypothèses, d'autres tests semblent nécessaires, notamment des répétitions de mesures à différents potentiels après divers temps de maintien qui permettraient d'observer l'impact de la redistribution des charges [II.76].

Sur la Figure II-11c, on peut observer, à partir de $V_i \approx -0.7$ V *vs.* Ag/AgCl, une dépendance linéaire de l'évolution du potentiel en fonction de $t^{1/2}$, laissant supposer la présence de possibles réactions faradiques contrôlées par la diffusion. Après polarisation à -0.8 V *vs.* Ag/AgCl, une très forte pente est notamment visible jusqu'à $t^{1/2} \approx 30$ s^{1/2}. Nous avons vu qu'à un tel potentiel, une réaction importante se produisait dans l'électrode (Figure II-10), qui a été attribuée à la réduction du Fe^{2+} de $FeWO_4$ en Fe^0 . Celle-ci pourrait alors être responsable de la linéarité entre l'OCP et $t^{1/2}$. Les mesures étant effectuée à température ambiante sans bullage à l'azote, une autre réaction possible correspondrait à la réduction de l'oxygène dissout dans l'électrolyte au niveau des électrodes qui, étant présente en faible concentration, serait limitée par la diffusion (cf. Annexe D).

Dans les articles traitant de l'autodécharge des supercondensateurs, seuls deux traitent des mécanismes se produisant sur des matériaux pseudocapacitifs (sur RuO_2 [II.83] et MnO_2 [II.75]) et les réactions se produisant sur ces électrodes sont encore mal comprises. De même, les processus régissant l'autodécharge de $FeWO_4$ restent encore flous mais semblent provenir de différents facteurs : l'électrolyte qui tend à revenir dans son domaine de stabilité lorsqu'il a été soumis à des potentiels trop faibles, la chimie et la stabilité de

FeWO_4 qui semble se décharger spontanément et dont le Fe^{2+} paraît se réduire en Fe^0 à bas potentiel. Lorsque le matériau est soumis à un potentiel compris dans sa plage de stabilité (-0.6/0 V *vs.* Ag/AgCl), son autodécharge semble provenir d'un couplage de réactions faradiques contrôlées par l'activation et de redistribution des charges au sein de l'électrode comme cela a déjà pu être démontré sur MnO_2 [II.75]. Ces réactions n'ont malheureusement pas pu être identifiées avec précision et des mesures complémentaires sont donc nécessaires afin de les déterminer et de pouvoir ultérieurement empêcher leur apparition.

Les caractérisations effectuées sur FeWO_4 ont montré que sa plage de potentiel de stabilité est située dans les potentiels négatifs *vs.* Ag/AgCl. Une cellule $\text{FeWO}_4/\text{FeWO}_4$ présenterait une faible tension de cellule (0.6 V). Pour augmenter cette dernière, l'étape suivante consiste donc à combiner une électrode de FeWO_4 à une électrode positive afin de fabriquer une cellule asymétrique aqueuse et la caractériser. L'étude d'un système $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$, fonctionnant sur 1.4 V, est présentée dans la section suivante.

II.5. Étude d'une cellule asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le tungstate de fer (FeWO_4) possède, lorsqu'il est cyclé en milieu aqueux neutre, une signature électrochimique particulièrement rectangulaire, fait rare pour un matériau pseudocapacitif. En règle générale, les CVs obtenus sur ce type de composés dévient de cette forme rectangulaire idéale et peuvent posséder des pics redox (Fe_3O_4 [II.23, 87], MnFe_2O_4 [II.62] ou certains polymorphes de MnO_2 par exemple [II.28, 88, 89]) qui sont caractéristiques d'une variation de degré d'oxydation du matériau plus importante autour d'une certaine valeur de potentiel [II.62]. Ce n'est pas le cas de FeWO_4 dont le changement de valence semble s'effectuer parfaitement linéairement sur toute sa fenêtre électrochimique de stabilité (ce point a fait l'objet d'études *in situ/operando* présentées dans le chapitre suivant). Cette spécificité semble lui conférer une excellente stabilité en cyclage qui a notamment été démontrée sur plus de 10 000 cycles au cours de cette thèse, dans une cellule 3 électrodes. Pour aller plus loin dans l'étude de ce matériau, il semble judicieux de tirer profit de sa plage de potentiel négative *vs.* Ag/AgCl en l'utilisant dans la fabrication de systèmes asymétriques, combiné par exemple à MnO_2 comme matériau d'électrode positive. Les dispositifs ainsi obtenus pourraient alors posséder une excellente cyclabilité, caractéristique très rarement montrée par des cellules entièrement composées de matériaux pseudocapacitifs.

II.5.1. Avantages de FeWO_4

Du fait de la plage de potentiel réduite de FeWO_4 (0.6 V) et de sa modeste capacité gravimétrique, un dispositif symétrique $\text{FeWO}_4/\text{FeWO}_4$ ne présenterait que peu d'intérêt en termes de densités d'énergie et de puissance. Pour améliorer ces caractéristiques, nous avons vu précédemment que la fabrication de systèmes asymétriques était possible. Dans ce cas, les deux électrodes peuvent être utilisées sur la totalité de leur plage de potentiel, permettant ainsi d'accroître la tension de cellule globale du dispositif (Figure II-12).

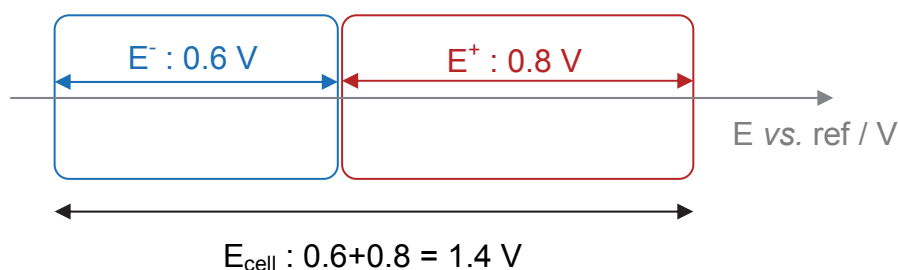


Figure II-12 : Supercondensateur asymétrique présentant une tension de cellule de 1.4 V.

FeWO_4 possède un avantage intéressant pour la fabrication d'une cellule asymétrique : il est stable dans les potentiels négatifs par rapport au couple Ag/AgCl . En effet, à ce jour, très peu de matériaux pseudocapacitifs sont capables de cycliser en milieu aqueux neutre dans ces conditions. Les MXènes étudiés notamment par le Pr. Gogotsi ont déjà démontré qu'ils pouvaient être cyclisés entre -0.75 et 0 V vs. Ag/AgCl en milieu K_2SO_4 [II.90]. La magnétite, Fe_3O_4 [II.23, 58, 87], peut également satisfaire cette exigence. Néanmoins, nous avons vu dans la partie précédente que ses voltammogrammes ne sont pas réellement rectangulaires [II.58] et possèdent souvent une contribution faradique qui s'accroît au cours du cyclage. Il s'en suit alors une perte irréversible de capacité au fil des cycles qui peut être attribuée à ces réactions « parasites ». Ce sont pour l'instant les rares exemples de matériaux pseudocapacitifs pouvant être utilisés en tant qu'électrode négative dans une cellule asymétrique complète avec, par exemple, MnO_2 à l'électrode positive.

La stabilité en cyclage d'un supercondensateur asymétrique dépend évidemment de celle de ses deux matériaux d'électrode. Comme nous l'avons vu précédemment, l'excellente cyclabilité de FeWO_4 (démontrée sur 10 000 cycles) semble être due à une très bonne stabilité structurale assurée par la présence du tungstène. Les voltammogrammes sont quasi rectangulaires (absence totale de pic ou de vague redox) et ne changent pas d'allure en fonction du nombre de cycles. MnO_2 , très étudié dans la littérature, a également

déjà démontré une très bonne tenue en cyclage avec des tests électrochimiques sur plus de 100 000 cycles ^[II.52, 91]. Par conséquent, la fabrication d'une cellule $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ paraît pertinente et pourrait posséder une remarquable durée de vie qui n'a jamais été démontrée sur plus de quelques milliers de cycles pour des supercondensateurs asymétriques possédant deux matériaux pseudocapacitifs (5000 cycles pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ ^[II.87], 1000 cycles pour VN/MnO_2 ^[II.92]). Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, la conception de cellules comprenant deux oxydes pseudocapacitifs comme $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ pourrait être la clé qui permettrait aux supercondensateurs d'atteindre les fortes densités d'énergie volumiques qui sont nécessaires pour de nombreuses applications.

Des systèmes asymétriques $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ ont donc été fabriqués en utilisant le tungstate de fer synthétisé par voie polyol ($\text{FeWO}_4\text{-P}$). Leur comportement électrochimique a été caractérisé par des tests de cyclabilité combinés à un vieillissement calendaire (mesures à tension constante dans l'état chargé du système) et des mesures de l'autodécharge. Cette étude est présentée dans les prochains paragraphes et a fait l'objet d'une publication parue dans la revue *Journal of Power Sources* ^[II.93].

II.5.2. $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$: conditions expérimentales

II.5.2.1. Matériaux, électrodes et assemblage des dispositifs

Pour l'étude de cellules complètes $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$, du dioxyde de manganèse commercial ($\text{MnO}_2\text{-HSA}$, Erachem Comilog) de structure cryptomélané a été utilisé. Le $\text{FeWO}_4\text{-P}$ (synthèse polyol, cf. II.2.2) a été choisi en tant que matériau actif pour l'électrode négative de la cellule. Il s'agit en effet du matériau le plus étudié au cours de cette thèse car comme nous l'avons montré dans la partie II.4, son diffractogramme correspond bien à la structure wolframite attendue sur ce composé (Figure II-2) et sa capacité est supérieure à celle obtenue par voie hydrothermale (Figure II-7). Le tungstate de fer obtenu par voie micro-ondes possède une capacité supérieure mais sa stœchiométrie n'est pas encore déterminée avec précision (composé amorphe, oxyde ou oxyhydroxyde hydraté ou non...). Une solution de LiNO_3 5M a quant à elle été utilisée en tant qu'électrolyte. Cet électrolyte présente en effet une très forte conductivité ionique (environ $200 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) et un bon comportement à basse température ^[II.94].

Les électrodes ont été fabriquées selon la procédure décrite dans le paragraphe II.3.2. Elles comprennent de 60% de matériau actif, 30% d'additif conducteur (noir de carbone) et de 10% de PTFE pour en garantir la tenue mécanique.

Pour assurer la bonne stabilité en cyclage d'un système complet, ses électrodes doivent posséder la même capacité (charge électrique en coulomb). En effet, dans le cas contraire, l'équilibre des charges se ferait automatiquement au sein de la cellule pendant les tests électrochimiques. Pour cela, l'électrode la plus « faible » serait cyclée sur une plage de potentiel plus large que sa fenêtre de stabilité et inversement pour l'électrode dont la capacité serait la plus élevée. S'en suivrait alors une probable dégradation des performances de l'électrode la plus faible au cours du cyclage, et donc du système. Assurer l'équilibre des charges entre les deux électrodes d'une cellule complète permet de faire en sorte qu'elles soient bien utilisées dans leurs plages de stabilité respectives et ainsi de maximiser leur durée de vie. Pour cela, compte-tenu des capacités gravimétriques des deux matériaux d'électrodes de la cellule asymétrique (Tableau II-5), un ratio massique de $FeWO_4/MnO_2 \approx 80/16 = 5$ a été utilisé lors de la fabrication des électrodes. Les électrodes utilisées dans les dispositifs fabriqués possédaient des masses surfaciques de 2.2 ± 0.1 et $11.1 \pm 0.1 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour MnO_2 et $FeWO_4$, respectivement.

Tableau II-5 : Performances électrochimiques des matériaux d'électrodes utilisés

	$FeWO_4$	MnO_2
Largeur de la plage de potentiel	0.6 V	0.8 V
Capacité C à 20 mV.s⁻¹	27 F.g ⁻¹	100 F.g ⁻¹
Charge électrique Q à 20 mV.s⁻¹	16 C.g ⁻¹	80 C.g ⁻¹

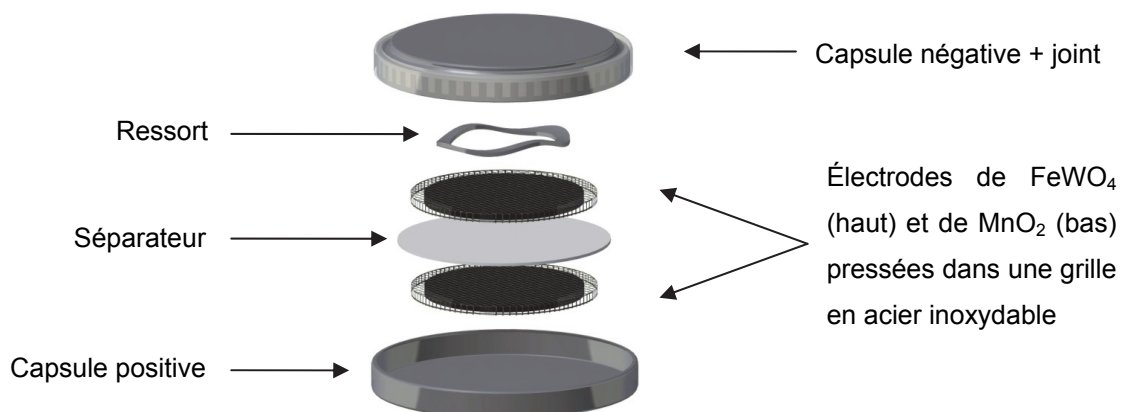


Figure II-13 : Schéma de la cellule $FeWO_4/MnO_2$ assemblée dans une pile bouton 2032.

Avant d'assembler les cellules $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$, leurs électrodes ont été soumises séparément à 1000 cycles à une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à ce que leur capacité soit constante. Par la suite, ces dernières ont été polarisées à 0 V vs. Ag/AgCl pour s'assurer qu'elles cyclent bien dans leurs plages de potentiel respectives ($[-0.6;0]$ V vs. Ag/AgCl pour FeWO_4 et $[0;0.8]$ V vs. Ag/AgCl pour MnO_2) lors des mesures électrochimiques effectuées sur les systèmes complets. Après cette étape, les électrodes ont été isolées électriquement par un séparateur en fibres de verre imbibé préalablement d'électrolyte, et ont été assemblées dans une pile bouton 2032 (Figure II-13).

II.5.2.2. Caractérisations électrochimiques : voltammétrie cyclique, impédance complexe et autodécharge

Pour caractériser électrochimiquement les dispositifs complets $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$, des tests de cyclabilité (durée de vie en cyclage) par voltammétrie cyclique (sur 40 000 cycles) et des tests de vieillissement calendaire (application d'une tension constante et mesure du courant induit, « chronoampérométrie ») couplés à des mesures d'autodécharge (« shelf life » en anglais : durée de vie sur étagère) ont été effectués.

Ces caractérisations se sont déroulées en trois étapes. Tout d'abord, la cellule a été soumise à 30 voltammogrammes (CVs) à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0 et 1.4 V (valeur de tension de fonctionnement correspondant à la somme des plages de stabilité des deux électrodes). Ensuite, la tension de cellule a été maintenue à différentes valeurs pendant 3h (mesures potentiostatiques ou chronoampérométrie). Durant cette étape, le courant de fuite a été collecté. Enfin, le système complet est laissé à circuit ouvert et une acquisition de son autodécharge (évolution de la tension en fonction du temps, à circuit ouvert) est effectuée pendant 12h. Cette séquence (mesures potentiostatiques + autodécharge) est exécutée 6 fois à différentes tensions de maintien allant de 1.1 à 1.6 V, après que la cellule ait effectué 20 000 et 40 000 cycles. En guise de témoin, une autre cellule asymétrique utilisant les mêmes masses de matériaux actifs a été assemblée et a effectué 40 000 CVs sans avoir été soumise à ces tests de vieillissement accélérés. Un schéma explicatif de ces mesures est présenté sur la Figure II-14.

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ont également été effectuées sur les systèmes asymétriques complets à l'état chargé afin de suivre l'évolution de leur comportement et notamment de leur résistance en série équivalente (Equivalent Series Resistance, ESR) au cours du

cyclage. Ces mesures ont été effectuées en appliquant une tension sinusoïdale d'amplitude 10 mV autour de 1.4 V à des fréquences allant de 200 kHz à 5 mHz. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans le paragraphe suivant.

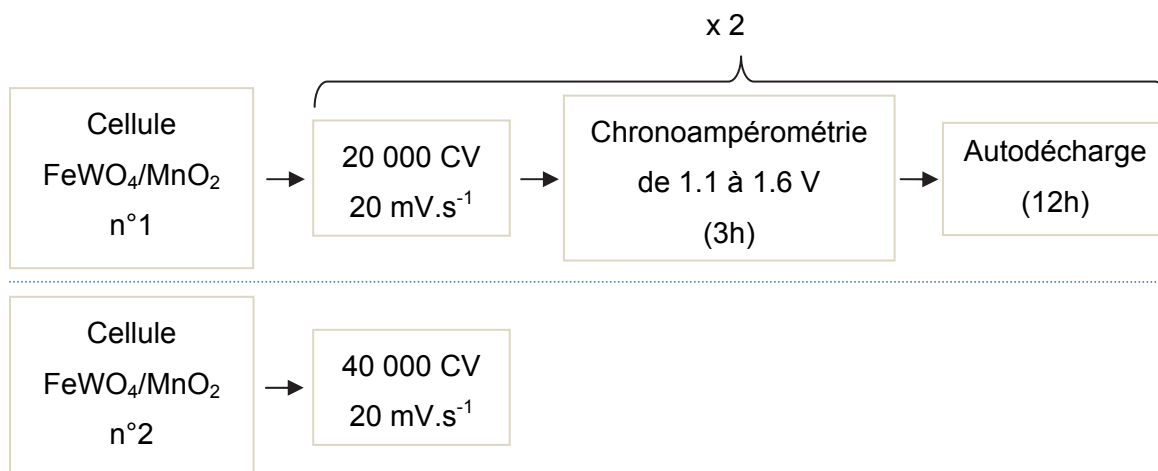


Figure II-14 : Schéma de la procédure de tests des cellules asymétriques $FeWO_4/MnO_2$

II.5.3. $FeWO_4/MnO_2$: Résultats

II.5.3.1. Caractérisation électrochimique des électrodes

Des voltammogrammes des électrodes de $FeWO_4$ et de MnO_2 obtenus séparément lors des cyclages préliminaires sont exposés sur la Figure II-15.

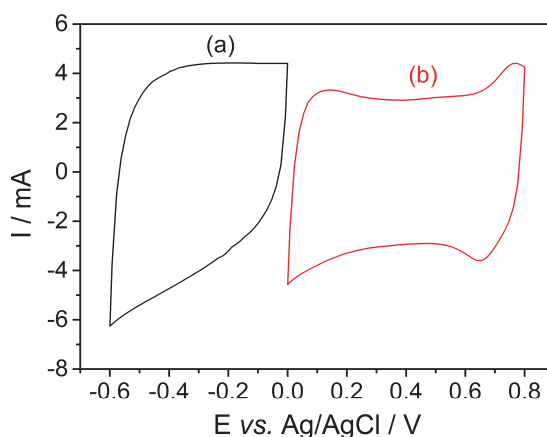


Figure II-15 : Voltammogrammes typiques de (a) $FeWO_4$ et (b) MnO_2 .

Vitesse de balayage : 20 mV.s^{-1} ; Électrolyte : $LiNO_3 \text{ } 5M$

L'électrode de tungstate de fer a été cyclée entre -0.6 et 0 V vs. Ag/AgCl en milieu $LiNO_3 \text{ } 5M$. Dans cette plage de potentiel, le matériau montre un comportement

pseudocapacitif faisant intervenir des réactions de surface extrêmement réversibles impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.4.2. La capacité calculée à partir des voltammogrammes à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ($25 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ de FeWO_4 au $1000^{\text{ème}}$ cycle) est en accord avec les résultats obtenus précédemment sur ce matériau en cellule 3 électrodes. L'électrode de MnO_2 , quant à elle, a été cyclée dans les mêmes conditions que FeWO_4 , mais dans une fenêtre de potentiel complémentaire (0-0.8 V vs. Ag/AgCl). La capacité gravimétrique calculée au $1000^{\text{ème}}$ cycle est de $100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ de MnO_2 . Sur le voltammogramme, deux légers pics redox sont visibles entre 0.7 et 0.8 V vs. Ag/AgCl et peuvent être attribués à l'intercalation partielle des cations Li^+ dans la structure tunnel de la cryptomélane ^[II.61].

II.5.3.2. Cyclage du dispositif asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$

- Étude des voltammogrammes

Les capacités de toutes les électrodes utilisées dans les deux cellules complètes étaient de $120 \pm 10 \text{ mC}$. Pour respecter les plages de potentiel de stabilité des deux électrodes (-0.6/0 et 0/0.8 V vs. Ag/AgCl pour respectivement FeWO_4 et MnO_2), les dispositifs ont été cyclés entre 0 et 1.4 V à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

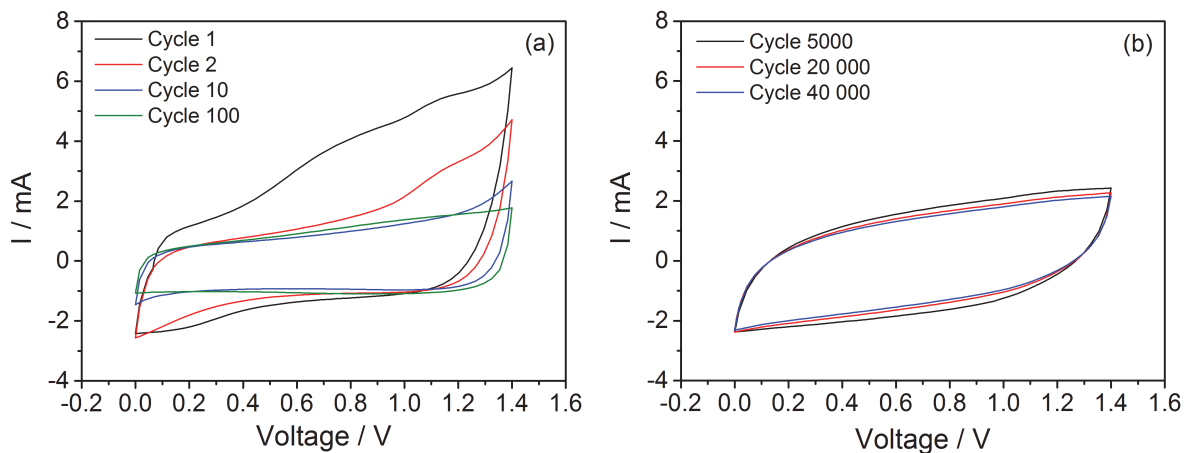
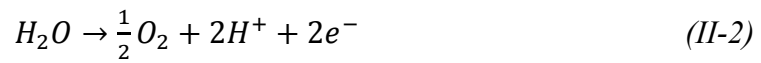


Figure II-16 : Voltammogrammes de la cellule n'ayant pas subi de tests de vieillissement calendaire (cellule 2) ; (a) Premiers cycles ; (b) 5000, 20 000 et 35 000^{ème} cycles.

Les voltammogrammes obtenus sur la cellule témoin (n'ayant pas subi de tests de vieillissement calendaire, appelée « cellule 2 » par la suite) sont montrés sur la Figure II-16. Quelques dizaines de cycles sont nécessaires à la cellule avant d'atteindre un régime stable. Lors des premiers cycles, un phénomène irréversible est visible dans la partie

oxydation des CVs, particulièrement aux potentiels les plus élevés (Figure II-16a). Celui-ci peut être attribué à une oxydation de l'électrolyte (de l'eau) entraînant une production d'oxygène. En effet, dans une cellule à 3 électrodes, les potentiels à circuit ouvert (OCP) des deux électrodes du système sont positifs (respectivement aux alentours de 0.4 et 0.3 V vs. Ag/AgCl pour $FeWO_4$ et MnO_2). Il paraît donc possible que lors de l'assemblage de la cellule en pile bouton, les OCP des électrodes aient été légèrement déplacés du potentiel initialement fixé (0 V vs. Ag/AgCl, appliqué lors de la polarisation des électrodes) vers des valeurs plus élevées. Par conséquent, une réaction de production d'oxygène (équation II-2) a pu avoir lieu à l'électrode positive (MnO_2) lors des premiers cycles du dispositif complet.



La configuration en pile bouton qui a été utilisée ici ne permet malheureusement pas d'observer l'évolution du potentiel de chaque électrode lors du cyclage et ainsi de confirmer cette hypothèse. Le volume de gaz qui a potentiellement été produit durant les 10 premiers cycles a été calculé à partir des CVs, en considérant que seul du dioxygène (O_2) a été produit. La capacité (coulomb) de chaque cycle a été calculée en intégrant le voltammogramme correspondant. Ensuite, la valeur de capacité du 100^{ème} cycle (Q_{100} , en coulomb), pour lequel aucun dégagement gazeux n'est visible a été soustraite. La valeur de capacité restante (Q_{O_2}) a été attribuée à la formation de dioxygène O_2 .

$$Q_{O_2} = \sum_{i=1}^{10} (Q_i - Q_{100}) = Q_1 - Q_{100} + Q_2 - Q_{100} + \dots + Q_{10} - Q_{100} \quad (II-3)$$

Le volume correspondant (V_{O_2} , mm^3) a alors pu être calculé grâce à l'équation :

$$V_{O_2} = \frac{Q_{O_2} \times V_m}{q_{e^-} \times N_A} \quad (II-4)$$

Q_{O_2} représente l'excès de capacité (en coulomb) dû à la production de dioxygène, V_m le volume molaire de O_2 à température ambiante ($mm^3 \cdot mol^{-1}$), q_{e^-} la charge électrique (en coulomb) d'un électron et N_A la constante d'Avogadro (mol^{-1}). Les valeurs du volume de dioxygène produit à chaque cycle sont données dans le Tableau II-6. Une valeur d'environ 20 mm^3 est obtenue sur le total des 10 premiers cycles, ce qui correspond approximativement à 2% du volume total interne de la pile bouton, qui est d'environ 940 mm^3 . Une telle expansion de volume ne semble pas pouvoir avoir une influence sur la stabilité en cyclage du système et n'était pas suffisante pour provoquer la défaillance de la cellule (surpression entraînant par exemple son dessertissage). Par la suite, la forme des

voltammogrammes se stabilise et reste constante (forme rectangulaire) même après 40 000 cycles (Figure II-16 b).

Tableau II-6 : Volume théorique de dioxygène produit par la cellule lors des premiers cycles.

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
V_{O_2} (mm ³)	11.5	3.2	1.9	1.2	0.9	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1	20.3

- Capacité gravimétrique et densité d'énergie volumique de la cellule

Les CVs étant rectangulaires, la capacité des deux systèmes a pu être calculée en intégrant ces dernières. On observe tout d'abord qu'à masses de matériaux actifs équivalentes, les deux cellules asymétriques possèdent des capacités très proches. Des tests de cyclabilité (40 000 cycles) ont été effectués sur les deux dispositifs sans baisse radicale des performances, avec une efficacité coulombique de 99.7% (rapport entre la capacité à décharge et à la charge) durant les 20 000 premiers cycles (avant les premiers tests de vieillissement calendaire), comme le montre la Figure II-17.

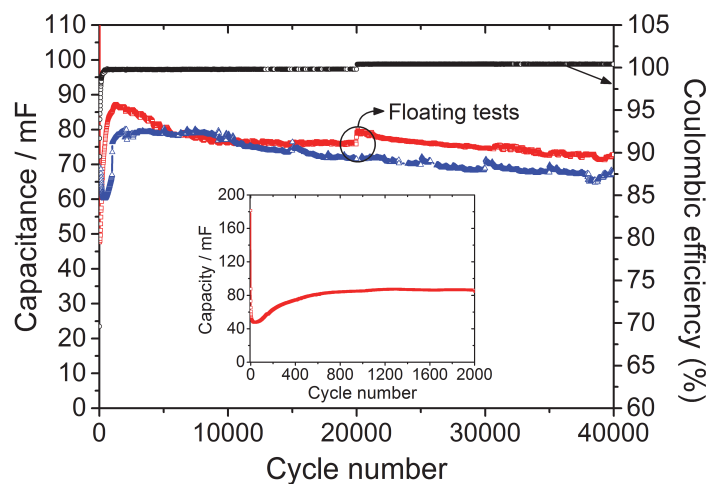


Figure II-17 : Évolution de la capacité des cellules asymétriques $FeWO_4/MnO_2$ en fonction du nombre de cycles. En rouge, la cellule ayant subi des tests de vieillissement calendaire (cellule 1), en bleu la cellule témoin (cellule 2). En noir, l'efficacité coulombique (rapport des capacités en décharge et en charge) de la cellule 1.
Insert : Les 2000 premiers cycles.

Les profils des deux courbes sont quasiment identiques et les essais de vieillissement calendaire effectués sur une des deux cellules (courbe en bleu) ne semblent pas avoir d'influence sur la cyclabilité du système $FeWO_4/MnO_2$. La forte capacité des

premiers cycles correspond à la charge voltammétrique due à la probable production de dioxygène évoquée précédemment. Les valeurs de capacité montrées sur la Figure II-17 (65-70 mF après 40 000 cycles selon la cellule) se traduisent par une capacité gravimétrique de 8 F.g^{-1} (par masse totale de matériaux actifs). Cette dernière a été comparée à la capacité gravimétrique théorique d'une cellule $FeWO_4/MnO_2$ (obtenue en prenant en compte les capacités des deux matériaux d'électrode), calculée en considérant celle-ci comme deux condensateurs associés en série (équation II-5):

$$C_{tot} [F.g^{-1}] = \frac{C_{FeWO_4} m_{FeWO_4} \times C_{MnO_2} m_{MnO_2}}{C_{FeWO_4} m_{FeWO_4} + C_{MnO_2} m_{MnO_2}} \times \frac{1}{m_{FeWO_4} + m_{MnO_2}} \quad (II-5)$$

Avec C la capacité (en $F.g^{-1}$) et m la masse (en g) des matériaux actifs. Les valeurs de capacité utilisées dans le calcul sont celles obtenues lors des 1000 cycles préliminaires (25 et 100 F.g^{-1} pour respectivement $FeWO_4$ et MnO_2) sur les deux électrodes. Le noir de carbone utilisé dans les électrodes de la cellule possède une capacité de l'ordre de 0.5 à 1 F.g^{-1} (variable selon la fenêtre de potentiel). Par conséquent, sa contribution a été négligée lors des calculs. On trouve alors une capacité gravimétrique de 9 F.g^{-1} (par masse totale de matériaux actifs) pour le système complet, ce qui est en accord avec la valeur de 8 F.g^{-1} obtenue en intégrant les voltammogrammes (par masse totale de matériau actif). Cette faible valeur est due principalement à la capacité gravimétrique modérée de $FeWO_4$ -P (environ 25 F.g^{-1} à 20 mV.s^{-1}) qui pénalise le système.

Cependant, comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, la fabrication d'une cellule complète présentant une forte capacité gravimétrique n'est pas la finalité de cette étude. La densité d'énergie volumique de la cellule, qui est le critère principal dans notre cas, a été calculée en tenant compte du volume apparent des deux électrodes (sans le collecteur de courant) et d'une capacité de 70 mF (valeur obtenue à la fin des 40 000 cycles). On obtient alors une valeur d'environ 1.3 Wh.L^{-1} . Cette dernière ne peut évidemment pas être directement comparée à la densité d'énergie volumique d'un supercondensateur commercial puisqu'aucune optimisation n'a été effectuée sur notre cellule de laboratoire. En revanche, nous pouvons la confronter à celle que posséderait un supercondensateur carbone/carbone dont les électrodes présenteraient une formulation (60% matériau actif, 30% noir de carbone, 10% PTFE) et une porosité (80%) identiques à celles de notre cellule $FeWO_4/MnO_2$. En fixant la capacité gravimétrique de ses électrodes à 100 F.g^{-1} (valeur typiquement obtenue avec un carbone activé), la densité d'énergie volumique d'un tel système serait alors de 0.9 Wh.L^{-1} (en milieu aqueux sur une tension

cellule de 1 V) ou 6.5 Wh.L^{-1} (organique 2.7 V). Malgré la capacité gravimétrique modeste de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ ($\sim 25 \text{ F.g}^{-1}$ à 20 mV.s^{-1}), le système $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ possède donc, à porosité et formulation d'électrodes équivalentes, une densité d'énergie volumique comparable à celle d'un EDLC fonctionnant en milieu aqueux. Une optimisation de la synthèse de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ ou l'utilisation du composé synthétisé par voie micro-ondes, pourrait mener à des performances volumiques très intéressantes sur une cellule asymétrique tout en conservant son excellente cyclabilité qui fait souvent défaut aux supercondensateurs pseudocapacitifs.

II.5.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ont été effectuées après différents nombres de cycles sur la cellule qui n'a pas subi de vieillissement accéléré (cellule 2). Les diagrammes de Nyquist obtenus après 10, 10 000 et 40 000 cycles sont montrés sur la Figure II-18.

Un dispositif présentant un comportement purement capacitif présenterait une impédance imaginaire pure ($Z_{\text{condensateur}} = 1/jC\omega$) caractérisée par une droite verticale qui couperait l'axe des réels (Z') à 0. Comme nous avons déjà pu l'observer par voltammétrie cyclique, la réponse de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ ressemble à celle d'un dispositif capacitif, mais en dévie légèrement, ce qui est dû à l'utilisation de deux matériaux d'électrodes pseudocapacitifs dont la conductivité électronique est faible. La capacité du dispositif, qui peut être évaluée à partir de la valeur de $-Z''$ à basse fréquence (i.e. 5 mHz, correspondant au point le plus haut sur les diagrammes), reste relativement la même tout au long du cyclage, confirmant les mesures effectuées par voltammétrie cyclique.

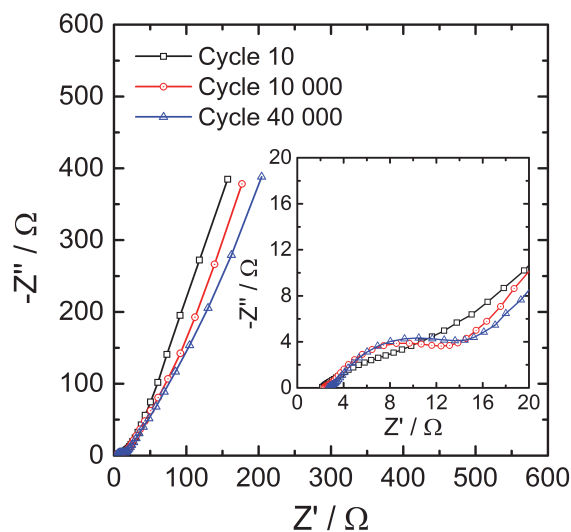


Figure II-18 : Diagramme de Nyquist de la cellule 2 chargée à 1.4 V, à différents stades du cyclage. Insert : hautes fréquences

Au niveau des hautes fréquences (Figure II-18, insert), on peut tout d'abord observer qu'il y a un décalage entre le premier point et l'axe des imaginaires. Celui-ci correspond à une résistance extérieure aux électrodes (résistance des contacts et du séparateur imbibé d'électrolyte) qui augmente légèrement au fil des cyclages (de 2.2 Ohms à 2.7 Ohms entre le 10^{ème} et le 40 000^{ème} cycle). Cette valeur pourrait être fortement réduite par une optimisation de l'assemblage de la cellule qui n'a pas été effectuée.

Ensuite, un demi-cercle apparaît, typiquement associé à un transfert de charge pouvant se produire aux différentes interfaces du supercondensateur (électrode/électrolyte, électrode/collecteur de courant ou même entre les particules d'une électrode) et qui est cohérent avec le courant de fuite qui est observable lorsqu'on polarise le dispositif à 1.4 V (Figure II-19) et qui sera évoqué dans le prochain paragraphe. La résistance associée à ce transfert de charge augmente légèrement au fil du cyclage mais ne semble pas pouvoir altérer la cyclabilité du système.

La résistance équivalente en série (Equivalent Series Resistance, ESR) a été évaluée à 1 kHz. Celle-ci augmente également très légèrement durant le cyclage de la cellule et passe de 4 Ω à 4.3 Ω entre le cycle 10 et le cycle 40 000, ce qui démontre la stabilité du dispositif $FeWO_4/MnO_2$ et appuie les résultats obtenus en cyclage.

II.5.3.4. $FeWO_4/MnO_2$: vieillissement calendaire

Après les 20 000 premiers cycles, une des deux cellules $FeWO_4/MnO_2$ (cellule 2) a été soumise à des tests de vieillissement accéléré (vieillissement calendaire), en utilisant la procédure indiquée dans la partie expérimentale (paragraphe II.5.2.2). Le courant de fuite a été collecté pendant chaque période de 3h de chronoampérométrie (application d'un potentiel et observation de l'évolution du courant induit), suite à quoi l'autodécharge du dispositif asymétrique a été évaluée (évolution de la tension de cellule à circuit ouvert sur une durée de 12h). Cette même séquence (20 000 cycles à 20 $mV.s^{-1}$ et tests de vieillissement calendaire) a été ensuite effectuée une seconde fois.

Lorsqu'une mesure de chronoampérométrie est effectuée sur un système de stockage électrochimique de l'énergie, si aucune réaction parasite ne se produit aux électrodes, le courant induit par la polarisation est nul et le système est stable. Au contraire, un fort courant de fuite correspondra à la présence importante de réactions parasites (dégradation de l'électrolyte ou des électrodes, par exemple) à la tension appliquée.

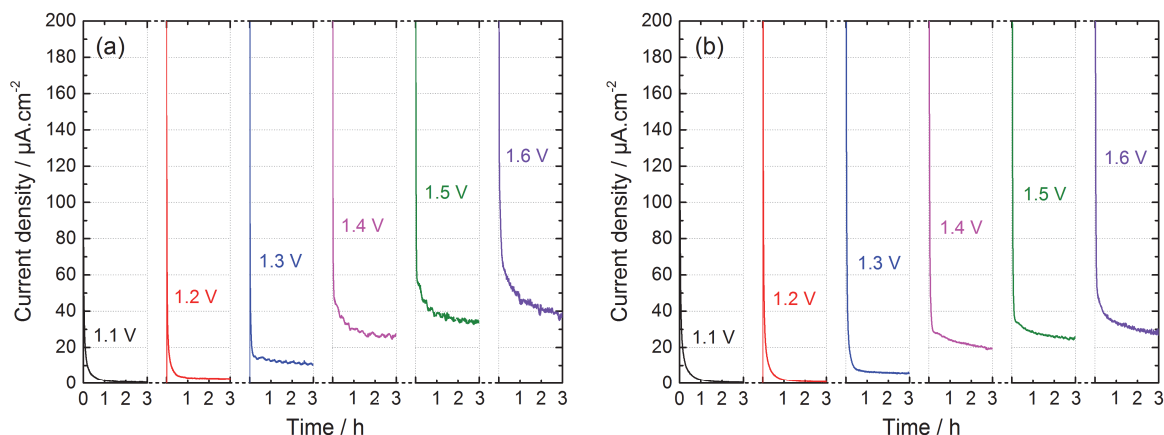


Figure II-19 : Évolution du courant de fuite de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ lors des tests de vieillissement calendaire (mesures potentiostatiques de 3h à des tensions de cellule allant de 1.1 à 1.6 V). (a) Après 20 000 cycles ; (b) après 40 000 cycles

Dans le cas du système $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$, pendant les mesures potentiostatiques, le courant de fuite décroît rapidement (en quelques secondes) avant d'atteindre un équilibre après un temps plus prolongé (cf. Figure II-19). Aux plus faibles tensions (< 1.4 V), le courant se stabilise au bout d'une heure environ et est quasiment nul en deçà de 1.3 V. En revanche, au niveau des différences de potentiel les plus élevées, le dispositif n'atteint pas d'équilibre en 3h et le courant de fuite augmente. Les réactions parasites survenant sur une ou sur les deux électrodes (corrosion du collecteur de courant, décomposition de l'eau avec production de H_2 et/ou O_2 , par exemple) dépendent donc de la tension appliquée. En traçant l'évolution théorique du potentiel des deux électrodes de la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes (Figure II-20), on peut voir que pour une tension de 1.1 V, l'électrode de MnO_2 se trouve théoriquement au niveau de la limite de stabilité de l'électrolyte, au-dessus de laquelle un dégagement de dioxygène (O_2) se produit.

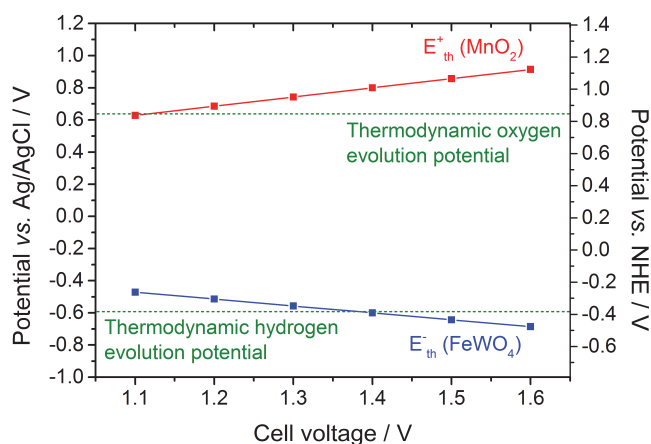


Figure II-20 : Limites théoriques en potentiel des électrodes positive et négative de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ pendant les tests de vieillissement calendaires. En pointillés verts les limites thermodynamiques théoriques de l'électrolyte (LiNO_3 5M, $\text{pH}=6.5$)

Au-delà de 1.4 V, l'électrode négative de $FeWO_4$ dépasse la limite théorique de production de dihydrogène (H_2). Aux fortes tensions de cellule, il se produit donc théoriquement à la fois un dégagement d' O_2 et de H_2 , (contre seulement un dégagement de O_2 aux faibles tensions de fonctionnement). Cela peut expliquer la valeur plus élevée du courant de fuite à partir de 1.4 V, visible sur la Figure II-19. Toutefois, il est important de noter que dans tous les cas, la valeur du courant de fuite décroît très rapidement pour atteindre des valeurs inférieures à $100 \mu A.cm^{-2}$ ($< 7.5 mA.g^{-1}_{\text{électrode}}$) en moins de 5 minutes. De plus, le courant obtenu après 3h de vieillissement calendaire reste très faible ($< 40 \mu A.cm^{-2} / 3 mA.g^{-1}_{\text{électrode}}$) et ce, même si les électrodes sont maintenues en dehors de leurs plages de stabilité respectives (*i.e.* lorsqu'une tension supérieure à 1.4 V est appliquée à la cellule $FeWO_4/MnO_2$). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées récemment par García-Cruz *et al.* [II.82] sur un système complet carbone/carbone en milieu aqueux (Li_2SO_4 2M). Les profils de courant de fuite après 20 000 et 40 000 cycles sont très similaires. Les valeurs d'intensités après 3h de chronoampérométrie sont même inférieures après que la cellule ait cyclé 40 000 fois, démontrant l'excellente stabilité du système $FeWO_4/MnO_2$.

