

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI CNRS UPR 3079

THÈSE

présentée par :

Ghenima OUKALI

Soutenue le **16 Avril 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Étude par résonance magnétique nucléaire du
transfert des ions lors de la charge et la décharge
de supercondensateurs**

THÈSE dirigée par :

Michaël DESCHAMPS
Encarnacion RAYMUNDO-PINERO
Elodie SALAGER

Professeur, Université d'Orléans
Directrice de recherche, CNRS-CEMHTI
Chargée de recherche, CNRS-CEMHTI

RAPPORTEURS :

Fannie ALLOIN
Christian BONHOMME

Directeur de recherche, CNRS-LEPMI
Professeur, Université Pierre et Marie Curie

JURY :

Patrice SIMON, Président du jury
Christian BONHOMME
Fannie ALLOIN
Fouad GHAMOUS
Philippe AZAIS
Michaël DESCHAMPS
Encarnacion RAYMUNDO-PINERO
Elodie SALAGER

Professeur, Université Toulouse III
Professeur, Université Pierre et Marie Curie
Directrice de recherche, CNRS-LEPMI
Maître de conférence HDR, Université de Tours
Responsable de programme, CEA
Professeur, Université d'Orléans
Directrice de recherche, CNRS-CEMHTI
Chargée de recherche, CNRS-CEMHTI

Remerciements

Les trois années et demi passées au sein du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation ont été profondément enrichissantes, tant scientifiquement qu'humainement parlant. Pour cela, je remercie la directrice Catherine BESSADA de m'avoir accueilli dans son merveilleux laboratoire ainsi que tous les membres de l'administration pour leur présence.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail, en particulier le Pr. Christian BONHOMME et le Dr. Fanny ALLOUIN pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, le professeur Michael DESCHAMPS pour son regard bienveillant, sa disponibilité, sa gentillesse et ses précieux conseils. J'ai beaucoup appris à ses cotées et je le remercie de m'avoir fait confiance et permis de participer à de nombreuses conférences.

Je remercie ma très douce encadrante Encarnacion Raymundo Pinero (Nany) avec qui c'était très agréable de travailler notamment pour sa disponibilité, sa précieuse aide en électrochimie et son sourire permanent.

J'adresse ma profonde reconnaissance à ma brillante encadrante Elodie SALAGER pour son implication et son investissement dans ce travail. Son encadrement de qualité et son aide durant la dure période de rédaction m'ont été d'une importante utilité. Je ne cesserai de la remercier pour cela.

Je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe RMN pour les nombreuses discussions scientifiques (ou pas), notamment durant les « Café sciences ». Je remercie en particulier Vincent SAROU-KANIAN pour sa précieuse aide pour les manip.

Je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire pour l'ambiance qui y règne. J'ai eu l'occasion de discuter et échanger avec quasiment chacun d'entre eux et ils vont tous me manquer. Je remercie particulièrement Mouna et Kelly pour toute l'organisation de la soutenance. Je remercie vivement tous les doctorants, post-docs et stagiaires, les anciens comme les nouveaux pour tous les agréables

moments passés avec eux au quotidien durant les pauses déjeuner/café, les soirées ou encore les activités. Un merveilleux mélange de personnalités et de culture.

Enfin, un grand merci à ma famille et mes amis qui me soutiennent depuis toujours. Jamais je ne remercierai assez ma mère qui est ma force pour son amour inconditionnel et son soutien dans les moments les plus difficiles malgré la distance.

Un grand Merci à tous d'avoir fait de ces années de thèse une merveilleuse et inoubliable expérience...

Introduction Générale

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de l'activité du réseau pour le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) et portent sur l'étude du transfert des ions lors de la charge et la décharge des supercondensateurs.

Les supercondensateurs (Condensateurs à double couche électrique) font partie de la famille des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, au même titre que les batteries et les piles à combustible. Contrairement aux batteries qui stockent l'énergie via des réactions d'oxydo-réduction en volume, les supercondensateurs stockent l'énergie par un processus purement électrostatique d'organisation des ions à l'interface entre un électrolyte liquide et la surface d'électrodes poreuses. Ceci leur confère une forte puissance (rapidité pour stocker et délivrer l'énergie) et une durée de vie remarquable, mais ils stockent une quantité d'énergie relativement faible. Ils sont généralement utilisés dans les applications de puissance qui nécessitent un temps de réponse court et le stockage d'énergies pas trop élevées, telles que le freinage régénératif dans l'automobile ou les transports en commun.

Le véritable défi pour le développement des supercondensateurs consiste à augmenter la densité d'énergie stockée tout en conservant les performances en puissance. Pour cela il est essentiel de comprendre les interactions et les phénomènes qui sont mis en jeu à l'interface électrode/électrolyte lors de la charge et la décharge à l'échelle moléculaire. Dans cette optique, une caractérisation du supercondensateur en état de fonctionnement est plus que nécessaire.

L'objectif de ce travail est de développer les méthodes pour suivre le déplacement des ions de l'électrolyte lors de la charge et la décharge des supercondensateurs par une technique de choix, la résonance magnétique nucléaire (RMN). Non seulement la RMN est sélective et permet de suivre les anions et les cations indépendamment, mais elle est également sensible à l'environnement chimique des atomes et elle peut discriminer les ions à l'intérieur et à l'extérieur de la porosité des électrodes de carbone. Enfin, l'utilisation d'un gradient de champ magnétique pulsé, selon le principe de l'imagerie par résonance magnétique (IRM), permet d'étudier l'électrode positive et l'électrode négative séparément.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre contient des généralités sur les supercondensateurs ainsi que la résonance magnétique nucléaire. Le second chapitre retrace l'état de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs par simulations numériques et différentes techniques expérimentales. Dans le troisième chapitre sont présentées les méthodes expérimentales électrochimiques et RMN ainsi que les développements qui ont été réalisés pour les expériences *in situ*. Nous présentons dans le quatrième chapitre l'étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN *in situ*. Plusieurs effets tels que la structure des carbones, la concentration de l'électrolyte ainsi que le conditionnement ont

été étudiés. Pour finir, un éventail des perspectives qui découlent de ces travaux de thèse sera présenté.

Liste des abréviations

ACN : Acétonitrile
BET : Brunauer, Emmett et Teller
BF ₄ : Tétrafluoroborate
BMI- PF ₆ : 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate
CDC : Carbone dérivé de carbures
CsCl : Chlorure de césium
CSI : Chemical shift imaging
CV : Cyclic Voltametry
DM : Dynamique moléculaire
DOSY : Diffusion ordered spectroscopy
EDLC : Electric double-layer capacitor
EMI-TFSI : 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
EQCM : Electronic quartz crystal microbalance
IR : Infrarouge
IRM : Imagerie par résonance magnétique
KOH : Hydroxyde de potassium
NCNF : Nanoporous Carbon Nanofibers
NICS : Nuclear Independent Chemical Shift
OCV : Open circuit voltage
PC : Propylene carbonate
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PVDF : Polyfluorure de vinylidène
Pyr ₁₃ TFSI : N-Propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
RMC : Reverse Monte Carlo
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SANS : Small Angle Neutron Scattering
SAXS : Small Angle X-Ray Scattering
TBA : Tétrabutylammonium
TEA : Tétraéthylammonium
TEP : Tétraéthylphosphonium
XRD : X-Ray Diffraction
XRT : X-Ray Transmission
ZTE : Zero time echo

Chapitre I Généralités

1. Introduction.....	2
2. Stockage électrochimique de l'énergie.....	3
2.1. Stockage faradique	3
2.2. Stockage non faradique	4
2.2.1. Le condensateur électrique	4
2.2.2. Le condensateur électrochimique	5
2.2.2.1. Modèle d'Helmholtz	5
2.2.2.2. Modèle de Gouy et Chapman	6
2.2.2.3. Modèle de Stern	6
2.3. Les supercondensateurs.....	6
2.3.1. Fonctionnement d'un supercondensateur	6
2.3.2. Les éléments constitutifs d'un supercondensateur à double couche électrique	8
2.3.2.1. Électrolyte	9
2.3.2.2. Le séparateur	9
2.3.2.3. Électrodes	9
2.3.1. Grandeurs caractéristiques et applications des supercondensateurs.....	11
3. La résonance magnétique nucléaire	14
3.1. Historique	14
3.2. Propriété des noyaux atomiques.....	14
3.3. Description de la RMN	15
3.3.1. Aimantation nucléaire macroscopique.....	15
3.3.2. La précession de Larmor	16
3.3.3. L'impulsion radiofréquence (RF)	17
3.3.4. Le retour à l'équilibre	17
3.3.5. La détection	18
3.3.6. L'environnement des atomes	19
3.3.7. La transformée de Fourier	19
3.3.8. Le déplacement chimique	20

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

1	<i>Étude des mécanismes de charge dans les supercondensateurs</i>	2
1.1	<i>L'interface électrode/électrolyte en l'absence de potentiel.....</i>	4
1.2	<i>Les différents mécanismes de charge proposés dans la littérature.</i>	6
1.2.1	<i>Étude du mécanisme de charge par simulations numériques :.....</i>	7
1.2.2	<i>Étude du mécanisme de charge par diffusion de Neutrons (SANS) et rayons X (SAXS)</i>	12
1.2.3	<i>Étude du mécanisme de charge par spectroscopie infrarouge</i>	13
1.2.4	<i>Étude du mécanisme de charge par EQCM</i>	14
1.2.5	<i>Étude du mécanisme de charge par RMN</i>	17
1.2.6	<i>Mesures de coefficients de diffusion par RMN-PFG.....</i>	25
1.2.7	<i>Conclusion</i>	27
2	<i>Conclusion et objectif de la thèse.....</i>	28

Chapitre III Développement des méthodes expérimentales

1. Méthodes expérimentales : électrochimie	3
1.1. Supercondensateurs en coffee-bag	3
1.1.1. Les électrodes auto supportées.....	3
1.1.2. L'électrolyte	5
1.1.3. Assemblage des coffee-bags	6
1.2. Caractérisation électrochimique	7
1.2.1. Voltamétrie cyclique.....	7
1.2.1. Conditions de charge et décharge	8
1.2.2. Capacité spécifique.....	8
1.2.3. Forme du voltamogramme	8
1.2.4. Conditionnement.....	9
2. Méthodes expérimentales : RMN	11
2.1. Mesure des temps de relaxation	11
2.1.1. Mesure du temps caractéristique de relaxation longitudinale T_1	11
2.1.2. Mesure du temps caractéristique de relaxation transversale T_2	12
2.2. RMN en rotation à l'angle magique MAS (Magic Angle Spinning)	14
2.3. Imagerie.....	15
2.3.1. Introduction	15
2.3.2. Encodage fréquentiel de la position spatiale	15
2.3.3. Zero Time Echo	16
2.3.4. Chemical Shift Imaging (CSI)	18
2.4. Diffusion	20
2.4.1. Présentation	20
2.4.2. Mesure du coefficient d'auto-diffusion par RMN.....	21
2.4.3. La séquence à écho stimulé PFG-STE.....	23
2.4.4. Séquence PFG-DSTE ou « anti-convection ».....	23
2.4.5. DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	24
3. Méthodes expérimentales : RMN in situ	25
3.1. Présentation.....	25
3.2. Sonde RMN	26
3.3. Cellule électrochimique pour la RMN	26
3.4. Potentiostat	28
3.5. Synchronisation du potentiostat avec le spectromètre RMN.....	30
4. Optimisations	30
4.1. Choix des noyaux pour les mesures RMN	30
4.2. Mesures RMN préliminaires sur l'électrolyte imbibé dans la poudre de carbone .	31
4.2.1. Déplacement chimique caractéristique des espèces adsorbées	31

Chapitre III Développement des méthodes expérimentales

4.2.1.	Mesures de T_1 et T_2 de l'électrolyte libre ($\text{TEA}^+ \text{-BF}_4^- / \text{ACN}$)	33
4.2.2.	Mesures de diffusion	34
4.3.	Tests des designs de coffee-bags existant pour la caractérisation <i>in situ</i>.....	35
4.3.1.	Voltamétrie cyclique.....	36
4.3.2.	Effet de la géométrie de la cellule électrochimique sur le cyclage	37
4.4.	Optimisations pour l'assemblage de la cellule dédiée à la RMN	40
4.4.1.	Élaboration des électrodes autosupportées.....	41
4.4.2.	Étanchéité de la cellule électrochimique pour la RMN	41
4.4.3.	Quantité d'électrolyte dans la cellule électrochimique.....	42
4.5.	Optimisations pour la RMN <i>in situ</i>.....	44
4.5.1.	Effet de l'orientation des électrodes	44
4.5.2.	Effet de l'électrode et du séparateur sur l'intensité du signal de l'électrolyte	45
4.5.3.	Effet du temps d'écho	47
4.5.4.	Mesure de T_1 <i>in situ</i>	48
4.5.5.	Effet du temps mort	50
4.5.6.	Modifications du facteur de qualité de la sonde.....	50
5.	Imagerie 1D pour le suivi <i>in situ</i>.....	51
5.1.	Challenge : l'alignement	51
5.2.	Imagerie de déplacement chimique	52
5.2.1.	Validation de la séquence CSI.....	52
5.2.2.	Challenge : repliement spectral et excédent d'électrolyte.....	53

Chapitre IV : Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN *in situ*

1. Introduction	3
1.1. Carbones activés utilisés dans l'étude	4
1.2. Protocole électrochimique pour les mesures	6
1.3. Diffusion dans les électrodes mesurée par RMN <i>in situ</i>	7
1.3.1. Procédure	7
1.3.2. Analyse	7
1.3.3. Résultats et discussion.....	8
2. Caractérisation par CSI <i>in situ</i> des variations d'ions dans chaque électrode	9
2.1. CSI d'un supercondensateur conditionné au repos (OCV).....	9
2.1.1. Intérêt de la technique	9
2.1.2. Paramètres expérimentaux	9
2.1.4. Spectres localisés du supercondensateur au repos (OCV)	11
2.1.5. Reproductibilité et critère de validation.....	12
2.2. Étude des variations de CSI en charge et en décharge	12
2.2.1. Images spectroscopiques CSI.....	12
2.2.2. Évolution des images spectroscopiques par soustraction.....	13
2.2.3. Évolution des aires sur les spectres localisés.....	15
2.3. Observation des variations de T_2.....	18
2.4. Variations des quantités d'ion par ZTE <i>in situ</i>	19
2.4.1. Intérêt de la technique	20
2.4.2. Paramètres expérimentaux	20
2.4.3. Profils de concentration ZTE pour un supercondensateur conditionné au repos	20
2.5. Stabilité en circuit ouvert.....	21
2.6. Procédure d'étude des variations de profils de concentration	22
2.6.1. Soustraction des profils	22
2.6.3. Étude du mécanisme de charge	24
2.6.4. Participation du solvant.....	26
2.6.5. Conclusion	27
2.7. Mobilité des ions par comparaison des CSI et ZTE.....	27
2.7.1. Profils de concentration issus des CSI	27
2.7.2. Évolution des profils de concentrations issus des CSI	29
2.7.3. Analyse des différences entre CSI et ZTE.....	30
2.7.4. Conclusion	31
2.8. Effet de la concentration de l'électrolyte sur le mécanisme de charge	31
2.8.1. Mécanisme de charge à faible concentration	31
2.8.2. Effet de la concentration sur le conditionnement.....	32
2.9. Effet de la taille des pores sur le mécanisme de charge.....	34
2.9.1. Mécanisme de charge dans les CDC par imagerie ZTE	34

Chapitre IV Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN in situ

2.10. Conclusion.....	36
------------------------------	-----------

Chapitre I Généralités

1. Introduction

Une analyse globale de la situation énergétique mondiale du XXIème siècle nous incite à la réduction de la consommation énergétique. Cette initiative est motivée par l'amenuisement des réserves d'énergie fossiles. En effet, les réserves prouvées d'énergie fossile seront épuisées d'ici une cinquantaine d'années si on tient compte de l'augmentation annuelle de la consommation. Évidemment il sera toujours possible d'exploiter de nouveaux gisements, certainement plus coûteux. Dans une centaine d'années cependant, les réserves ultimes d'énergie fossile, même en incluant celles qu'on prévoit d'extraire un jour, ne pourrons plus satisfaire la demande en perpétuelle augmentation suite à la croissance démographique et au développement économique. Les besoins en énergie vont passer de 14 TW à 28 TW en 2050.

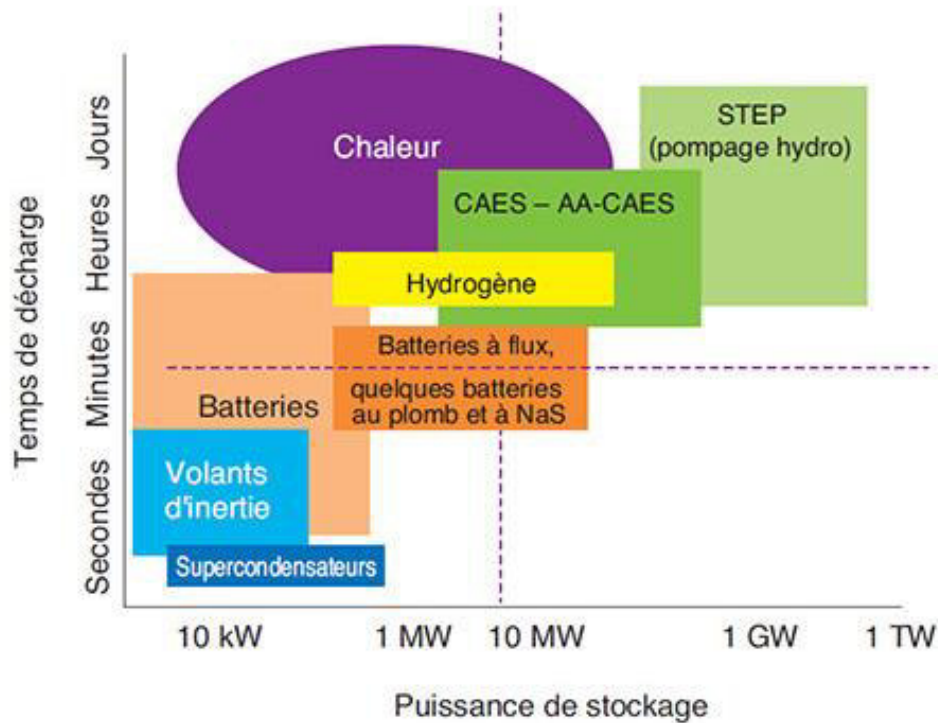
Aux tensions géopolitiques liées à la pénurie énergétique s'ajoute l'impact néfaste des énergies fossiles sur l'environnement, avec les gaz à effets de serre causant le réchauffement climatique, qui incite d'autant plus à s'orienter vers les énergies renouvelables, inépuisables et à faible empreinte CO₂.

Les principales sources d'énergie renouvelables sont la biomasse, l'énergie hydraulique, éolienne, solaire et géothermique. Afin de mettre en place cette transition énergétique qui n'est pas une tâche facile, une stratégie d'intensification de la production d'énergie de sources renouvelables a été mise en place. L'un des enjeux majeurs dans le déploiement de ces énergies renouvelables reste le stockage de l'énergie. En effet, certaines de ces solutions ont une production intermittente d'énergie, nécessitant des moyens de stockage en masse. Le stockage de l'énergie est de ce fait au cœur des enjeux actuels. Il permet d'ajuster la production et la consommation tout en limitant les pertes, et de répondre à une demande constante.

L'énergie est stockée de différentes manières : principalement stockage mécanique, thermique, thermochimique, chimique et électrochimique/électrostatique. Le choix du type de technologie dépend de l'application visée. Par exemple, les systèmes de stockage qui privilégient la quantité d'énergie sont intéressants pour les applications où la durée d'utilisation doit être maximisée comme les applications mobiles de tous les jours (téléphones, ordinateurs...) ou encore pour combler les périodes de faible production de l'éolien et du photovoltaïque. Pour les applications de stabilisation de réseaux électriques ou de compensation de fluctuations rapides d'énergie, on privilégiera les systèmes produisant un débit d'énergie très réactif et délivrant de fortes puissances rapidement. D'autres caractéristiques sont également prises en compte pour le choix de la technologie comme la durée de vie, la taille, le coût ainsi que le rendement. [1]

Le diagramme de Ragone ci-dessous (Figure 1) permet de comparer les technologies en termes de puissance (débit d'énergie) et de temps de décharge (autonomie). On peut voir que le stockage mécanique (STEP, Station de Transfert d'Énergie par Pompe et

CAES, Compressed Air Energy Storage) ainsi que le stockage thermique sont les technologies qui permettent de fortes puissances sur de longues périodes. Cependant pour les applications qui nécessitent un faible volume ou un faible poids telles que les réseaux, le transport, la défense et l'aérospatiale, la meilleure solution de stockage est le stockage électrochimique. Nous allons nous intéresser dans la suite au stockage de l'énergie électrochimique.[2]



Source : IFPEN d'après diverses sources

Figure 1 Les différentes technologies de stockage classées en fonction de leur puissance et du temps de décharge (autonomie) [3]

2. Stockage électrochimique de l'énergie

Le principe du stockage électrochimique repose sur la conversion de l'énergie chimique ou électrostatique en énergie électrique. Il peut se faire via deux processus bien distincts: le processus faradique, comme par exemple pour les accumulateurs, et le processus non faradique pour les condensateurs.[4]

2.1. Stockage faradique

Dans le cas d'un processus faradique, le stockage se fait via des réactions impliquant un transfert d'électrons (oxydation ou réduction) qui entraîne une modification de la composition chimique des matériaux (électrode, électrolyte). Les systèmes utilisant le stockage faradique sont les piles et les accumulateurs (aussi appelés batteries).

L'accumulateur le plus répandu est la batterie au plomb inventée par G. Planté en 1859[5]. Sa fabrication est bien maîtrisée donc elle a un faible coût, mais le gros inconvénient est son poids. Face à la montée en puissance de l'électronique embarquée d'autres types de batteries plus énergétiques et moins encombrantes, comme les batteries au lithium, ont été développées. On peut les retrouver dans les ordinateurs portables, ainsi que dans les téléphones mobiles pour lesquels ils procurent de 3 à 5 heures d'autonomie en moyenne. Ils sont dits accumulateurs à insertion car les matériaux d'électrode sont des composés chimiques dont la structure cristalline permet aux ions lithium de s'insérer et de se désinsérer. L'inconvénient est la nécessité de réaliser les procédés de R&D et d'industrialisation sous atmosphère sèche ou inerte, ce qui augmente leur coût de fabrication [6][7].

2.2. Stockage non faradique

Dans le cas d'un processus non faradique, le stockage n'implique aucun transfert d'électron mais simplement une réorganisation de la répartition des charges au voisinage de l'interface.

Le dispositif permettant de stocker l'énergie sous forme électrostatique est le condensateur. Les deux types de condensateurs sont le condensateur électrique, avec pour principe de fonctionnement est une adsorption des charges électriques à la surface des électrodes, et le condensateur électrochimique dans lequel des ions à la surface des électrodes chargées sont adsorbés.

2.2.1. Le condensateur électrique

Le condensateur électrique ou diélectrique est composé de deux armatures conductrices séparées par un diélectrique (isolant). Lorsqu'on applique une différence de potentiel aux bornes des deux armatures, sur l'une s'accumulent des charges négatives (électrons) et sur l'autre des charges positives (trous). Ces charges restent quand le condensateur est déconnecté, on dit alors qu'il a emmagasiné de l'électricité. Cette aptitude à emmagasiner des charges électriques est appelée **capacité**, elle est reliée à la quantité d'électricité Q exprimée en Coulomb et à la tension U exprimée en Volts :

$$C = Q/U$$

Q : la quantité d'électricité en Coulomb

C : la capacité en Farads

U : la tension en Volts

La capacité du condensateur dépend de la surface de ses armatures ainsi que de l'épaisseur et la nature du diélectrique (figure 2).

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot S / d$$

Equation 1

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

ϵ_r : permittivité relative du diélectrique

S : surface des armatures

d : distance séparant les charges

Les condensateurs diélectriques ont une très grande tenue en tension (jusqu'à 300 V/ μm) mais leur capacité de stockage est très faible. Pour cette raison les condensateurs sont utilisés dans des applications comme l'électronique (accord de circuits oscillants, résonateurs, découplage, liaison, filtrage ou encore compensation en température)

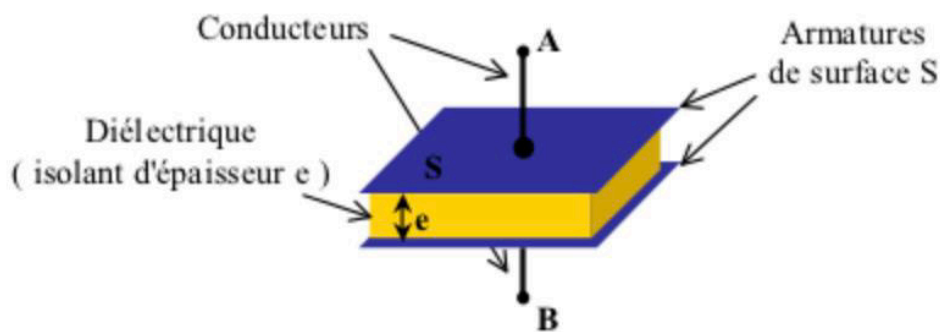


Figure 2 Représentation schématique d'un condensateur diélectrique [8]

2.2.2. Le condensateur électrochimique

Le stockage d'énergie dans un condensateur électrochimique se fait sous forme électrostatique comme pour un condensateur électrique. La différence est que le diélectrique est remplacé par un électrolyte conducteur d'ions. Un condensateur électrochimique est basé sur le principe de la double couche électrique. Lorsqu'on applique une tension entre les deux électrodes immergées d'une solution électrolytique (conducteur ionique et isolant électronique), une double couche électrique se forme à l'interface. Les charges électroniques accumulées à la surface de l'électrode sont compensées par les charges ioniques du côté de l'électrolyte.

La double couche électrochimique est la zone d'interface entre l'électrode et l'électrolyte contenant une séparation de charges. Plusieurs modèles théoriques décrivant les propriétés électriques de cette double couche existent dans la littérature. Le premier à avoir proposé un modèle fut Helmholtz en 1879.[9] Le modèle de Helmholtz a ensuite été adapté par Gouy-Chapman [10][11] et par Stern [12].

2.2.2.1. Modèle d'Helmholtz

Le modèle original proposé par Helmholtz considère que dans la solution les ions viennent s'accumuler à la surface pour équilibrer la charge électrique et forment ainsi une couches de contre-ions et une couche de co-ions. La chute de potentiel et donc linéaire à l'interface (voir la figure 3-a).

2.2.2.2. Modèle de Gouy et Chapman

Le modèle de Gouy-Chapman propose des corrections au modèle original en supposant que la couche d'ions du côté de la solution n'est pas tout à fait compacte et qu'elle est sujette aux effets de l'agitation thermique. Il ajoute ainsi le concept de couche diffuse : la concentration des ions à l'interface suit une statistique de Boltzmann et le profil du potentiel à l'interface décroît exponentiellement (voir la Figure 3-b).

2.2.2.3. Modèle de Stern

Dans le modèle de Stern proposé en 1924 (Figure 3-c), on considère deux zones, une zone interne (double couche compacte type Helmholtz) et une zone située au-delà de cette couche (zone diffuse, telle que décrite par Gouy et Chapman). La capacité totale de la double couche est alors donnée par l'équation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Diff}}$$

Où C_H est la capacité de la couche compacte et C_{Diff} est la capacité de la couche diffuse.

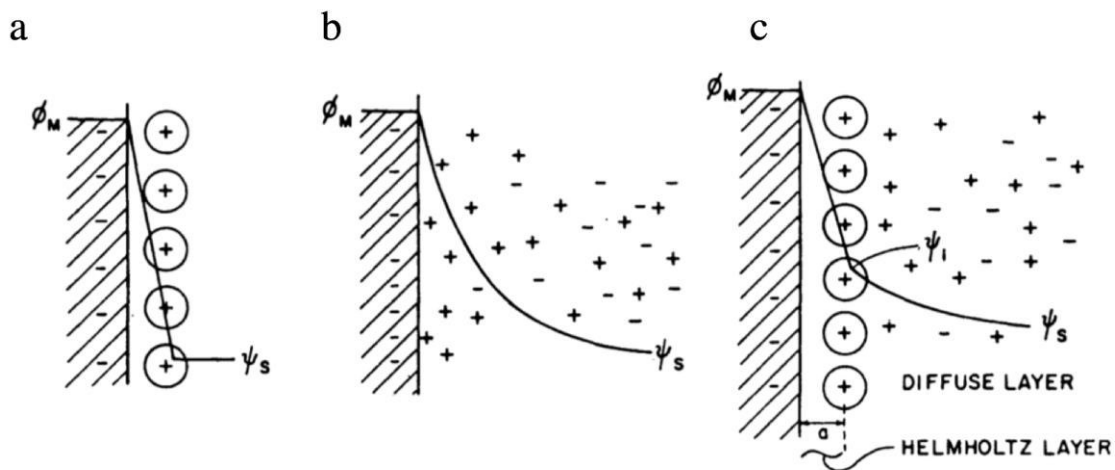


Figure 3: Représentation schématique des modèles décrivant la double couche électrochimique
a: Modèle de Helmholtz b: Modèle de Gouy et Chapman c : Modèle de Stern.[4]

2.3. Les supercondensateurs

2.3.1. Fonctionnement d'un supercondensateur

Un supercondensateur est un condensateur électrochimique constitué de deux électrodes placées en vis-à-vis et séparées par un film poreux imprégné d'une solution électrolytique. Il existe deux types de supercondensateurs différant par leur mode de fonctionnement : les supercondensateurs à double couche électrique utilisant les carbones poreux comme matériau d'électrode et les supercondensateurs pseudo-faradiques dont les électrodes sont préparées à partir d'oxydes métalliques, de

polymères conducteurs ou de carbones présentant des fonctionnalités de surface oxygénées ou azotées.

Le fonctionnement des supercondensateurs dits « à double couche électrique » (ou EDLC pour « Electric Double Layer Capacitor ») repose sur le principe de la double couche électrique décrit précédemment (Figure 4). Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les deux électrodes, les ions de l'électrolyte (cations et anions) s'accumulent à la surface de ces dernières afin de compenser leur charge électronique. En effet, lors de la charge (figure 4-b), les contre-ions (ions de charge opposée) sont adsorbés en surface dans les pores des deux électrodes. On a alors la formation d'une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte de l'électrode positive et de l'électrode négative.

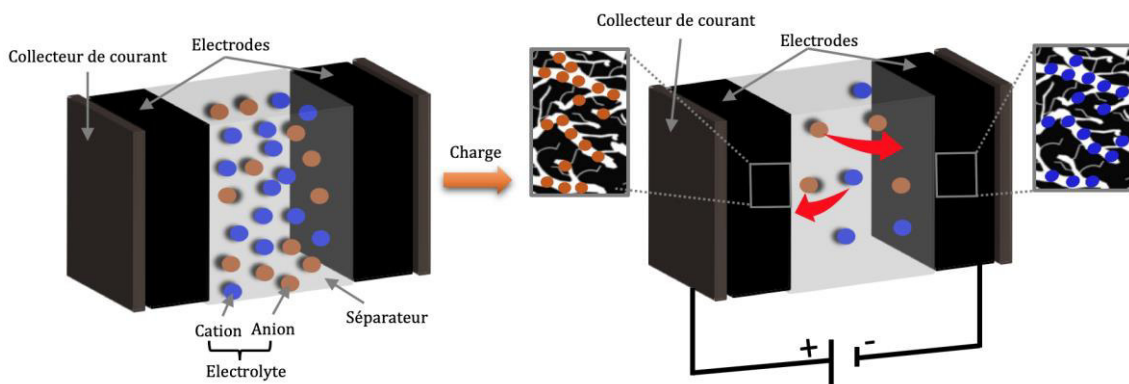


Figure 4 Représentation schématique d'un supercondensateur a) à l'état déchargé lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée entre les deux électrodes b) à l'état chargé, lorsqu'on applique une différence de potentiel.

La capacité C du supercondensateur est donc équivalente à deux condensateurs en série.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

On utilise le terme « supercondensateur » car la capacité est beaucoup plus élevée que pour un condensateur électrique. Les raisons sont d'une part, la faible distance entre les charges de signes opposés dans la double couche électrique, et d'autre part, l'extension de la surface d'interface électrode/électrolyte grâce à la grande surface spécifique des carbones poreux utilisés comme électrodes (voir Équation 1).

Les supercondensateurs pseudo-capacitifs ou pseudo-condensateurs sont une classe de supercondensateurs avec des électrodes à base de matériaux actifs dit pseudo-capacitifs tel que des oxydes métalliques, des nitrures ou encore des polymères conducteurs. Ils ont un comportement électrochimique (signature de l'intensité en fonction de la tension) semblable à celui d'un condensateur (dépendance linéaire de la charge stockée à la fenêtre de potentiel) car les réactions redox de transfert d'électrons sont rapides et réversibles (mais n'ayant lieu généralement qu'en surface des particules). L'avantage

des supercondensateurs à comportement pseudocapacitif est leur densité d'énergie plus élevée que celle des EDLC, au détriment de la densité de puissance et de la durée de vie (détérioration des électrodes à cause des réactions redox) [13].

Il existe également des systèmes combinant les modes de stockage non-faradique et faradique. Les supercondensateurs dit hybrides sont des supercondensateurs asymétriques combinant une électrode à comportement purement capacitif et une électrode à comportement pseudo-capacitif ou de type batterie afin bénéficier à la fois des propriétés des supercondensateurs et des batteries : une grande densité de puissance pour l'électrode capacitive et une grande densité d'énergie pour l'électrode faradique ou pseudo-capacitive. Le facteur limitant pour ce type de systèmes est leur stabilité limitée à quelques dizaines de milliers de cycles. Ils sont donc destinés à des applications spécifiques qui nécessitent une grande densité de puissance et d'énergie et qui ne sont pas forcément durables [14] [15] [16].

2.3.2. Les éléments constitutifs d'un supercondensateur à double couche électrique

La Figure 5 présente le schéma d'un supercondensateur et de ses éléments constitutifs. Un supercondensateur est composé de deux électrodes constituées d'un matériau actif déposé sur un collecteur de courant. Les électrodes plongent dans un électrolyte et sont espacées par un séparateur (isolant électrique mais perméable à l'électrolyte).

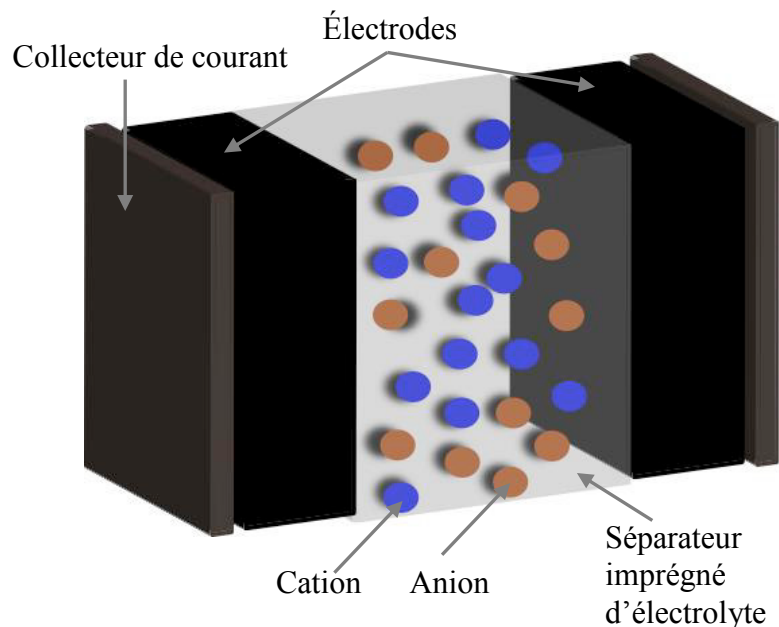


Figure 5 Représentation schématique d'un supercondensateur et ses différents constituants

2.3.2.1. Électrolyte

Le choix de l'électrolyte est très important dans un supercondensateur car il est un facteur déterminant pour la tension de travail. Pour les électrolytes aqueux, cette dernière est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, 1,23 V. Ils sont néanmoins très étudiés pour des applications dont le prix est un facteur critique (par exemple réseaux électriques intelligents). Dans le cas des électrolytes organiques (mélanges de sels et de solvants organiques), la tension de travail peut monter jusqu'à 2,7-3,0 V avec des électrodes en carbone poreux. Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante. Ils sont très attractifs car ils présentent une grande stabilité et de larges fenêtres de tension (jusqu'à 4 V). Ils sont néanmoins limités par leur faible conductivité à moyenne et basse température (quelques $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante) et donc utilisés seulement pour des températures assez élevées.

L'électrolyte le plus utilisé dans les dispositifs commerciaux est un électrolyte organique (sel de tétraéthylammonium - tétrafluoroborate dans le solvant acétonitrile) pour sa grande conductivité à température ambiante ($\sim 20\text{--}60 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'acétonitrile est interdit dans certains pays pour sa toxicité et il est dans ce cas remplacé par du carbonate de propylène, mais la conductivité de l'électrolyte est alors divisée par un facteur 4.

2.3.2.2. Le séparateur

Le séparateur agit comme un réservoir d'ions. Il sert d'isolant électrique tout en laissant traverser les ions de l'électrolyte. Les caractéristiques nécessaires pour un séparateur sont une grande porosité, une bonne stabilité électrochimique, une grande inertie thermique et chimique vis-à-vis l'électrolyte, une épaisseur la plus fine possible et un coût raisonnable.

Les séparateurs généralement utilisés sont à base de papier, de fibre de verre ou encore de polypropylène.

2.3.2.3. Électrodes

La matière active des électrodes est constituée d'un matériau conducteur et poreux pour maximiser la surface spécifique. Cette matière active est déposée sur un collecteur de courant à base d'un métal conducteur et léger (e.g. l'aluminium quand l'électrolyte utilisé est à base d'un solvant organique).

L'accumulation des charges étant au niveau de l'interface électrode/électrolyte, le développement de la surface spécifique accessible aux ions dans la matière active est nécessaire pour augmenter la capacité du supercondensateur.

Les matériaux d'électrode typiques utilisés dans les supercondensateurs sont les carbones, on peut les retrouver sous plusieurs formes illustrées dans la figure 6 [17]. Les carbones les plus indiqués pour réaliser un supercondensateur sont les carbones poreux, carbones activés ou carbones dérivés de carbures.

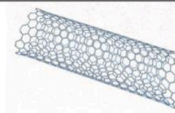
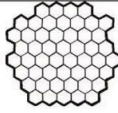
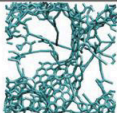
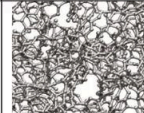
Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

Figure 6 les différentes structures de carbone utilisées dans les électrodes de supercondensateurs [17]

a. Le carbone activé

Le carbone activé est le carbone poreux le plus utilisé dans l'industrie des supercondensateurs notamment grâce à son prix relativement accessible et à sa facilité d'obtention. Le carbone activé est obtenu à partir de la pyrolyse, suivie d'une activation, de matières premières carbonées telles que charbon de bois, noyaux de fruits, lignite, charbon bitumineux, coquille de noix de coco, polymères, etc.

La pyrolyse consiste en un traitement thermique dans une atmosphère inerte à des températures allant de 300 à 1000°C. Il existe deux types d'activation : physique et chimique. Lors de l'activation physique, un carbonisat (bois, coques de noix de coco, ...) est oxydé par H_2O ou CO_2 à des températures allant de 900 à 1100°C. Cela entraîne l'élargissement de la porosité et la création de nouveaux pores. L'activation chimique est menée à une température inférieure, environ 700-800°C, en présence d'un agent chimique (acide phosphorique, chlorure de zinc, potasse...). Cela entraîne la déshydratation, la carbonisation et la réorganisation structurale du précurseur qui en conséquence développe une nouvelle porosité [18] [19].

b. Structure des carbones activés

La nanostructure du carbone activé est une structure désordonnée qui présente des ordres à courte distance. Depuis les premières études sur la modélisation des carbones faites par Rosalind Franklin en 1951 [26], plusieurs modèles ont été proposés qui ne sont pas tout à fait réalistes et ne rendent pas compte de la fonctionnalité de surface. Le modèle le plus réaliste a été proposé par Harris et al. (Figure 7). En particulier, il a été suggéré que les fragments structuraux des carbones poreux se rapprochent des fullerènes. Certains fragments de la structure sont composés de pentagones et/ou de cycles non hexagonaux, ce qui rend compte des courbures des feuilles de graphène [20]. Le carbone poreux désordonné est généralement représenté sous forme d'un réseau de pores interconnectés. Trois tailles de pores peuvent être distinguées :

- Les micropores : diamètre inférieur à 2 nm
- Les mésopores : diamètre entre 2 et 50 nm
- Les macropores : diamètre supérieur à 50 nm

Le diamètre des pores dépend de la méthode d'activation, mais aussi des pores déjà existants dans le précurseur utilisé ; les bois très denses et les coques de noix de coco donnent des micro-pores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [21].

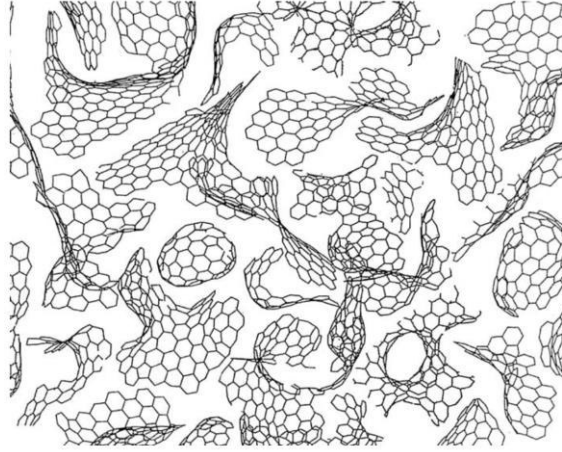


Figure 7 Modèle de structure de carbone basé sur la structure des fullerènes [22]

c. Le carbone dérivé de carbures

Les carbones dérivés des carbures (CDC) sont des carbones microporeux amorphes, hybrides sp^2 principalement. La méthode la plus courante de production des CDC pour les applications type supercondensateurs est la chloration à haute température de carbures cristallins tels que SiC, TiC, et ZrC. Le grand avantage de ces carbones est que leur microstructure peut être finement contrôlée par le choix des précurseurs cristallins et des températures de chloration, permettant de les optimiser pour des applications spécifiques.

Les Ti-CDC sont synthétisés par gravure thermochimique de carbure de titane à des températures allant de 200 à 1200°C. Les analyses structurales ont montré que ces carbones étaient très désordonnés à toutes les températures de synthèse, mais que leur ordre structurel augmentait avec la température de synthèse. La distance uniforme carbone-carbone dans le TiC cubique entraîne la formation de petits pores avec une distribution de taille étroite à des basses températures de synthèse, tandis que des températures de synthèse supérieures à 800°C engendrent de plus grands pores [23].

2.3.1. Grandeurs caractéristiques et applications des supercondensateurs

L'énergie stockée E (généralement donnée en Wh) dans un supercondensateur dépend de la capacité du système (C) et de la tension maximale appliquée (U) :

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad \text{Équation 2}$$

Comme indiqué dans les sections précédentes, la capacité dans un EDLC dépend des caractéristiques physico-chimiques du matériau d'électrode et en particulier de la

texture poreuse et de la structure du carbone poreux utilisé dans ce supercondensateur. La tension quant à elle, dépend principalement de la stabilité électrochimique de l'électrolyte.

La puissance (en W) dépend également de la tension maximale et de la résistance du dispositif et est donnée par la relation suivante (Équation 3) :

$$P = U^2/4R_s \quad \text{Équation 3}$$

La puissance est dépendante de la résistance équivalente en série (ESR ou R_s). Plus l'ESR est faible, plus la puissance délivrée est importante. L'ESR correspond à la somme des résistances du dispositif, associées à l'épaisseur du séparateur, à l'interface collecteur de courant/matière active, à la résistance ionique de la solution, etc...

Le diagramme de Ragone (figure 8) est utilisé pour comparer les performances en énergie et en puissance des éléments de stockage d'énergie électrochimiques. On peut remarquer que les supercondensateurs occupent une place intermédiaire entre les condensateurs diélectriques et les accumulateurs [24],[25]. L'énergie et la puissance sont généralement normalisées par la masse ou le volume des dispositifs pour obtenir des densités d'énergie (énergie spécifique) ou de puissance (puissance spécifique).

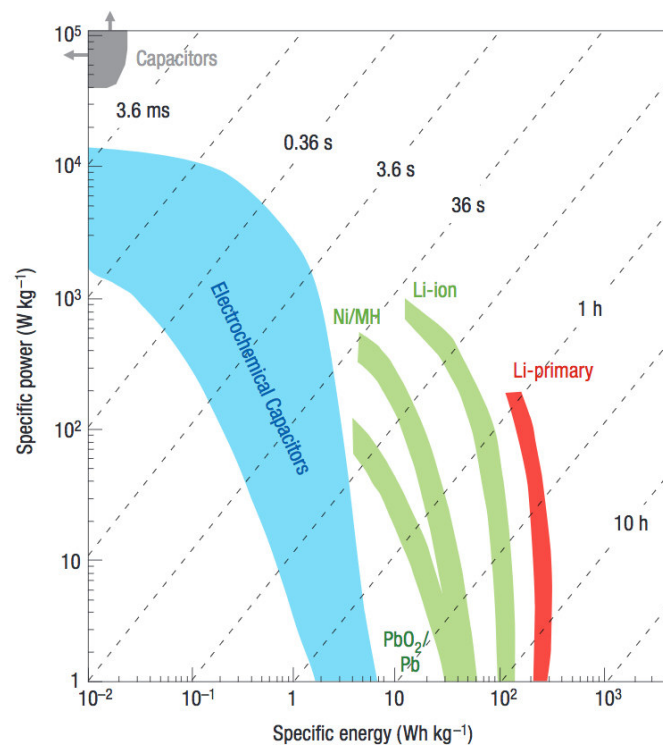


Figure 8 Diagramme de Ragone représentant la puissance spécifique et l'énergie spécifique pour divers dispositifs de stockage d'énergie électrique.[26]

En résumé, les supercondensateurs sont des dispositifs qui stockent l'énergie suivant un processus réversible purement électrostatique (non-faradique), ce qui leur confère de

grandes densités de puissance (entre 800 et 2000 W/kg) et une durée de vie de centaines de milliers de cycles de charge/décharge. Ces caractéristiques les rendent très attractifs pour les applications de puissance. On peut notamment les retrouver dans le domaine de l'automobile qui est très demandeuse en supercondensateurs car ils possèdent des temps de charge /décharge compatibles avec les phases de freinage et d'accélération. Les supercondensateurs sont intégrés par plusieurs constructeurs automobiles dans leurs véhicules (Toyota, BMW, Renault...) [27]. Dans les véhicules hybrides, l'association d'un supercondensateur et d'une batterie permet de combler les demandes en puissance pendant le démarrage et l'accélération et de prolonger la durée de vie des batteries. Il permet également de récupérer l'énergie perdue durant le freinage. Les supercondensateurs sont également de plus en plus intégrés dans les transports publics (métro, bus, tramways...) [28] ; ils récupèrent l'énergie lors du freinage et de la recharge à l'arrêt pour ensuite pouvoir rouler jusqu'au prochain arrêt. Cela réduit le coût de fonctionnement, la pollution ainsi que la consommation d'énergie. L'esthétique des villes est également améliorée en permettant de supprimer les fils électriques aériens. Les supercondensateurs sont enfin utilisés dans la logistique. Les grues portuaires motorisées sont équipées de supercondensateurs pour récupérer l'énergie cinétique lors de la descente et la restituer pendant la phase de montée. Cela permet de réduire la consommation de carburant de 30% et les émissions de CO₂ de 25% (Figure 9).