II.5.3.5. $FeWO_4/MnO_2$: mesures d'autodécharge

A la fin de chaque période de chronoampérométrie (tous les 100 mV de 1.1 à 1.6 V), le système $FeWO_4/MnO_2$ a été laissé en circuit ouvert pendant 12 h afin de mesurer son autodécharge. La tension de cellule à circuit ouvert (« open-circuit voltage » en anglais, OCV) a été tracée en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$ comme préconisé par Conway [II.70] (Annexe D), afin d'obtenir des informations sur la nature des mécanismes impliqués dans l'autodécharge du dispositif.

Les mesures d'autodécharge confirment les observations effectuées à partir des mesures potentiostatiques. Après 20 000 cycles (Figure II-21 a-c), peu importe la tension appliquée au départ (V_i), une fois passée en circuit ouvert, l'OCV de la cellule décroît rapidement pour atteindre 1.2 V puis entre 1 et 1.1 V après 12h. Cette tendance est maintenue après 40 000 cycles (Figure II-21 d-f) mais, comme observé sur les mesures de chronoampérométrie, le système semble avoir acquis une meilleure stabilité puisque la tension finale (V_f) après 12h d'autodécharge est généralement supérieure à 1.1 V et ce, quelle que soit la tension initiale (V_i).

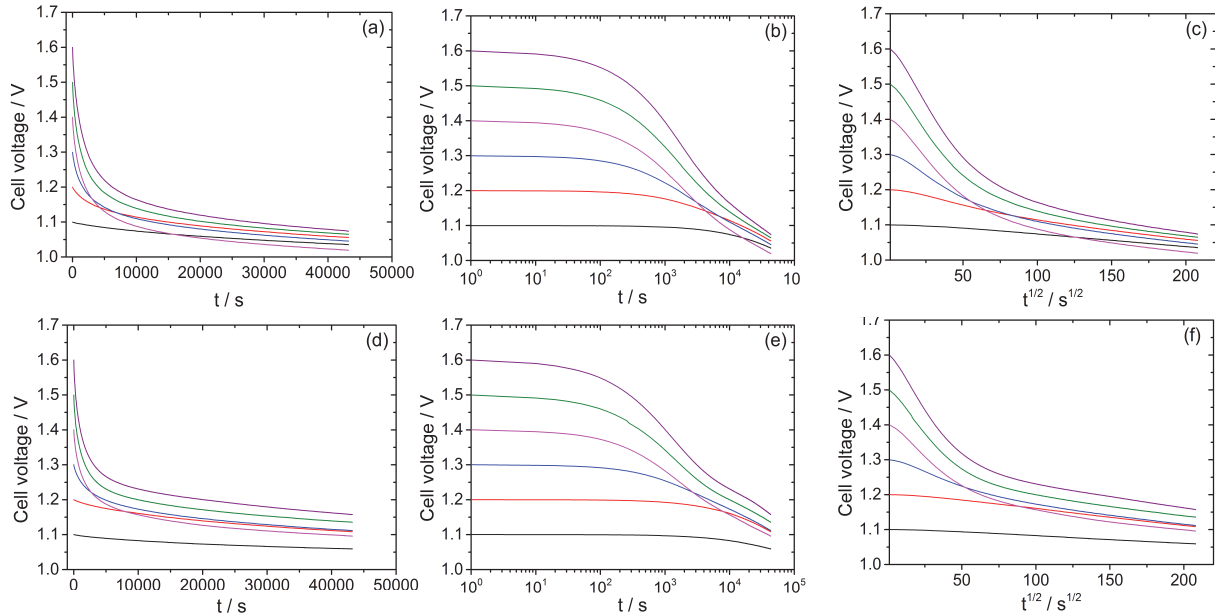


Figure II-21 : Profils d'autodécharge de la cellule asymétrique $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ n° 1, obtenus après 3h de chronoampérométrie à différentes tensions de cellule. (a, b, c) Après 20 000 cycles ; (d, e, f) après 40 000 cycles

En étudiant la Figure II-20, on constate qu'à 1.1 V, les deux électrodes se trouvent théoriquement à des potentiels compris dans les limites thermodynamiques de l'eau à pH 6.5 (correspondant à celui de LiNO_3 5M). Il est donc logique que la tension à circuit ouvert de la cellule se stabilise autour de cette valeur. Les réactions qui dominent le profil d'autodécharge (au moins aux plus faibles valeurs de t) pourraient alors correspondre à la diminution spontanée des surtensions présentes dans le système.

Pour déterminer l'origine des réactions régissant l'autodécharge de la cellule, il est intéressant de regarder l'évolution de l'OCV en fonction de $\log t$ et $t^{1/2}$ (Figure II-21 b-c et e-f), comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.4.3.1. En observant les courbes d'autodécharge en échelle logarithmique, on constate que pour $V_i > 1.3$ V, un plateau (pour $t < 10^2$ secondes) suivi de deux parties linéaires de pentes différentes sont observés. Ce type de comportement a déjà été observé sur des électrodes de MnO_2 [II.75] et l'autodécharge avait été assignée dans ce cas à un couplage entre des réactions faradiques dont la cinétique est contrôlée par l'activation et une redistribution des charges contrôlée par la résistance (cf. Annexe D). Cette hypothèse et l'allure de la courbe obtenue correspondent bien au modèle décrit par Andreas *et al.* [II.75], présenté dans l'Annexe D. Il faut néanmoins noter que les contributions des deux électrodes (FeWO_4 et MnO_2) sont prises en compte dans ces courbes. Le changement de pente observé pourrait alors

également représenter un changement de prépondérance dans les réactions d'autodécharge (autodécharge contrôlée par la cinétique de l'électrode de MnO_2 ou/et de $FeWO_4$). Au-delà de 1.4 V, les deux électrodes se trouvent théoriquement en dehors des limites de stabilité de l'électrolyte (Figure II-20). Une fois mises en circuit ouvert, celles-ci ont donc tendance à se décharger pour sortir de cet état de surtension et retrouver une plage de potentiel comprise entre les limites de stabilité de l'eau ^[II.70]. Or, la combinaison de deux pentes en échelle logarithmique sur les profils d'autodécharge est principalement visible pour des valeurs de $V_i \geq 1.4$ V. La partie linéaire décroissant le plus rapidement pourrait donc être attribuée aux retours combinés des deux électrodes dans la fenêtre électrochimique de stabilité de l'eau (réactions faradiques contrôlées par l'activation ^[II.70]). Une fois cette réaction terminée, la cinétique de l'autodécharge serait alors contrôlée par une autre réaction. Pour confirmer cette hypothèse, la présence d'une électrode de référence lors des mesures aurait été nécessaire. De plus, la répétition des tests après différents temps de maintien pourrait aider à départager les réactions contrôlées par l'activation (typiquement le retour de l'électrolyte dans son domaine de stabilité, dont la cinétique reste inchangée quel que soit le temps de maintien en tension) des autres mécanismes.

Pour $V_i = 1.1$ et 1.2 V, la courbe $OCV = f(\log t)$ ne montre pas réellement de partie linéaire après le plateau observé. En effet, dans ce cas, les deux électrodes se trouvent théoriquement à l'intérieur (ou très proche) de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Les réactions faradiques contrôlées par l'activation qui correspondraient à la suppression des surtensions présentes sur une/les électrode(s) ne sont donc pas visibles sur les courbes b et e de la Figure II-21. Cette hypothèse est confirmée par les mesures potentiostatiques qui montrent un courant de fuite quasiment nul pour des valeurs de tensions inférieures ou égales à 1.2 V (Figure II-19). En revanche, la représentation en fonction de $t^{1/2}$ montre un comportement quasiment linéaire, ce qui pourrait correspondre à des réactions redox limitées par la diffusion. La pente de ces droites est très faible (particulièrement pour $V_i = 1.1$ V), indiquant que ces réactions influent peu sur l'autodécharge de la cellule. Ce comportement pourrait correspondre à des espèces présentes dans l'électrolyte qui s'oxyderaient ou se réduiraient au niveau des électrodes. Il peut s'agir dans ce cas d'impuretés présentes dans l'électrolyte, ou de gaz dissout (O_2 et/ou H_2 qui se serait formé avant ou pendant les cyclages lorsque de fortes tensions ont été appliquées) ^[II.70].

Si on compare les profils d'autodécharge de la cellule complète avec ceux qui ont été obtenus sur une électrode de $FeWO_4$ en cellule 3 électrodes (cf. paragraphe II.4.3.3, Figure II-11), on s'aperçoit que l'autodécharge du dispositif complet est bien moindre que

celle de l'électrode de FeWO_4 seule qui se décharge complètement en environ 8 h à un potentiel supérieur à 0 V vs. Ag/AgCl. Sur la cellule asymétrique (Figure II-21a,d), la tension ne paraît pas avoir atteint son équilibre à la fin de la mesure. Des réactions seraient donc encore en train de se produire au niveau des électrodes à l'issue des 12 h d'autodécharge. Il semblerait donc que la cinétique d'autodécharge du système est beaucoup plus lente que celle observée en cellule 3 électrodes. Cet « effet tampon » pourrait être dû à la quantité limitée d'électrolyte présente dans la pile bouton. En effet, en cellule 3 électrodes, l'électrode de FeWO_4 est plongée dans l'électrolyte (environ 15 mL). La quantité d'espèces pouvant réagir avec l'électrode et entraîner son autodécharge est alors extrêmement élevée. Au contraire, dans la pile bouton, seuls quelques μL d'électrolyte sont nécessaires à imbiber le séparateur et donc les espèces en solution pouvant induire ce phénomène sont moins présentes autour d'elles. L'autodécharge est alors plus lente. Cet effet a été démontré récemment par Bélanger *et al.* sur un système complet comprenant des électrodes de carbone fonctionnalisées [II.95].

Dans tous les cas, ces analyses devront ultérieurement être confirmées par des mesures intégrant une électrode de référence, afin de pouvoir séparer les contributions des deux électrodes et d'observer l'évolution du potentiel de chacune d'entre elles en fonction du temps. De plus, répéter les mesures d'autodécharge sur une électrode en faisant varier la durée de polarisation pourrait permettre de distinguer les réactions contrôlées par l'activation (dont le profil reste identique quelle que soit la durée d'application de la tension initiale) des phénomènes de redistribution des charges (s'il y en a) contrôlés par la résistance de l'électrode (principalement sa résistivité électronique, étant donné que les oxydes utilisés sont mauvais conducteurs électroniques) ou la diffusion qui sont, eux, dépendants du temps de polarisation ou de la vitesse de charge des électrodes [II.71].

II.6. Conclusion – Chapitre II

FeWO_4 a été étudié pour la première fois en tant que matériau d'électrode de supercondensateur. Différents modes de synthèse (hydrothermale, polyol et micro-ondes) ont été employés permettant d'obtenir des nanoparticules de taille, de cristallinité et de composition chimique différentes (stœchiométrie, valence mixte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, particules plus ou moins cristallisées) qui ont été testées électrochimiquement. Le composé possède un comportement pseudocapacitif (voltammogrammes rectangulaires) en milieu aqueux

neutre, ce qui est très rarement reporté dans la littérature, que ce soit sur des oxydes ou d'autres composés. Les performances électrochimiques semblent être dépendantes de la surface spécifique du matériau, mais aussi du ratio Fe(III)/Fe(II) dans l'échantillon, de sa cristallinité ou encore de sa conductivité électronique. Des valeurs de capacité jusqu'à 105 F.g^{-1} (rapporté à la masse de matériau actif) ont été obtenues à 2 mV.s^{-1} sur le composé synthétisé par voie micro-ondes, ce qui est comparable aux valeurs démontrées typiquement par les carbones activés utilisés actuellement dans les dispositifs commerciaux. Cependant, la plus forte densité de $FeWO_4$ comparée aux carbones lui permet d'atteindre des performances par unité de volume beaucoup plus intéressantes. En effet, une capacité volumique maximale d'environ 65 F.cm^{-3} (rapportée au volume apparent de l'électrode) est ainsi obtenue contre seulement 25 F.cm^{-3} pour une électrode de carbone activé de 100 F.g^{-1} de porosité et formulation identiques.

Contrairement à de nombreux matériaux pseudocapacitifs reportés jusqu'à présent, la stabilité du tungstate de fer à la fois en cyclage (démontrée sur 10 000 cycles en cellule à 3 électrodes) et en vieillissement calendaire (faible courant de fuite) est excellente. Cette durée de vie est attribuée à la structure de $FeWO_4$ qui permettrait de placer les atomes de fer dans un environnement favorisant un comportement pseudocapacitif, tout en étant stabilisée par la présence du tungstène. L'étude de composés polycationiques en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs pourrait donc mener à la découverte de nouveaux matériaux pseudocapacitifs qui présenteraient à la fois une forte capacité et une excellente cyclabilité qui leur fait généralement défaut.

$FeWO_4$ présente l'avantage de posséder une plage de potentiel de stabilité qui est complémentaire de celle de MnO_2 . Des cellules asymétriques $FeWO_4/MnO_2$ ont donc été assemblées et testées sur une tension de cellule de 1.4 V. Une excellente durée de vie a été démontrée, à la fois en cyclage sur 40 000 cycles et par des essais de vieillissement calendaire effectués à différentes tensions de fonctionnement. Une telle stabilité n'avait jamais été reportée jusqu'à présent sur une cellule complète comportant deux composés pseudocapacitifs comme matériaux d'électrode fonctionnant en milieu aqueux. Du fait de la faible capacité du $FeWO_4$ -P utilisé dans l'électrode, la densité d'énergie de la cellule reste modeste. Cependant il semble possible d'effectuer de nombreuses optimisations (synthèse de $FeWO_4$, formulation et porosité des électrodes notamment) qui permettraient d'améliorer considérablement ses performances et d'obtenir une cellule complète en milieu aqueux possédant une forte densité d'énergie volumique.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que FeWO_4 est un matériau pseudocapacitif, mais ne permettent pas de connaître son mécanisme de stockage des charges. La comparaison de cet oxyde avec ZnWO_4 (non actif dans les mêmes conditions) semble cependant indiquer que le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est impliqué dans les transferts électroniques à l'origine de son comportement pseudocapacitif. Pour confirmer cette hypothèse et étudier plus en détail les réactions se produisant dans le matériau au cours du cyclage, des mesures *in/situ* et *operando* ont été effectuées. Les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les résultats obtenus sont exposés dans le chapitre suivant.

Références – Chapitre II

- [II.1] M. Mai and C. Feldmann, *J. Mater. Sci* **47** (2012) 1427-1435.
- [II.2] H. Wang, F. D. Medina, Y. D. Zhou and Q. N. Zhang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10356-10362.
- [II.3] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami and P. Fornasiero, *Chem. Phys. Lett.* **498** (2010) 113-119.
- [II.4] P. Patureau, M. Josse, R. Dessapt, J.-Y. Mevellec, F. Porcher, M. Maglione, P. Deniard and C. Payen, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 10623-10631.
- [II.5] S. H. Yu, B. Liu, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 639-647.
- [II.6] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang and C. Song, *Electrochim. Acta* **157** (2015) 15-22.
- [II.7] X. Xu, J. Shen, N. Li and M. Ye, *Electrochim. Acta* **150** (2014) 23-34.
- [II.8] J. Tang, J. Shen, N. Li and M. Ye, *J. Alloy. Compd.* **666** (2016) 15-22.
- [II.9] L. Niu, Z. Li, Y. Xu, J. Sun, W. Hong, X. Liu, J. Wang and S. Yang, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 8044-8052.
- [II.10] U. Nithiyantham, S. R. Ede, S. Anantharaj and S. Kundu, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 673-686.
- [II.11] H. Cid-Dresdner and C. Escobar, *Z. Kristallogr.* **127** (1968) 61.
- [II.12] M. A. P. Almeida, L. S. Cavalcante, C. Morilla-Santos, C. J. Dalmaschio, S. Rajagopal, M. S. Li and E. Longo, *CrystEngComm* **14** (2012) 7127-7132.
- [II.13] K. Sieber, K. Kourtakis, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 721-725.
- [II.14] M. A. P. Almeida, L. S. Cavalcante, C. Morilla-Santos, P. N. L. Filho, A. Beltrán, J. Andrés, L. Gracia and E. Longo, *Mater. Charact.* **73** (2012) 124-129.
- [II.15] C. Gong, Y.-J. Bai, J. Feng, R. Tang, Y.-X. Qi, N. Lun and R.-H. Fan, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 4209-4215.
- [II.16] W. Wang, L. Hu, J. Ge, Z. Hu, H. Sun, H. Sun, H. Zhang, H. Zhu and S. Jiao, *Chem. Mater.* (2014).
- [II.17] S. Kang, Y. Li, M. Wu, M. Cai and P. K. Shen, *Int. J. Hydrogen Energ.* **39** (2014) 16081-16087.
- [II.18] E. Schmidbauer, U. Schanz and F. J. Yu, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 5341.
- [II.19] J. Guo, X. Zhou, Y. Lu, X. Zhang, S. Kuang and W. Hou, *J. Solid State Chem.* **196** (2012) 550-556.
- [II.20] B. A. Hernandez-Sanchez, T. J. Boyle, H. D. Pratt, M. A. Rodriguez, L. N. Brewer and D. R. Dunphy, *Chem. Mater.* **20** (2008) 6643-6656.
- [II.21] J. Ungelenk, M. Speldrich, R. Dronskowski and C. Feldmann, *Solid State Sci.* **31** (2014) 62-69.
- [II.22] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, C. McCammon and M. Senna, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2581-2585.
- [II.23] N.-L. Wu, S.-Y. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu and L.-R. Shiue, *J. Power Sources* **113** (2003) 173-178.
- [II.24] S.-Y. Wang, K.-C. Ho, S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A75-A80.
- [II.25] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 220-223.
- [II.26] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [II.27] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.
- [II.28] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [II.29] G. Demazeau, *Z. Naturforsch. B* **65** (2010) 999.
- [II.30] K. E. Schafhäült, *Gelehrte Anzeigen Bayer Akad.* **20** (1845) 557, 561, 569, 593.

- [II.31] K. Byrappa and M. Yoshimura, in *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, pp. 1-52.
- [II.32] K. Byrappa and T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53** (2007) 117-166.
- [II.33] J. Lai, W. Niu, R. Luque and G. Xu, *Nano Today* **10** (2015) 240-267.
- [II.34] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue and K. Arai, *J. Nanopart. Res.* **3** (2001) 227-235.
- [II.35] G. Demazeau, G. Goglio, A. Denis and A. Largeteau, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 11085.
- [II.36] P. Dalvand and M. R. Mohammadi, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 3011-3018.
- [II.37] M. Viertelhaus, H. Henke, Christopher E. Anson and Annie K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003** (2003) 2283-2289.
- [II.38] K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, C. Chen and M. Stanley Whittingham, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1453-1458.
- [II.39] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu and Y. Qian, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1946-1948.
- [II.40] Y. Wang, X. Guan, L. Li and G. Li, *CrystEngComm* **14** (2012) 7907-7914.
- [II.41] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng and W.-J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2462-2468.
- [II.42] J. Yu, G. Wang, B. Cheng and M. Zhou, *Appl. Catal., B.* **69** (2007) 171-180.
- [II.43] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu and Y. Qian, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2169-2172.
- [II.44] H. Dong, Y. C. Chen and C. Feldmann, *Green Chemistry* **17** (2015) 4107-4132.
- [II.45] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics* **32** (1989) 198-205.
- [II.46] F. Fievet, J. P. Lagier and M. Figlarz, *MRS Bull.* **14** (1989) 29-34.
- [II.47] Y.-J. Zhu and F. Chen, *Chem. Rev.* **114** (2014) 6462-6555.
- [II.48] S. Komarneni and R. Roy, *Mater. Lett.* **3** (1985) 165-167.
- [II.49] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge and J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279-282.
- [II.50] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC (USA), 2002.
- [II.51] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath and A. Gum, *Green Chemistry* **6** (2004) 128-141.
- [II.52] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, *J. Power Sources* **173** (2007) 633-641.
- [II.53] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier and T. Brousse, *Electrochem. Commun.* **57** (2015) 61-64.
- [II.54] R. Guillen, J. R. Regnard and J. Amossé, *Phys. Chem. Miner.* **8** (1982) 83-86.
- [II.55] J. S. Saini, A. K. Singh, V. K. Garg, S. K. Jaireth and K. Chandra, *Hyperfine Interact.* **35** (1987) 907-911.
- [II.56] J. S. Saini, V. K. Garg and K. Chandra, *Hyperfine Interact.* **67** (1991) 453-458.
- [II.57] T. Varga, J. F. Mitchell, J. Wang, L. G. Arnold, B. H. Toby and C. D. Malliakas, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 1567-1573.
- [II.58] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A* **82** (2006) 599-606.
- [II.59] D. Choi and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A418-A422.
- [II.60] A. M. Glushenkov, D. Hulicova-Jurcakova, D. Llewellyn, G. Q. Lu and Y. Chen, *Chem. Mater.* **22** (2010) 914-921.
- [II.61] A. Boisset, L. Athouël, J. Jacquemin, P. Porion, T. Brousse and M. Anouti, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 7408-7422.
- [II.62] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [II.63] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11-27.

- [II.64] Y. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu and N. Murayama, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 625-628.
- [II.65] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6451-6461.
- [II.66] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [II.67] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A495-A499.
- [II.68] A. Gambou-Bosca and D. Belanger, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 6463-6473.
- [II.69] J. R. Miller, *Science* **335** (2012) 1312-1313.
- [II.70] B. E. Conway, W. G. Pell and T. C. Liu, *J. Power Sources* **65** (1997) 53-59.
- [II.71] H. A. Andreas, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5047-A5053.
- [II.72] H. A. Andreas, K. Lussier and A. M. Oickle, *J. Power Sources* **187** (2009) 275-283.
- [II.73] J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12030-12038.
- [II.74] J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Power Sources* **195** (2010) 929-935.
- [II.75] H. A. Andreas, J. M. Black and A. A. Oickle, *Electrochim. Acta* **140** (2014) 116-124.
- [II.76] J. M. Black and H. A. Andreas, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3568-3574.
- [II.77] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [II.78] B. W. Ricketts and C. Ton-That, *J. Power Sources* **89** (2000) 64-69.
- [II.79] J. Niu, W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Power Sources* **156** (2006) 725-740.
- [II.80] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfělds, T. Thien, D. Wijaya and D. U. Sauer, *J. Power Sources* **196** (2011) 573-579.
- [II.81] J. W. Graydon, M. Panjehshahi and D. W. Kirk, *J. Power Sources* **245** (2014) 822-829.
- [II.82] L. García-Cruz, P. Ratajczak, J. Iniesta, V. Montiel and F. Béguin, *Electrochim. Acta* **202** (2016) 66-72.
- [II.83] T. Liu, W. G. Pell and B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3541-3552.
- [II.84] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *J. Power Sources* **162** (2006) 1437-1443.
- [II.85] W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 121-133.
- [II.86] J. Niu, B. E. Conway and W. G. Pell, *J. Power Sources* **135** (2004) 332-343.
- [II.87] T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid State Lett.* **6** (2003) A244-A248.
- [II.88] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **86** (2012) 268-276.
- [II.89] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [II.90] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [II.91] M. Le Thai, G. T. Chandran, R. K. Dutta, X. Li and R. M. Penner, *ACS Energy Lett.* **1** (2016) 57-63.
- [II.92] Y. Su and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **267** (2014) 235-242.
- [II.93] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, G. Buvat, F. Favier and T. Brousse, *J. Power Sources* **326** (2016) 695-701.
- [II.94] H. A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, D. M. Schleich and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7479-7483.
- [II.95] G. Shul and D. Belanger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 19137-19145.

Chapitre III

Étude du comportement électrochimique de FeWO_4 par spectroscopies *in situ* et *operando*

Sommaire

III.1. Cellule <i>in situ/operando</i>.....	115
III.1.1. Absorption des rayons X et gamma.....	115
III.1.2. Conception de la cellule <i>in situ</i>	116
III.1.3. Optimisation de la cellule pour les mesures <i>operando</i>	118
III.2. Étude du comportement électrochimique de FeWO_4 par spectrométrie Mössbauer <i>in situ</i>.....	119
III.2.1. Intérêt et objectifs	119
III.2.2. Conditions expérimentales.....	120
III.2.3. Résultats et discussion	122
III.2.4. Mössbauer <i>in situ</i> : conclusion, perspectives.....	129
III.3. Spectroscopie d'absorption X <i>operando</i>	130
III.3.1. Introduction.....	130
III.3.2. Absorption X : Généralités	132
III.3.3. Intérêts et objectifs des mesures XAS <i>operando</i>	133
III.3.4. Conditions expérimentales.....	134
III.3.5. Résultats et discussion	136
III.3.6. XANES <i>operando</i> : conclusion, perspectives.....	148
III.4. Conclusions, perspectives - Chapitre III	150
Références – Chapitre III	151

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent montrent que le comportement électrochimique de FeWO₄ semble être pseudocapacitif sur la plage de potentiel étudiée. Ces propriétés paraissent être régies par des réactions impliquant le couple Fe³⁺/Fe²⁺ qui se produisent en continu à la surface des grains sur toute une plage de potentiel. Les performances du matériau semblent dépendre de sa surface développée, mais également d'autres paramètres comme le degré d'oxydation moyen du fer qui a été caractérisé par spectroscopie Mössbauer. Néanmoins, ces mesures ne permettent pas d'observer les changements de valence des cations du composé (fer et/ou tungstène), qui se produiraient pendant les tests électrochimiques. Pour cela, une cellule électrochimique a été fabriquée et optimisée au laboratoire afin de déterminer avec plus de précision l'origine du comportement pseudocapacitif de FeWO₄ par des mesures de spectrométrie Mössbauer *in situ* (dans une cellule à 3 électrodes, à différents potentiels) et d'absorption des rayons X *operando* (en cyclage) qui sont présentées dans ce chapitre.

III.1. Cellule *in situ/operando*

Pour effectuer les mesures *in situ* et *operando*, une cellule à 3 électrodes a été spécialement conçue et fabriquée à l'IMN. Les réactions pseudocapacitives se produisant en surface des grains, elles donnent lieu à des changements de degré d'oxydation moyen qui sont faibles, contrairement aux matériaux de batteries pour lesquels des réactions redox ont lieu dans tout le volume des grains. Pour pouvoir détecter ces faibles variations de valence pendant les tests électrochimiques lors des mesures Mössbauer et par spectroscopie d'absorption X, il faut donc limiter l'atténuation des rayons γ ou X incidents pouvant être engendrée par les composants de la cellule.

III.1.1. Absorption des rayons X et gamma

L'intensité d'un rayonnement X ou gamma traversant un milieu absorbeur d'épaisseur x (en cm) est régie par la loi d'atténuation des rayonnements électromagnétiques (équation III-1) ^[III.1] :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (III-1)$$

Avec I l'intensité transmise, I_0 l'intensité initiale, μ_l le coefficient d'atténuation linéique (cm⁻¹). Des mesures utilisant différentes sources et milieu absorbeurs ont montré que le coefficient d'absorption linéique dépend de l'énergie de la source de rayonnements gamma, du numéro atomique et de la masse volumique de l'absorbeur [III.1]. On trouve alors souvent dans la littérature des valeurs de coefficient d'atténuation massique ($\mu = \mu_l/\rho$) exprimés en cm²/g [III.2, 3]. Typiquement, plus l'absorbeur possèdera une épaisseur, un numéro atomique et une masse volumique élevés, plus il absorbera un rayonnement X ou gamma. C'est pourquoi le plomb est souvent utilisé pour s'en protéger. Le Tableau III-1 présente les coefficients d'absorption linéiques de 3 milieux absorbeurs (eau, air et plomb) pour des rayons gamma de 14.4 keV (énergie d'une source Mössbauer du fer ⁵⁷Fe). On observe qu'il y a environ un facteur 1000 entre chaque milieu : $\mu_{l-Pb} \approx 10^3 \times \mu_{l-H_2O} \approx 10^6 \times \mu_{l-Air}$. A cette énergie, 1 mm de plomb absorbera donc autant les rayons gamma que 1 m d'eau et 1 km d'air.

Tableau III-1 : Exemples de coefficients d'absorption linéiques de rayons γ de 14.4 keV [III.3]

Milieu absorbeur	Plomb	Eau	Air
Coefficient d'absorption linéique μ_l (cm ⁻¹)	1,42.10 ³	1,88	2,22.10 ⁻³

Dans la cellule *in situ*, il faudra donc limiter au maximum l'épaisseur d'électrolyte et de son contenant afin d'éviter de trop réduire l'intensité du signal, ce qui augmenterait les durées d'acquisition nécessaires pour obtenir des spectres analysables.

III.1.2. Conception de la cellule *in situ*

La cellule 3 électrodes conçue et fabriquée au laboratoire est présentée sur la Figure III-1. L'électrode de travail (FeWO₄) est placée dans l'électrolyte au niveau de deux fenêtres en film polyimide (Kapton®) de 10 μ m d'épaisseur afin de réduire au maximum l'absorption du rayonnement. L'étanchéité de la cellule est assurée par deux brides de 4 mm d'épaisseur chacune qui viennent, à l'aide d'un joint torique, plaquer le film contre sa paroi intérieure. L'épaisseur d'électrolyte est alors limitée à 9 mm. Afin d'éviter d'augmenter encore cette dernière, la contre-électrode et l'électrode de référence se placent chacune d'un côté de l'électrode de travail. De cette façon, le rayonnement incident rencontre successivement 10 μ m de polyimide, l'électrode de travail plongée dans une

épaisseur de 9 mm d'électrolyte, et de nouveau 10 μm de polyimide. En appliquant l'équation III-1, on trouve qu'environ 82% du rayonnement gamma incident est absorbé par l'électrolyte de la cellule. Malgré cette forte valeur d'absorption, les mesures par spectrométrie Mössbauer *in situ* ont pu être effectuées avec cette cellule.

Contre-électrode

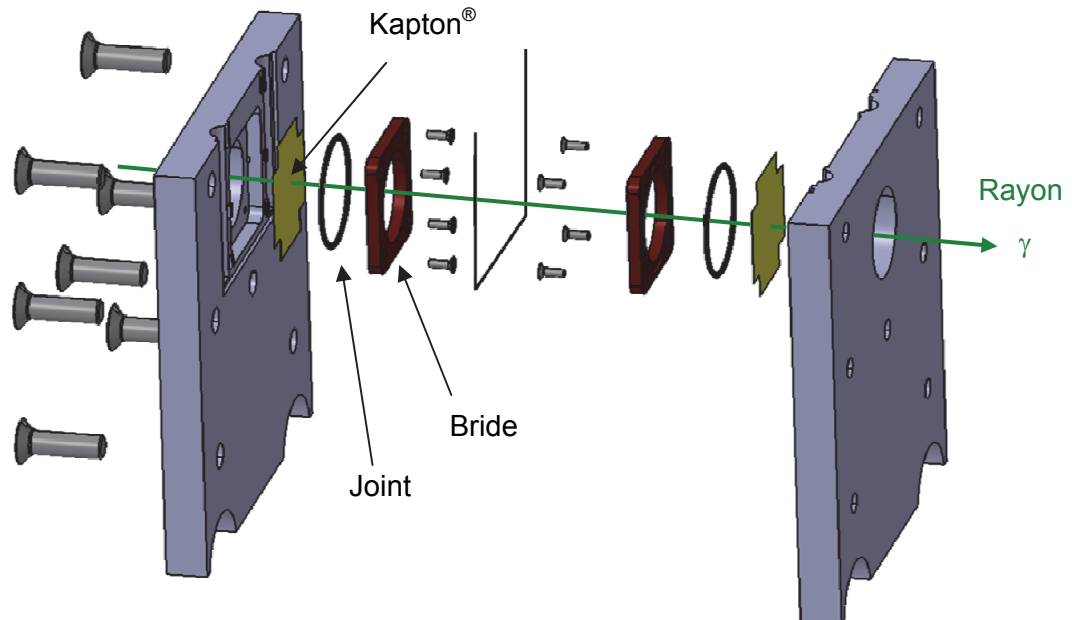
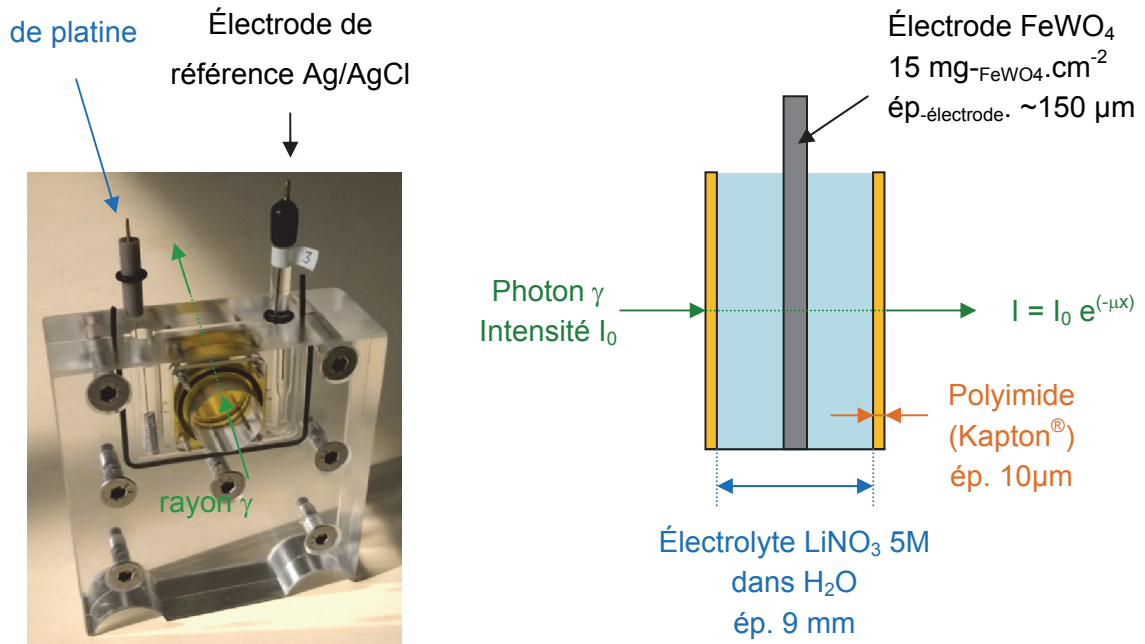


Figure III-1 : Photo, schéma, et vue éclatée de la cellule *in situ* 3 électrodes, adaptée au spectromètre Mössbauer de l'IMN

III.1.3. Optimisation de la cellule pour les mesures *operando*

III.1.3.1. Absorption liée à la cellule

La spectroscopie d'absorption X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) ne nécessite pas de porte-échantillon ou de cellule spécifique. Le même type de cellule que celle utilisée pour l'étude par Mössbauer *in situ* peut être employé. Le critère primordial est l'absorption que le rayonnement X subira en la traversant, qui doit être minimale.

Le seuil d'absorption K du fer est situé à 7112 eV. Les spectres XAS au seuil du fer s'effectuent autour de cette valeur et en appliquant la loi d'atténuation (équation III-1), on trouve qu'à cette énergie, une épaisseur de 9 mm d'eau (épaisseur de la première version de la cellule) absorbe quasiment tout le faisceau incident ($>99.99\%$) [III.3]. Une telle valeur n'est bien évidemment pas compatible avec des mesures d'absorption X *operando* qui nécessitent un flux de photon maximal afin de pouvoir obtenir des spectres suffisamment résolus en un temps très court (de l'ordre de la seconde voire moins).

III.1.3.2. Nouvelle cellule *in situ/operando*

La cellule existante a donc été optimisée afin de réduire l'épaisseur d'électrolyte lors des mesures. Cette nouvelle version a été conçue sur le même modèle que la première, afin d'être également utilisable par la suite sur le spectromètre Mössbauer de l'IMN. Elle est présentée sur la Figure III-2.

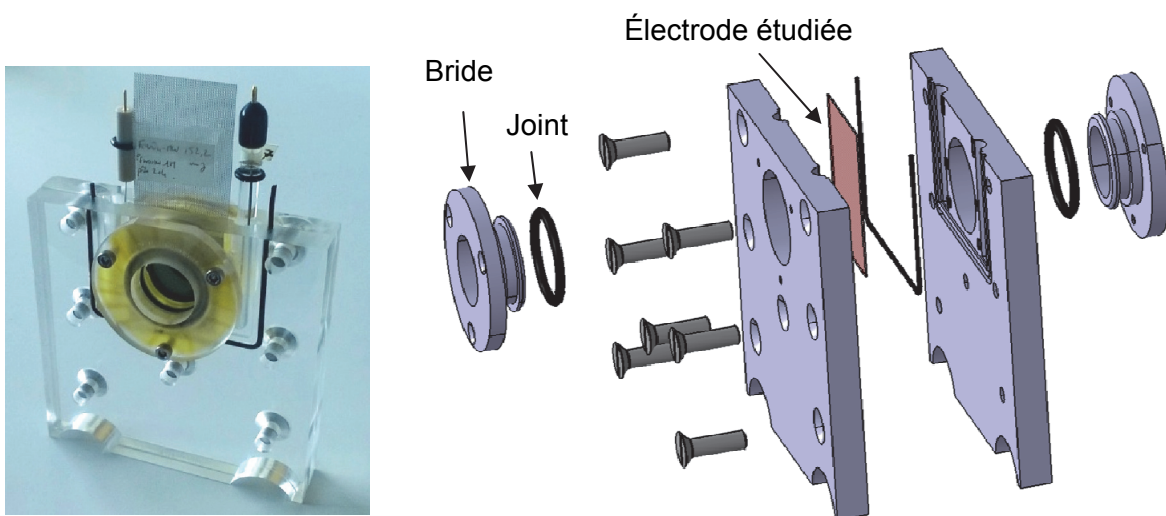


Figure III-2 : Deuxième version de la cellule électrochimique, utilisée pour les mesures d'absorption X *operando*.

L'étanchéité entre les feuilles de polyimide et l'intérieur de la cellule s'effectue dorénavant à l'intérieur des fenêtres par lesquelles passe le rayonnement, par le biais de deux brides cylindriques qui viennent se placer en butée contre l'extérieur de la cellule. Grâce à ce système, l'épaisseur d'électrolyte entre les deux fenêtres a été réduite à 1.5 mm, ce qui diminue l'absorption du rayonnement de 99.99% à 85%, au niveau de l'énergie du seuil K du fer ^[III.3]. Du fait de la très forte brillance du flux de photons incident obtenu grâce à une source de rayonnement synchrotron, cette forte absorption peut tout de même permettre d'acquérir des spectres XAS *operando*.

N.B. : Cette version optimisée de la cellule électrochimique a uniquement été utilisée pour les mesures par spectroscopie d'absorption X *operando*. Cependant, elle permet théoriquement de réduire l'absorption d'un rayonnement gamma d'une source Mössbauer du fer à 14.4 keV de 82% (première version) à 25%. De nouvelles mesures Mössbauer avec cette nouvelle cellule sur FeWO₄ ou un autre matériau pseudocapacitif (Fe₂O₃, Fe₃O₄...) sont donc envisagées et bénéficieraient d'un temps d'acquisition réduit.

III.2. Étude du comportement électrochimique de FeWO₄ par spectrométrie Mössbauer *in situ*

III.2.1. Intérêt et objectifs

La spectroscopie Mössbauer permet d'avoir accès à de précieuses informations concernant la structure électronique ou encore l'environnement local d'un élément (ou plus particulièrement d'un isotope) dans un échantillon solide ^[III.4]. Elle est limitée à une cinquantaine d'isotopes dont les plus couramment étudiés sont le ⁵⁷Fe et le ¹¹⁹Sn. Elle permet, par exemple, de déterminer la valence de l'élément absorbeur avec précision et d'obtenir des indices sur sa coordinence ou sur les éventuelles propriétés magnétiques d'un échantillon. La durée d'acquisition d'un spectre Mössbauer dépend de plusieurs facteurs : le taux d'isotopes (plus il est élevé, plus le signal transmis sera important), les éléments présents dans le matériau caractérisé (typiquement, un élément lourd va fortement absorber le rayonnement et nécessiter un temps d'acquisition plus long), ou encore l'environnement de l'échantillon lors de la mesure (à l'air, en milieu aqueux...). En moyenne on doit compter entre 1 h et plusieurs jours pour obtenir un spectre bien résolu avec une source de laboratoire. La technique présente l'avantage d'être non destructive et de ne pas nécessiter

de préparation d'échantillon contraignante. Elle est ainsi particulièrement adaptée à des études électrochimiques *in situ* (mesures effectuées directement dans une cellule à 2 ou 3 électrodes, avec électrolyte) et est souvent utilisée dans le domaine des batteries pour observer les changements de valence et les variations structurales se produisant pendant les cycles de charge/décharge dans les matériaux d'électrodes contenant du fer ou de l'étain (LiFePO₄^[III.5], intermétalliques TiSnSb^[III.6]...).

Les matériaux de batteries présentent des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes que les supercondensateurs. Il est donc courant d'étudier leur comportement à des vitesses de l'ordre de C/10 (une charge ou décharge en 10 h) voire moins. Il est alors possible d'obtenir des spectres Mössbauer *operando*, c'est-à-dire pendant le fonctionnement normal de la batterie^[III.7]. La durée de charge ou de décharge d'un supercondensateur est, en revanche, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes. Le temps d'acquisition d'un spectre Mössbauer est donc, dans notre cas, trop important pour pouvoir effectuer des mesures *operando*. Il est par contre possible d'effectuer des mesures *in situ*, en polarisant l'électrode étudiée à un certain potentiel pendant une durée donnée. C'est l'approche qui a été suivie dans cette thèse, pour la première fois sur un matériau pseudocapacitif, afin de détecter d'éventuels changements de valence du fer dans FeWO₄, ceci à différents états de charge.

III.2.2. Conditions expérimentales

III.2.2.1. Préparation des électrodes

Les électrodes utilisées dans cette étude présentent la même composition que dans le chapitre précédent (60% de FeWO₄, 30% de noir de carbone et 10% de PTFE) et des masses surfaciques d'environ 15 mg_{-FeWO₄}.cm⁻² (25 mg_{-électrode}.cm⁻²). Cette valeur permet théoriquement d'avoir un bon rapport signal sur bruit tout en conservant une épaisseur d'électrode raisonnable pour les mesures électrochimiques. De même que pour la cellule asymétrique présentée dans le chapitre précédent, l'échantillon de FeWO₄ obtenu par synthèse polyol a été utilisé dans cette étude. Le diamètre du rayonnement gamma incident était de 20 mm environ (un cache en plomb de 20 mm de diamètre est utilisé pour s'en assurer). De ce fait, des électrodes de 28 mm de diamètre ont été découpées à l'emporte-pièce et placées dans une grille d'acier inoxydable préalablement trouée afin d'éviter

l'absorption du faisceau par le collecteur de courant et l'observation de Fe^0 sur les spectres Mössbauer. Un schéma d'une électrode est présenté sur la Figure III-3.

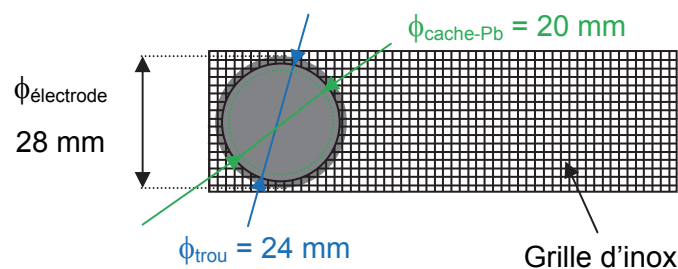


Figure III-3 : Schéma d'une électrode utilisée pour les mesures Mössbauer *in situ*

III.2.2.2. Conditions de mesures des spectres

L'acquisition des spectres Mössbauer ^{57}Fe en transmission a été effectuée à température ambiante en mode accélération constante sur un spectromètre utilisant une source de rayons gamma de ^{57}Co . La vitesse et le déplacement isomérique ont été calibrés à partir d'une feuille de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}$) utilisée comme référence.

Des spectres ont été collectés *in situ* sur l'électrode de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ à trois valeurs de potentiel différentes : à circuit-ouvert (Open-Circuit Potential, OCP) dans un premier temps (environ 0.3 V *vs.* Ag/AgCl), puis en réduction à -0.6 V *vs.* Ag/AgCl et enfin à 0 V *vs.* Ag/AgCl (cf. Figure III-4). Ces deux dernières valeurs ont été choisies en fonction de la plage de potentiel de stabilité du matériau qui a été déterminée dans le chapitre précédent.

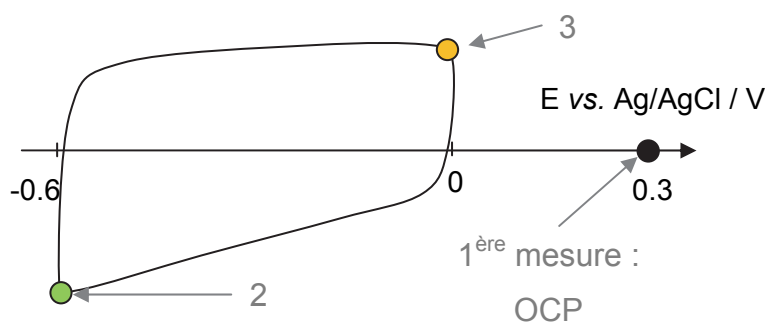


Figure III-4 : Potentiels appliqués lors des mesures par spectrométrie Mössbauer *in situ*

L'acquisition du spectre à l'OCP a débuté directement après avoir plongé l'électrode dans la cellule préalablement remplie d'électrolyte (LiNO_3 5M). En revanche, les spectres à -0.6 et 0 V *vs.* Ag/AgCl ont été collectés après une étape d'activation et de stabilisation de l'électrode. Tout d'abord, une dizaine de voltammogrammes a été effectuée à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette faible vitesse de balayage a été choisie du fait de la forte épaisseur de

l'électrode (25 mg.cm^{-2} soit plus de $200 \mu\text{m}$) et de l'absence de collecteur de courant sur une forte proportion de sa surface (trou de 24 mm de diamètre dans le collecteur de courant). Ensuite, l'électrode a été polarisée au potentiel désiré pendant une heure, afin d'atteindre un certain équilibre (courant de fuite constant, cf. chapitre précédent) avant le début de l'acquisition de chaque spectre, qui a duré 7 jours. La procédure employée lors des mesures par spectrométrie Mössbauer *in situ* est décrite sur la Figure III-5 et les résultats obtenus sont présentés dans la prochaine partie.

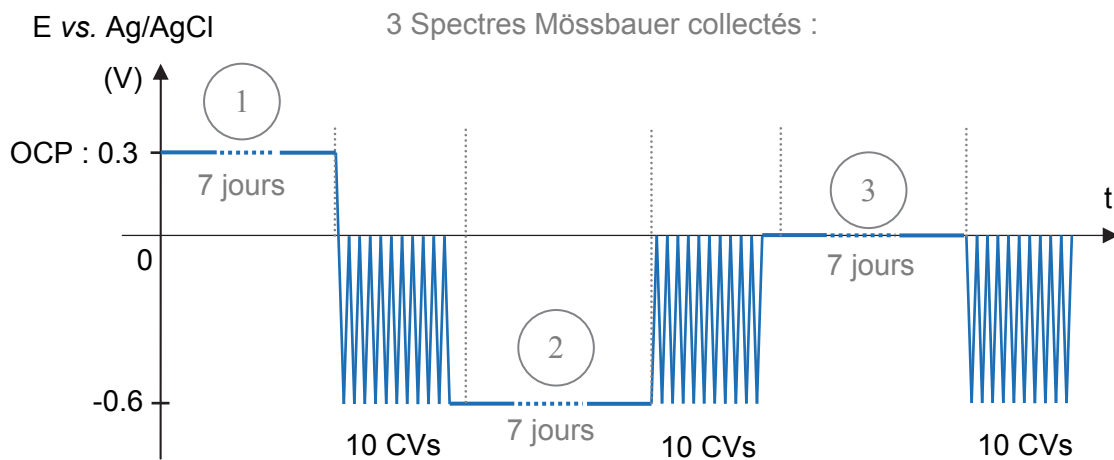


Figure III-5 : Procédure employée pour l'acquisition des spectres Mössbauer *in situ* : évolution du du potentiel de l'électrode de $FeWO_4$ en fonction du temps

III.2.3. Résultats et discussion

III.2.3.1. Spectres Mössbauer *in situ*

Les spectres obtenus sur l'électrode de $FeWO_4$ polarisée à différents potentiels sont exposés sur la Figure III-6. Le premier spectre collecté à l'OCP ($\sim 0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) est montré en contours noirs. Les spectres à -0.6 et 0 V vs. Ag/AgCl sont présentés respectivement en vert et en jaune.

- Valence et environnement cristallin du fer dans $FeWO_4$

Les trois spectres présentent une absorption très faible (moins de 0.6%). Par conséquent, même après un temps de comptage d'une semaine, leur rapport signal/bruit est faible. Un affinement des courbes (« fitting ») a cependant pu être effectué afin d'observer l'évolution de la valence du fer dans $FeWO_4$ en fonction de la valeur de potentiel à laquelle

le matériau est polarisé. Sur les trois spectres, deux doublets de pics se distinguent : un premier présentant les caractéristiques de Fe(II) en environnement octaédrique (en rouge) et un deuxième de déplacement isomérique et éclatement quadrupolaire plus faibles est assigné à du Fe(III) également en environnement octaédrique (en bleu). Ces observations sont cohérentes avec la structure cristallographique de FeWO_4 (structure wolframite), qui est constituée d'une répétition de plans d'octaèdres (FeO_6) et (WO_6) reliés par des sommets, comme nous avons pu le voir dans le Chapitre II [III.8]. Aucune autre contribution n'a pu être détectée lors des mesures.

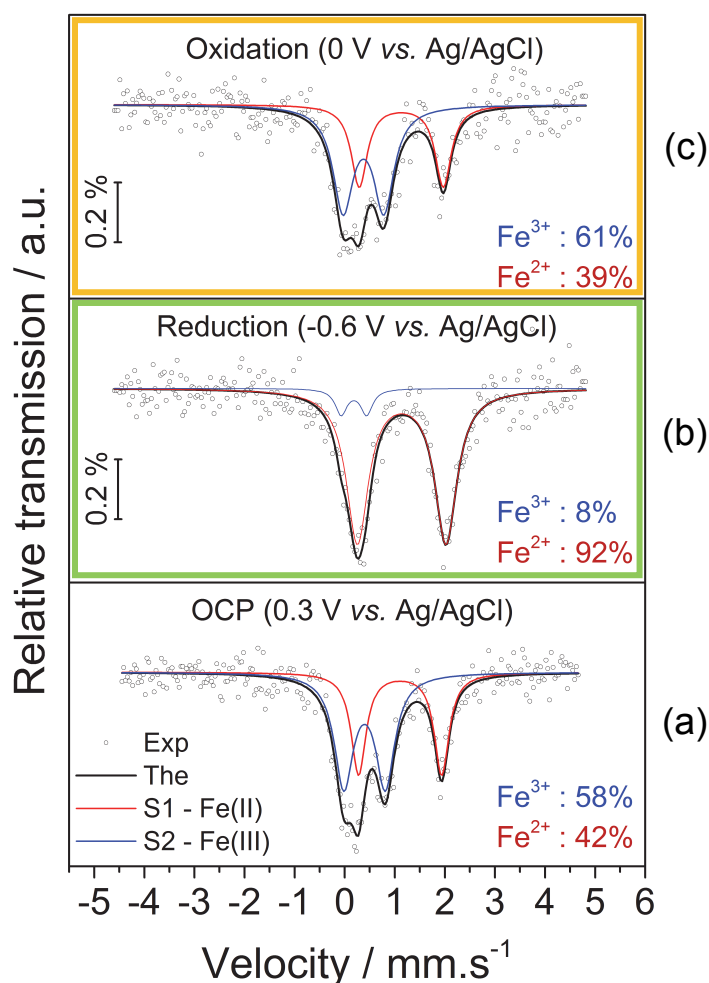


Figure III-6 : Spectres Mössbauer *in situ* d'une électrode de FeWO_4 synthétisé par voie polyol : (a) à l'OCP (noir) ; (b) à -0.6 (vert) et (c) à 0 V vs. Ag/AgCl (jaune).

On peut observer sur les spectres Mössbauer (Figure III-6) qu'à l'OCP (0.3 V vs. Ag/AgCl), l'électrode présente une valence mixte Fe(II)/Fe(III) avec environ 58% de Fe^{3+} . Cette valeur est cohérente avec le spectre obtenu *ex situ* sur la même poudre de FeWO_4 synthétisé par voie polyol (55% de Fe^{3+} , cf. chapitre II). Lorsque l'électrode est polarisée à

-0.6 V vs. Ag/AgCl, on observe que le doublet de pics correspondant au Fe³⁺ disparaît quasiment entièrement. Le degré d'oxydation moyen du fer est alors Fe^{2.08+} environ. A 0 V vs. Ag/AgCl, la valence observée à l'OCP est restaurée, avec environ 61% de Fe³⁺ dans l'échantillon. Une oxydation/réduction du fer dans FeWO₄ en fonction du potentiel auquel le matériau est polarisé est bel et bien visible par spectrométrie Mössbauer. Nous avons donc ici la démonstration que le couple Fe³⁺/Fe²⁺ est impliqué dans le comportement pseudocapacitif de FeWO₄, ce qui confirme l'hypothèse qui a été émise dans le chapitre précédent.

Du fait de la faible résolution des spectres, l'évolution de l'environnement cristallographique du fer (si elle existe) n'a pas pu être suivie en fonction du potentiel de polarisation. Les paramètres Mössbauer obtenus à partir de l'ajustement effectué sur les spectres sont présentés à titre indicatif dans le Tableau III-2. On peut toutefois les comparer avec les résultats obtenus dans la littérature. MacKenzie *et al.* ont notamment étudié l'influence d'une étape de broyage sur la structure et la valence d'un échantillon de wolframite naturelle composée majoritairement de ferbérite (FeWO₄)^[III.9]. Dans cet article, les auteurs montrent qu'avec la diminution de la taille des particules opérée par broyage, le taux de Fe³⁺ dans l'échantillon augmente sans pour autant changer d'environnement cristallin (octaédrique). Les paramètres Mössbauer des spectres de cette étude sont cohérents avec ceux obtenus *in situ* sur l'électrode de FeWO₄-P.

Tableau III-2 : Paramètres des 3 spectres Mössbauer *in situ* obtenus sur l'électrode de FeWO₄. Comparaison avec l'étude d'une wolframite naturelle extraite de^[III.9].
DI : Déplacement Isomérique ; EQ : Éclatement quadrupolaire

Potentiel V vs. Ag/AgCl	Fe (II)			Fe (III)		
	Proportion %	DI mm.s ⁻¹	EQ mm.s ⁻¹	Proportion %	DI mm.s ⁻¹	EQ mm.s ⁻¹
0	39%	1.12	1.66	61%	0.36	0.81
-0.6	92%	1.14	1.77	8%	0.18	0.51
OCP (0.3)	42%	1.11	1.66	58%	0.40	0.83
FeWO ₄ non broyé ^[III.9]	88%	1.13	1.54	12%	0.29	0.62
FeWO ₄ broyé 4h ^[III.9]	57%	1.10	1.95	43%	0.40	0.99

- Capacité et mécanisme de stockage de charges de FeWO₄

Les variations de degré d'oxydation du fer observées par spectrométrie Mössbauer *in situ* entre l'état oxydé (0 V vs. Ag/AgCl) et l'état réduit (-0.6 V vs. Ag/AgCl) de FeWO₄

sont très élevées pour un matériau pseudocapacitif. On observe en effet un transfert électronique de l'ordre de 0.5 électron par unité formulaire (cf. Tableau III-2), ce qui correspond à une valeur de capacité proche de 160 C.g^{-1} soit $\sim 265 \text{ F.g}^{-1}$ sur la plage de potentiel de FeWO_4 . Cette capacité, environ 10 fois plus élevée que celle obtenue à 20 mV.s^{-1} (cf. Chapitre II) a été obtenue après une polarisation de 7 jours à potentiel constant et peut ainsi être assimilée à la capacité que présenterait le matériau si on le chargeait à une vitesse infiniment lente. Celle-ci s'affranchirait alors des limitations cinétiques liées à la diffusion des ions dans la structure de FeWO_4 et impliquerait, par conséquent, les contributions de la surface, mais également celles de la sub-surface. Durant la longue polarisation, certains ions de l'électrolyte (Li^+ , NO_3^- , H^+ , ou encore OH^-) auraient donc potentiellement eu le temps de s'intercaler dans la structure wolframite du tungstate de fer, permettant ainsi d'atteindre des sites du fer situés légèrement en dessous de la surface des grains et de les oxyder ou les réduire.

A circuit-ouvert ($\sim 0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), le fer présent dans FeWO_4 possède un degré d'oxydation moyen élevé (environ $\text{Fe}^{2.6+}$). En cyclage, le matériau est stable dans les potentiels négatifs *vs.* Ag/AgCl . Il se produit donc en premier lieu une réduction du fer, visible au Mössbauer (jusqu'à $\sim \text{Fe}^{2.1+}$ à -0.6 vs. Ag/AgCl) qui est parfaitement réversible. Le mécanisme de stockage des charges de FeWO_4 semble donc dû aux cations Li^+ ou/et aux protons H^+ de l'électrolyte ($\text{LiNO}_3 \text{ 5M}$) qui seraient responsables de cette réduction. Dans un premier temps, ils seraient majoritairement adsorbés à la surface du matériau, donnant lieu à des capacités de quelques dizaines de farad par gramme selon la vitesse de charge/décharge (cf. Chapitre II). En diminuant cette vitesse, les cations Li^+ et/ou H^+ pourraient alors s'intercaler en surface dans la structure wolframite de FeWO_4 , permettant et ainsi d'augmenter la capacité.

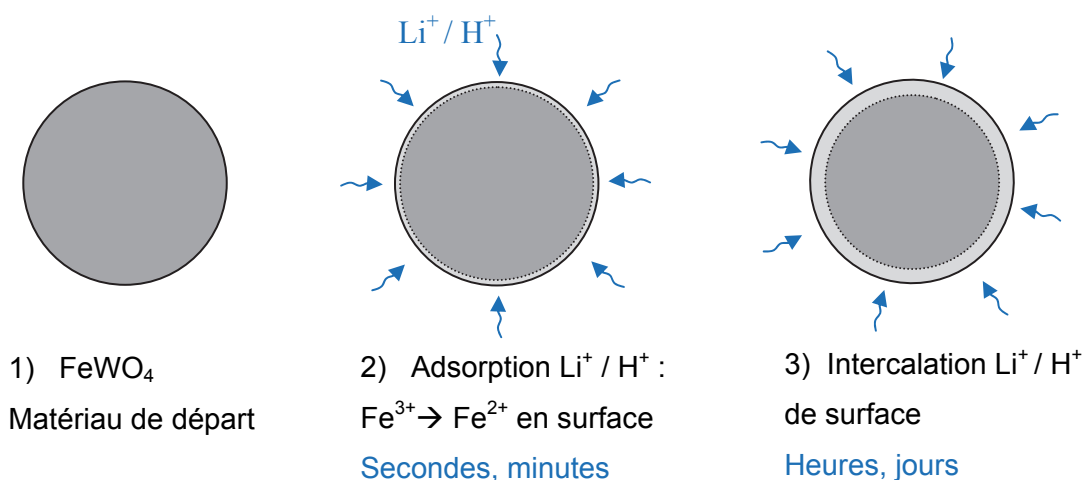
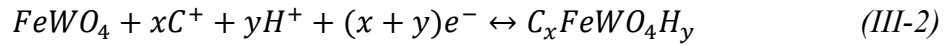
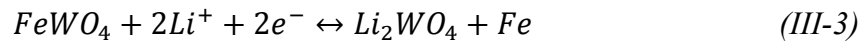


Figure III-7 : Schématisation du mécanisme de stockage de charges proposé pour FeWO_4

Dans le cas où les cations C⁺ de l'électrolyte (Li⁺, dans notre cas) et/ou les protons H⁺ sont impliqués dans le mécanisme de stockage de charge de FeWO₄ en milieu aqueux neutre, une réaction du même type que celle régissant le comportement pseudocapacitif de MnO₂ [III.10] peut être envisagée (équation III-2) :



Plusieurs articles mentionnent le comportement électrochimique du tungstate de fer en tant qu'électrode négative de batterie lithium [III.11-14]. Le matériau est alors cyclé entre 0 et 3 V vs. Li⁺/Li (environ -3.2/-0.2 V vs. Ag/AgCl) en électrolyte LiPF₆ 1M dans un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle (1 : 1). Le mécanisme de stockage des charges est alors attribué à plusieurs réactions, la première impliquant une substitution du fer de FeWO₄ par du lithium [III.12, 14]. Il est décrit par l'équation III-3 :



Cette réaction de conversion entraîne un changement de structure : le tungstate de lithium cristallise en environnement cubique ou rhomboédrique, ce qui donnerait lieu à des pics de diffraction des rayons X différents de ceux de FeWO₄. De plus, cette réaction ne semble pas pouvoir se produire aux potentiels auxquels est soumise l'électrode dans notre cas. En effet, dans les articles cités [III.11-14], on peut voir sur les voltammogrammes qu'elle a lieu à un potentiel inférieur d'au moins 1 V à la limite basse de la plage de stabilité de notre électrode (1.5 V vs. Li⁺/Li soit -1.7 V vs. Ag/AgCl) [III.12, 14]. En revanche, ces travaux montrent que FeWO₄ peut, dans certaines conditions, réagir avec les ions Li⁺ de l'électrolyte. Cette réactivité a également été démontrée par Wang *et al.* avec le sodium [III.14].

III.2.3.2. Étude post-mortem

Du fait de la faible intensité du rayonnement collecté pendant les mesures Mössbauer, un temps de comptage important (7 jours) a été nécessaire afin d'obtenir des spectres suffisamment bien résolus pour pouvoir les analyser. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un faible courant de fuite était détecté lors de la polarisation pendant 3 h d'une électrode de FeWO₄-P à -0.6 V vs. Ag/AgCl (environ 7 mA.g⁻¹_{électrode}), indiquant la présence de réactions parasites. Celles-ci, bien que peu importantes a priori, pourraient sur la durée provoquer des dégradations irréversibles de l'électrode, notamment de sa surface, voire même de la structure cristallographique de FeWO₄.

Des mesures post-mortem ont donc été effectuées sur l'électrode afin de déterminer l'influence de sa longue polarisation à la fois sur son comportement électrochimique par voltammétrie cyclique et sur sa structure cristallographique par diffraction des rayons X.

- Observations visuelles

Après les mesures Mössbauer à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, un dépôt marron était visible au fond de la cellule. Une partie de l'électrode se serait donc désolidarisée, dissoute, ou décomposée dans l'électrolyte. Ce type de phénomène a déjà été démontré sur des électrodes de MnO_2 dont une partie du manganèse se réduit, à bas potentiel (typiquement en dessous de 0 V vs. Ag/AgCl en milieu aqueux neutre), en Mn^{2+} qui est soluble dans l'électrolyte [III.15, 16]. Dans le cas de FeWO_4 , il est possible qu'une partie du Fe^{2+} se soit réduite de manière irréversible en Fe métallique qui s'est alors déposé dans le fond de la cellule et ne serait donc pas apparu sur les spectres Mössbauer. Les mesures potentiostatiques effectuées sur des périodes de 3 h sur le matériau (cf. chapitre II) ont permis de remarquer ce phénomène seulement en dessous de $-0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, mais il semble possible qu'une période prolongée de plusieurs jours consécutifs à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ entraîne de telles dégradations dans l'électrode. Il est également envisageable qu'une partie de l'électrode se soit désolidarisée du liant pendant les réactions de réduction se produisant dans un premier temps à sa surface, puis progressant avec le temps vers le cœur des grains. Des mesures par spectroscopie d'absorption atomique sur l'électrolyte après les caractérisations effectuées par spectrométrie Mössbauer sont envisagées afin de pouvoir évaluer la proportion de fer et de tungstène qui se serait dissoute ou désolidarisée dans l'électrolyte.

Il semble donc important de vérifier si ce probable endommagement de l'électrode a des conséquences visibles sur l'allure des voltammogrammes et sur la structure cristallographique du matériau.

- Voltammétrie cyclique

Un comparatif des voltammogrammes de l'électrode ayant été étudiée par spectrométrie Mössbauer est présenté sur la Figure III-8a. On observe qu'après la polarisation prolongée à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ la forme du voltammogramme a été modifiée. Celle-ci dévie en effet de sa forme rectangulaire initiale et se rapproche de l'allure typique d'un voltammogramme d'oxyde de fer, comme on peut le constater en comparant avec la

Figure III-8b qui présente l'allure du CV d'une électrode de Fe_3O_4 nanométrique commercial (Sigma-Aldrich), préparée dans des conditions identiques.

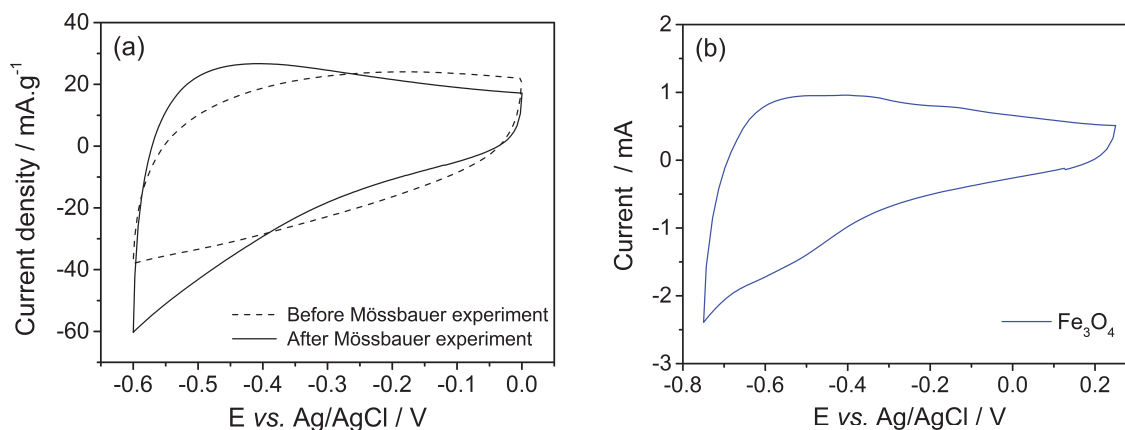


Figure III-8 : (a) Voltammogrammes à 1 mV.s^{-1} de l'électrode de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ avant (pointillés) et après l'acquisition des spectres Mössbauer in situ (trait plein).
(b) Allure du voltammogramme d'un Fe_3O_4 commercial (<50 nm, Sigma-Aldrich)

On peut donc émettre l'hypothèse qu'une partie du fer de FeWO_4 se serait dissoute durant l'acquisition du spectre Mössbauer à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ puis aurait recristallisé à la surface de l'électrode par la suite. L'autre possibilité concerne la dissolution du tungstène en surface du composé, entraînant alors la formation d'une fine couche de FeO_x qui serait responsable du changement d'allure du voltammogramme.

- Diffraction des rayons X

Pour vérifier cette hypothèse, un diffractogramme des rayons X de l'électrode a été effectué. La structure cristalline de FeWO_4 après l'étude Mössbauer (en rouge sur la Figure III-9) a alors été comparée avec celle de la poudre de départ (en bleu) et celle d'une électrode comprenant uniquement du noir de carbone et du PTFE (en noir).

Comme nous pouvons le constater, il n'y a pas de changement visible de la structure de FeWO_4 après la polarisation de l'électrode à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ pendant 7 jours. Les pics indexés avec un astérisque correspondent aux pics du noir de carbone et du PTFE. Si une dégradation a bien eu lieu sur l'électrode, celle-ci n'est pas visible par diffraction des rayons X. Le composé dissout/reformé serait donc amorphe, comme cela a déjà été démontré dans le cas de MnO_2 ^[III.17], ou bien la dégradation se serait uniquement produite en surface du matériau, entraînant ainsi une modification de son comportement électrochimique mais pas de sa structure à cœur.

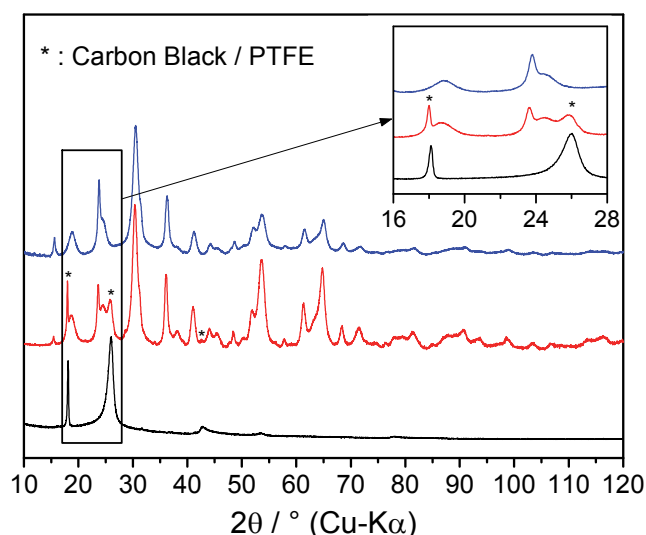


Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ (bleu), de l'électrode après Mössbauer *in situ* (rouge), d'une électrode de noir de carbone (noir)

III.2.4. Mössbauer *in situ* : conclusion, perspectives

Une électrode de FeWO_4 synthétisé par voie polyol a été étudiée par spectrométrie Mössbauer *in situ*, à l'aide d'une cellule 3 électrodes spécialement conçue et fabriquée au laboratoire. Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'un changement de valence du fer réversible se produit en fonction du potentiel appliqué au matériau. L'hypothèse émise dans le chapitre précédent est donc vérifiée : le tungstate de fer possède bien un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre, impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Le premier inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite des temps d'acquisition élevés (7 jours) afin d'obtenir des spectres Mössbauer *in situ* analysables. La capacité calculée à partir de la variation de valence observée entre les états réduit (-0.6 V vs. Ag/AgCl) et oxydé (0 V vs. Ag/AgCl) du matériau (265 F.g^{-1}) est très supérieure à celle obtenue en cyclage ($20\text{-}65 \text{ F.g}^{-1}$ selon la vitesse de balayage). Elle peut cependant être assignée à la capacité maximale que posséderait le matériau, lorsqu'il est cyclé à une vitesse infiniment lente et implique la réaction d'ions de l'électrolyte (vraisemblablement des cations Li^+ et/ou des protons) avec les atomes de fer présents en surface ou proche de cette dernière, puisque 0.5 électron par unité formulaire est échangé entre les deux étapes de polarisation. Afin de déterminer avec précision quels ions sont impliqués dans le comportement pseudocapacitif de FeWO_4 , des mesures par microbalance à quartz pourraient être envisagées (Electrochemical Quartz Microbalance, EQCM). Les variations de masse observées par cette technique sur une électrode de FeWO_4 dans plusieurs électrolytes différents pourraient permettre d'assigner précisément les transferts

électroniques mis en évidence par spectrométrie Mössbauer à l'adsorption ou l'insertion de certains ions de l'électrolyte.

Pour réduire les temps d'acquisition des spectres Mössbauer et ainsi se rapprocher du comportement réel du matériau en cyclage, plusieurs solutions sont possibles. Tout d'abord, la cellule doit être modifiée afin de réduire « l'épaisseur » d'électrolyte présente (9 mm dans notre cas). En effet, si on applique la loi d'atténuation des rayonnements gamma (équation III-1) à notre cellule en considérant l'eau comme électrolyte ($\mu_r = 1.69 \text{ cm}^{-1}$ à 14.4 keV), on s'aperçoit que ~78% du rayonnement incident est absorbé par les 9 mm d'électrolyte. Utiliser la deuxième version de la cellule électrochimique (1.5 mm d'électrolyte) permettrait par exemple de multiplier le nombre de coups par un facteur 4 et donc d'améliorer la statistique des spectres. Ensuite, pour augmenter l'absorption liée au matériau, utiliser un précurseur de fer enrichi en ⁵⁷Fe lors des synthèses de FeWO₄ semble également une bonne solution. On pourrait également penser à effectuer des mesures au niveau d'une source synchrotron afin d'augmenter le flux incident. Une ligne de lumière est spécialement dédiée à ce type d'expériences à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, situé à Grenoble).

Le deuxième inconvénient de cette technique de caractérisation est qu'elle ne permet pas de connaître l'évolution de la valence du tungstène dans le composé. La spectrométrie Mössbauer du tungstène existe mais est très peu répandue. Afin de visualiser les variations de degré d'oxydation à la fois du fer et du tungstène au cours du cyclage, des mesures par spectroscopie d'absorption X ont été effectuées et sont présentées dans la prochaine partie de ce chapitre.

III.3. Spectroscopie d'absorption X *operando*

III.3.1. Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie qui présentent une forte puissance par rapport aux batteries. Leur temps de charge et de décharge est de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes maximum. La plupart des techniques de caractérisation, comme la spectrométrie Mössbauer utilisée lors de cette thèse, nécessitent des temps d'acquisition longs (quelques minutes au minimum). Ces derniers augmentent encore lorsque des mesures *in situ* sont effectuées, du fait de

l'absorption d'une partie du rayonnement incident par les constituants de la cellule de mesure. Pour caractériser une électrode, celle-ci doit alors se trouver dans un état stable, ce qui implique de la polariser à un certain potentiel. Ces polarisations prolongées peuvent alors éventuellement induire des réactions parasites pouvant modifier ou endommager l'électrode étudiée. C'est ce que nous avons pu observer dans la première partie de ce chapitre sur l'électrode de FeWO_4 polarisée 7 jours à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, dont le voltammogramme après les mesures Mössbauer s'apparentait plutôt à celui d'un oxyde de fer. Dans ce cas, les mesures *in situ* effectuées ne reflètent pas le comportement réel de l'électrode qui diffère lorsqu'elle est cyclée à courant constant ou vitesse de balayage en potentiel constante.

Afin de déterminer avec précision les réactions se produisant lors du cyclage d'une électrode, il peut être très intéressant de se tourner vers des mesures dites *operando*, c'est-à-dire effectuées lors de son fonctionnement normal, sans période de polarisation à potentiel constant. Toutefois, du fait des cinétiques de réaction élevées des supercondensateurs, des durées d'acquisition de quelques secondes voire moins sont alors nécessaires et les techniques de spectroscopie permettant d'obtenir des spectres suffisamment résolus en un temps aussi restreint sont extrêmement rares. De manière générale, elles nécessitent un rayonnement incident de très forte intensité qui peut notamment être obtenu grâce à une source de rayonnement synchrotron.

La spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS), très souvent effectuée à l'aide d'une source synchrotron, permet notamment d'étudier les variations de valence et d'environnement cristallographique d'un élément dans un échantillon. Il semble donc particulièrement pertinent d'y recourir pour caractériser le comportement électrochimique de FeWO_4 . Plusieurs études ont reporté l'utilisation de cette technique sur des matériaux pseudocapacitifs (MnO_2 ^[III.18, 19], RuO_2 ^[III.20], MXenes ^[III.21], MnFe_2O_4 ^[III.22]...), mais les temps d'acquisition (10 minutes au minimum ^[III.22]) ne permettaient pas d'effectuer des mesures *operando* pour suivre en temps réel l'évolution de l'environnement local d'un élément électroactif du matériau.

Dans cette thèse, une étude par spectroscopie d'absorption X *operando* a été réalisée pour la première fois sur un matériau pseudocapacitif, aux seuils K du fer et L3 du tungstène, pendant le cyclage d'électrodes de FeWO_4 . Les mesures ont été effectuées au synchrotron SOLEIL (situé à Saint-Aubin dans l'Essonne), et ont permis de tirer profit des

performances de la nouvelle ligne ROCK (ouverte en 2015), conçue spécifiquement pour l'étude *in situ/operando* de réactions chimiques rapides.

Les spécificités de cette technique de caractérisation, les conditions des mesures effectuées, ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans les prochains paragraphes.

III.3.2. Absorption X : Généralités

La spectroscopie d'absorption X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) est l'une des seules techniques qui permet de sonder l'ordre local (distances interatomiques, nature et nombre de voisins autour de l'atome absorbeur), autour de n'importe quel atome dans un matériau et ce, quelle que soit la mise en forme de l'échantillon ^[III.23]. Elle permet notamment d'étudier la valence, ainsi que la symétrie du site dans lequel se trouve l'atome étudié. Elle consiste à faire varier l'énergie d'un rayonnement X incident dirigé vers un échantillon, et d'enregistrer l'évolution du coefficient d'absorption de ce dernier ^[III.24]. Elle nécessite ainsi d'effectuer un balayage en énergie et requiert un rayonnement X polychromatique continu. Cette technique de caractérisation est généralement réalisée au niveau d'une source synchrotron, qui peut produire un faisceau de rayons X de très forte intensité avec des gammes d'énergie ajustables.

Pour acquérir un spectre XAS, l'échantillon est soumis à un rayonnement X dont on fait varier l'énergie autour de l'énergie d'ionisation de l'un de ses éléments grâce à l'oscillation d'un monochromateur. Les intensités incidente et transmise sont mesurées, ce qui permet, avec la loi d'atténuation des rayonnements électromagnétiques (équation III-1, cf. partie précédente), de déterminer le coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'énergie. Un exemple de spectre d'absorption X est présenté sur la Figure III-10.

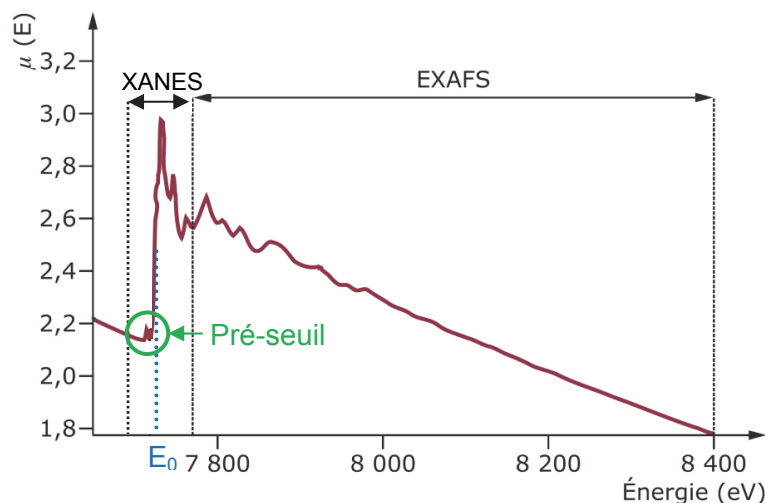


Figure III-10 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt. Extrait de ^[III.25]

Selon l'énergie incidente du photon, le spectre d'absorption présentera différentes structures qui sont liées aux processus physiques se déroulant au sein de l'échantillon.

Lorsque l'énergie des photons incidents possède une valeur suffisante pour exciter un électron de l'élément étudié, mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation (E_0), on peut observer (selon l'environnement de l'atome absorbeur) une légère augmentation de l'absorption de l'échantillon. Celle-ci correspond à des transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés. Cette région du spectre d'absorption X est appelée « pré-seuil » (cf. Figure III-10).

En augmentant l'énergie du rayonnement incident, on observe une forte augmentation du coefficient d'absorption de l'échantillon : il s'agit du seuil (Figure III-10). Sa position en énergie dépend de l'atome considéré et varie linéairement avec son état de valence. Ensuite, quand l'énergie du photon devient légèrement supérieure à E_0 , des transitions vers les états du continuum surviennent. Un électron de cœur (appelé photoélectron, d'une couche K, L, etc.) est émis et est diffusé par les atomes environnants (phénomène de diffusion multiple), entraînant des oscillations dans le spectre d'absorption X qui sont liées à des phénomènes d'interférence. Cette région du spectre est appelée XANES (acronyme pour X-ray Absorption Near Edge Structure, Figure III-10) et s'étend de jusqu'à environ 50 eV au-delà du seuil d'absorption. Elle contient des renseignements concernant la structure électronique de l'atome absorbeur et l'ordre local autour de lui.

Les oscillations visibles aux plus hautes énergies sur quelques centaines à milliers d'eV sont dues aux interférences entre le photoélectron et les atomes de son environnement proche (diffusion simple). Elles renseignent sur les distances entre l'atome étudié et ses proches voisins ainsi que sur leur coordinence. Cette région du spectre est appelée « EXAFS » (Extended X-ray Absorption Fine Structure, Figure III-10).

III.3.3. Intérêts et objectifs des mesures XAS *operando*

Cette technique présente de nombreux avantages. Tout d'abord, le flux et la très forte brillance du rayonnement synchrotron permet d'obtenir des spectres XAS d'excellente résolution et très rapidement comparé aux sources de laboratoires. Elle est donc particulièrement adaptée pour effectuer des mesures *in situ* et *operando*, d'autant plus que le fait de travailler en absorption facilite la conception et la fabrication de cellules spécifiques. Selon les caractéristiques des aimants de courbure, des détecteurs et des

instruments d'optique (miroirs, monochromateurs...) utilisés, des gammes d'énergie assez larges peuvent être étudiées sur le même échantillon, permettant ainsi de visualiser les spectres associés à plusieurs éléments sur le même poste de travail (Fe et W, dans notre cas, par exemple).

Dans cette thèse, une étude du comportement électrochimique d'électrodes de FeWO_4 a été effectuée par spectroscopie d'absorption X *operando*. Contrairement à l'étude par Mössbauer *in situ* présentée dans la section précédente, le but ici est de collecter des spectres XAS en continu (très rapidement) pendant le fonctionnement normal de l'électrode (en cyclage, sans polarisation à potentiel constant). Ainsi, les changements de valence du fer et du tungstène se produisant au sein du matériau pourront être observés en temps réel afin d'obtenir de précieuses informations concernant son mécanisme de stockage des charges. L'objectif est notamment de déterminer si le tungstène est, comme le fer, électrochimiquement actif. Ensuite, nous observerons si les variations de degré d'oxydation du fer observées par spectrométrie Mössbauer s'effectuent bien linéairement en fonction de la plage de potentiel, ce qui est la caractéristique d'un comportement pseudocapacitif. Nous pourrons enfin étudier l'influence de la méthode de synthèse sur les réactions se produisant lors du cyclage de FeWO_4 .

III.3.4. Conditions expérimentales

III.3.4.1. Préparation des électrodes

Pour l'acquisition des spectres XAS *operando*, des électrodes de tungstate de fer ont été fabriquées en utilisant la même méthode que pour l'étude par spectrométrie Mössbauer. Des pâtes composites contenant 60% de matériau actif (FeWO_4), 30% de noir de carbone et 10% de PTFE ont donc été préparées. Des disques de 10 mm de diamètre et de masse surfacique d'environ $10 \text{ mg}_{\text{-FeWO}_4} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($16.7 \text{ mg}_{\text{-électrode}} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur optimale pour ces mesures) ont été prélevés à l'aide d'un emporte-pièce et pressés dans une grille d'acier inoxydable qui a préalablement été trouée afin d'éviter l'absorption des photons X incidents. Un schéma des électrodes utilisées est présenté sur la Figure III-11.

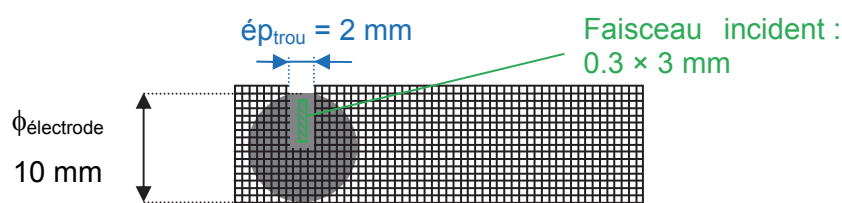


Figure III-11 : Schéma d'une électrode de FeWO_4 pour l'étude par XAS *operando*

Dans cette étude, les dimensions du rayon X incident étaient de 300 µm de hauteur par 3 mm de largeur. La partie de l'électrode ne comprenant pas de collecteur de courant a été réduite à 2 mm × 5 mm afin d'influencer le moins possible les performances électrochimiques du matériau lors du cyclage.

III.3.4.2. Acquisition des spectres

- Caractéristiques de la ligne de lumière ROCK ^[III.26, 27]

Les acquisitions par spectroscopie d'absorption X *operando* ont été effectuées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne ROCK (acronyme pour Rocking Optics for Chemical Kinetics). Cette ligne de lumière, mise en service en 2015, est spécialement dédiée à l'étude de processus cinétiques rapides, notamment dans le domaine de la catalyse, des batteries et des supercondensateurs. Elle permet de travailler à des énergies allant de 4 à 43 keV grâce à la présence de deux monochromateurs « Quick-EXAFS » Si(111) et Si(220) qui peuvent indifféremment être sélectionnés par l'utilisateur. Ces derniers peuvent osciller, sans conséquence sur la qualité du rayonnement, jusqu'à une fréquence de 30 Hz sur des gammes d'angle réduites (<0.5°) et 20 Hz pour les oscillations plus importantes. Des balayages en énergie très rapides sont donc possibles et les durées d'acquisition sont extrêmement réduites (jusqu'à 25 ms par spectre en routine). De plus, pour permettre des acquisitions *operando*, la ligne ROCK est équipée d'une instrumentation optique (miroirs...) qui lui permet d'avoir un flux de photons très important (de l'ordre de 10¹² ph/s) et ainsi d'obtenir une résolution la plus élevée possible.

- Conditions d'acquisition des spectres

Les spectres XAS ont été collectés au seuil K du fer (7112 eV) et au seuil L3 du tungstène (10204 eV), afin de pouvoir suivre l'évolution de l'environnement local de ces deux éléments de FeWO₄. Ils ont été comparés à des spectres de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂, Fe₂O₃ et Fe₃O₄ en tant que références de Fe²⁺, Fe³⁺ et Fe^{2.67+}, en plus d'une feuille de fer, classiquement utilisée pour positionner en énergie les spectres. Concernant les spectres au seuil du tungstène, une feuille de tungstène et une référence de WO₃ (W⁶⁺) ont été utilisées.