Figure 9 Grue portuaire combinant un moteur diesel et des modules de supercondensateurs [29].

Le champ d'application des supercondensateurs pourrait être élargi si leur densité d'énergie était augmentée. Une stratégie pour augmenter la densité d'énergie est de travailler sur de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolyte pour d'un côté, augmenter la capacité de stockage et de l'autre, la tension de travail. Mais la compréhension du phénomène de stockage à l'interface électrode/électrolyte reste un point clé pour optimiser le fonctionnement des supercondensateurs.

3. La résonance magnétique nucléaire

3.1. Historique

En 1936 Rabi Alvarez et Ramsey ont pu observer le moment magnétique nucléaire [30]. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de physique en 1944. L'année 1945 a ensuite marqué la mise en évidence à proprement parler de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) dans la matière condensée. Un signal RMN a été observé pour la première fois simultanément par les équipes respectives du Professeur Bloch à Stanford [31] et du Professeur Purcell à Harvard [32], professeurs récompensés par le prix Nobel de physique en 1952 pour ces travaux. A partir de 1956, la RMN a commencé à se diversifier et à se populariser en tant qu'outil avec l'apparition des premiers ordinateurs et le progrès des spectromètres. C'est en 1964 que VARIAN sort le premier spectromètre à aimant supraconducteur et la même année, on assiste à la première utilisation de la transformée de Fourier par Anderson et Ernst. La RMN à deux dimensions a été introduite pour la première fois par J. Jeener de l'Université libre de Bruxelles en 1971 pendant une école d'été, mais ce n'est qu'en 1974 que Aue, Bartholdi et Ernst publient le premier article décrivant tous les concepts de la technique. En 1973, l'invention de l'Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire (IRM) par les groupes respectifs de Lauterbur [33] et Mansfield [34] a révolutionné le domaine médical avec son caractère non invasif et sa capacité à mettre en évidence de nombreuses pathologies. Indépendamment, la caractérisation des solides par RMN a été développée grâce à la rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) découverte par Andrew [35]. Aujourd'hui encore les techniques sont en perpétuelle évolution, notamment avec des spectromètres travaillant à des fréquences de plus en plus élevées et cela dans toutes les applications.

3.2. Propriété des noyaux atomiques

La matière est constituée d'atomes, formés d'électrons qui gravitent autour d'un noyau. Celui-ci est composé de nucléons : des neutrons sans charge et des protons avec une charge positive. La RMN est basée sur la manipulation du moment magnétique $\vec{\mu}$ de ces noyaux. Ce moment magnétique nucléaire est lié au moment cinétique de spin $\vec{I}$ par l'intermédiaire du rapport gyromagnétique noté γ :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Le rapport gyromagnétique est une propriété intrinsèque du noyau, il peut être positif ou négatif. Une valeur positive de γ correspond à un moment magnétique et un spin nucléaire parallèles. Pour une valeur négative de γ , la direction du moment magnétique est opposée à celle du spin nucléaire.

Un noyau ne peut être observé par RMN que s'il présente un spin nucléaire $I \neq 0$ et donc un moment magnétique nucléaire (μ) non nul. Le spin nucléaire dépend de la composition du noyau. Pour les noyaux avec un nombre pair de protons et un nombre pair de neutrons, le spin nucléaire I est nul. En revanche, les noyaux avec un nombre de protons pair et un nombre de neutrons impairs (ou inversement), le spin nucléaire est un nombre demi-entier. Les noyaux avec un nombre impair de proton et un nombre impair de neutron n'ont pas de spin nucléaire.

3.3. Description de la RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire est possible grâce à un phénomène quantique, le spin nucléaire, et sa description dans toute sa complexité nécessite l'utilisation d'hamiltoniens. Cependant le comportement de l'aimantation macroscopique nucléaire peut être décrit de façon semi-classique pour les expériences basiques de RMN, grâce à un modèle vectoriel proposé par F. Bloch [31]. Nous allons utiliser cette approche dans la suite.

3.3.1. Aimantation nucléaire macroscopique

Pour un échantillon de spins nucléaires non nuls en équilibre, en l'absence de champ magnétique, la distribution des moments magnétiques est isotrope, c'est-à-dire que toutes les directions possibles sont représentées.

L'application d'un champ magnétique externe B_0 tend, par effet Zeeman, à aligner les spins. En conséquence, à l'équilibre thermique, la distribution des moments magnétiques est légèrement anisotrope et il en résulte une légère aimantation nucléaire macroscopique longitudinale, i.e. parallèle à B_0 . L'intensité de l'aimantation est proportionnelle au nombre de noyaux présents dans l'échantillon, ce qui permet en théorie des mesures quantitatives.

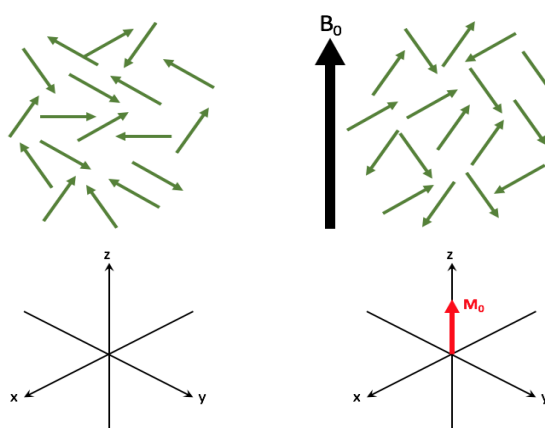


Figure 10 À gauche : Ensemble de moments magnétiques en absence de champ magnétique extérieur, la résultante macroscopique dans ce cas est nulle. À droite : ensemble de moments magnétiques en présence du champ magnétique externe B_0 , (apparition d'une légère résultante macroscopique M_0 non nulle)

3.3.2. La précession de Larmor

En présence du champ magnétique externe, l'aimantation nucléaire macroscopique subit un couple tel que :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0$$

Elle décrit un mouvement de précession qui maintient un angle constant avec le champ B_0 . Cet angle est défini par la direction initiale : si le moment magnétique est initialement dans la direction du champ B_0 , le couple est nul et donc le moment magnétique reste aligné avec le champ B_0 . Si en revanche le moment magnétique est initialement dans le plan normal au champ B_0 , il restera dans ce plan. Pour la majorité des spins, l'angle est intermédiaire entre ces deux extrêmes [36]. La fréquence associée à ce mouvement est appelée fréquence de Larmor (ω_0) :

$$\omega_0 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)} = 2\pi \nu_0 = -\gamma B_0$$

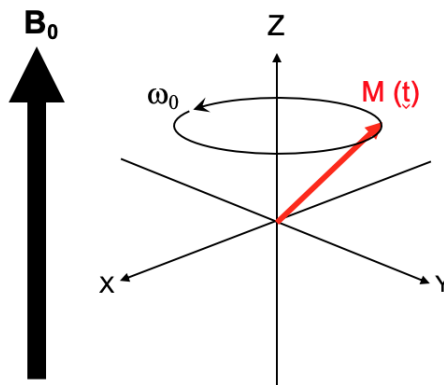


Figure 11 Aimantation macroscopique animée d'un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique statique B_0

Le signe de la fréquence de Larmor indique le sens de la précession du spin autour du champ. La plupart des noyaux ont un rapport gyromagnétique positif, donc la fréquence de Larmor est négative. Cela signifie que la précession est dans le sens des aiguilles d'une montre.[36]

Le tableau 1 présente les propriétés de certains isotopes ayant un spin nucléaire non nul [37].

Tableau 1 propriétés de certains isotopes qui ont un spin nucléaire non nul[38]

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	γ (10^8 rad. s^{-1} . T^{-1})	ω_0 (MHz) à 4.7 T
1H	1/2	99,99	2,675	200
2H	1	0,016	0,411	30,701
7Li	3/2	92,57	1,040	77,728
^{11}B	3/2	80,42	0,858	64,168
^{13}C	1/2	1,108	0,673	50,290
^{14}N	1	99,63	0,193	14,453
^{17}O	3/2	0,37	-0,363	-27,113
^{19}F	1/2	100	2,517	188,188
^{31}P	1/2	100	1,083	80,961

3.3.3. L'impulsion radiofréquence (RF)

L'aimantation nucléaire macroscopique longitudinale est très faible devant le champ magnétique B_0 , mais la RMN est une spectroscopie qui mesure la variation d'aimantation nucléaire. L'aimantation est donc perturbée (basculée dans le plan perpendiculaire au champ magnétique externe B_0) et son mouvement de retour à l'équilibre est mesuré par induction. Pour perturber l'aimantation nucléaire on applique un champ radiofréquence B_1 (d'amplitude faible, quelques centaines de kHz) oscillant à une fréquence proche de la fréquence de Larmor des spins (champ résonnant). L'aimantation nucléaire va alors précesser autour d'un champ effectif $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$. On arrête le champ radiofréquence (RF) lorsque l'aimantation macroscopique est dans le plan transverse (xy).

3.3.4. Le retour à l'équilibre

A la fin de l'impulsion RF d'excitation, l'aimantation précesse dans le plan transverse, autour de l'axe du champ externe B_0 . En réalité elle retourne à sa position d'équilibre par deux phénomènes de relaxation indépendants : la relaxation longitudinale (historiquement appelé relaxation spin-réseau) qui décrit le retour de l'aimantation à son état d'équilibre M_0 , et la relaxation transversale, qui décrit la disparition de l'aimantation dans le plan transverse. Ces deux phénomènes ont des constantes de temps caractéristiques notées respectivement T_1 et T_2 .

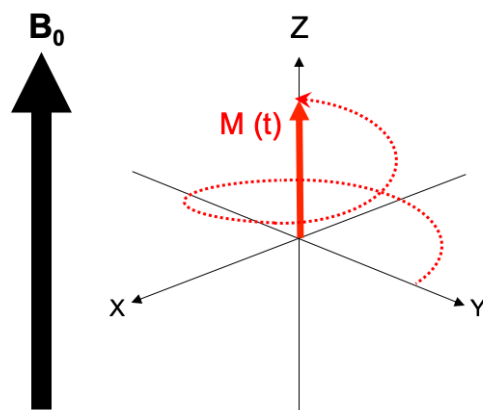


Figure 12 Mouvement de retour à l'équilibre de l'aimantation après l'impulsion RF

3.3.5. La détection

La précession de l'aimantation nucléaire macroscopique génère un champ magnétique tournant caractéristique du système de spins. Ce dernier génère un courant électrique oscillant dans la bobine de détection (figure 13), détecté sous forme d'un signal temporel qu'on appelle signal de précession libre (en anglais FID : Free Induction Decay). Le signal temporel s'affaiblit à cause de la relaxation (figure 14).[38]

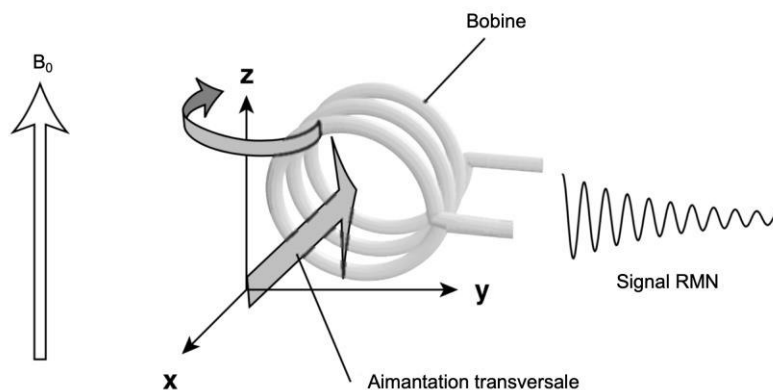


Figure 13 Induction d'un signal RMN.

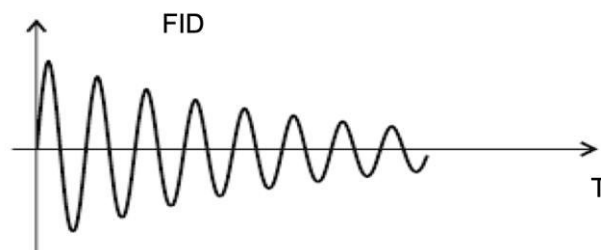


Figure 14 Signal de précession libre, décroissant du fait de la relaxation.

3.3.6. L'environnement des atomes

Le signal de précession libre (FID) contient plusieurs fréquences d'oscillation quasiment à la fréquence de Larmor des atomes étudiés. Elles sont légèrement différentes (de l'ordre de la partie par millions, ppm) car modifiées par les interactions des atomes avec l'environnement (autres atomes, champ électrique, électrons...). En effet, dans les molécules ou les matériaux, les atomes ne sont pas isolés. Le champ magnétique qu'ils ressentent est légèrement modifié (écranté) par le nuage électronique environnant, c'est-à-dire son environnement chimique. C'est ce qui a permis le développement de la spectroscopie RMN en chimie de synthèse pour identifier les molécules. Les fréquences contenues dans le signal FID dépendent également de la présence d'autres spins nucléaires dans la même molécule. Le couplage nucléaire spin-spin, ou couplage J, scinde le signal en $2nI+1$ raies, avec n le nombre de spins voisins et I le nombre quantique de spin des atomes voisins. L'interaction quadripolaire est le résultat de l'interaction entre le spin nucléaire et les gradients de champ électrique au niveau du noyau. Elle ne se manifeste que sur les noyaux de spin $>1/2$ car ils ont un moment quadripolaire électrique. Elle est généralement responsable d'une relaxation rapide et de raies larges pour les liquides, tandis que pour les solides le spectre peut être fortement complexifié.

3.3.7. La transformée de Fourier

Ces fréquences d'oscillation très proches sont difficilement identifiables dans le domaine temporel. Le signal est donc converti dans le domaine fréquentiel (spectre) afin de séparer les différentes composantes plus facilement. Cette conversion est effectuée à l'aide d'un processus mathématique appelé transformée de Fourier (TF) (figure 15). Son implémentation algorithmique (Fast Fourier transform, FFT) permet un calcul rapide. La FFT, combinée à l'utilisation d'impulsions qui couvrent la gamme complète des fréquences à observer, a permis d'augmenter considérablement la sensibilité de la méthode et de mesurer des noyaux d'abondance isotopique faible comme ^{15}N , ^{31}P , ^{29}Si et ^{13}C .

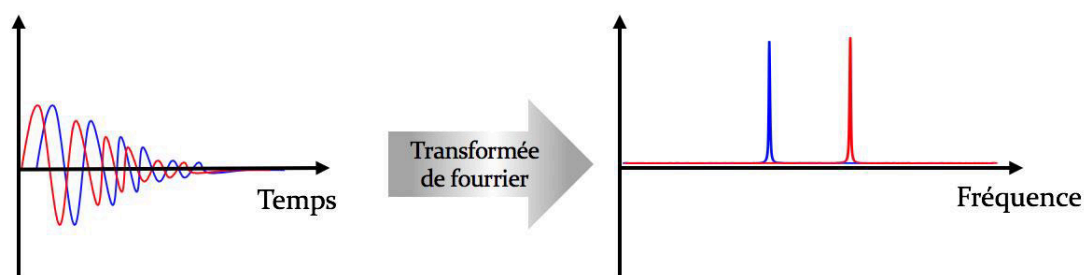


Figure 15 Illustration d'un signal FID contenant 2 fréquences et du spectre correspondant obtenu par transformation de Fourier.

3.3.8. Le déplacement chimique

En pratique, la variation de la fréquence d'oscillation, ou déplacement chimique δ , est très faible par rapport à la fréquence de Larmor. Elle est exprimée en partie par million (ppm) :

$$\delta = \frac{\nu_0 - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} * 10^6$$

Le déplacement chimique correspond à la différence relative en fréquence entre le pic observé ν et une fréquence de référence ν_{ref} . On utilise la différence relative pour éviter de dépendre de la valeur du champ magnétique B_0 utilisé pour la mesure.

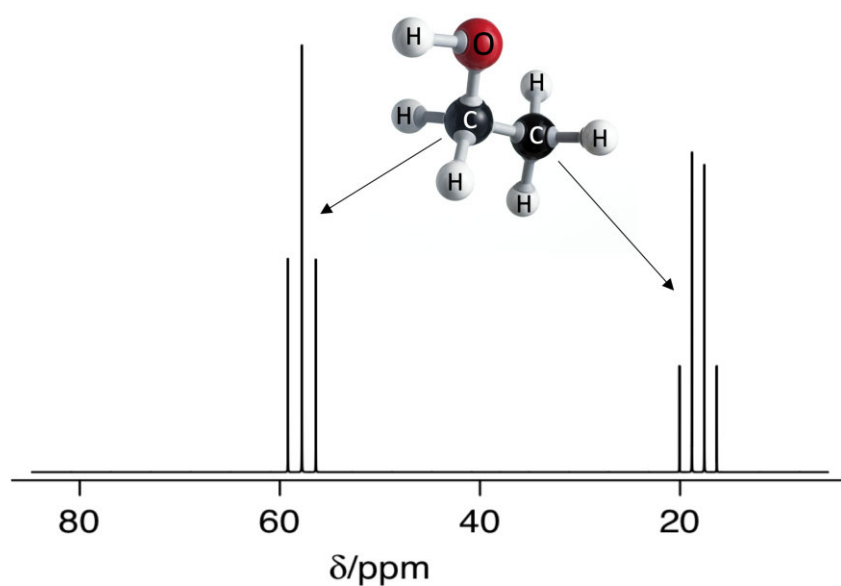


Figure 16 Spectre RMN en ^{13}C de l'éthanol dans un champ magnétique 4.7 T. L'échelle de déplacement chimique δ augmente toujours de droite à gauche (convention universelle en RMN). [36][39]

Références

- [1] « Le stockage de l'énergie | Think Smartgrids ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thinksmartgrids.fr/actualites/le-stockage-de-lenergie/>. [Consulté le: 07-août-2018].
- [2] J.-M. Tarascon et P. Simon, *Le stockage électrochimique de l'énergie: Verrous actuels et recherches développées par le réseau RS2E*. ISTE Editions, 2015.
- [3] « Les technologies actuelles de stockage et leur état de maturité ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Le-stockage-massif-de-l-energie/Les-technologies-actuelles-de-stockage-et-leur-etat-de-maturite>. [Consulté le: 23-janv-2019].
- [4] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [5] A. Oury, « Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique à circulation d'électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux », p. 255.
- [6] « Batteries électriques et supercondensateurs - ERH2-Bretagne ». [En ligne]. Disponible sur: <http://erh2-bretagne.over-blog.com/page-1256110.html>. [Consulté le: 23-janv-2019].
- [7] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod, 2014.
- [8] « Cours de mécanique et électromagnétisme - Pierre-Louis Cayrel ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cayrel.net/?Cours-P1-Mecanique>. [Consulté le: 28-janv-2019].
- [9] H. Helmholtz, « Studien über electrische Grenzschichten », *Annalen der Physik*, vol. 243, n° 7, p. 337- 382, janv. 1879.
- [10] M. Gouy, « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte », *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 9, n° 1, p. 457- 468, 1910.
- [11] D. L. Chapman, « LI. A contribution to the theory of electrocapillarity », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, n° 148, p. 475- 481, avr. 1913.
- [12] J. Arnold, J. H. (Albuquerque Aubert, R. L. (Albuquerque Clough, P. B. (Albuquerque Rand, et A. P. (Albuquerque Sylwester, « Low density microcellular carbon foams and method of preparation », AT & T CORP, US 4832881, janv. 1989.
- [13] T. Brousse, D. Bélanger, et J. W. Long, « To Be or Not To Be Pseudocapacitive? », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 5, p. A5185- A5189, janv. 2015.
- [14] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, et F. Béguin, « Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium », *Journal of Power Sources*, vol. 153, n° 1, p. 183- 190, janv. 2006.
- [15] J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin, et O. Crosnier, « Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes », *MRS Bulletin*, vol. 36, n° 07, p. 513- 522, juill. 2011.
- [16] N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, G. Buvat, F. Favier, et T. Brousse,

« Electrochemical study of aqueous asymmetric FeWO₄/MnO₂ supercapacitor », *Journal of Power Sources*, vol. 326, n° Supplement C, p. 695- 701, sept. 2016.

[17] P. Simon et Y. Gogotsi, « Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems », *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, n° 5, p. 1094- 1103, mai 2013.

[18] H. Shi, « Activated carbons and double layer capacitance », *Electrochimica Acta*, vol. 41, n° 10, p. 1633- 1639, juin 1996.

[19] D. Qu, « Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 109, n° 2, p. 403- 411, juill. 2002.

[20] P. J. F. Harris et S. C. Tsang, « High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons », *Philosophical Magazine A*, vol. 76, n° 3, p. 667- 677, sept. 1997.

[21] « Grand dossier sur les supercondensateurs - Supercondensateur ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.supercondensateur.com/dossiersupercondensateurs#pseudo-supercondensateurs>. [Consulté le: 10-oct-2017].

[22] P. J. F. Harris, « New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, n° 4, p. 235- 253, oct. 2005.

[23] R. Dash *et al.*, « Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications », *Carbon*, vol. 44, n° 12, p. 2489- 2497, oct. 2006.

[24] « Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications | B. E. Conway | Springer ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.springer.com/us/book/9780306457364>. [Consulté le: 16-août-2018].

[25] R. Kötz et M. Carlen, « Principles and applications of electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 15, p. 2483- 2498, mai 2000.

[26] P. Simon et Y. Gogotsi, « Materials for electrochemical capacitors », *Nat Mater*, vol. 7, n° 11, p. 845- 854, nov. 2008.

[27] « www.bluecar.fr ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bluecar.fr/>. [Consulté le: 30-sept-2018].

[28] « Watt System : bus électrique à supercondensateur Made in France - Supercondensateur ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.supercondensateur.com/watt-system-bus-a-supercondensateur>. [Consulté le: 30-sept-2018].

[29] J. R. Miller et P. Simon, « MATERIALS SCIENCE: Electrochemical Capacitors for Energy Management », *Science*, vol. 321, n° 5889, p. 651- 652, août 2008.

[30] M. Goldman, « Autour de ses premiers acteurs... et après », p. 4.

[31] F. Bloch, « Nuclear Induction », *Phys. Rev.*, vol. 70, n° 7- 8, p. 460- 474, oct. 1946.

[32] E. M. Purcell, H. C. Torrey, et R. V. Pound, « Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid », *Phys. Rev.*, vol. 69, n° 1- 2, p. 37- 38, janv. 1946.

[33] P. C. Lauterbur, « Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance », *Nature*, vol. 242, p. 190- 191, 1973.

[34] P. Mansfield et P. K. Grannell, « NMR “diffraction” in solids? », *Journal of*

Physics C: Solid State Physics, vol. 6, n° 22, p. L422- L426, nov. 1973.

[35] E. R. Andrew, « Magic Angle Spinning in Solid State n.m.r. Spectroscopy », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 299, n° 1452, p. 505- 520, mars 1981.

[36] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley & Sons, 2001.

[37] J. Keeler, *Comprendre la RMN*. PPUR Presses polytechniques, 2015.

[38] J. Keeler, *Comprendre la RMN*. PPUR Presses polytechniques, 2015.

[39] A. M. Helmenstine *et al.*, « Ethanol Molecular and Empirical Formula », *ThoughtCo*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thoughtco.com/ethanol-molecular-and-empirical-formula-608476>. [Consulté le: 29-janv-2019].

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

1	<i>Étude des mécanismes de charge dans les supercondensateurs</i>	2
1.1	L'interface électrode/électrolyte en l'absence de potentiel.....	4
1.2	Les différents mécanismes de charge proposés dans la littérature.	6
1.2.1	Étude du mécanisme de charge par simulations numériques :.....	7
1.2.2	Étude du mécanisme de charge par diffusion de Neutrons (SANS) et rayons X (SAXS)	12
1.2.3	Étude du mécanisme de charge par spectroscopie infrarouge	13
1.2.4	Étude du mécanisme de charge par EQCM	14
1.2.5	Étude du mécanisme de charge par RMN	17
1.2.6	Mesures de coefficients de diffusion par RMN-PFG.....	25
1.2.7	Conclusion	27
2	<i>Conclusion et objectif de la thèse.....</i>	28

Chapitre II

État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Comme mentionné dans le chapitre précédent sur les modèles de double couche électrique, la structure de cette dernière a été étudiée depuis 1879 avec le premier modèle proposé par Helmholtz [1], Gouy [2]-Chapman [3] ainsi que le modèle de Stern [4] qui combine les deux modèles précédents. De nos jours, ces modèles théoriques sont toujours utilisés comme base pour la compréhension et l'optimisation des condensateurs à double couche électrique. Néanmoins, le développement des matériaux nanoporeux à base de carbone comme matériau actif des électrodes a introduit des nouveaux effets, liés notamment au confinement des ions de l'électrolyte dans des pores de tailles proches de celles des ions (amenant à leur désolvatation). L'arrangement des ions dans la porosité d'un matériau carboné n'étant plus la même que sur une surface plate selon les prédictions des anciens modèles théoriques, des nouveaux défis sont apparus pour déterminer la nature de l'interface électrode/électrolyte et comprendre le mécanisme de charge. Les solutions à ces nouveaux problèmes doivent être basées sur des méthodes expérimentales adaptées ainsi que des simulations numériques prenant en compte ces nouveaux paramètres.

Les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte sont diverses et variées selon que l'on souhaite sonder la diffusion des ions de l'électrolyte dans le sein du matériau d'électrode ou encore le mécanisme d'adsorption des ions à la surface des électrodes. Les simulations numériques sont aussi des outils très efficaces notamment pour l'étude des phénomènes physico-chimiques dans les supercondensateurs. Parmi les méthodes de simulation les plus utilisées : les calculs de dynamique moléculaire (DM).

1 Étude des mécanismes de charge dans les supercondensateurs

Les premières études montrant le rôle clé de la taille des pores du carbone sur la capacité de stockage des ions ont été réalisées les années 2005 [5]. Les études effectuées par Chmiola et al. et Raymundo-Piñero et al. en 2006 [6], [7] montrent une augmentation anormale de la capacité dans les carbones poreux ayant des pores de petite taille (sub-nanométriques) (figure 1A et E, respectivement), et ont remis en question le mécanisme de charge des supercondensateurs présumé jusque-là, fondé sur la relation entre la surface spécifique et la capacité gravimétrique. En effet, ces travaux

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

ont confirmé des observations réalisées précédemment [5] concernant la désolvatation partielle des ions à l'intérieur des pores pendant la charge du supercondensateur. Il a été avancé à la suite de ces travaux que la désolvatation permettait de réduire la distance d (figure 1B,C,D) entre les ions et les centres de charge électronique ce qui permettrait une augmentation considérable de la capacité.[6], [7]

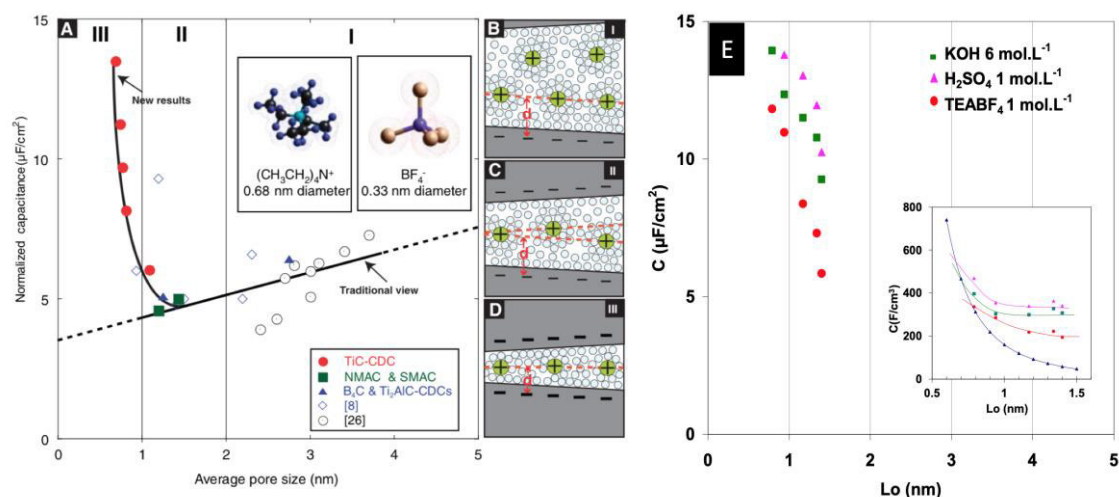


Figure 1 A) Capacité spécifique normalisée (BET) pour différents carbones avec du tétraéthylammonium - tétrafluoroborate comme électrolyte. La capacité normalisée décroît avec la diminution de la taille des pores jusqu'à une valeur critique, contrairement aux anciennes prévisions qui indiquaient une diminution continue. B-D) Représentation des ions solvatés dans les pores avec différentes distances d à la surface du pore, en B) supérieure à 2 nm, en C) entre 1 et 2 nm, et en D) inférieure à 2 nm. E) Capacité spécifique normalisée par surface spécifique et par volume poreux (insert) pour une série des carbones poreux avec différentes tailles moyennes des pores obtenue dans 6 mol.L⁻¹ de KOH, 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de TEABF₄/AN comme électrolyte.

L'analyse des performances électrochimiques dans différents milieux électrolytiques (Figure 1E) montre qu'une taille de pores adaptée est plus importante qu'une grande surface spécifique pour obtenir des valeurs importantes de capacité.[6] La Figure 2 montre que quel que soit le milieu électrolytique, il y a une saturation de la capacité pour des valeurs de surface spécifique plus élevées que 2000 m²/g. Les capacités plus élevées dans les électrolytes aqueux proviennent de la contribution de la pseudocapacité intrinsèque liée à des réactions redox réversibles entre les groupes oxygénés de la surface du carbone et l'électrolyte. De son côté, la saturation de la capacité gravimétrique observée dans les matériaux à grande surface pour tous les milieux électrolytiques, est liée à l'augmentation de la largeur moyenne des pores. Bien que le volume poreux soit très élevé, les pores trop larges ne permettraient pas une participation efficace à la formation de la double couche.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

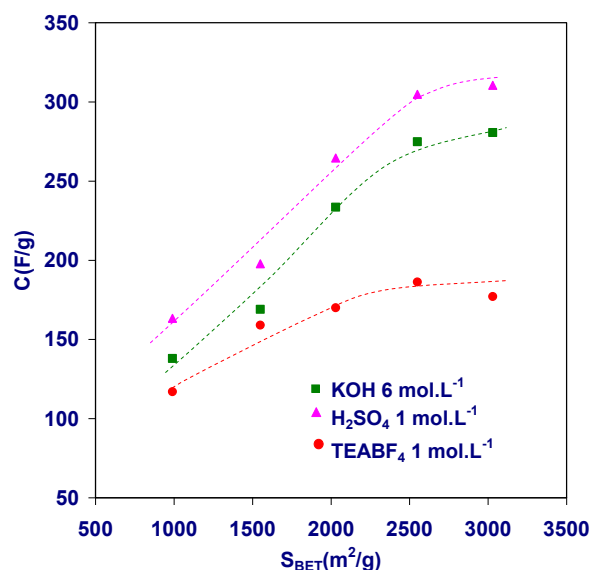


Figure 2 Capacité gravimétrique d'une série de carbones activés dans 6 mol.L⁻¹ de KOH, 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de TEABF₄/AN en fonction de la surface spécifique BET. Les données sont obtenus pour des cycles galvanostatiques à 100 mA.g⁻¹. [7]

Compte tenu de ces surprenantes découvertes, des études expérimentales et théoriques novatrices se sont multipliées dans le but de mieux comprendre les paramètres influençant le mécanisme de charge à plus petite échelle. Elles ont montré que le mécanisme de stockage de charge dans les électrodes microporeuses est plus complexe, et plusieurs facteurs peuvent avoir un rôle dans la dynamique de la charge et la capacité du supercondensateur : le réarrangement pendant le confinement des ions, lui-même associé à la taille des pores [8], [9], ainsi que les propriétés de surface des pores [10].

1.1 L'interface électrode/électrolyte en l'absence de potentiel

En raison de sa grande surface spécifique et par la présence des pores de taille nanométrique, les carbones poreux sont bien connus pour leur capacité d'adsorption des molécules/ions en phase gaz ou liquide. Des expériences de RMN et des simulations de dynamique moléculaire (DM) ont confirmé que les électrodes à base de carbone nanoporeux contiennent généralement un grand nombre d'ions dans la porosité avant qu'une différence de potentiel soit appliquée aux bornes des électrodes. Ainsi, la compréhension de l'état de l'interface électrode-électrolyte en l'absence de potentiel appliqué est essentielle avant d'entreprendre l'étude des mécanismes de charge.

Kondrat et Kornyshev [11], [12] avaient classés les pores en deux catégories selon s'ils sont remplis d'ions de l'électrolyte - pores « ionophiles » - ou ne contiennent aucun ion - on parle de pores « ionophobes » -

Les résultats des simulations de dynamique moléculaire (figure 3) et de spectroscopie RMN (figure 4) se sont accordés sur la prédominance de pores remplis en l'absence de potentiel appliqué.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

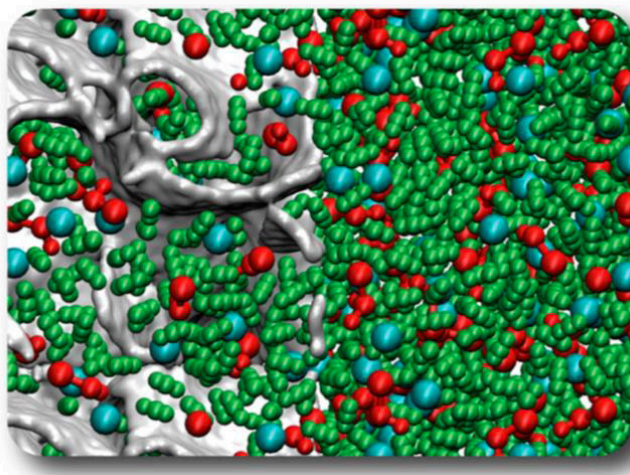


Figure 3 Snapshot d'une simulation de DM montrant la présence d'ions et de solvant dans les pores à 0 V, les boules rouges, bleu et vertes correspondent aux cations, anions et molécules de solvant respectivement.[13]

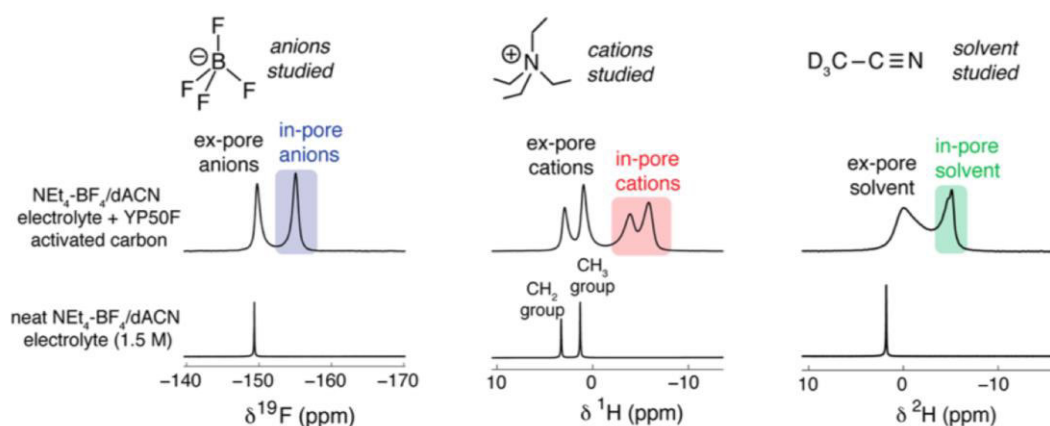


Figure 4 Spectres RMN en rotation à l'angle magique(5 kHz) d'un carbone activé YP50F imprégné avec de l'électrolyte TEABF₄ à une concentration de 1.5 M dans ACN-d₃. L'acétonitrile deutéré ACN-d₃ est utilisé afin de différencier le signal des cations et du solvant en RMN du ¹H, ACN-d₃ étant alors invisible.

La population des ions à l'intérieur de la porosité a été quantifiée à 0 V par des simulations de dynamique moléculaire (MD) ainsi que par spectroscopie RMN pour différents carbones et électrolytes (résumé dans le tableau ci-dessous, extrait de Forse et al.[13])

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Tableau 1 Populations ioniques à l'intérieur des pores à 0 V, issues des simulations de dynamique moléculaire (DM) et des expériences de spectroscopie RMN.

Carbone	Électrolyte	Concentr-ation	Méthode	Taille de pores	Ions adsorbée à 0V/	Réfs
YP50F	EMI-TFSI	/	RMN	1.01 nm	1.80 mmol/g	[14]
YP50F	Py ₁₃ -TFSI	/	RMN	1.01 nm	1.60 mmol/g	[14]
CDC	BMI-PF ₆	/	MD	0.93 nm	1.87 mmol/g	[8]
Pores en fente	EMI-TFSI	/	MD	1.10 nm	1.74 mmol/g	[15]
Pores en fente	EMI-TFSI	/	MD	1.00 nm	1.43 mmol/g	[16]
MWCNT	EMI-Cl	/	MD	1.36 nm	1.80 mmol/g	[17]
CNT	EMI-BF ₄	/	MD	1.08 nm	0.70 mmol/g	[18]
YP50F	EMI-TFSI/ACN	1.9 M	RMN	1.01 nm	1.20 mmol/g	[14]
YP50F	Py ₁₃ -TFSI/ACN	1.8 M	RMN	1.01 nm	1.10 mmol/g	[14]
CDC	BMI-PF ₆ /ACN	1.5 M	MD	0.93 nm	0.68 mmol/g	[9]
YP50F	TEA-BF ₄ /ACN	1.5 M	RMN	1.01 nm	0.86 mmol/g	[19]
YP50F	TEA-BF ₄ /ACN	0,75 M	RMN	1.01 nm	0.47 mmol/g	[19]
YP50F	TEA-BF ₄ /ACN	0,5 M	RMN	1.01 nm	0.31 mmol/g	[19]
PEEK AC	NaF aq	0,8 M/kg	RMN	1.55 nm	>0 mmol/g	[20]
PEEK AC	NaF aq	0,8 M/kg	RMN	0.58 nm	0 mmol/g	[20]

Même si la concentration de l'électrolyte à l'intérieur de la porosité du carbone n'est pas au niveau du *bulk*, il y a une population importante d'ions adsorbés à l'interface électrode/électrolyte avant de réaliser une polarisation, à condition d'être en milieu organique (ACN ou liquide ionique). Il faut noter que dans le cas de NaF en milieu aqueux, il n'y a apparemment pas d'ions spontanément adsorbés dans la porosité.

1.2 Les différents mécanismes de charge proposés dans la littérature.

Avec l'essor des nouvelles techniques expérimentales *in situ* (spectroscopie RMN, microbalance électrochimique à cristal de quartz (EQCM), spectroscopie infrarouge (IR) et mesures de diffusion) et la possibilité de coupler plusieurs d'entre elles, on a désormais la possibilité d'étudier les supercondensateurs en état de charge ou encore en fonctionnement pour les méthodes adaptées à une caractérisation *in situ* voire *operando*.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Cela a d'autant plus engendré des réponses aux questions sur la dynamique et la diffusion des ions.

1.2.1 Étude du mécanisme de charge par simulations numériques :

Les méthodes de simulation numériques sont extrêmement efficaces dans l'étude des supercondensateurs car elles permettent de proposer des modèles décrivant les mécanismes de charge à des échelles locales (sub-nanométriques). L'une des principales difficultés des simulations numériques est liée à la structure complexe des électrodes carbonées. Les représentations de cette dernière sont généralement sous forme de pores en fente ou cylindriques [10], [21], [22]. La description de la structure du carbone à l'échelle atomique de façon réaliste et précise n'est donc pas facilement réalisable et nécessite des temps de simulations importants à cause du grand nombre d'atomes à prendre en compte. De plus, des facteurs comme la fonctionnalité de surface et la conductivité électronique des électrodes sont rarement pris en compte dans les simulations numériques des matériaux carbonés. En effet, des expériences et des simulations ont montré que les conditions utilisés dans la synthèse du carbone avaient un effet important sur leur structure [23]–[26]. Ce classement, ainsi que la présence de groupes fonctionnels, a un impact sur la conductivité électronique des carbones et leurs performances en tant que matériaux d'électrode [13]. Dans les simulations moléculaires, il existe deux approches principales pour traiter la charge de l'électrode: (i) charge constante et (ii) potentiel constant. Dans l'approche à charge constante, les charges sont attribuées aux atomes de carbone au début des simulations et maintenues constantes tout au long. En tant que telle, cette approche néglige l'existence d'une redistribution de la charge sur l'électrode. L'approche inverse consiste à considérer l'électrode comme métallique et à inclure la fluctuation des charges d'atome de carbone dans les simulations [13].

1.2.1.1 Méthode de champ moyen

La théorie de champ moyen a été proposée par Kornyshev en 2007, et elle est basée sur un modèle de Poisson-Boltzmann, avec une modification pour tenir compte du volume fini occupé par les ions. Quand le liquide est considéré très pauvre en ions (très peu dense), la loi se réduit à la loi non linéaire de Gouy-Chapman. Cette théorie a été adaptée pour des solutions concentrées ou des liquides ioniques purs en contact avec une électrode plane. Les théories du champ moyen ont mis en évidence l'effet de compactage des ions dans les espaces confinés par des parois chargées. Le compactage des ions de même charge dans les pores étroits de surface métallique subissent l'effet d'écrantage de leur charge : « l'effet superionique » en raison du filtrage des interactions électrostatiques par la paroi poreuse chargée [27].

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

1.2.1.2 Simulations Monte-Carlo

Des simulations Monte-Carlo ont été effectuées sur un modèle de liquide ionique dans des nanopores métalliques [28]. Ces dernières ont permis de confirmer :

- 1) l'effet superionique à l'origine de l'augmentation de la capacité avec la diminution de la taille des pores en raison des forces agissant sur les ions et le filtrage des interactions électrostatiques dans les pores étroits.
- 2) la saturation de la densité des pores étroits avant qu'ils ne soient complètement remplis de contre-ions. Pour les pores étroits, la capacité en fonction de la tension présente un pic avant de descendre à zéro. Ce pic résulte de la saturation de la densité totale des ions dans un pore (remplissage complet) qui se produit avant que les pores ne soit remplis que de contre-ions. Figure 5)

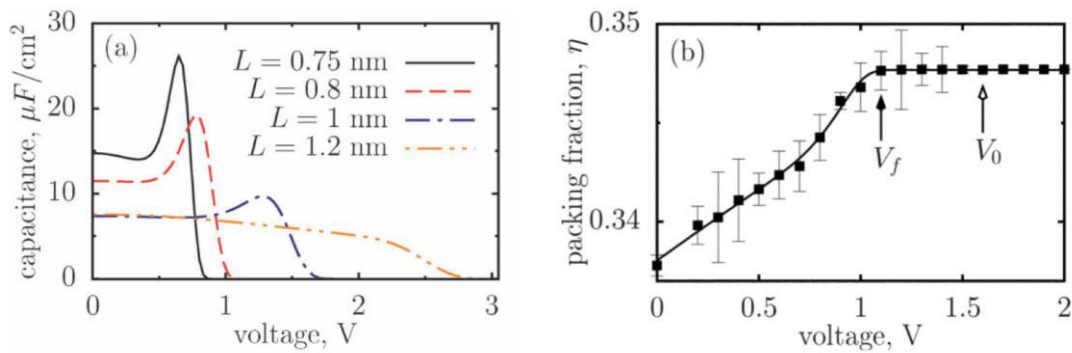


Figure 5 a) Capacité par unité de surface en fonction de la tension pour différentes largeurs de pores, b) Compactage des ions dans un pore. La fraction de volume occupée par les ions est représentée en fonction de la tension pour une largeur de pore $L = 1$ nm. La flèche pleine indique la tension V_f (1,1 V) à laquelle la densité totale des ions atteint son maximum ("remplissage complet" à une largeur de pore donnée), et la flèche vide indique la tension V_0 (1,6 V) au-dessus de laquelle la charge totale accumulée dans les pores sature [28]

Des simulations par *Reverse Monte Carlo* (RMC) ont également été effectuées en utilisant des données XRD par Tanaka et al., en 2010, sur des molécules adsorbées dans des nanopores de fibres de carbone activé (1 nm de taille de pores).[29] Les résultats obtenus étaient en adéquation avec les résultats expérimentaux, notamment sur l'arrangement des molécules de propylène carbonate (PC) dans les pores en forme de fente. En l'absence de sel, les molécules de solvant sont arrangées dans les pores de façon uniforme et l'addition de sel a engendré une variation de la distribution des molécules de solvant et favorisé leur orientation le long des parois (voir la figure 6).

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

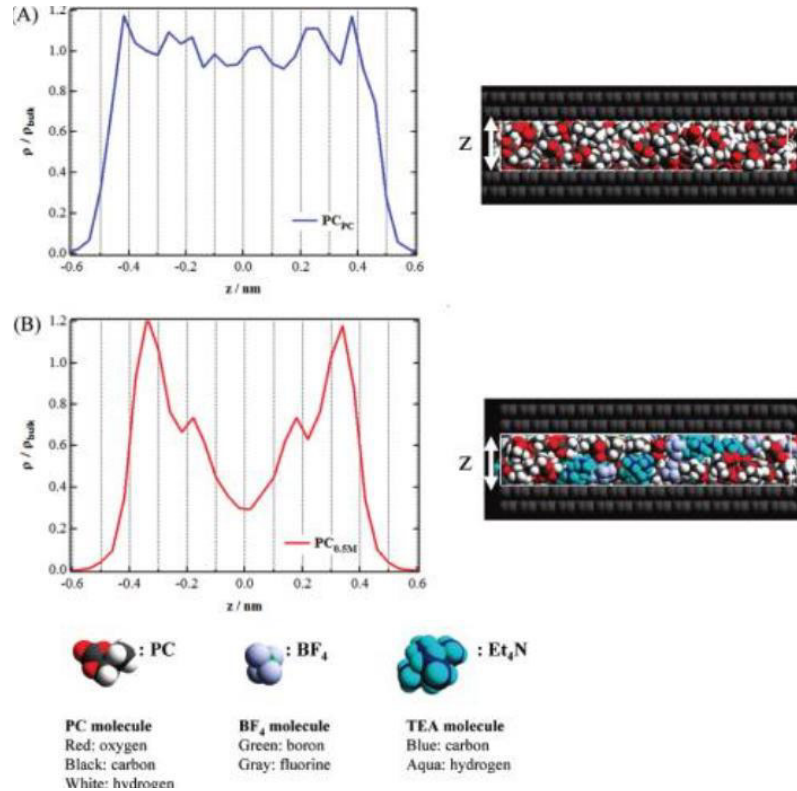


Figure 6. Snapshots et distributions des molécules de propylène carbonate (PC) le long de la largeur d'un pore A) PC pure, B) solution de TEABF₄ et PC à 0.5 M.[29]

1.2.1.3 Calculs de DM

Les simulations de dynamique moléculaire (DM) fournissent une description précise des corrélations et interactions entre les particules et fournissent une description de leurs comportements dynamiques à l'échelle nanométrique. Les mouvements des molécules et des atomes sont caractérisés par la résolution d'équations de mouvement de Newton avec des solutions numériques (ex. méthode Verlet).[30] Les forces que subissent les particules sont calculées à partir des champs de forces spécifiques ou des potentiels interatomiques. A partir des simulations de DM on peut obtenir une image complète de l'évolution dynamique du système et de ses caractéristiques macroscopiques. le temps de calcul dépend directement du nombre de particules simulées. Les systèmes de supercondensateurs généralement étudiés comportent plusieurs milliers d'atomes nécessitant des temps de calcul colossaux. Des méthodes de parallélisations des codes sont appliquées afin de limiter les temps de calculs.[31]

Dans le cas des supercondensateurs, on peut obtenir la distribution et le mouvement des ions de l'électrolyte afin de comprendre leur mécanisme de stockage et de transport à l'échelle atomique. Deux approches principales sont utilisées pour traiter la charge dans les électrodes : la première consiste à considérer une charge constante et la deuxième à considérer un potentiel constant.[9]

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

La représentation idéale des supercondensateurs dans les simulations de DM devrait être une représentation réaliste de la structure de l'électrode de carbone ainsi que sa conductivité. Cependant cette dernière implique l'utilisation d'un grand nombre d'atomes afin de représenter la structure poreuse ainsi qu'une approche en potentiel constant, ce qui est très coûteux en terme de calculs. À ce jour, seules quelques études ont été effectuées en combinant les deux caractéristiques.[8], [9].