Tout d'abord, afin de connaître l'état de valence des échantillons de départ, des spectres ont été obtenus au potentiel à circuit ouvert (OCP) des électrodes. Ensuite, les électrodes préparées à partir des échantillons de FeWO₄ synthétisé par voies hydrothermale, polyol et micro-ondes ont été testées par voltammétrie cyclique, en milieu

LiNO_3 5M, à 10 mV.s^{-1} , sur la plage de potentiel déterminée précédemment ($-0.6/0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Durant les cycles, des spectres XAS ont été collectés à une fréquence de 2 Hz soit au seuil L3 du tungstène, soit au seuil K du fer. Les spectres obtenus ont ensuite été moyennés 10 par 10 afin d'en diminuer le rapport signal/bruit. Cette procédure a permis d'obtenir un spectre moyenné toutes les 5 secondes (*i.e.* tous les 50 mV en cyclage à 10 mV.s^{-1}) et ainsi de pouvoir suivre précisément l'évolution de l'électrode pendant les mesures électrochimiques. Un schéma montrant la position des spectres bruts et moyennés sur un voltammogramme d'une électrode de FeWO_4 est présenté sur la Figure III-12.

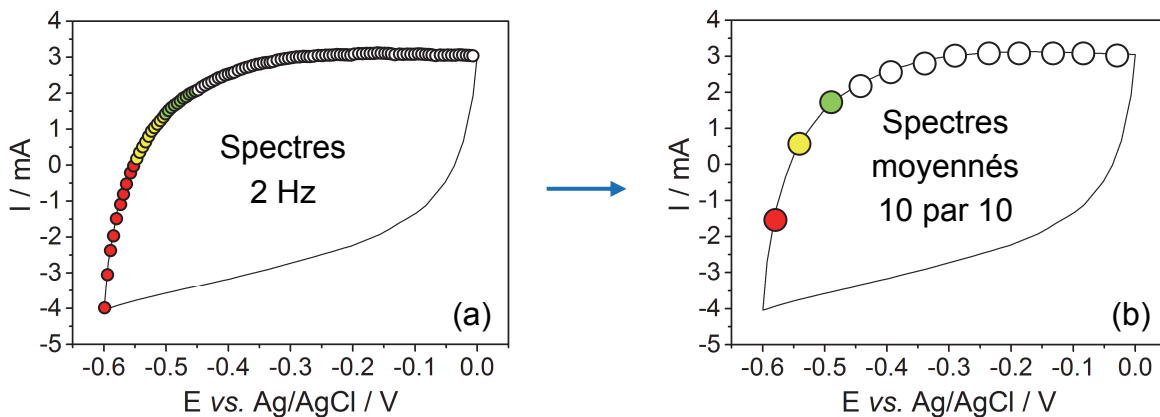


Figure III-12 : Schéma représentatif des spectres XAS collectés pendant les voltammogrammes d'électrodes de FeWO_4 . (a) Spectres bruts ; (b) spectres moyennés tous les 50 mV.

Les résultats obtenus à l'OCP puis en cyclage (*operando*) sur les trois synthèses (polyol : $\text{FeWO}_4\text{-P}$, micro-ondes : $\text{FeWO}_4\text{-MW}$ et hydrothermale : $\text{FeWO}_4\text{-H}$) sont présentés dans la section suivante.

III.3.5. Résultats et discussion

III.3.5.1. Échantillons de départ ($\text{FeWO}_4\text{-H}$, $\text{FeWO}_4\text{-P}$ et $\text{FeWO}_4\text{-MW}$)

Avant d'effectuer les mesures *operando*, des spectres d'absorption X ont été collectés *in situ* au potentiel à circuit ouvert (OCP) des électrodes obtenues à partir des 3 synthèses, afin de pouvoir déterminer la valence de départ du fer et du tungstène dans les composés.

Sur un spectre XANES, le degré d'oxydation de l'élément absorbeur varie linéairement avec la position en énergie de son seuil d'absorption. Plus l'énergie de seuil est importante, plus la valence de l'élément étudié est élevée. Les spectres XANES obtenus à l'OCP au seuil L3 du tungstène pour les 3 électrodes sont présentés sur la Figure III-13.

La valence du tungstène semble la même pour toutes les synthèses (spectres superposés). Par comparaison avec la référence de WO₃ (en bleu), on observe que le tungstène paraît être à l'état W⁶⁺ (spectres dérivés alignés avec la référence, cf. Figure III-13b) comme cela a déjà été montré dans la littérature sur ce composé [III.28].

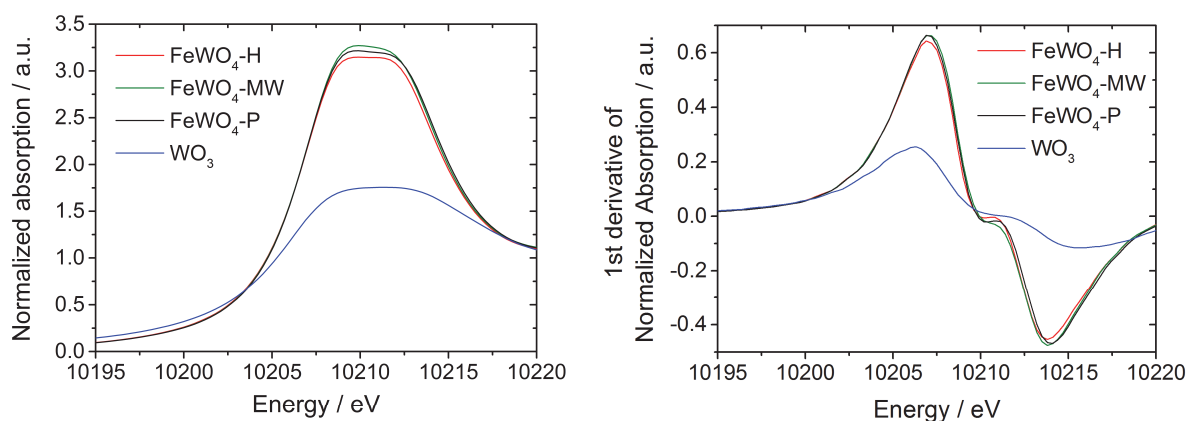


Figure III-13 : Spectres XANES (à gauche) des 3 électrodes de FeWO₄ au seuil L3 du tungstène et leur dérivée (à droite). Comparaison avec une référence de WO₃ (W⁶⁺, en bleu)

Les valeurs des OCP des 3 électrodes testées sont respectivement de 0.29, 0.38 et 0.44 V vs. Ag/AgCl pour FeWO₄-H, -P et -MW. On observe que la valeur du potentiel à circuit ouvert augmente en fonction du degré d'oxydation moyen du fer déterminé par spectrométrie Mössbauer (cf. chapitre précédent et Tableau III-3).

Tableau III-3 : Relation entre le degré d'oxydation (D.O.) moyen et le potentiel à circuit ouvert (OCP) des électrodes de FeWO₄ préparées à partir des différents échantillons.

Échantillon	FeWO ₄ -H	FeWO ₄ -P	FeWO ₄ -MW
OCP (V vs. Ag/AgCl)	0.29	0.38	0.44
D.O. moyen (Mössbauer)	2.23	2.55	3

Les spectres XANES obtenus au seuil K du fer (Figure III-14) sont cohérents avec ces observations. Les seuils d'absorption de FeWO₄-H et FeWO₄-P se situent entre ceux du sel de Mohr (Fe²⁺) et de la magnétite (Fe^{2.67+}). Le degré d'oxydation du fer dans FeWO₄-MW semble supérieur au Fe(III) du Fe₂O₃. Cependant, un épaulement est visible sur le spectre de Fe₂O₃ entre 7120 et 7125 eV, après lequel les spectres XANES des deux composés se superposent. Ce type de phénomène a déjà été observé sur des matériaux contenant du fer. Il dépend de la structure locale autour du fer et peut être attribué à des transitions de la couche 1s vers la couche 4s [III.29, 30]. Le degré d'oxydation du fer de

$\text{FeWO}_4\text{-MW}$ peut donc être assimilé à Fe^{3+} , comme démontré sur le spectre Mössbauer présenté dans le chapitre précédent (aucune contribution de Fe^{4+} n'a été observée).

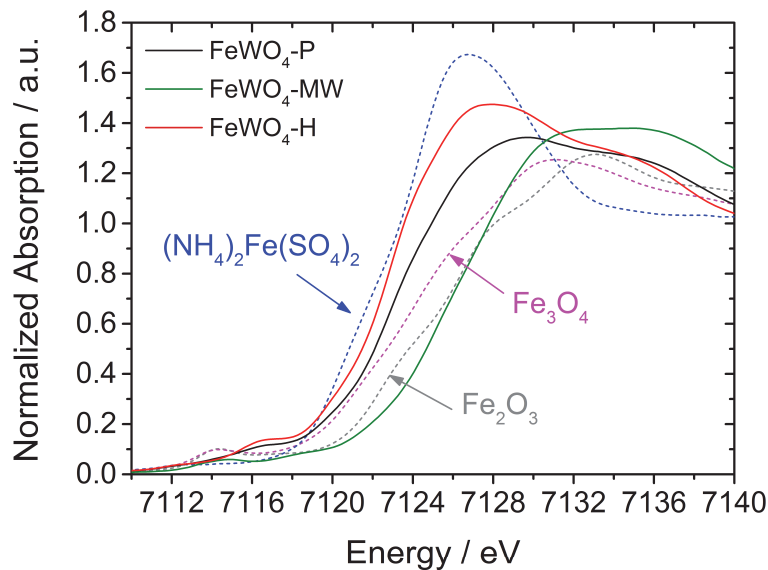


Figure III-14 : Spectres XANES au seuil K du fer des 3 électrodes de FeWO_4 . Comparaison avec des références de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Fe^{2+} , bleu), Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2.67+}$, rose) et Fe_2O_3 (Fe^{3+} , gris)

L'allure variable des différents spectres selon l'ordre local des différents échantillons rend difficile la détermination précise du degré d'oxydation du fer. Pour obtenir une quantification plus fiable de la valence du fer dans un échantillon, les mesures par spectrométrie Mössbauer sont donc plus efficaces. En effet, celles-ci ne dépendent pas de la mesure d'échantillons références, et des variations d'énergie très faibles sont détectables par cette technique [III.4]. En revanche, le XANES peut permettre de faire efficacement et très rapidement des mesures comparatives sur un même échantillon. Pour cela, on observe l'évolution de la position en énergie du seuil d'absorption que l'on détermine de la même façon pour tous les spectres. Dans notre cas, le seuil a été déterminé à une intensité normalisée pour laquelle il existe une linéarité entre l'énergie de seuil et les degrés d'oxydation des références (au-dessus de l'épaule du spectre de Fe_2O_3). Les résultats obtenus sont présentés dans les prochains paragraphes.

III.3.5.2. Mesures *operando*, $\text{FeWO}_4\text{-P}$

- $\text{FeWO}_4\text{-P}$: XANES *operando* au seuil K du fer

La Figure III-15a présente une vue d'ensemble des spectres XANES *operando* obtenus au seuil K du fer sur le tungstate de fer synthétisé par voie polyol (totalité des spectres collectés pendant de l'acquisition d'un voltammogramme à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). La Figure

III-15b, quant à elle, montre la position de ces spectres sur le voltammogramme de l'électrode de FeWO_4 -P. La capacité calculée à partir de ce dernier est de $33 \text{ F.g}_{\text{FeWO}_4}^{-1}$, ce qui est légèrement en deçà des valeurs présentées dans le chapitre précédent à cette vitesse de balayage ($\sim 40 \text{ F.g}^{-1}$). Ce léger écart est attribué à l'épaisseur de l'électrode qui est supérieure dans cette étude, et au trou dans le collecteur de courant, nécessaire pour l'acquisition des spectres, mais pénalisant en termes de performances électrochimiques.

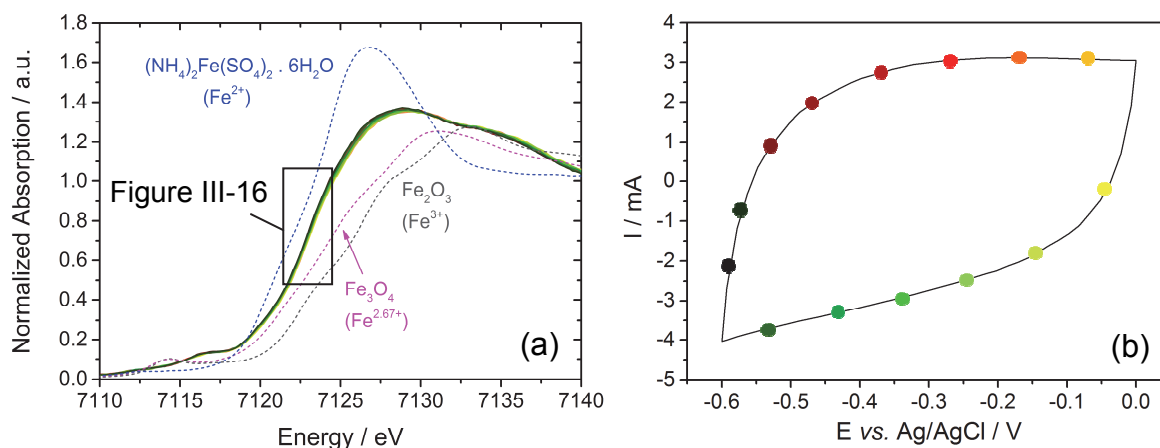


Figure III-15 : (a) Vue globale des spectres XANES *operando* au seuil K du fer pour FeWO_4 -P. Électrolyte : LiNO_3 5M (aqueux); Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} ; Fréquence d'acquisition des spectres : 2 Hz; Moyennage sur 10 spectres (un spectre tous les 50 mV). (b) Positions des spectres XANES sur le voltammogramme

Sur la Figure III-15a, il est difficile d'observer un quelconque déplacement du seuil, qui correspondrait à une variation de degré d'oxydation au cours du cyclage. Pour cela, un agrandissement (rectangle noir) a été effectué au niveau du seuil d'absorption du fer dans FeWO_4 et est présenté sur la Figure III-16 ci-dessous.

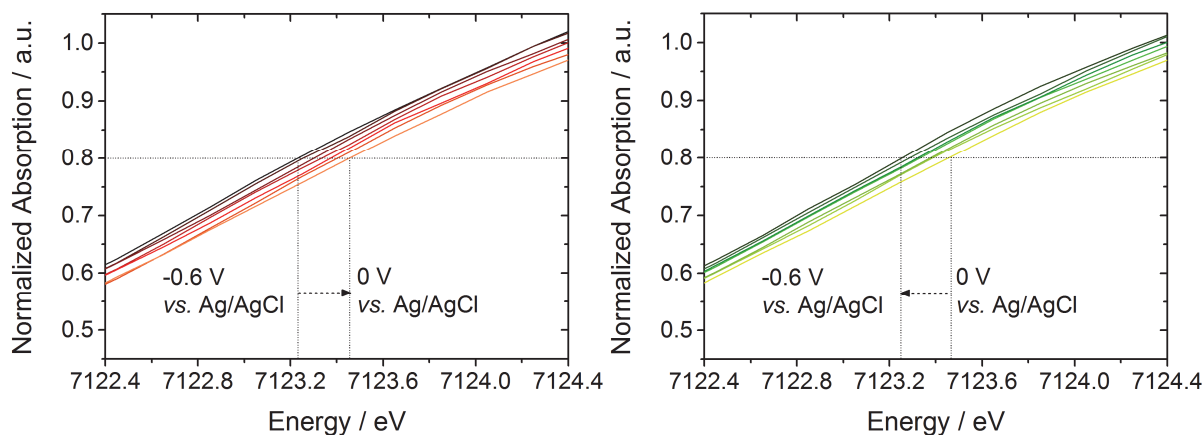


Figure III-16 : Déplacement du seuil d'absorption en fonction du potentiel de FeWO_4 -P : en oxydation (gauche) et en réduction (droite)

Le code couleur des spectres est le même que celui montré sur le voltammogramme présenté en Figure III-15b. On observe très clairement un déplacement du seuil d'absorption du fer au cours du cyclage vers les hautes énergies lors de l'oxydation (gauche) et vers les basses énergies lors de la réduction (droite). Ce décalage est dû à une différence d'énergie de seuil pour exciter un électron 1s vers la couche 4p (1^{er} niveau inoccupé), qui est moins élevée pour le Fe^{2+} que pour le Fe^{3+} . Lorsqu'on passe progressivement d'un potentiel de -0.6 V vs. Ag/AgCl vers des valeurs plus élevées, on oxyde donc une partie du Fe^{2+} de FeWO_4 en Fe^{3+} (qui, inversement, est réduite en Fe^{2+} lorsque le potentiel appliqué diminue). Par conséquent, les observations effectuées par spectrométrie Mössbauer sur cet échantillon sont confirmées, il y a effectivement une réaction impliquant un transfert électronique lors du cyclage de $\text{FeWO}_4\text{-P}$.

Pour vérifier le caractère pseudocapacitif de ces réactions, l'évolution de l'énergie du seuil d'absorption de FeWO_4 a été tracée en fonction du potentiel de l'électrode (Figure III-17 ci-dessous). Celle-ci a été déterminée à une absorption normalisée de 0.8 (au-dessus de l'épaule visible sur Fe_2O_3 , comme indiqué précédemment), du fait de la linéarité observée par cette méthode entre la valence du fer dans les références et leur énergie de seuil. Lors du cyclage de $\text{FeWO}_4\text{-P}$, on observe une variation linéaire de son seuil d'absorption (et donc de la valence du fer) sur toute la plage de potentiel du matériau. Des réactions d'oxydoréduction ont donc lieu en continu, sur les atomes de fer dans FeWO_4 . Cette évolution est parfaitement cohérente avec l'allure des voltammogrammes qui présentent une linéarité entre la charge (intensité) et le potentiel (forme rectangulaire, cf. Figure III-15b), ce qui est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif.

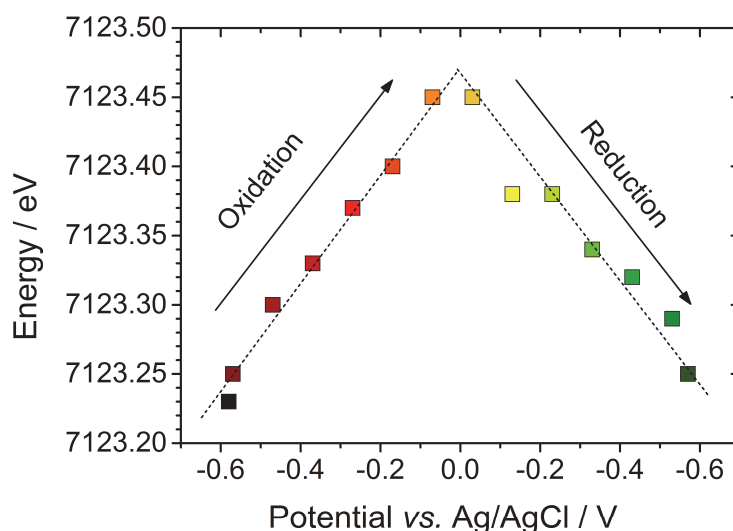


Figure III-17 : Énergie du seuil d'absorption du fer en fonction du potentiel de l'électrode

Le caractère pseudocapacitif de FeWO_4 est donc confirmé par les mesures de spectroscopie d'absorption X *operando*. Pour quantifier approximativement le changement de degré d'oxydation observé, un graphe présentant les positions des seuils d'absorption des références et de FeWO_4 lors de l'oxydation de l'électrode (de -0.6 à 0 V vs. Ag/AgCl) a été tracé. La relation linéaire entre l'énergie de seuil et la valence du fer permet alors d'estimer le degré d'oxydation de l'électrode lors de son cyclage. Selon le mode de détermination du seuil, des différences de valence peuvent être constatées, comme nous avons pu le voir précédemment dans le paragraphe III.3.5.1. Il s'agit donc ici d'obtenir un ordre de grandeur et non pas de la quantifier précisément. Les résultats sont présentés sur la Figure III-18.

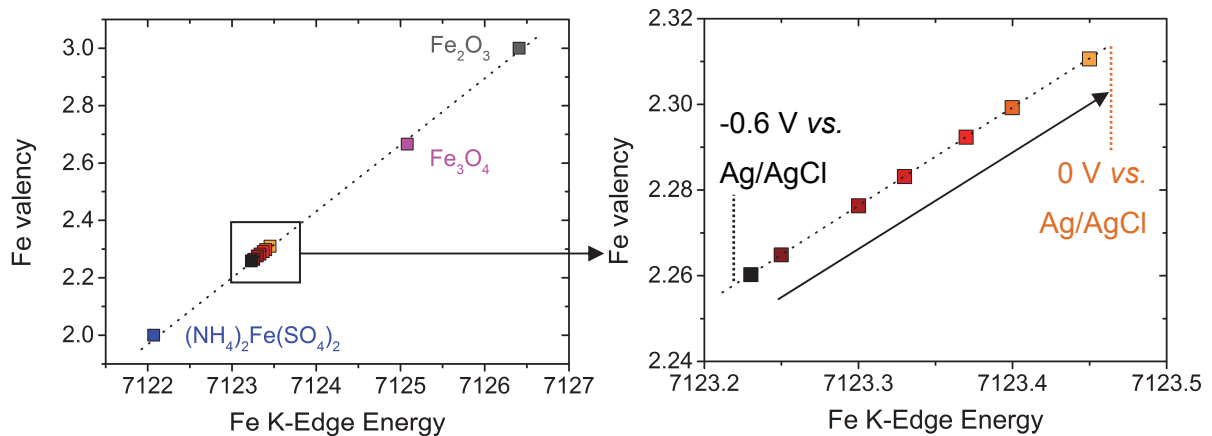


Figure III-18 : Estimation du degré d'oxydation du fer dans $\text{FeWO}_4\text{-P}$, calculé à partir des spectres XANES *operando* collectés lors d'une oxydation de -0.6 à 0 V vs. Ag/AgCl. (a) Comparaison avec les références ; (b) Zoom sur FeWO_4 (rectangle noir)

La comparaison avec les références de Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.6/+}$ et Fe^{3+} (Figure III-18a) permet d'observer que le déplacement du seuil d'absorption du fer lors du cyclage de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ correspond à une très légère variation du degré d'oxydation du matériau. L'agrandissement présenté en Figure III-18b montre que la valence du fer de $\text{FeWO}_4\text{-P}$ change d'environ 0.05 au cours du cyclage. A $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le matériau subirait donc des réactions de transfert électronique de l'ordre de 0.05 électron par atome de fer. Ce nombre d'électrons échangés peut alors être traduit en capacité afin de la comparer avec celle obtenue en intégrant les voltammogrammes. Pour cela, on utilise l'équation :

$$C = \frac{F \times n}{M \times V} \quad (\text{III-4})$$

C représente la capacité gravimétrique de FeWO_4 ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés (ici environ 0.05), M la masse molaire

de FeWO_4 (303.7 g.mol^{-1}) et V la plage de potentiel en volts. On trouve alors une capacité extrapolée à partir des spectres XANES de 27 F.g^{-1} ce qui est en très bon accord avec la capacité réelle du matériau (33 F.g^{-1}). Bien que cette méthode soit semi-empirique et qu'elle ne permette qu'une évaluation approximative, la valeur de capacité estimée à partir des spectres XANES est comparable à celle obtenue en intégrant les voltammogrammes. Par conséquent, nous pouvons conclure que le comportement électrochimique de FeWO_4 est essentiellement pseudocapacitif et est dû à des réactions impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

L'étude par spectroscopie XANES au seuil K du fer conforte donc les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer. Nous avons ici la confirmation que des réactions redox ont lieu sur le site du fer de FeWO_4 lors de son cyclage en milieu aqueux neutre et que celles-ci se produisent en continu sur toute sa plage de potentiel de stabilité. Néanmoins, le rôle du tungstène dans le matériau n'est pas encore élucidé. Pour savoir si ce dernier joue un rôle dans le mécanisme de stockage des charges du tungstate de fer, des spectres XAS *operando* ont été collectés au seuil L3 du tungstène, dans les mêmes conditions que les spectres au seuil du fer, durant des cyclages effectués par voltammétrie cyclique à 10 mV.s^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés dans le prochain paragraphe.

- *$\text{FeWO}_4\text{-P}$: XANES *operando* au seuil L3 du tungstène*

La Figure III-19 montre les spectres XANES *operando* obtenus au seuil L3 du tungstène, pendant un cycle complet d'une électrode de FeWO_4 obtenu par voie polyol (un spectre tous les 100 mV). Sur cette figure, on n'observe pas de déplacement du seuil d'absorption du tungstène au cours du cyclage de $\text{FeWO}_4\text{-P}$: tous les spectres sont parfaitement superposables. Il semble donc rester à l'état 6+ durant les tests électrochimiques et ne pas subir de réaction redox, contrairement au fer.

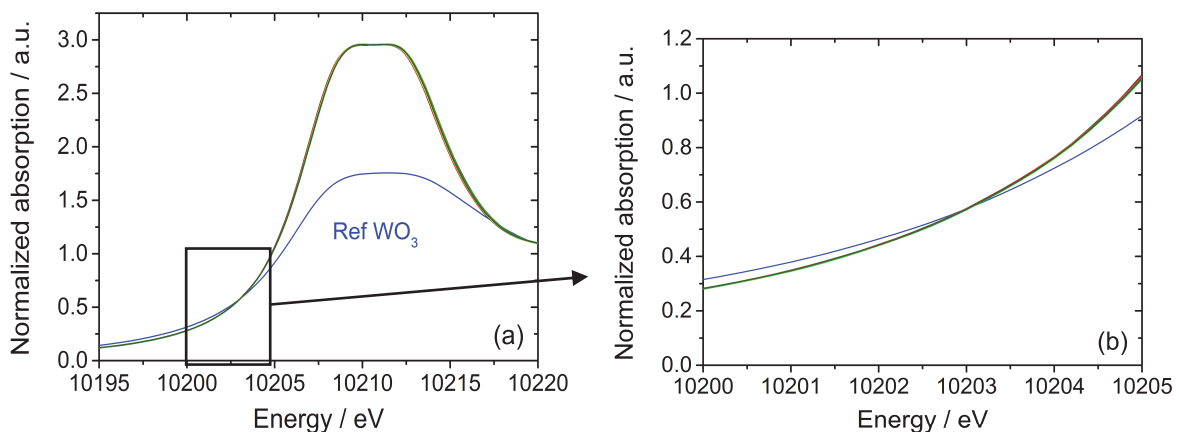


Figure III-19 : (a) Spectres XANES au seuil L3 du tungstène obtenus lors du cyclage d'une électrode de $\text{FeWO}_4\text{-P}$. (b) Zoom sur le seuil d'absorption

Toutefois, ces résultats sont à modérer : l'écart d'énergie entre le seuil d'absorption de WO_3 et celui de la feuille de tungstène utilisée comme référence dans cette étude est de l'ordre de 3 eV seulement. Une variation de degré d'oxydation du tungstène de $FeWO_4$ de l'ordre de celle observée pour le fer (0.05 électron par formule) donnerait alors lieu théoriquement à un déplacement du seuil d'absorption du tungstène de 0.025 eV, ce qui est en dehors des limites de détection des spectres XANES.

L'étude au seuil L3-du tungstène ne permet donc pas de conclure de façon définitive sur de possibles transferts électroniques se produisant sur cet élément lors du cyclage de $FeWO_4$. En revanche, nous avons vu que la variation de valence observée sur les spectres XANES *operando* au seuil K du fer était en accord avec la capacité réelle observée électrochimiquement sur l'électrode. Il semble donc plus probable que le tungstène ne soit pas électroactif dans le composé. Pour le vérifier, des mesures complémentaires seraient nécessaires : couplage des mesures de XAS avec la détection du signal de fluorescence X émis lors de la désexcitation du tungstène ou Mössbauer du tungstène, par exemple.

III.3.5.3. Mesures *operando*, $FeWO_4$ -MW

Des spectres d'absorption X ont été obtenus en cyclage sur le composé synthétisé par voie micro-ondes ($FeWO_4$ -MW) dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats qui en découlent sont présentés dans ce paragraphe.

- $FeWO_4$ -MW : XANES *operando* au seuil K du fer

Dans un premier temps, des spectres XAS ont été collectés au seuil K du fer, afin de déterminer, comme précédemment, les variations de valence du composé au cours du cyclage. La Figure III-20a montre une vue globale sur les spectres XANES collectés lors de la première réduction de l'électrode de $FeWO_4$ synthétisé par voie micro-ondes ($FeWO_4$ -MW).

On observe très clairement un déplacement en énergie du seuil d'absorption du fer. Au début des acquisitions, l'électrode se trouve en circuit ouvert (OCP, ~ 0.4 V vs. Ag/AgCl), l'énergie de seuil est élevée (courbes en pointillés noirs). Ensuite, lorsque la valeur du potentiel imposé à l'électrode diminue (réduction jusqu'à -0.6 V vs. Ag/AgCl), le seuil du fer est déplacé vers les énergies les plus faibles, ce qui correspond à une variation de valence : une partie du Fe^{3+} de l'échantillon est réduite en Fe^{2+} .

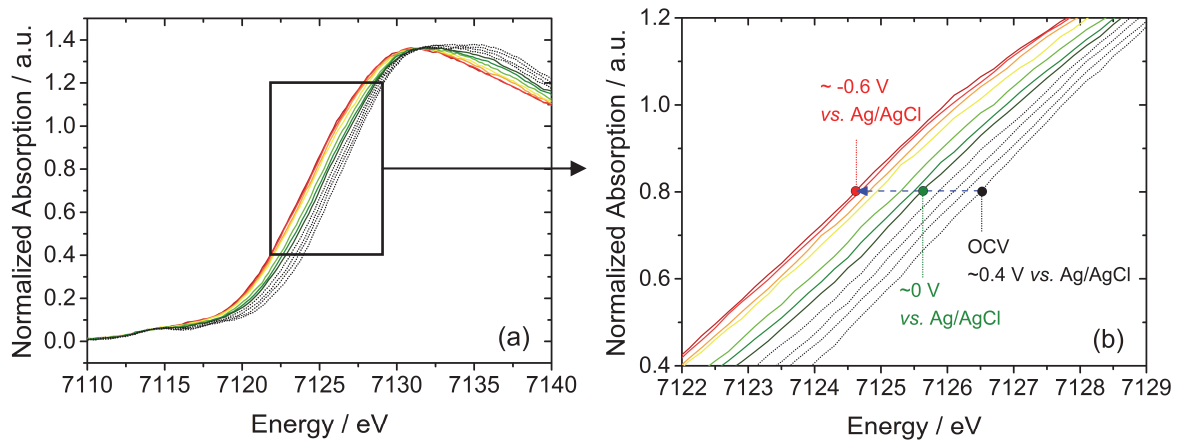


Figure III-20 : (a) Évolution des spectres XANES *operando* au seuil K du fer lors du cyclage d'une électrode de FeWO_4 -MW. L'écart entre deux spectres représente 50 mV sur un voltammogramme, de l'OCV (~ 0.4 V vs. Ag/AgCl) à -0.6 V vs. Ag/AgCl. (b) Agrandissement sur le seuil d'absorption du fer lors du cyclage

La Figure III-20b agrandit la partie du spectre correspondant au seuil d'absorption (déterminé de la même façon que pour FeWO_4 -P, à 0.8 en absorption normalisée) lors de la première réduction de l'électrode. Sur celle-ci, on observe très clairement le déplacement du seuil vers les basses énergies. Par la suite, tout au long des cycles, on observe un déplacement en énergie du seuil (un va-et-vient) entre les limites marquées d'un point rouge et d'un point vert sur la Figure III-20b, qui correspondent donc aux bornes de la plage de potentiel appliquées à l'électrode ($-0.6 / 0$ V vs. Ag/AgCl, comme déterminé dans le chapitre précédent).

La Figure III-21a permet d'observer que les variations d'énergie du seuil K du fer lors du cyclage de FeWO_4 -MW (et donc les variations de valence) sont réversibles. De même que pour le composé obtenu par voie polyol (FeWO_4 -P), les variations de degré d'oxydation s'effectuent linéairement avec le potentiel appliqué à l'électrode, ce qui est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif. On observe que la variation d'énergie du seuil d'absorption s'effectue bien entre deux valeurs limites (~ 7124.5 et 7125.6 eV) comme observé précédemment.

Un zoom effectué sur le premier cycle complet (oxydation+réduction) est présenté sur la Figure III-21b et les positions des scans correspondants sur le voltammogramme de FeWO_4 -MW sont montrées sur la Figure III-21d. En comparant les deux synthèses (polyol en noir et micro-ondes en vert, Figure III-21c-d), on observe que la capacité plus élevée de la synthèse micro-ondes (visible sur les voltammogrammes) se traduit en XANES par un déplacement en énergie plus important du seuil d'absorption du fer. L'écart de capacité

observé entre les deux synthèses semble donc provenir d'une variation de valence du fer dans le matériau qui serait supérieure pour FeWO_4 -MW. Il est possible que le caractère « mal cristallisé » de ce composé (cf. chapitre précédent) favorise l'accessibilité des sites du fer aux ions de l'électrolyte, entraînant ainsi une capacité plus élevée pour ce matériau.

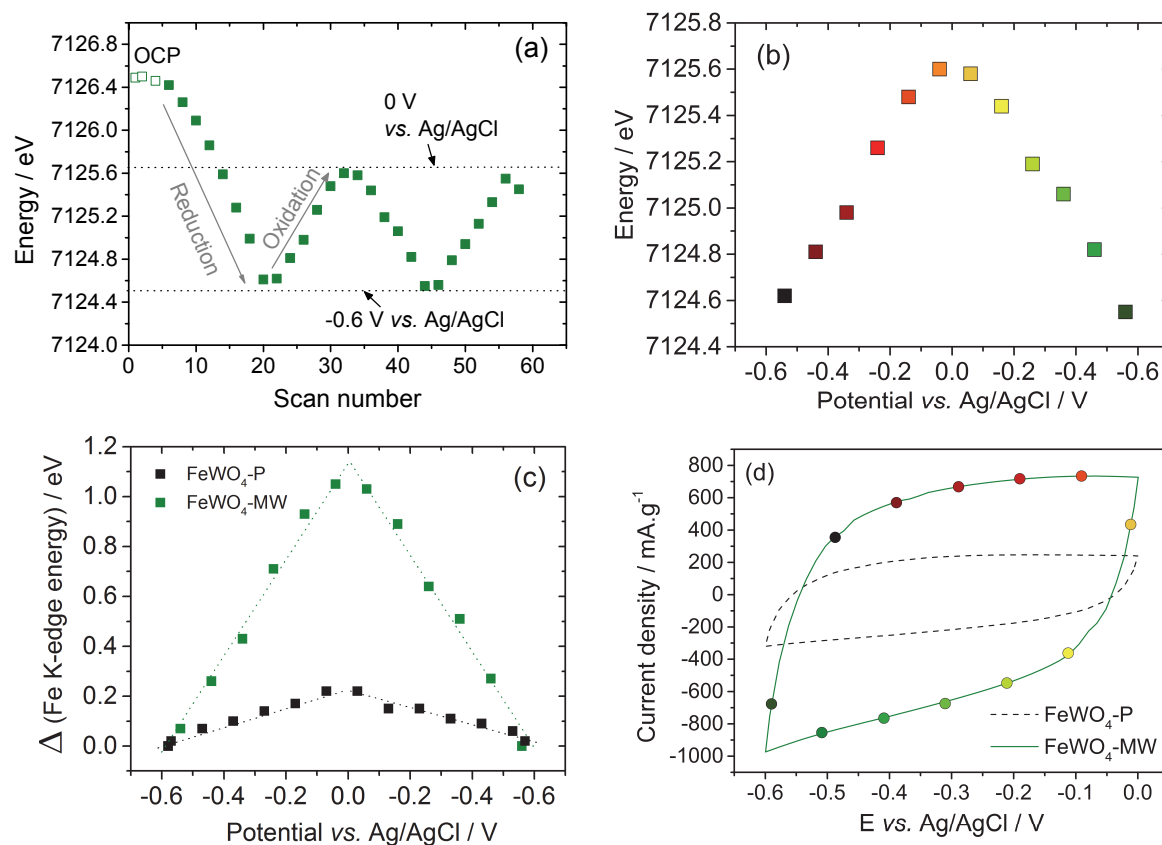


Figure III-21 : Évolution de la position en énergie du seuil d'absorption de FeWO_4 -MW : (a) lors des premiers cycles effectués à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) lors du premier cycle complet (oxydation/réduction) en fonction du potentiel appliqué. (c) Comparatif de l'évolution du seuil d'absorption lors du cyclage de FeWO_4 synthétisé par voie polyol (FeWO_4 -P, noir) et micro-ondes (FeWO_4 -MW, vert). (d) Position des scans sur le voltammogramme de FeWO_4 -MW, comparé à FeWO_4 -P.

D'après la Figure III-21c, la variation de degré d'oxydation observée sur la synthèse micro-ondes serait environ 5 fois supérieure à celle de la synthèse polyol (déplacement de seuil de 1.05 eV contre 0.2 eV , respectivement). En procédant au même calcul que précédemment (équation III-4), cette variation donnerait lieu à une capacité « XANES » d'environ $137 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ pour FeWO_4 -MW. Or, en intégrant le voltammogramme tracé sur la Figure III-21d, on trouve une valeur de $100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Bien qu'un écart entre la valeur de capacité calculée grâce aux spectres XANES et la capacité expérimentale existe, leur ordre de grandeur reste le même. Une partie de cette différence pourrait provenir d'une

erreur sur la masse molaire de FeWO_4 -MW (possibilité d'un oxyde hydraté, par exemple). Néanmoins, celle-ci paraît trop importante pour qu'elle soit due uniquement à la présence de molécules d'eau adsorbées qui auraient « alourdi » la masse molaire du matériau.

Dans tous les cas et même si elle peut être difficile à quantifier à partir des spectres XANES *operando*, la variation de degré d'oxydation de FeWO_4 est très clairement bien plus importante dans le cas de la synthèse micro-ondes que pour la synthèse polyol, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par électrochimie.

- *FeWO₄-MW : XANES *operando* au seuil L3 du tungstène*

De la même manière que pour le composé synthétisé par voie polyol (FeWO_4 -P), des spectres XANES ont été collectés au seuil L3 du tungstène lors du cyclage d'une électrode de FeWO_4 -MW, afin de visualiser de potentielles variations de valence de cet élément. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III-22.

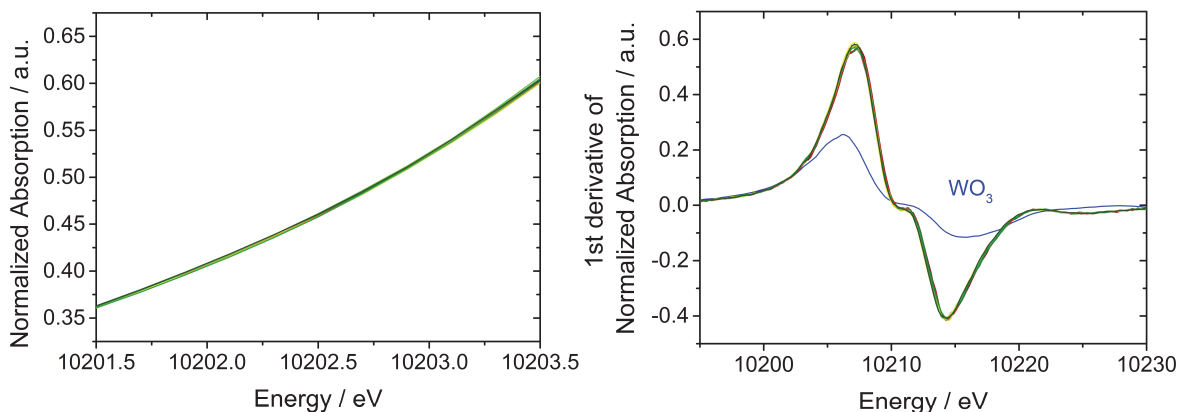


Figure III-22 : Superposition des spectres XANES collectés au seuil L3 du tungstène lors du cyclage de FeWO_4 -MW. (a) Agrandissement de la zone du seuil d'absorption ; (b) Dérivée de l'absorption normalisée.

Comme pour FeWO_4 -P, on observe que tous les spectres XANES se superposent et semblent correspondre à un degré d'oxydation W^{6+} . Une variation de degré d'oxydation du tungstène du même ordre de grandeur que celle subie par le fer au cours du cyclage correspondrait à un déplacement de seuil de l'ordre de 0.2 eV. Celui-ci n'est pas visible sur les spectres XANES et la capacité de FeWO_4 -MW serait donc due uniquement à des variations de valences au niveau du site du fer. Dans le cas de FeWO_4 -P, nous n'avons pas pu réellement conclure sur l'électroactivité du tungstène dans le composé, puisque le déplacement en énergie attendu au seuil L3 du tungstène était compris dans l'erreur de

mesure. Nous avons ici un élément de réponse : le tungstène ne semble pas participer au mécanisme de stockage de charges de FeWO_4 .

III.3.5.4. Mesures *operando*, $\text{FeWO}_4\text{-H}$

Les spectres XANES collectés sur une électrode de FeWO_4 obtenu par voie hydrothermale ne présentent, quant à eux, pas de modification visible au cours du cyclage, que ce soit au niveau du seuil d'absorption du fer (Figure III-23) ou du tungstène (non montrés ici). Cette constatation n'est pas étonnante du fait de la très faible capacité de ce matériau (3 F.g^{-1} sur l'électrode testée, cf. Figure III-24).

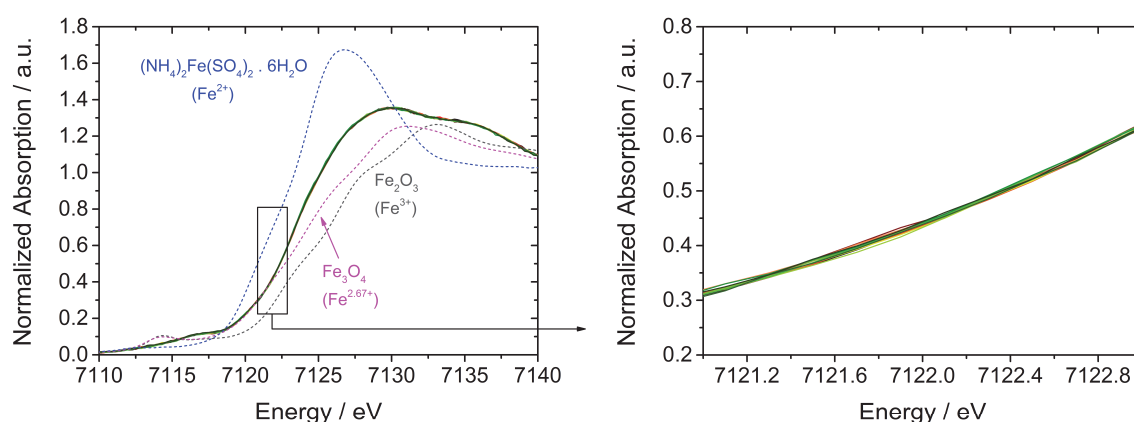


Figure III-23 : Spectres XANES *operando* au seuil K du fer, lors du cyclage de l'électrode de $\text{FeWO}_4\text{-H}$ à 10 mV.s^{-1} .

Un faible déplacement d'environ 0.2 eV du seuil d'absorption du fer a été détecté pour la synthèse polyol qui présente une valeur de capacité de 33 F.g^{-1} , soit 10 fois celle de $\text{FeWO}_4\text{-H}$. On attendrait donc dans le cas de la synthèse hydrothermale une variation de l'ordre de 0.02 eV , ce qui n'est pas détectable par spectroscopie d'absorption X. Une comparaison des voltammogrammes des trois électrodes testées est présentée sur la Figure III-24 et permet de se rendre compte des différences de capacité des trois électrodes (100 , 33 et 3 F.g^{-1} pour $\text{FeWO}_4\text{-MW}$, -P et -H respectivement). De si faibles variations de valence ne pouvant pas être détectées par XANES, l'électrode a été polarisée durant une heure à $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, puis à 0 V vs. Ag/AgCl afin de la charger/décharger complètement. Pendant ces périodes de polarisation, des acquisitions XANES ont été effectuées (5 Hz , moyennées sur 20 spectres). Après 1 h de polarisation, l'énergie du seuil d'absorption de l'électrode semble rester la même qu'à l'OCP. L'étude par spectroscopie d'absorption X ne permet donc pas de confirmer le caractère pseudocapacitif du matériau obtenu par synthèse hydrothermale du fait de sa trop faible capacité comparée à la limite

de détection de la mesure. On peut cependant émettre l'hypothèse que le comportement de cet échantillon est le même que pour les autres synthèses et que son électroactivité est due à des réactions redox de surface impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

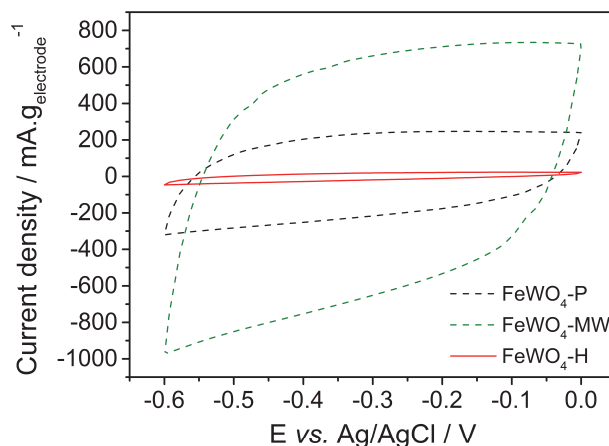


Figure III-24 : Voltammogrammes des trois électrodes ayant été testées par XANES *operando*. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} ; Électrolyte : $\text{LiNO}_3 \text{ 5M}$ (aqueux)

III.3.6. XANES *operando* : conclusion, perspectives

Des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X sont parfois entreprises pour caractériser le comportement électrochimique de matériaux pseudocapacitifs. Néanmoins, jusqu'à aujourd'hui, ces mesures étaient effectuées *in situ* et nécessitaient des durées de polarisation plus ou moins importantes à chaque potentiel étudié (typiquement entre 10 minutes [III.22] et une heure [III.21], selon les articles). Dans cette thèse, les performances de la nouvelle ligne ROCK du synchrotron SOLEIL ont été mises à profit afin d'observer les variations de degré d'oxydation du fer et du tungstène se produisant au cours du cyclage d'électrodes à base de FeWO_4 . Des spectres XAS ont ainsi été collectés « *operando* », pour la première fois sur un matériau pseudocapacitif, pendant l'acquisition de voltammogrammes à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} . Ces mesures s'affranchissent des étapes de polarisation à potentiel constant appliquées habituellement avant et pendant la collection des données. L'apparition de réactions parasites pouvant se produire lors des étapes de polarisations aux potentiels étudiés est ainsi évitée, et le comportement « réel » des matériaux d'électrode lors de leur cyclage peut être déterminé.

L'étude XANES *operando* a été effectuée sur des électrodes comprenant du tungstate de fer obtenu par les trois méthodes de synthèse décrites dans le Chapitre II

(hydrothermale, polyol et micro-ondes). Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont cohérents avec l'étude par spectrométrie Mössbauer *in situ* et les tests électrochimiques.

Tout d'abord, lors du cyclage, une variation linéaire de l'énergie du seuil d'absorption du fer a pu être observée en fonction du potentiel appliqué. Il y a donc bien une linéarité entre la charge électrique stockée et le potentiel, confirmant ainsi l'hypothèse émise dans le Chapitre II et confortée ensuite par spectrométrie Mössbauer : FeWO_4 possède un comportement pseudocapacitif lié à des réactions redox impliquant les atomes de fer. Ensuite, le matériau obtenu par voie micro-ondes ($\text{FeWO}_4\text{-MW}$) montre un déplacement de seuil plus important que celui synthétisé en milieu polyol ($\text{FeWO}_4\text{-P}$), contrairement à $\text{FeWO}_4\text{-H}$ (synthèse hydrothermale) pour lequel aucune variation de valence n'a été détectée. Cette observation est cohérente avec les caractérisations électrochimiques effectuées sur les électrodes utilisées lors de cette étude, qui montrent une très faible capacité pour $\text{FeWO}_4\text{-H}$ ($3 \text{ F}\cdot\text{g}_{\text{FeWO}_4}^{-1}$, indétectable sur les spectres XANES) contre 33 et $100 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ pour respectivement $\text{FeWO}_4\text{-P}$ et $\text{FeWO}_4\text{-MW}$.

Les mesures *operando* effectuées au seuil L3 du tungstène n'ont quant à elles montré aucun changement de valence détectable de cet élément. Au cours du cyclage, le tungstène semble rester dans l'état W(VI) et ce, quel que soit le degré d'oxydation du fer dans le composé. L'électroactivité de FeWO_4 semble donc être uniquement liée à des réactions redox de surface impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui seraient induites par l'adsorption ou l'intercalation d'ions de l'électrolyte. Des mesures par spectrométrie Mössbauer du tungstène *in situ* pourraient permettre d'appuyer ces conclusions.

La spectroscopie d'absorption X *operando* est une technique de caractérisation particulièrement puissante. Néanmoins, quelques limitations sont apparues lors de cette étude. Tout d'abord, la cellule de mesure utilisée absorbe une grande partie du rayonnement, particulièrement à l'énergie du seuil K du fer. Cette forte absorption engendre parfois, lors des acquisitions rapides nécessaires aux mesures *operando*, des spectres de qualité médiocre qu'il est difficile d'analyser, malgré le moyennage qui est effectué. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit des spectres obtenus lors d'une éventuelle étude complémentaire, l'épaisseur d'électrolyte présente dans la cellule doit être diminuée. La réduire de 1.5 à 1 mm permettrait par exemple de doubler le flux de photons transmis au détecteur. Ensuite, une réelle étude quantitative n'a pas pu être menée, du fait de différences constatées entre les degrés d'oxydation extraits des spectres Mössbauer et ceux obtenus par XANES. Afin de caractériser plus finement les variations de valence du fer au

cours du cyclage, un couplage des mesures d'absorption X avec une détection du signal de fluorescence et des électrons Auger aurait été bénéfique (informations sur les modifications de surface du matériau), mais une déficience du détecteur sur la ligne ROCK n'a malheureusement pas permis de l'effectuer lors de cette étude.

III.4. Conclusions, perspectives - Chapitre III

Pour la première fois, des mesures par spectrométrie Mössbauer *in situ* et spectroscopie d'absorption X *operando* ont été effectuées sur un matériau d'électrode pseudocapacitif fonctionnant en milieu aqueux, à l'aide d'une cellule spécifiquement conçue et fabriquée au cours de cette thèse. Les résultats obtenus ont permis de mettre en lumière l'origine du comportement électrochimique de FeWO₄ en observant les changements de valence se produisant lors du cyclage à la fois sur les sites du fer et ceux du tungstène. Seul le fer semble participer au stockage des charges du matériau, par le biais du couple Fe³⁺/Fe²⁺. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, le tungstène joue cependant un rôle important dans la stabilisation de la structure, entraînant ainsi une excellente cyclabilité rarement démontrée par les matériaux pseudocapacitifs.

Les mécanismes entraînant le comportement pseudocapacitif d'un matériau restent encore mal compris aujourd'hui. Les spectroscopies *in situ* peuvent permettre d'éclaircir certains points, mais sont limitées par la nécessité de polariser les électrodes étudiées à un potentiel défini pendant toute la durée d'acquisition qui peut s'avérer parfois longue (plusieurs jours pour l'étude Mössbauer menée dans cette thèse, par exemple). Effectuer des caractérisations lors du fonctionnement normal d'une électrode pseudocapacitive permet d'éviter cette phase de polarisation longue, qui peut entraîner des réactions parasites sur les électrodes et ainsi fausser les mesures et les conclusions. La spectroscopie d'absorption X peut s'effectuer sur n'importe quel élément chimique et sur tous les matériaux possibles, qu'ils soient cristallins ou amorphes. L'étude *operando* présentée dans ce chapitre peut donc ouvrir la voie vers une meilleure compréhension des réactions se produisant sur les matériaux pseudocapacitifs et sur l'origine de cette propriété. Ce point semble en effet essentiel afin d'améliorer les composés existants et de fournir de nouvelles perspectives pour la recherche de matériaux performants qui pourront être utilisés dans les supercondensateurs de demain.

Références – Chapitre III

- [III.1] G. Nelson and D. Reilly, "Gamma-Ray Interactions with Matter", in *Passive Nondestructive Analysis of Nuclear Materials*, Los Alamos National Laboratory, 1991, pp. 27-42.
- [III.2] P. Chevallier, "Détection et mesure des rayonnements nucléaires", *Techniques de l'ingénieur*, 1996
- [III.3] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients* <http://physics.nist.gov/xaamdi>, Visité le 09/08/2016, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, 2004.
- [III.4] J.-P. Eymery and J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer", *Techniques de l'ingénieur*, 1994
- [III.5] L. Aldon, A. Perea, M. Womes, C. M. Ionica-Bousquet and J. C. Jumas, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 218-222.
- [III.6] M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J. C. Jumas and L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 10069-10076.
- [III.7] A. Perea, M. T. Sougrati, C. M. Ionica-Bousquet, B. Fraisse, C. Tessier, L. Aldon and J.-C. Jumas, *RSC Adv.* **2** (2012) 2080-2086.
- [III.8] H. Cid-Dresdner and C. Escobar, *Z. Kristallogr.* **127** (1968) 61.
- [III.9] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, C. McCammon and M. Senna, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2581-2585.
- [III.10] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [III.11] C. Gong, Y.-J. Bai, J. Feng, R. Tang, Y.-X. Qi, N. Lun and R.-H. Fan, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 4209-4215.
- [III.12] S. Hyun-Woo, C. In-Sun, H. Kug Sun, C. Won Il and K. Dong-Wan, *Nanotechnology* **21** (2010) 465602.
- [III.13] S. Kang, Y. Li, M. Wu, M. Cai and P. K. Shen, *Int. J. Hydrogen Energ.* **39** (2014) 16081-16087.
- [III.14] W. Wang, L. Hu, J. Ge, Z. Hu, H. Sun, H. Sun, H. Zhang, H. Zhu and S. Jiao, *Chem. Mater.* (2014).
- [III.15] K. Nishimura, T. Douzono, M. Kasai, H. Andou, Y. Muranaka and Y. Kozono, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 420-424.
- [III.16] R. N. Reddy and R. G. Reddy, *J. Power Sources* **124** (2003) 330-337.
- [III.17] C. Ramirez Castro, Université de Nantes, 2012.
- [III.18] K.-W. Nam, M. G. Kim and K.-B. Kim, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 749-758.
- [III.19] H.-W. Chang, Y.-R. Lu, J.-L. Chen, C.-L. Chen, J.-F. Lee, J.-M. Chen, Y.-C. Tsai, P.-H. Yeh, W. C. Chou and C.-L. Dong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 18705-18718.
- [III.20] Z. R. Cormier, H. A. Andreas and P. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 19117-19128.
- [III.21] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [III.22] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [III.23] V. Briois, C. Cartier Dit Moulin and M. Verdaguer, *Actual. Chim.* **3** (2000) 31-40.
- [III.24] J. Doucet and J. Baruchel, "Rayonnement synchrotron et applications", *Techniques de l'ingénieur*, 2011
- [III.25] L. Robinet, N. Trcera, S. Pagès-Campagna, M. Spring and S. Reguer, "Analyse de la perte de couleur des peintures au smalt par spectroscopie d'absorption X", *Techniques de l'ingénieur*, 2016
- [III.26] <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/ROCK/DescriptionLigne>, Visité le 15/08/2016.
- [III.27] V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot and E. Fonda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **712** (2016) 012149.

- [III.28] S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud and D. Mangalaraj, *J. Alloy. Compd.* **493** (2010) 340-345.
- [III.29] G. A. Waychunas, M. J. Apter and G. E. Brown, *Phys. Chem. Miner.* **10** (1983) 1-9.
- [III.30] J. Berry Andrew, C. O'Neill Hugh St, D. Jayasuriya Kasthuri, J. Campbell Stewart and J. Foran Garry, *Am. Mineral.* **88** (2003) 967.

Chapitre IV

Oxydes polycationiques de métaux multivalents – Exemple des manganites de lanthane et de strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$)

Sommaire

IV.1. Introduction : Bibliographie, objectifs.....	157
IV.2. Conditions expérimentales	160
IV.2.1. Méthode de synthèse.....	160
IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques	162
IV.2.3. Préparation des électrodes	162
IV.2.4. Caractérisations électrochimiques	162
IV.3. Résultats et discussion	163
IV.3.1. Caractérisations.....	163
IV.3.2. Comportement électrochimique.....	168
IV.4. Travaux récents reportés dans la littérature - discussion.....	172
IV.5. Conclusion, perspectives – Chapitre IV.....	175
Références - Chapitre IV	176

Nous avons vu, dans le premier chapitre de ce manuscrit, que l'étude d'oxydes polycationiques pseudocapacitifs peut s'avérer extrêmement intéressante pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs. Les travaux effectués dans cette thèse sur le tungstate de fer ($FeWO_4$), présentés dans les chapitres II et III, confortent cette hypothèse. En effet, ce composé présente un comportement pseudocapacitif régi par des réactions redox impliquant le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , associées à une excellente cyclabilité qui semble induite par la présence du tungstène qui permet de stabiliser sa structure. C'est donc grâce à la présence combinée du fer et du tungstène dans le matériau que $FeWO_4$ possède ces performances électrochimiques intéressantes.

Ce dernier chapitre s'attarde sur une approche qui a été utilisée dans cette thèse pour la recherche de nouveaux oxydes polycationiques pseudocapacitifs. Celle-ci consiste à induire, dans un matériau, des modifications de la valence d'un élément potentiellement électroactif par le biais de substitutions. Cette approche sera détaillée et l'exemple des manganites de lanthane et de strontium ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$) sera présenté. Dans un premier temps, une étude bibliographique sur ces matériaux sera effectuée. Nous nous attarderons ensuite sur la méthode de synthèse employée, puis sur les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques réalisées, avant de conclure sur l'intérêt d'une telle approche.

IV.1. Introduction : Bibliographie, objectifs

Les réactions pseudocapacitives sont des réactions impliquant des transferts électroniques au niveau de la surface des matériaux d'électrode. Celles-ci se produisent généralement sans changement fondamental de la structure du matériau, bien que des variations de paramètres de maille puissent être observées dans certains composés dont une partie des charges est stockée par un processus d'intercalation rapide (MnO_2 ^[IV.1] ou Ti_3C_2 ^[IV.2] par exemple). Par conséquent, des matériaux possédant naturellement des éléments multivalents dans leur structure paraissent plus susceptibles de présenter ce type de comportement. Dans cette thèse, nous nous sommes notamment intéressés à des matériaux denses au sein desquels un élément connu pour induire, dans certains composés, un comportement pseudocapacitif (comme le Mn dans MnO_2 , Fe dans $FeWO_4$ ou Fe_3O_4 , V dans VN...), présente une multivalence. Ce genre de matériaux peut posséder une bonne

conductivité électronique, propriété qui fait défaut à la plupart des oxydes, mais qui est pourtant un paramètre clé pour le comportement en puissance des supercondensateurs.

C'est le cas, par exemple, des manganites de lanthane ($La_{1-x}M_xMnO_{3\pm\delta}$, M étant un métal alcalino-terreux ou alcalin), dont la stœchiométrie en oxygène et le taux de substitution du lanthane peuvent induire une valence mixte variable Mn^{4+}/Mn^{3+} au sein du matériau. Ce couple redox est notamment à l'origine des propriétés pseudocapacitives de MnO_2 et il semble donc pertinent de s'intéresser à son comportement dans un autre environnement. Ce type de composé cristallise dans la structure pérovskite (avec une densité cristallographique de l'ordre de 6.5 g.cm^{-3}), présentée par de nombreux oxydes de formule ABO_3 . Celle-ci se caractérise par sa symétrie cubique ou quasi-cubique, présentant des octaèdres (BO_6) reliés par des sommets, entre lesquels les cations A sont en coordination 12. La Figure IV-1 montre un schéma de la structure pérovskite cubique.

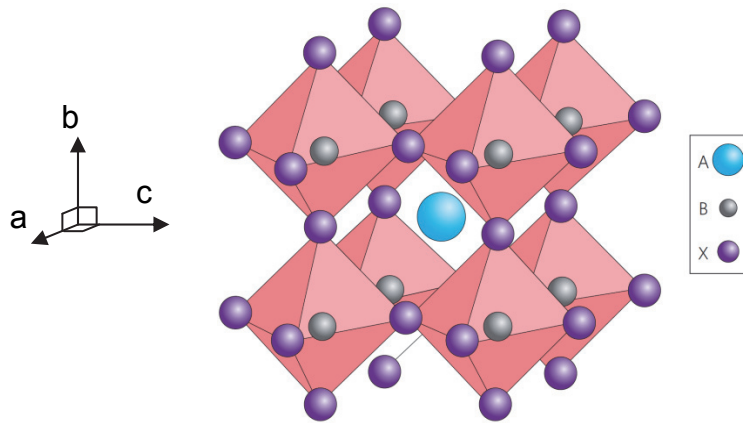


Figure IV-1 : Schéma de la structure pérovskite idéale (cubique). Extrait de [IV.3]

Selon les éléments présents sur les sites A et B, des propriétés très variées peuvent être présentées par ces matériaux (catalytiques [IV.4, 5], ferroélectricité [IV.6], conductivités électronique et ionique [IV.7], magnétorésistance géante (forte évolution de la résistivité d'un matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique) [IV.8], piézoélectricité [IV.9], supraconductivité [IV.10]...) et ces derniers sont donc très largement étudiés par la communauté scientifique.

Les manganites de lanthane peuvent posséder, selon les substitutions sur les sites A et B, de fortes conductivités électroniques de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} à température ambiante [IV.11] et des propriétés de magnétorésistance géante (par exemple, diminution de la résistivité de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$ d'un facteur 1000 dans certaines conditions de température et de champ magnétique) [IV.12]. Ce sont ces deux propriétés qui, associées à la valence

mixte du manganèse ajustable selon les taux de substitution sur le site A, ont motivé l'intérêt porté à ces composés pour des applications éventuelles en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur. En effet, un matériau présentant une forte conductivité électronique pourrait permettre de s'affranchir de l'ajout de carbone conducteur (ou du moins, d'en réduire la proportion), entraînant ainsi une plus forte capacité dans les électrodes ainsi préparées. Quant à la magnétorésistance géante, cette particularité pourrait permettre d'imaginer un dispositif au sein duquel le stockage des charges serait piloté par un champ magnétique.

Depuis le début de cette thèse, plusieurs articles traitant des performances électrochimiques de composés cristallisant dans une structure pérovskite, en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur, ont été publiés [IV.13-20]. Néanmoins, la plupart de ces publications ne permettent pas de conclure sur l'éventuel comportement pseudocapacitif des matériaux étudiés. Shao *et al.* ont étudié notamment $SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-x}$ en milieu KOH (Figure IV-2a) [IV.20], mais les voltammogrammes présentés s'apparentent plutôt à ceux d'un matériau de batterie dont la capacité (en farad) n'est pas constante sur la plage de potentiel étudiée. Cao *et al.* ont étudié plusieurs pérovskites de lanthane ($La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$, $M = Co$ [IV.17], Ni [IV.18] ou encore Cu [IV.16]), mais les conditions de cyclage utilisées (voltammogrammes effectués sur plus de 1.5 V en cellule 3 électrodes en électrolyte aqueux [IV.16-18], cf. Figure IV-2) mettent en doute les valeurs de capacité obtenues (plusieurs centaines de farads par gramme de matériau actif).

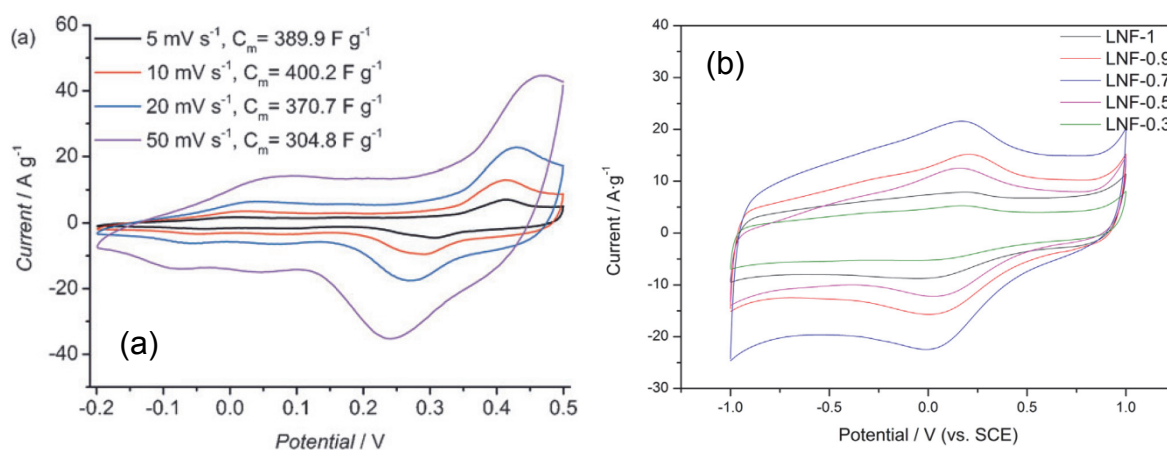


Figure IV-2 : Voltammogrammes d'électrodes de (a) $SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-x}$ (électrolyte KOH 6M) [IV.20] et (b) $La_xSr_{1-x}NiO_{3-\delta}$ (20 mV.s⁻¹, milieu Na₂SO₄ 1M) [IV.18], en cellule 3 électrodes.

Dans cette thèse, l'accent a été mis sur les manganites de lanthane et de strontium ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$, ou LSMx) du fait de leur conductivité électronique pouvant atteindre 1000 S.cm^{-1} et de la présence du manganèse en tant qu'élément électroactif, qui a déjà démontré un comportement pseudocapacitif dans plusieurs environnements cristallographiques (différents polymorphes de MnO_2 [IV.1, 21, 22], Mn_3O_4 [IV.23] ou encore $BiMn_2O_5$ [IV.24]). Des articles étudiant les propriétés électrochimiques des LSMx sont également parus [IV.14, 19], mais de même que précédemment, les conditions dans lesquelles ont été testées les électrodes ne permettent pas de conclure sur leurs performances électrochimiques réelles. Nous reviendrons spécifiquement sur ce point plus loin dans ce chapitre (paragraphe IV.4).

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est d'observer l'influence du taux de substitution du lanthane par le strontium (et donc l'influence du degré d'oxydation moyen du manganèse) sur les performances électrochimiques du matériau. Pour cela, des composés présentant la formule $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ont été synthétisés par voie sol-gel afin d'obtenir des nanoparticules de forte surface spécifique. La même température de recuit a été appliquée pour tous les composés afin d'obtenir des tailles de grains équivalentes selon les échantillons et ainsi pouvoir comparer facilement leurs propriétés électrochimiques. Des électrodes ont été préparées et testées en électrolyte aqueux neutre.

La méthode de synthèse employée et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques effectuées seront détaillées dans ce chapitre.

IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1. Méthode de synthèse

Les composés de type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSMx, $0 \leq x \leq 1$) sont généralement synthétisés par des voies céramiques (en phase solide). Des étapes de recuit à des températures élevées ($\sim 1000^\circ\text{C}$) [IV.11, 25-28] sont alors effectuées, entraînant l'obtention de particules micrométriques et des surfaces développées très faibles (typiquement $< 3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, voire moins) [IV.28]. Pour obtenir des LSM à forte surface développée afin de maximiser les performances électrochimiques, des méthodes de synthèse à plus basse température sont nécessaires.

Dans cette thèse, une synthèse sol-gel a été utilisée pour obtenir des manganites de lanthane et de strontium substitués jusqu'à 50% molaires (LSMx avec $x \leq 0.5$), à une température de 700°C. Cette méthode de synthèse largement a été reportée dans la littérature [IV.29-32] et permet d'obtenir des particules nanométriques avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 10-20 $m^2.g^{-1}$ [IV.30]. Les précurseurs utilisés ainsi que leur proportion sont présentés dans le Tableau IV-1.

La faible température de synthèse (700°C) utilisée dans cette étude n'a pas permis d'obtenir la phase pure LSMx au-delà de $x=0.5$. Pour la synthétiser, des températures plus élevées sont nécessaires, mais entraînent une augmentation de la taille des grains. Faire varier le taux de strontium entre 0 et 0.5 par formule permet théoriquement (oxyde stœchiométrique en oxygène) d'induire une valence mixte comprise entre Mn^{3+} et $Mn^{3.5+}$, ce qui semble déjà suffisant pour observer une influence sur le comportement électrochimique du matériau et observer son électroactivité.

Tableau IV-1 : Réactifs utilisés dans la synthèse sol-gel de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

Précurseur	Nitrate de lanthane hexahydraté	Nitrate de strontium	Acétate de manganèse tétrahydraté	Acide citrique	Éthylène glycol
Formule	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Sr(NO_3)_2$	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$C_6H_8O_7$	$C_2H_6O_2$
Proportion	1-x	x	1	6	12

Typiquement, les sels métalliques sont dissouts séparément dans de l'eau distillée. Parallèlement, de l'acide citrique est dissout dans un mélange d'éthylène glycol et d'eau distillée. Les solutions de sels métalliques sont ensuite ajoutées, sous agitation, et le mélange est porté à une température d'environ 80°C sur une plaque chauffante. La chélation des cations métalliques avec l'acide citrique et l'éthylène glycol se produit et entraîne la formation d'un sol homogène. L'évaporation de l'excès de solvant du sol permet de former d'une résine qui est ensuite transférée dans un creuset en alumine afin d'être calcinée à 300°C pendant 10 h, pour en éliminer les composés organiques. Par la suite, un recuit à 700°C est effectué durant 5 h sous air, pour cristalliser LSMx dans la structure pérovskite. Des manganites LSMx possédant des compositions de $x=0$ (LSM0) à $x=0.5$ (LSM0.5), par pas de 0.1, ont été préparés par cette méthode. Environ 2 g de matériau sont préparés lors des synthèses effectuées.

IV.2.2. Caractérisations physico-chimiques

Les techniques utilisées pour caractériser les poudres de LSMx obtenues sont globalement les mêmes que celles présentées dans le chapitre II de ce manuscrit. La structure des matériaux a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). La taille et la dispersion des particules ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et leur surface spécifique a été calculée par la méthode BET. Les ratios La/Sr/Mn ont été déterminés par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).

IV.2.3. Préparation des électrodes

Dans cette étude, deux types d'électrodes ont été utilisés : des électrodes composites épaisses autosupportées et des films minces obtenus par spray.

Les pâtes composites LSMx : noir de carbone : PTFE (ratio massique 60 : 30 : 10) ont été préparées selon la procédure explicitée dans le chapitre II. Des disques de masse surfacique de l'ordre de 10 mg.cm^{-2} ont été pressés dans une grille d'acier inoxydable, qui sert de collecteur de courant.

Les manganites de lanthane présentent une forte conductivité électronique (jusqu'à environ 1000 S.cm^{-1}). Par conséquent, il paraît possible de s'affranchir de l'utilisation de noir de carbone afin d'étudier leur comportement électrochimique intrinsèque. Dans cette optique, des suspensions de poudre de LSMx dans du propylène glycol ont été préparées et déposées manuellement par spray sur une feuille d'acier inoxydable préalablement chauffée afin d'évaporer instantanément le solvant. Le propylène glycol a été utilisé du fait de sa viscosité supérieure à l'eau qui permet de former des suspensions plus durables. Des masses surfaciques de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g.cm}^{-2}$ de LSMx ont ainsi été déposées sur les collecteurs de courant.

IV.2.4. Caractérisations électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été effectués en cellule à 3 électrodes en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl (NaCl 3M) et une grille de platine comme contre-électrode. Les électrodes ont été testées par voltammétrie cyclique en électrolyte aqueux neutre. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans la partie IV.3 ci-dessous.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Caractérisations

IV.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure IV-3 présente les diffractogrammes des rayons X (DRX) des six échantillons de LSMx synthétisés ($0 \leq x \leq 0.5$), collectés sur des angles 2θ allant de 20 à 100°. Les diagrammes sont comparés à une fiche JCPDS (en bleu) correspondant à la structure rhomboédrique (trigonale) et au groupe d'espace $R\bar{3}c$ de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$. Le zoom effectué sur la réflexion du plan (024) des LSMx permet d'observer une évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution du lanthane par le strontium. La phase pure LSMx semble bien être formée : aucune impureté n'est détectée sur les diffractogrammes. La taille des cristallites des poudres synthétisées a été calculée à partir des pics correspondant aux plans (012) à $\sim 23^\circ$ et (024) à $\sim 47^\circ$. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Taille des cristallites (en nm) des différents LSMx synthétisés, calculées par la formule de Scherrer sur les pics (012) et (024) des diagrammes

Plan cristallin	LSM0	LSM0.1	LSM0.2	LSM0.3	LSM0.4	LSM0.5
(0 1 2)	25	22	42	26	33	23
(0 2 4)	22	22	31	21	22	17

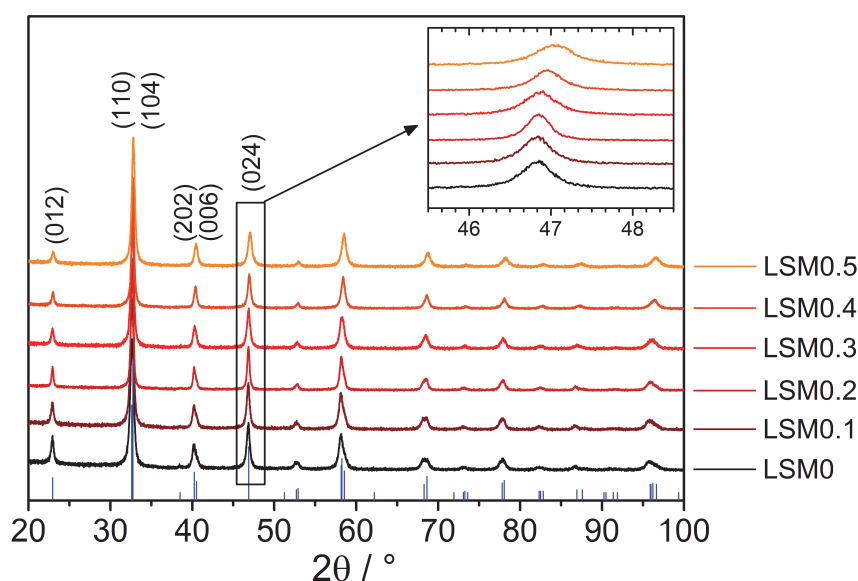


Figure IV-3 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSMx) synthétisés, pour $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ et 0.5 . En bleu : fiche JCPDS n° 050-0308. Insert : Zoom sur le pic (0 2 4) à $\sim 47^\circ$

Des affinements des paramètres de maille ont été effectués sur chacun des diagrammes (méthode de Le Bail, « full pattern matching »), afin de déterminer l'influence de la substitution du lanthane par du strontium, et sont présentés dans le Tableau IV-3. Un exemple de diagramme affiné est présenté sur la Figure IV-4.

Tableau IV-3 : Paramètres de maille affinés des différents LSMx synthétisés

x dans $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$	a (Å)	b (=a) (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α (°)	β (°)	γ (°)	χ^2
0	5.488	5.488	13.317	347.384	90	90	120	1.93
0.1	5.493	5.493	13.336	348.467	90	90	120	1.89
0.2	5.489	5.489	13.353	348.457	90	90	120	1.99
0.3	5.481	5.481	13.363	347.722	90	90	120	1.70
0.4	5.471	5.471	13.388	347.044	90	90	120	1.44
0.5	5.457	5.457	13.383	345.087	90	90	120	1.24

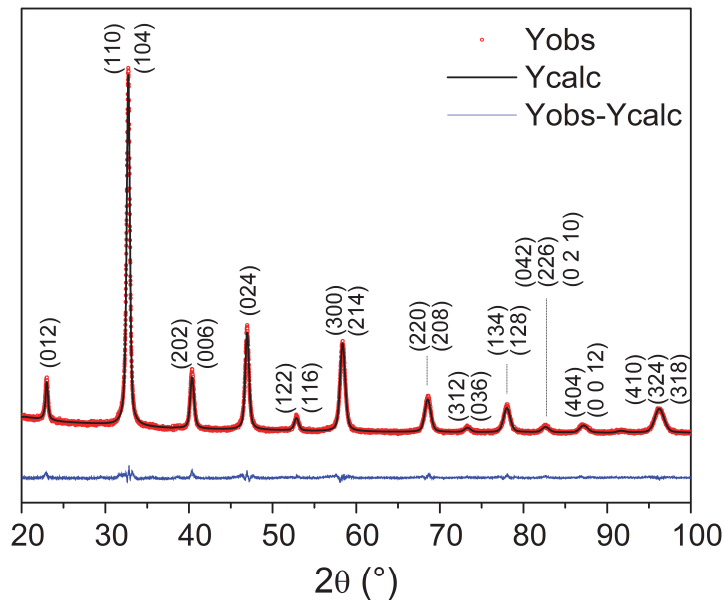


Figure IV-4 : Diffractogramme des rayons X de LSM0.3. Les points rouges correspondent aux points expérimentaux, le trait noir au diagramme affiné. En bleu, l'écart entre les points expérimentaux et la courbe calculée.

Lorsque le taux de strontium dans la structure augmente, on observe une diminution progressive du paramètre de maille a, couplée à une augmentation du paramètre c. Ces deux effets combinés entraînent une diminution globale du volume de maille (de 348.5 à 345.1 Å³ pour x = 0.1 et 0.5, respectivement). Ces évolutions sont tracées sur la Figure IV-5. Celles-ci peuvent s'expliquer en observant le schéma de la structure des LSMx, présenté sur la Figure IV-6.

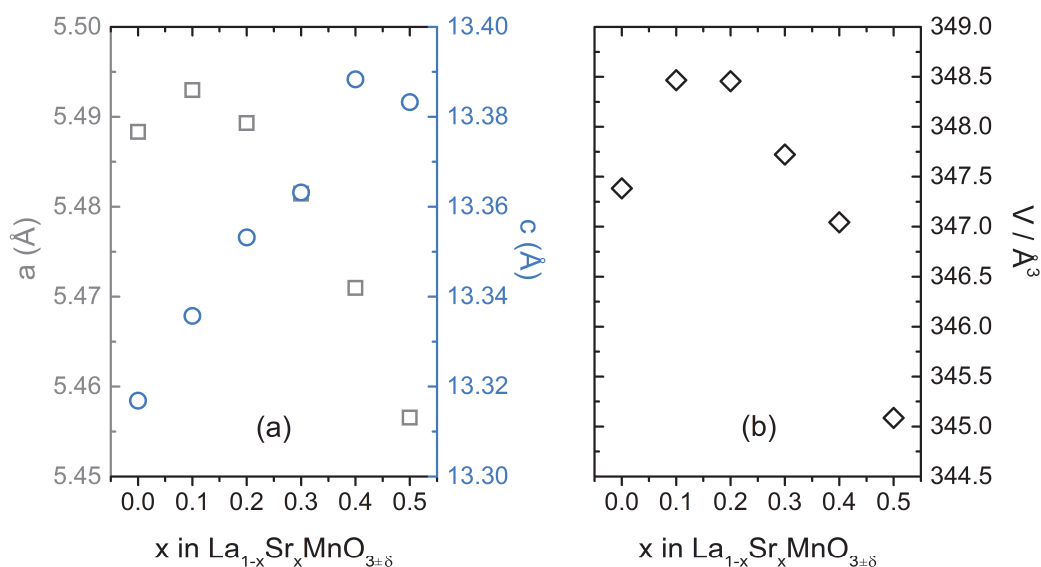


Figure IV-5 : Évolution : (a) des paramètres a ($=b$) et c ; (b) du volume de maille, en fonction du taux de substitution du lanthane par le strontium dans les composés synthétisés.

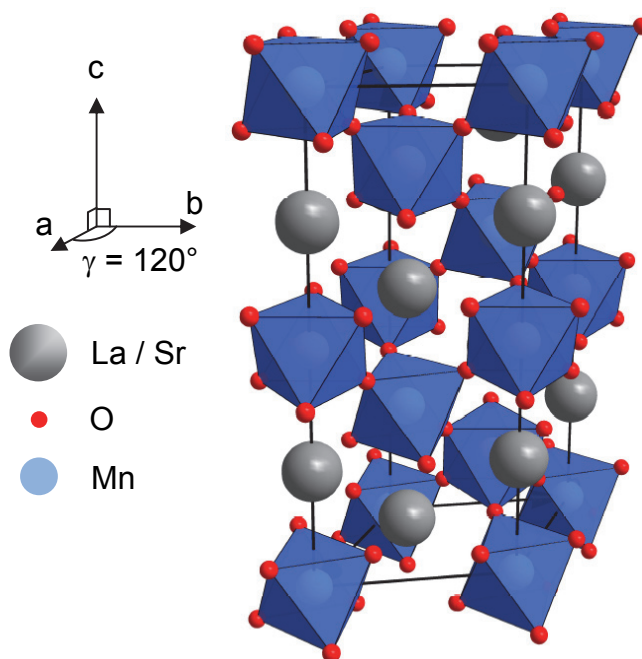


Figure IV-6 : Représentation schématique de la structure rhomboédrique de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$

Tout d'abord, l'augmentation du paramètre c peut être due au rayon ionique du strontium qui est plus élevé que celui du lanthane (1.44 Å contre 1.36 Å, en coordination 12 [IV.33]). Ensuite, à stœchiométrie en oxygène constante, une plus forte substitution de La^{3+} par Sr^{2+} entraîne une augmentation de la proportion de Mn^{4+} dans l'échantillon (50% pour un LSM0.5 stœchiométrique). La diminution des paramètres a et b peut donc être attribuée à la réduction du rayon moyen du cation sur le site B qui provient de

l'augmentation de la proportion de Mn^{4+} [IV.34]. Le composé sans strontium, quant à lui, présente un volume de maille plus faible qui s'explique par le fait que ce composé, lorsqu'il est synthétisé sous air (ce qui est le cas ici), est en réalité lacunaire en La et Mn dans sa structure (formule réelle $La_{1-y}Mn_{1-y}O_3$ souvent écrite $LaMnO_{3+\delta}$) [IV.35]. Le composé déficient en oxygène est lui généralement obtenu après un recuit sous atmosphère réductrice de la phase $LaMnO_{3+\delta}$ [IV.14, 36].

IV.3.1.2. Morphologie et surface spécifique (MEB, BET)

La surface spécifique (S_{BET}) des poudres synthétisées a été calculée par la méthode BET. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-4. On observe que malgré la même température de recuit appliquée sur tous les échantillons (700°C), les surfaces spécifiques peuvent varier ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le composé sans strontium contre $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3\pm\delta}$). Toutes les valeurs obtenues restent cependant entre ces deux extrêmes et sont relativement proches, ce qui est cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature pour des poudres de LSM obtenues par cette méthode de synthèse [IV.30].

Tableau IV-4 : Surfaces spécifiques (S_{BET}) des échantillons de LSM_x synthétisés

Échantillon	LSM0	LSM0.1	LSM0.2	LSM0.3	LSM0.4	LSM0.5
$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	10	18	17	13	14	17

Des images obtenues par microscopie électronique à balayage sur des échantillons de LSM_x sont présentées sur la Figure IV-7. Chaque échantillon présente des particules nanométriques agglomérées avec une dispersion en taille homogène. Cependant, entre les échantillons, on peut observer une légère différence dans la taille des grains. Ainsi, le composé non substitué possède des particules agglomérées d'environ 100 nm de diamètre tandis que LSM0.1 présente des grains plus petits de l'ordre de 50-80 nm. Cette différence est cohérente avec les mesures de surface spécifique qui est plus élevée pour LSM0.1 que pour LSM0. Le diamètre des particules observé par microscopie est supérieur à la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer sur les diffractogrammes (cf. Tableau IV-2). Les particules sont donc polycristallines. L'utilisation d'un seul et même procédé pour la synthèse de toutes les compositions de LSM_x ($x \leq 0.5$) a tout de même permis d'obtenir des particules de taille relativement proches quelque soit l'échantillon.