Les simulations de DM ont permis de mettre en évidence plusieurs aspects fondamentaux importants pour la compréhension des processus opérant à l'échelle microscopique lors de la charge des supercondensateurs. Un mécanisme de charge expliquant l'augmentation de la capacité dans les électrodes de carbone microporeuses a été proposée par Merlet et al. en utilisant un modèle réaliste de supercondensateur. Celui-ci a permis de démontrer qu'en réalité, l'augmentation de la capacité n'était pas uniquement lié à la surface spécifique, soulignant l'importance de la microstructure des électrodes ainsi que la taille des pores. L'électrode étant préalablement mouillée en l'absence de potentiel, la charge se fait par un processus d'échange d'ions avec l'électrolyte du bulk tout en maintenant un volume constant de liquide dans les électrodes. Les simulations d'électrodes en CDC avec une structure poreuse et de graphite avec une structure plane ont mis en évidence les effets dits « overscreening » sur les électrodes nanoporeuses. En effet, dans ces dernières, seule une couche d'ions peut être présente à l'intérieur des pores (figure 7) contrairement à celles en graphite où plusieurs couches d'ions de charges alternées s'étendent de la surface chargée jusqu'au *bulk*. L'efficacité du stockage dans les électrodes nanoporeuses proviendrait de l'effet de confinement qui permet d'éviter ces effets de « overscreening ». Cependant ce phénomène n'est pas l'unique cause de l'augmentation anormale de la capacité, des études supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre le phénomène à l'échelle atomique.[8]

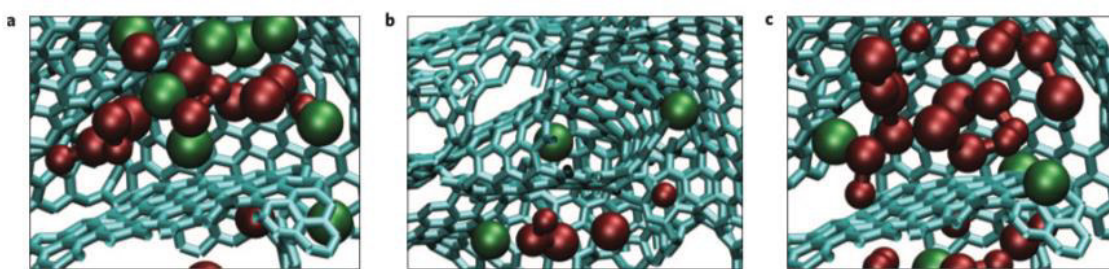


Figure 7. Structure typique de liquide ionique à l'intérieur des pores de CDC-2000 (boules rouges : BMI^+ , boules vertes : PF_6^-). a) Structure locale de l'électrode positive (+0.5 V), où la densité ionique est augmentée et b) vue d'un anion dans un pore de type nanotube chargé positivement (+0.5 V) et en c) structure locale de l'électrode négative (-0.5 V).

D'autres simulations de DM d'électrodes en CDC avec un liquide ionique pur ($BMI- PF_6$) semblent montrer que le stockage des charges n'était pas uniquement basé sur l'adsorption des contre-ions mais plutôt sur une adsorption pure de contre-ions à l'électrode positive et un échange d'ions à l'électrode négative. Il apparaît donc que les anions joueraient un rôle dominant dans le mécanisme de charge pour ce type

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

d'électrolyte. Un comportement similaire a été observé pour le même carbone associé à un électrolyte organique (BMI – PF₆ / ACN) montrant que dans ce système, le solvant n'avait pas d'effets significatif sur le mécanisme de charge. [8], [9]

Pour un modèle de supercondensateurs contenant des pores en forme de fente et un liquide ionique (1-ethyl-3-methylimidazolium–bis(trifluoromethanesulfonyl)imide : EMI–TFSI), les résultats montrent que le mécanisme de charge de l'électrode positive était une combinaison d'échange d'ions et de désorption de co-ions (départ des cations). Tandis qu'à l'électrode négative, le mécanisme serait une combinaison d'échange d'ions et d'adsorption de contre-ions (adsorption des cations). Ce qui impliquerait alors que les cations soient plus actifs que les anions dans un tel système [32]

Ces différentes études de DM indiquent que plusieurs effets comme le compactage et les énergies d'interaction entre les ions peuvent être à l'origine du mécanisme de stockage de charge dans les supercondensateurs. On peut éventuellement noter un facteur 4 entre la quantité d'ions dans les électrodes chargées de deux modèles de carbone sous un potentiel identique (4 fois plus grande capacité pour les modèles de CDC désordonnées comparé aux modèles de pores en forme de fente [9]. Cela est en partie dû au fait que dans les électrodes désordonnées, les deux côtés des feuilles de carbone sont accessibles aux ions, tandis dans le système avec des pores en forme de fente, une seule surface est accessible aux ions. Ce qui donne des capacités plus importantes pour les électrodes désordonnées avec des feuilles de carbone incurvées qui facilite la séparation des charges. Des sites d'adsorption plus confinés permettent un stockage plus efficace de la charge que les sites de forme plane, probablement parce que les surfaces incurvées maximisent les interactions coulombiennes entre les surfaces de carbone et les contre-ions (tout en filtrant les interactions répulsives entre contre-ions) [16]

En conclusion, les résultats obtenus par simulations numériques ont permis de mettre en lumière plusieurs aspects microscopiques liés au mécanisme de charge dans les supercondensateurs. Outre la surface spécifique, l'importance de la microstructure des électrodes et la taille des pores dans l'augmentation de la capacité a été soulignée. Ainsi des sites d'adsorption plus confinés permettraient un stockage plus efficace de la charge. Les différences de comportement entre les anions et les cations de différents électrolytes associés à différentes structures d'électrodes démontrent l'intérêt d'une bonne compréhension des effets pouvant être à l'origine du mécanisme de stockage de charge comme le compactage dans les pores et les énergies d'interaction ions/ions et ions/surface en vue d'une optimisation des performances des supercondensateurs. Cependant, ces techniques présentent encore des zones d'ombre et des méthodes expérimentales sont nécessaires pour sonder directement les mécanismes de charge dans les supercondensateurs à base de carbone.

1.2.2 Étude du mécanisme de charge par diffusion de Neutrons (SANS) et rayons X (SAXS)

Les techniques de diffusion aux petits angles (SANS / SAXS ; *Small Angle Neutron Scattering* / *Small Angle X-Ray Scattering*) peuvent, dans certains cas, permettre d'étudier l'accessibilité des molécules aux pores de différentes tailles, en observant l'atténuation (remplissage partiel) ou la disparition (remplissage complet) de la diffusion. Les expériences de SANS sondent la diffusion des différents atomes de l'électrolyte et de l'électrode. Avec la mesure de l'intensité des neutrons diffusés par l'électrode de travail à différents potentiels, on peut obtenir les modifications qualitatives des populations d'ions dans les pores *in situ*. Dans une étude sur des supercondensateurs avec un électrolyte aqueux (H_2SO_4) et des électrodes en carbone activé, les variations d'intensités diffusées observées étaient dominées par une migration des ions contenant de l'hydrogène et des molécules de solvant. Sur cette base, il a été déduit que la charge était entraînée par un processus d'échange d'ions [33]. Un mécanisme de charge basé sur un échange d'ions a été aussi retrouvé pour des supercondensateurs carbone/carbone avec un électrolyte organique (1 M TEABF₄ dans ACN-d₃). Les cations TEA⁺ sont absorbés dans les pores de l'électrode négative, tandis que les anions BF₄⁻ sont éjectés et l'inverse pour l'électrode positive. [34]

Une observation intéressante faite avec ces expériences est que les variations d'intensités diffusées les plus importantes ont été enregistrées pour les plus petits pores confirmant les résultats expérimentaux des performances électrochimiques présentés dans la section 1.1 et des résultats obtenus par DM. [9]

La limitation des mesures de SANS réside en la quantification des espèces ioniques dans les pores à différents potentiels. Cette dernière n'est pas facile à cause de la dépendance de l'intensité des neutrons diffusés des populations de cations, d'anions ainsi que des molécules de solvant simultanément, la technique n'étant pas sélective à cause de la forte interaction des neutrons avec l'hydrogène.

Prehal et al. ont développé des méthodes de transmission par rayons X *in situ* (XRT) et SAXS afin de mieux comprendre les mécanismes de charge des supercondensateurs carbone/carbone en milieux aqueux (CsCl, KCl et NaCl, avec des concentrations de 1 M).[35] Les analyses en XRT reposent sur les mesures des différents coefficients d'atténuation des rayons X des cations et des anions en supposant que les modifications de la quantité de solvant n'ont aucun effet significatif sur le signal. Les mesures de SAXS sur des électrodes de carbone poreux imprégnées d'électrolyte sous vide ont confirmé que les pores étaient remplis d'électrolyte à 0 V.

Des mesures de XRT *in situ* couplées aux données électrochimiques pendant le cyclage ont permis des mesures semi-quantitatives des variations des concentrations ioniques à différents potentiels. Les résultats ont montré un mécanisme de charge basé sur un échange d'ions pour les trois électrolytes étudiés (figure 8).[35]

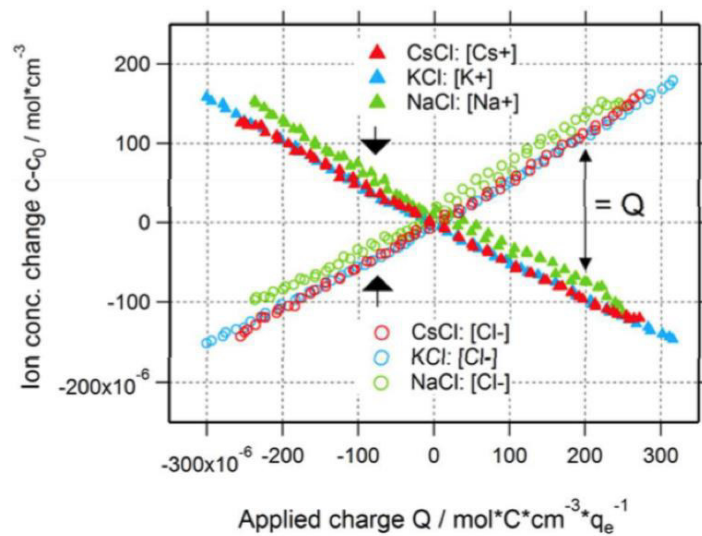


Figure 8. Variations des concentrations de cations et d'anions pour les trois électrolytes en fonction de la charge Q . On peut noter que la différence entre la concentration d'anions et de cations correspond bien à la charge (représentée par une flèche noir à droite). [35]

1.2.3 Étude du mécanisme de charge par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) a déjà été utilisée pour sonder les mécanismes de charge des supercondensateurs [36] [37]. Des expériences de spectro-électrochimie infrarouge *in situ* ont été appliquées à un supercondensateur à base de carbone dérivé de carbure de titane (TiC-CDC) avec un liquide ionique (EMI-TFSI) comme électrolyte en fonctionnement afin d'étudier la dynamique des ions. Les variations d'intensité des absorbances des cations et des anions ont été mesurées en fonction de la tension appliquée. Un rayonnement infrarouge est dirigé sur une électrode fixée sur la surface d'un cristal de réflectance totale atténuée en diamant. L'intensité du signal réfléchi est alors enregistrée. Les variations d'intensité des bandes d'absorbance rendent compte de l'entrée ou de la sortie des ions (EMI-TFSI) dans les pores des CDC lors d'un cycle de voltamétrie cyclique (CV). En effet, les ions ne sont plus détectés lorsqu'ils pénètrent dans la porosité des électrodes en CDC à cause des particules de carbone qui bloquent les rayons infrarouge. Par conséquent, le signal de l'absorbance diminue à mesure que les ions remplissent les pores et augmente à mesure que les ions quittent les pores. Les résultats obtenus ont fournis des preuves directes que les cations et les anions entrent et sortent des pores des CDC durant la charge et la décharge. Les pertes d'intensités enregistrées étaient approximativement les mêmes pour les cations et les anions. Ce qui suggère que les ions ont pénétré en profondeur entre les particules de carbone (au-delà de celle accessible par les photons infrarouge). Ces résultats ont été appuyés par des expériences effectuées sur des carbones non-poreux (oignons de carbone) qui n'ont montré aucun changement significatif des intensités d'absorbance pendant la charge, ce qui fournit une preuve directe que les électrodes non poreuses stockent les ions en

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

surface, permettant une charge et une décharge rapide avec seulement une légère variation de concentration dans le *bulk*.

Lorsqu'un mélange de liquide ionique et de solvant organique a été utilisé comme électrolyte avec des électrode en CDC, il a été observé que la capacité du solvant organique à pénétrer et sortir des pores des CDC lors de la charge et de la décharge variait en fonction de la concentration en liquide ionique (i.e. des concentrations plus élevées de LI peuvent faciliter le transport du solvant dans les pores à cause des interactions entre le solvant et le liquide ionique).[36]

Des mesures de spectro-électrochimie infrarouges en temps réel ont été aussi effectuées sur des supercondensateurs avec des électrodes à base de fibres de carbone poreux, (*Nanoporous Carbon Nanofibers* -NCNF-, surface spécifique de 1200 m²/g) avant et après une réactivation par KOH, pour doubler la surface spécifique, en utilisant un liquide ionique (EMIM-TFSI) comme électrolyte. Un potentiostat a été connecté à une cellule à deux électrodes et des expériences de voltamétrie cyclique ont été effectuées de 0 à 2 V avec différentes vitesses de balayage où un point est collecté toutes les secondes. Un minimum de trois balayages de tension sont effectués à chaque vitesse de balayage afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. Le but de ces expériences était de quantifier l'adsorption et la désorption des anions et des cations et obtenir des informations sur le mécanisme de charge fondamental. Les électrodes (NCNF) non réactivées par KOH ont montrés une diminution simultanée de la concentration des anions et des cations comme les ions pénètrent dans les nanopores pendant la charge. Une plus grande concentration d'anions est présente dans les nanopores à des tensions plus élevées (2 V vs 1 V). Dans les électrodes réactivées par KOH, la concentration en cations augmente et la concentration en anions diminue à mesure que les cations sortent et que les anions rentrent dans les pores durant la charge. Ces différences ont été attribuées à un effet de la fonctionnalité de surface sur le mécanisme de charge, les fibres réactivées contenant davantage d'oxygène en surface. Cependant, même si la fonctionnalité de surface est vraisemblablement un facteur à prendre en compte, la grande différence en texture poreuse des deux fibres ne permet pas de tirer des conclusions claires. Néanmoins, ces résultats soulignent l'importance de la structure de l'interface électrode / électrolyte dans l'optimisation des supercondensateurs à base de carbone.[37]

1.2.4 Étude du mécanisme de charge par EQCM

Les expériences EQCM figurent parmi les premières à étudier le mécanisme de charge des supercondensateurs. Levi et al. ont démontré qu'il était possible de mesurer les variations de la masse des électrodes de carbone poreux d'un supercondensateur pendant son fonctionnement en les déposant sur un cristal de quartz.[38]

Le principe consiste à mesurer les fréquences de résonance du cristal de quartz et les convertir en changements de masse à l'aide de l'équation de Sauerbrey. Ces expériences sont effectuées dans des conditions réelles de charge pendant la voltamétrie cyclique (5 mVs-1). Une mixture de 90% de poudre de carbone et 10% de liant (PVDF) dans N-

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

methylypyrrolidone est pulvérisé directement sur le cristal de quartz. Le cristal est par la suite placé dans un support relié à une cellule électrochimique en verre. L'électrode de référence est Ag / AgCl et la solution aqueuse a une concentration de 0,5 M de CsCl. Les variations en masse des électrodes sont ensuite comparées aux variations prédites en supposant que chaque charge électronique est compensée par un seul contre-ion adsorbé pour équilibrer la charge. Les écarts des variations en masse mesurées par rapport à celles attendues sont utilisés pour déduire les variations qualitatives des concentration d'ions dans les électrodes et ainsi proposer un éventuel mécanisme de charge.

Les premières études d'EQCM effectuées sur des électrodes de carbone activé en milieux aqueux (CsCl, 0.5M) ont suggéré un mécanisme de charge basé sur une adsorption de contre-ions. En revanche, d'autres expériences avec du chlorure de tétrabutylammonium (NBu₄Cl, 0.5 M) comme électrolyte possédant un cation volumineux, ont suggéré qu'on avait une adsorption de contre-ions à l'électrode positive et une désorption de co-ions à l'électrode négative. Le mécanisme de charge dans ce cas est dominé par la migration des anions (plus petits). Ces expériences ont mis en évidence la dépendance du mécanisme de charge vis-à-vis de la nature de l'électrolyte utilisé et de la taille des ions.[38]

Les études effectuées avec des électrolytes organiques ont identifié différents mécanismes de charge en fonction de la tension appliquée.[39] La figure (9.a) représente Γ (la quantité d'ions par unité de surface obtenues à partir des variations de masse des électrodes) en fonction de la quantité de charge Q pour des électrodes de carbone activé avec différents électrolytes organiques, TEABF₄/PC a deux concentrations (0.025 M, 0.1 M), TEABF₄/PC (0.1 M), TBABF₄/PC (0.1 M), TOABF₄/PC (0.1 M). Les régions de I à III représentent les densités de charge allant de petites aux grandes valeurs de Q . Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2. Mécanismes de charge suggérés pour les trois régions selon les variations de masse mesurées (cf Figure 9).

	Région I	région II	région III
Masse mesurée Vs masse attendue	Mesurée < Attendue	Mesurée = Attendue	Mesurée > Attendue
Mécanisme suggéré	Échanges d'ions	Adsorption de contre-ions	Adsorption de contre-ions et de solvant

- Pour la Région I, correspondant à de faibles densités de charge, les variations de masse mesurées sont inférieures à celles prédites. Cela suggère un mécanisme de charge basé sur un échange d'ions (en tenant en compte les masses respectives des anions et des cations).

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

- Pour la Région II, correspondant à des densités de charge intermédiaires, les variations de masse mesurées sont équivalentes à celles prédites. Ce qui suggère un mécanisme de charge basé sur une adsorption de contre-ions.
- Pour la Région III, correspondant à de grandes densités de charge, les variations de masse mesurées sont supérieures à celles prédites. Les variations de masse supplémentaires mesurées ont été attribuées aux molécules de solvant qui seraient rentrées dans les pores. Le mécanisme de charge serait alors basé sur une adsorption de contre-ions accompagnés de molécules de solvant.

Des expériences EQCM ont été effectuées pour comparer des électrolytes ayant des cations de différentes tailles. Il a été observé que le processus d'échange d'ions à l'électrode négative devenait plus important pour les cations les plus volumineux (TEA^+) avec désorption d'anions.[39] (figure 9.b)

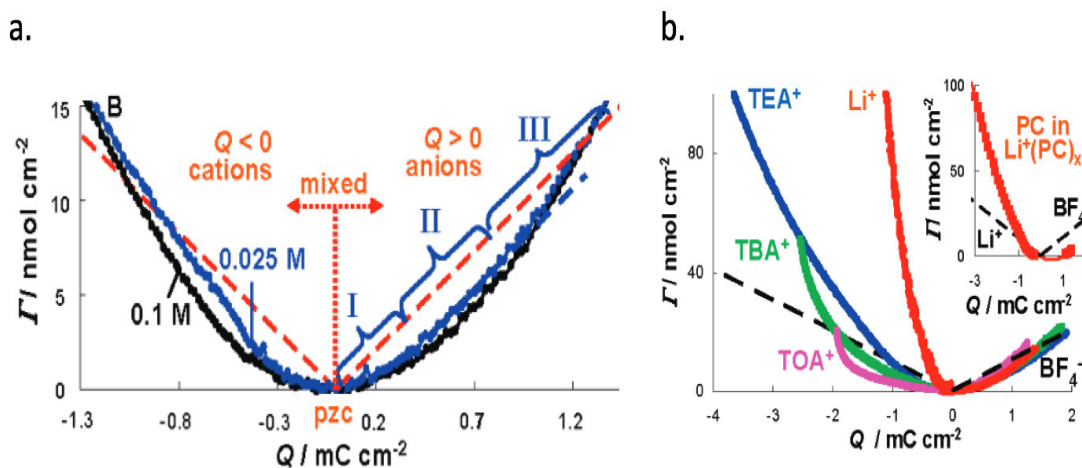


Figure 9. Quantité d'ions par unité de surface du cristal de quartz obtenues par les mesures des variations de masse de l'électrode. Les lignes en pointillé correspondent aux valeurs théoriques pour la charge par pure adsorption de contre-ions a) Mesures pour un carbone activé YP-17 et TEABF_4/PC à deux concentrations b) d'autres mesures pour le même carbone avec différents sels (0.1 M dans PC). [39]

Pour s'affranchir de la contribution du solvant dans la masse des électrodes, des expériences EQCM plus récentes ont été effectuées sur des électrodes de CDC avec un liquide ionique (EMI-TFSI). Ces expériences ont confirmé la dépendance du mécanisme de charge de la quantité de charge et donc de la tension appliquée. A des faibles densités de charge, le mécanisme de charge observé semble être basé sur un échange d'ions pour l'électrode chargée positivement et une adsorption de contre-ions pour l'électrode chargée négativement. Pour des plus fortes densités de charge, une adsorption de contre-ions a été observée pour les deux polarisations.

Pour aller plus loin, le liquide ionique (EMI-TFSI) a été dilué dans du solvant afin de voir les effets sur le mécanisme de charge. D'après les résultats, celui-ci n'a pas été affecté par la présence de l'ACN. Néanmoins une variation de la masse a été détectée au niveau de l'électrode négative. Cette dernière a été attribuée aux molécules de solvant entraînées par les cations (EMI) à l'intérieur des pores.[40]

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Des expériences EQCM combinées à des mesures d'impédance in situ ont récemment été effectuées par Lé et al. sur des électrodes à base de nanofeuilles de graphène verticales (VOGN) et un électrolyte organique TEABF₄ (0.5 M) . Cette technique a permis de fournir des informations de base sur le mécanisme de transfert de charge, mettant en évidence une importante contribution des anions. Ces résultats ont été confirmés avec des expériences électrogravimétrique plus avancées (ac-électrogravimétrie) montrant que les anions étaient les principaux vecteurs dans le stockage de l'énergie avec un soutien non négligeable des cations et du solvant.[41]

Les expériences d'EQCM ont apporté beaucoup d'éclaircissements sur la compréhension du mécanisme de charge des supercondensateurs. Néanmoins, comme la masse de l'électrode mesurée dépend simultanément de plusieurs paramètres tels que la masse des cations, des anions ainsi que du solvant, l'EQCM est une technique assez limitée pour une détermination précise des populations d'ions adsorbées dans la porosité des électrodes. Le mécanisme de charge étant difficilement quantifiable avec ces observations, il est nécessaire de la compléter avec d'autres techniques expérimentales.

1.2.5 Étude du mécanisme de charge par RMN

L'un des avantages de la RMN dans l'étude des supercondensateurs est sa sensibilité à l'environnement chimique des noyaux : on peut ainsi observer un décalage du déplacement chimique de 5-7 ppm des espèces qui sont adsorbées dans la porosité du carbone comparé à celles qui ne sont pas adsorbées. Ce décalage de fréquence RMN pour les espèces adsorbées est dû au « courant de cycle » induit suite à l'application du champ magnétique externe (B_0) qui va engendrer une circulation des électrons délocalisés présents dans la surface du carbone. Les espèces situées à proximité de ces courants induits ressentiront donc un champ magnétique localement différent et présenteront un décalage de leur fréquence de résonance sur le spectre RMN. Le champ magnétique local induit peut-être soit diamagnétique ou paramagnétique selon la structure électronique du système d'électrons et la position des spins des noyaux étudiés par rapport au courant de cycle. La structure du carbone microporeux est composée d'empilement de structures hexagonales et monoplanes avec des électrons appariés [42], dans ce cas le champ magnétique local induit par le courant de cycle est généralement diamagnétique, ce qui signifie que les fréquences des espèces proches de la surface du carbone sont déplacées vers des fréquences plus faibles dans le spectre RMN.

Les différents mécanismes de charge dans les supercondensateurs peuvent être étudiés par RMN en quantifiant la population d'ions adsorbés dans les électrodes. Une augmentation de l'intensité du signal de l'ion adsorbé pendant la charge correspond à une augmentation de sa concentration et son adsorption probable et une diminution correspond à une désorption ou expulsion de cet ion de l'électrode. En étudiant les cations et les anions simultanément, on peut déterminer la population d'ions à l'intérieur

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

des micropores et obtenir une image complète du mécanisme de charge du supercondensateur.

1.2.5.1 RMN *ex situ*

L'avantage de la RMN *ex situ* est que l'électrode peut être étudiée par les techniques de RMN en rotation à l'angle magique (MAS), cela permet de fournir des spectres de haute résolution ainsi que des expériences complexes telles que des expériences de corrélations et d'échange.

Des expériences de RMN MAS *ex situ* ont été effectuées pour étudier le comportement des ions et des molécules de solvant d'un électrolyte organique (TEABF₄/ACN) dans des électrodes de carbone activé d'un supercondensateur chargé.[43] Le travail consiste à monter des cellules de supercondensateurs, les charger à une tension donnée, puis les désassembler afin d'analyser chaque électrode. Ces expériences ont permis de fournir les concentrations relatives d'anions, de cations ou de molécules de solvant restantes à l'intérieur ou à l'extérieur de la porosité des électrodes de deux types de carbones. Deux sites d'adsorption ont été déterminés (figure 10). La nature exacte de ces deux sites peut être liée à l'hétérogénéité structurelle des matériaux d'électrode de carbone activé, ce qui se traduit par une diversité de sites d'adsorption.

De plus, des spectres d'échange RMN ¹³C ou ¹¹B bidimensionnels ont permis de caractériser les échanges entre deux sites d'adsorption et l'électrolyte libre. Ces dernières ont montré que les espèces dans les deux sites d'adsorption subissent un échange à l'échelle de millisecondes avec l'électrolyte libre, mais n'échangent pas entre eux.

Pour les expériences sur des supercondensateurs chargées, les spectres RMN- MAS en ¹³C et ¹¹B montrent des évolutions claires dans les intensités des résonances dans les pores, fournissant ainsi un aperçu de la façon dont les populations d'ions dans les pores changent pendant la charge. Au niveau de l'électrode positive, la quantité d'anions BF₄⁻ augmente dans les pores, tandis que celle des cations TEA⁺ diminue. Le comportement inverse est observé au niveau de l'électrode négative. Ces observations ont permis de conclure sur un mécanisme de charge basé sur des échanges d'ions dans lequel les cations sont expulsés des pores tandis que les contre-ions sont absorbés pendant la charge. Les changements dans les populations des molécules de solvant dans les pores ont montré un comportement différent dans les deux électrodes; la quantité de molécules de solvants reste à peu près constante dans l'électrode positive, alors qu'elle diminue dans l'électrode négative. Cela pourrait indiquer la désolvatation au moins partielle des ions dans l'électrode négative; cependant le solvant pourrait s'être en partie évaporé durant le séchage des électrodes qui est effectué après le désassemblage.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

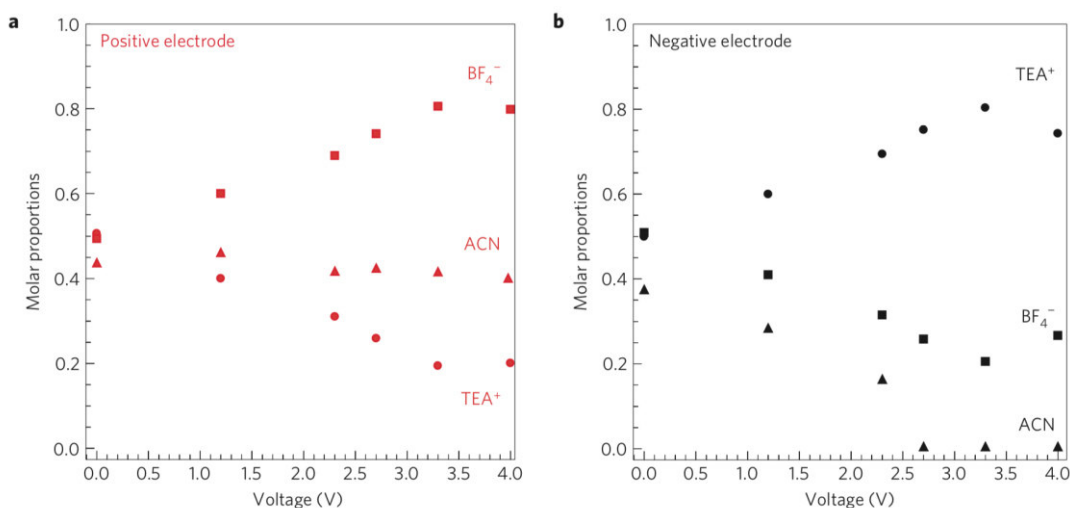


Figure 10. Proportions molaires de TEA^+ , BF_4^- par rapport à la quantité totale des deux espèces ainsi que la proportion d' ACN par rapport à la quantité totale d'espèces dans l'électrolyte après polarisation a) à l'électrode positive, b) à l'électrode négative.[43]

Des expériences de RMN *ex situ* en ^{19}F et 1H ont été effectuées afin d'étudier le mécanisme de stockage de charge dans des électrodes de supercondensateurs en carbone poreux contenant des liquides ioniques comme électrolytes (1-méthyl-1-propylpyrrolidinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (Pyr13-TFSI), et 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (EMI-TFSI).[14] L'observation de molécules d'électrolyte dans les pores dans les électrodes non chargées confirme que les liquides ioniques mouillent spontanément les pores en l'absence de potentiel appliqué.

Un élargissement des raies de résonances correspondant aux ions dans les pores a été observé pour les deux électrolytes indiquant une mobilité ionique plus faible à l'intérieur des micropores. Les résultats ont montré que seulement 40% du volume totale des pores mesuré par absorption de N_2 est rempli par l'électrolyte. Ce qui indique que les liquides ioniques ne peuvent pas accéder à la totalité de la porosité des carbones nanoporeux.

L'addition de solvant (ACN) à l'électrolyte montre une réduction de la population d'ions dans les pores et une augmentation significative de leur mobilité ainsi qu'une légère augmentation de la fraction de volume poreux accessible par l'électrolyte. Les ions adsorbés étant plus mobiles avec l'ajout de solvant, cela explique l'amélioration des performances des supercondensateurs.

Les expériences RMN *ex situ* effectuées sur un système YP50F/Pyr13TFSI à différents potentiels ont montré que le mécanisme de stockage de charge impliquait une adsorption de contre-ions et une expulsion de co-ions. En revanche, la quantité d'anions adsorbés à l'électrode positive est supérieure à la quantité de cations expulsés et la quantité d'anions expulsés à l'électrode positive est supérieure à la quantité de cations adsorbés (figure 11). Ces résultats indiquent que le mécanisme de charge est ici dominée par le mouvement des anions [14].

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

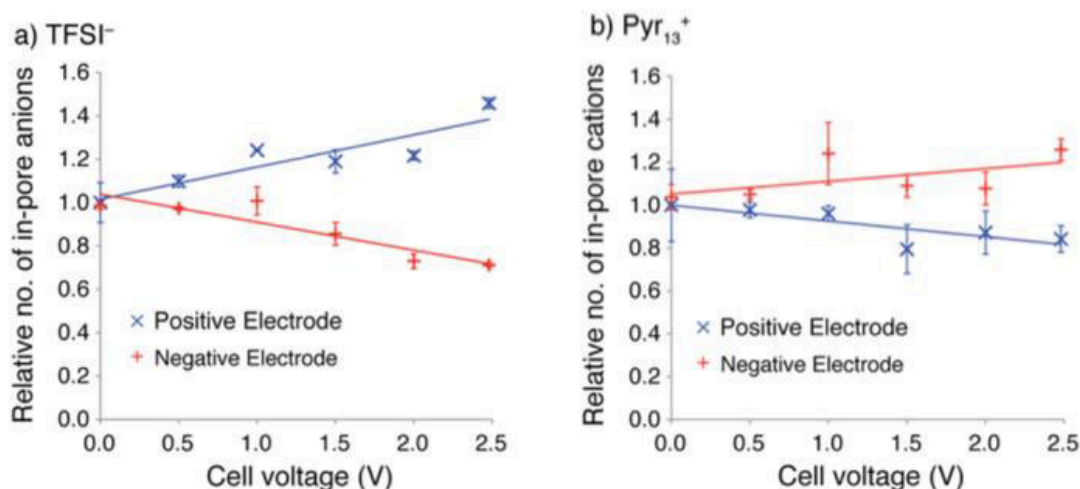


Figure 11. Populations de cations et d'anions dans les pores à différents potentiels du système YP50F/Pyr₁₃TFSI. [14]

1.2.5.2 RMN *in situ*

Contrairement aux études RMN *in situ* des batteries, où les deux électrodes sont généralement réalisées à dessein à partir de matériaux différents et peuvent être facilement distinguées dans le spectre RMN (par exemple avec une électrode en lithium métal), les électrodes de supercondensateur sont généralement identiques et les environnements associées à l'électrode positive et négative ne peuvent donc pas être distingués facilement par RMN.

La première étude RMN *in situ* des supercondensateurs a été réalisée par Wang et al.[44] avec la RMN du ¹¹B pour observer les variations des anions de BF₄⁻ dans un supercondensateur à base d'électrodes en carbone activé et un électrolyte organique TEABF₄ / ACN. L'utilisation d'une configuration où les deux électrodes sont déplacées latéralement permet qu'une seule électrode puisse être placée à l'intérieur de la bobine RMN impliquant que seul son signal est détecté (figure 12).

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

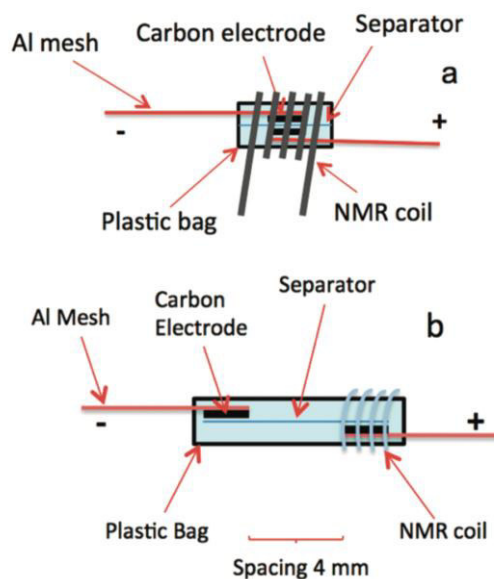


Figure 12 a) Configuration normale d'un supercondensateur pour les expériences RMN *in situ*
b) Configuration longue d'un supercondensateur avec les deux électrodes séparées afin de permettre l'étude de chaque électrode séparément.[44]

En utilisant cette configuration, il a été possible d'étudier les variations des populations d'anions dans une seule électrode en polarisation positive et négative entre les tensions de ± 2 V. La comparaison des intensités des spectres intégrées a révélé une diminution de la quantité d'anions BF_4^- pour la polarisation négative de l'électrode et une augmentation pour la polarisation positive de l'électrode. Ces résultats sont qualitativement en adéquation avec les résultats de RMN *ex situ* obtenus précédemment.

Depuis ces premières expériences, l'approche a été développée et optimisée en prenant en compte divers aspects de la conception de la cellule et de la méthodologie expérimentale. En effet, des améliorations ont été apportées à la conception de la cellule. Étant donné que la cellule décalée augmente de manière significative la résistance dans le dispositif conduisant à une réduction de ses performances électrochimiques, un autre modèle de cellule a été proposé où les collecteurs de courant sont superposés tout au long afin de maximiser le champ électrique à proximité des électrodes (figure 13), cette configuration permet d'améliorer les performances électrochimiques du supercondensateur avec une résistance réduite.[45]

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

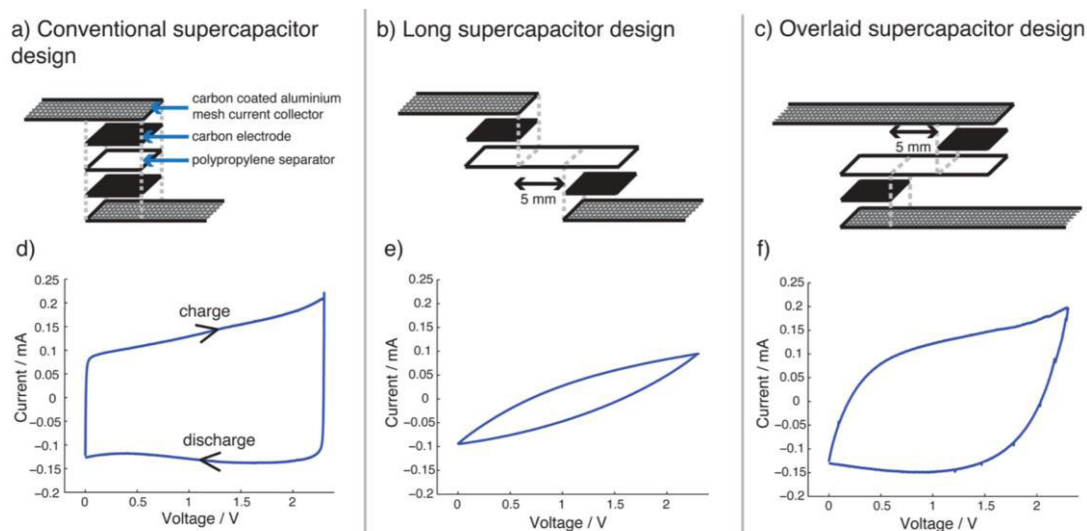


Figure 1. Supercapacitor cell designs (a–c) and their cyclic voltammograms at $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (d–f). In each case the cyclic voltammogram of the fourth cycle is shown.

Figure 13 Les 3 configurations de supercondensateurs testées par Wang et al. et les voltamogrammes correspondant (0.5 mV/s) a) et d) configuration parallèle, b) et e) configuration décalée, c) et f) configuration décalée améliorée avec les collecteurs de courant superposés.[45]

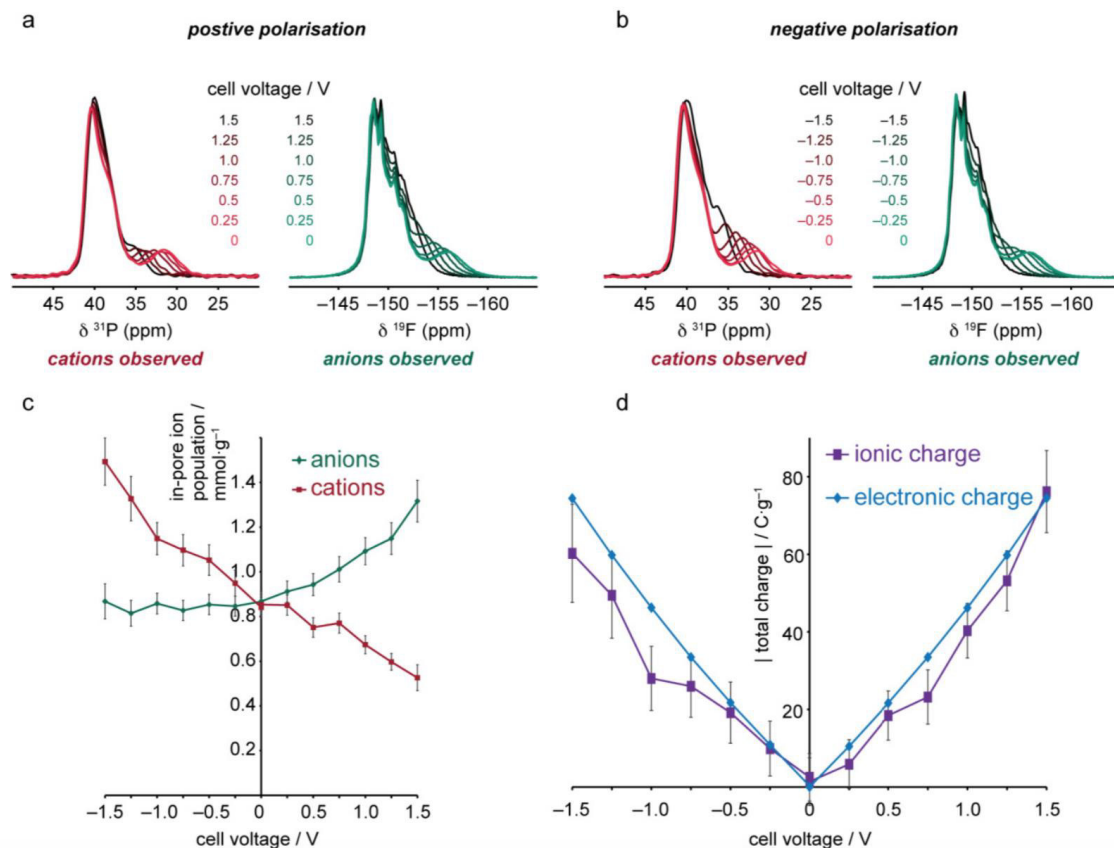
L'optimisation de la cellule utilisée pour les expériences RMN *in situ* et une méthodologie expérimentale adaptée ont permis à Wang et al. d'effectuer une étude RMN *in situ* détaillée d'un supercondensateur avec des électrodes de carbone activé et du TEABF_4 dans l'ACN.[45] Les variations de populations d'anions dans les pores ont été étudiées pendant la charge du supercondensateur avec des expériences de RMN *in situ* en ^{19}F à différents paliers de tension appliqués. Durant la polarisation négative, la population d'anions diminue légèrement lorsqu'on polarise à -0.5 V , alors qu'on voit une diminution plus importante lorsqu'on polarise à -1.25 V . Pour la polarisation positive, la population d'anions de BF_4^- reste approximativement constante entre 0 et 0.75 V avant de croître avec l'augmentation du potentiel. On peut déduire de ces résultats que deux mécanismes de charge opèrent selon la gamme de potentiel appliquée. En effet, à des faibles tensions de polarisation, le mécanisme de charge est basé sur l'adsorption et la désorption des cations TEA^+ (la population d'anions reste constante dans les pores). Pour des tensions de polarisation plus importantes, on a adsorption et désorption des anions BF_4^- , ce qui implique qu'ils participent alors à la charge.

Après les expériences RMN *in situ* en fluor, Griffin et al. ont effectué des expériences sur le même système en substituant le tétraéthylammonim (TEA^+) par le tétraéthylphosphonium (TEP^+) afin d'effectuer des expériences de RMN *in situ* du ^{31}P . Les populations de cations et d'anions dans les pores ont pu alors être quantifiées pour différentes concentrations (0.5 , 0.75 et 1.5 M) de l'électrolyte et à différents potentiels appliqués compris entre -1.5 et 1.5 V . À 0 V , les populations d'anions et de cations dans les pores sont à peu près égales pour les trois concentrations confirmant que l'électroneutralité est préservée à l'intérieur des micropores dans les électrodes non chargées. Le volume total des ions estimé sur la base des rayons des ions solvatés

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

dépasse légèrement le volume poreux mesuré par la sorption de gaz. Cela indique que les ions dans les électrolytes à forte concentration sont fortement condensés dans les micropores, avec une désolvatation partielle ou encore un chevauchement des enveloppes de solvation.

La combinaison des expériences en ^{19}F et ^{31}P (figure 14) a révélé différents mécanismes de charge entre la polarisations positive et négative. Pour la polarisation positive, la charge se fait par un échange des cations dans les pores par les anions, tandis que pour la polarisation négative, le mécanisme de charge est dominé par l'adsorption de cations et la population d'anions dans les pores reste à peu près constante. Ce comportement est indépendant de la concentration de l'électrolyte, ce qui indique que d'autres facteurs peuvent affecter le mécanisme de charge tel que la différence de taille et de forme entre les anions et les cations ou encore les différences possibles de mobilité ionique. La charge ionique totale déterminée dans les pores à partir de la somme des populations d'anions et de cations est en accord avec la charge électronique des électrodes, ce qui confirme que la charge stockée à la surface de l'électrode est compensée par la charge ionique à l'intérieur des micropores.



Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Figure 14 Spectres de RMN in situ sur un supercondensateur à base de carbone YP50F et $\text{TEA}^+\text{BF}_4^-$ comme électrolyte à une concentration de 1.5 M pour a) une polarisation positive, b) une polarisation négative. c) La population ionique à l'intérieur des pores à différents potentiels de charge obtenus à partir des spectres dans a) et b). d) Charge ionique stockée ainsi que la charge électronique obtenue des données d'électrochimie [46].

Luo et al. ont mis au point une méthode ingénieuse dans laquelle l'une des électrodes du supercondensateur est entourée d'un blindage en cuivre [47]. Les ondes radiofréquence ne peuvent donc pas atteindre l'électrode blindée pendant que l'autre électrode (non blindée) est étudiée. Cette approche a été utilisée pour étudier des supercondensateurs avec des électrodes à base de carbone activé en milieux aqueux. Deux types de carbones ont été analysés. Le premier avait une taille de pore moyenne plutôt petite (0.58 nm) et le deuxième avait une taille de pore moyenne de 1.58 nm. Les expériences en charge sur les supercondensateurs à base de carbone avec une petite taille de pores ont révélé que les anions F^- et les cations Na^+ ne pouvaient pénétrer dans les pores des électrodes que lorsque les tensions appliquées sont supérieures à 0,4 V. La charge s'effectue alors par adsorption des contre-ions. Ces résultats suggèrent que les interactions électrostatiques entre les ions et la surface du carbone peuvent surmonter les effets stériques associés aux petites tailles de pores de carbone [47].