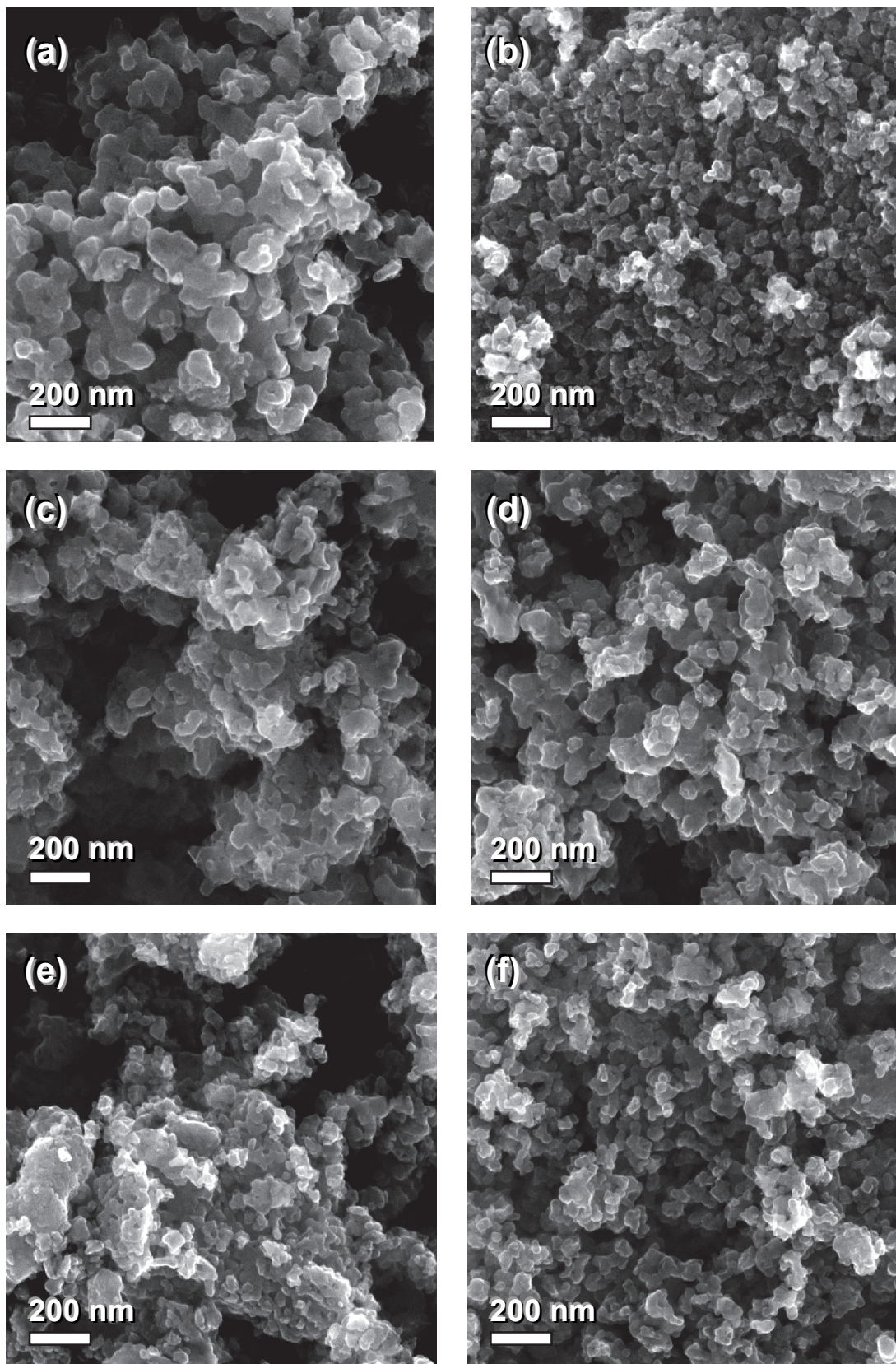


Figure IV-7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB), obtenues sur les poudres de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$; (e) $x=0.4$ et (f) $x=0.5$

La surface spécifique est l'un des facteurs qui contribuent à la capacité des matériaux pseudocapacitifs. Les valeurs supérieures à $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obtenues sur les LSMx devraient donc permettre d'observer par des tests électrochimiques si ces matériaux sont électroactifs en électrolyte aqueux.

IV.3.1.3. Étude de la composition des échantillons par EDX

Des analyses par spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ont été effectuées sur toutes les poudres synthétisées, pressées sous forme de pastilles. Les ratios La/Sr/Mn obtenus ont été normalisés par rapport aux cations du site A ($La+Sr=1$). Les résultats, présentés dans le Tableau IV-5, montrent une légère déficience de manganèse dans la structure. En revanche, les ratios La/Sr correspondent bien à la théorie. Les diffractogrammes des rayons X et l'analyse EDX semblent donc confirmer que la phase pure $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ est bien obtenue à l'issue des synthèses. Une comparaison des résultats des caractérisations électrochimiques en fonction du taux de substitution du lanthane est présentée dans le paragraphe suivant.

Tableau IV-5 : Ratios La/Sr/Mn des échantillons de LSMx synthétisés, obtenus par EDX

Élément	LSM0	LSM0.1	LSM0.2	LSM0.3	LSM0.4	LSM0.5
La	1.00	0.87	0.78	0.71	0.61	0.50
Sr	0	0.13	0.22	0.29	0.39	0.50
Mn	0.98	0.96	0.95	0.91	0.95	0.90

IV.3.2. Comportement électrochimique

- Voltammétrie cyclique sur [0 ; 1] V vs. Ag/AgCl

Les électrodes sous forme de pâte composite et de spray ont tout d'abord été testées en électrolyte aqueux neutre (K_2SO_4 0.5 M et $LiNO_3$ 5M) entre 0 et 1 V vs. Ag/AgCl. La Figure IV-8 montre les voltammogrammes à 20 mV.s^{-1} associés à ces deux types d'électrodes en milieu K_2SO_4 0.5M. On remarque tout d'abord que les voltammogrammes des électrodes autosupportées (pâtes composites, Figure IV-8a) sont rectangulaires sur la plage de potentiel 0.2 / 1 V vs. Ag/AgCl. En dessous de 0.2 V vs. Ag/AgCl, un pic de réduction apparaît. Ce genre de comportement a déjà été observé sur des électrodes de

MnO_2 et pourrait être dû à un phénomène de dissolution/recristallisation du manganèse à la surface de l'électrode ^[IV.37]. Ce point sera évoqué dans le paragraphe suivant.

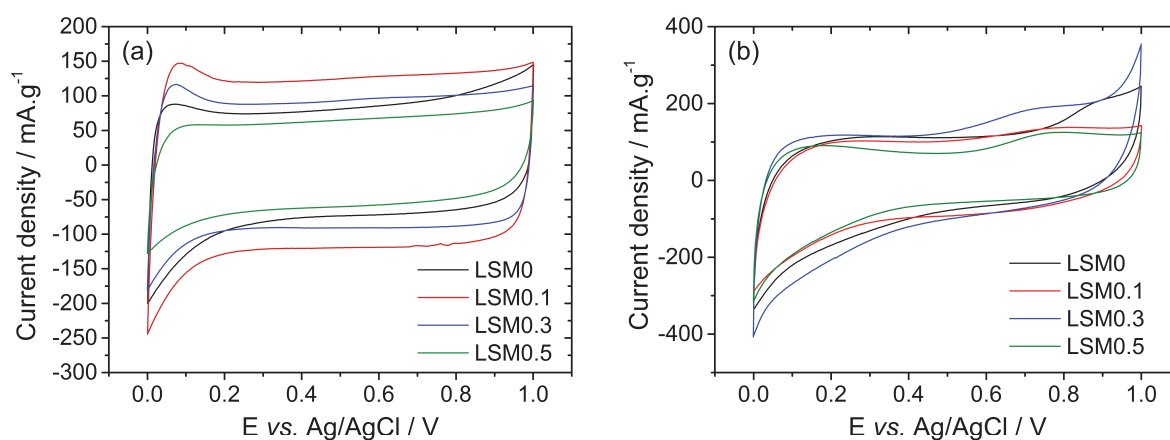


Figure IV-8 : Voltammogrammes (a) des électrodes composites (60 : 30 : 10) et (b) des sprays de LSM_x pour $x=0 ; 0.1, 0.3$ et 0.5 . Électrolyte : K_2SO_4 0.5M ; vitesse de balayage : 20 mV.s^{-1}

Ces observations se confirment sur les voltammogrammes des poudres directement déposées par spray sur une feuille d'inox (Figure IV-8b). Mis à part le pic redox en dessous de $0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, la forme des voltammogrammes est relativement rectangulaire, ce qui est caractéristique d'un comportement capacitif ou pseudocapacitif et confirme la bonne conductivité électronique du matériau, puisqu'aucun additif conducteur n'est présent sur ces électrodes.

Les capacités (en $F.g^{-1}$ de LSM_x) obtenues en intégrant les voltammogrammes (du 10^{ème} cycle) de chaque type d'électrode sont présentées dans le Tableau IV-6. Attention : l'incertitude sur les valeurs de capacités des électrodes sprayées est assez élevée ($\approx 20\%$) du fait de la faible masse déposée par cette méthode sur les collecteurs de courant (entre 0.1 et 0.2 mg sur 1 cm^2) selon les dépôts.

Tableau IV-6 : Valeurs de capacités (en $F.g_{LSM}^{-1}$) des différentes électrodes de LSM_x cyclées entre 0 et 1 V vs. Ag/AgCl à 20 mV.s^{-1} , calculées à partir des voltammogrammes.

Type d'électrode	LSM0	LSM0.1	LSM0.3	LSM0.5
Pâte composite	6 F.g^{-1}	9 F.g^{-1}	6 F.g^{-1}	4 F.g^{-1}
Spray	12 F.g^{-1}	10 F.g^{-1}	15 F.g^{-1}	9 F.g^{-1}

Dans tous les cas, il ne semble pas y avoir d'influence de la substitution du lanthane par le strontium dans les différents échantillons. Les capacités gravimétriques restent relativement faibles, mais augmenter la surface spécifique des poudres pourrait permettre de les améliorer et la forte densité théorique des LSMx (6.5 g.cm^{-3}) laisse augurer des capacités volumiques intéressantes. Les plus fortes valeurs obtenues sur les électrodes sous forme de spray sont à mettre à l'actif de l'épaisseur très faible des dépôts, qui permet de faire réagir un volume plus important de matériau actif et de s'affranchir des limites de conductivités électronique et ionique. Le même effet a déjà été démontré dans la littérature sur MnO_2 par exemple, dont la capacité en film mince se rapproche de sa capacité maximale théorique [IV.38].

- Étude post-mortem : dissolution du manganèse

Sur les électrodes de LSMx, on observe une augmentation de la capacité lors du cyclage. Cet effet est particulièrement accentué dans le cas des électrodes en film mince (sprays). La Figure IV-9 présente l'exemple d'une électrode de LSM0.3 (spray). Les vagues présentes sur la Figure IV-9b correspondent à des évolutions de température dans la salle (non-climatisée) où les mesures ont été effectuées. On observe une augmentation constante de la capacité jusqu'au 1000^{ème} cycle, puis une stabilisation à 70-80 $F.g^{-1}$.

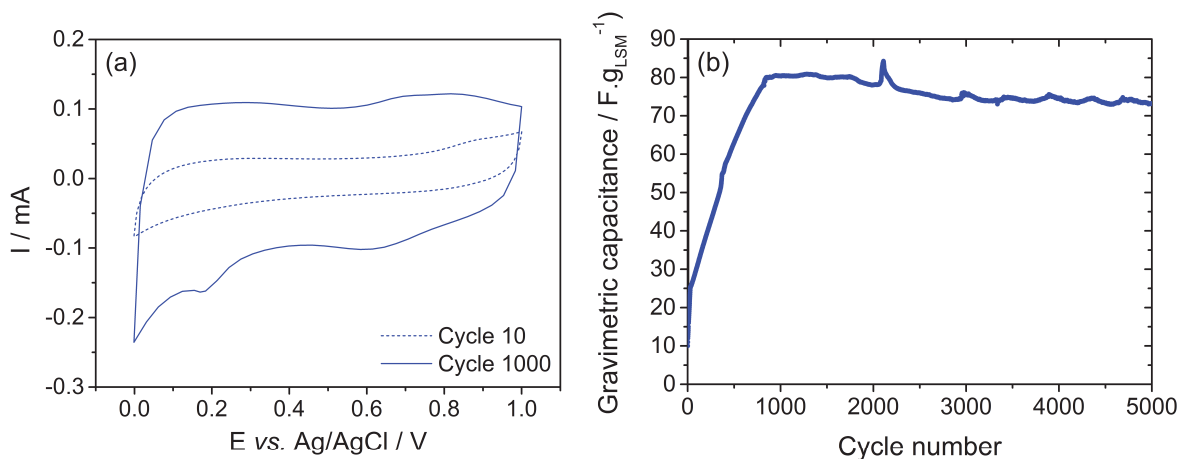


Figure IV-9 : (a) Voltammogrammes des 10^{ème} et 1000^{ème} cycles et (b) évolution de la capacité d'une électrode de $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$ sous forme de spray en fonction du nombre de cycles. Électrolyte K_2SO_4 0.5 M ; Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} .

Sur la Figure IV-9a, on constate que le pic redox à bas potentiel devient de plus en plus marqué au fil des cycles. Nous avons évoqué dans le paragraphe précédent que son origine pourrait provenir d'une dissolution du manganèse à bas potentiel, qui pourrait recristalliser par la suite en surface de l'électrode lors de la phase d'oxydation [IV.39, 40].

Pour vérifier cette hypothèse, des images par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur l'électrode avant et après cyclage et sont présentées sur la Figure IV-10. Un changement de morphologie est très clairement visible sur ces images : des plaquettes sont visibles à l'issue des 5000 cycles effectués par l'électrode et semblent s'être déposées sur le matériau de départ. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une dissolution/recristallisation du manganèse lors du cyclage et a déjà été visualisée sur des électrodes de MnO_2 [IV.37, 41]. Des électrodes de MnO_2 électrodéposé ont également cette morphologie [IV.42]. A bas potentiel, une partie du Mn^{3+} de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSMx) serait donc réduite en Mn^{2+} , soluble dans l'électrolyte, qui serait ensuite redéposé en surface de l'électrode lors de l'oxydation. Cette électrodéposition d'oxyde (ou hydroxyde) de manganèse en surface semble donc régir la capacité des LSMx, qui perdent alors tout intérêt en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs.

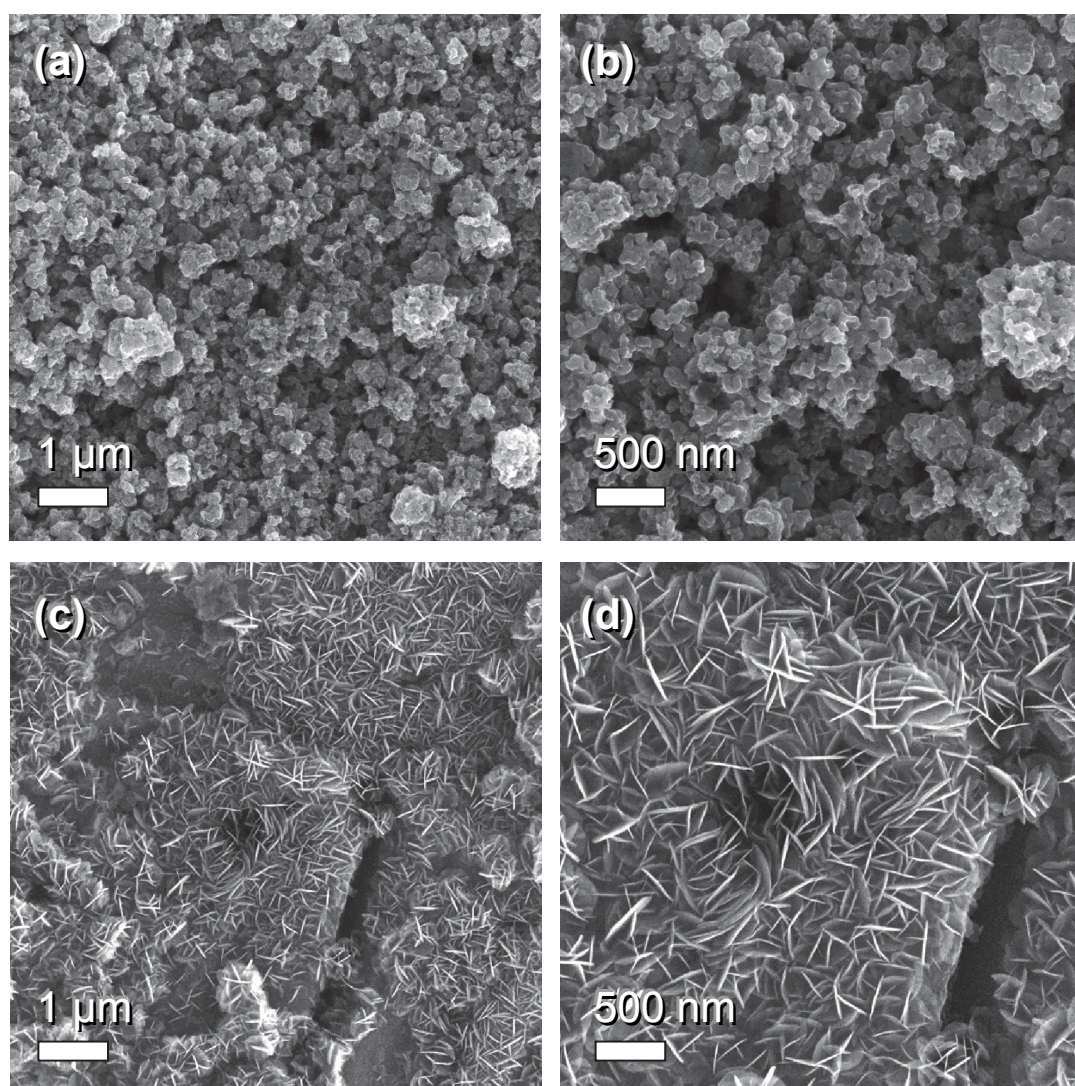


Figure IV-10 : Images MEB d'une électrode constituée de LSM0.3 sprayé sur une feuille d'inox. (a-b) avant cyclage ; (c-d) après 5000 cycles entre 0 et 1 V vs. Ag/AgCl

- Voltammétrie cyclique sur [0.3 ; 0.8] V vs. Ag/AgCl

Afin d'éviter ce phénomène de dépôt de MnO_2 en surface, des électrodes (pâtes composites autosupportées de plusieurs $mg.cm^{-2}$) de LSM_x ($x=0, 0.3$ et 0.5) ont été testées par voltammétrie cyclique entre 0.3 et 0.8 V vs. Ag/AgCl (Figure IV-11). Les voltammogrammes obtenus sont rectangulaires et aucune modification de leur allure n'est visible en fonction du nombre de cycles. En revanche, leur capacité est comprise entre 3 et 4 $F.g^{-1}$ (par gramme de LSM, après soustraction de la contribution du carbone conducteur), ce qui peut s'apparenter à de la capacité de double-couche électrochimique (moins de 30 $\mu F.cm^{-2}$ par rapport à la surface spécifique) ou à une contribution pseudocapacitive extrêmement faible. La capacité plus importante relevée sur une plage de potentiel de [0 ; 1] V vs. Ag/AgCl était, semble-t-il, due à l'oxyde de manganèse dissout puis redéposé en surface. La capacité intrinsèque aux LSM_x est quant à elle très faible et ne permet donc pas de les envisager en tant que matériaux d'électrode de supercondensateurs.

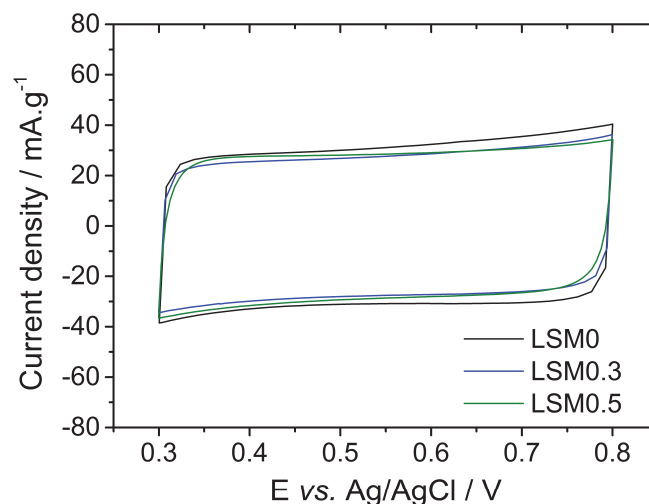


Figure IV-11 : Voltammogrammes d'électrodes autosupportées de LSM_x .
Électrolyte : K_2SO_4 0.5M ; Vitesse de balayage : $10 mV.s^{-1}$

IV.4. Travaux récents reportés dans la littérature - discussion

Malgré les résultats en deçà des espérances obtenus au cours de cette thèse concernant les propriétés pseudocapacitives des manganites de lanthane, des articles à ce sujet ont récemment été publiés. Un premier article datant de mi-2014, paru dans la revue *Nature Materials*, traite du comportement de $LaMnO_{3\pm\delta}$ dans différents électrolytes [IV.14].

Les auteurs étudient l'influence de la stœchiométrie en oxygène du composé (avec des échantillons de formule $LaMnO_{3.09}$ et $LaMnO_{2.91}$) sur ses performances électrochimiques. Des valeurs de capacités gravimétriques extrêmement élevées sont reportées (plusieurs centaines de farad par gramme de matériau actif), avec des voltammogrammes quasi-rectangulaires. Ces valeurs étant plus importantes pour le matériau déficient en oxygène et en milieu alcalin qu'en milieu sulfate, les auteurs lient le comportement pseudocapacitif de $LaMnO_{3\pm\delta}$ à l'intercalation d'anions O^{2-} dans la structure. Néanmoins, plusieurs éléments mettent en doute les analyses effectuées dans l'étude. Tout d'abord, les voltammogrammes présentés dans l'article ont été effectués sur des électrodes présentant seulement $15 \mu g \cdot cm^{-2}$ de matériau actif. L'incertitude sur la capacité présentée est donc énorme. Ensuite, les tests électrochimiques sont effectués à des potentiels extrêmement réducteurs (jusqu'à $-1.2 \text{ V vs. Hg/HgO}$, cf. Figure IV-12a), que ce soit en électrolyte alcalin ou en milieu sulfate. Or, nous avons vu dans notre étude sur les LSMx, qu'à bas potentiel, il se produisait une dissolution du manganèse, qui recristallise par la suite en surface de l'électrode. De fait, un pic redox est visible sur les voltammogrammes présentés (autour de $-0.4 \text{ V vs. Hg/HgO}$) et un début de réaction irréversible semble se produire en réduction à partir de -1 V vs. Hg/HgO (Figure IV-12a). De plus, sur les diffractogrammes présentés sur la Figure IV-12b, on observe très clairement la formation d'une deuxième phase au fil des cycles, que les auteurs attribuent eux-mêmes à la phase cubique de Mn_3O_4 . Ce matériau est connu pour présenter un comportement pseudocapacitif et pourrait donc être à l'origine de la capacité élevée reportée par les auteurs sur leurs films minces.

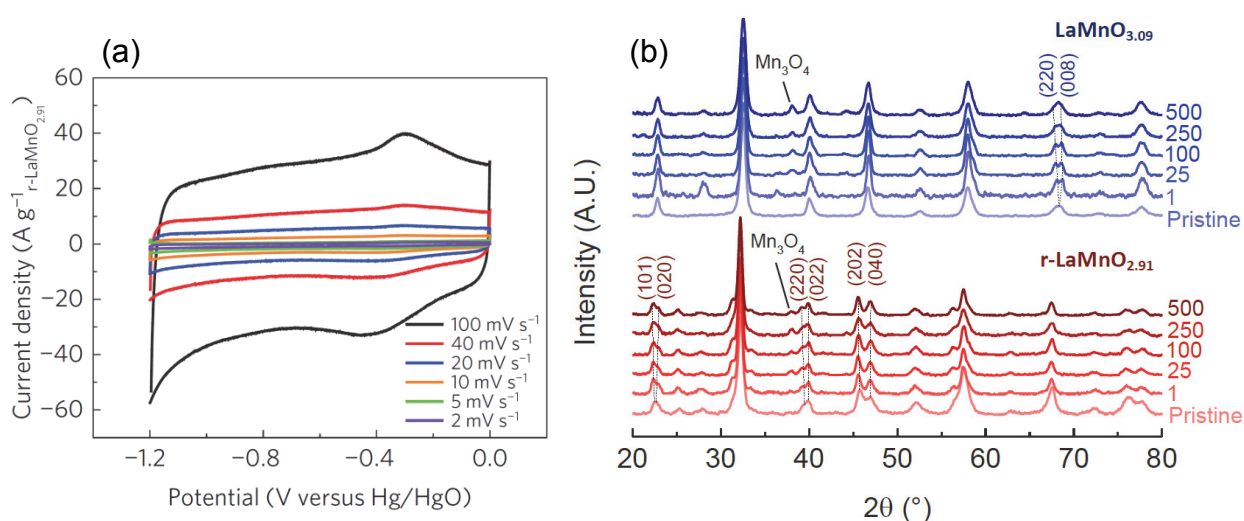


Figure IV-12 : (a) Voltammogrammes de $LaMnO_{2.91}$ dans $KOH \ 1M$ ($10 \mu g_{matériau} \cdot cm^{-2}$) [IV.14]. (b) Diffractogrammes après différents nombres de cycles (ex-situ), d'une électrode de $LaMnO_{3\pm\delta}$ ($1 mg \cdot cm^{-2}$). Extrait de [IV.14] (informations supplémentaires).

Un deuxième article, paru en 2016 dans *RSC Advances* [IV.19], discute du comportement pseudocapacitif d'une poudre commerciale de $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-\delta}$. De même que pour l'article paru dans *Nature Materials*, les tests électrochimiques sont effectués sur des films minces ($300 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) déposés sur un papier de carbone, ce qui induit une très forte incertitude sur les valeurs de capacité et ne présage en rien du comportement électrochimique du matériau dans un dispositif complet comprenant des électrodes avec plusieurs $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de matériau actif. Les auteurs présentent des voltammogrammes en milieu Na_2SO_4 sur une plage de potentiel de -0.1 à 1 V vs. Ag/AgCl et une capacité de $55 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans les informations supplémentaires de l'article, on peut trouver un voltammogramme d'une électrode (Figure IV-13) sur lequel on distingue très clairement le pic redox à bas potentiel que nous avons évoqué dans notre étude. Il semble donc que la capacité montrée par les auteurs provienne, encore une fois, d'un oxyde de manganèse déposé à la surface de l'électrode.

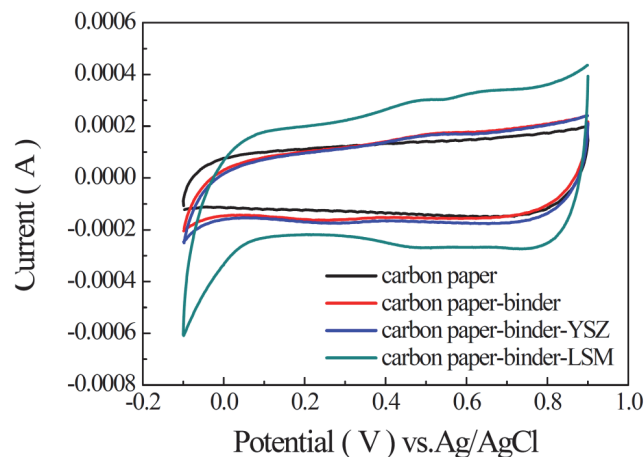


Figure IV-13 : Voltammogramme à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ d'un film de $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-\delta}$ (bleu clair) [IV.19] .

D'autres articles [IV.15, 16] étudient des manganites de lanthane dopés et présentent des capacités de plusieurs centaines de farads par gramme de matériau actif, mais une fois encore, rien ne permet de relier les performances reportées au matériau en lui-même et non à un oxyde de manganèse. De plus, les conditions de cyclage (sur une plage de potentiel de [-1 ; 1] V vs. Ag/AgCl en cellule à 3 électrodes et en milieu aqueux [IV.16]) et la masse des électrodes (non précisée [IV.15, 16]) laissent planer un doute sur la fiabilité des résultats obtenus.

IV.5. Conclusion, perspectives – Chapitre IV

Pour synthétiser de nouveaux oxydes polycationiques pseudocapacitifs, l'approche présentée dans ce chapitre consiste à faire varier, au sein d'une même structure, le degré d'oxydation moyen d'un élément potentiellement électroactif par le biais de substitutions. Dans la plupart des matériaux, l'introduction d'une multivalence sur un cation permet d'augmenter leur conductivité électronique. Cette dernière est essentielle au bon fonctionnement d'une électrode de supercondensateur et la maximiser pourrait permettre de diminuer la proportion de carbone conducteur dans les électrodes, voire même de s'en affranchir, sans en altérer le comportement en puissance. Si les résultats obtenus sur les manganites de lanthane substitués au strontium n'ont pas été à la hauteur des espérances, cette démarche semble donc bien pertinente. Des résultats très prometteurs ont d'ailleurs été obtenus en variant les cations sur les sites A et B de la pérovskite ABO_3 et font l'objet d'un dépôt de brevet. Ils ne peuvent donc pas être développés dans ce manuscrit.

Comme nous l'avons souligné dans ce chapitre, la stœchiométrie en oxygène peut également jouer un rôle majeur dans les performances électrochimiques d'un matériau. Sa maîtrise peut permettre d'induire une valence mixte sur un cation voire même de contrôler avec précision son degré d'oxydation. La stœchiométrie en oxygène n'a pas été déterminée sur les manganites de lanthane étudiés dans ce chapitre. Si on s'en réfère à la littérature, le matériau non substitué présente naturellement une sur-stœchiométrie en oxygène (ou plutôt une déficience cationique ^[IV.35]) importante dans sa structure ^[IV.29], entraînant une multivalence du manganèse (degré d'oxydation moyen de l'ordre de 3.4 ^[IV.29]). A faible taux de substitution, c'est la stœchiométrie en oxygène qui régit la valence du manganèse. En revanche, pour $x > 0.3$ dans $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$, l'augmentation du taux de substitution sur le site A entraîne une variation de valence ^[IV.29]. Les composés synthétisés durant cette thèse présentaient donc bien une valence du manganèse différente selon les échantillons, et particulièrement à fort taux de substitution. Aucune modification visible du comportement électrochimique du matériau n'a été détectée, laissant penser que le manganèse ne présente pas (ou extrêmement faiblement) de comportement pseudocapacitif dans cet environnement. D'autres études portant sur des oxydes polycationiques non-stœchiométriques présentant des substitutions (notamment sur les BSCF : $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3\pm d}$, des matériaux qui, comme les LSMx, sont utilisés dans les piles à combustible SOFC) sont en cours dans le cadre d'une autre thèse entre l'IMN et l'ICGM et les premiers résultats sont très prometteurs.

Références - Chapitre IV

- [IV.1] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [IV.2] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnesse, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [IV.3] M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, *Nat. Photon.* **8** (2014) 506-514.
- [IV.4] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika and P. K. Gallagher, *Science* **195** (1977) 827-833.
- [IV.5] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri and H. Alamdari, *Chem. Rev.* **114** (2014) 10292-10368.
- [IV.6] R. E. Cohen, *Nature* **358** (1992) 136-138.
- [IV.7] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 51-58.
- [IV.8] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2641-2652.
- [IV.9] L. Bellaïche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1347-1350.
- [IV.10] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1446-1449.
- [IV.11] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **132** (2000) 167-180.
- [IV.12] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* **264** (1994) 413-415.
- [IV.13] P. M. Wilde, T. J. Guther, R. Oesten and J. Garche, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 154-160.
- [IV.14] J. T. Mefford, W. G. Hardin, S. Dai, K. P. Johnston and K. J. Stevenson, *Nature Mater.* **13** (2014) 726-732.
- [IV.15] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **624** (2015) 31-39.
- [IV.16] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **638** (2015) 204-213.
- [IV.17] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *Electrochim. Acta* **178** (2015) 398-406.
- [IV.18] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *Electrochim. Acta* **174** (2015) 41-50.
- [IV.19] J. Lu, Y. Zhang, Z. Lu, X. Huang, Z. Wang, X. Zhu and B. Wei, *RSC Adv.* **5** (2015) 5858-5862.
- [IV.20] L. Zhu, Y. Liu, C. Su, W. Zhou, M. Liu and Z. Shao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 9576-9579.
- [IV.21] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.
- [IV.22] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [IV.23] H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma and C. Li, *Nanoscale* **2** (2010) 2195-2198.
- [IV.24] Y. Liu and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **284** (2015) 377-382.
- [IV.25] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103-14109.
- [IV.26] S. A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* **340** (2013) 131-139.
- [IV.27] D. Grossin and J. G. Noudem, *Solid State Sci.* **6** (2004) 939-944.
- [IV.28] K. Sakthipandi, V. Rajendran and T. Jayakumar, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1651-1659.
- [IV.29] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens and A. Rousset, *Solid State Sci.* **4** (2002) 125-133.
- [IV.30] W.-D. Yang, Y.-H. Chang and S.-H. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3611-3618.
- [IV.31] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka and E. Pollert, *J. Magn. Magn. Mater.* **302** (2006) 315-320.

- [IV.32] N. K. Prasad, L. Hardel, E. Duguet and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1490-1492.
- [IV.33] R. Shannon, *Acta Cryst.* **32** (1976) 751-767.
- [IV.34] P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet and O. Kaman, *J. Solid State Chem.* **204** (2013) 373-379.
- [IV.35] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz and H. W. Zandbergen, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 100-105.
- [IV.36] R. Cortés-Gil, A. Arroyo, L. Ruiz-González, J. M. Alonso, A. Hernando, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regí, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 579-582.
- [IV.37] C. Ramirez Castro, Université de Nantes, 2012.
- [IV.38] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [IV.39] T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A614-A622.
- [IV.40] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [IV.41] Z. Wang, Q. Qin, W. Xu, J. Yan and Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** (2016) 18078-18088.
- [IV.42] S. H. Kazemi, M. A. Kiani, M. Ghaemmaghami and H. Kazemi, *Electrochim. Acta* **197** (2016) 107-116.

Conclusion générale

La capacité surfacique modérée des carbones activés utilisés dans les électrodes des supercondensateurs commerciaux actuels limite leur densité d'énergie volumique. Dans le but d'améliorer cette caractéristique très souvent négligée par les chercheurs et les industriels (bien que primordiale dans de nombreuses applications), ce projet de thèse visait à synthétiser et caractériser de nouveaux oxydes pseudocapacitifs. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des composés polycationiques de forte densité, très peu étudiés malgré leur potentiel important.

Plusieurs approches ont été abordées. Des oxydes possédant un élément multivalent ont été étudiés et l'exemple des manganites de lanthane et de strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}^{3+/4+}\text{O}_{3\pm\delta}$) est présenté dans le chapitre IV. Le taux de substitution du lanthane et la stœchiométrie en oxygène peuvent permettre de contrôler le degré d'oxydation du manganèse, qui est stabilisé dans une structure pérovskite. Ces composés n'ont malheureusement pas démontré d'électroactivité dans les conditions étudiées. Il semble pourtant pertinent de se tourner vers ce genre de matériaux de cathode de pile à combustible pour la recherche de nouveaux oxydes pseudocapacitifs. Ces derniers présentent en effet de nombreuses propriétés qui pourraient s'avérer bénéfiques pour une utilisation en tant que matériaux d'électrodes de supercondensateurs, comme notamment une bonne conductivité ionique et électronique, la présence de métaux de transition multivalents, et bien souvent une non-stœchiométrie en oxygène.

Parallèlement, des composés présentant un métal de transition connu pour pouvoir posséder un comportement pseudocapacitif (Mn, Fe, V...) associé à un élément lourd susceptible de posséder une valence mixte (W, Bi...) ont été étudiés. Parmi eux, FeWO_4 , dont la densité théorique est de l'ordre de 7.5 g.cm^{-3} , montre des propriétés pseudocapacitives intéressantes en milieu aqueux neutre. Ce matériau a fait l'objet, dans cette thèse, d'une étude approfondie depuis sa synthèse jusqu'à son utilisation dans un dispositif complet. Plusieurs méthodes de synthèse à basse-température ont été employées et des nanoparticules présentant différentes caractéristiques (taille, morphologie, cristallinité, valence moyenne du fer) ont été obtenues. Les électrodes de laboratoire préparées présentent une capacité volumique maximale de 65 F.cm^{-3} (par rapport au volume total apparent d'électrode), soit près de 3 fois plus qu'une électrode de carbone

activé de même formulation et porosité. De plus, FeWO_4 possède une excellente stabilité, caractéristique rarement démontrée sur des matériaux pseudocapacitifs, qui semble être due à la présence du tungstène qui stabilise sa structure cristallographique. Le matériau présente également l'avantage de fonctionner dans une plage de potentiel négative vs. Ag/AgCl , ce qui a permis de fabriquer des dispositifs asymétriques $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$. Les cellules complètes ont démontré une excellente stabilité, qui fait souvent défaut aux matériaux pseudocapacitifs, à la fois en cyclage (sur 40 000 cycles) et par des tests de vieillissement accéléré à potentiel constant. Malgré la modeste capacité gravimétrique du matériau utilisé dans les cellules fabriquées ($\sim 25 \text{ F.g}^{-1}$ à 20 mV.s^{-1}), la densité d'énergie volumique des systèmes $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ reste supérieure à celle que présenterait un supercondensateur C/C aqueux possédant des électrodes de même porosité et formulation. Cela démontre ainsi le potentiel des oxydes denses pour améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs.

Afin d'étudier plus en détail le comportement électrochimique de FeWO_4 , une cellule a été conçue et fabriquée au laboratoire et des mesures par spectrométrie Mössbauer *in situ* et spectroscopie d'absorption X (XAS) *operando* ont été effectuées pour la première fois sur un matériau pseudocapacitif. Celles-ci ont permis de démontrer que l'électroactivité du composé semble dû uniquement à des réactions de surface impliquant le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, le tungstène restant lui à l'état W^{6+} . L'étude de matériaux d'électrode lors de leur fonctionnement normal (en cyclage) permet de s'affranchir des réactions parasites pouvant se produire lors de la polarisation qui est habituellement nécessaire à l'acquisition des spectres. La cellule conçue et les mesures XAS *operando* effectuées dans cette thèse ouvrent donc la voie vers une meilleure compréhension des réactions se produisant à l'interface électrode/électrolyte sur les matériaux pseudocapacitifs et de leur origine.

Perspectives

Les résultats encourageants obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nombreuses et prometteuses perspectives pour le futur.

Tout d'abord, nous avons vu que dans le cas de FeWO_4 , seul le fer participe au stockage des charges. Pourtant, le tungstène présente également la possibilité de changer de degré d'oxydation aux potentiels étudiés, comme cela a déjà été démontré par exemple avec WO_3 en milieu H_2SO_4 ¹. Des oxydes polycationiques possédant plusieurs cations électroactifs pourraient être envisagés afin d'atteindre des capacités plus importantes ou de fonctionner sur des plages de potentiels plus larges.

Dans les études effectuées au cours de cette thèse, l'accent a été placé sur la caractérisation des propriétés des divers oxydes synthétisés et notamment de FeWO_4 . Afin d'aller plus loin dans la compréhension de son comportement électrochimique, d'autres techniques de caractérisation sont envisagées. Une étude par microbalance à quartz pourrait permettre de savoir quels ions sont impliqués dans son mécanisme de stockage des charges. De nouvelles mesures par spectroscopie d'absorption X *operando* couplées à la détection de la fluorescence et des électrons Auger émis par les électrodes permettrait de confirmer les résultats des expériences menées dans cette thèse et d'apporter des informations supplémentaires sur le matériau obtenu par synthèse hydrothermale, dont les changements de valence au cours du cyclage n'ont pas pu être détectés. Une étude de films minces de FeWO_4 est envisagée afin de caractériser le comportement électrochimique intrinsèque au matériau, en s'affranchissant de carbone conducteur et de liant. De nombreuses autres études restent à effectuer sur ce composé afin de mieux déterminer l'origine de son caractère pseudocapacitif et d'appliquer ces connaissances à la recherche de nouveaux matériaux performants.

Nous avons vu dans le premier chapitre de ce manuscrit que pour intégrer un matériau pseudocapacitif intéressant dans une électrode et un système complet performant, certains autres paramètres doivent être étudiés. Pour optimiser les densités d'énergie et de puissance gravimétriques et volumiques d'un dispositif, une recherche plus appliquée, qui n'a pas été effectuée dans cette thèse, doit être réalisée sur la formulation et la préparation

¹ M. Zhu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** (2014) 18901-18910.

des électrodes. La matière active doit ainsi être combinée de manière appropriée avec du carbone dans une architecture assurant des conductivités électronique et ionique optimisées, tout en présentant une porosité et une épaisseur adaptées. Contrairement au domaine des batteries où de nombreux chercheurs académiques et industriels se penchent sur ce genre d'études, celles-ci ne sont pratiquement jamais effectuées dans le cas des oxydes pseudocapacitifs. Elles semblent pourtant nécessaires afin d'obtenir de précieux indices sur le comportement de FeWO_4 et de tout autre matériau d'électrode à l'échelle d'une cellule réaliste.

Les deux atouts majeurs des supercondensateurs par rapport aux batteries sont leur forte densité de puissance et leur cyclabilité élevée. FeWO_4 a démontré une excellente stabilité en cyclage, mais sa capacité diminue fortement avec la vitesse de charge/décharge. Pour tenter d'améliorer sa densité de puissance, une collaboration a été engagée avec l'équipe du Professeur Naoi, de Tokyo University of Agriculture and Technology. Ce dernier a breveté une technique dite « d'ultracentrifugation » qui permet de fabriquer des nanocomposites oxyde/carbone présentant un contact intime entre les deux matériaux. Les échantillons ainsi obtenus par cette méthode possèdent des performances en puissance extrêmement élevées (60 mAh.g^{-1} à 100 C pour un nanocomposite LiFePO_4 /carbone, par exemple ²). Des synthèses ont été effectuées à Tokyo afin d'obtenir des nanoparticules de FeWO_4 encapsulées dans des sphères de Ketjen Black (KB, un carbone activé composé de nanosphères creuses graphitiques).

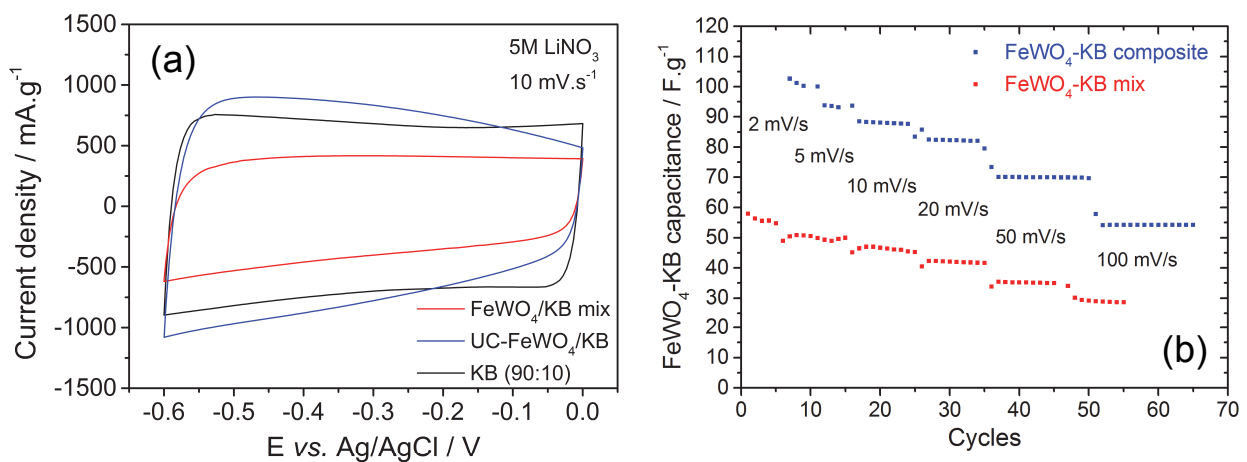


Figure perspectives - 1 : (a) Voltammogrammes à 10 mV.s^{-1} d'électrodes de Ketjen Black (KB, noir), d'un simple mélange FeWO_4 /KB (rouge) et d'un nanocomposite FeWO_4 /KB préparé par ultracentrifugation (UC, bleu). (b) Comparatif des capacités du mélange (rouge) et du composite (bleu) à différentes vitesses de balayage.

² K. Naoi *et al.*, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 2143-2151.