1.2.5.3 Imagerie RMN

Illot et al. ont exploité la résolution spatiale fournie par les expériences d'imagerie par résonance magnétique (IRM) afin d'observer indépendamment et simultanément les deux électrodes. En utilisant les expériences de IRM *in situ*, les électrodes peuvent être étudiées individuellement dans la configuration standard (parallèle) du supercondensateur sans décaler les deux électrodes dans une cellule en PTFE. Un électrolyte avec solvant deutéré ($\text{TEA}^+\text{BF}_4^-/\text{ACN-d}_3$) a été utilisé afin d'étudier les cations et les anions séparément par RMN *in situ* en ^1H et ^{11}B (figure 15). Les résultats des expériences de CSI (*chemical shift imaging*) obtenues pour des cellules maintenues à des tensions constantes supérieures à 0.5 V ont montré une augmentation de la population de cations dans l'électrode négative ainsi que dans la positive indiquant que les contre-ions sont adsorbés dans les deux électrodes. Des expériences ont également été réalisées sur une cellule en fonctionnement pendant un cycle de voltamétrie cyclique afin d'étudier la dynamique des ions lors de la charge et la décharge. Il a été démontré que les CSI à haute résolution spectrale et spatiale peuvent être acquises assez rapidement afin de permettre un suivi des cellules en temps réel pendant le cyclage, cela a permis de suggérer plusieurs hypothèses concernant le comportement des ions pendant la charge et la décharge. Les contre-ions fortement adsorbés ne sont pas complètement expulsés des pores de l'électrode et empêcheraient donc les co-ions de revenir à leur état de départ avant la charge. Ceci implique un mécanisme basé sur un réarrangement avec éjection des co-ions des électrodes pendant la charge étant donné que les contre-ions qui sont fortement adsorbés pendant la charge ne sont pas complètement expulsés pendant la décharge.[48]

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

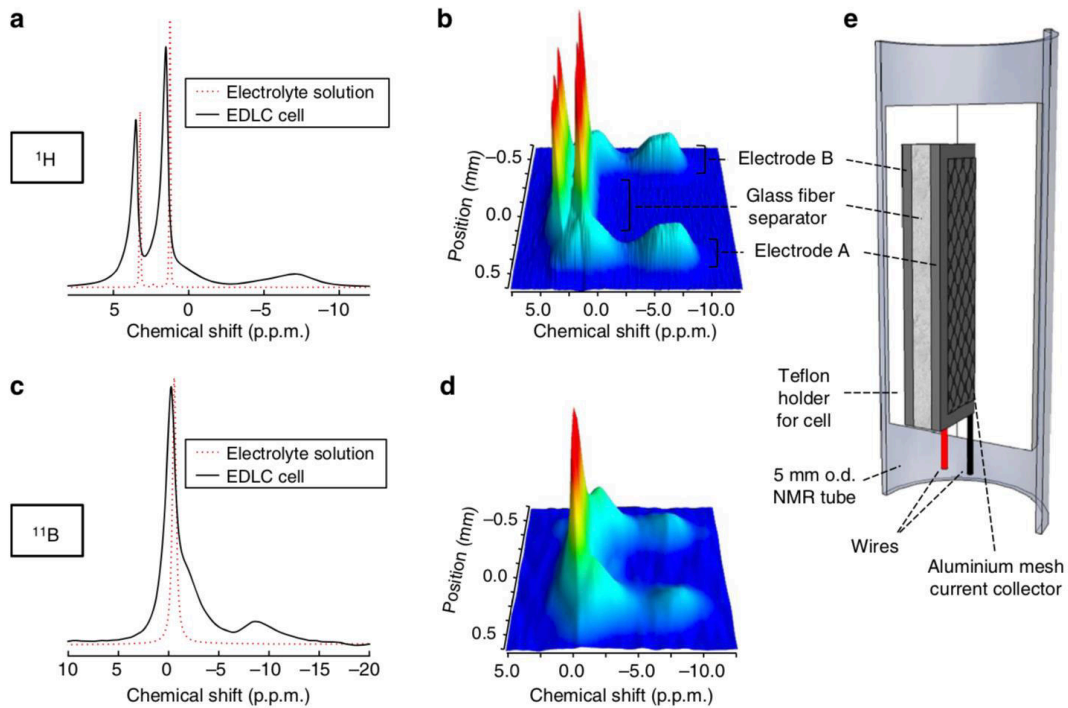


Figure 15 Spectre RMN de l'électrolyte et de la cellule de supercondensateur, a) en ^1H c) en ^{11}B , et CSI d'une cellule de supercondensateur b) en ^1H , d) en ^{11}B . e) Coupe verticale de la cellule utilisée pour les expériences de CSI avec le positionnement du supercondensateur à l'intérieur [48].

1.2.6 Mesures de coefficients de diffusion par RMN-PFG

La spectroscopie RMN à gradient de champ pulsés a été utilisée afin de mesurer le coefficient d'auto-diffusion ionique dans les supercondensateurs par Forse et al. Les expériences ont démontré que le coefficient d'auto-diffusion diminue de plus de deux ordres de grandeur dans les nanopores des électrodes comparé à l'électrolyte libre [49].

Des mesures de RMN à gradient de champ pulsé *in situ* ont permis de mesurer le coefficient de diffusion des ions adsorbés à différentes concentrations de l'électrolyte pendant la charge (figure 16). Ces dernières ont montré que les interactions entre les ions dominent les variations observées du coefficient de diffusion dans les pores avec la tension [49].

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

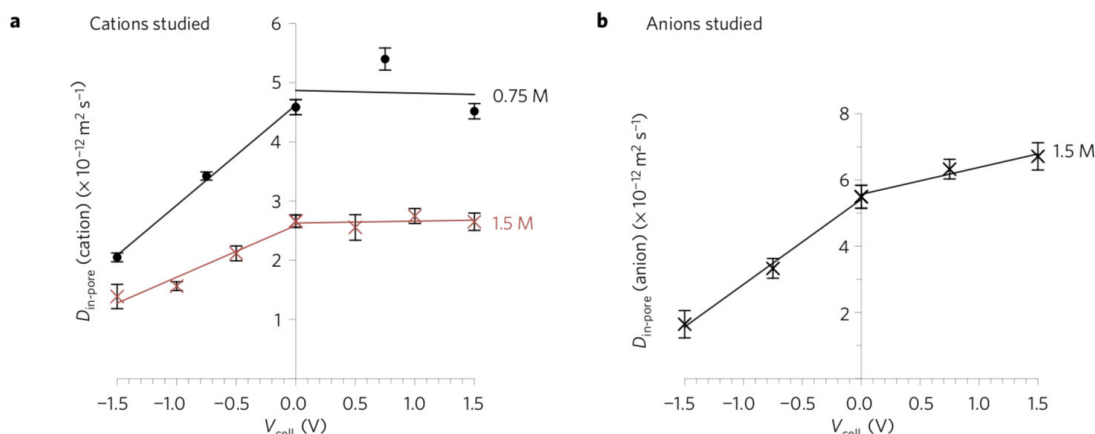


Figure 16 Coefficients d'auto-diffusion des cations (a) et des anions (b) d'un électrolyte organique $\text{TEABF}_4/\text{ACN}$ (concentrations de 0.75 M et 1.5 M) dans des électrodes à base de carbone poreux YP50F à différents potentiels [49].

Les résultats ont également montré que la diffusion dans les pores durant la charge était modulée par les variations de populations d'ions (figure 17). Des paramètres tels que la concentration de l'électrolyte ainsi que la distribution de tailles de pores peuvent également affecter la diffusion des ions dans les pores.

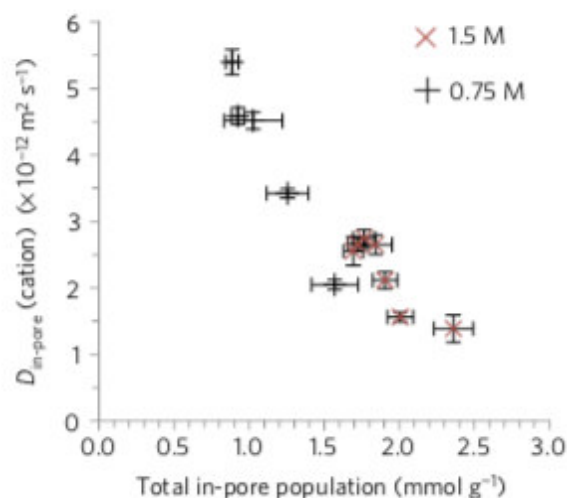


Figure 17 Corrélation entre la diffusion des ions adsorbés et la population totale d'ions dans les pores pour des concentrations d'électrolyte de 0.75 M et 1.5 M [50].

Ces expériences ont permis de mettre en évidence le rôle important de la taille des ions. En effet, les cations plus volumineux confinés ont une réduction plus importante de leur coefficient de diffusion.

Les différents mécanismes de charge dans les deux électrodes entraînent un comportement dynamique radicalement différent. Lorsqu'on a une adsorption de contre-ions durant la polarisation négative, on observe une diminution de la diffusion pour les anions, tandis que lorsqu'on a un mécanisme de charge par échange pour la polarisation positive, on observe une variation beaucoup plus faible de la diffusion. Ces résultats

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

démontrent la relation forte entre la dynamique des ions et le mécanisme de charge, avec l'effet de la concentration locale en ions.

1.2.7 Conclusion

Tous ces résultats obtenus avec différentes techniques ont offert de nouvelles perspectives pour le contrôle des performance énergétique des supercondensateurs. L'utilisation de concentrations d'électrolyte plus faibles permettrait d'améliorer les vitesses de charge (diffusion plus rapide des ions dans les pores). Ceci doit cependant être en équilibre avec la disponibilité des ions de l'électrolyte. Les aspects microscopiques liés à la microstructure des électrodes et la taille des ions ainsi que leur confinement jouent un rôle déterminant dans l'augmentation de la capacité des supercondensateurs.

Dans certains mécanismes de charge proposés, on a une domination du mouvement des cations, tandis que dans certains autres, le mouvement des anions semble prédominant. Cela est probablement lié aux différences de tailles entre les différents ions étudiés ainsi que leur affinité pour les différentes formes et tailles de pores. Les énergies d'interaction entre les ions ainsi qu'avec les parois chargées ont également un impact sur les mouvements des ions à proximité. Le comportement du solvant semble lui aussi différer d'un système à l'autre. Sa présence semble du moins améliorer les performances des supercondensateurs en augmentant la mobilité des ions, quand on compare aux liquides ioniques. Les différents mécanismes de charge observés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3. Résumé des mécanismes de charge pour différents systèmes selon les différentes techniques utilisées.

Technique	Électrodes	Électrolyte	Mécanisme de charge
SANS	Carbone activé	H ₂ SO ₄	Échange
SANS	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN, 1 M	Échange
XRT-SAXS	Carbone activé	CsCl, KCl et NaCl, 1 M	Échange
IR	TiC-CDC	EMI-TFSI	Absorption
IR	Oignons de carbone	EMI-TFSI	Stockage en surface
IR	NCNF activées	EMIM -TFSI	Échange
IR	NCNF non activées	EMIM -TFSI	Absorption
DM	CDC	BMI – PF ₆	Positive : adsorption pure de contre-ions Négative : échange
	CDC	BMI – PF ₆ / ACN	Positive : échange d'ions + désorption de co-ions
	Modèle en fente	EMI – TFSI	Positive : échange d'ions + désorption de co-ions
EQCM	Carbone activé	CsCl, 0.5M	Absorption de contre-ions

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

EQCM	Carbone activé	NBu ₄ Cl, 0.5 M	Positive : adsorption de contre-ions Négative : désorption de co-ions
EQCM	Carbone activé	Organique	Faibles tensions: échange Tensions intermédiaires : absorption de contre-ions Fortes tensions: absorption de contre-ions et de solvant
EQCM	CDC	EMI-TFSI	Faibles tensions: Positive : échange Négative : absorption de contre-ions Fortes tensions: absorption de contre-ions à la positive et à la négative
RMN <i>ex situ</i>	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN	Échange
	Carbone activé	Pyr ₁₃ TFSI	A la négative : échange + désorption A la positive : échange + adsorption
RMN <i>in situ</i>	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN	Faibles tensions : absorption et désorption de cations Fortes tensions : polarisation positive : échange polarisation négative : adsorption de cations

2 Conclusion et objectif de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons parlé des travaux effectués dans le but d'une compréhension complète ou partielle des mécanismes de stockage de charges à l'interface dans les supercondensateurs symétriques. Nous avons pu constater que la tâche n'est pas si simple et requiert encore davantage d'études expérimentales afin d'avoir une compréhension totale du mécanisme de transfert des ions lors de la charge et la décharge. En effet, le mécanisme par lequel les ions sont adsorbés dans les électrodes peut varier d'un système à un autre et plusieurs paramètres peuvent y jouer un rôle tel que :

- La structure du matériau d'électrode (taille moyenne et forme des pores, distribution de taille de pores, SSA...)
- La taille des ions
- La concentration de l'électrolyte
- La densité de charge électronique
- La polarisation
- La chimie de surface des électrodes
- La dynamique de charge

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Il faut prendre en compte que dans tout ce qui précède, seules les expériences de RMN et les simulations de DM permettent une quantification absolue des populations d'ions dans les pores. En effet chaque méthode de caractérisation qu'elle soit *ex situ* ou *in situ* a ses limites. Des nouvelles méthodes doivent être développées afin de pouvoir être appliquées à un large éventail de systèmes en conditions réelles de fonctionnement de manière quantitative. Pour les expériences de RMN *in situ*, bien qu'elles soient quantitatives, la configuration modifiée des électrodes ne permet pas d'être catégorique sur la transposition des résultats à un système réaliste et cela ne répond pas parfaitement à la question « Comment le mécanisme de charge affecte-t-il les performances du supercondensateur ? »

L'objectif principal de cette thèse est de développer des méthodes de RMN *in situ* voire *operando* applicables à différents types d'électrodes et d'électrolytes dans un système de supercondensateur avec une configuration réaliste et fonctionnelle afin de comprendre le mécanisme de stockage des ions à l'échelle moléculaire lors de la charge et la décharge.

Références

- [1] H. Helmholtz, « Studien über electrische Grenzschichten », *Ann. Phys.*, vol. 243, n° 7, p. 337-382, janv. 1879.
- [2] M. Gouy, « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, n° 1, p. 457-468, 1910.
- [3] D. L. Chapman, « LI. A contribution to the theory of electrocapillarity », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 25, n° 148, p. 475-481, avr. 1913.
- [4] F. Miomandre, S. Sadki, et P. Audebert, *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés Ed. 3*. Dunod, 2014.
- [5] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, et F. Béguin, « Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials », *Carbon*, vol. 43, n° 6, p. 1293-1302, mai 2005.
- [6] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, et P. L. Taberna, « Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer », *Science*, vol. 313, n° 5794, p. 1760-1763, sept. 2006.
- [7] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, et F. Béguin, « Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes », *Carbon*, vol. 44, n° 12, p. 2498-2507, oct. 2006.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

- [8] C. Merlet *et al.*, « On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes », *Nat. Mater.*, vol. 11, n° 4, p. 306-310, avr. 2012.
- [9] C. Merlet *et al.*, « Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors », *Nat. Commun.*, vol. 4, n° 1, déc. 2013.
- [10] S. Kondrat, N. Georgi, M. V. Fedorov, et A. A. Kornyshev, « A superionic state in nano-porous double-layer capacitors: insights from Monte Carlo simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 23, p. 11359-11366, mai 2011.
- [11] S. Kondrat et A. Kornyshev, « Charging Dynamics and Optimization of Nanoporous Supercapacitors », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 24, p. 12399-12406, juin 2013.
- [12] S. Kondrat et A. A. Kornyshev, « Pressing a spring: what does it take to maximize the energy storage in nanoporous supercapacitors? », *Nanoscale Horiz.*, vol. 1, n° 1, p. 45-52, 2016.
- [13] A. C. Forse, C. Merlet, J. M. Griffin, et C. P. Grey, « New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 18, p. 5731-5744, mai 2016.
- [14] A. C. Forse *et al.*, « NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 22, p. 7231-7242, juin 2015.
- [15] L. Xing, J. Vatananu, O. Borodin, et D. Bedrov, « On the Atomistic Nature of Capacitance Enhancement Generated by Ionic Liquid Electrolyte Confined in Subnanometer Pores », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 132-140, janv. 2013.
- [16] G. Feng et P. T. Cummings, « Supercapacitor Capacitance Exhibits Oscillatory Behavior as a Function of Nanopore Size », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n° 22, p. 2859-2864, nov. 2011.
- [17] V. V. Chaban, V. V. Prezhdov, et O. V. Prezhdov, « Confinement by Carbon Nanotubes Drastically Alters the Boiling and Critical Behavior of Water Droplets », *ACS Nano*, vol. 6, n° 3, p. 2766-2773, mars 2012.
- [18] Y. Shim et H. J. Kim, « Solvation of Carbon Nanotubes in a Room-Temperature Ionic Liquid », *ACS Nano*, vol. 3, n° 7, p. 1693-1702, juill. 2009.
- [19] J. M. Griffin, A. C. Forse, W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon, et C. P. Grey, « In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 8, p. 812-819, août 2015.
- [20] Z.-X. Luo, Y.-Z. Xing, Y.-C. Ling, A. Kleinhammes, et Y. Wu, « Electroneutrality breakdown and specific ion effects in nanoconfined aqueous electrolytes observed by NMR », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, déc. 2015.
- [21] R. Futamura *et al.*, « Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores », *Nat. Mater.*, vol. 16, n° 12, p. 1225-1232, déc. 2017.
- [22] S. Kondrat, C. R. Pérez, V. Presser, Y. Gogotsi, et A. A. Kornyshev, « Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 4, p. 6474, 2012.

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

- [23] V. Petkov, R. G. Difrancesco, S. J. L. Billinge, M. Acharya, et H. C. Foley, « Local structure of nanoporous carbons », *Philos. Mag. B*, vol. 79, n° 10, p. 1519-1530, oct. 1999.
- [24] T. Egami et S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Newnes, 2012.
- [25] A. C. Forse *et al.*, « New Insights into the Structure of Nanoporous Carbons from NMR, Raman, and Pair Distribution Function Analysis », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 19, p. 6848-6857, oct. 2015.
- [26] J. C. Palmer *et al.*, « Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics », *Carbon*, vol. 48, n° 4, p. 1116-1123, avr. 2010.
- [27] A. A. Kornyshev, « Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 20, p. 5545-5557, mai 2007.
- [28] S. Kondrat et A. Kornyshev, « Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, n° 2, p. 022201, janv. 2011.
- [29] A. Tanaka *et al.*, « Effect of a Quaternary Ammonium Salt on Propylene Carbonate Structure in Slit-Shape Carbon Nanopores », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 7, p. 2112-2113, févr. 2010.
- [30] L. Verlet, « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 159, n° 1, p. 98-103, juill. 1967.
- [31] C. Merlet, « Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.
- [32] D. Jiang, Z. Jin, D. Henderson, et J. Wu, « Solvent Effect on the Pore-Size Dependence of an Organic Electrolyte Supercapacitor », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, n° 13, p. 1727-1731, juill. 2012.
- [33] S. Boukhalfa, L. He, Y. B. Melnichenko, et G. Yushin, « Small-Angle Neutron Scattering for In Situ Probing of Ion Adsorption Inside Micropores », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 17, p. 4618-4622, avr. 2013.
- [34] S. Boukhalfa *et al.*, « In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors », *ACS Nano*, vol. 8, n° 3, p. 2495-2503, mars 2014.
- [35] C. Prehal *et al.*, « Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using in situ small-angle X-ray scattering », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 6, p. 1725-1735, 2015.
- [36] F. W. Richey, B. Dyatkin, Y. Gogotsi, et Y. A. Elabd, « Ion Dynamics in Porous Carbon Electrodes in Supercapacitors Using in Situ Infrared Spectroelectrochemistry », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 34, p. 12818-12826, août 2013.
- [37] F. W. Richey, C. Tran, V. Kalra, et Y. A. Elabd, « Ionic Liquid Dynamics in Nanoporous Carbon Nanofibers in Supercapacitors Measured with *in Operando*

Chapitre II État de l'art sur la caractérisation du transfert des ions dans les supercondensateurs.

Infrared Spectroelectrochemistry », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 38, p. 21846-21855, sept. 2014.

[38] M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, et J. Maier, « Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 11, p. 872-875, nov. 2009.

[39] M. D. Levi, N. Levy, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach, et J. Maier, « Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) studies of ions and solvents insertion into highly porous activated carbons », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 38, p. 13220-13222, sept. 2010.

[40] M. D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach, et J. Maier, « The Effect of Specific Adsorption of Cations and Their Size on the Charge-Compensation Mechanism in Carbon Micropores: The Role of Anion Desorption », *ChemPhysChem*, vol. 12, n° 4, p. 854-862, 2011.

[41] T. Lé *et al.*, « Unveiling the ionic exchange mechanisms in vertically-oriented graphene nanosheet supercapacitor electrodes with electrochemical quartz crystal microbalance and ac -electrogravimetry », *Electrochem. Commun.*, vol. 93, p. 5-9, août 2018.

[42] J. Zhang *et al.*, *Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives*, vol. 98. 2016.

[43] M. Deschamps *et al.*, « Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 4, p. 351-358, avril 2013.

[44] H. Wang *et al.*, « Real-Time NMR Studies of Electrochemical Double-Layer Capacitors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 48, p. 19270-19273, déc. 2011.

[45] H. Wang *et al.*, « In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors: Insight into the Charge Storage Mechanism », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 50, p. 18968-18980, déc. 2013.

[46] J. M. Griffin, A. C. Forse, W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon, et C. P. Grey, « In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 8, p. 812-819, juin 2015.

[47] Z.-X. Luo, Y.-Z. Xing, S. Liu, Y.-C. Ling, A. Kleinhammes, et Y. Wu, « Dehydration of Ions in Voltage-Gated Carbon Nanopores Observed by in Situ NMR », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 24, p. 5022-5026, déc. 2015.

[48] A. J. Ilott, N. M. Trease, C. P. Grey, et A. Jerschow, « Multinuclear *in situ* magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors », *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4536, août 2014.

[49] A. C. Forse *et al.*, « Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using *in situ* diffusion NMR spectroscopy », *Nat. Energy*, vol. 2, n° 3, p. 16216, mars 2017.

Chapitre III Développement des méthodes expérimentales

1. Méthodes expérimentales : électrochimie	3
1.1. Supercondensateurs en coffee-bag	3
1.1.1. Les électrodes auto supportées.....	3
1.1.2. L'électrolyte	5
1.1.3. Assemblage des coffee-bags	6
1.2. Caractérisation électrochimique	7
1.2.1. Voltamétrie cyclique.....	7
1.2.1. Conditions de charge et décharge	8
1.2.2. Capacité spécifique.....	8
1.2.3. Forme du voltamogramme	8
1.2.4. Conditionnement.....	9
2. Méthodes expérimentales : RMN	11
2.1. Mesure des temps de relaxation	11
2.1.1. Mesure du temps caractéristique de relaxation longitudinale T_1	11
2.1.2. Mesure du temps caractéristique de relaxation transversale T_2	12
2.2. RMN en rotation à l'angle magique MAS (Magic Angle Spinning)	14
2.3. Imagerie.....	15
2.3.1. Introduction	15
2.3.2. Encodage fréquentiel de la position spatiale	15
2.3.3. Zero Time Echo	16
2.3.4. Chemical Shift Imaging (CSI)	18
2.4. Diffusion	20
2.4.1. Présentation	20
2.4.2. Mesure du coefficient d'auto-diffusion par RMN.....	21
2.4.3. La séquence à écho stimulé PFG-STE.....	23
2.4.4. Séquence PFG-DSTE ou « anti-convection ».....	23
2.4.5. DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)	24
3. Méthodes expérimentales : RMN in situ	25
3.1. Présentation.....	25
3.2. Sonde RMN	26
3.3. Cellule électrochimique pour la RMN	26
3.4. Potentiostat	28
3.5. Synchronisation du potentiostat avec le spectromètre RMN.....	30
4. Optimisations	30
4.1. Choix des noyaux pour les mesures RMN	30
4.2. Mesures RMN préliminaires sur l'électrolyte imbibé dans la poudre de carbone .	31
4.2.1. Déplacement chimique caractéristique des espèces adsorbées	31

Chapitre III Développement des méthodes expérimentales

4.2.1.	Mesures de T_1 et T_2 de l'électrolyte libre ($\text{TEA}^+ \text{-BF}_4^- / \text{ACN}$)	33
4.2.2.	Mesures de diffusion	34
4.3.	Tests des designs de coffee-bags existant pour la caractérisation <i>in situ</i>.....	35
4.3.1.	Voltamétrie cyclique.....	36
4.3.2.	Effet de la géométrie de la cellule électrochimique sur le cyclage	37
4.4.	Optimisations pour l'assemblage de la cellule dédiée à la RMN	40
4.4.1.	Élaboration des électrodes autosupportées.....	41
4.4.2.	Étanchéité de la cellule électrochimique pour la RMN	41
4.4.3.	Quantité d'électrolyte dans la cellule électrochimique.....	42
4.5.	Optimisations pour la RMN <i>in situ</i>.....	44
4.5.1.	Effet de l'orientation des électrodes	44
4.5.2.	Effet de l'électrode et du séparateur sur l'intensité du signal de l'électrolyte	45
4.5.3.	Effet du temps d'écho	47
4.5.4.	Mesure de T_1 <i>in situ</i>	48
4.5.5.	Effet du temps mort	50
4.5.6.	Modifications du facteur de qualité de la sonde.....	50
5.	Imagerie 1D pour le suivi <i>in situ</i>.....	51
5.1.	Challenge : l'alignement	51
5.2.	Imagerie de déplacement chimique	52
5.2.1.	Validation de la séquence CSI.....	52
5.2.2.	Challenge : repliement spectral et excédent d'électrolyte.....	53

Chapitre III

Développement des méthodes expérimentales

1. Méthodes expérimentales : électrochimie

Le but de ce chapitre est de présenter les méthodes expérimentales et les améliorations qui ont été apportées. Les supercondensateurs sont d'abord caractérisés électrochimiquement, puis ils sont installés dans l'aimant RMN pour la caractérisation *in situ*. La caractérisation par RMN *in situ* d'un supercondensateur est compliquée car les deux électrodes se trouvent dans la bobine de détection (sauf si design particulier, cf. Wang et al[1] [2]). Nous avons pris le parti d'utiliser l'imagerie pour obtenir une information spatiale et ainsi distinguer les mécanismes en jeu à l'électrode positive et à l'électrode négative.

1.1. Supercondensateurs en coffee-bag

Les supercondensateurs sont commercialisés dans un contenant étanche qui se présente sous forme de bâtons, boutons ou de petites poches plastiques aluminisées (appelées coffee-bags dans cette thèse). Ces cellules sont ensuite assemblées en « modules » pour la plupart des applications. Dans la suite nous présentons le design « coffee-bag » qui s'approche le plus de la géométrie commerciale, et qui est le standard en laboratoire.

1.1.1. Les électrodes auto supportées

Les électrodes utilisées dans la confection des coffee-bag sont des électrodes commerciales préparées par enduction. Cette méthode consiste à déposer une encre directement sur le collecteur de courant en aluminium. L'encre est préparée à base de la matière active (poudre de carbone), de liant polymère (PVDF) et de conducteur (noir de carbone) avec des proportions de 85%, 10% et 5% respectivement. Ces derniers sont mélangés avec du NMP jusqu'à obtention d'une encre qui est homogénéisée à l'aide d'un mélangeur. L'encre est ensuite étalée sur des feuilles d'aluminium de 30 μm d'épaisseur qui vont servir de collecteur de courant. Le tout est séché à 60°C sous air puis à 80°C sous vide primaire. Un laminage est appliqué aux collecteurs de courant enduits afin d'ajuster l'épaisseur totale à 120 μm . Les électrodes enduites sont découpées selon la forme représentée ci-dessous (figure 1). Dans les électrodes commercialisées la matière active est enduite des deux faces de la feuille en aluminium. Cette dernière est donc grattée afin d'enlever la couche de matière active de l'une des faces et sur la partie débordante de l'enveloppe protectrice.

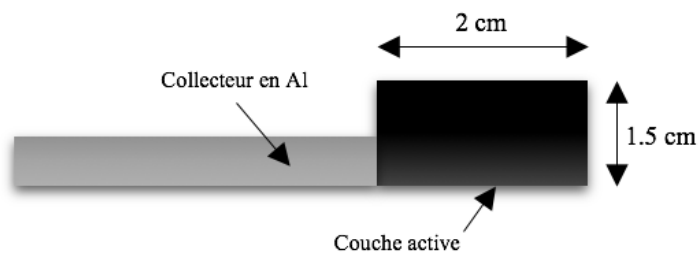


Figure 1 Représentation schématique d'une électrode utilisée dans la confection de coffee-bag.

Les électrodes utilisées dans la confection des coffee-bags ainsi que la poudre de carbone qui les compose ont été analysés par adsorption de gaz. Les caractéristiques structurales sont présentées dans le tableau ci-dessous. Les surfaces spécifiques et les distributions des tailles de pores ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et du CO_2 à 273 K. La surface spécifique totale est obtenue à partir de l'isotherme de N_2 avec l'équation BET (S_{BET}), la surface microporeuse spécifique (S_{DR}) et le volume d'ultramicropores sont obtenus en appliquant l'équation Dubinin-Raduskevich à l'isotherme de CO_2 , les volumes de micropores et mésopores sont déterminés à partir de la distribution de tailles des pores obtenue par NLDFT (Non Linear Differential Functional Theory) sur l'isotherme de N_2 . La porosité des électrodes auto-supportés est majoritairement composée de nanopores inférieur à 2 nm et très peu de micropores et quasiment pas de macropores (figure 2).

Tableau 1 Caractéristiques texturales de la poudre de carbone et de l'électrode composée de poudre de carbone (85%), liant (10%) et noir de carbone (5%)

Échantillon	$S_{BET}(N_2)$ (m^2/g)	$S_{DR}(CO_2)$ (m^2/g)	$V_{ultramicro}^a$ ($d < 0.7 nm$)	V_{micro}^b ($d < 2 nm$)	V_{meso}^b ($2 < d < 50 nm$)
1. Poudre de carbone	1560	1519	0.58	0.62	0.21
2. Électrodes	1071	1328	0.51	0.42	0.27

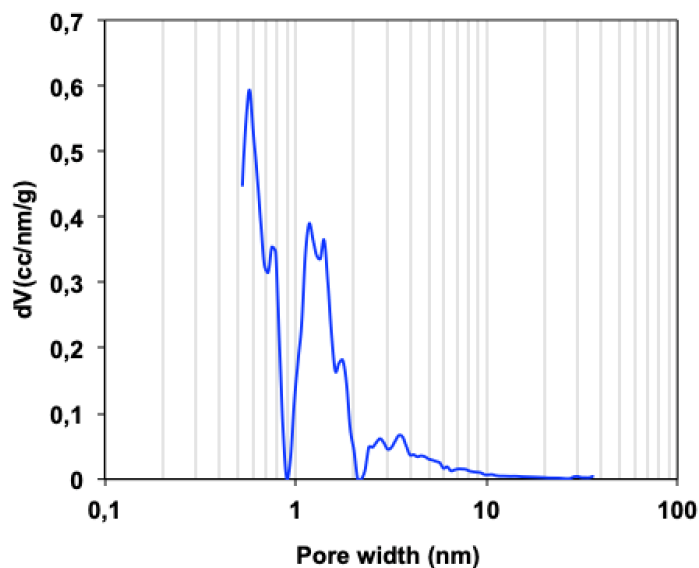
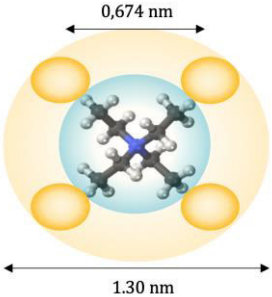
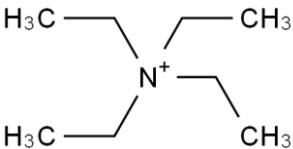
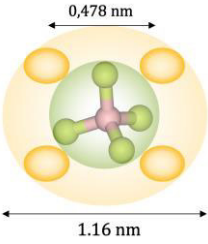
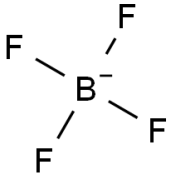
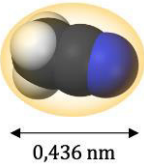
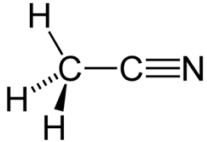


Figure 2 Distribution de taille de pores des électrodes autosupportées obtenu par NLDFT

2.1.1. L'électrolyte

L'électrolyte utilisé durant toute cette thèse est un électrolyte organique, fait d'un sel de tétraéthylammonium-tétrafluoroborate en solution dans de l'acétonitrile avec une concentration de 1 mol. L⁻¹. La plage de stabilité électrochimique est [0V ; 2,7 - 3,0 V]. Pour les mesures de RMN, l'acétonitrile est deutéré pour éliminer sa contribution dans les mesures en ¹H. Une faible quantité d'eau (entre 20 et 30 ppm) suffit à limiter la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte à celle de l'eau [0V ; 1,2V]. L'électrolyte est donc fabriqué et manipulé en boîte à gants. La cellule électrochimique doit être totalement étanche pour assurer une tenue en tension au-delà de 1,2 V.

Tableau 2 Formules chimiques des ions de l'électrolyte TEA-BF₄/ACN, représentation schématiques et valeurs des rayons avec et sans la sphère de solvation (représentée en jaune)

Cation	TEA⁺		
Anion	BF₄⁻		
Solvant	Acetonitrile		

2.1.2. Assemblage des coffee-bags

L'assemblage d'un coffee-bag (figure 2) s'effectue en boîte à gants. Un matériau de type triplex (couches d'aluminium et polymère), flexible et thermosoudable est découpé et utilisé comme enveloppe protectrice pour l'emballage. Les électrodes sont dégazées à 120° sous vide pendant une nuit. Le séparateur est découpé dans des dimensions supérieures à celles des électrodes et dégazé dans les mêmes conditions. Les électrodes sont assemblées avec un séparateur (microfibres de verre Whatman) et l'enveloppe est thermosoudée de trois côtés. Un coté est laissé ouvert afin d'injecter l'électrolyte ultérieurement. Un dernier séchage est effectué à 120 °C sous vide dans un appareil adapté (Buchi® B-585) permettant le transport en boîte à gants sans contact avec l'air. Une fois en boîte à gants, l'électrolyte (0.5 mL) est ajouté et le dernier côté de l'enveloppe protectrice est soudé.

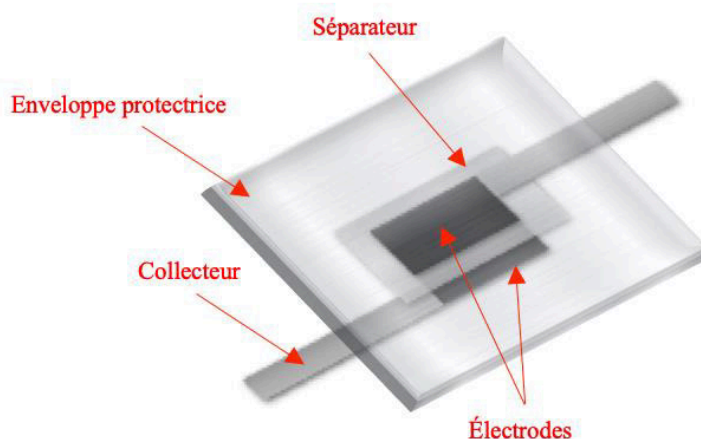


Figure 3 Représentation schématique d'une cellule Coffee-bag prête à l'usage.

2.2. Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique est effectuée à l'aide d'un potentiostat Solartron 8 voies avec un montage deux électrodes, sur les coffee-bags ou sur la cellule électrochimique dédiée à la RMN. Pour les mesures *in situ*, le potentiostat utilisé est un VSP 5 voies de Biologic (cf. paragraphe 3.4).



Figure 3 Potentiostat Solartron 8 voies utilisé pour la caractérisation électrochimique des supercondensateurs (CV, conditionnement), cellule électrochimique utilisée pour la RMN (droite) branchée en montage deux électrodes pour la caractérisation.

2.2.1. Voltamétrie cyclique

Les supercondensateurs sont caractérisés par voltamétrie cyclique. Une tension variant linéairement est appliquée aux bornes du supercondensateurs et la réponse en courant est enregistrée. Ce test permet d'obtenir des informations sur le comportement capacitif du supercondensateur dans une fenêtre de potentiel donnée. Il donne des informations sur la réversibilité durant la charge et la décharge et permet de contrôler la fenêtre de stabilité de l'électrolyte.

Les limites de stabilité des supercondensateurs sont fixées par les réactions faradiques (réaction de décomposition de l'électrolyte et/ou oxydation du carbone), qui sont caractérisées par une augmentation du courant par rapport au courant capacitif pur.

2.2.1. Conditions de charge et décharge

Les supercondensateurs sont chargés par application d'une tension variable de 0 V jusqu'à 2.5 V avec une vitesse de 2 mV/s. Ils sont ensuite déchargés de 2.5 V à 0 V à 2 mV/s comme pour la charge.

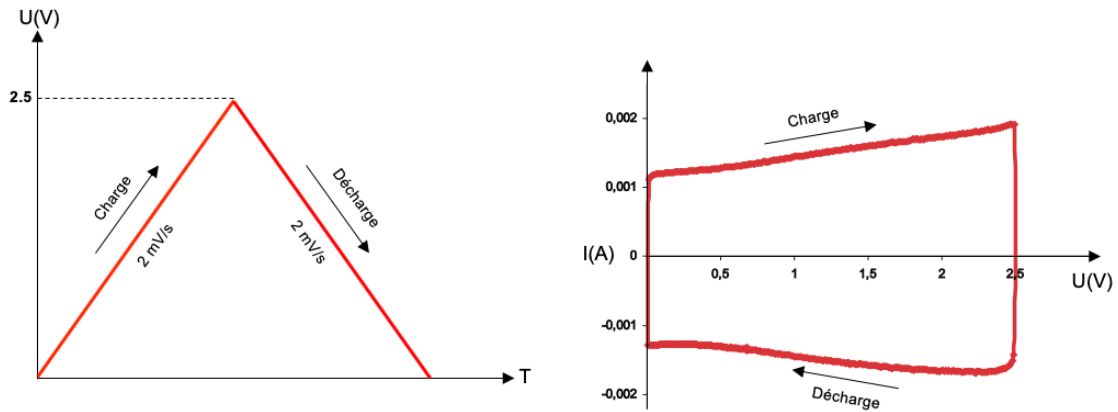


Figure 4 Conditions de charge et décharge des supercondensateurs montés en Coffee-bags

2.2.2. Capacité spécifique

La capacité spécifique du supercondensateur peut être déterminée en approximant le voltamogramme à un rectangle parfait de la façon suivante :

$$C_s = \frac{2 i \times dt}{m \times dv}$$

Avec

I : l'intensité du plateau (courant à mi- charge), ici 1.5 mA

$\frac{dv}{dt}$: la vitesse de balayage en tension, ici 2 mV/s

m : la masse moyenne d'une électrode, typiquement 15 mg pour un coffee-bag

Dans nos conditions expérimentales, $C_s = 100 \text{ F.g}^{-1}$

2.2.3. Forme du voltamogramme

Pour interpréter la forme du voltamogramme, Levie [3] a modélisé le comportement électrique réel du supercondensateur par une succession de condensateurs et de résistances montées en série et en parallèle (figure 4).

- La résistance série : résistance de contact aux interfaces (principalement entre l'électrode et l'électrolyte et le collecteur du courant et la masse active de l'électrode), responsable de l'arrondissement du voltamogramme.

- La résistance parallèle : résistance ionique dans l'électrolyte et dans les pores de carbone, responsable de la variation du courant avec la tension.

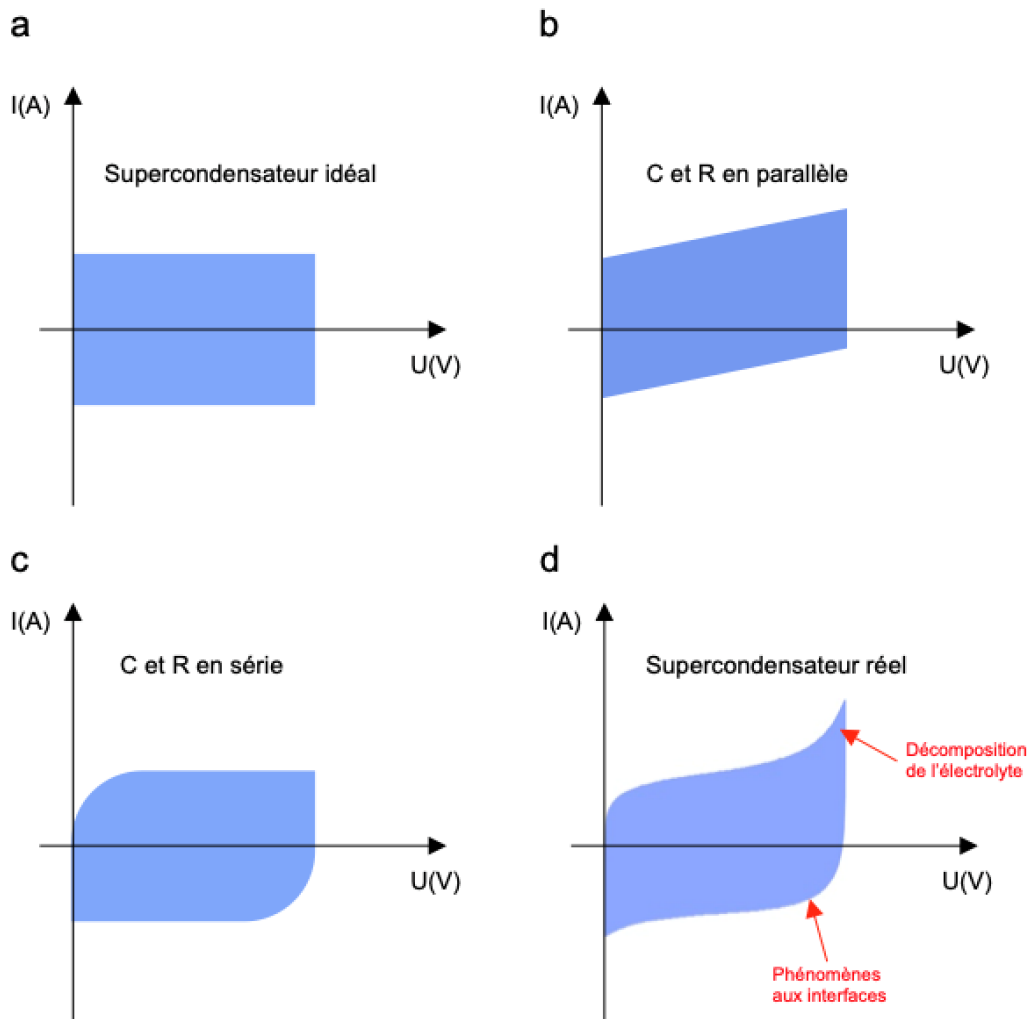


Figure 5 Voltamperogramme théorique d'un supercondensateur a. idéal, b. avec résistance série c. avec résistance parallèle, d. réel.

2.2.4. Conditionnement

Le conditionnement est une succession de cycles de charge/décharge du supercondensateur avec augmentation progressive de la tension de fin de cycle jusqu'à la tension de travail du supercondensateur.

Cette opération permet de préparer progressivement le supercondensateur à sa tension de fonctionnement en facilitant le transfert des ions et d'éliminer toutes les réactions irréversibles dues aux impuretés de surface. Des études ont montré qu'on pouvait aussi

générer de nouveaux sites d'adsorption accessibles plus facilement aux ions (figure 5).[4][5]

L'effet du conditionnement sera expérimenté et discuté ultérieurement dans cette thèse.

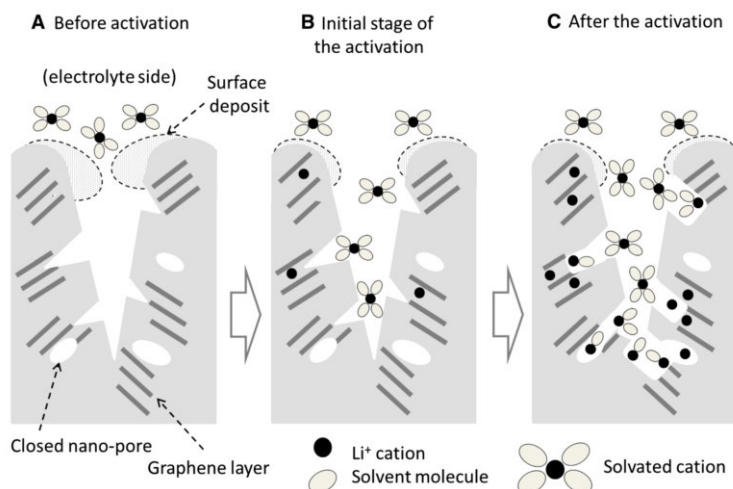


Figure 6 Modèle schématique illustrant l'activation électrochimique d'une électrode négative à base de carbone traité ASC (alkali-treated soft carbon) dans du $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$. Seuls les cations et le solvant sont montrés ici. Extrait de la référence.[5]

En pratique, la tension est variée à une vitesse de 2 mV/s. La tension de fin de charge est augmentée progressivement de 0.9 V à 2.5 V avec 5 cycles pour chaque tension (0.9 V, 1.1 V, 1.3 V, 1.5 V, 1.7 V, 1.9 V, 2.1 V, 2.3 V, 2.5 V).

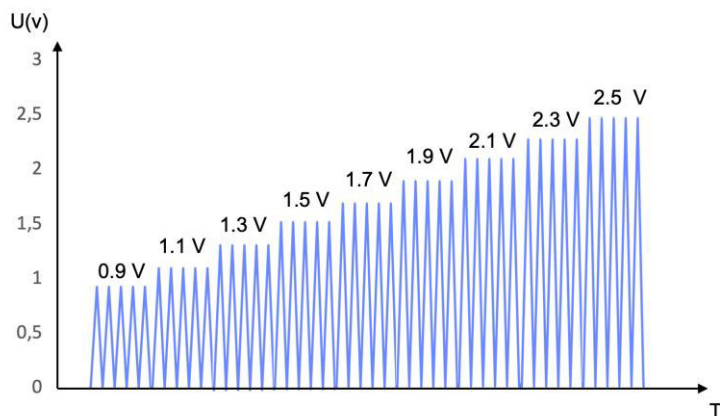


Figure 7 Tension en fonction du temps lors du conditionnement

Durant ce protocole, on peut observer la réduction du pic correspondant aux réactions irréversibles en fin de charge et de décharge : le voltamogramme devient de plus en plus rectangulaire au fur et à mesure des cycles (figure 7).

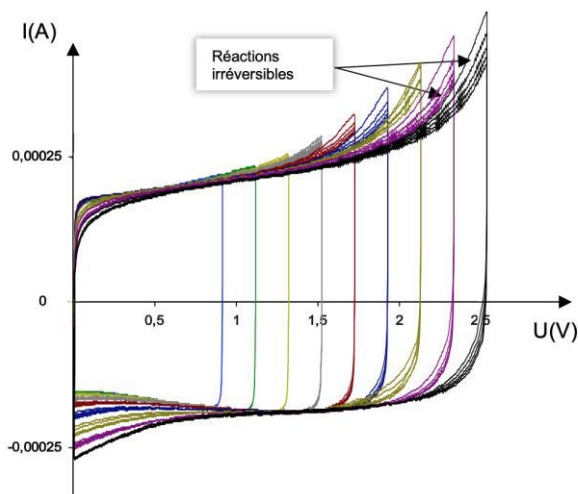


Figure 8 Cycles de conditionnement (Intensité du courant en fonction de la tension) d'un supercondensateur.