Les premiers tests électrochimiques réalisés à l'IMN sont très encourageants et permettent d'obtenir, sans ajout de carbone conducteur, des capacités gravimétriques de l'ordre de celles du KB seul (Figure perspectives - 1a). La densité plus importante des nanocomposites par rapport au KB (due à la présence de 60% en masse de FeWO_4 dans les électrodes) laisse donc présager d'une forte capacité volumique (non calculée ici). La Figure perspectives - 1b montre également le bon comportement en puissance du composite FeWO_4/KB , puisqu'une capacité d'environ 50 F.g^{-1} est obtenue (par gramme de nanocomposite) à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Des optimisations de formulation et de synthèse restent à effectuer mais cette première étude démontre déjà le potentiel de cette technologie. La finalité de cette collaboration est la fabrication d'un prototype de plusieurs dizaines à centaines de farads, comprenant des électrodes nanocomposites épaisses (de l'ordre de $100 \mu\text{m}$) de FeWO_4 et d'oxyde de manganèse préparées par ultracentrifugation. Celui-ci s'affranchirait de l'utilisation de carbone conducteur, pénalisant en termes de capacité, pour présenter des fortes densités d'énergie et de puissance gravimétriques et surtout volumiques.

Suite à cette thèse, un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (projet « IVEDS », acronyme pour « Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors », soit en français « améliorer la densité d'énergie volumique des supercondensateurs ») a vu le jour en octobre 2015³. Il rassemble l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN), l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et le laboratoire de réactivité et chimie des solides d'Amiens (LRCS), dans le cadre du réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E). Ce projet s'inscrit dans la continuité de ce travail de thèse et s'attache à l'étude de nouveaux oxydes polycationiques de forte densité depuis leur synthèse jusqu'à la formulation d'électrodes performantes. La fabrication de prototypes est envisagée afin de démontrer le potentiel des oxydes pseudocapacitifs sur des dispositifs réalistes de forte densité d'énergie volumique

³ <http://www.agence-nationale-recherche.fr/?Projet=ANR-15-CE05-0011>

Annexes

Annexe A : Paramètres utilisés pour les calculs de densité d'énergie volumique

Tableau A-1 : Paramètres utilisés pour les calculs de densité d'énergie volumique

Category	Parameter	Value	Reference	
Electrodes characteristics	% Active material	80 % (carbon-based) 75 % (oxides)		
	% Conductive additive	10 % (carbon-based) 20 % (oxides)		
	% Binder	10 % (carbon-based) 5 % (oxides)		
	Electrode thickness (Positive electrode not fixed for asymmetric devices)	100 μm		
	Electrode porosity	30 to 70%		
Materials characteristics	Current collector (stainless steel)	Density Thickness	8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 25 μm	
	Separator (glass fibers)	Density Porosity Thickness	0.8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 70 % 50 μm	1
	Binder (PTFE)	Density	2.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
	Conductive additive	XRD density Specific capacitance	2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	
	Activated Carbon	XRD density Specific capacitance	2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 200 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 120 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	2, 3
	MnO ₂	XRD density Specific capacitance	4.5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 100-250 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 150 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	3, 4, 5 / JCPDS 00-044-1386
	RuO ₂	XRD density Specific capacitance	7.0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 200-700 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	6 / JCPDS 00-040-1290
	Fe ₃ O ₄	XRD density Specific capacitance	5.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 75 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	5 / JCPDS 00-019-0629

¹ P. Azaïs, in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 307-371.

² P. Simon and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008), 38-43.

³ T. Brousse *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004), A614-A622.

⁴ T. Brousse *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006), A2171-A2180.

⁵ T. Cottineau *et al.*, *Appl. Phys. A* **82** (2006), 599-606.

⁶ J. P. Zheng *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995), 2699-2703.

Annexe B : Feuille de calcul de densité d'énergie créée

B.1. Dimensions et masses des différents composants

(Les cases de couleur sont les paramètres fixés par l'utilisateur)

Tableau B-1 : Feuille de calcul de densité d'énergie volumique : dimensions et masses des différents composants

Supercapacitor dimensions (BCAP3000 from Maxwell®)		
Internal length	L_{int}	12.6 cm
Unused end	L_{unused}	1 cm
Usable length	L_u	10.6 cm
External length	L_{ext}	13.8 cm
Internal diameter	D_{int}	5.90 cm
External diameter	D_{ext}	6.07 cm
Internal volume	V_{int}	343 cm ³
External volume	V_{ext}	399 cm ³

Spiral characteristics		
Total thickness CC/electrode/sep/electrode	th_{tot}	275 μm
Number of layers (CC/e/sep/e) in the radius	n_{layers}	101
Electrode length	$L_{electrode}$	990 cm
Electrode apparent area	$S_{electrode}$	10 496 cm ²

Stainless steel current collector		
Current collector thickness	th_{cc}	25 μm
Current collector area	S_{cc}	12477 cm ²
Current collector density	ρ_{cc}	8 g/cm ³
Current collector volume (for 1 double-coating)	V_{cc}	31 cm ³
Current collector mass (for 1 double-coating)	m_{cc}	250 g

Casing		
Casing material		Polymer
Casing density	$d_{packaging}$	1.5 g/cm ³

Bobbin		
Bobbin material		Polymer
Bobbin density	d_{bob}	1.5 g/cm ³
Bobbin diameter	D_{bob}	0.4 cm
Bobbin volume	V_{bob}	1.6 cm ³
Bobbin mass	m_{bob}	2.4 g

Electrolyte		
Electrolyte volume	$V_{electrolyte}$	144 cm ³
Electrolyte density	$\rho_{electrolyte}$	1.2 g/cm ³
Electrolyte mass	$m_{electrolyte}$	173 g

Separator		
Separator thickness	th_{sep}	50 μm
Separator apparent area	S_{sep}	12477 cm ²
Separator density	ρ_{sep}	0.8 g/cm ³
Separator porosity	Por_{sep}	70%
Separator apparent volume	V_{sep}	62 cm ³
Separator mass	m_{sep}	15 g

B.2. Formulation des électrodes et calculs de densité d'énergie

(Les cases de couleur sont les paramètres fixés par l'utilisateur)

Tableau B- 2 : Feuille de calcul de densité d'énergie volumique : formulation des électrodes et calculs de densité d'énergie

POSITIVE ELECTRODE MATERIALS CHARACTERISTICS			
Positive electrode material density	ρ_{AM+}	4,50	g/cm ³
Binder density	ρ_{binder}	2,20	g/cm ³
Carbon Black density	ρ_{CB}	2,00	g/cm ³
Electrode porosity	Por ₊	30%	
Packing density	$d_{packing+}$	70%	
Electrode theoretical density (100% packing)	ρ_{th+}	3,89	g/cm ³
Electrode apparent density	ρ_{app+}	2,72	g/cm ³

NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS CHARACTERISTICS			
Negative electrode material density	ρ_{AM-}	4,50	g/cm ³
Binder density	ρ_{binder}	2,20	g/cm ³
Carbon Black density	ρ_{CB}	2,00	g/cm ³
Electrode porosity	Por ₋	30%	
Packing density	$d_{packing-}$	70%	
Electrode theoretical density (100% packing)	ρ_{th-}	3,89	g/cm ³
Electrode apparent density	ρ_{app-}	2,72	g/cm ³

FORMULATION - COATING			
Electrode loading	Loading _{e+}	27,2	mg/cm ²
% Active material	%AM+	75%	
% Carbon Black	%CB+	20%	
% Binder	%Bind+	5%	
Electrode thickness	th ₊	100	μm

FORMULATION - COATING			
Electrode loading	Loading _{e-}	27,2	mg/cm ²
% Active material	%AM-	75%	
% Carbon Black	%CB-	20%	
% Binder	%Bind-	5%	
Electrode thickness	th ₋	100	μm

Half cell voltage	ΔU_+	0,45	V
Specific capacitance electrode material +	C_{sp-AM+}	250	F/g
Specific capacity electrode material +	Q_{sp-AM+}	112,5	C/g
Specific Capacitance CB (approx.)	C_{sp-CB}	5	F/g
Specific capacitance electrode +	C_{sp+}	188,5	F/g
Specific capacity electrode +	Q_{sp+}	84,8	C/g
Areal capacity electrode +	Q_{areal+}	2,3	C/cm ²
Capacitance electrode +	C_+	53806	F
Capacity electrode +	Q_+	24213	C

Half cell voltage	ΔU_-	0,45	V
Capacitance negative electrode material	C_{sp-AM-}	250	F/g
Capacity negative electrode material	Q_{sp-AM-}	112,5	C/g
Capacitance CB (approx.)	C_{sp-CB}	5	F/g
Specific capacitance negative electrode	C_{sp-}	188,5	F/g
Specific capacity negative electrode	Q_{sp-}	84,8	C/g
Areal capacity negative electrode	Q_{areal-}	2,3	C/cm ²
Capacitance negative electrode	C_-	53806	F
Capacity negative electrode	Q_-	24213	C

Mass of positive electrode	m_{e+}	285	g
Mass of active material	m_{AM+}	214	g
Mass of conductive carbon additive	m_{CB+}	57	g
Apparent volume of positive electrode	V_+	105	cm ³
Porosity volume of positive electrode	V_{por+}	31	cm ³

Mass of negative electrode	m_-	285	g
Mass of active material	m_{AM-}	214	g
Mass of conductive carbon	m_-	57	g
Apparent volume of negative electrode	V_-	105	cm ³
Porosity volume of negative electrode	V_{por-}	31	cm ³

Total mass (without casing)	$m_{CC/e/sep/e}$	982	g
Total apparent volume (without casing)	$V_{app-CC/e/sep/e}$	305	cm ³
Cell voltage	ΔU	0,9	V
Capacity Q	Q_{device}	24213	C
Capacitance C	C_{device}	26903	F
Energy density	E	3,03	Wh
Gravimetric energy density - without casing	E_{sp}	3,1	Wh/kg
Volumetric energy density - without casing	E_{vol}	9,9	Wh/L
Polymer (casing) mass	m_{casing}	85	g
Total mass	m_{tot}	1067	g
Total volume	V_{tot}	399	cm ³
Gravimetric energy density - with casing	$E_{sp-device}$	2,8	Wh/kg
Volumetric energy density - with casing	$E_{vol-device}$	7,6	Wh/L

Full supercapacitor characteristics

Annexe C : Diagrammes de Pourbaix du fer, du tungstène et du zinc

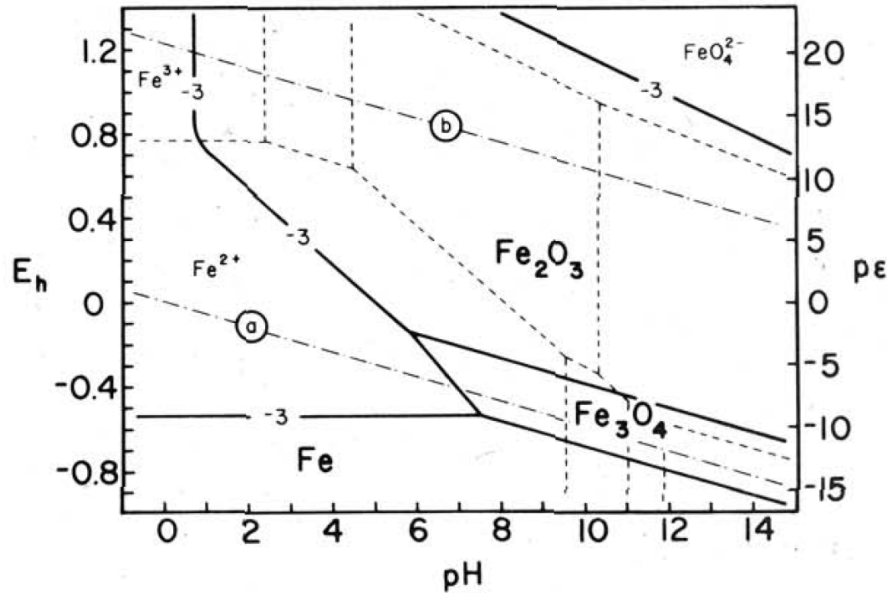


Figure C- 1 : Diagramme de Pourbaix du fer ⁷

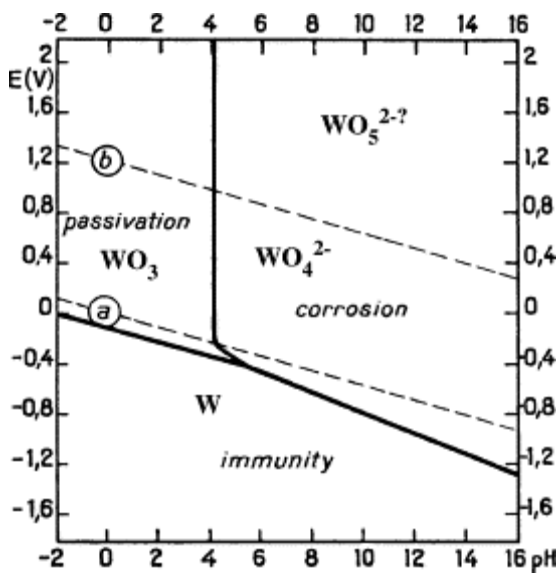


Figure C- 2 : Diagramme de Pourbaix du tungstène ⁸

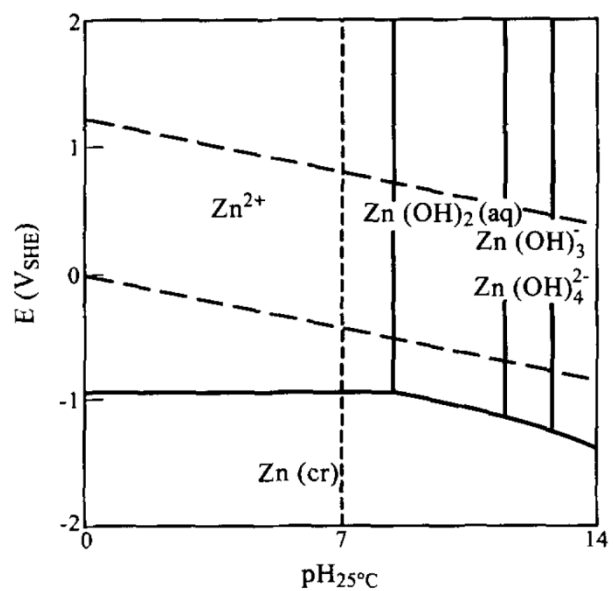


Figure C- 3 : Diagramme de Pourbaix du zinc ⁹

⁷ D. W. Barnum, *J. Chem. Educ.* **59** (1982), 809

⁸ M. Ziomek-Moroz, A. Miller, J. Hawk, K. Cadien and D. Y. Li, *Wear* **255** (2003), 869-874.

⁹ B. Beverskog and I. Puigdomenech, *Corrosion Science* **39** (1997), 107-114.

Annexe D : Mécanismes entraînant l'autodécharge des supercondensateurs

Cet annexe présente les différents mécanismes à l'origine de l'autodécharge des supercondensateurs et des méthodes permettant de les différencier.

D.1. Autodécharge due à des fuites ohmiques ¹⁰

Dans une cellule complète, des fuites ohmiques (dues à des micro court-circuits) peuvent survenir entre les deux électrodes. Ce type d'autodécharge a été modélisé par Conway ¹¹⁻¹² via l'équation :

$$\ln\left(\frac{V}{V_i}\right) = \frac{-t}{RC} \quad (D-1)$$

Le profil d'autodécharge est alors gouverné par la constante de temps RC et dépend donc de la résistance de fuite ohmique et de la capacité du système. Lorsque le logarithme de la tension de cellule est tracé en fonction du temps, un profil linéaire doit être obtenu, comme montré sur la Figure D-1. L'autodécharge due à des fuites ohmiques est engendrée par un défaut dans l'assemblage de la cellule et ne donne par conséquent aucune indication sur les réactions chimiques pouvant éventuellement se produire aux électrodes et dans l'électrolyte.

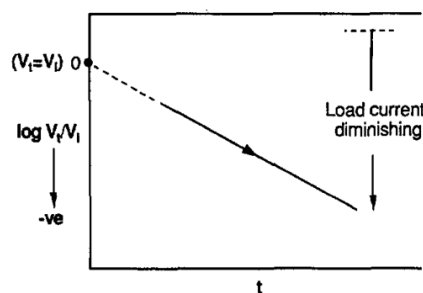


Figure D-1 : Courbe d'autodécharge typique d'une fuite ohmique entre les deux électrodes d'une cellule complète. Extrait de Conway et al. ¹¹

¹⁰ H. A. Andreas, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5047-A5053.

¹¹ B. E. Conway, W. G. Pell and T. C. Liu, *J. Power Sources* **65** (1997) 53-59.

D.2. Autodécharge due à des réactions parasites faradiques

Dans ses articles ^{11, 12, 13}, Conway distingue l'autodécharge due à des réactions faradiques parasites dont la cinétique est contrôlée par l'activation de celles contrôlées par la diffusion et introduit des modèles prédictifs appliqués aux matériaux de supercondensateurs. Ces modèles ont été repris ensuite par Ricketts *et al.* ¹⁴ et étendus à des cellules complètes C/C.

D.2.1. Réactions faradiques parasites contrôlées par l'activation ¹⁰

Si l'espèce réagissant dans un processus d'autodécharge faradique est présente en très forte concentration ou est attaché à (ou à une partie de) l'électrode, alors les limitations liées aux phénomènes de transport de charges sont nulles. Dans ce cas, on dit que la cinétique de réaction d'autodécharge faradique est contrôlée par son activation. La relation entre le potentiel mesuré (V_t) et le temps d'autodécharge, t , a été modélisée par Conway ¹¹⁻¹³ par l'équation suivante, dérivée de la relation de Butler-Volmer :

$$V_t = -\frac{RT}{\alpha F} \times \ln\left(\frac{\alpha F i_0}{RT C}\right) - \frac{RT}{\alpha F} \times \ln\left(t + \frac{C\tau}{i_0}\right) \quad (D-2)$$

R étant la constante des gaz parfaits, T la température, α le coefficient de transfert, F la constante de Faraday, i_0 la densité de courant d'échange (définie comme étant le courant passant réversiblement dans les directions anodique et cathodique), C la capacitance interfaciale et τ la constante d'intégration, donnée par l'équation :

$$\tau = \left(\frac{RT}{\alpha F}\right) \frac{i_0}{i_i} \quad (D-3)$$

Concernant les supercondensateurs, ce modèle s'applique particulièrement dans le cas où le système étudié a été sujet à une surtension. Si la tension appliquée à la cellule se trouve au-delà de la limite de décomposition de l'électrolyte, alors une fois mise en circuit ouvert, elle va spontanément se décharger afin de supprimer les surtensions dont elle a été victime, jusqu'à atteindre la fenêtre de stabilité de l'électrolyte.

¹² B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

¹³ J. Niu, W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Power Sources* **156** (2006) 725-740.

¹⁴ B. W. Ricketts and C. Ton-That, *J. Power Sources* **89** (2000), 64-69.

En se basant sur l'équation D-2, une courbe traçant le potentiel d'autodécharge en fonction du logarithme népérien du temps (celle-ci est également souvent tracée en fonction de $\log(t)$) devrait posséder un plateau puis décroître linéairement avec une pente indépendante du potentiel appliqué au départ. Les allures des profils d'autodécharge correspondants tracés selon la procédure décrite par Conway (en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$) sont montrées sur la Figure D-2.

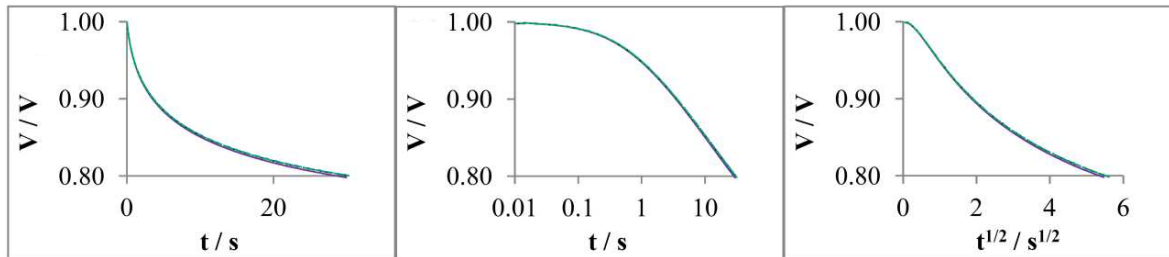


Figure D-2: Courbes d'autodécharge (potentiel en circuit ouvert en fonction du temps) typiques d'un mécanisme faradique contrôlé par l'activation, tracées en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$. Figure extraite des données supplémentaires de ¹⁵

D.2.2. Réactions faradiques limitées par la diffusion ¹⁰

Lorsque le matériau d'électrode ou l'électrolyte contient, en faible quantité, des impuretés qui sont oxydables ou réductibles dans la plage de potentiel étudiée, celles-ci peuvent alors dépolariser les électrodes et entraîner leur décharge.

Ces réactions d'autodécharge dont la cinétique est contrôlée par la diffusion possèdent un profil de potentiel linéaire décroissant lorsqu'on le trace en fonction de la racine carrée du temps, comme suggéré par le modèle décrit par Conway ¹¹⁻¹³ dont une représentation est tracée sur la Figure D-3:

$$V_t = V_i - \frac{2zFAD^{1/2}\pi^{-1/2}c_0}{C} \times t^{1/2} \quad (D-4)$$

V_i étant la tension initiale à laquelle est chargée l'électrode, z , D et c_0 la charge, le coefficient de diffusion et la concentration initiale des espèces réactives et A l'aire de l'électrode.

Ricketts et Ton-That ont développé un modèle de prédiction d'autodécharge diffusionnelle pour des cellules complètes d'EDLCs ¹⁴. L'équation qui en découle tient compte d'un excès d'ions aux deux électrodes lors de la charge qui viendraient diffuser à la

¹⁵ H. A. Andreas, J. M. Black and A. A. Oickle, *Electrochim. Acta* **140** (2014) 116-124.

surface et réagir. Ce modèle implique également un profil linéaire de la courbe $E=f(t^{1/2})$. Des profils d'autodécharge contrôlée par la diffusion de réactions redox ont également été montrés sur des films de RuO_2 ¹⁶ et de MnO_2 ¹⁵ mais dans ce cas, l'autodécharge proviendrait plutôt d'une redistribution des charges au sein de l'électrode. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant.

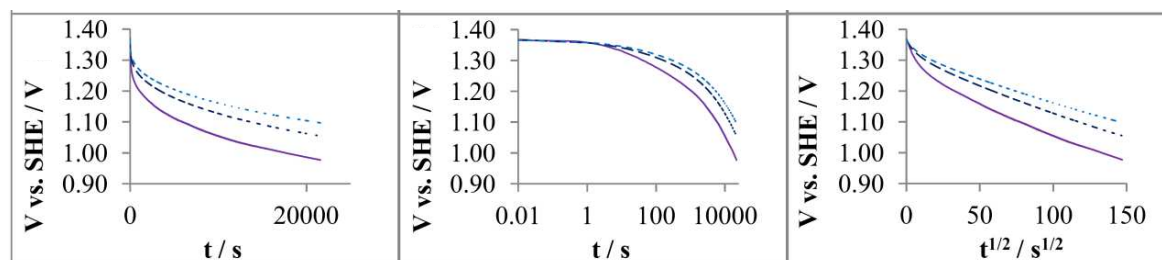


Figure D-3: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme faradique contrôlé par la diffusion¹⁵

D.3. Autodécharge due à une redistribution des charges¹⁰

Dans les matériaux de supercondensateurs (électrodes poreuses et matériaux pseudocapacitifs), la surface se charge plus rapidement que le cœur (bulk). Par conséquent, la partie externe de l'électrode atteindra le potentiel de charge désiré plus rapidement que le cœur des matériaux qui, dans le cas d'électrodes épaisses, peuvent ne jamais être chargés. Lorsque la charge de l'électrode est stoppée, les charges viennent atténuer les déséquilibres de potentiel en diffusant au sein du matériau d'électrode et de l'électrolyte : ce phénomène est appelé « redistribution des charges ». Le potentiel étant mesuré en surface de l'électrode, lorsque les charges migrent vers le cœur et l'électrolyte, il se produit une chute de potentiel : l'électrode s'autodécharge.

Les profils d'autodécharge peuvent avoir différentes formes selon le mécanisme limitant leur cinétique (limité par la résistance¹⁷ ou par la diffusion¹⁵, si le potentiel en surface est supérieur ou inférieur à celui du cœur¹²⁻¹³ et la taille et la forme des pores¹⁸).

D.3.1. Redistribution de charges limitée par la diffusion

De manière générale, les mécanismes d'autodécharge contrôlés par la diffusion sont dus à des réactions faradiques pour lesquelles le réactif est présent à faible concentration

¹⁶ T. Liu, W. G. Pell and B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3541-3552.

¹⁷ J. M. Black and H. A. Andreas, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3568-3574.

¹⁸ J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12030-12038.

(impureté dans l'électrolyte, par exemple). Pourtant, des profils d'autodécharge contrôlée par la diffusion ont été reportés sur des matériaux pseudocapacitifs (RuO_2 ¹⁶ et MnO_2 ¹⁵) pour lesquels l'autodécharge est due à de la redistribution de charges. En effet, les réactions pseudocapacitives ont lieu en surface des matériaux d'électrodes. Lorsqu'ils sont chargés, le degré d'oxydation change donc préférentiellement en surface plutôt qu'au cœur des matériaux d'électrodes. Lorsqu'après une charge, ces matériaux sont placés en circuit ouvert, le degré d'oxydation s'homogénéise au sein de l'électrode grâce à la diffusion de protons qui est alors le facteur limitant. La conductivité ionique et la structure du matériau d'électrode étudié influenceront alors l'allure de la courbe d'autodécharge. Un profil linéaire du potentiel à circuit ouvert en fonction de $t^{1/2}$ est obtenu sur ce type de composés (voir Figure D-3).

D.3.2. Redistribution de charges limitée par la résistance

Les cinétiques d'autodécharges peuvent également être contrôlées par des résistances induites par des composants de la cellule, comme une résistance de l'électrolyte dans les pores¹⁹ ou des résistances ionique et électronique, particulièrement présentes dans les électrodes pseudocapacitives¹⁵⁻¹⁶. Les modèles utilisés pour décrire ce type de réactions d'autodécharge montrent une relation exponentielle entre le potentiel à circuit ouvert et le temps¹⁷⁻¹⁹. Minimiser le gradient de potentiel au sein de l'électrode (en baissant la tension initiale ou en la chargeant plus lentement ou plus longtemps, par exemple) entraînera une variation de la pente de la droite obtenue en traçant le potentiel en fonction de la racine carrée du temps (Figure D-4).

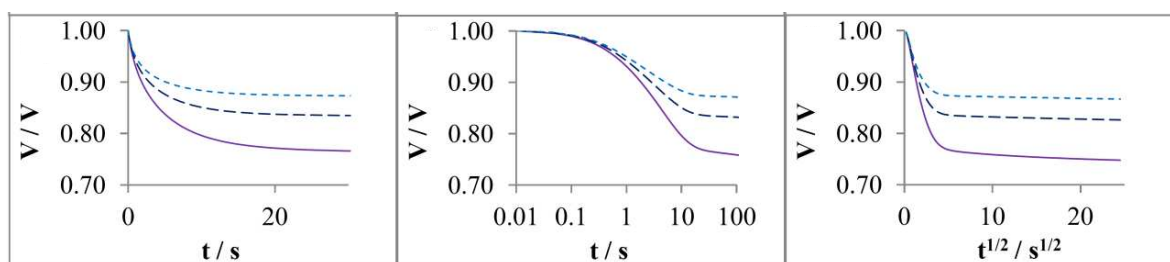


Figure D-4: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme de redistribution des charges contrôlé par la résistance¹⁵

¹⁹ J. W. Graydon, M. Panjehshahi and D. W. Kirk, *J. Power Sources* **245** (2014) 822-829.

D.4. Autodécharge due à des réactions faradiques couplées à une redistribution des charges dans les électrodes ²⁰

Dans les supercondensateurs réels, l'autodécharge n'est souvent pas gouvernée par un seul processus. Plusieurs réactions se produisent en même temps et leur cinétique ainsi que leur prépondérance impacteront par conséquent l'allure des courbes obtenues. Des modèles permettant de prédire des réactions d'autodécharge qui impliquent à la fois la redistribution des charges et des réactions faradiques contrôlées par l'activation (les deux mécanismes d'autodécharge les plus probables pour des supercondensateurs) ont été conçus²¹. Typiquement, dans ce cas, une réaction faradique se produit à la surface d'une électrode et la décharge à un potentiel proche voire inférieur à celui du cœur. Le gradient de potentiel obtenu est ensuite compensé par une redistribution des charges du cœur vers la surface, ralentissant ainsi la cinétique d'autodécharge. Dans cette situation, les profils d'autodécharge combinent de ceux obtenus pour les deux mécanismes mis en jeu et possèdent ainsi deux parties linéaires de pente distincte lorsqu'ils sont tracés en fonction du logarithme du temps (cf. Figure D-5).

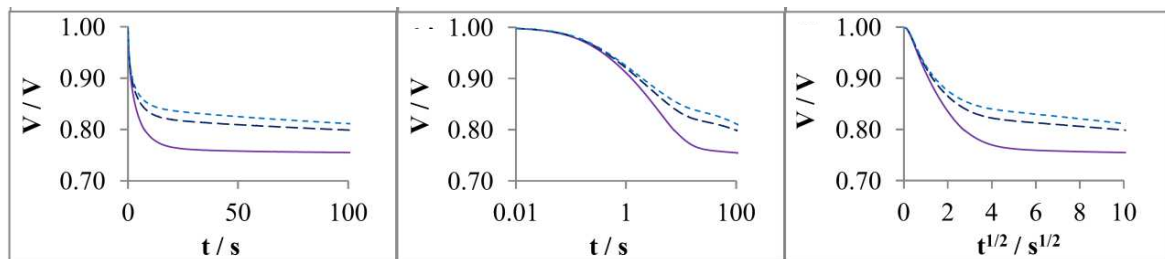


Figure D-5: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme faradique contrôlé par l'activation couplé à une redistribution des charges contrôlée par la résistance ¹⁵

²⁰ H. A. Andreas, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5047-A5053.

²¹ J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Power Sources* **195** (2010) 929-935.

Liste des figures et tableaux

Chapitre I

Figure I-1 : Diagramme de Ragone montrant la puissance spécifique ($W.kg^{-1}$) en fonction de l'énergie spécifique ($Wh.kg^{-1}$) de différents systèmes de stockage et de conversion de l'énergie. Adapté de Long <i>et al.</i> [1.2]	9
Figure I-2 : Principe général de fonctionnement d'une batterie Li-ion (en décharge) possédant une électrode positive de $LiCoO_2$ et une électrode négative de graphite	11
Figure I-3 : Courbes de décharge (évolution du potentiel en fonction de la charge électrique, à courant constant) typiques d'un matériau faradique (a) idéal ; (b) réel. L'aire hachurée correspond à l'énergie stockée par le matériau	11
Figure I-4 : Courbes de décharge (évolution du potentiel en fonction de la charge électrique, à courant constant) d'un matériau capacitif idéal	12
Figure I-5 : Représentations de la double-couche électrochimique d'après les modèles de (a) Helmholtz [1.9], (b) Gouy-Chapman [1.11, 12] et (c) Stern [1.13]. Adapté de Béguin <i>et al.</i> [1.14]	13
Figure I-6 : La double-couche électrochimique selon Grahame [1.10]	14
Figure I-7 : Voltammogramme d'une électrode de MnO_2 . Les pointillés schématisent les réactions redox Mn^{3+}/Mn^{4+} successives engendrant le comportement pseudocapacitif de ce matériau. Extrait de Simon <i>et al.</i> [1.30]	16
Figure I-8 : Voltammogrammes typiques (a) d'un matériau faradique, (b) d'un matériau capacitif et (c) d'un matériau pseudocapacitif selon Conway [1.25]. Les voltammogrammes (b) et (c) sont « cinétiquement réversibles » (symétriques par rapport à l'axe (Ox))	16
Figure I-9 : CV d'un matériau faradique (non pseudocapacitif) possédant une cinétique très rapide	17
Figure I-10 : Différences de comportement électrochimique entre un matériau (pseudo)capacitif (E, G) et un matériau faradique de batterie (F, H). Un $LiCoO_2$ nanométrique a le même comportement qu'un matériau capacitif lors d'une décharge à courant constant (cyclage galvanostatique), alors qu'il exhibe un plateau (potentiel quasi-constant) lorsque ses particules sont micrométriques. Figure extraite de [1.45]	18
Tableau I-1 : Caractéristiques de supercondensateurs commerciaux de forte capacité [1.58-62]	21
Figure I-11: Exemples d'applications de petits outillages utilisant des supercondensateurs : (a) Coupe-tube « Ultracut » (Superior Tool Co.) qui combine batterie et supercondensateur ; (b) Visseuse qui se recharge en 90 secondes (société Coleman)	21
Figure I-12 : Le système i-Eloop permet d'alimenter la batterie et le circuit électrique des voitures Mazda ..	22

Figure I-13 : Quelques applications des supercondensateurs dans les transports en commun : (a) Bluetram de Bolloré, (b) Bus en fonctionnement à Shanghai se rechargeant en station, (c) Fonctionnement des systèmes embarqués MITRAC de Bombardier (sur les tramways).....	23
Figure I-14 : Représentation schématique d'un EDLC chargé.....	24
Figure I-15 : Mécanisme de stockage de charges de RuO ₂ (adapté de Long <i>et al.</i> [1.2]).	26
Tableau I-2 : Conductivités à 20°C de quelques électrolytes aqueux et organiques classiquement utilisés dans les supercondensateurs [1.98-104]	28
Figure I-16 : Voltammogrammes d'électrodes constituant un supercondensateur : (a) asymétrique C/MnO ₂ [1.107] et (b) hybride C/PbO ₂ [1.106].....	28
Figure I-17 : Supercondensateurs hybrides Li-ion commercialisés par (a) JME ; (b) Yunasko.....	30
Figure I-18 : Photo du compartiment moteur très encombré de l'Audi A3 e-tron (hybride)	33
Tableau I-3 : Propriétés de différents matériaux utilisés dans les supercondensateurs. Extrait de [1.84]	34
Figure I-19 : Voltammogrammes d'électrodes de carbone activé en surface desquelles ont été greffées des molécules électroactives : (a) groupe catéchol [1.146] ; (b) fonction anthraquinone [1.145]. Les pics redox des molécules greffées (en pointillés) sont bien visibles par-dessus la contribution capacitive du carbone de départ (traits pleins).	36
Figure I-20 : Diagrammes de Ragone (puissance vs. énergie par (A) unité de masse et (B) unité de volume) montrant les baisses de performance induites par des électrodes en film mince et/ou de faible densité lorsqu'elles sont placées dans des systèmes complets. [1.85]	37
Tableau I-4 : Caractéristiques du BCAP3000 P270 de Maxwell Technologies, utilisé comme référence dans les calculs. Extraites de la fiche technique de la série K2 2.7 V	42
Figure I-21 : (a) Série K2-2.7 V de Maxwell (650 à 3000 F) [1.157]. Le BCAP3000 est en haut de l'image. (b) Intérieur d'une cellule de supercondensateur cylindrique (bobinée) [1.86].....	42
Figure I-22 : Effet de la porosité des électrodes et de la capacité du matériau actif sur (a) la capacité et (b) la densité d'énergie volumique d'une cellule aqueuse MnO ₂ /MnO ₂ fonctionnant sur 0.9 V. Trait noir pointillé : BCAP3000 de Maxwell.	44
Figure I-23 : Influence de la densité cristallographique des matériaux actifs sur (a) la capacité et (b) la densité d'énergie volumique de différentes cellules complètes symétriques aqueuses (0.9 V). (◆) 200 F.g ⁻¹ carbone/carbone, (▶) 200 F.g ⁻¹ MnO ₂ /MnO ₂ (▲) 200 F.g ⁻¹ RuO ₂ /RuO ₂ et (△) 700 F.g ⁻¹ RuO ₂ /RuO ₂	45
Figure I-24 : Énergie volumique en fonction de la porosité des électrodes de deux systèmes asymétriques aqueux : Fe ₃ O ₄ /MnO ₂ (tension de cellule ● 1.8 V / ○ 1.5 V) [1.110] et C/MnO ₂ (▲ 2.0 V / △ 1.6 V) [1.108]	47
Figure I-25 : Masses calculées des différents composants d'un EDLC selon l'électrolyte utilisé	48

Chapitre II

Figure II 1 : Voltammogrammes de CoWO_4 (a) et d'un composite CoWO_4 -Oxyde de graphène réduit (b). Les deux matériaux ont été obtenus par synthèse hydrothermale. Figures extraites de [II.6] et [II.7]. Electrolyte : 1M et 2M KOH, respectivement.....	60
Figure II 2 : Diffractogrammes des rayons X des différents composés synthétisés et schéma de la structure wolframite de FeWO_4	69
Figure II 3 : Diffractogrammes des rayons X de FeWO_4 synthétisé par voie micro-ondes. Les diagrammes ont été effectués sous atmosphère neutre (Ar) à 25°C (noir), 200°C, 400°C puis de 500°C à 800°C avec un pas de 50°C. Le dernier diagramme (vert foncé) correspond au retour à 25°C.....	70
Figure II 4 : Analyse thermogravimétrique de FeWO_4 -MW, couplée à une mesure par spectrométrie de masse à $m/z=18$ (H_2O).....	71
Figure II 5 : Images de microscopie électronique en transmission obtenues pour les 3 synthèses : (a-b) hydrothermale ; (c-d) polyol ; (e-f) micro-ondes.....	73
Tableau II 1 : Caractéristiques des particules de FeWO_4 obtenues.....	74
Tableau II 2 : Masses volumiques réelles des 3 échantillons de FeWO_4	74
Tableau II 1 : Caractéristiques des particules de FeWO_4 obtenues.....	74
Tableau II 3 : Ratios Fe/W/Na/Cl des trois échantillons, obtenus par fluorescence X (rapportés au tungstène), et degré d'oxydation (DO) moyen du fer (Mössbauer).....	75
Figure II 6 : Spectres Mössbauer des trois échantillons.....	76
Figure II 7 : (a) Voltammogrammes à 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) capacité en fonction de la vitesse de balayage des électrodes de FeWO_4 obtenu par voie hydrothermale (rouge); voie polyol (noir); synthèse micro-ondes (vert). Electrolyte : LiNO_3 5M.....	78
Tableau II 4 : Capacités rapportées à la masse ou à la surface spécifique des différents FeWO_4 synthétisés, à des vitesses de balayage de 2 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	79
Figure II 8 : Capacité en fonction du nombre de cycles, rapportée à la masse de FeWO_4 (axe de gauche) et au volume de l'électrode complète (axe de droite).....	82
Figure II 9 : Allure des voltammogrammes de Fe_3O_4 [II.58] et FeWO_4 [II.53] en milieu aqueux neutre.....	83
Figure II 10 : Évolution du courant de fuite d'électrodes de FeWO_4 obtenu par voie polyol (gauche) et micro-ondes (droite) lors de mesures potentiostatiques de 3h à différents potentiels (de 0 à -0.8 V vs. Ag/AgCl)....	86
Figure II 11 : Profils d'autodécharge à température ambiante d'une électrode de FeWO_4 obtenu par voie polyol. Évolution du potentiel en fonction de t, log t et $t^{1/2}$ (a, b et c).....	87
Figure II 12 : Supercondensateur asymétrique présentant une tension de cellule de 1.4 V.....	90
Tableau II 5 : Performances électrochimiques des matériaux d'électrodes utilisés.....	92
Figure II 13 : Schéma de la cellule $\text{FeWO}_4/\text{MnO}_2$ assemblée dans une pile bouton 2032.....	92

Figure II 14 : Schéma de la procédure de tests des cellules asymétriques FeWO ₄ /MnO ₂	94
Figure II 15 : Voltammogrammes typiques de (a) FeWO ₄ et (b) MnO ₂ . Vitesse de balayage : 20 mV.s ⁻¹ ; Électrolyte : LiNO ₃ 5M	94
Figure II 16 : Voltammogrammes de la cellule n'ayant pas subi de tests de vieillissement calendaire (cellule 2) ; (a) Premiers cycles ; (b) 5000, 20 000 et 35 000 ^{ème} cycles.....	95
Tableau II 6 : Volume théorique de dioxygène produit par la cellule lors des premiers cycles.....	97
Figure II 17 : Évolution de la capacité des cellules asymétriques FeWO ₄ /MnO ₂ en fonction du nombre de cycles. En rouge, la cellule ayant subi des tests de vieillissement calendaire (cellule 1), en bleu la cellule témoin (cellule 2). En noir, l'efficacité coulombique (rapport des capacités en décharge et en charge) de la cellule 1.....	97
Figure II 18 : Diagramme de Nyquist de la cellule 2 chargée à 1.4 V, à différents stades du cyclage. Insert : hautes fréquences.....	99
Figure II 19 : Évolution du courant de fuite de la cellule FeWO ₄ /MnO ₂ lors des tests de vieillissement calendaire (mesures potentiostatiques de 3h à des tensions de cellule allant de 1.1 à 1.6 V). (a) Après 20 000 cycles ; (b) après 40 000 cycles.....	101
Figure II 20 : Limites théoriques en potentiel des électrodes positive et négative de la cellule FeWO ₄ /MnO ₂ pendant les tests de vieillissement calendaires. En pointillés verts les limites thermodynamiques théoriques de l'électrolyte (LiNO ₃ 5M, pH=6.5).....	101
Figure II 21 : Profils d'autodécharge de la cellule asymétrique FeWO ₄ /MnO ₂ n°1, obtenus après 3h de chronoampérométrie à différentes tensions de cellule.....	103

Chapitre III

Tableau III-1 : Exemples de coefficients d'absorption linéiques de rayons γ de 14.4 keV ^[III.3]	116
Figure III-1 : Photo, schéma, et vue éclatée de la cellule in situ 3 électrodes, adaptée au spectromètre Mössbauer de l'IMN	117
Figure III-2 : Deuxième version de la cellule électrochimique, utilisée pour les mesures d'absorption X operando.....	118
Figure III-3 : Schéma d'une électrode utilisée pour les mesures Mössbauer in situ	121
Figure III-4 : Potentiels appliqués lors des mesures par spectrométrie Mössbauer in situ.....	121
Figure III-5 : Procédure employée pour l'acquisition des spectres Mössbauer in situ : évolution du potentiel de l'électrode de FeWO ₄ en fonction du temps.....	122
Figure III-6 : Spectres Mössbauer in situ d'une électrode de FeWO ₄ synthétisé par voie polyol :	123
Tableau III-2 : Paramètres des 3 spectres Mössbauer in situ obtenus sur l'électrode de FeWO ₄ . Comparaison avec l'étude d'une wolframite naturelle extraite de ^[III.9]	124