3. Méthodes expérimentales : RMN

Dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes expérimentales RMN utilisées dans la thèse

3.1. Mesure des temps de relaxation

Comme mentionné dans le chapitre 1, la relaxation correspond au retour à l'équilibre de l'aimantation macroscopique. Dans le modèle de Bloch, la relaxation longitudinale T_1 correspond à un retour à l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation et la relaxation transversale T_2 correspond à la disparition de la composante transversale. La relaxation est permise par des variations locales et aléatoires de champ magnétique, générées par des interactions avec les autres spins ou avec l'environnement. La variation temporelle de ces champs est modulée par les mouvements aléatoires des molécules (agitation thermique) et elle apporte donc des informations sur la dynamique de ces molécules.

3.1.1. Mesure du temps caractéristique de relaxation longitudinale

T_1

Le temps de relaxation longitudinal T_1 dépend de la mobilité des molécules. On a généralement un T_1 plus faible pour les grosses molécules avec une diffusion lente. En pratique, le temps de relaxation transversale T_2 permet de déterminer la rapidité avec laquelle une expérience peut être répétée (temps de recyclage). Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer ces deux temps de relaxation. La séquence la plus utilisée pour la mesure du T_1 est l'expérience d'inversion-récupération. Elle est constituée de deux impulsions RF, la première de 180° permet de basculer l'aimantation suivant l'axe $-z$. La relaxation a lieu pendant le temps T_I (temps d'inversion), puis une

deuxième impulsion de 90° permet de basculer l'aimantation dans le plan transverse pour la détection.

Expérimentalement, les mesures sont réalisées pour une série de valeurs de TI. L'aire de chaque spectre est mesurée et l'évolution de l'aire est ajustée avec l'équation suivante :

$$I_{(TI)} = I_0 (1 - 2 e^{-\frac{TI}{T_1}})$$

Avec $I_{(TI)}$ l'intensité, I_0 l'intensité à l'équilibre (temps infini), TI le temps d'inversion, et T_1 le temps caractéristique de relaxation longitudinale.

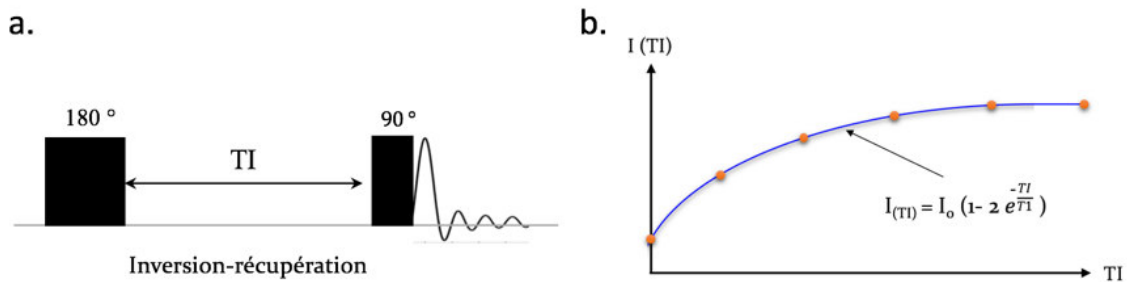


Figure 9 a. Séquence d'impulsion inversion-récupération, b. ajustement effectué sur les mesures (points rouges) avec l'équation (1)

3.1.2. Mesure du temps caractéristique de relaxation transversale

T_2

En théorie, il est possible de mesurer le temps de relaxation T_2 avec une simple séquence *one-pulse* (impulsion de 90°) à partir de la décroissance du signal. Cependant les inhomogénéités du champ B_0 local provoquent une décroissance plus rapide. En effet, les spins vont se déphaser à cause d'une précession à une vitesse plus ou moins rapide selon le champ magnétique ressenti localement. Cela se traduit par plusieurs fréquences de résonance ($\nu_0 + \Delta\nu_0$ et $\nu_0 - \Delta\nu_0$) et un T_2 effectif (T_2^*) plus faible que le T_2 réel. La décroissance de la FID après une simple impulsion ne permet donc que de mesurer que le T_2 effectif au lieu du T_2 réel (figure 9). Pour contourner ce problème, on réalise un écho de spin.

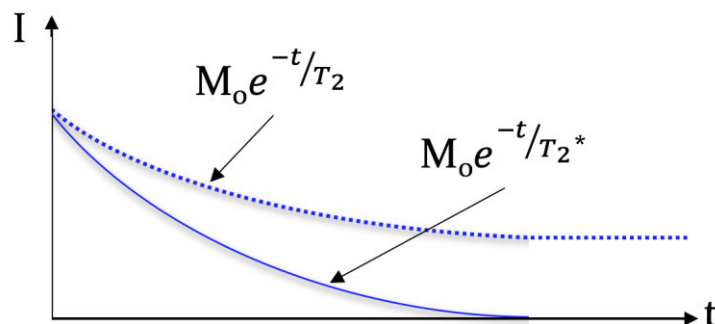


Figure 10 Décroissance apparente de l'aimantation mesurée dans la FID et décroissance de l'aimantation due seulement à la relaxation transverse

3.1.2.1. Echo de spin

L'écho de spin est une unité de base pour beaucoup d'autres séquences en RMN et IRM. Les avantages de la séquence d'écho de spin sont : 1) de pouvoir s'affranchir des inhomogénéités locales de champ magnétique, 2) de détecter des signaux larges refocalisables et 3) d'éviter le déphasage des spins ayant lieu entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition (« temps mort ») qui donnerait une distorsion de la ligne de base.

La séquence est aussi appelée écho de Hahn en référence à Erwin Hahn qui l'a utilisée pour la première fois en 1950.[6] Le principe est d'appliquer une impulsion de 90° qui va basculer l'aimantation dans le plan transverse perpendiculaire à B_0 , les spins vont ensuite subir un déphasage (pendant un temps τ) dues aux variations de champ local ressenti (inhomogénéités de champ B_0 , déplacement chimique,...). Une deuxième impulsion de 180° est appliquée qui va retourner les spins dans le plan transverse. Suite à ça, l'effet des interactions va être refocalisé (ensemble des spins en phase) après le temps τ et on observe l'apparition d'un écho.

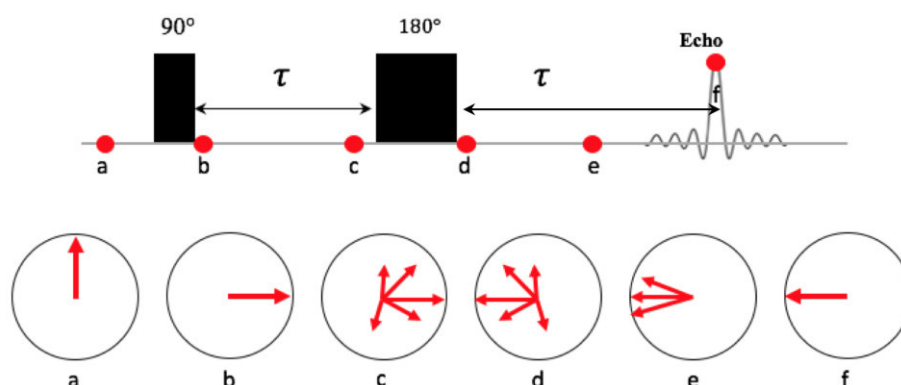


Figure 11 Évolution de l'aimantation macroscopique pendant une séquence d'écho de spin

3.1.2.2. Mesure de T_2

Expérimentalement, l'effet de la relaxation transverse sur l'aimantation est mesurée par une série d'échos de spins en variant les valeurs de τ .

L'intensité de l'écho va décroître avec τ , en suivant une loi exponentielle décroissante de temps caractéristique T_2 typique des molécules observées.

$$M(t) = M_0 * e^{\frac{-t}{T_2}}, \text{ avec } t \text{ le temps d'écho}$$

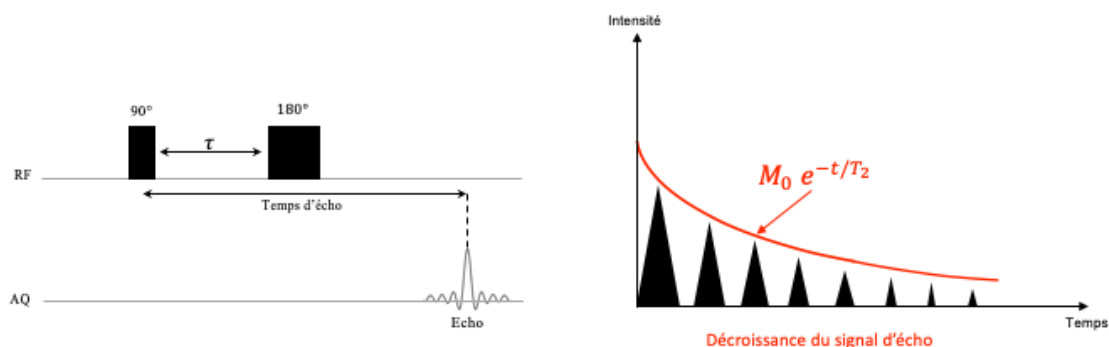


Figure 12 Séquence d'écho de spin (à gauche) et représentation de la décroissance du signal d'écho (rouge) pour la mesure du temps de relaxation transverse T_2 (à droite)

3.2. RMN en rotation à l'angle magique MAS (Magic Angle Spinning)

A l'état liquide, les raies des spectres RMN sont relativement fines grâce au mouvement brownien des molécules qui moyennent les interactions anisotropes. A l'inverse, à l'état solide on observe un élargissement considérable des raies de résonance à cause des interactions anisotropes non moyennées par le mouvement moléculaire restreint. La rotation de l'échantillon à un angle $\theta = 54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique principal B_0 permet de moyennner à zéro ou de moduler ces interactions anisotropes suivant la vitesse de rotation (de quelques kHz à des dizaines de kHz), et d'obtenir des spectres de solides bien résolus.[7]

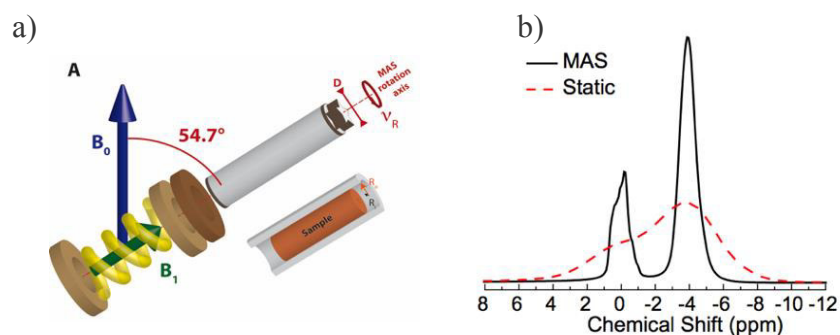


Figure 13 a) Rotor incliné à l'angle magique b) exemple d'un spectre large en RMN statique et son équivalent en MAS.[8] [9]

Dans l'étude des supercondensateurs par RMN, on s'intéresse aux ions en solution dans l'électrolyte et/ou adsorbés dans les pores des électrodes. La RMN-MAS n'est généralement pas nécessaire car une résolution satisfaisante peut être obtenue avec des expériences en statique. En effet, la mobilité des espèces dans l'électrolyte est généralement suffisante pour moyennner au moins partiellement les interactions anisotropes. Cependant pour certains électrolytes (liquides ioniques) avec une mobilité réduite et une grande viscosité, la rotation à l'angle magique est souvent nécessaire pour avoir une bonne résolution des spectres. [10]

Dans notre cas, la rotation à l'angle magique est utilisée pour les expériences *ex situ* sur les électrodes extraites du supercondensateur afin d'avoir une meilleure résolution des spectres. En RMN *in situ*, il n'existe pas encore de sonde permettant de faire tourner le supercondensateur.

3.3. Imagerie

L'utilisation de gradients de champ permet d'obtenir une information spatiale, nécessaire pour les mesures de diffusion ainsi que l'imagerie. Expérimentalement, on utilise des gradients de champ magnétique pulsés, c'est-à-dire qu'ils sont allumés pendant un temps court (de l'ordre de la milliseconde).

3.3.1. Introduction

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) encode l'information spatiale par l'application de gradients de champ magnétique. Cette technique est largement utilisée dans le domaine médical. Elle a été récemment utilisée dans l'étude des matériaux pour l'énergie, notamment les batteries et les supercondensateurs[11][12]. En IRM conventionnelle, on mesure la densité de spin (généralement de l'eau par IRM ^1H) en trois dimensions à l'aide de trois gradients de champ magnétique pulsés selon les 3 directions de l'espace. Des images en contraste T_1 ou T_2 peuvent également être obtenues en utilisant les variations des propriétés de relaxation des spins de l'échantillon (figure 12).

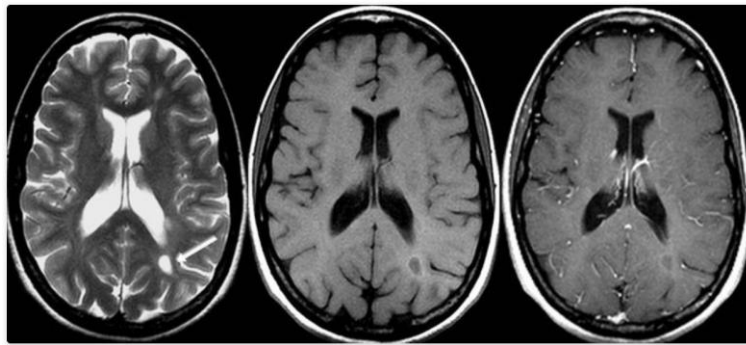


Figure 14 Coupe axiale d'un cerveau humain avec de gauche à droite: pondération T_1 , pondération T_2 avec produit de contraste et pondération T_2 sans produit de contraste.[13]

Dans la suite nous allons mesurer les profils de concentration (images 1D) des espèces présentes dans l'électrolyte du supercondensateur le long de l'axe vertical, étant donné que la sonde diff30 ne permet de créer un gradient de champ magnétique pulsé que selon z .

3.3.2. Encodage fréquentiel de la position spatiale

Le champ magnétique additionnel B_z varie linéairement avec la position en z , selon un gradient G : $B_z = G.z$

On a vu que dans le cas d'un champ B_0 homogène, la fréquence de Larmor s'écrit

$$\omega_0 = \gamma B_0.$$

Avec le gradient de champ magnétique B_z la fréquence effective devient :

$$\omega_{\text{eff}} = \omega_0 + \gamma B_z = \omega_0 + \gamma Gz$$

La figure suivante illustre la fréquence de Larmor effective pour des spins à différentes positions dans l'échantillon. Cela va créer une dépendance spatiale de la fréquence de résonance des spins de l'échantillon et permettre la discrimination des espèces identiques grâce leur position selon l'axe du gradient (verticale).

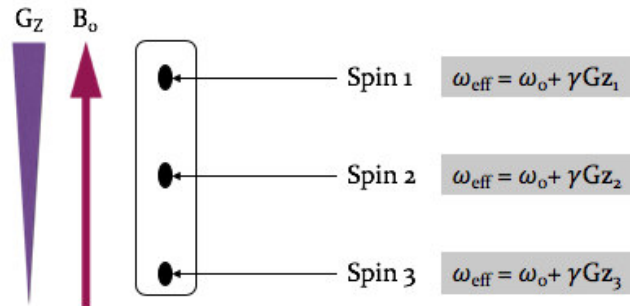


Figure 15 Fréquence des spins en présence d'un gradient de champ magnétique variant linéairement dans une direction dans l'échantillon

3.3.3. Zero Time Echo

La séquence Zero Time Echo (ZTE, figure 15) est généralement utilisée en IRM pour les matériaux dont la relaxation transversale est rapide.[14] L'encodage spatial est un encodage en fréquence ; l'impulsion RF et l'acquisition du signal sont effectuées après activation du gradient pour éviter les pertes de signal liées aux délais d'établissement et de stabilisation du gradient. L'impulsion d'excitation est courte pour exciter uniformément la bande de fréquence créée par le gradient. Pour les échantillons avec des courts T_2 , de forts gradients sont nécessaires. La séquence d'impulsion est présentée ci-dessous :

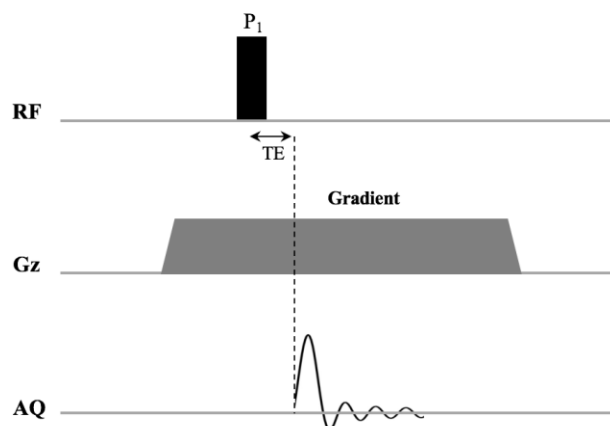


Figure 16 Séquence d'impulsion pour une expérience d'imagerie unidimensionnelle ZTE avec impulsion courte à faible angle de bascule.

Cette séquence est identique à celle proposée à l'origine par Lauterbur[14], renommée plus tard BLAST [15] ou ZTE[16]. Les deux noms ne diffèrent que par la méthode de traitement des données (reconstruction d'images 2D ou 3D). Un profil de concentration 1D le long de l'axe vertical est obtenu à partir d'une simple transformée de Fourier. Les deux points manquants au centre de l'espace k à cause du temps mort ne sont pas calculés numériquement. Par simplicité, nous décrivons cette séquence sous l'acronyme ZTE dans la suite.

Grâce aux forts gradients de champ magnétique pulsé (180 G/cm), les profils de concentration 1D en ^1H et ^{19}F de l'électrolyte dans le supercondensateur sont obtenus (figure 16) avec une résolution spatiale de 70 μm . Le signal obtenu couvre une gamme de fréquences d'environ 65 kHz nettement plus large que la gamme de déplacement chimique (qui lui-même dépend aussi de la tension), de 20-25 ppm à 200 MHz, soit 5 kHz. L'application d'une courte impulsion d'excitation pendant que le gradient est activé permet de garantir qu'aucune perte de signal ne se produise durant les délais de stabilisation et d'activation /désactivation du gradient.

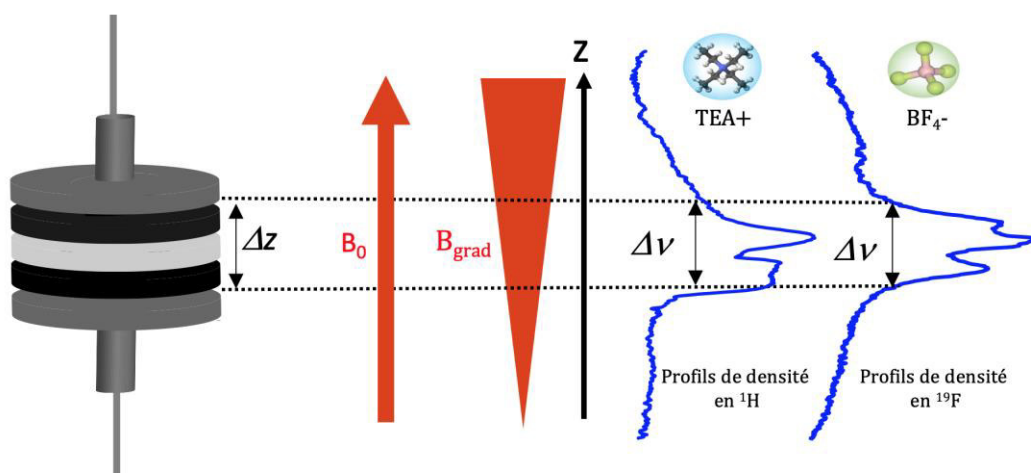


Figure 17 Profils de concentration des cations et des anions obtenus avec l'expérience ZTE sur un supercondensateur.

L'étalement de l'image en fréquence peut être reliée à la dimension de l'objet grâce à :

$$\Delta z = \frac{\Delta \nu}{\gamma G}$$

γ : Rapport gyromagnétique

G : Intensité du gradient

$\Delta \nu$: Étalement en fréquence

Δz : Dimension de l'objet

3.3.4. Chemical Shift Imaging (CSI)

L'imagerie de déplacement chimique (CSI) permet de combiner l'imagerie et la spectroscopie. Le principe est de corréler la position et le déplacement chimique dans une carte 2D. Pour cela une série d'expériences est acquise en rajoutant un gradient de champ magnétique pendant le premier temps τ de la séquence standard d'écho de spin (figure 17). A chaque expérience l'amplitude du gradient de champ magnétique est augmentée, et un signal FID est acquis.

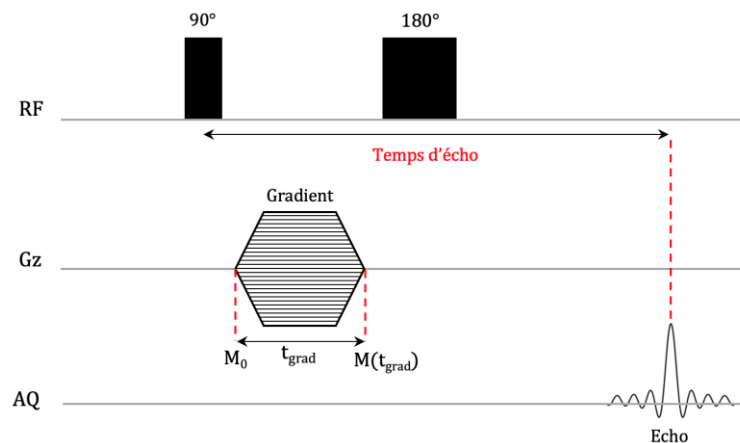


Figure 18 Séquence d'impulsions pour une expérience d'imagerie de déplacement chimique (CSI) avec un gradient de champ magnétique.

La reconstruction des données se fait par transformation de Fourier le long des deux dimensions (spatiale et spectrale) ce qui permet d'obtenir une image spectroscopique avec une dimension contenant les informations de déplacement chimique (dimension directe) et une dimension contenant des informations de localisation (dimension indirecte) (figure 18).

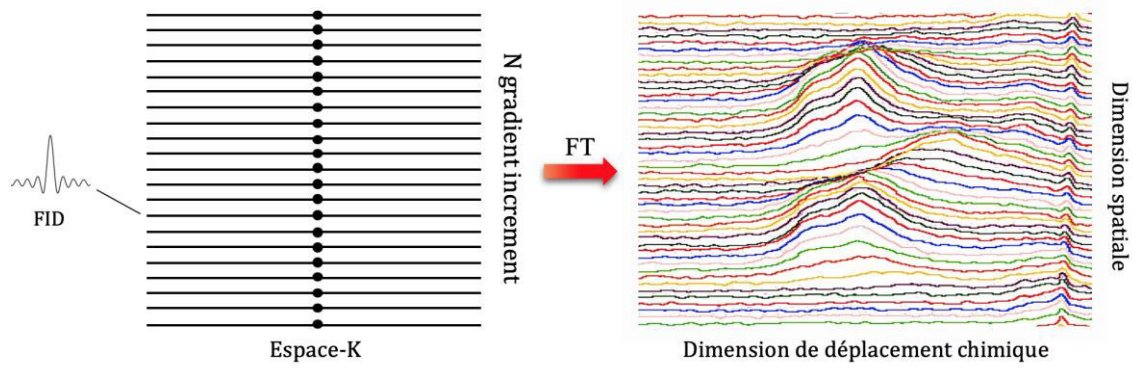


Figure 19 A gauche : représentation de l'espace K avec N FID obtenues pour chaque incrément de gradient selon l'axe z, à droite : corrélation spectrale-spatiale obtenue après transformée de Fourier dans les deux dimensions.

Dans cette séquence l'encodage spatial est effectué en phase, c'est-à-dire que la séquence crée une dépendance de la phase de l'aimantation en fonction de sa localisation. Lorsque le gradient est éteint à $t = t_{\text{grad}} = 160 \mu\text{s}$, la phase accumulée vaut :

$$\varphi = \gamma B_0 t_{\text{grad}} + \gamma G t_{\text{grad}} z$$

Ici, t_{grad} est constant et on peut donc considérer le vecteur d'onde $k = \frac{\gamma G t_{\text{grad}}}{2\pi}$

La transformée de Fourier dans la direction indirecte donne une image avec un champ de vue (*field of view*, FOV) donné par :

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{2\pi}{\gamma G t_{\text{grad}}}$$

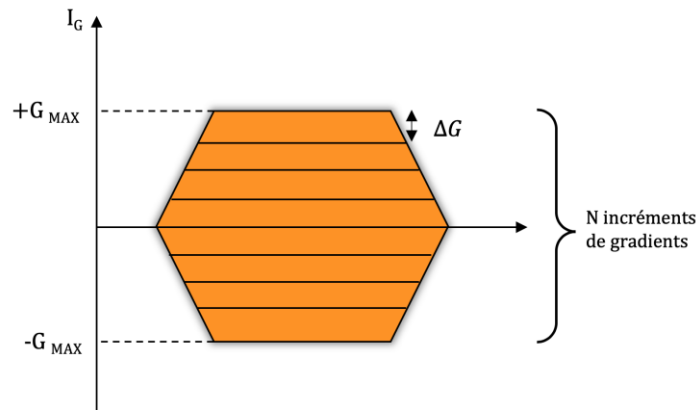


Figure 20 Représentation de l'impulsion de gradient appliquée durant la séquence de CSI

$$\Delta S = 2 \frac{G_{\text{max}}}{N} \rightarrow \text{FOV} = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi N}{2\gamma t_{\text{grad}} G_{\text{max}}}$$

Dans la suite nous parlerons d'épaisseur de tranche E :

$$E = \frac{\text{FOV}}{N}$$

Un exemple d'image spectroscopique d'un supercondensateur avec un FOV de 1 cm et 512 incréments de gradient. Pour la suite nous allons présenter des CSI en agrandissant la zone du supercondensateur (le rectangle violet sur la figure 20).

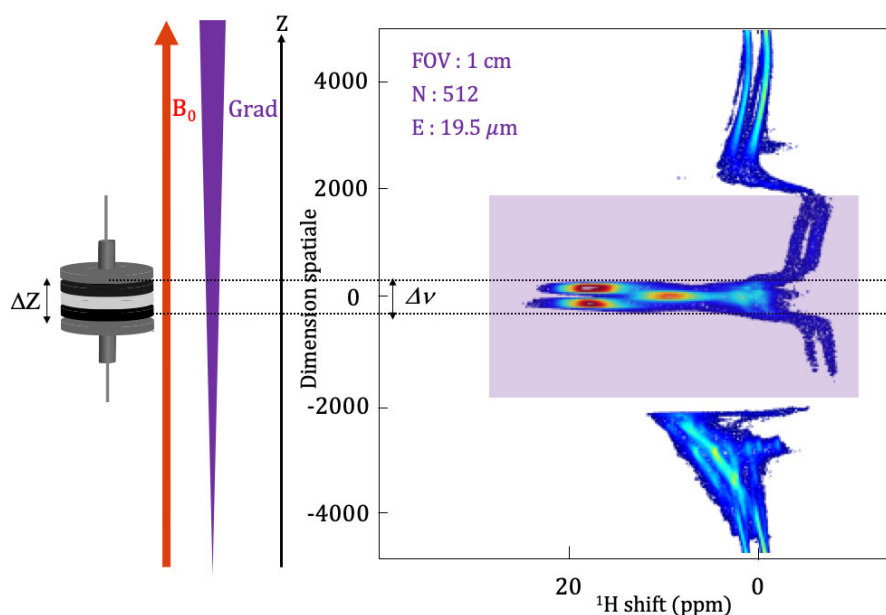


Figure 21 Exemple d'image spectroscopique en ^1H d'un supercondensateur

3.4. Diffusion

3.4.1. Présentation

La diffusion est un phénomène qui crée un flux de particules qui tend à réduire les variations de concentration. Le mouvement brownien est un mouvement aléatoire translationnel des particules. Il est responsable d'un flux de particule instantané non nul, qui est dû aux collisions entre les particules et les molécules du fluide qui les entourent. Ce flux est compensé par un phénomène appelé auto-diffusion.

La diffusion dans les solutions électrolytiques joue un rôle clé dans de nombreux processus tels que l'échange d'ions, le dessalement, la cristallisation, la dissolution, la corrosion, la galvanoplastie ou encore la chimie des batteries [17][18].

Le coefficient d'auto-diffusion permet de caractériser les propriétés microscopiques de transport des molécules et des ions et de les relier à des valeurs macroscopiques telles que la viscosité d'une solution. En effet, le coefficient de diffusion D d'un soluté est relié à la viscosité de la solution, par son rayon hydrodynamique (rayon effectif tenant

compte des interaction avec le solvant) et la température selon l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

k : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : Température

η : Viscosité

R_h : Rayon hydrodynamique de la molécule

3.4.2. Mesure du coefficient d'auto-diffusion par RMN

Stejskal et Tanner ont pu réaliser des mesures de diffusion par RMN grâce à des gradients de champ pulsés en 1964.[19] Le principe est d'appliquer deux impulsions de gradient identiques dans la séquence écho de Hahn, la première va déphaser (encodage) les spins en fonction de leur position et la deuxième va les refocaliser (décodage) à condition que leur position n'ait pas changé (figure 22-a). Ainsi les spins qui se seront déplacés (notamment sous l'effet de la diffusion) ne seront pas refocalisés et l'intensité du signal d'écho sera atténué (figure 22-b).

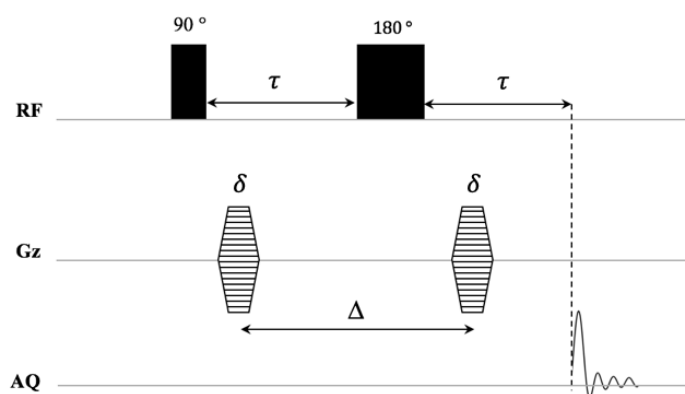
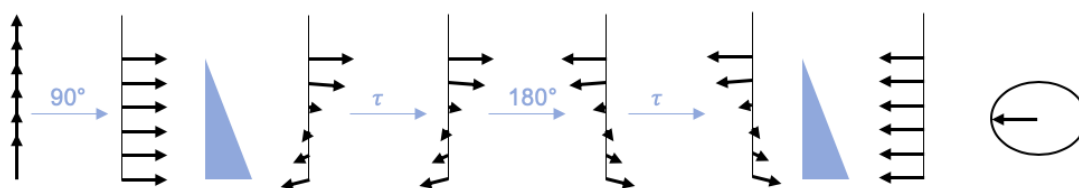


Figure 22 Séquence de base d'une expérience de diffusion écho de spin à gradient de champ pulsé, PFG-SE pour Pulsed Field Gradient-Spin Echo

a.



b.

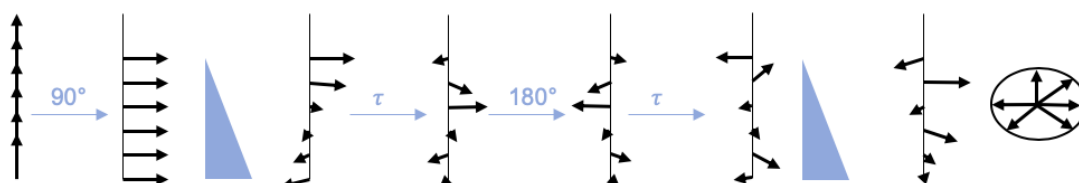


Figure 23 Représentation de l'aimantation lors d'une expérience PFG-SE avec a) diffusion nulle, b) diffusion non nulle.

Expérimentalement, on acquiert une série de spectre en faisant varier l'amplitude du gradient. Leur intensité s'atténue selon (figure 23) l'équation ci-dessous

$$I = I_0 e^{-KD}$$

$$K = \gamma^2 \delta^2 G^2 (\Delta \delta / 3)$$

I_0 : Intensité du signal pour un gradient nul

γ : Rapport gyromagnétique

δ : Durée du gradient

G : Force du gradient (G / cm^{-1})

Δ : Délai de diffusion

Le rapport gyromagnétique est constant et le délai de diffusion (Δ) ainsi que la durée et l'intensité du gradient (δ et g) respectivement sont définis par l'expérience. Dans notre cas, les valeurs de diffusion en ^1H et ^{19}F pour l'électrolyte sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ avec des impulsions de gradient de 1.5 ms et un délai de diffusion de 5 ms.

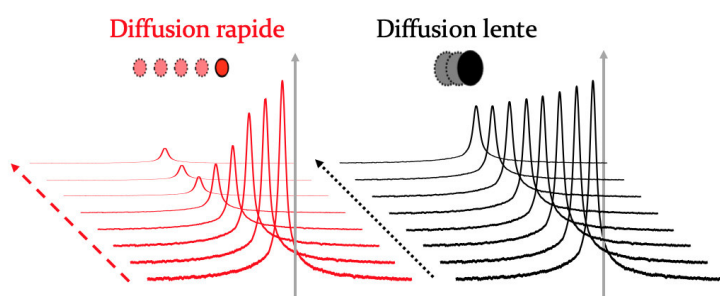


Figure 24 Atténuation des signaux pour diffusion lente et diffusion rapide avec l'augmentation du gradient de champ pulsé.

3.4.3. La séquence à écho stimulé PFG-STE

La séquence à écho stimulé (Stimulated Echo, PFG-STE) a été introduite par Tanner en 1970 [20]. Elle a l'avantage de pouvoir faire des mesures pour des diffusions plus lentes ou pour les échantillons dont le T_2 est court, mais le T_1 reste suffisamment élevé. En effet, l'aimantation est soumise à la relaxation transversale pendant toute la séquence PFG-SE, qui limite ainsi la durée du délai de diffusion. La PFG-STE quant à elle aligne l'aimantation avec B_0 pendant le délai de diffusion en remplaçant l'impulsion de 180° de la séquence PFG-SE par deux impulsions de 90° (figure 24). Ainsi, pendant le délai de diffusion, le signal va subir une relaxation longitudinale (T_1), potentiellement plus lente que la relaxation transversale (T_2) et permettre l'utilisation de délais de diffusion plus longs.

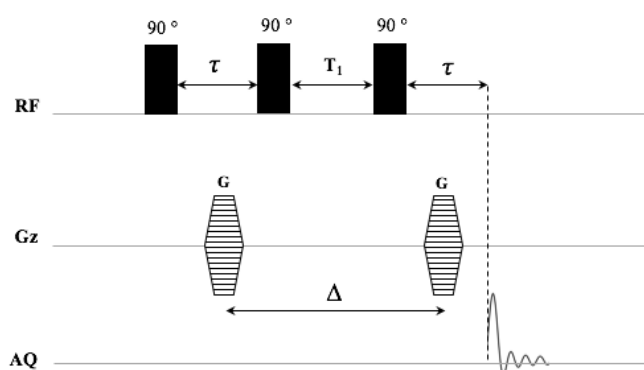


Figure 25 Séquence Pulsed Field Gradient-Stimulated Echo (PFG-STE)

3.4.4. Séquence PFG-DSTE ou « anti-convection »

La convection est un problème qui affecte et empêche les mesures de diffusion particulièrement à des températures élevées. Les courants de convection sont causés par des faibles gradients de température dans l'échantillon et entraînent une décroissance du signal pouvant être interprétée comme une diffusion plus rapide.

Dans la configuration classique des sondes RMN, la convection est principalement causée par un gradient de température le long de l'axe z qui est l'axe du champ statique (le gradient z est le plus fort, voire le seul disponible sur de nombreuses sondes de RMN).

Jershow et al. ont proposé une séquence à double écho stimulé (DSTE) dont la symétrie et le cyclage de phase permettent de supprimer les effets de la convection (figure 25).[21]

La séquence à double écho stimulé est en particulier puissante pour les mesures à hautes et basses températures vue la difficulté à éliminer les faibles gradients de température même dans les conceptions de sonde avancées.

Lors de l'utilisation de la séquence classique PFG-STE pour les premières mesures de diffusion *ex situ*, nous avons été confrontés à des effets de convection sur les mesures à

cause des gradients de température qui se traduisaient par des valeurs de diffusion de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ et suite à cela nous avons opté pour la séquence PFG-DSTE.

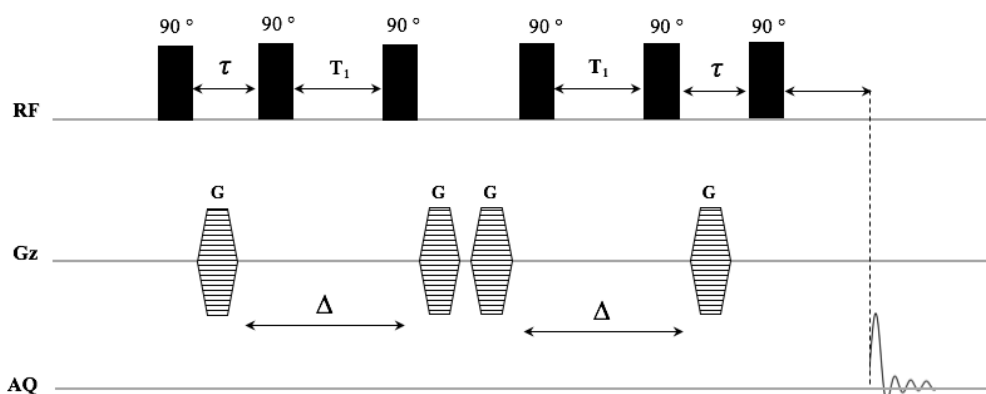


Figure 26 Séquence d'impulsions PFG-DSTE

3.4.5. DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)

La DOSY, proposée pour la première fois par Morris et Johnson en 1992, n'est en réalité pas une nouvelle expérience mais un nouveau mode de traitement et de présentation du résultat de la mesure du coefficient de diffusion. La DOSY indique simultanément les coefficients de diffusion de plusieurs espèces d'un mélange grâce à une carte 2D avec le déplacement chimique en abscisse et le coefficient de diffusion en ordonnée. Elle est particulièrement intéressante dans le cas de mélange de constituants ayant des coefficients de diffusion différents mais du même ordre de grandeur.

L'expérience consiste à collecter un ensemble de spectres (acquis avec la séquence PFG-SE (figure 21) ou PFG-STE (figure 24)) en faisant varier l'amplitude des impulsions de gradient (délai de diffusion constant), comme précédemment.

Dans TOPSPIN (logiciel de traitement de données des spectromètres Bruker), les données de diffusion sont enregistrées en pseudo 2D, qui est un ensemble de spectres 1D. Le processing est effectué sur l'ensemble des spectres 1D. Une 2D est alors obtenue dont l'intensité des spectres 1D décroît à partir de la première tranche d'intensité maximale jusqu'à la dernière tranche avec la plus faible intensité.

Les données sont ensuite traitées afin d'extraire le coefficient de diffusion. Plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature. La méthode la plus simple est l'ajustement des paramètres de la fonction de Stejskal-Tanner par la méthode non linéaire de minimisation des moindres carrés avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cependant cette technique est moins efficace pour des signaux contenant plusieurs composés qui diffusent différemment. L'analyse multiexponentielle est plus adaptée pour l'analyse de mélanges. Elle peut être traitée par des techniques univariées ou multivariées. La première utilise la transformée de Laplace inverse pour obtenir les coefficients de diffusion [22]. La deuxième est la technique dite multivariée [23][24][25][26], il en existe plusieurs comme DECRA (Direct Exponential Curve Resolution Algorithm), CORE (COmponent RESolved), MCR (Multivariate Curve

Resolution) chacune avec des avantages et des inconvénients. Nous avons utilisé l'algorithme (AU programme DOSY) dans TOPSPIN qui effectue un ajustement indépendant de toutes les colonnes du spectre grâce à un algorithme de Levenberg-Marquardt. Un spectre 2D est généré, qui présente le déplacement chimique en abscisse (F2) et les coefficients de diffusion en ordonnée (F1).

Dans le cadre de la thèse, la deuxième dimension obtenue par RMN DOSY nous permet de définir le coefficient de diffusion des différents ions de l'électrolyte (dans les pores et en dehors des pores) selon leur déplacement chimique. Ainsi on obtient une cartographie des espèces avec différents environnements chimiques reliés à leur coefficient de diffusion.

4. Méthodes expérimentales : RMN *in situ*

4.1. Présentation

Afin de réaliser les expériences de RMN *in situ*, la cellule électrochimique est placée à l'intérieur du spectromètre dans la sonde RMN. Elle est branchée à un potentiostat pour fonctionner durant les mesures RMN (figure 6). Un câble supplémentaire connecte le spectromètre RMN au potentiostat pour permettre la synchronisation entre la RMN et le potentiostat.

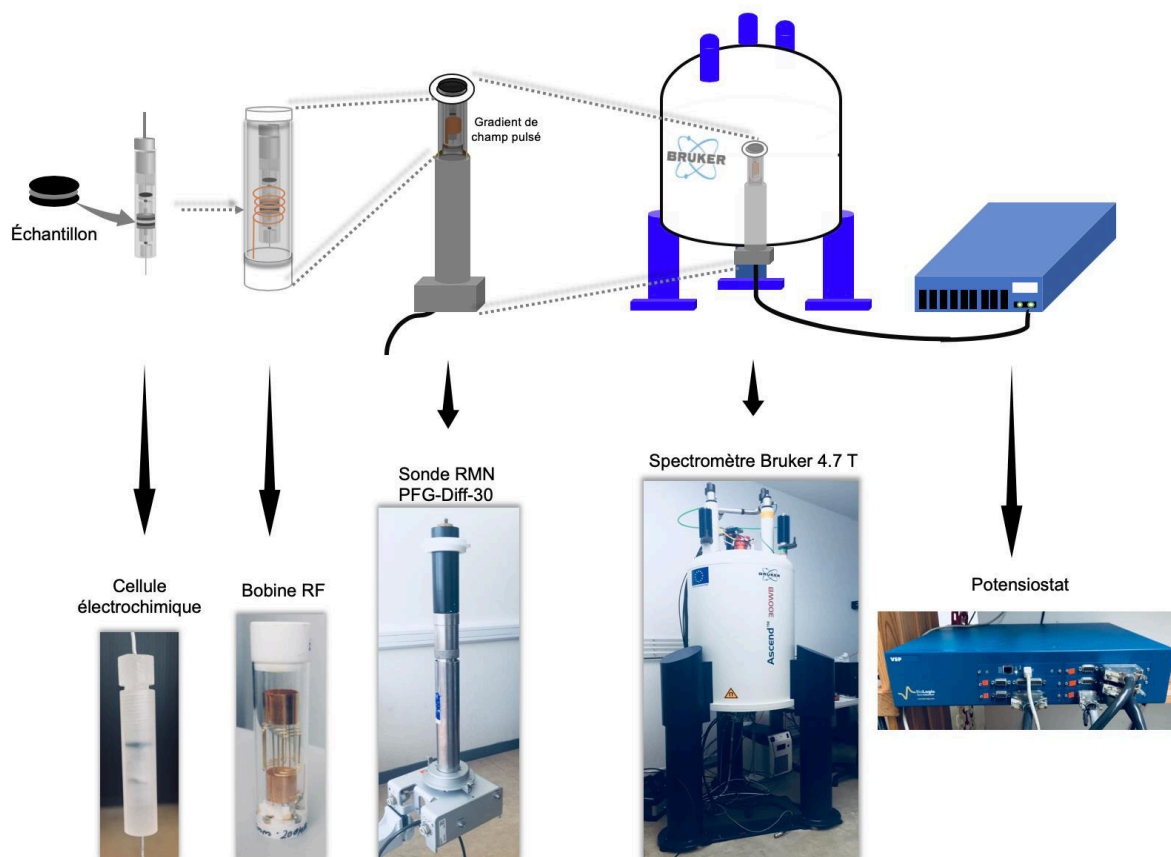


Figure 27 Équipement pour la RMN *in situ*, de gauche à droite : la cellule RMN, la bobine radio-fréquence, la sonde, le spectromètre 4.7 T et le potentiostat.

4.2. Sonde RMN

La sonde (Bruker diff30) utilisée pour les expériences de RMN *in situ* est une sonde à fort gradient de champ magnétique pulsé (Pulsed Field Gradient, PFG). Elle est commercialisée par Bruker pour faire des mesures de diffusion, mais nous allons utiliser le gradient de champ pulsé pour la différenciation des électrodes et la réalisation d'images. Elle est équipée d'un gradient de champ magnétique pulsé permettant d'obtenir un gradient de $30 \text{ G.cm}^{-1}.\text{A}^{-1}$ et donc 1800 G/cm grâce à un amplificateur Bruker GREAT60 (60 A).

La sonde a été adaptée pour les expériences de RMN *in situ* en remplaçant le *dewar* (tube d'arrivée de gaz de régulation thermique) par un câble coaxial qui passe à l'intérieur de la sonde de bas en haut. L'extrémité du câble sort au niveau de la bobine RF et du gradient de champ magnétique. Ce montage permet de faire des expériences *in situ* statiques sur des cellules électrochimiques.

La sonde est équipée de bobines RF monofréquence de diamètre intérieur 10 mm (^1H , ^{19}F , ^7Li ...), il est donc possible de regarder les cations Tetraethylammonium (TEA^+) et le solvant acétonitrile non deutéré avec la RMN du ^1H et les anions tetraborofluorates (BF_4^-) avec la RMN du ^{19}F ou du ^{11}B .

4.3. Cellule électrochimique pour la RMN

Les cellules électrochimiques en inox de type Swagelok habituellement utilisées en laboratoire pour la caractérisation électrochimique ne sont pas adaptées pour les expériences RMN en raison de leur composition et de leurs propriétés magnétiques. Les cellules de type coffee-bag peuvent être utilisées, mais leur géométrie est difficilement compatible avec l'utilisation de la sonde PFG et de ses bobines en selle de cheval.

Une cellule en Kel-F a été spécialement conçue au CEMHTI.[11] Celle-ci, de diamètre extérieur 10 mm, est similaire aux cellules Swagelok (figure 26). L'avantage de cette cellule est qu'elle est positionnée verticalement dans la sonde RMN, ce qui permet d'utiliser le fort gradient de champ magnétique pulsé pour la localisation spatiale. Cette géométrie permet également de maintenir une configuration horizontale du supercondensateur dans l'aimant afin d'assurer une pénétration maximale du champ RF dans la cellule électrochimique.[11] La cellule permet enfin de contrôler la compression entre les électrodes et d'avoir un bon contact électrique avec les collecteurs de courant.