Figure III-7 : Schématisation du mécanisme de stockage de charges proposé pour FeWO_4	125
Figure III-8 : (a) Voltammogrammes à $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de l'électrode de FeWO_4 -P avant (pointillés) et après l'acquisition des spectres Mössbauer in situ (trait plein).....	128
Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X de la poudre de FeWO_4 -P (bleu), de l'électrode après Mössbauer in situ (rouge), d'une électrode de noir de carbone (noir).....	129
Figure III-10 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil K du cobalt. Extrait de ^[III.25]	132
Figure III-11 : Schéma d'une électrode de FeWO_4 pour l'étude par XAS operando	134
Figure III-12 : Schéma représentatif des spectres XAS collectés pendant les voltammogrammes d'électrodes de FeWO_4 . (a) Spectres bruts ; (b) spectres moyennés tous les 50 mV.....	136
Tableau III-3 : Relation entre le degré d'oxydation (D.O.) moyen et le potentiel à circuit ouvert (OCP) des électrodes de FeWO_4 préparées à partir des différents échantillons.	137
Figure III-13 : Spectres XANES (à gauche) des 3 électrodes de FeWO_4 au seuil L3 du tungstène et leur dérivée (à droite). Comparaison avec une référence de WO_3 (W^{6+} , en bleu)	137
Figure III-14 : Spectres XANES au seuil K du fer des 3 électrodes de FeWO_4 . Comparaison avec des références de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (Fe^{2+} , bleu), Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2.67+}$, rose) et Fe_2O_3 (Fe^{3+} , gris)	138
Figure III-15 : (a) Vue globale des spectres XANES operando au seuil K du fer pour FeWO_4 -P. Électrolyte : LiNO_3 5M (aqueux); Vitesse de balayage : $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;	139
Figure III-16 : Déplacement du seuil d'absorption en fonction du potentiel de FeWO_4 -P : en oxydation (gauche) et en réduction (droite)	139
Figure III-17 : Énergie du seuil d'absorption du fer en fonction du potentiel de l'électrode	140
Figure III-18 : Estimation du degré d'oxydation du fer dans FeWO_4 -P, calculé à partir des spectres XANES operando collectés lors d'une oxydation de -0.6 à 0 V vs. Ag/AgCl.....	141
Figure III-19 : (a) Spectres XANES au seuil L3 du tungstène obtenus lors du cyclage d'une électrode de FeWO_4 -P. (b) Zoom sur le seuil d'absorption	142
Figure III-20 : (a) Évolution des spectres XANES operando au seuil K du fer lors du cyclage d'une électrode de FeWO_4 -MW. L'écart entre deux spectres représente 50 mV sur un voltammogramme, de l'OCV ($\sim 0.4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl) à -0.6 V vs. Ag/AgCl.	144
Figure III-21 : Évolution de la position en énergie du seuil d'absorption de FeWO_4 -MW : (a) lors des premiers cycles effectués à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) lors du premier cycle complet (oxydation/réduction) en fonction du potentiel appliqué. (c) Comparatif de l'évolution du seuil d'absorption lors du cyclage de FeWO_4 synthétisé par voie polyol (FeWO_4 -P, noir) et micro-ondes (FeWO_4 -MW, vert). (d) Position des scans sur le voltammogramme de FeWO_4 -MW, comparé à FeWO_4 -P.....	145
Figure III-22 : Superposition des spectres XANES collectés au seuil L3 du tungstène lors du cyclage de FeWO_4 -MW. (a) Agrandissement de la zone du seuil d'absorption; (b) Dérivée de l'absorption normalisée.....	146

Figure III-23 : Spectres XANES operando au seuil K du fer, lors du cyclage de l'électrode de $\text{FeWO}_4\text{-H}$ à 10 mV.s^{-1} 147

Figure III-24 : Voltammogrammes des trois électrodes ayant été testées par XANES operando. Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} ; Électrolyte : LiNO_3 5M (aqueux) 148

Chapitre IV

Figure IV-1 : Schéma de la structure pérovskite idéale (cubique). Extrait de ^[IV.3] 158

Figure IV-2 : Voltammogrammes d'électrodes de (a) $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ (électrolyte KOH 6M) ^[IV.20] et (b) $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$ (20 mV.s^{-1} , milieu Na_2SO_4 1M) ^[IV.18], en cellule 3 électrodes 159

Tableau IV-1 : Réactifs utilisés dans la synthèse sol-gel de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 161

Tableau IV-2 : Taille des cristallites (en nm) des différents LSMx synthétisés, calculées par la formule de Scherrer sur les pics (012) et (024) des diagrammes 163

Figure IV-3 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSMx) synthétisés, pour $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ et 0.5 . En bleu : fiche JCPDS n° 050-0308. Insert : Zoom sur le pic (0 2 4) à $\sim 47^\circ$.. 163

Tableau IV-3 : Paramètres de maille affinés des différents LSMx synthétisés 164

Figure IV-4 : Diffractogramme des rayons X de LSM0.3. Les points rouges correspondent aux points expérimentaux, le trait noir au diagramme affiné. En bleu, l'écart entre les points expérimentaux et la courbe calculée. 164

Figure IV-5 : Évolution : (a) des paramètres $a (=b)$ et c ; (b) du volume de maille, en fonction du taux de substitution du lanthane par le strontium dans les composés synthétisés 165

Figure IV-6 : Représentation schématique de la structure rhomboédrique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 165

Tableau IV-4 : Surfaces spécifiques (SBET) des échantillons de LSMx synthétisés 166

Figure IV-7 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB), obtenues sur les poudres de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$. (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$; (e) $x=0.4$ et (f) $x=0.5$ 167

Tableau IV-5 : Ratios La/Sr/Mn des échantillons de LSMx synthétisés, obtenus par EDX 168

Figure IV-8 : Voltammogrammes (a) des électrodes composites (60 : 30 : 10) et (b) des sprays de LSMx pour $x=0 ; 0.1, 0.3$ et 0.5 . Électrolyte : K_2SO_4 0.5M ; vitesse de balayage : 20 mV.s^{-1} 169

Tableau IV-6 : Valeurs de capacités (en $\text{F.g}_{\text{LSM}}^{-1}$) des différentes électrodes de LSMx cyclées entre 0 et 1 V vs. Ag/AgCl à 20 mV.s^{-1} , calculées à partir des voltammogrammes. 169

Figure IV-9 : (a) Voltammogrammes des $10^{\text{ème}}$ et $1000^{\text{ème}}$ cycles et (b) évolution de la capacité d'une électrode de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ sous forme de spray en fonction du nombre de cycles. Électrolyte K_2SO_4 0.5 M ; Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1} 170

Figure IV-10 : Images MEB d'une électrode constituée de LSM0.3 sprayé sur une feuille d'inox. (a-b) avant cyclage ; (c-d) après 5000 cycles entre 0 et 1 V vs. Ag/AgCl 171

Figure IV-11 : Voltammogrammes d'électrodes autosupportées de LSMx. Électrolyte : K_2SO_4 0.5M ; Vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1}	172
Figure IV-12 : (a) Voltammogrammes de $LaMnO_{2.91}$ dans KOH 1M ($10 \mu\text{g}_{\text{matériau}}.\text{cm}^{-2}$) ^[IV.14] . (b) Diffractogrammes après différents nombres de cycles (ex-situ), d'une électrode de $LaMnO_{3\pm\delta}$ (1 mg.cm^{-2}). Extrait de ^[IV.14] (informations supplémentaires).....	173
Figure IV-13 : Voltammogramme à 2 mV.s^{-1} d'un film de $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-\delta}$ (bleu clair) ^[IV.19]	174

Conclusions générales – Perspectives

Figure perspectives - 1 : (a) Voltammogrammes à 10 mV.s^{-1} d'électrodes de Ketjen Black (KB, noir), d'un simple mélange $FeWO_4/KB$ (rouge) et d'un nanocomposite $FeWO_4/KB$ préparé par ultracentrifugation (UC, bleu). (b) Comparatif des capacités du mélange (rouge) et du composite (bleu) à différentes vitesses de balayage.....	182
--	-----

Annexes

Tableau A- 1 : Paramètres utilisés pour les calculs de densité d'énergie volumique	185
Tableau B- 1 : Feuille de calcul de densité d'énergie volumique : dimensions et masses des différents composants.....	186
Tableau B- 2 : Feuille de calcul de densité d'énergie volumique : formulation des électrodes et calculs de densité d'énergie.....	187
Figure C- 1 : Diagramme de Pourbaix du fer	188
Figure C- 2 : Diagramme de Pourbaix du tungstène	188
Figure C- 3 : Diagramme de Pourbaix du zinc	188
Figure D-1 : Courbe d'autodécharge typique d'une fuite ohmique entre les deux électrodes d'une cellule complète. Extrait de Conway et al. ¹¹	189
Figure D-2: Courbes d'autodécharge (potentiel en circuit ouvert en fonction du temps) typiques d'un mécanisme faradique contrôlé par l'activation, tracées en fonction de t , $\log t$ et $t^{1/2}$. Figure extraite des données supplémentaires de ¹⁵	191
Figure D-3: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme faradique contrôlé par la diffusion ¹⁵	192
Figure D-4: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme de redistribution des charges contrôlé par la résistance ¹⁵	193
Figure D-5: Courbes d'autodécharge d'un mécanisme faradique contrôlé par l'activation couplé à une redistribution des charges contrôlée par la résistance ¹⁵	194

Références

Références - Chapitre I

- [I.1] M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4245-4270.
- [I.2] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin and O. Crosnier, *MRS Bull.* **36** (2011) 513-522.
- [I.3] R. Kötz and M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2483-2498.
- [I.4] <http://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/i-loop/>, Accessed 16/06/2016.
- [I.5] H. B. Ahmed, B. Multon, J. Aubry and P. Haessig, "Systèmes de stockage d'énergie électrique", *Techniques de l'ingénieur*, 2013
- [I.6] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher and P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2427-2431.
- [I.7] U. Kasavajjula, C. Wang and A. J. Appleby, *J. Power Sources* **163** (2007) 1003-1039.
- [I.8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2nd edition, New York, 2001.
- [I.9] H. Helmholtz, *Ann. Phys. (Berlin)* **243** (1879) 337-382.
- [I.10] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441-501.
- [I.11] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **9** (1910) 457-468.
- [I.12] D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **25** (1913) 475-481.
- [I.13] O. Stern, *Z. Electrochem.* **30** (1924) 508-516.
- [I.14] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci and E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **26** (2014) 2219-2251.
- [I.15] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, *Science* **313** (2006) 1760-1763.
- [I.16] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2730-2731.
- [I.17] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **120** (2008) 3440-3443.
- [I.18] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi and M. Salanne, *Nature Mater.* **11** (2012) 306-310.
- [I.19] C. Merlet, C. Péan, B. Rotenberg, P. A. Madden, B. Daffos, P. L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, *Nat. Commun.* **4** (2013).
- [I.20] S. Kondrat, P. Wu, R. Qiao and A. A. Kornyshev, *Nature Mater.* **13** (2014) 387-393.
- [I.21] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P.-L. Taberna, P. Simon and M. Salanne, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 12627-12632.
- [I.22] J. M. Griffin, A. C. Forse, W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon and C. P. Grey, *Nature Mater.* **14** (2015) 812-819.
- [I.23] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 8722-8728.
- [I.24] B. E. Conway and E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 2493-2509.
- [I.25] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 1539-1548.
- [I.26] B. E. Conway, V. Birss and J. Wojtowicz, *J. Power Sources* **66** (1997) 1-14.

- [I.27] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [I.28] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3946-3952.
- [I.29] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [I.30] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.* **7** (2008) 845-854.
- [I.31] T. Brousse, D. Bélanger and J. W. Long, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5185-A5189.
- [I.32] S. Trasatti and G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.* **29** (1971) A1-A5.
- [I.33] J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2699-2703.
- [I.34] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 220-223.
- [I.35] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [I.36] H. Chen and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 559-566.
- [I.37] T. C. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway and S. L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1882-1888.
- [I.38] D. Choi and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A418-A422.
- [I.39] A. M. Glushenkov, D. Hulicova-Jurcakova, D. Llewellyn, G. Q. Lu and Y. Chen, *Chem. Mater.* **22** (2010) 914-921.
- [I.40] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, *ACS Nano* **6** (2012) 1322-1331.
- [I.41] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [I.42] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, *Nature* **516** (2014) 78-81.
- [I.43] G. A. Snook, P. Kao and A. S. Best, *J. Power Sources* **196** (2011) 1-12.
- [I.44] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, *J. Power Sources* **173** (2007) 633-641.
- [I.45] P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, *Science* **343** (2014) 1210-1211.
- [I.46] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [I.47] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [I.48] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [I.49] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier and T. Brousse, *Electrochem. Commun.* **57** (2015) 61-64.
- [I.50] Y. Liu and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **284** (2015) 377-382.
- [I.51] K. Naoi and P. Simon, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 34-37.
- [I.52] A. Brandt and A. Balducci, *J. Power Sources* **250** (2014) 343-351.
- [I.53] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci and S. Passerini, *MRS Bull.* **38** (2013) 554-559.
- [I.54] L. Negre, B. Daffos, V. Turq, P. L. Taberna and P. Simon, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 490-495.
- [I.55] M. Brachet, T. Brousse and J. Le Bideau, *ECS Electrochem. Lett.* **3** (2014) A112-A115.
- [I.56] H. I. Becker, (to General Electric), 1957.
- [I.57] D. L. Boos, (to Standard Oil, SOHIO), 1970.
- [I.58] <http://www.chemi-con.co.jp/e/catalog/dl.html>, Accessed 16/06/2016.
- [I.59] <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/downloads>, Accessed 16/06/2016.
- [I.60] <http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/family.jsp>, Accessed 16/06/2016.
- [I.61] J. Côme, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.

- [I.62] <http://www.ioxus.com/english/products/cells/>, Accessed 16/06/2016.
- [I.63] J. R. Miller and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 53-57.
- [I.64] http://www.continental-corporation.com/www/pressportal_com_en/themes/press_releases/3_automotive_group/powertrain/press_releases/pr_2010_10_13_microhybrid_en.html, Accessed 28/08/2016.
- [I.65] <https://w3.usa.siemens.com/mobility/us/Documents/en/rail-solutions/railwayelectrification/dc-traction-power-supply/sitras-ses2-en.pdf>, Accessed 16/06/2016.
- [I.66] http://www.batterypoweronline.com/images/PDFs_articles_whitepaper_appros/Maxwell%20Technologies.pdf, Accessed 16/06/2016.
- [I.67] J. R. Miller and P. Simon, *Science* **321** (2008) 651-652.
- [I.68] K. Jost, C. R. Perez, J. K. McDonough, V. Presser, M. Heon, G. Dion and Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 5060-5067.
- [I.69] X. Lu, M. Yu, G. Wang, Y. Tong and Y. Li, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2160-2181.
- [I.70] J. R. Miller, *Science* **335** (2012) 1312-1313.
- [I.71] E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon* **39** (2001) 937-950.
- [I.72] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11-27.
- [I.73] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, *Carbon* **36** (1998) 1085-1097.
- [I.74] T. Kyotani, J. Chmiola and Y. Gogotsi, in *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, CRC Press, Boca Rayton, 2009, pp. 77-113.
- [I.75] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima, *Nature Mater.* **5** (2006) 987-994.
- [I.76] J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieto, M. V. Fedorov and Y. Gogotsi, *Carbon* **50** (2012) 3298-3309.
- [I.77] J. R. Miller and R. A. Outlaw, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5077-A5082.
- [I.78] P. Azaïs, in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 307-371.
- [I.79] M. Lazzari, M. Mastragostino and F. Soavi, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 1567-1572.
- [I.80] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari and G. Ceder, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2979-2986.
- [I.81] K. L. Van Aken, M. Beidaghi and Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 4806-4809.
- [I.82] P. Simon and Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1094-1103.
- [I.83] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nature Mater.* **8** (2009) 621-629.
- [I.84] P. Simon and A. F. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 38-43.
- [I.85] Y. Gogotsi and P. Simon, *Science* **334** (2011) 917-918.
- [I.86] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, F. Favier and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 458-463.
- [I.87] S. Hadži-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **60** (1975) 359-362.
- [I.88] A. T. Kuhn and P. M. Wright, *J. Electroanal. Chem.* **41** (1973) 329-349.
- [I.89] W. D. Ryden, A. W. Lawson and C. C. Sartain, *Phys. Lett. A* **26** (1968) 209-210.
- [I.90] <https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/>, Accessed 08/09/2016.
- [I.91] S. C. Pang, M. A. Anderson and T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 444-450.
- [I.92] Y. Lei, C. Fournier, J.-L. Pascal and F. Favier, *Microporous Mesoporous Mater.* **110** (2008) 167-176.

- [I.93] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [I.94] A. Gambou-Bosca and D. Bélanger, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 6463-6473.
- [I.95] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.
- [I.96] J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A484-A492.
- [I.97] T. B. Reddy and D. Linden, *Handbook of batteries*, 4th edition, McGraw-Hill, New York, 2011.
- [I.98] *CRC Handbook of Chemistry, and Physics, 70th Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989.
- [I.99] T. Isono, *J. Chem. Eng. Data* **29** (1984) 45-52.
- [I.100] M. Ue, K. Ida and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2989-2996.
- [I.101] E. Y. Tyunina, V. N. Afanasiev and M. D. Chekunova, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2011) 3222-3226.
- [I.102] A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci and A. Balducci, *J. Power Sources* **204** (2012) 213-219.
- [I.103] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk and S. J. Thorpe, *Int. J. Hydrogen Energ.* **32** (2007) 359-364.
- [I.104] H. E. Darling, *J. Chem. Eng. Data* **9** (1964) 421-426.
- [I.105] T. Brousse, D. Bélanger and D. Guay, in *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, eds. F. Béguin and E. Frackowiak, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 257-288.
- [I.106] P. Perret, Z. Khani, T. Brousse, D. Bélanger and D. Guay, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8122-8128.
- [I.107] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **153** (2006) 183-190.
- [I.108] T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A614-A622.
- [I.109] M. S. Hong, S. H. Lee and S. W. Kim *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) A227-A230.
- [I.110] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A* **82** (2006) 599-606.
- [I.111] A. J. Roberts and R. C. T. Slade, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7460-7469.
- [I.112] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **196** (2011) 580-586.
- [I.113] T.-H. Wu, Y.-H. Chu, C.-C. Hu and L. J. Hardwick, *Electrochem. Commun.* **27** (2013) 81-84.
- [I.114] T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid State Lett.* **6** (2003) A244-A248.
- [I.115] Y. Su and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **267** (2014) 235-242.
- [I.116] Y. M. Vol'fkovich and T. M. Serdyuk, *Russ. J. Electrochem.* **38** (2002) 935-959.
- [I.117] N. Yu, L. Gao, S. Zhao and Z. Wang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3835-3841.
- [I.118] J. H. Park, O. O. Park, K. H. Shin, C. S. Jin and J. H. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.* **5** (2002) H7-H10.
- [I.119] S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki and C. Iwakura, *J. Power Sources* **157** (2006) 605-609.
- [I.120] A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *J. Power Sources* (2016).
- [I.121] <http://www.axionpower.com/the-battery>, Accessed 16/06/2016.
- [I.122] <http://www.elton-cap.com/products/capacitor-cells/>, Accessed 21/09/2016.
- [I.123] <http://www.saftbatteries.com/solutions/support-services/documentation>, Accessed 21/09/2016.
- [I.124] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, *J. Power Sources* **177** (2008) 643-651.
- [I.125] K. Naoi, W. Naoi, S. Aoyagi, J.-i. Miyamoto and T. Kamino, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1075-1083.
- [I.126] Y.-P. Lin and N.-L. Wu, *J. Power Sources* **196** (2011) 851-854.
- [I.127] K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi and P. Simon, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 2143-2151.

- [I.128] E. Iwama, N. Kawabata, N. Nishio, K. Kisu, J. Miyamoto, W. Naoi, P. Rozier, P. Simon and K. Naoi, *ACS Nano* **10** (2016) 5398-5404.
- [I.129] P. Jeżowski, K. Fic, O. Crosnier, T. Brousse and F. Béguin, *Electrochim. Acta* **206** (2016) 440-445.
- [I.130] Y. Dall'Agnese, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 2305-2309.
- [I.131] K. Kuratani, M. Yao, H. Senoh, N. Takeichi, T. Sakai and T. Kiyobayashi, *Electrochim. Acta* **76** (2012) 320-325.
- [I.132] <http://www.jmenergy.co.jp/en/products.html>, Accessed 16/06/2016.
- [I.133] <http://yunasko.com/en/products/lithium-ion-capacitors>, Accessed 16/06/2016.
- [I.134] J. R. Miller, *J. Power Sources* **326** (2016) 726-735.
- [I.135] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes and E. Lust, *J. Power Sources* **133** (2004) 320-328.
- [I.136] C. Schütter, T. Husch, M. Korth and A. Balducci, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 13413-13424.
- [I.137] C. Schütter, T. Husch, V. Viswanathan, S. Passerini, A. Balducci and M. Korth, *J. Power Sources* (2016).
- [I.138] R. Lin, P. Huang, J. Ségalini, C. Largeot, P. L. Taberna, J. Chmiola, Y. Gogotsi and P. Simon, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 7025-7032.
- [I.139] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust and A. F. Burke, *J. Power Sources* **162** (2006) 1460-1466.
- [I.140] B. Daffos, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *Fuel Cells* **10** (2010) 819-824.
- [I.141] G. Feng and P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 2859-2864.
- [I.142] D.-e. Jiang, Z. Jin and J. Wu, *Nano Lett.* **11** (2011) 5373-5377.
- [I.143] P. Wu, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter and R. Qiao, *ACS Nano* **5** (2011) 9044-9051.
- [I.144] Z. Algharaibeh, X. Liu and P. G. Pickup, *J. Power Sources* **187** (2009) 640-643.
- [I.145] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay and D. Bélanger, *J. Power Sources* **196** (2011) 4117-4122.
- [I.146] G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila and D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Inter.* **4** (2012) 3788-3796.
- [I.147] A. Le Comte, T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochim. Acta* **137** (2014) 447-453.
- [I.148] E. Lebègue, C. Benoit, T. Brousse, J. Gaubicher and C. Cougnon, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A2289-A2295.
- [I.149] O. A. Marina, N. L. Canfield and J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* **149** (2002) 21-28.
- [I.150] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3801-3803.
- [I.151] D. N. Miller and J. T. S. Irvine, *J. Power Sources* **196** (2011) 7323-7327.
- [I.152] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2558-2563.
- [I.153] S.-T. Myung, S. Komaba and N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A482-A489.
- [I.154] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia and E. Traversa, *Solid State Ionics* **179** (2008) 558-564.
- [I.155] C. Frontera, A. Caneiro, A. E. Carrillo, J. Oró-Solé and J. L. García-Muñoz, *Chem. Mater.* **17** (2005) 5439-5445.
- [I.156] http://www.maxwell.com/images/documents/K2Series_DS_1015370_5_20141104.pdf, Accessed 22/06/2016.
- [I.157] <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/k2-series>, Accessed 08/09/2016.

- [I.158] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **86** (2012) 268-276.
- [I.159] V. Manev, I. Naidenov, B. Puresheva and G. Pistoia, *J. Power Sources* **57** (1995) 133-136.
- [I.160] C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard and B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) A885-A891.
- [I.161] M. D. Merrill, E. Montalvo, P. G. Campbell, Y. M. Wang, M. Stadermann, T. F. Baumann, J. Biener and M. A. Worsley, *RSC Adv.* **4** (2014) 42942-42946.

Références - Chapitre II

- [II.1] M. Mai and C. Feldmann, *J. Mater. Sci* **47** (2012) 1427-1435.
- [II.2] H. Wang, F. D. Medina, Y. D. Zhou and Q. N. Zhang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10356-10362.
- [II.3] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami and P. Fornasiero, *Chem. Phys. Lett.* **498** (2010) 113-119.
- [II.4] P. Patureau, M. Josse, R. Dessapt, J.-Y. Mevellec, F. Porcher, M. Maglione, P. Deniard and C. Payen, *Inorg. Chem.* **54** (2015) 10623-10631.
- [II.5] S. H. Yu, B. Liu, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 639-647.
- [II.6] X. Xing, Y. Gui, G. Zhang and C. Song, *Electrochim. Acta* **157** (2015) 15-22.
- [II.7] X. Xu, J. Shen, N. Li and M. Ye, *Electrochim. Acta* **150** (2014) 23-34.
- [II.8] J. Tang, J. Shen, N. Li and M. Ye, *J. Alloy. Compd.* **666** (2016) 15-22.
- [II.9] L. Niu, Z. Li, Y. Xu, J. Sun, W. Hong, X. Liu, J. Wang and S. Yang, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 8044-8052.
- [II.10] U. Nithiyantham, S. R. Ede, S. Anantharaj and S. Kundu, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 673-686.
- [II.11] H. Cid-Dresdner and C. Escobar, *Z. Kristallogr.* **127** (1968) 61.
- [II.12] M. A. P. Almeida, L. S. Cavalcante, C. Morilla-Santos, C. J. Dalmaschio, S. Rajagopal, M. S. Li and E. Longo, *CrystEngComm* **14** (2012) 7127-7132.
- [II.13] K. Sieber, K. Kourtakis, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 721-725.
- [II.14] M. A. P. Almeida, L. S. Cavalcante, C. Morilla-Santos, P. N. L. Filho, A. Beltrán, J. Andrés, L. Gracia and E. Longo, *Mater. Character.* **73** (2012) 124-129.
- [II.15] C. Gong, Y.-J. Bai, J. Feng, R. Tang, Y.-X. Qi, N. Lun and R.-H. Fan, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 4209-4215.
- [II.16] W. Wang, L. Hu, J. Ge, Z. Hu, H. Sun, H. Sun, H. Zhang, H. Zhu and S. Jiao, *Chem. Mater.* (2014).
- [II.17] S. Kang, Y. Li, M. Wu, M. Cai and P. K. Shen, *Int. J. Hydrogen Energ.* **39** (2014) 16081-16087.
- [II.18] E. Schmidbauer, U. Schanz and F. J. Yu, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 5341.
- [II.19] J. Guo, X. Zhou, Y. Lu, X. Zhang, S. Kuang and W. Hou, *J. Solid State Chem.* **196** (2012) 550-556.
- [II.20] B. A. Hernandez-Sanchez, T. J. Boyle, H. D. Pratt, M. A. Rodriguez, L. N. Brewer and D. R. Dunphy, *Chem. Mater.* **20** (2008) 6643-6656.
- [II.21] J. Ungelenk, M. Speldrich, R. Dronskowski and C. Feldmann, *Solid State Sci.* **31** (2014) 62-69.
- [II.22] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, C. McCammon and M. Senna, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2581-2585.
- [II.23] N.-L. Wu, S.-Y. Wang, C.-Y. Han, D.-S. Wu and L.-R. Shiue, *J. Power Sources* **113** (2003) 173-178.
- [II.24] S.-Y. Wang, K.-C. Ho, S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A75-A80.

- [II.25] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **144** (1999) 220-223.
- [II.26] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [II.27] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.
- [II.28] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [II.29] G. Demazeau, *Z. Naturforsch. B* **65** (2010) 999.
- [II.30] K. E. Schafhäült, *Gelehrte Anzeigen Bayer Akad.* **20** (1845) 557, 561, 569, 593.
- [II.31] K. Byrappa and M. Yoshimura, in *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, pp. 1-52.
- [II.32] K. Byrappa and T. Adschiri, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53** (2007) 117-166.
- [II.33] J. Lai, W. Niu, R. Luque and G. Xu, *Nano Today* **10** (2015) 240-267.
- [II.34] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue and K. Arai, *J. Nanopart. Res.* **3** (2001) 227-235.
- [II.35] G. Demazeau, G. Goglio, A. Denis and A. Largeteau, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 11085.
- [II.36] P. Dalvand and M. R. Mohammadi, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 3011-3018.
- [II.37] M. Viertelhaus, H. Henke, Christopher E. Anson and Annie K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003** (2003) 2283-2289.
- [II.38] K. Eda, Y. Uno, N. Nagai, N. Sotani, C. Chen and M. Stanley Whittingham, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1453-1458.
- [II.39] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu and Y. Qian, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1946-1948.
- [II.40] Y. Wang, X. Guan, L. Li and G. Li, *CrystEngComm* **14** (2012) 7907-7914.
- [II.41] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng and W.-J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 2462-2468.
- [II.42] J. Yu, G. Wang, B. Cheng and M. Zhou, *Appl. Catal., B.* **69** (2007) 171-180.
- [II.43] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu and Y. Qian, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2169-2172.
- [II.44] H. Dong, Y. C. Chen and C. Feldmann, *Green Chemistry* **17** (2015) 4107-4132.
- [II.45] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics* **32** (1989) 198-205.
- [II.46] F. Fievet, J. P. Lagier and M. Figlarz, *MRS Bull.* **14** (1989) 29-34.
- [II.47] Y.-J. Zhu and F. Chen, *Chem. Rev.* **114** (2014) 6462-6555.
- [II.48] S. Komarneni and R. Roy, *Mater. Lett.* **3** (1985) 165-167.
- [II.49] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge and J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279-282.
- [II.50] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC (USA), 2002.
- [II.51] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath and A. Gum, *Green Chemistry* **6** (2004) 128-141.
- [II.52] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, *J. Power Sources* **173** (2007) 633-641.
- [II.53] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier and T. Brousse, *Electrochem. Commun.* **57** (2015) 61-64.
- [II.54] R. Guillen, J. R. Regnard and J. Amossé, *Phys. Chem. Miner.* **8** (1982) 83-86.
- [II.55] J. S. Saini, A. K. Singh, V. K. Garg, S. K. Jaireth and K. Chandra, *Hyperfine Interact.* **35** (1987) 907-911.
- [II.56] J. S. Saini, V. K. Garg and K. Chandra, *Hyperfine Interact.* **67** (1991) 453-458.
- [II.57] T. Varga, J. F. Mitchell, J. Wang, L. G. Arnold, B. H. Toby and C. D. Malliakas, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 1567-1573.

- [II.58] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A* **82** (2006) 599-606.
- [II.59] D. Choi and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A418-A422.
- [II.60] A. M. Glushenkov, D. Hulicova-Jurcakova, D. Llewellyn, G. Q. Lu and Y. Chen, *Chem. Mater.* **22** (2010) 914-921.
- [II.61] A. Boisset, L. Athouël, J. Jacquemin, P. Porion, T. Brousse and M. Anouti, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 7408-7422.
- [II.62] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [II.63] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11-27.
- [II.64] Y. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu and N. Murayama, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 625-628.
- [II.65] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 6451-6461.
- [II.66] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [II.67] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A495-A499.
- [II.68] A. Gambou-Bosca and D. Belanger, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 6463-6473.
- [II.69] J. R. Miller, *Science* **335** (2012) 1312-1313.
- [II.70] B. E. Conway, W. G. Pell and T. C. Liu, *J. Power Sources* **65** (1997) 53-59.
- [II.71] H. A. Andreas, *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A5047-A5053.
- [II.72] H. A. Andreas, K. Lussier and A. M. Oickle, *J. Power Sources* **187** (2009) 275-283.
- [II.73] J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 12030-12038.
- [II.74] J. M. Black and H. A. Andreas, *J. Power Sources* **195** (2010) 929-935.
- [II.75] H. A. Andreas, J. M. Black and A. A. Oickle, *Electrochim. Acta* **140** (2014) 116-124.
- [II.76] J. M. Black and H. A. Andreas, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3568-3574.
- [II.77] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [II.78] B. W. Ricketts and C. Ton-That, *J. Power Sources* **89** (2000) 64-69.
- [II.79] J. Niu, W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Power Sources* **156** (2006) 725-740.
- [II.80] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfělds, T. Thien, D. Wijaya and D. U. Sauer, *J. Power Sources* **196** (2011) 573-579.
- [II.81] J. W. Graydon, M. Panjehshahi and D. W. Kirk, *J. Power Sources* **245** (2014) 822-829.
- [II.82] L. García-Cruz, P. Ratajczak, J. Iniesta, V. Montiel and F. Béguin, *Electrochim. Acta* **202** (2016) 66-72.
- [II.83] T. Liu, W. G. Pell and B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3541-3552.
- [II.84] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, *J. Power Sources* **162** (2006) 1437-1443.
- [II.85] W. G. Pell and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 121-133.
- [II.86] J. Niu, B. E. Conway and W. G. Pell, *J. Power Sources* **135** (2004) 332-343.
- [II.87] T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochem. Solid State Lett.* **6** (2003) A244-A248.
- [II.88] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **86** (2012) 268-276.
- [II.89] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [II.90] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [II.91] M. Le Thai, G. T. Chandran, R. K. Dutta, X. Li and R. M. Penner, *ACS Energy Lett.* **1** (2016) 57-63.

- [II.92] Y. Su and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **267** (2014) 235-242.
- [II.93] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, G. Buvat, F. Favier and T. Brousse, *J. Power Sources* **326** (2016) 695-701.
- [II.94] H. A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, D. M. Schleich and T. Brousse, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7479-7483.
- [II.95] G. Shul and D. Belanger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 19137-19145.

Références - Chapitre III

- [III.1] G. Nelson and D. Reilly, "Gamma-Ray Interactions with Matter", in *Passive Nondestructive Analysis of Nuclear Materials*, Los Alamos National Laboratory, 1991, pp. 27-42.
- [III.2] P. Chevallier, "Détection et mesure des rayonnements nucléaires", *Techniques de l'ingénieur*, 1996
- [III.3] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients* <http://physics.nist.gov/xaamdi>, Visité le 09/08/2016, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, 2004.
- [III.4] J.-P. Eymery and J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer", *Techniques de l'ingénieur*, 1994
- [III.5] L. Aldon, A. Perea, M. Womes, C. M. Ionica-Bousquet and J. C. Jumas, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 218-222.
- [III.6] M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J. C. Jumas and L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 10069-10076.
- [III.7] A. Perea, M. T. Sougrati, C. M. Ionica-Bousquet, B. Fraisse, C. Tessier, L. Aldon and J.-C. Jumas, *RSC Adv.* **2** (2012) 2080-2086.
- [III.8] H. Cid-Dresdner and C. Escobar, *Z. Kristallogr.* **127** (1968) 61.
- [III.9] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, C. McCammon and M. Senna, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 2581-2585.
- [III.10] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [III.11] C. Gong, Y.-J. Bai, J. Feng, R. Tang, Y.-X. Qi, N. Lun and R.-H. Fan, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 4209-4215.
- [III.12] S. Hyun-Woo, C. In-Sun, H. Kug Sun, C. Won Il and K. Dong-Wan, *Nanotechnology* **21** (2010) 465602.
- [III.13] S. Kang, Y. Li, M. Wu, M. Cai and P. K. Shen, *Int. J. Hydrogen Energ.* **39** (2014) 16081-16087.
- [III.14] W. Wang, L. Hu, J. Ge, Z. Hu, H. Sun, H. Sun, H. Zhang, H. Zhu and S. Jiao, *Chem. Mater.* (2014).
- [III.15] K. Nishimura, T. Douzono, M. Kasai, H. Andou, Y. Muranaka and Y. Kozono, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 420-424.
- [III.16] R. N. Reddy and R. G. Reddy, *J. Power Sources* **124** (2003) 330-337.
- [III.17] C. Ramirez Castro, Université de Nantes, 2012.
- [III.18] K.-W. Nam, M. G. Kim and K.-B. Kim, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 749-758.
- [III.19] H.-W. Chang, Y.-R. Lu, J.-L. Chen, C.-L. Chen, J.-F. Lee, J.-M. Chen, Y.-C. Tsai, P.-H. Yeh, W. C. Chou and C.-L. Dong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 18705-18718.
- [III.20] Z. R. Cormier, H. A. Andreas and P. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 19117-19128.
- [III.21] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589.
- [III.22] S.-L. Kuo, J.-F. Lee and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A34-A38.
- [III.23] V. Briois, C. Cartier Dit Moulin and M. Verdaguer, *Actual. Chim.* **3** (2000) 31-40.

- [III.24] J. Doucet and J. Baruchel, "Rayonnement synchrotron et applications", *Techniques de l'ingénieur*, 2011
- [III.25] L. Robinet, N. Trcera, S. Pagès-Campagna, M. Spring and S. Reguer, "Analyse de la perte de couleur des peintures au smalt par spectroscopie d'absorption X", *Techniques de l'ingénieur*, 2016
- [III.26] <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/ROCK/DescriptionLigne>, Visité le 15/08/2016.
- [III.27] V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot and E. Fonda, *J. Phys.: Conf. Ser.* **712** (2016) 012149.
- [III.28] S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud and D. Mangalaraj, *J. Alloy. Compd.* **493** (2010) 340-345.
- [III.29] G. A. Waychunas, M. J. Apter and G. E. Brown, *Phys. Chem. Miner.* **10** (1983) 1-9.
- [III.30] J. Berry Andrew, C. O'Neill Hugh St, D. Jayasuriya Kasthuri, J. Campbell Stewart and J. Foran Garry, *Am. Mineral.* **88** (2003) 967.

Références - Chapitre IV

- [IV.1] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *J. Power Sources* **206** (2012) 454-462.
- [IV.2] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Science* **341** (2013) 1502-1505.
- [IV.3] M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, *Nat. Photon.* **8** (2014) 506-514.
- [IV.4] R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, J. P. Remeika and P. K. Gallagher, *Science* **195** (1977) 827-833.
- [IV.5] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri and H. Alamdari, *Chem. Rev.* **114** (2014) 10292-10368.
- [IV.6] R. E. Cohen, *Nature* **358** (1992) 136-138.
- [IV.7] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988) 51-58.
- [IV.8] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2641-2652.
- [IV.9] L. Bellaiche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1347-1350.
- [IV.10] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1446-1449.
- [IV.11] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **132** (2000) 167-180.
- [IV.12] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* **264** (1994) 413-415.
- [IV.13] P. M. Wilde, T. J. Guther, R. Oesten and J. Garche, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 154-160.
- [IV.14] J. T. Mefford, W. G. Hardin, S. Dai, K. P. Johnston and K. J. Stevenson, *Nature Mater.* **13** (2014) 726-732.
- [IV.15] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **624** (2015) 31-39.
- [IV.16] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **638** (2015) 204-213.
- [IV.17] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *Electrochim. Acta* **178** (2015) 398-406.
- [IV.18] Y. Cao, B. Lin, Y. Sun, H. Yang and X. Zhang, *Electrochim. Acta* **174** (2015) 41-50.
- [IV.19] J. Lu, Y. Zhang, Z. Lu, X. Huang, Z. Wang, X. Zhu and B. Wei, *RSC Adv.* **5** (2015) 5858-5862.
- [IV.20] L. Zhu, Y. Liu, C. Su, W. Zhou, M. Liu and Z. Shao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 9576-9579.
- [IV.21] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A2171-A2180.

- [IV.22] O. Ghodbane, J.-L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** (2009) 1130-1139.
- [IV.23] H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma and C. Li, *Nanoscale* **2** (2010) 2195-2198.
- [IV.24] Y. Liu and I. Zhitomirsky, *J. Power Sources* **284** (2015) 377-382.
- [IV.25] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103-14109.
- [IV.26] S. A. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* **340** (2013) 131-139.
- [IV.27] D. Grossin and J. G. Noudem, *Solid State Sci.* **6** (2004) 939-944.
- [IV.28] K. Sakthipandi, V. Rajendran and T. Jayakumar, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 1651-1659.
- [IV.29] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens and A. Rousset, *Solid State Sci.* **4** (2002) 125-133.
- [IV.30] W.-D. Yang, Y.-H. Chang and S.-H. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3611-3618.
- [IV.31] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka and E. Pollert, *J. Magn. Magn. Mater.* **302** (2006) 315-320.
- [IV.32] N. K. Prasad, L. Hardel, E. Duguet and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1490-1492.
- [IV.33] R. Shannon, *Acta Cryst.* **32** (1976) 751-767.
- [IV.34] P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet and O. Kaman, *J. Solid State Chem.* **204** (2013) 373-379.
- [IV.35] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz and H. W. Zandbergen, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 100-105.
- [IV.36] R. Cortés-Gil, A. Arroyo, L. Ruiz-González, J. M. Alonso, A. Hernando, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regí, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 579-582.
- [IV.37] C. Ramirez Castro, Université de Nantes, 2012.
- [IV.38] M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3184-3190.
- [IV.39] T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A614-A622.
- [IV.40] D. Bélanger, T. Brousse and J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* **17** (2008) 49-52.
- [IV.41] Z. Wang, Q. Qin, W. Xu, J. Yan and Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** (2016) 18078-18088.
- [IV.42] S. H. Kazemi, M. A. Kiani, M. Ghaemmaghami and H. Kazemi, *Electrochim. Acta* **197** (2016) 107-116.

Thèse de Doctorat

Nicolas GOUBARD-BRETESCHÉ

Nouveaux oxydes pseudocapacitifs pour supercondensateurs aqueux à forte densité d'énergie volumique

New pseudocapacitive oxides for high volumetric energy density aqueous supercapacitors

Résumé

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie destinés à des applications de puissance. Les performances de ces dispositifs sont directement liées aux propriétés physico-chimiques de leurs matériaux d'électrodes. La recherche de nouveaux matériaux présentant des performances accrues (densités d'énergie et de puissance) est nécessaire pour répondre aux besoins en systèmes de stockage performants tout en considérant un coût de fabrication modéré et un faible impact environnemental. Si les densités d'énergies et de puissances gravimétriques (par unité de masse) doivent être améliorées, il est primordial d'augmenter les performances volumiques des supercondensateurs, qui sont des critères essentiels dans la plupart des applications. Cette thèse vise à rechercher de nouveaux matériaux d'électrode de supercondensateur fonctionnant en milieu aqueux, afin d'en améliorer la densité d'énergie volumique. Pour cela, des oxydes polycationiques de forte densité ont été étudiés. Parmi eux, le tungstate de fer (FeWO_4) présente des propriétés pseudocapacitives particulièrement intéressantes. Il possède une capacité volumique pouvant dépasser largement celle des carbones activés utilisés dans les supercondensateurs actuels, tout en démontrant une excellente durée de vie. Ce composé a fait l'objet d'une étude approfondie depuis sa synthèse jusqu'à son utilisation dans un supercondensateur asymétrique complet et son comportement électrochimique a été étudié par des techniques de caractérisation *in situ* et *operando*.

Mots clés

Supercondensateur, densité d'énergie volumique, oxydes pseudocapacitifs, tungstate de fer, *in situ*, *operando*, système asymétrique

Abstract

Supercapacitors are electrochemical energy storage devices particularly suited for power applications. Their performance highly depends on the physical and chemical properties of their electrode materials. Further research on new compounds with improved storage properties is necessary to meet the requirements concerning high-performance energy storage devices while considering a reasonable manufacturing cost and a low environmental impact. Their gravimetric (per mass unit) energy and power densities have to be increased but improving the volumetric energy density of supercapacitors, which is one of the limiting factors of most applications, is essential. This thesis aimed at researching new supercapacitor electrode materials operating in aqueous electrolytes, in order to increase their volumetric energy density. To reach this goal, high-density polycationic oxides were studied. Among them, iron tungstate (FeWO_4) has shown particularly interesting pseudocapacitive properties. It exhibits a higher volumetric capacitance than that of activated carbons used in existing commercial devices and an excellent cycle life. This compound was deeply studied from its synthesis to its use in an asymmetric supercapacitor and its electrochemical behavior was characterized *via in situ* and *operando* techniques.

Key Words

Supercapacitor, volumetric energy density, pseudocapacitive oxides, iron tungstate, *in situ*, *operando*, asymmetric device