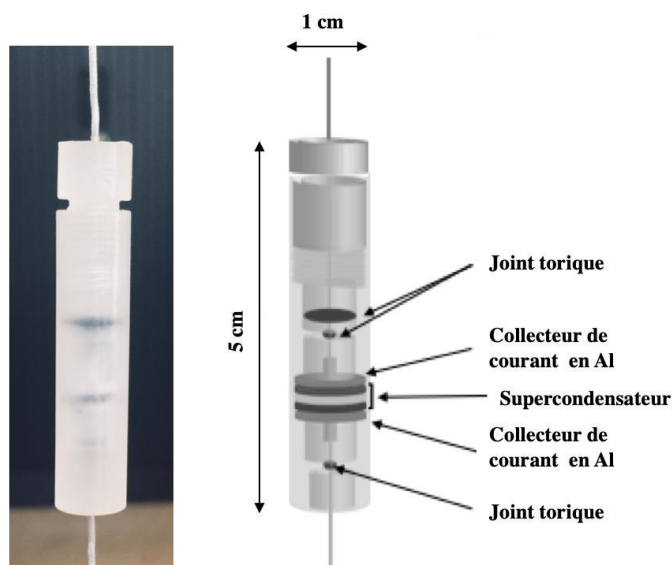


Figure 28 Cellule électrochimique utilisée pour les expériences de RMN *in situ*. La cellule est d'une hauteur de 5 cm, le diamètre extérieur est de 10 mm et celui à l'intérieur de 6 mm.

Les collecteurs de courant sont des disques d'aluminium ultra-pur (99.95%) pincés sur des fils en aluminium. Ils sont en contact avec les électrodes du supercondensateur et s'imbriquent dans de petites pièces creuses qui ont pour fonction d'écraser les joints toriques le long des fils en aluminium pour assurer l'étanchéité. Un joint plus gros assure l'étanchéité au niveau du pas de vis par compression.

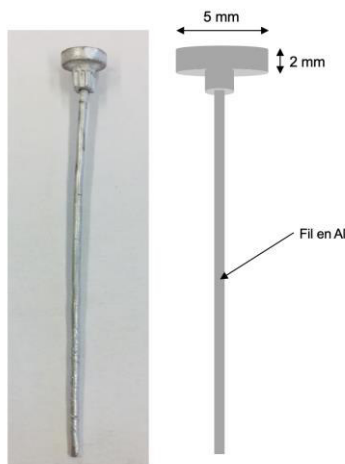


Figure 29 Collecteurs de courant en aluminium utilisés pour le montage des supercondensateurs en cellule RMN.

La borne positive de la cellule électrochimique est soudée sur l'âme du câble tandis que la borne négative est soudée sur le blindage du câble à l'aide d'une languette de cuivre passant à l'intérieur de la bobine RF (figure 28). Il est nécessaire de tout démonter pour changer la bobine RF mono-fréquence. On ne peut donc pas faire des mesures sur deux noyaux différents simultanément sur un même supercondensateur sans le déplacer. Il est important de noter également que les mesures sur des noyaux différents ne peuvent donc pas être effectuées sur le même cycle de charge/décharge.

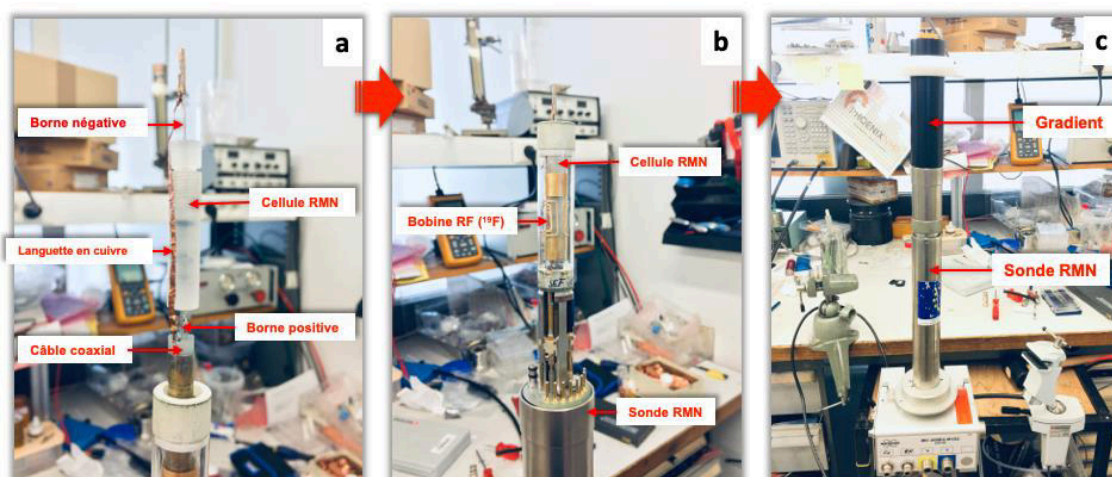


Figure 30 Etapes de l'installation de la cellule RMN sur la sonde RMN a) cellule RMN installée sur l'extrémité du câble coaxial passant par l'intérieur de la sonde. b) Installation de la bobine RF sur la sonde RMN, la cellule est positionnée de sorte à avoir le supercondensateur au centre de la bobine RF. c) Installation de la bobine de gradient autour de la bobine RF.

4.4. Potentiostat

Le potentiostat utilisé est un VSP 5 voies de EC-Lab qui permet d'effectuer une large gamme d'expériences électrochimiques : voltamétrie cyclique, rampes de tension, charge en paliers potentiostatiques, périodes OCV (open circuit voltage), maintien à un potentiel donné en mesurant le courant (floating)... On peut également contrôler la durée de chaque étape ou mettre des limites en tension/courant maximal.

Le programme utilisé est le Modulo Bat. C'est une technique modulaire conçue pour les applications de batteries et qui inclut dans la même expérience toutes les techniques disponibles dans un potentiostat/galvanostat. Ces dernières peuvent être séquencées pour créer une expérience et pour chaque séquence, il est possible de définir jusqu'à trois limites et plusieurs actions peuvent être programmées lorsqu'une limite est atteinte. L'ensemble des techniques que nous avons utilisé dans notre programme sont résumées dans le tableau 2

Tableau 3 Les différentes techniques pouvant être inclus dans le programme Modulo Bat

CC (Constant current)	Courant constant
CV (constant voltage)	Voltage constant
VS (Voltage Scan)	Scan en tension
Rest	Circuit ouvert
Loop	Boucle
TI (Trigger In)	Déclencheur entrant
TO (Trigger Out)	Déclencheur sortant

Dans le cadre de cette thèse, la charge et la décharge sont classiques mais le supercondensateur est maintenu à une tension fixe pendant la mesure RMN correspondant à la charge et la décharge (figure 30).

En pratique, une expérience est effectuée au départ en circuit ouvert (OCV, pour *open circuit voltage*) pour caractériser le supercondensateur au repos. Le supercondensateur est ensuite chargé jusqu'à 2.5 V avec une vitesse de balayage de 2 mV/s et maintenu à cette tension, le temps d'effectuer les mesures correspondant au supercondensateur en état chargé. La durée du plateau de tension dépend des expériences de RMN. Le supercondensateur est ensuite déchargé avec la même vitesse de balayage jusqu'à une tension de 0 V et maintenu à 0 V le temps d'une nouvelle mesure RMN. Dans certains cas une mesure supplémentaire a été effectuée en circuit ouvert après le cycle de charge/décharge.

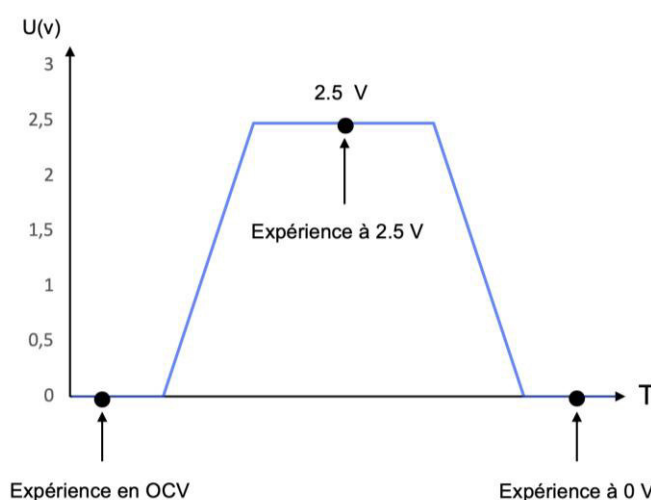


Figure 31 Tensions appliquées au supercondensateur et emplacement de l'ensemble des expériences RMN pour les supercondensateurs

Lors des études sur les effets du conditionnement, un conditionnement jusqu'à 2.5 V est effectué après une première série d'expériences (OCV, À 2.5 V et 0 V). Une seconde série d'expériences est ensuite effectuée après le conditionnement afin de les comparer (figure 31).

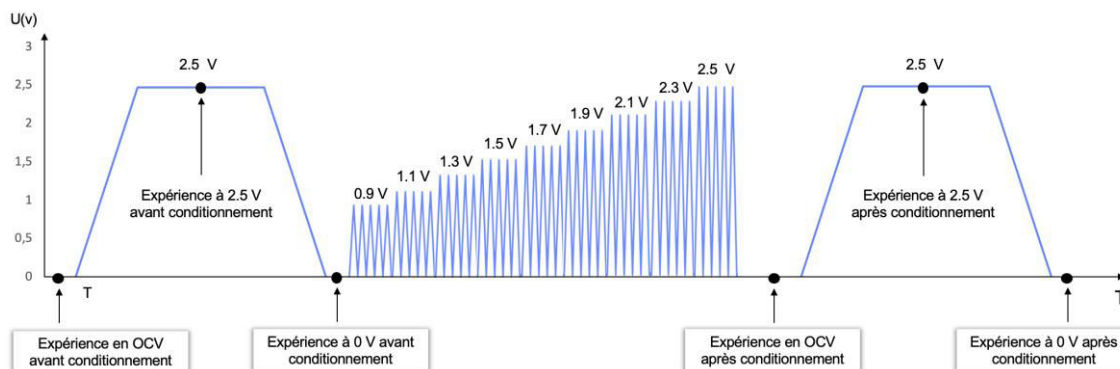


Figure 32 Tensions appliquées au supercondensateur et emplacement de l'ensemble des expériences RMN pour l'étude de l'effet du conditionnement

4.5. Synchronisation du potentiostat avec le spectromètre RMN

Afin d'automatiser les mesures, nous avons mis en place une synchronisation entre le potentiostat et le spectromètre RMN. Un câble connecte le potentiostat (DB9) avec le spectromètre RMN (carte IPSO). Le potentiostat envoie par cet intermédiaire des impulsions de déclenchement (trigger) une fois que la tension voulue est atteinte. La séquence d'impulsions de RMN est modifiée pour inclure une période d'attente de cette impulsion de déclenchement avant le lancement de la mesure.

5. Optimisations

5.1. Choix des noyaux pour les mesures RMN

L'étude d'un supercondensateur complet par RMN reste problématique : les raies sont larges même pour les liquides à cause d'une susceptibilité magnétique variable au sein de la cellule électrochimique. Un autre problème souvent rencontré est la présence du noyau sondé dans les constituants du supercondensateur (liant, séparateur) pouvant engendrer de larges signaux de fond et gêner l'interprétation des spectres. Dans le but de suivre *in situ* le déplacement des cations ($\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4^+$, TEA^+ , nous nous sommes orientés vers la RMN du ^1H . Ce dernier est en effet un noyau très facile à étudier en RMN, notamment avec un rapport gyromagnétique élevé, une abondance naturelle de 100%, et une gamme de déplacement chimique relativement petite (environ 15 ppm). Le solvant acétonitrile est deutéré pour éviter que sa contribution massive ne cache celle des TEA^+ .

Pour suivre le déplacement des anions en revanche, le ^{19}F et le ^{11}B sont tous deux observables en RMN. Le ^{11}B possède un spin nucléaire de $3/2$, il est donc sujet aux interactions quadripolaires qui peuvent causer un élargissement des raies de résonance pour des environnements locaux non symétriques. Dans notre cas l'ion BF_4^- possède un fort degré de symétrie structurale et un mouvement isotrope rapide à température ambiante, ce qui est suffisant pour moyenner les asymétries structurelles résiduelles locales, mais le séparateur en fibre de verre ainsi que le verre protégeant la bobine RF créent un énorme signal de fond qui gêne la mesure et est difficile à éliminer. Le ^{19}F semble plus favorable avec une abondance naturelle de 100%, un fort rapport gyromagnétique et une large gamme de déplacement chimique. L'utilisation du PTFE comme liant pour nos supercondensateurs et du Kel-F pour la cellule conduit à un signal de fond qui est néanmoins moins gênant que celui en ^{11}B .

5.2. Mesures RMN préliminaires sur l'électrolyte imbibé dans la poudre de carbone

5.2.1. Déplacement chimique caractéristique des espèces adsorbées

L'un des atouts de la RMN est sa sensibilité à l'environnement chimique des noyaux. Les études RMN sur l'adsorption de molécules dans les carbones montrent que les résonances correspondant aux espèces adsorbées dans les pores se décalent de plusieurs ppm vers les basses fréquences par rapport aux résonances des espèces libres.

Ce décalage de fréquence RMN pour les espèces adsorbées est dû au « courant de cycle » induit par l'application du champ magnétique externe (B_0). Ce dernier engendre une circulation des électrons délocalisés dans la surface du carbone, et les espèces situées à proximité ressentent un champ magnétique localement différent qui décale leur fréquence de résonance sur le spectre RMN [27]. Ce champ magnétique local induit dépend de la structure électronique du carbone et de la position des spins par rapport au courant de cycle. La structure du carbone microporeux est composée d'empilement de structures hexagonales et monoplanes avec des électrons appariés [28]. Dans ce cas le champ magnétique local induit s'oppose à B_0 , ce qui signifie que les fréquences des espèces proches de la surface du carbone sont déplacées vers des fréquences plus faibles dans le spectre RMN (blindage).

L'effet du phénomène évoqué ci-dessus est observé en effectuant une expérience d'ajouts dosés où une même masse de poudre de carbone est mouillée avec des quantités croissantes d'électrolyte (de 2 à 15 μ l). Pour 2 μ l d'électrolyte, on observe un spectre avec un pic unique correspondant aux ions qui sont totalement adsorbés dans la porosité du carbone. La quantité d'électrolyte étant faible, cette dernière est adsorbée en totalité dans la porosité du carbone. En augmentant la quantité d'électrolyte à 5 μ l, les pores du carbone commencent à saturer, on voit alors l'apparition d'un second pic décalé vers des fréquences plus hautes. Ce dernier, correspondant à l'électrolyte en dehors des pores, croît au fur et à mesure que l'on augmente la quantité d'électrolyte jusqu'à 12 μ l (figure 31).

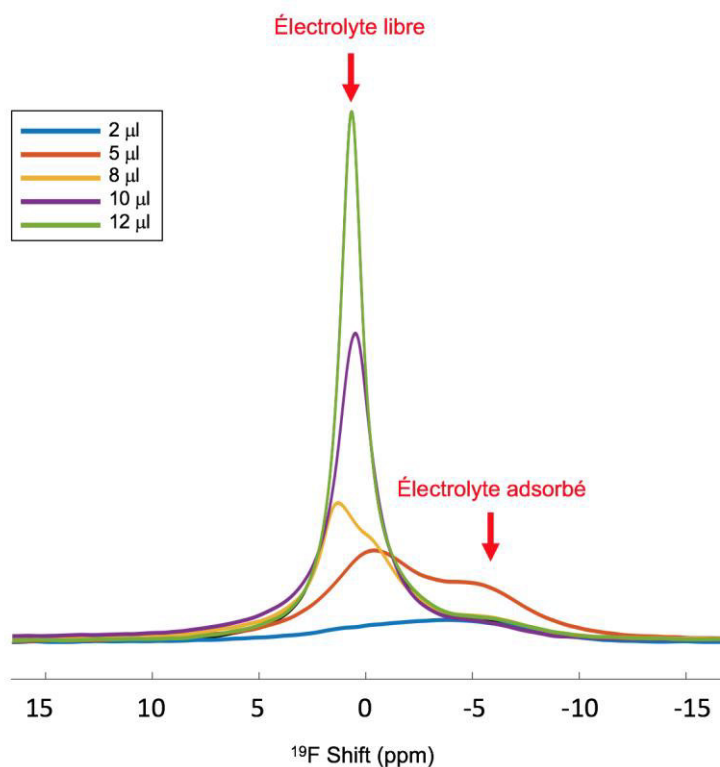


Figure 33 Spectres RMN ^{19}F de 15 mg de carbone activé avec différentes quantités de TEABF_4 dans l' ACN-d_3 à 1 mol/L. On peut observer deux environnements chimiques en ^{19}F des ions BF_4^- , un pic correspondant aux ions de l'électrolyte libre et un pic correspondant aux ions de l'électrolyte adsorbés dans la porosité du carbone.

Les expériences d'ajouts dosés en proton et en bore sont présentés ci-dessous, et indiquent les mêmes tendances.

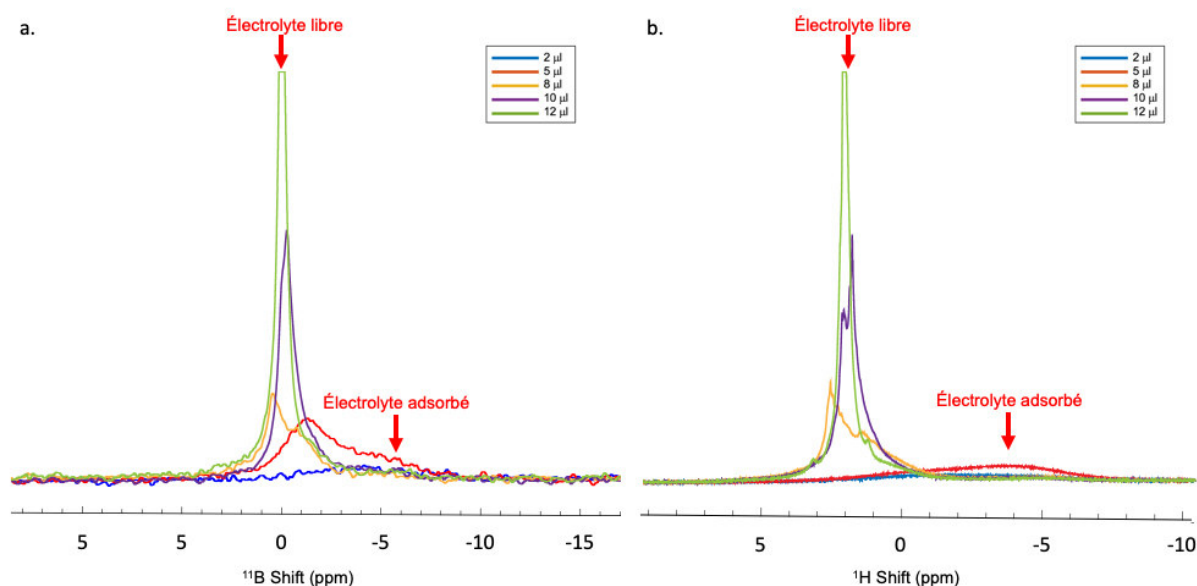


Figure 34 Spectres RMN en ^{11}B (a) et ^1H (b) de 15 mg de carbone activé avec différentes quantités de TEABF_4 dans l' ACN-d_3 à 1 mol/L.

5.2.1. Mesures de T_1 et T_2 de l'électrolyte libre ($\text{TEA}^+\text{-BF}_4^-/\text{ACN}$)

Les mesures de T_1 et T_2 permettent de caractériser correctement la relaxation des spins et ainsi d'avoir une borne supérieure pour régler les expériences *in situ*.

La mesure de T_1 permet de définir le temps de recyclage des expériences afin de garantir une quantification efficace des espèces en un temps raisonnable. La mesure de T_2 permet de connaître l'atténuation pendant le temps d'un écho, ce qui est utile notamment pour les expériences de CSI.

Les mesures des temps de relaxation longitudinaux ont été effectuées en utilisant la séquence d'inversion-récupération et les mesures des temps de relaxation transversaux T_2 ont été effectuées en utilisant la séquence d'écho de Hahn. Les valeurs de T_1 et T_2 mesurées pour l'électrolyte sont présentées ci-dessous :

Tableau 4 Valeurs de T_1 et T_2 mesurées sur les spectres ^1H , ^{19}F et ^{11}B de l'électrolyte TEA-BF_4 / ACN-d_3 (1 mol/L),

	T_1	T_2
^1H	TEA :2.8-3.5 s ACN :4.6 s	TEA :30-65 ms ACN :570 ms
^{19}F	4.6 s	792 ms
^{11}B	7.5 s	1.29 s

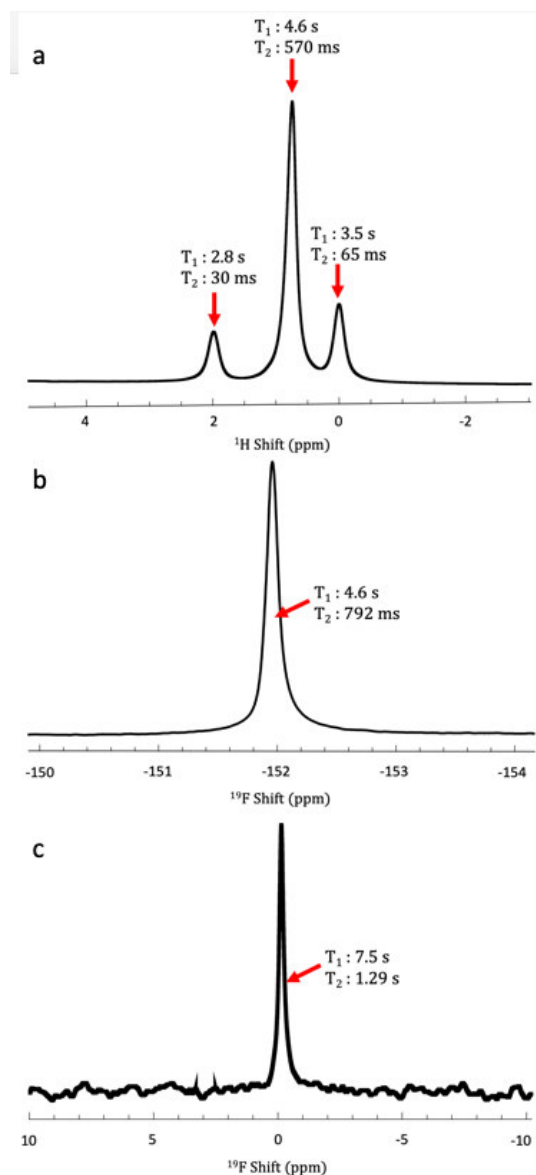


Figure 35 Spectres RMN du TEA-BF₄ / ACN-d₃ (1 mol/L) ainsi que les mesures de T_1 et T_2 en a) ¹H, b) ¹⁹F, c) ¹¹B

5.2.2. Mesures de diffusion

Les expériences de diffusion *ex situ* ont été effectuées sur un rotor de diamètre extérieur 4 mm rempli de 15 mg de poudre de carbone activé imprégnée de 15 μ L d'électrolyte TEA⁺-BF₄⁻/ACN-d₃. La séquence d'impulsion PFG-STE a été utilisée au départ. Ayant été confrontés à des problèmes de convection qui donnaient des coefficients de diffusion de l'ordre du 10⁻⁷ m²/s, nous sommes alors passés à la séquence à double écho stimulé PFG-DSTE. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 Coefficients de diffusion en ^1H et en ^{19}F mesurés sur l'électrolyte ($\text{TEA}^+-\text{BF}_4^-/\text{ACN}-d_3$) et sur une poudre de carbone ACref (15 mg) imprégnée du même électrolyte. Le délai de diffusion pour l'électrolyte est de 5 ms avec un gradient de 500 G/cm d'une durée de 0.5 ms pour ^1H et 5 ms avec un gradient de 150 G/cm d'une durée de 1 ms pour ^{19}F . Pour la poudre imbibée : le délai de diffusion est de 10 ms avec un gradient de 1700 G/cm d'une durée de 1 ms pour ^1H et 10 ms avec un gradient de 1700 g/cm d'une durée de 0.9 ms pour ^{19}F .

	Coefficient de diffusion D (m^2/s)	
	^1H	^{19}F
TEA-BF₄/ACN-d₃	$3.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$3.91 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
ACref + TEA-BF₄/ACN-d₃	$1.23 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.55 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

On peut constater que le coefficient de diffusion dans les pores du carbone est réduit d'environ deux ordres de grandeur par rapport à celui de l'électrolyte libre, ce qui indique une réduction locale de la diffusion des ions dans les pores. Ces résultats sont en accord avec la littérature[29]. La structure tortueuse et désordonnée des pores crée des collisions entre les ions et les particules de carbone. Les ions alors se retrouvent ralentis et leur diffusion restreinte. On peut également remarquer que la différence de diffusion entre les anions et les cations est amplifiée dans les pores confirmant que la structure et l'arrangement des ions adsorbés dans les pores diffère de celui des ions à l'extérieur (en dehors des pores). La désolvatation des ions pourrait également jouer un rôle dans ces différences de diffusion entre les anions et les cations. Des mesures de diffusion *in situ* apporteraient davantage d'informations sur ces observations.

5.3. Tests des designs de coffee-bags existant pour la caractérisation *in situ*

Dans la littérature[1][2], la géométrie standard des supercondensateur a été modifiée afin de permettre par RMN *in situ* la détection d'une électrode indépendamment de l'autre. Le but ici est de comparer ces géométries avec la géométrie standard utilisée en industrie en terme de performances électrochimiques.

Les coffee-bags ont été préparés suivant la procédure présentée en début de chapitre. Quatre configurations ont été évaluées ;

- 1) La configuration conventionnelle parallèle (figure 28-1) où les deux électrodes sont placées l'une en face de l'autre, cette configuration est celle qui se rapproche le plus de la configuration d'un supercondensateur réaliste (supercondensateur commercialisé).
- 2) La configuration "longue" où les deux électrodes et les collecteurs sont à moitié décalés l'un par rapports à l'autre (figure 34-2)
- 3) La configuration "longue" améliorée avec les électrodes décalées et les deux collecteurs de courant parallèles couvrant toute la surface du supercondensateur . cette dernière a été introduite par Wang et al. dans le but de faciliter les expériences RMN *in situ*. [2](figure 34-3)

4) La configuration appelée “longue” où les deux électrodes et les collecteurs sont complètement décalés les uns par rapports aux autres (figure 34-4).[1]
Des cellules coffee-bag ont été montées avec des électrodes selon les différentes configurations (figure 28).

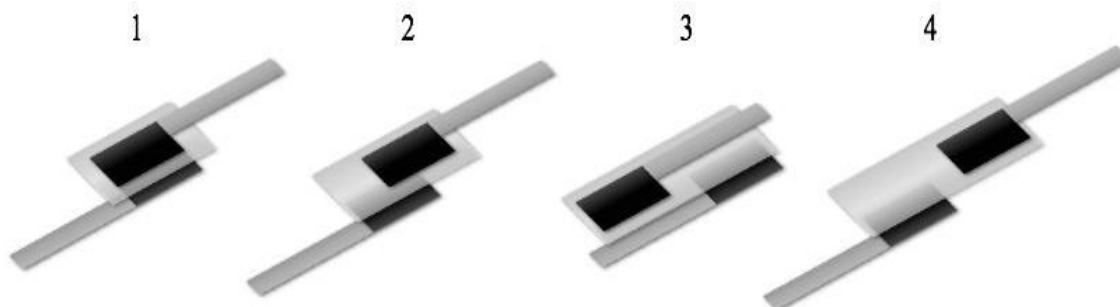


Figure 36 Les différentes configurations de supercondensateurs, 1) configuration parallèle standard, 2) configuration à moitié décalée 3) configuration allongée avec les collecteurs de courant parallèles, 4) configuration complètement décalée.

5.3.1. Voltamétrie cyclique

Nous avons effectué des expériences de voltamétrie cyclique sur les quatre configurations afin de comparer leurs performances électrochimiques. Les CV obtenues pour les différentes configurations (figure 36) nous montrent que la configuration parallèle permet d'avoir la plus grande capacité avec un voltamogramme quasiment rectangulaire. Pour les électrodes décalées, la surface du rectangle est réduite. La configuration où les collecteurs de courant sont parallèles et répartis sur toute la surface du supercondensateur permet d'augmenter légèrement la capacité mais elle reste néanmoins médiocre dans le régime utilisé. En effet, la charge électronique stockée sur la surface des électrodes diminue lorsque la surface de contact entre celles-ci est réduite. Cela vient du fait que pour une tension donnée, la quantité de contre-ions immobilisés ainsi que le potentiel électrique sont différents à l'intérieur des électrodes, ce qui peut conduire à des concentrations inhomogènes d'ions en état de charge du supercondensateur. Un voltamogramme d'un supercondensateur monté en cellule RMN avec une configuration parallèle est montré dans la figure 37.

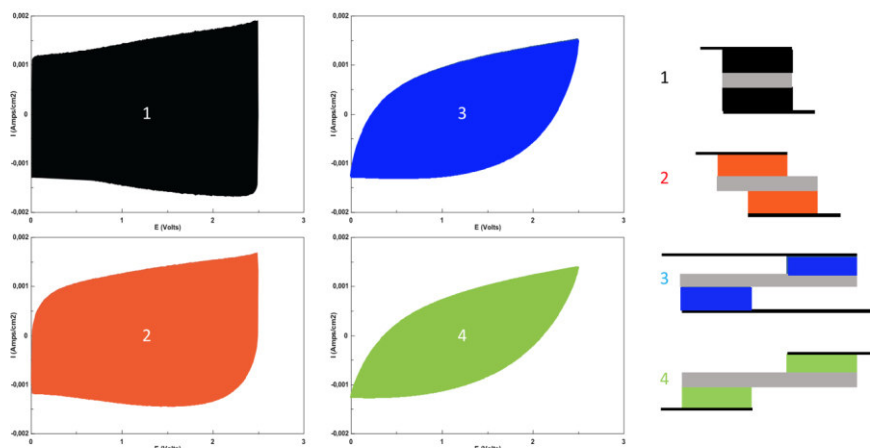


Figure 37 Courbes de voltamétrie cyclique sur des supercondensateurs avec les différentes configuration des électrodes présentées en figure 28.

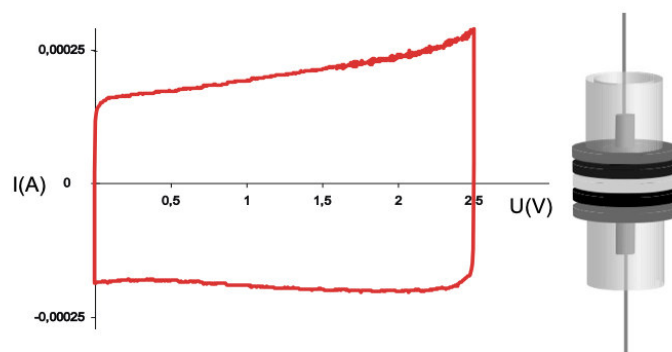


Figure 38 Courbe de voltamétrie cyclique d'un supercondensateur monté en cellule RMN avec une configuration parallèle des électrodes. La CV est similaire à celle obtenue pour le coffee-bag monté en géométrie standard.

5.3.2. Effet de la géométrie de la cellule électrochimique sur le cyclage

Des expériences RMN-MAS *ex-situ* ont été effectuées sur trois des configurations de supercondensateurs présentées en (figure 38) afin de voir l'effet de cette dernière sur les spectres RMN. Cela pourrait nous renseigner sur les effets des proportions d'ions stockés à l'intérieur des électrodes lors de la charge.

La figure ci-dessous montre les spectres RMN-MAS en ^{11}B des électrodes (positives et négatives) pour trois designs de supercondensateurs (1, 3 et 4). Chaque supercondensateur a été chargé à 2,5 V (à une vitesse de 2 mV/s), désassemblé et séché directement après la charge. Les deux électrodes sont ensuite récupérées et placées dans deux rotors distincts de diamètre extérieur 4 mm. Les expériences de RMN-MAS ont été effectuées dans un spectromètre Bruker 200 MHz équipé d'une sonde double résonance WVT ^1H - ^{19}F /X. La vitesse de rotation a été réglée à 5 kHz (suffisant pour

avoir des spectres bien résolus), un délai de recyclage de 20 s a été utilisé afin d'assurer une relaxation complète du système de spin lors de la détection.

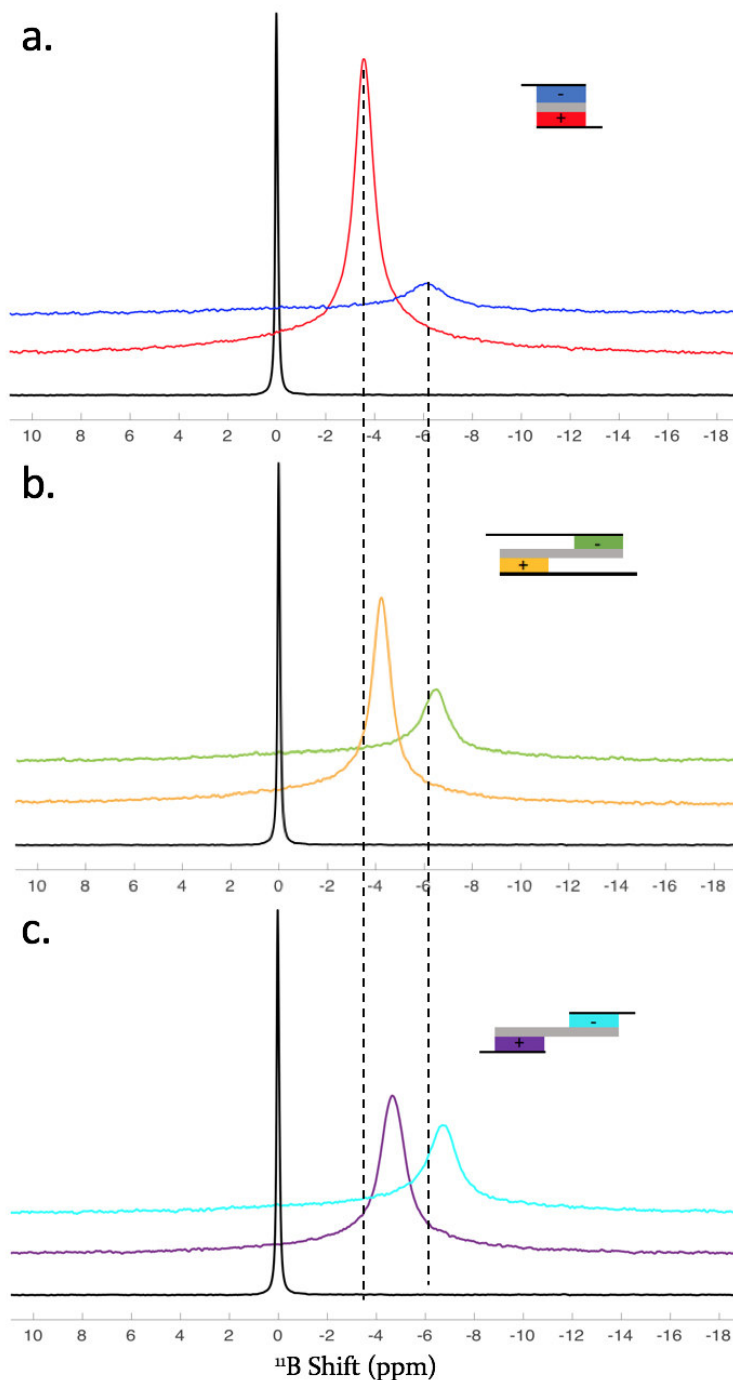


Figure 39 Spectres RMN-MAS ex situ en ^{11}B des électrodes positives et négatives de supercondensateurs avec trois configurations (voir les schémas correspondants affichés à droite de chaque spectre) : a) Configuration parallèle classique, d) Configuration “longue” avec les électrodes décalées et les deux collecteurs de courant superposés, c) Configuration “longue” où les deux électrodes et les collecteurs sont complètement décalés.

Dans les spectres RMN en ^{11}B , comme prévu, un seul pic est obtenu pour chaque configuration, ce dernier correspond aux anions BF_4^- dans la porosité. On remarque d'ores et déjà la différence d'intensité entre le pic de l'électrode positive et de l'électrode négative pour toutes les configurations, confirmant la présence d'une quantité plus importante d'anions à l'électrode positive par rapport à la négative (électrode chargée). On peut également constater que les configurations les plus résistives (b, c) affichent une différence d'intensité moins importante entre l'électrode positive et négative. Cela reflète la charge électronique plus faible déjà observée sur les voltamogrammes (figure 36). Ceci est confirmé par les déplacements chimiques des pics. En effet, pour les espèces à l'intérieur de la porosité, le déplacement chimique est généralement décalé de -6 à -8 ppm par rapport au pic de l'électrolyte libre (représenté en noir sur la figure). On peut voir que ce décalage est plus important pour les configurations décalées (résistives), ce qui reflète une densité électronique plus faible (effet de décalage des pics vers la gauche). Les pics obtenus pour la configuration parallèle en revanche sont nettement moins décalés par rapport à l'électrolyte libre, confirmant ainsi la densité électronique plus grande des électrodes.

Ces expériences ont également été effectuées en ^1H et en ^{19}F (figure 39). Comme pour les expériences en ^{11}B un seul pic est observé sur le spectre en ^{19}F pour toutes les configurations. Ce dernier correspond aux anions BF_4^- absorbés dans la porosité de l'électrode. Les résultats obtenus en ^{19}F sont similaires à ceux obtenus en ^{11}B en ce qui concerne le décalage des pics de l'électrolyte adsorbé, ce qui n'est pas étonnant du fait que les deux noyaux appartiennent à la même molécule. La différence d'intensité entre l'électrode positive et négative est là aussi observée entre les différentes configurations. En ce qui concerne les mesures en RMN du proton, les spectres possèdent trois pics correspondant aux CH_2 et CH_3 du TEA et au pic du solvant (ACN). Les résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par RMN du ^{11}B et du ^{19}F : le décalage des pics de l'électrolyte adsorbé est plus important pour les configurations décalées (b, c). Comme dans le cas de la RMN du ^{19}F , la différence d'intensité entre l'électrode positive et négative est présente.

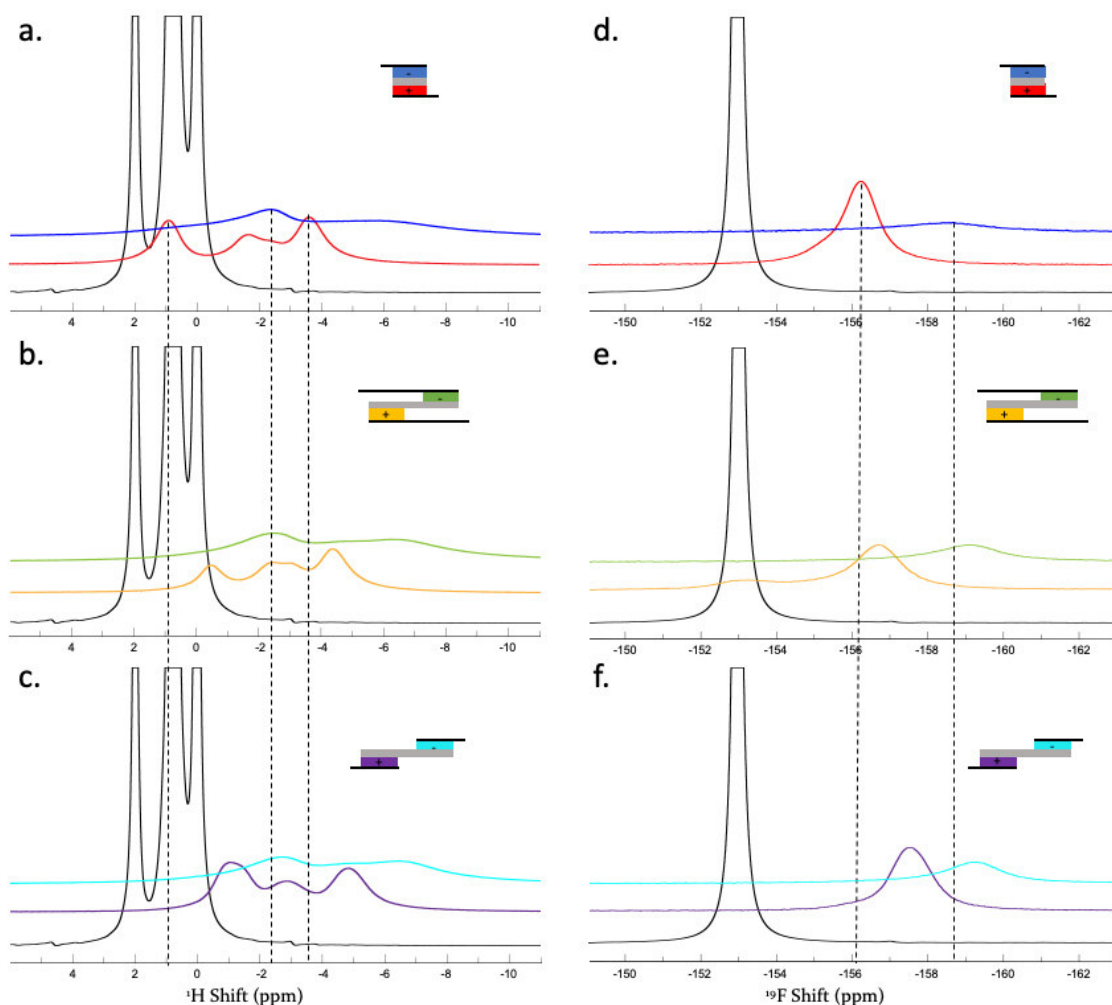


Figure 40 Spectres RMN-MAS ex situ en ^1H (a, b, c) et ^{19}F (d, e, f) des électrodes positives et négatives de supercondensateurs avec trois différentes configurations (voir les schémas correspondants affichés à droite de chaque spectre) : a) Configuration parallèle classique, b) Configuration avec électrodes décalées et collecteurs de courant parallèles, c) Configuration avec électrodes et collecteurs décalés. Le spectre de l'électrolyte libre est représenté en noir pour référence.

5.4. Optimisations pour l'assemblage de la cellule dédiée à la RMN

Les contraintes liées à la mesure de RMN *in situ* imposent de modifier l'assemblage du supercondensateur. Nous n'utilisons pas de coffee-bag car ils ne sont pas compatibles avec notre montage en gardant une géométrie raisonnable (cf. paragraphe 4.3). Nous avons en conséquence optimisé la fabrication des électrodes et l'assemblage du supercondensateur dans la cellule dédiée à la RMN, en essayant de rester le plus proche possible des conditions standards.

5.4.1. Élaboration des électrodes autosupportées

La RMN n'est pas une technique extrêmement sensible et la résolution en imagerie peut difficilement descendre en dessous de quelques dizaines de micromètres, et il est donc nécessaire de fabriquer des électrodes épaisses et d'utiliser un séparateur pas trop fin. Comme la cellule RMN comporte déjà des collecteurs de courant en aluminium nous avons fabriqué des électrodes autosupportées plus épaisses et plus adaptées à la RMN (figure 40). Seule la nature du liant a été modifiée pour réaliser ces électrodes. Ces dernières sont élaborées à partir de 85% de poudre de carbone activé commercial, 5% de noir de carbone (Pure Black, Superior Graphite Co., USA) et 10% de PTFE (Polytétrafluoroéthylène, Aldrich) comme liant. Les trois ingrédients sont mélangés avec de l'éthanol à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'évaporation de l'éthanol et la formation d'une pâte pouvant être travaillée. Cette dernière est ensuite étalée et passée à la calandreuse afin d'ajuster l'épaisseur à 170 μm . Des électrodes de 5 mm de diamètre sont ensuite découpées en utilisant un emporte-pièce. Les électrodes sont par la suite séchées une nuit sous vide à 120° dans un appareil (Buchi® B-585) qui permet de les transporter en boîte à gants sans contact avec l'humidité de l'air.

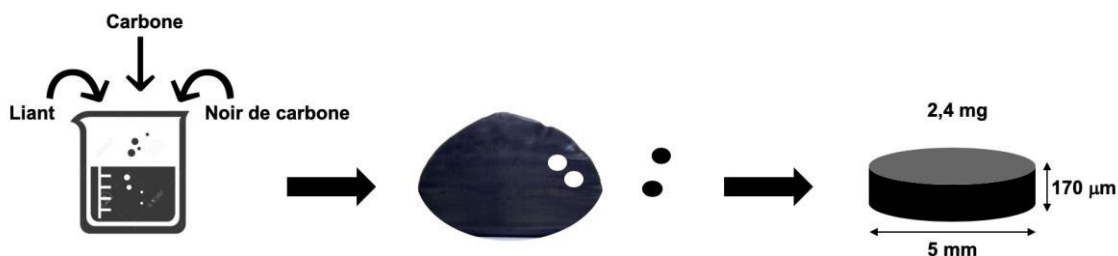


Figure 41 Schéma illustrant l'élaboration des électrodes auto supportées à base de 85% de carbone activé commercial (Norit (Cabot) DLC Super 50), 5% de noir de carbone (Pure Black, Superior Graphite Co., USA) et 10% de PTFE (Polytétrafluoroéthylène, Aldrich). Les électrodes obtenues pèsent environ 2.4 mg pour 5 mm de diamètre et environ 170 μm d'épaisseur.

5.4.2. Étanchéité de la cellule électrochimique pour la RMN

La cellule doit être totalement étanche à l'humidité ambiante afin d'assurer une tenue en tension au-delà de 1 V (plage de l'électrolyte bien sec : 2.7 - 3.0 V). Cette fonction est assurée, en théorie, par les joints d'étanchéité. Cependant les voltamogrammes effectués sur les premiers supercondensateurs ont démontré la présence d'eau dans l'électrolyte lors des montées en tension malgré l'assemblage en boîte à gants. La cellule électrochimique RMN a été développée pour une utilisation avec une électrode de cuivre et une électrode d'aluminium (pour les applications batterie lithium-ion) ; ici nous utilisons deux électrodes en aluminium. Le diamètre des fils est légèrement plus petit et est probablement à l'origine de la mauvaise étanchéité. Il est également possible que l'acétonitrile réagisse partiellement avec les joints. Afin de remédier à ce problème,

de la graisse à vide est rajoutée au niveau des deux extrémités ainsi que du pas de vis (figure 41). Les voltamogrammes, semblables à ceux des coffee-bags, indiquent une bonne étanchéité de la cellule (figure 42).

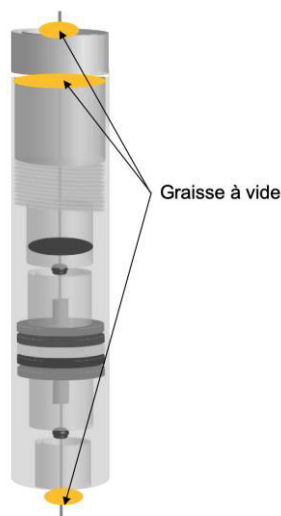


Figure 42 Schéma de la cellule électrochimique RMN. Les endroits marqués en jaune sont les emplacements où de la graisse à vide est rajoutée pour assurer l'étanchéité de la cellule.

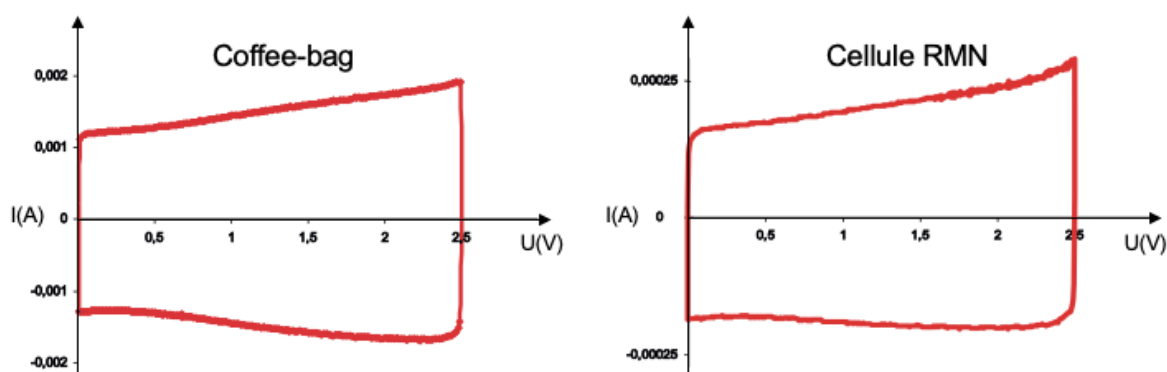


Figure 43 Comparaison d'un voltamogramme d'un supercondensateur montée en cellule RMN à celui d'un supercondensateur monté en coffee-bag.

La capacité spécifique du supercondensateur montée en cellule RMN :

$$C_S = \frac{2 \times I \times dt}{m \times dv} = 104 \text{ F.g}^{-1}$$

Avec

I : Intensité du plateau (courant à mi-charge), ici 0.25 mA

$\frac{dv}{dt}$: Vitesse de balayage en tension, ici 2 mV/s

m : Masse moyenne d'une électrode, 2.4 mg

5.4.3. Quantité d'électrolyte dans la cellule électrochimique

L'un des inconvénients de la cellule RMN est l'impossibilité d'utiliser de faibles quantités d'électrolyte dans le supercondensateur, contrairement aux cellules coffee-

bag. La géométrie de la cellule RMN est telle qu'il y a beaucoup d'espace vide à l'intérieur de la cellule, notamment en amont des joints d'étanchéité (figure 42).

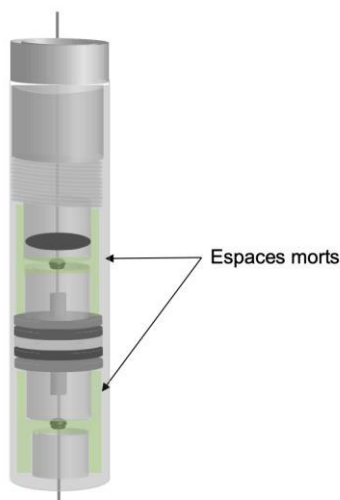


Figure 44 Schéma de la cellule RMN. La partie en vert représente les espaces morts pouvant contenir l'électrolyte en excès à l'intérieur de la cellule.

Afin d'optimiser la quantité d'électrolyte à injecter dans la cellule RMN, plusieurs cellules ont été préparées avec différentes quantités d'électrolyte. Des tests de voltamétrie cyclique ont été effectués afin de comparer leurs performances. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (figure 43). Pour le supercondensateur contenant $10\ \mu\text{l}$ d'électrolyte, le voltamogramme affiche une forte résistance et une faible capacité, il n'y a clairement pas assez d'électrolyte dans la cellule. En augmentant la quantité d'électrolyte, on arrive à obtenir un voltamogramme correct à partir de $35\ \mu\text{l}$ d'électrolyte. Dans la suite nous utiliserons environ $45\ \mu\text{L}$ d'électrolyte.

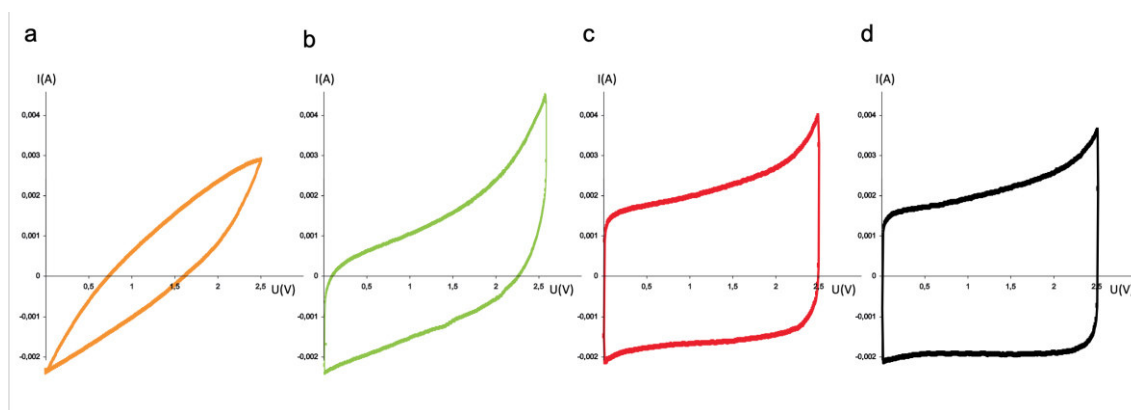


Figure 45 Voltamétrie cyclique de supercondensateurs avec différentes quantités d'électrolyte :
a) $10\ \mu\text{l}$, b) $20\ \mu\text{l}$, c) $35\ \mu\text{l}$ et d) $45\ \mu\text{l}$

5.5. Optimisations pour la RMN *in situ*

5.5.1. Effet de l'orientation des électrodes

Une attention particulière doit être faite sur certains aspects pratiques lors des expériences de RMN *in situ*. Les spectres RMN sont fortement affectés par la susceptibilité magnétique de l'échantillon. En effet, le déplacement chimique des espèces ainsi que la résolution des spectres est fortement affectée par l'orientation de l'échantillon dans la bobine RF. L'un des avantages de la cellule RMN est le maintien de la configuration horizontale des électrodes du supercondensateur dans l'aimant afin d'assurer une pénétration maximale du champ RF [11]. Afin d'expérimenter les effets de l'orientation des électrodes à l'intérieur de la bobine RF, nous avons effectué une simple expérience dans un tube RMN. La première expérience était sur un sandwich formé par deux électrodes et un séparateur positionné horizontalement dans le tube RMN (représenté en bleu dans la figure 45). Pour la seconde expérience, le sandwich est positionné verticalement dans le tube RMN (représenté dans le carré rouge dans la figure 46). Un spectre RMN en ^{19}F est acquis pour les deux configurations dans les mêmes conditions afin de les comparer (même position dans la bobine).

Sans surprise, les spectres obtenus pour les deux configurations sont très différents. On peut d'ores et déjà constater que le signal est plus résolu pour le sandwich en position horizontale. Cela confirme l'intérêt d'opter pour une géométrie où le supercondensateur est parallèle au champ radiofréquence. Forse et al. ont expérimenté cet effet en étudiant deux orientations différentes par rapport au champ RF d'un échantillon de TiC-CDC avec TEA-BF₄ / ACN comme électrolyte dans une bobine solénoïde [30]. Ces études ont démontré que le pic de l'électrolyte dans les pores et à l'extérieur des pores subissent des effets de susceptibilité magnétique différents. Ces observations ont également été expérimentées sur des études *in situ* de batteries Lithium-ion [31].

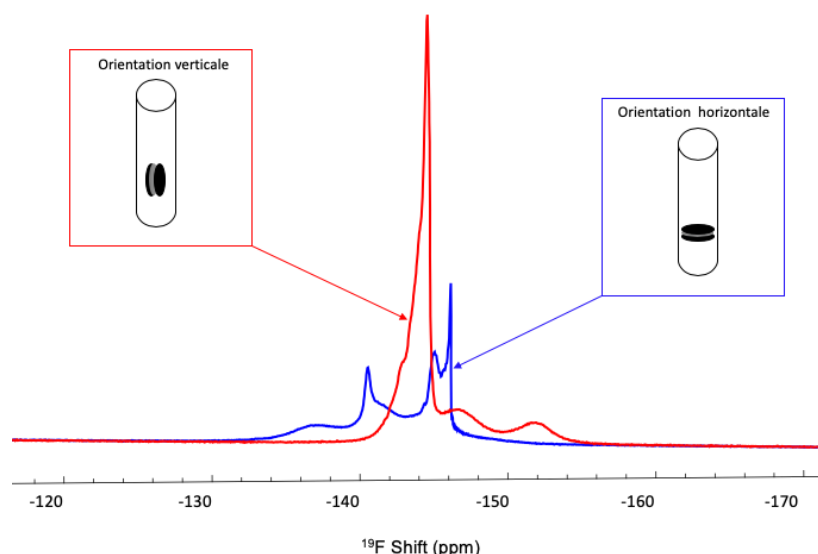
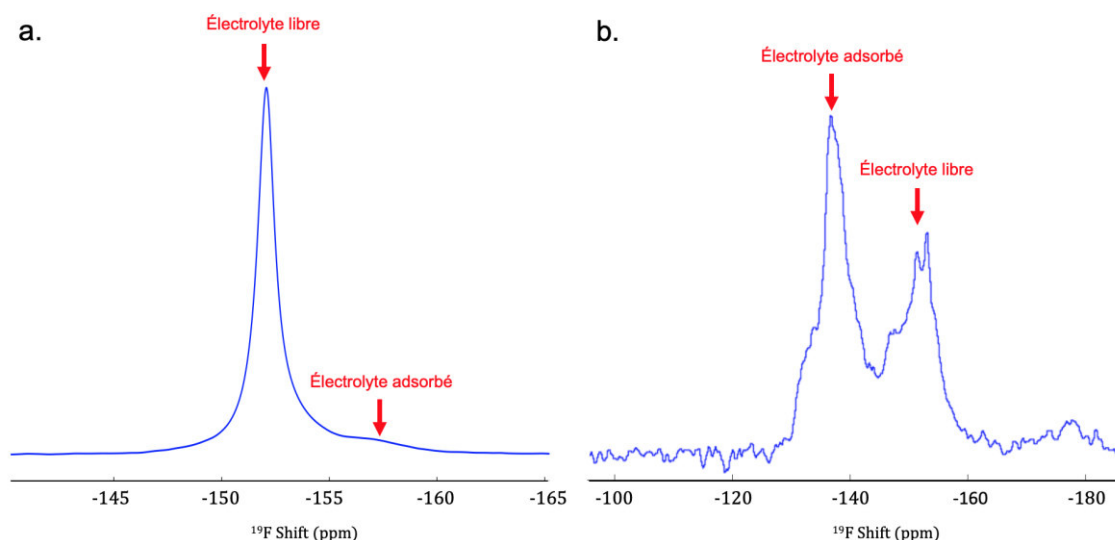


Figure 46 Spectre RMN du ^{19}F d'un supercondensateur placé dans un tube RMN en position horizontale (bleu) et verticale (rouge)

Comme discuté précédemment, sur les expériences de RMN *ex situ*, on observe un décalage des fréquences RMN pour les espèces adsorbées qui est dû au « courant de cycle » induit par l'application du champ magnétique externe. Le déplacement chimique isotrope dépend fortement du champ magnétique local qui est affecté par la structure électronique et la position des spins. Le décalage de la position isotrope observée sur les expériences de RMN *ex situ* est orienté vers des fréquences plus basses (figure 45-a), ce qui reflète un effet local induit diamagnétique. En revanche dans les expériences de RMN *in situ* nous avons constaté que le déplacement chimiques des espèces adsorbés est décalé vers des fréquences plus hautes (déblindage) (figure 45-b). Cela est probablement dû à la superposition de l'effet isotrope (-7 ppm) avec un effet anisotrope résultant de l'orientation de l'échantillon et des grains de matière.



5.5.2. Effet de l'électrode et du séparateur sur l'intensité du signal de l'électrolyte

Afin d'étudier si la présence de l'électrode affecte le signal RMN de l'électrolyte, nous avons enregistré les spectres d'écho de spin sur un tube rempli de 80 μl d'électrolyte. Une électrode de supercondensateur de 5 mm de diamètre a été ajoutée par la suite afin de comparer les deux spectres, avec et sans. Le résultat est représenté dans la figure ci-dessous. On voit apparaître le pic correspondant aux espèces adsorbées dans la porosité de l'électrode à environs -161 ppm, soit décalé vers les fréquences négatives d'environ

6 ppm. On peut également remarquer que le pic de l'électrolyte libre est légèrement décalé vers les fréquences négatives de 0.5 ppm (~ 93 Hz) ???.

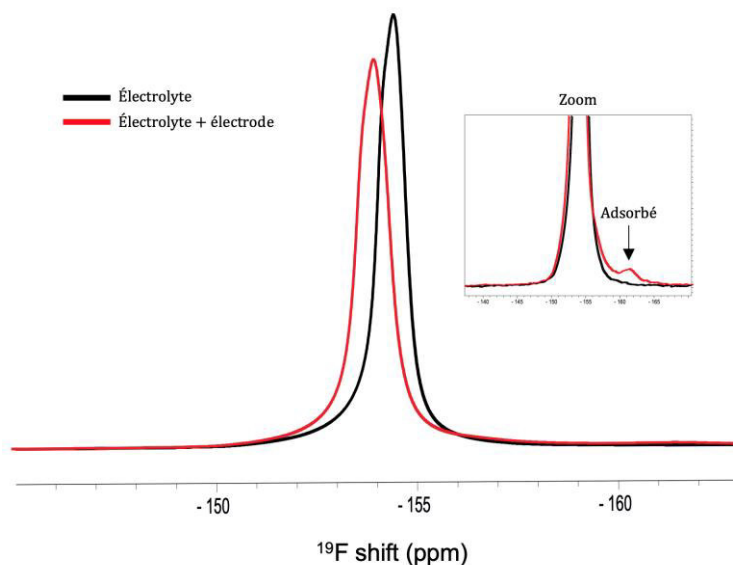


Figure 48 en noir : spectre RMN ^{19}F de l'électrolyte ($\text{TEA-BF}_4 / \text{ACN-d}_3$ (1 M/L)), en rouge : spectre RMN ^{19}F de l'électrolyte contenant une électrode de supercondensateur

L'effet de l'ajout du séparateur sur le signal RMN de l'électrolyte a également été expérimenté, des expériences d'écho de spin sur un tube remplie de 80 μl d'électrolyte avec un séparateur en fibre de verre de 5 mm de diamètre afin de le comparer à celui de l'électrolyte seul. Le résultat est représenté dans la figure ci-dessous. Aucun pic correspondant à l'électrolyte adsorbé n'est observé. En revanche l'aire sous les deux pics n'est pas tout à fait la même. Nous allons par conséquent mesurer les variations de l'aire sous le spectre de l'électrolyte avec l'ajout du séparateur ainsi que de l'électrode.

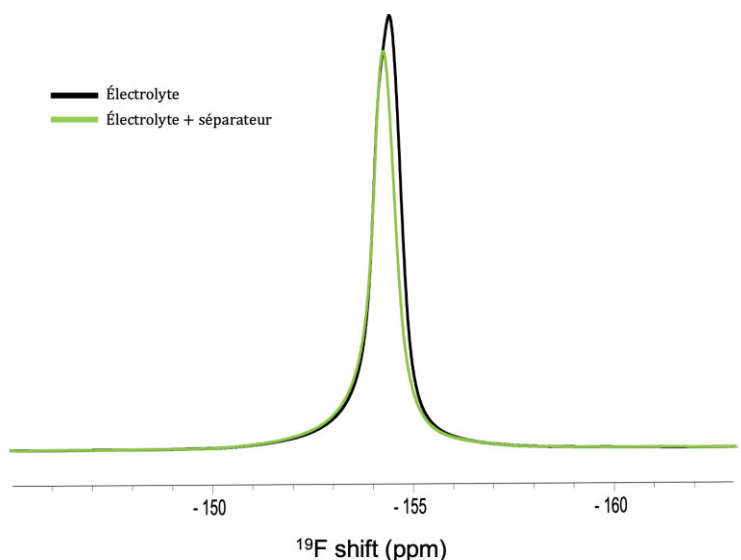


Figure 49 en noir : spectre RMN ^{19}F de l'électrolyte ($\text{TEA-BF}_4 / \text{ACN-d}_3$ (1 M/L)), en vert : spectre RMN ^{19}F de l'électrolyte contenant deux séparateur en fibre de verre.

Le tableau ci-dessous présente l'effet de l'ajout de l'électrode et du séparateur sur l'air du spectre de l'électrolyte.

Tableau 6 Aires relatives des spectres après une impulsion et après un écho de spin de l'électrolyte, l'électrolyte avec 2 séparateurs et l'électrolyte avec une électrode. Les valeurs ont toutes été divisées par l'aire du spectre de l'électrolyte seule.

^{19}F	Électrolyte (80 μl)	Électrolyte + 2 séparateurs	Électrolyte + électrode
One pulse	1	0.87	1.10
Écho de spin	1	0.85	1.04

On peut voir d'après le tableau 4 que l'ajout du séparateur nous fait perdre environ 13% de signal en acquisition directe et 15% en écho de spin. Cela est probablement dû au volume d'électrolyte sorti en dehors du champ de détection de la bobine RF lors de l'ajout des deux séparateurs.

L'ajout de l'électrode en revanche nous fait gagner 10% de signal en acquisition directe et 4% en écho de spin. Cette augmentation de l'aire sous le spectre lors de l'ajout de l'électrode peut provenir du fluor du liant (PTFE) utilisé pour la préparation des électrode. Étant donné que le signal issu du liant ainsi que de la cellule RMN en Kel-F reste ne varie pas entre une expérience et une autre sur le même supercondensateur, cela ne nous gênera pas par la suite pour les mesures en charge et en décharge car nous allons nous intéresser aux variations des signaux des ions.

5.5.3. Effet du temps d'écho

Des expériences d'écho de spin *in situ* en ^1H et en ^{19}F ont été effectuées sur un supercondensateur avec deux temps d'écho (90 μs , 660 μs) afin de voir l'influence sur le signal RMN. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous. Le temps d'écho joue un rôle important sur le signal détecté. En effet, l'utilisation d'un long temps d'écho élimine une partie du signal détecté correspondant aux spins avec un temps de relaxation T_2 relativement court. Dans le cas du fluor, le signal perdu correspond sans doute à un large signal de fond pouvant provenir du liant PTFE ainsi que du polymère Kel-F de la cellule électrochimique. En revanche, dans le cas du ^1H , le signal perdu est principalement localisé dans la zone de déplacement chimique correspondant aux TEA^+ dans les deux électrodes et dans le séparateur (10-25 ppm), le signal de l'électrolyte libre n'ayant pas l'air d'être influencé par le temps d'écho.

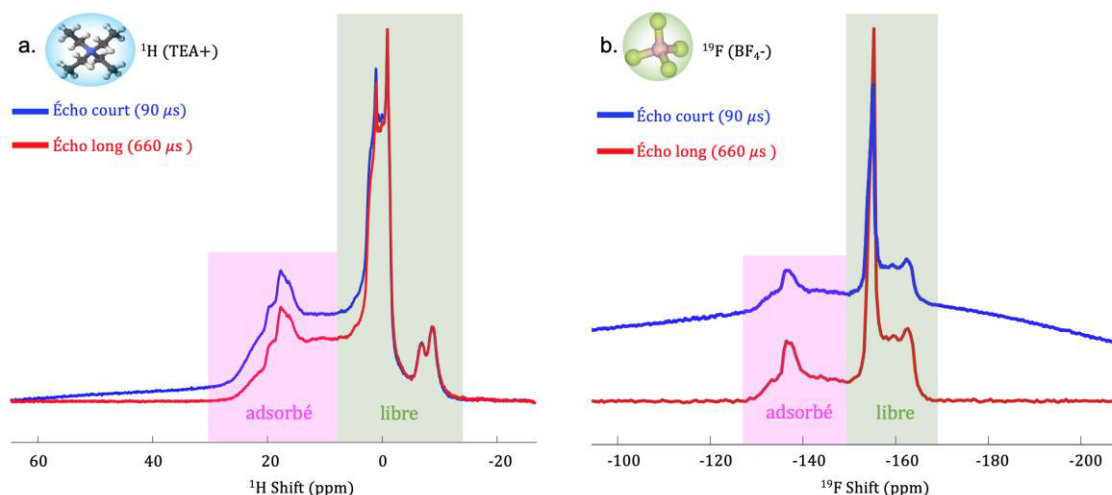


Figure 50 Expériences d'écho de spin a) en ^1H et b) en ^{19}F avec un temps d'écho court (bleu) et long (rouge)

5.5.4. Mesure de T_1 *in situ*

Les mesures des temps de relaxation longitudinaux T_1 ont été effectuées en utilisant la séquence d'inversion-récupération et les mesures des temps de relaxation transversaux T_2 ont été effectuées en utilisant la séquence d'écho de spin. La figure 50 présente le spectre en ^1H du supercondensateur avec les valeurs de T_1 et T_2 mesurées pour l'électrolyte absorbée dans les électrodes et le séparateur (rectangle rose) et l'électrolyte libre dans la cellule (rectangle vert). Les valeurs de T_1 sont aux alentours de 800 ms pour l'électrolyte absorbée et 1-2 s pour l'électrolyte libre. Les valeurs de T_2 sont aux alentours de 160 μs pour l'électrolyte absorbée et d'environ 2 s pour l'électrolyte libre.

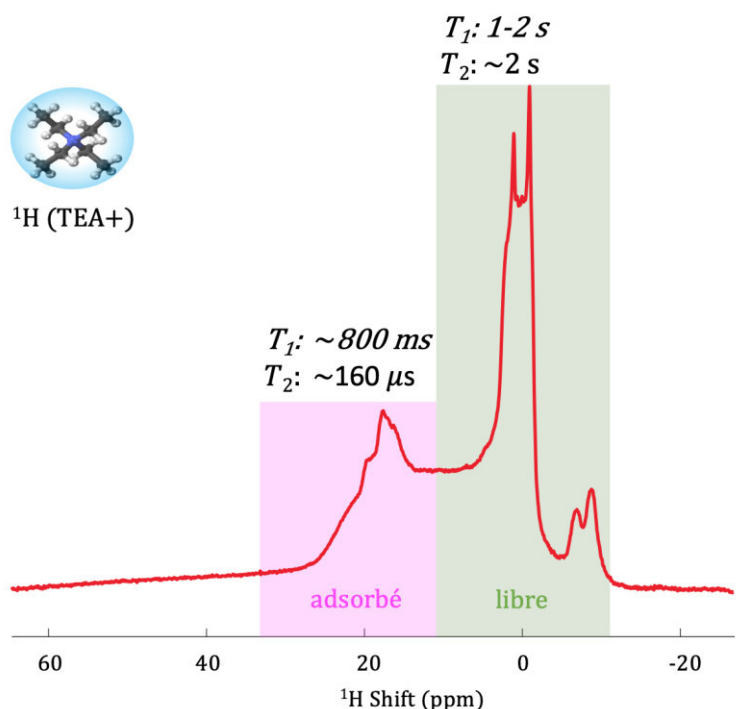


Figure 51 Écho de spin en ^1H et les valeurs de T_1 et T_2 mesurées pour les différents déplacements chimiques ; les régions en jaune et rouge correspondent à l'électrolyte libre et les régions en bleu et vert correspondent à l'électrolyte absorbé dans le séparateur et les électrodes respectivement.

La figure 51 présente le spectre en ^{19}F du supercondensateur avec les valeurs de T_1 et T_2 mesurées pour l'électrolyte absorbée dans les électrodes et le séparateur (rectangle rose) et l'électrolyte libre dans la cellule (rectangle vert). Les valeurs de T_1 sont aux alentours de 3 s pour l'électrolyte absorbée et environs 4.8 s pour l'électrolyte libre. Les valeurs de T_2 sont aux alentours de 3-30 μs pour l'électrolyte absorbée et d'environs 2.7 s pour l'électrolyte libre.

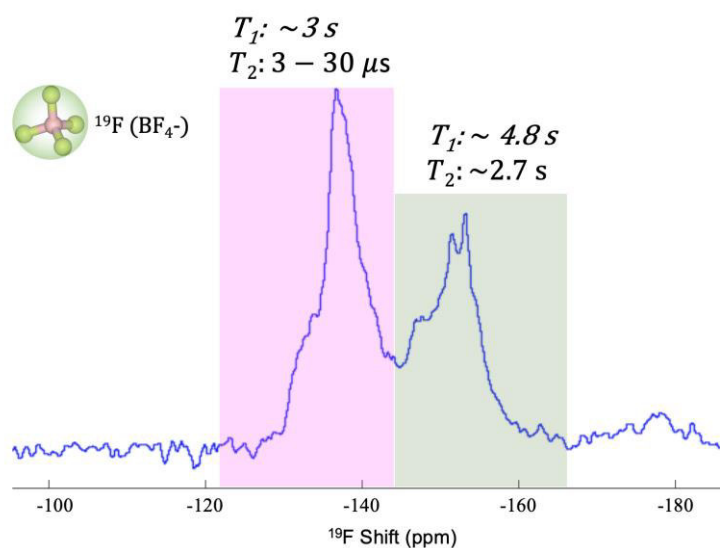


Figure 52 Écho de spin en ^{19}F et les valeurs de T_1 et T_2 mesurées pour un supercondensateur. la région en vert correspond à l'électrolyte libre et la région en rose correspond à l'électrolyte absorbé dans le séparateur et les électrodes.

5.5.5. Effet du temps mort

Le temps mort est un délai incompressible entre l'impulsion donnée à la recherche et la détection. On utilise la même bobine pour les impulsions de champ magnétique et il faut attendre qu'elle ait fini d'osciller après l'impulsion avant de commencer la mesure.

L'expérience ZTE permet de réduire considérablement le temps entre l'excitation et l'acquisition, cela dit, il reste encore un temps mort d'environ 7 μ s qui engendre un déphasage de premier ordre ayant un effet significatif sur les profils et les différences. Afin d'éviter cet effet, les profils sont affichés en mode magnitude et par conséquent, les différences ont été effectuées sur les profils en mode magnitude.

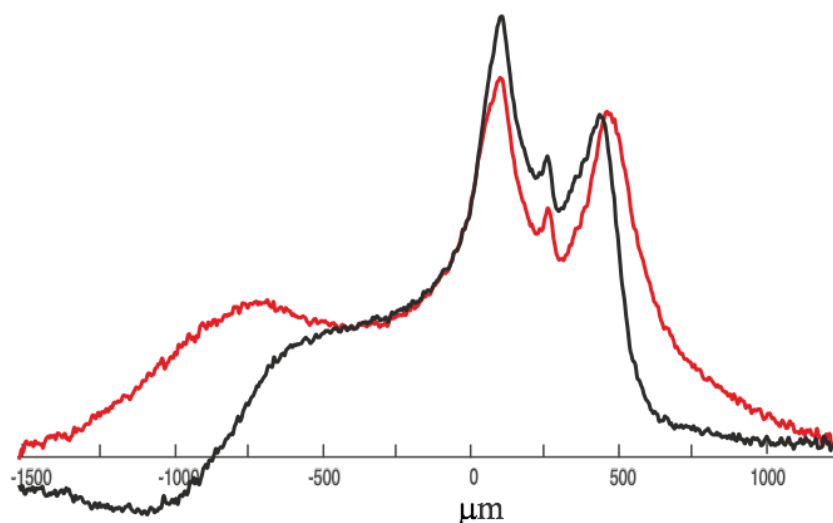


Figure 53 en noir : Profil du supercondensateur en proton, noir : sans ajustement de phase, rouge : profil en mode magnitude

5.5.6. Modifications du facteur de qualité de la sonde

Il a été reporté par Houllberghs et al. que la variation de la réponse d'un échantillon dans une sonde RMN donnée provient des pertes diélectriques due à cet échantillon. La variabilité de la réponse d'un échantillon à un autre peut être évitée par l'utilisation d'une sonde dans laquelle la distribution du champ électrique est conservée afin de garantir la nature quantitative de la tension générée au niveau de la bobine RF. Ceci étant, cela nécessite de conserver une même position et un même taux de remplissage du rotor. Ceci peut être obtenu en réglant l'accord de la sonde, de façon à obtenir des facteurs qualité identiques pour chaque échantillon ou encore pour différentes expériences sur le même échantillon. On peut alors obtenir des pertes diélectriques reproductibles et les moments magnétiques nucléaires généreront des tensions identiques indépendamment de la nature de l'échantillon.[32]

Nous avons donc contrôlé le facteur de qualité de la sonde lorsque le supercondensateur est en circuit ouvert et lorsqu'il est chargé à 2.5 V. La sonde est accordée puis la largeur

à -3 dB de la courbe de puissance réfléchie est mesurée grâce à un analyseur de réseau vectoriel sur le canal proton (figure 53).

Le facteur de qualité de la sonde est ensuite calculé : $Q = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$

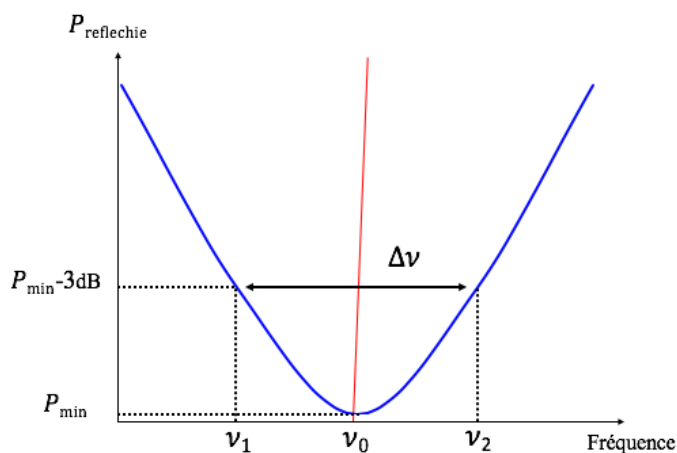


Figure 54 Représentation de la courbe de puissance réfléchie par la sonde en fonction de la fréquence.

Lorsque le condensateur est en circuit ouvert, nous avons mesuré un facteur de qualité de 1.0×10^{-4} , tandis que lorsqu'il est chargé à 2.5 V, le facteur de qualité est de 1.1×10^{-4} . Ce changement de facteur de qualité peut avoir des implications sur la quantitativité des mesures comme nous le verrons dans le chapitre 4.

6. Imagerie 1D pour le suivi *in situ*

6.1. Challenge : l'alignement

Nous utilisons des profils de concentration de spin 1D (selon z) pour la localisation des électrodes car la bobine génératrice de gradients de champ magnétique pulsé est monodimensionnelle.

Dans ce cadre, l'alignement est un réel challenge du point de vue expérimental pour assurer une bonne résolution. Les collecteurs de courants de la cellule RMN sont en effet constitués d'un disque en aluminium pincé sur un fil (figure 26). Il est assez délicat d'aligner parfaitement le sandwich électrode-séparateur-électrode et de le placer parfaitement perpendiculaire à la direction du gradient de champ (z).

En effet, dans le cas d'une inclinaison de l'électrode de seulement 4° , l'élargissement du profil de l'électrode est de $350 \mu\text{m}$, le double de l'épaisseur d'une électrode (figure 53). Ainsi la résolution est limitée par l'inclinaison plus que par la force du gradient de champ magnétique : il devient difficile de séparer les signaux des électrodes et du séparateur et on peut facilement se tromper sur l'origine du signal puisqu'une même zone du profil peut contenir des signaux des trois parties du supercondensateur.

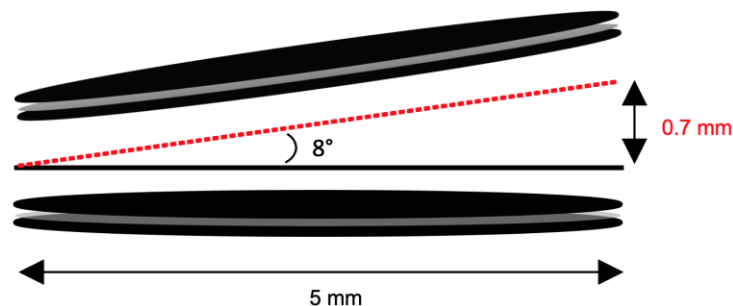


Figure 55 Calcul de la distance pour un angle d'inclinaison de 8°

Une précaution est également à prendre lors du positionnement du supercondensateur à l'intérieur de la cellule, si l'électrode ou le séparateur débordent et se replient vers le haut ou le bas, ils vont donner un signal dans la zone attribuée à une autre partie (électrodes, séparateur...).

6.2. Imagerie de déplacement chimique

Le déplacement chimique en abscisse nous renseigne sur la nature adsorbée ou libre des ions et la dimension spatiale en ordonné nous renseigne sur leur localisation dans la cellule RMN.

6.2.1. Validation de la séquence CSI

Nous avons tout d'abord validé la séquence CSI et la bonne réponse du matériel aux consignes données. En effet, les temps de montée des gradients sont très courts et nous voulions être sûrs que le gradient créé correspondait bien à celui demandé. En effet, l'échelle dans la dimension image est déterminée par la force réelle du gradient. Nous avons donc acquis une image spectroscopique en ^1H d'un fantôme en céramique. Ce dernier est constitué de disques d'épaisseur 1.5 mm espacés de 1.5 mm et de 1 mm. Les espaces vides sont remplis d'eau dopée au gadolinium, si bien que le haut du tube contient des « tranches » d'eau d'épaisseur 1.5 mm, espacées de 1 mm et le haut du tube contient des tranches d'eau de la même épaisseur espacées de 1.5 mm (figure 55).

Cette mesure a permis de vérifier que les distances mesurées étaient correctes et de s'assurer du bon traitement des données. Il est à noter que sur les CSI, le haut et le bas sont inversés par rapport à la réalité et donc l'électrode positive est située en haut, tandis que la négative est en bas.

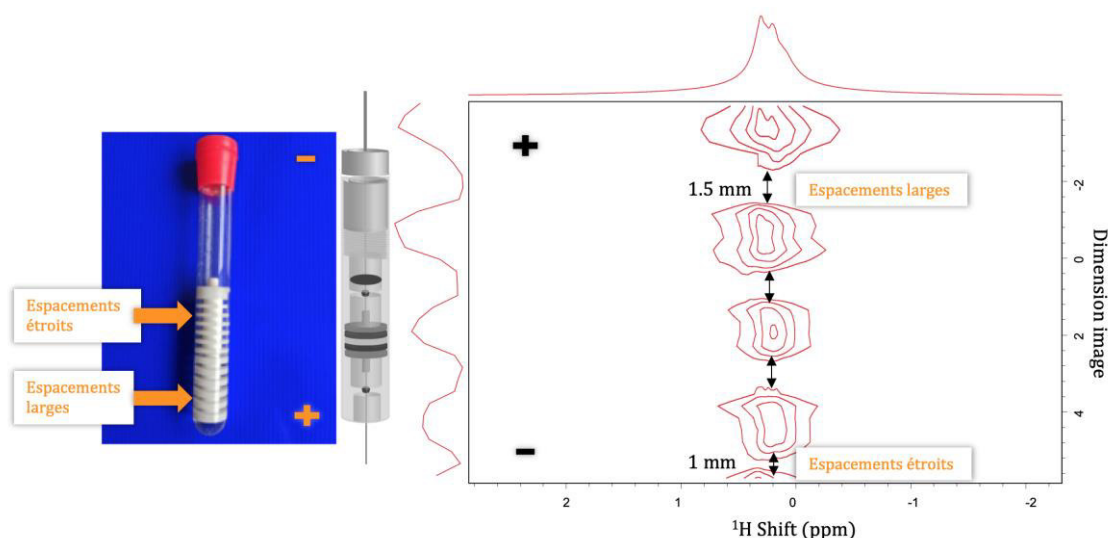


Figure 56 Imagerie de déplacement chimique ^1H effectuée sur un fantôme (à gauche) rempli de H_2O dopé au Gd.

6.2.2. Challenge : repliement spectral et excédent d'électrolyte

La réduction du nombre d'incrément de gradient permet de réduire considérablement le temps d'acquisition, ce qui est très important dans le suivi du déplacements des ions dans le supercondensateur. Or, à nombre N d'incrément de gradient constant, la résolution des images CSI (épaisseur de tranche E) est contrôlée par le champ de vue (FOV) :

$$E = \frac{FOV}{N}$$

Il est donc nécessaire d'optimiser le champ de vue pour minimiser le temps d'acquisition.

Le champ de vue FOV est généralement défini dans les expériences d'imagerie en fonction de la taille de l'objet à imager. Notre échantillon est un sandwich d'environ $760\ \mu\text{m}$ (non comprimé), formé par deux électrodes de $170\ \mu\text{m}$ d'épaisseur chacune et d'un séparateur d'environ $420\ \mu\text{m}$.

Les premières expériences effectuées avec un FOV de $2.5\ \text{mm}$ nous ont montré qu'il n'est malheureusement pas possible d'utiliser un si petit FOV, à cause du repliement dans la dimension image. Il y a systématiquement un excédent d'électrolyte libre au-dessus et en dessous de la cellule électrochimique. Le signal de cet électrolyte se trouve dans la région excitée par la bobine (3 cm de hauteur environ) et se replie à l'intérieur de l'image en se superposant au signal des ions dans les électrodes du supercondensateur.

Nous avons essayé de supprimer ce signal par des méthodes de sélection spatiale, mais les artefacts et/ou l'augmentation du temps d'acquisition ne nous ont malheureusement pas permis de les utiliser. Il est de ce fait nécessaire de choisir un FOV assez large pour éviter ces repliements, du moins sur la zone de signal des deux électrodes et du

séparateur. La valeur du FOV optimale permettant d'éviter la superposition des repliements au signal d'intérêt est de 1 cm.

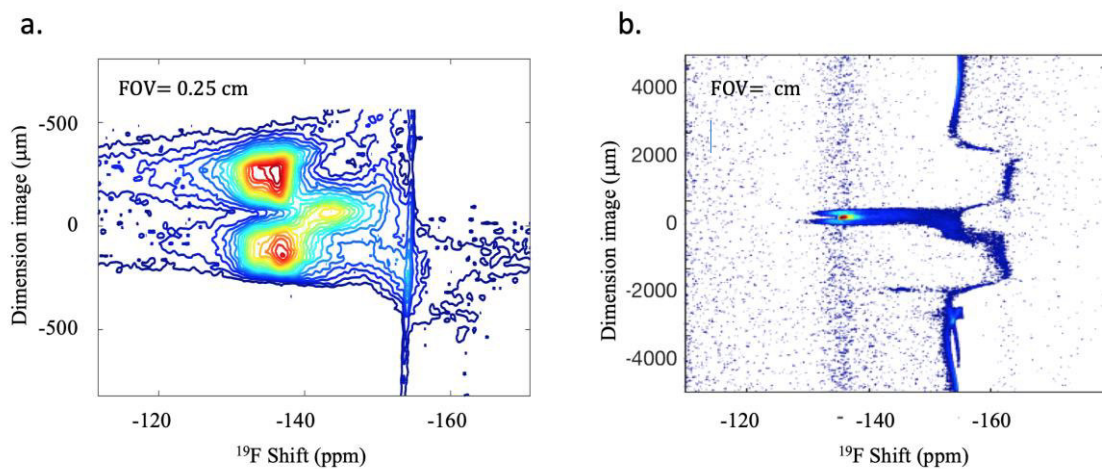


Figure 57 a) Exemple de CSI- ^{19}F avec un FOV de 0.25 cm trop petit avec du repliement spectral (signal de l'électrolyte libre qui se replie sur le signal de l'électrolyte dans le supercondensateur). b) Exemple de CSI- ^{19}F avec un large FOV de 1 cm, assez large pour éviter le repliement spectral dans la zone d'intérêt.

References

- [1] H. Wang *et al.*, « Real-Time NMR Studies of Electrochemical Double-Layer Capacitors », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 48, p. 19270- 19273, déc. 2011.
- [2] H. Wang *et al.*, « In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors: Insight into the Charge Storage Mechanism », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 50, p. 18968- 18980, déc. 2013.
- [3] R. de Levie, « On porous electrodes in electrolyte solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 8, n° 10, p. 751- 780, oct. 1963.
- [4] B. H. Ka et S. M. Oh, « Electrochemical Activation of Expanded Graphite Electrode for Electrochemical Capacitor », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n° 9, p. A685, 2008.
- [5] M. Morita, R. Arizono, N. Yoshimoto, et M. Egashira, « On the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon for advanced electrochemical capacitors », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 44, n° 4, p. 447- 453, avr. 2014.
- [6] E. L. Hahn, « Spin Echoes », *Phys. Rev.*, vol. 80, n° 4, p. 580- 594, nov. 1950.
- [7] « 2014_AnnRepNMRSpec_81_109-144_Deschamps.pdf ». .
- [8] M. Deschamps *et al.*, « Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR », *Nat Mater*, vol. 12, n° 4, p. 351- 358, avril 2013.
- [9] A. Pampel, F. Engelke, D. Groß, T. Oerther, et K. Zick, « Pulsed-field-gradient NMR with magic-angle spinning: Diffusion studies and NMR microscopy of heterogeneous materials », *Spin Report*, vol. 157/158, p. 26–30, 2006.
- [10] J. M. Griffin, A. C. Forse, et C. P. Grey, « Solid-state NMR studies of supercapacitors », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 74–75, p. 16- 35, avril 2016.
- [11] E. Salager *et al.*, « Solid-State NMR of the Family of Positive Electrode Materials $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ for Lithium-Ion Batteries », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 24, p. 7009- 7019, décembre 2014.
- [12] A. J. Ilott, N. M. Trease, C. P. Grey, et A. Jerschow, « Multinuclear *in situ* magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors », *Nature Communications*, vol. 5, p. 4536, août 2014.
- [13] L. Midore, « pondération T1 T2 | TPE – l’Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) ». .
- [14] P. Lauterburp, « Image Formation by Induced Local Interactions », *Clinical Orthopaedics*, p. 4.
- [15] S. Hafner, « Fast imaging in liquids and solids with the Back-projection Low Angle ShoT (BLAST) technique », *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 12, n° 7, p. 1047- 1051, janv. 1994.
- [16] M. Weiger, K. P. Pruessmann, et F. Hennel, « MRI with zero echo time: Hard versus sweep pulse excitation », *Magnetic Resonance in Medicine*, vol. 66, n° 2, p.

379- 389, août 2011.

[17] D. Pletcher et F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 1990.

[18] « Multicomponent Diffusion - 1st Edition ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.elsevier.com/books/multicomponent-diffusion/cussler/978-0-444-41326-0>. [Consulté le: 13-févr-2019].

[19] E. O. Stejskal et J. E. Tanner, « Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, n° 1, p. 288- 292, janv. 1965.

[20] E. O. Stejskal et J. E. Tanner, « Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, n° 1, p. 288- 292, janv. 1965.

[21] A. Jerschow et N. Müller, « Suppression of Convection Artifacts in Stimulated-Echo Diffusion Experiments. Double-Stimulated-Echo Experiments », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 125, n° 2, p. 372- 375, avr. 1997.

[22] J. C. Cobas, P. Groves, M. Martin-Pastor, et A. D. Capua, « New Applications, Processing Methods and Pulse Sequences Using Diffusion NMR », nov-2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cac/2005/00000001/00000003/art00004>. [Consulté le: 28-févr-2019].

[23] R. Huo, R. Wehrens, et L. M. C. Buydens, « Robust DOSY NMR data analysis », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 85, n° 1, p. 9- 19, janv. 2007.

[24] « Correction of systematic errors in CORE processing of DOSY data - Nilsson - 2006 - Magnetic Resonance in Chemistry - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mrc.1805>. [Consulté le: 28-févr-2019].

[25] « Improved DECRA processing of DOSY data: correcting for non-uniform field gradients - Nilsson - 2007 - Magnetic Resonance in Chemistry - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mrc.2023>. [Consulté le: 28-févr-2019].

[26] M. Nilsson, « The DOSY Toolbox: A new tool for processing PFG NMR diffusion data », *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 200, n° 2, p. 296- 302, oct. 2009.

[27] J. M. Griffin *et al.*, « Ion counting in supercapacitor electrodes using NMR spectroscopy », *Faraday Discuss.*, vol. 176, p. 49- 68, 2014.

[28] A. C. Forse *et al.*, « New Insights into the Structure of Nanoporous Carbons from NMR, Raman, and Pair Distribution Function Analysis », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 19, p. 6848- 6857, oct. 2015.

[29] A. C. Forse *et al.*, « Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using *in situ* diffusion NMR spectroscopy », *Nature Energy*, vol. 2, n° 3, p. 16216, mars 2017.

[30] A. C. Forse *et al.*, « Nuclear magnetic resonance study of ion adsorption on microporous carbide-derived carbon », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15,

n° 20, p. 7722, 2013.

[31] N. M. Trease, L. Zhou, H. J. Chang, B. Y. Zhu, et C. P. Grey, « In situ NMR of lithium ion batteries: Bulk susceptibility effects and practical considerations », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 42, p. 62-70, avr. 2012.

[32] M. Houlleberghs *et al.*, « Absolute Quantification of Water in Microporous Solids with ^1H Magic Angle Spinning NMR and Standard Addition », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 13, p. 6940-6943, juill. 2017.

Chapitre IV : Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN *in situ*

1. Introduction	3
1.1. Carbones activés utilisés dans l'étude	4
1.2. Protocole électrochimique pour les mesures	6
1.3. Diffusion dans les électrodes mesurée par RMN <i>in situ</i>	7
1.3.1. Procédure	7
1.3.2. Analyse	7
1.3.3. Résultats et discussion.....	8
2. Caractérisation par CSI <i>in situ</i> des variations d'ions dans chaque électrode	9
2.1. CSI d'un supercondensateur conditionné au repos (OCV).....	9
2.1.1. Intérêt de la technique	9
2.1.2. Paramètres expérimentaux	9
2.1.4. Spectres localisés du supercondensateur au repos (OCV)	11
2.1.5. Reproductibilité et critère de validation.....	12
2.2. Étude des variations de CSI en charge et en décharge	12
2.2.1. Images spectroscopiques CSI.....	12
2.2.2. Évolution des images spectroscopiques par soustraction.....	13
2.2.3. Évolution des aires sur les spectres localisés.....	15
2.3. Observation des variations de T_2.....	18
2.4. Variations des quantités d'ion par ZTE <i>in situ</i>	19
2.4.1. Intérêt de la technique	20
2.4.2. Paramètres expérimentaux	20
2.4.3. Profils de concentration ZTE pour un supercondensateur conditionné au repos	20
2.5. Stabilité en circuit ouvert.....	21
2.6. Procédure d'étude des variations de profils de concentration	22
2.6.1. Soustraction des profils	22
2.6.3. Étude du mécanisme de charge	24
2.6.4. Participation du solvant.....	26
2.6.5. Conclusion	27
2.7. Mobilité des ions par comparaison des CSI et ZTE.....	27
2.7.1. Profils de concentration issus des CSI	27
2.7.2. Évolution des profils de concentrations issus des CSI	29
2.7.3. Analyse des différences entre CSI et ZTE.....	30
2.7.4. Conclusion	31
2.8. Effet de la concentration de l'électrolyte sur le mécanisme de charge	31
2.8.1. Mécanisme de charge à faible concentration	31
2.8.2. Effet de la concentration sur le conditionnement.....	32
2.9. Effet de la taille des pores sur le mécanisme de charge	34
2.9.1. Mécanisme de charge dans les CDC par imagerie ZTE	34

Chapitre IV Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN in situ

2.10. Conclusion.....	36
------------------------------	-----------

Chapitre IV

Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN *in situ*

Ce chapitre se concentre sur l'étude du mécanisme de charge par imagerie RMN *in situ* des ions présents dans l'électrolyte. Nous voulons étudier l'effet du conditionnement, de la taille des pores des électrodes et de la concentration en ions de l'électrolyte. Pour cela il faut suivre les variations de concentration en ions à chaque électrode en charge et en décharge.

Dans la suite, nous nous intéressons tout d'abord à la mesure de la diffusion des ions dans les supercondensateurs. Nous allons par la suite caractériser les variations en cations et en anions dans chaque électrode durant la charge et la décharge afin de proposer un mécanisme de charge. Nous nous intéresserons par la suite à l'effet du conditionnement, de la concentration de l'électrolyte ainsi que de la taille des pores des électrodes.

1. Introduction

L'expérience RMN standard comme l'écho de spin fournit un spectre qui permet de distinguer les environnements chimiques correspondant aux espèces adsorbées et non adsorbées, mais les signaux des électrodes positives et négatives se superposent (figure 1). L'étude de l'électrode positive et négative séparément est donc impossible. De plus, les déplacements chimiques des espèces à l'intérieur du séparateur et dans l'électrolyte libre en excès dans la cellule sont assez proches. Il en résulte que leurs signaux se chevauchent. L'impossibilité d'utiliser la rotation à l'angle magique rend la tâche d'autant plus compliquée.

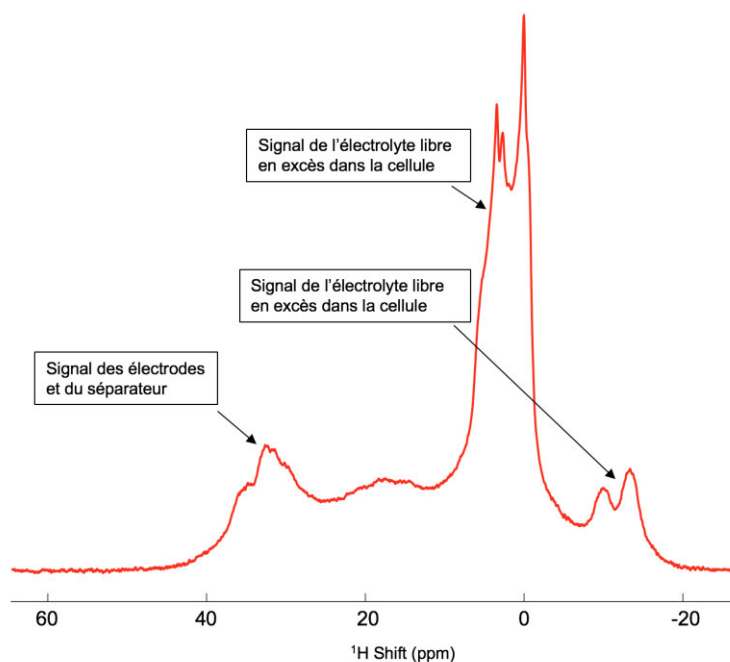


Figure 1 Spectre en écho de spin ^1H d'un supercondensateur. On peut y distinguer les différents environnements chimiques correspondant aux espèces adsorbées et non adsorbées. En revanche, le chevauchement des signaux fait qu'on n'est pas capables de déterminer leur provenance exacte ni de quantifier le signal de chaque partie.

L'objectif est ici de pouvoir séparer les signaux des deux électrodes. Comme vu au chapitre 3, paragraphe 4.3, les modifications de la géométrie des coffee-bags utilisées dans la littérature ne permettent pas de garantir un très bon fonctionnement électrochimique du supercondensateur. Nous nous sommes donc orientés vers une configuration des électrodes semblable à celle des supercondensateurs commerciaux, dans notre cellule électrochimique dédiée. La séparation des contributions de chaque électrode est rendue possible par l'utilisation des gradients de champ pulsés, qui permettent d'obtenir une information spatiale.

1.1. Carbones activés utilisés dans l'étude

Le carbone utilisé dans cette thèse est un carbone poreux conventionnel, disponible dans le commerce (Norit (Cabot) DLC Super 50), dénoté carbone A dans la suite. Le carbone A est obtenu par carbonisation des coques de noix de coco.

Pour l'étude sur l'influence de la taille des pores, nous avons utilisé un autre carbone (carbone B). C'est un carbone dérivé de carbure de titane (Ti-CDC) chloré à 900°C.

Les deux carbones ont été analysés par adsorption de gaz et par spectroscopie Raman afin de comparer leurs textures/structures respectives. Les surfaces spécifiques et les distributions des tailles de pores pour les deux poudres de carbones ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et du CO_2 à 273 K. La surface spécifique totale est obtenue à partir de l'isotherme de N_2 avec l'équation BET (S_{BET}),

la surface microporeuse spécifique (S_{DR}) et le volume d'ultramicropores sont obtenus en appliquant l'équation Dubinin-Raduskevich à l'isotherme de CO_2 et finalement, les volumes de micropores et mésopores sont déterminés à partir de la distribution de tailles des pores obtenue par NLDFT (Non Linear Differential Functional Theory) sur l'isotherme de N_2 (Tableau 1).

Tableau 1 Caractéristiques texturales du carbone A et du carbone B

	$S_{BET}(N_2)$ (m^2/g)	$S_{DR}(CO_2)$ (m^2/g)	$V_{ultramicro}$ ($d < 0.7nm$) (cm^3/g)	V_{micro} ($d < 2nm$) (cm^3/g)	V_{meso} ($2 < d < 50nm$) (cm^3/g)
Carbone A	1560	1519	0.58	0.62	0.21
Carbone B	1489	1602	0.61	0.60	0.07

D'après les spectres Raman (figure 2), les deux carbones présentent une structure similaire avec une structure légèrement plus désordonnée pour le carbone B. En revanche, la distribution de la taille des pores du carbone A va du nano aux mésopores. Tandis que la distribution de taille de pores pour le carbone B est essentiellement composée de micropores de moins de 2 nm avec une minorité de mésopores (figure 3). Le supercondensateur à base d'électrodes fabriquées avec le carbone B affiche une augmentation de sa capacité de 25% comparé au supercondensateur à base d'électrodes fabriquées avec le carbone A. Cela souligne l'intérêt d'étudier en détail le mécanisme de charge/décharge dans ces deux carbones pour approfondir sur l'effet de la taille des pores sur la capacité de stockage des ions.

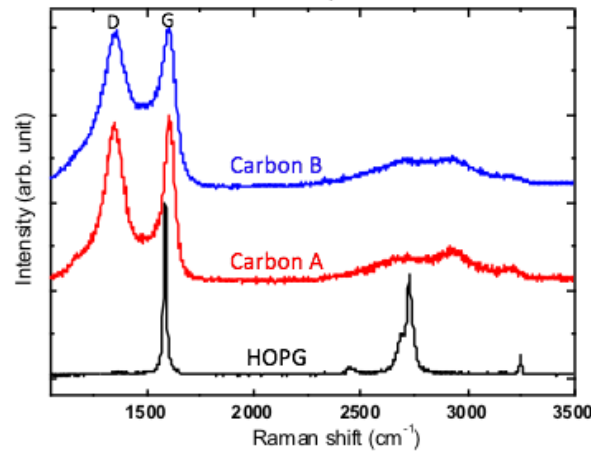


Figure 2 Spectres Raman obtenus pour le carbone A (rouge) et B (bleu) en utilisant une énergie laser de 2,41 eV (514,5 nm). Le spectre de HOPG (graphite pyrolytique hautement orienté) est affiché comme référence en noir.

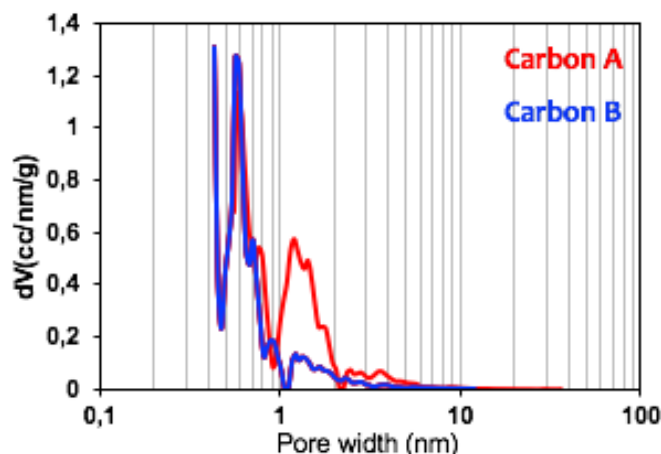


Figure 3 Distribution de taille des pores du carbone A (rouge) et du carbone B (bleu) obtenu par NLDFT.

1.2. Protocole électrochimique pour les mesures

Tous les supercondensateurs présentés ici sont préalablement conditionnés avant les expériences RMN, les cellules ont été cyclées entre 0,9 et 2,5 V avec un cycle tous les 0,2 V à une vitesse de balayage de 2 mV s⁻¹ et 5 cycles à chaque pallier (cf. chapitre 3 paragraphe 1.2.4).

La première expérience est effectuée en circuit ouvert (OCV) afin d'avoir un aperçu de la distribution des espèces étudiés (cations ou anions) avant toute charge. La tension du supercondensateur en OCV est d'environ 0,4 mV. Le supercondensateur est ensuite chargé à une vitesse de balayage de 2 mV/s jusqu'à 2,5 V et maintenu en *floating* à cette tension durant la deuxième expérience avec le supercondensateur en état de charge (pour les expériences CSI : environ 6h pour les expériences en ¹H et 12h pour les expériences en ¹⁹F et pour les expériences ZTE : environs 3h en ¹H et ¹⁹F). Le supercondensateur est ensuite déchargé à la même vitesse de balayage (2 mV/s) et maintenu en *floating* à une tension nulle durant la 3ème expérience correspondant à l'état déchargé.

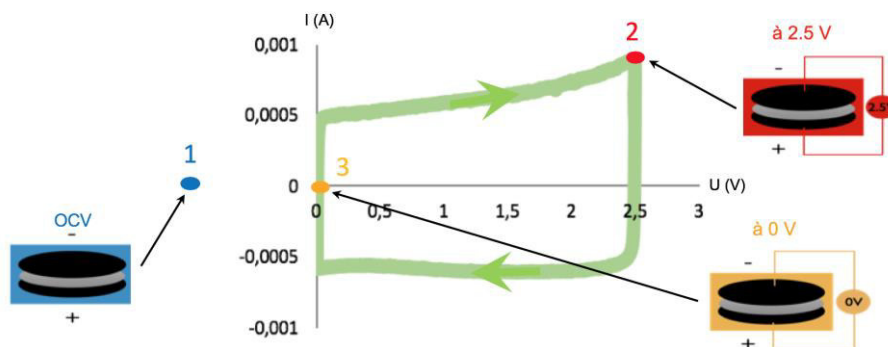


Figure 4 Voltamétrie cyclique (CV) d'un supercondensateur, les trois points correspondent aux états de charge auxquels les mesures RMN sont effectuées.

1.3. Diffusion dans les électrodes mesurée par RMN *in situ*

Comme évoqué plus haut, le but de l'expérience DOSY est de séparer les signaux RMN d'un échantillon selon leur coefficient de diffusion grâce au gradient de champ pulsé. Dans le cadre de notre étude sur la compréhension du mécanisme de charge, cette expérience pourrait nous apporter des informations supplémentaires aux mesures de diffusion *ex situ*. Des expériences de DOSY-2D ont donc été effectuées *in situ* sur des supercondensateurs afin de corréler les valeurs de diffusion avec les différents déplacements chimiques et ainsi avoir un aperçu sur la variation du coefficient de diffusion pour les ions adsorbés dans la porosité des électrodes. Cela pourrait nous renseigner sur les variations des populations de cations et d'anions dans les pores.

1.3.1. Procédure

Deux expériences DOSY ont été effectuées en utilisant la sonde de diffusion PFG-Diff30. Les expériences ont été effectuées en utilisant la séquence d'écho stimulé avec des gradients bipolaires afin de refocaliser les effets des gradients locaux $(-(G)-180^{\circ}-(G/2)-$ dans la séquence diffSteBp pour les spectromètres Bruker). Le délai de diffusion des expériences (Δ) est de 200 ms. La durée totale de l'impulsion de gradient est de 1.5 ms avec 0.5 ms pour la stabilisation.

Le programme d'électrochimie utilisé est le même que décrit précédemment ; une première expérience en circuit ouvert (OCV) et une autre en floating à l'état chargé (à 2.5 V).

1.3.2. Analyse

Le traitement des données est effectué directement sous TopSpin en utilisant le programme fourni par Bruker. Le résultat est présenté sous forme d'une 2D contenant la

distribution des coefficients de diffusion selon le déplacement chimique. Nous pouvons alors remonter au coefficient de diffusion des différentes parties du supercondensateur à partir de leur déplacement chimique sur l'axe des abscisses (figure 5) : pour les espèces présentes dans les électrodes et le séparateur et pour les espèces à l'extérieur. On peut éventuellement s'aider d'une expérience d'imagerie CSI afin de définir la position des différents éléments.

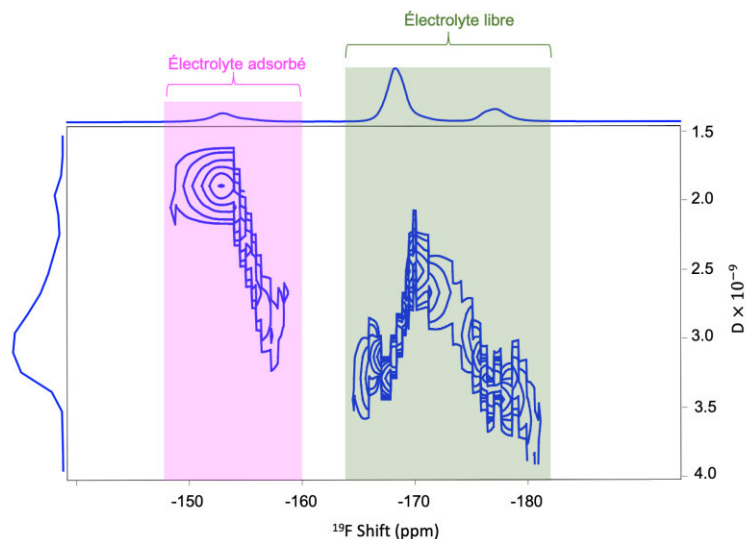


Figure 5 Spectre DOSY montrant la distribution du coefficient de diffusion des espèces BF_4^- selon leur déplacement chimique dans un supercondensateur au repos (OCV). On peut alors extraire les valeurs de diffusion pour les anions adsorbés dans les électrodes et au niveau du séparateur (en rose) et ceux de l'électrolyte libre en excès dans la cellule RMN.

1.3.3. Résultats et discussion

Les résultats obtenus en ^1H et ^{19}F sur le supercondensateur en OCV sont présentés ci-dessous :

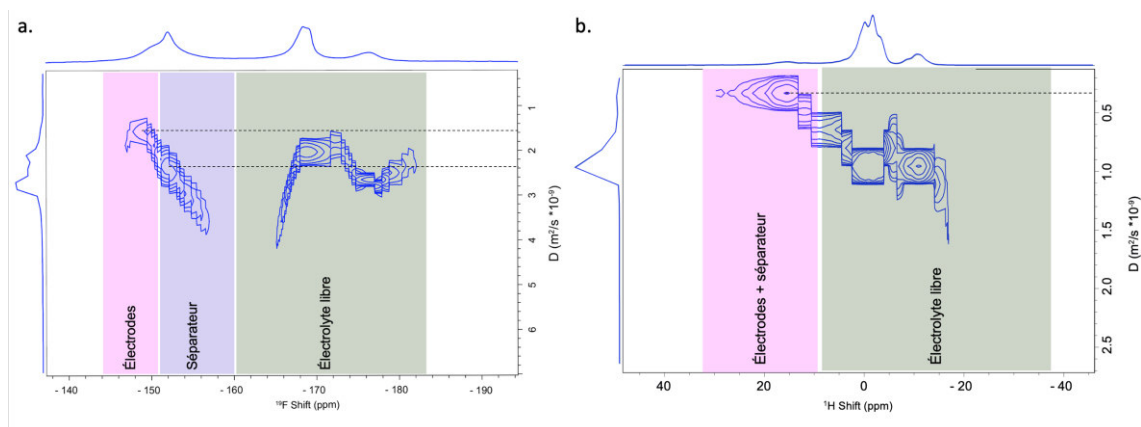


Figure 6 Spectres DOSY avec la distribution des coefficients de diffusion des espèces a) BF_4^- et b) TEA^+ dans les différentes parties du supercondensateur en OCV, identifiées à partir de leur déplacement chimique.

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour les cations et les anions sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les cations et les anions dans l'électrolyte libre. Compte tenu de la durée du gradient utilisé et de la longueur du temps d'écho (> 1 ms) et des T_2 observés, il est probable qu'on n'observe que les espèces ayant les T_2 les plus grands à l'issue de l'expérience, et donc celles qui sont les plus mobiles, d'où la valeur assez élevée du coefficient de diffusion mesuré ici, contrairement à ce qui est détecté ailleurs [1]. On peut tout de même remarquer des valeurs de diffusion légèrement supérieures pour les anions ($\approx 1.6 \cdot 10^{-9}$ m²/s) comparé aux cations ($\approx 0.3 \cdot 10^{-9}$ m²/s). Des expériences plus longues, avec un meilleur S/N, permettrait sans doute de mesurer la diffusion des espèces les plus lentes.

Cependant, les deux électrodes du supercondensateur se trouvent dans la même gamme de déplacement chimique. Il n'est donc pas possible avec cette technique de séparer les coefficients de diffusion dans les deux électrodes. Cette dernière doit être couplée à une expérience d'imagerie afin d'obtenir les coefficients de diffusion avec une localisation spatiale.

2. Caractérisation par CSI *in situ* des variations d'ions dans chaque électrode

2.1. CSI d'un supercondensateur conditionné au repos (OCV)

2.1.1. Intérêt de la technique

L'utilisation de l'imagerie de déplacement chimique (CSI) est très intéressante dans le cadre de l'étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs. Elle permet de séparer les spectres correspondant aux différents éléments du supercondensateurs. Les mesures de CSI avaient déjà été utilisées par A. Jershow et C.P. Grey et al. [2] sur des carbones similaires, avec un électrolyte TEA-BF₄ dans l'acétonitrile. Les auteurs utilisaient les variations de déplacement chimique et de largeur des pics des ions. Ici nous allons nous intéresser plus particulièrement aux variations d'intensité.

2.1.2. Paramètres expérimentaux

Expérimentalement, nous avons utilisé une impulsion de gradient PFG (Pulsed Field Gradient) de forme sinusoïdale, variant en 512 pas de -30 à 30 G/cm en ¹H et de -31 G/cm à 31 G/cm en ¹⁹F (soit un champ de vue de 1 cm en ¹H et de 0.6 cm en ¹⁹F) et de durée 160 μ s, un temps d'écho de 665 μ s et des impulsions RF d'amplitude 80 kHz.

2.1.3. Image spectroscopique CSI du supercondensateur au repos

Les images spectroscopiques ^1H et ^{19}F obtenues pour un supercondensateur en circuit ouvert sont affichées ci-dessous.

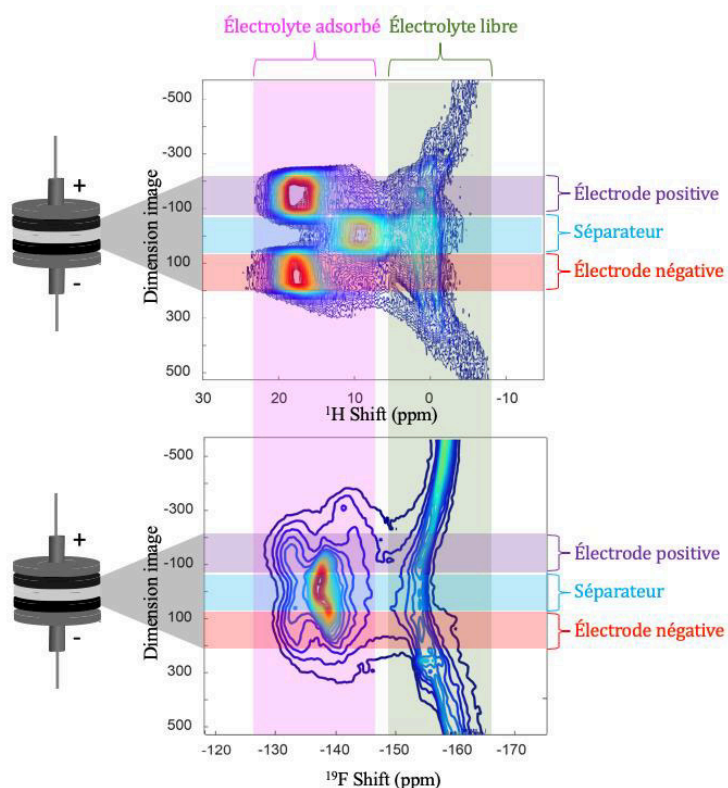


Figure 7 Image spectroscopique CSI à deux dimensions d'un supercondensateur symétrique; dimension spectrale (horizontalement) permettant de définir l'environnement chimique des molécules et dimension spatiale (verticalement) permettant de séparer les composants du supercondensateur

Le spectre en abscisse nous renseigne sur la nature adsorbée ou libre des ions et la dimension spatiale en ordonnée nous renseigne sur leur localisation dans la cellule.

L'électrode positive est située en haut de l'image et l'électrode négative en bas. Les intensités sont affichées en niveaux de contour (comme les cartes IGN) avec des contours allant du bleu (intensité minimum) au rouge (intensité maximum).

Dans l'image spectroscopique ^1H (TEA^+), on observe dans la zone de l'électrode positive (rectangle violet) les contributions des TEA^+ adsorbés dans la gamme de déplacement chimique 15-20 ppm. De même dans la zone de l'électrode négative (rectangle rouge). Les intensités sont similaires, ce qui est attendu pour un supercondensateur au repos. La zone du séparateur contient une contribution intense pour des déplacements chimiques autour de 10 ppm, qui correspond aux TEA^+ dans le séparateur. La bande en vert est la gamme de déplacement chimique pour les TEA^+ dans

l'électrolyte libre. On peut voir qu'elle s'étend sur toute la hauteur de la cellule ; elle correspond à l'excès d'électrolyte qui baigne la cellule.

Dans l'image spectroscopique ^{19}F (BF_4^-), on retrouve les mêmes zones, les BF_4^- adsorbés dans les électrodes dans la gamme de déplacement chimique (-145 à -130 ppm) et les BF_4^- dans le séparateur autour de -140 ppm et les BF_4^- dans l'électrolyte libre (-165 à -150 ppm).

Les images spectroscopiques CSI contiennent une information spectroscopique et une information de localisation. Ainsi nous pouvons extraire des spectres localisés spécifiquement dans chaque électrode (ligne horizontale) ou bien des profils de concentration correspondant à un déplacement chimique donné (sélection d'un type d'ion adsorbé).

2.1.4. Spectres localisés du supercondensateur au repos (OCV)

Des spectres localisés peuvent être extraits de cette image spectroscopique pour étudier plus en détail les modifications spectrales (figure 8). Nous avons pris ces spectres au milieu des électrodes (lignes noires) pour limiter les risques de recouvrement avec le spectre des ions dans le séparateur dans le cas d'un alignement imparfait.

Les spectres sont extraits directement sous TOPSPIN ou à l'aide d'un programme Matlab après avoir repéré les lignes qu'on souhaite extraire (électrode positive, séparateur, électrode négative).

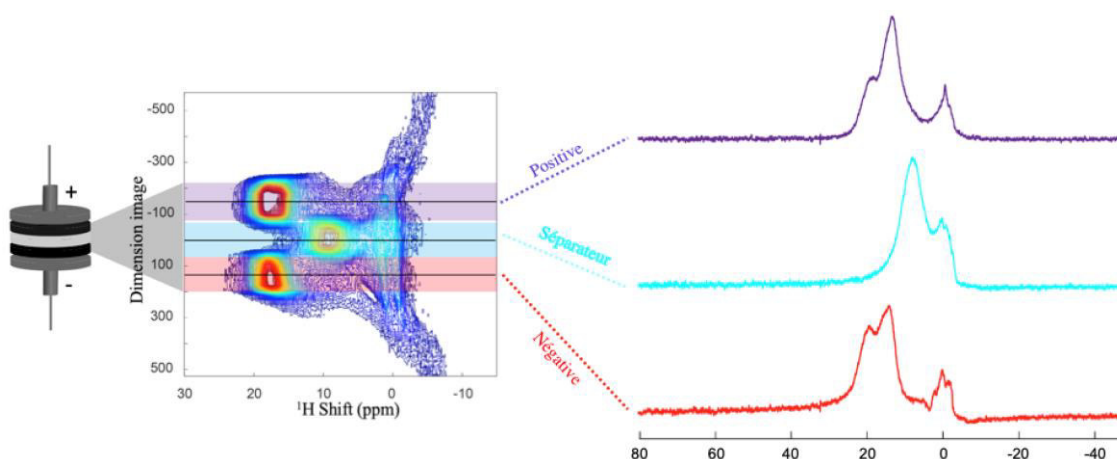


Figure 8 Image CSI- ^1H et les spectres extraits des régions correspondant aux constituants du supercondensateur (Électrode positive, séparateur, électrode négative)

On peut remarquer que le déplacement chimique des espèces présentes dans le séparateur est décalé par rapport à celui de l'électrolyte libre. Ce décalage est probablement lié aux fluctuations du champ magnétique local.[3]

Afin de quantifier les mouvements des ions, nous nous intéresserons également à l'aire des spectres. Les variations de ces aires vont être ensuite étudiées pendant la charge et la décharge.

2.1.5. Reproductibilité et critère de validation

Nous avons rencontré d'importants problèmes de reproductibilité dans les variations des spectres sur les cellules, alors que leur signature électrochimique était identique. Il faut noter que ces variations sont très faibles devant la quantité d'ions présents dans l'électrolyte qui baigne les électrodes (<10%). Nous avons cependant réussi à sélectionner 6 cellules parmi une centaine de cellules au total qui avaient un comportement similaire et cohérent entre elles.

2.2. Étude des variations de CSI en charge et en décharge

2.2.1. Images spectroscopiques CSI

Les images spectroscopiques obtenues avec une expérience de CSI *in situ* en proton et en fluor, pendant la charge et la décharge sont présentées en (figure 9).

On détecte des variations d'intensité lorsqu'on passe de l'OCV à 2.5 V (charge) : le signal de l'électrode positive devient plus intense que celui de l'électrode négative en ^{19}F et inversement en ^1H . De 2.5 V à 0 V (décharge), les variations sont inversées et on revient à une carte CSI proche de celle de l'OCV. A noter, sur cette figure les intensités de signal sont normalisées pour que l'intensité maximale soit identique donc les variations absolues d'intensité avec l'état de charge ne peuvent pas être discutées correctement. Pour cela il est plus simple d'extraire les spectres localisés dans l'électrode positive et l'électrode négative.

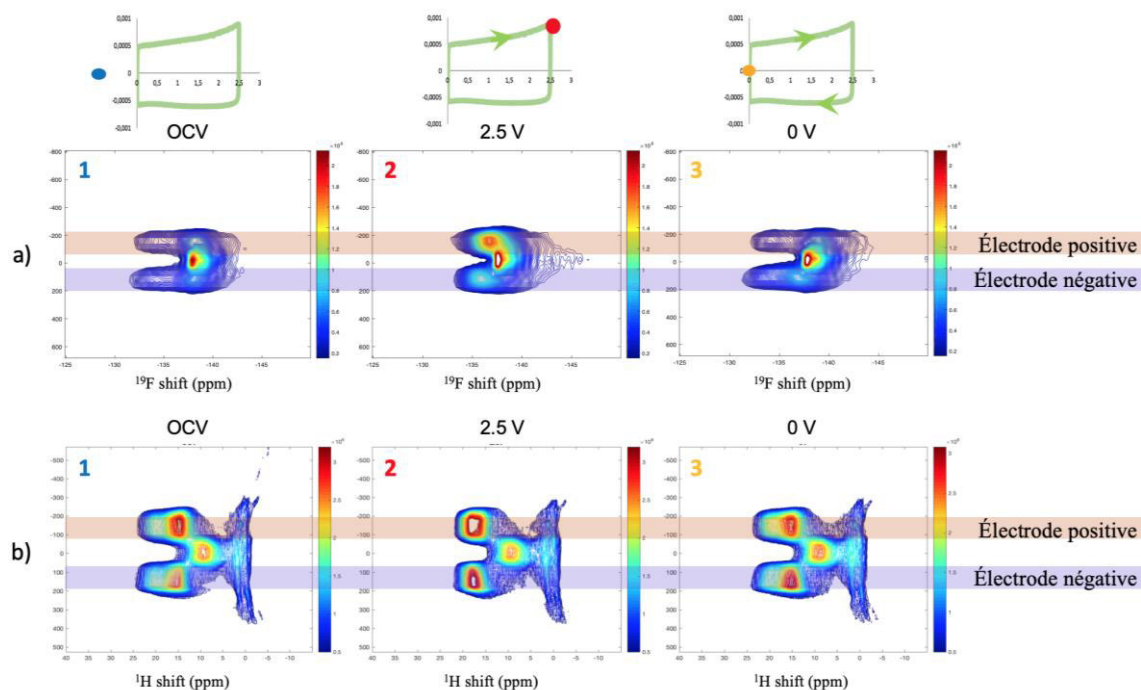


Figure 9 Images CSI d'un supercondensateur a) en ^{19}F et b) en ^1H obtenues pour les trois états de charge 1) en circuit ouvert (avant l'application d'une tension au supercondensateur), 2) le supercondensateur est chargé et maintenu à 2.5 V (environ 6h pour le ^1H et 12h pour le ^{19}F), 3) le supercondensateur est déchargé et maintenu à 0 V (environ 6h pour le ^1H et 12h pour le ^{19}F).

2.2.2. Évolution des images spectroscopiques par soustraction

Nous avons tout d'abord vérifié qu'il n'y avait pas de variation de la position spatiale des signaux correspondant aux deux électrodes. A cette fin, nous effectuons une soustraction entre les images CSI. La soustraction entre deux images spectroscopiques permet de visualiser ces différences : en soustrayant la CSI acquise à 2.5 V de celle en OCV nous obtenons une image contenant uniquement les variations durant la charge. La même procédure est appliquée pour la décharge (soustraction de la CSI à 0 V de celle à 2.5 V) afin d'obtenir une carte contenant uniquement les variations dues à la décharge. Cette opération est effectuée à l'aide du logiciel Matlab. Nous la représentons en lignes de contour à l'aide de deux figures pour une lecture plus simple : une figure avec les variations positives (les régions où l'intensité du signal augmente) et une figure avec les variations négatives (les régions où l'intensité du signal diminue). Le script Matlab procède à une première soustraction colonne par colonne et trace les figures avec les mêmes niveaux de contour pour qu'on puisse comparer les variations positives et négatives (figure 10).

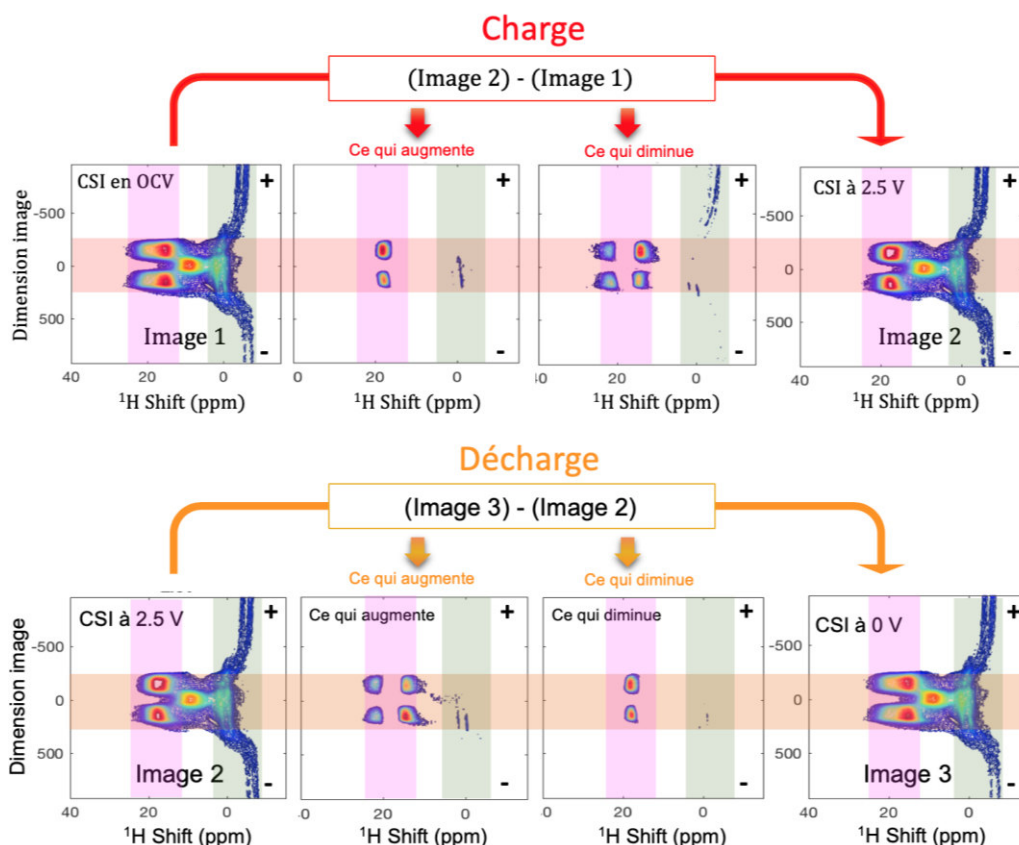


Figure 10 En haut : procédure de soustraction des images CSI en ^1H (une effectuée en circuit ouvert (OCV) et une autre en charge (à 2.5 V)) afin de comparer les variations qui opèrent durant la charge du supercondensateur. Deux images sont obtenues ; la première contient uniquement les variations d'intensités positives (là où le signal augmente) et la deuxième contient uniquement les variations négatives. Cela permet de repérer les régions où la quantité de cations augmente et les régions où la quantité de cations diminue. En bas : Images correspondant aux variations obtenues par les différences entre la CSI- ^1H à 2.5 V et celle à 0 V afin d'avoir le signal qui augmente et celui qui diminue durant la décharge.

La soustraction des images spectroscopiques CSI acquises en ^1H démontre que les variations durant la charge et la décharge sont localisées principalement dans la zone des électrodes (rectangles oranges sur la figure 10), avec un élargissement des pics. Ces variations confirment que le déplacement chimique correspondant aux ions adsorbés dans les deux électrodes est bien situé vers +15-25 ppm par rapport à l'électrolyte libre. En décharge, les variations inverses sont observées : affinement du pic des ions adsorbés dans les deux électrodes.

De très faibles variations d'intensité ont lieu au-dessus et en dessous des électrodes (rectangles verts sur la figure 10). Leur déplacement chimique est proche de zéro, il s'agit probablement d'électrolyte libre influencé par le courant circulant dans les collecteurs de courant en aluminium.

2.2.3. Évolution des aires sur les spectres localisés

Afin de mieux étudier et visualiser les variations dans chaque électrode, nous extrayons des spectres localisés (lignes horizontales) des images spectroscopiques pour les trois zones d'intérêt: électrode positive, séparateur, électrode négative. Les variations des spectres localisés de chaque zone sont analysées par superposition avec ceux effectués en charge et en décharge (figure 11).

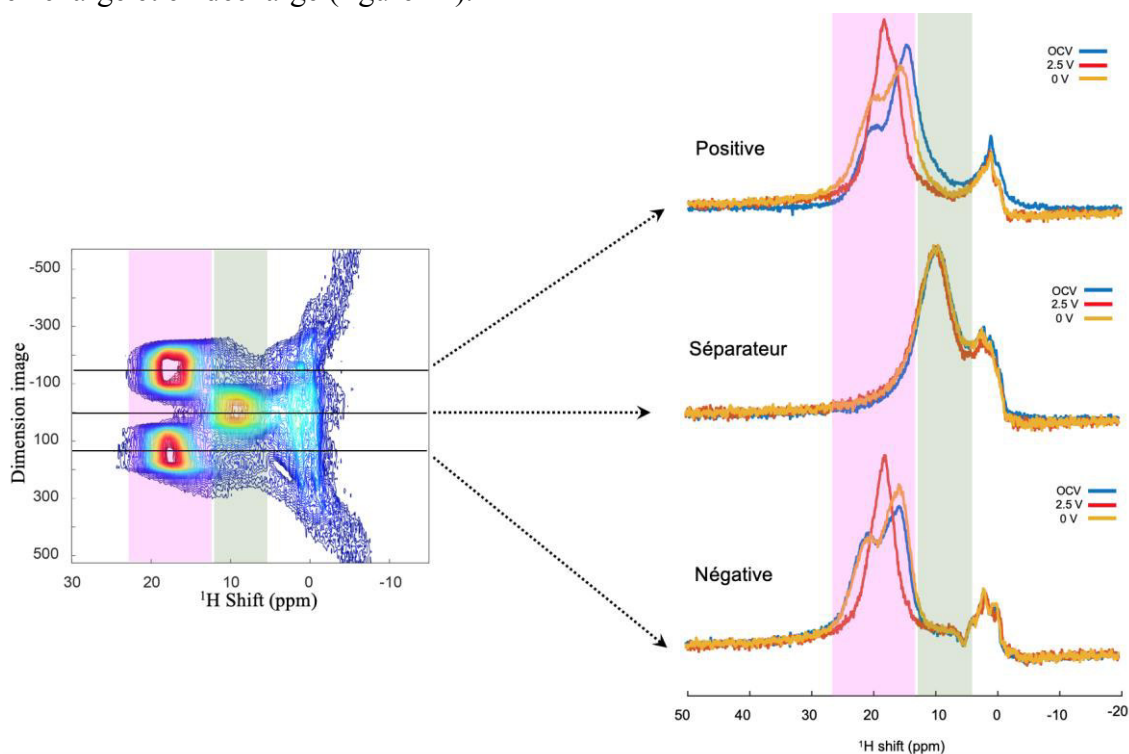


Figure 11 Superposition des tranches correspondant à l'électrode positive, négative et séparateurs extraits des CSI à différents états de charge ; OCV (bleu), 2.5 V (rouge), 0 V (orange). Le rectangle rose délimite la zone de déplacement chimique des ions adsorbés dans les électrodes et le rectangle vert délimite la zone de déplacement chimique des ions dans le séparateur.

Les spectres localisés dans les deux électrodes (figure 12), extraits des images spectroscopiques CSI, nous montrent que lors de la charge, le signal s'affine et se décale légèrement vers les ppm positifs pour les deux électrodes, comme observé précédemment par Wang et al. [4]. Les auteurs l'attribuaient, à l'aide de calculs de Nuclear Independent Chemical Shift (NICS), à un changement de la structure électronique de l'électrode lorsque cette dernière est chargée, c'est-à-dire par une augmentation de l'antiaromaticité dans les carbones (paramagnetic ring current effets).

L'invariance du signal de l'électrolyte du séparateur est le critère que nous avons utilisé pour sélectionner les supercondensateurs qui avaient fonctionné correctement. En effet, les tranches extraites de la région correspondant au séparateur dans les images CSI n'ont pas de raison de présenter une variation notable au cours des cycles de charge/décharge (figure 12).

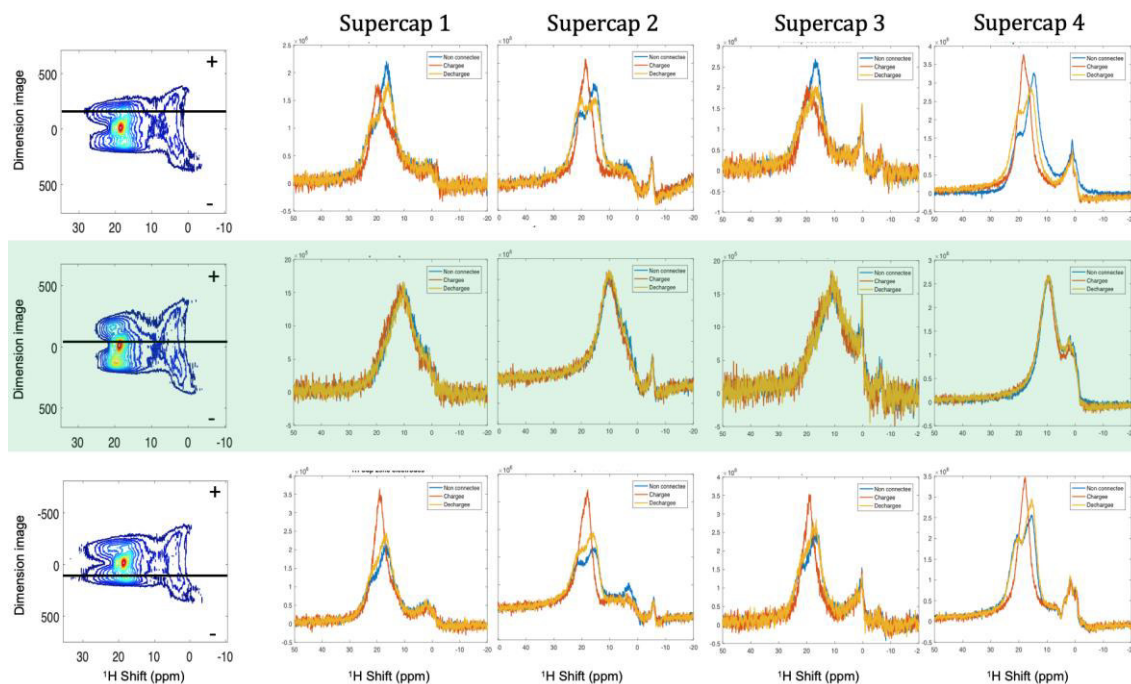


Figure 12 Superposition des tranches extraites des régions correspondant à l'électrode positive, séparateur et électrode négative pour quatre supercondensateurs différents mais respectant le critère de validité (signal du séparateur inchangé pour les trois états de charge).

Afin de quantifier les variations des populations de cations et d'anions au niveau des deux électrodes, nous avons procédé à la mesure des aires sous les tranches extraites des CSI (figure 13) et nous avons comparé leurs évolutions durant la charge et la décharge. A l'aide du logiciel Matlab, l'aire est mesurée sous le spectre uniquement dans la zone de déplacement chimique correspondant aux électrodes (zones représentés dans les rectangles rose et verts en figure 11).

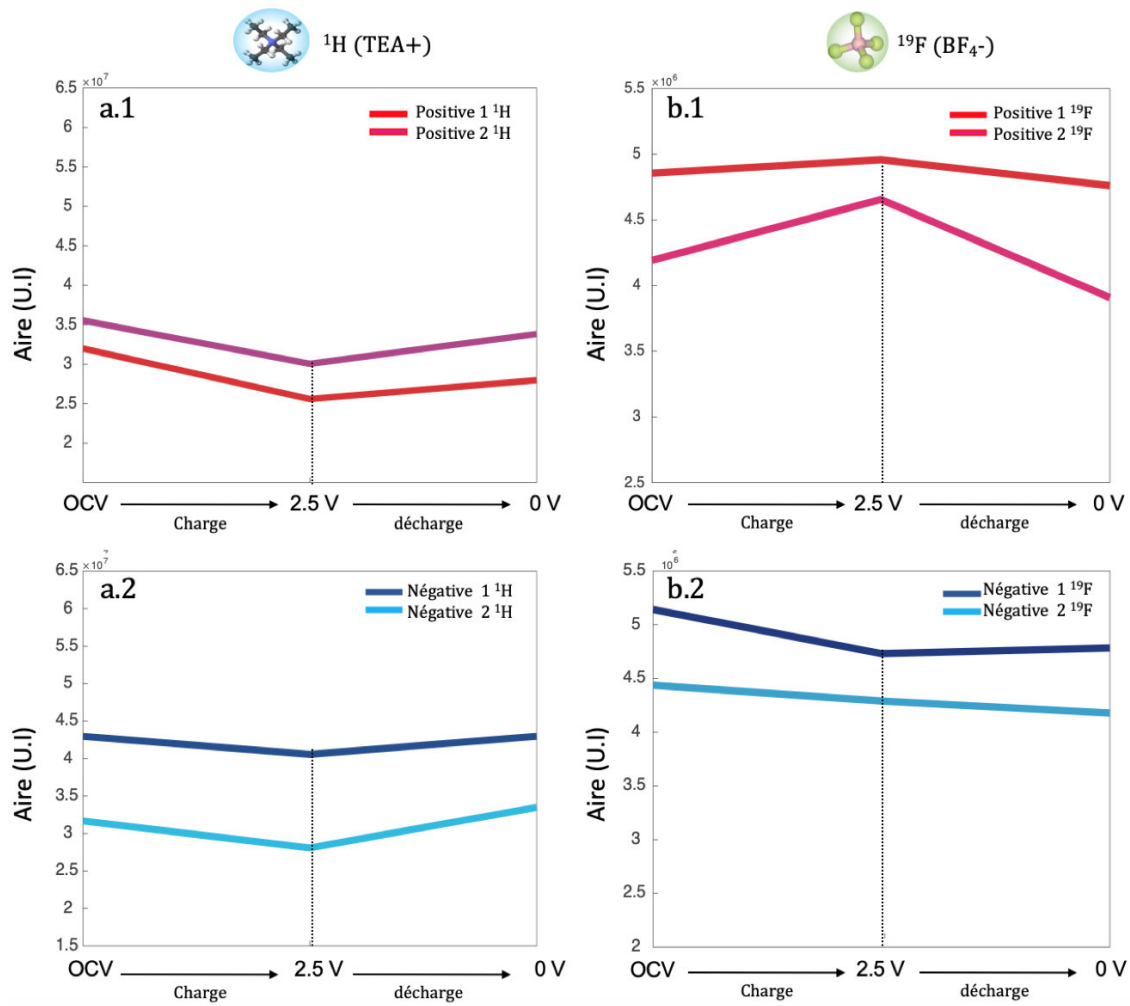


Figure 13 Évolution des aires sous les tranches extraites des expériences CSI- ^1H (a.1 positive, a.2 négative) et ^{19}F (b.1 positive, b.2 négative) durant la charge et la décharge

Les résultats des variations des cations et anions sont résumés ci-dessous :

^1H	Charge	Décharge
Positive	Expulsion de cations	Adsorption de cations
Négative	Expulsion de cations	Adsorption de cations

^{19}F	Charge	Décharge
Positive	Adsorption d'anions	Expulsion d'anions
Négative	Expulsion d'anions	Variation incohérente

Lors de la charge, une expulsion des cations dans les deux électrodes est déduite de la diminution des aires sous les tranches. L'expulsion des cations de l'électrode positive n'est pas étonnante (répulsion électrostatique). A l'inverse, l'électrode négative est sensée adsorber des cations en charge d'après les études précédentes sur l'adsorption des ions dans le même système [5][6][7]. Ce désaccord apparent provient probablement d'une diminution du temps de relaxation transversale T_2 des ions adsorbés durant la

charge en raison de leur immobilisation partielle dans les pores (diffusion restreinte). La diminution de leur mobilité les rendrait indétectables avec une expérience dont le temps d'écho est relativement long (660 μ s).

2.3. Observation des variations de T_2

Des expériences d'écho de spin ^1H et ^{19}F *in situ* ont alors été effectuées pour valider cette hypothèse. Trois expériences écho de spin correspondant aux trois états de charge (OCV, 2.5 V, 0 V) ont été effectuées avec deux temps d'écho, 90 μ s désigné comme temps d'écho court et 660 μ s désigné comme temps d'écho long. Les spectres ^1H obtenus ont été superposés afin de comparer leurs variations durant la charge et la décharge (figure 14). Comme attendu, il y a une perte de signal avec un temps d'écho long. En zoomant sur la partie de déplacement chimique correspondant aux ions adsorbés, les variations observées durant la charge et la décharge sont clairement différentes. Les intensités des spectres acquis avec un temps d'écho long n'évoluent quasiment pas tandis qu'avec un écho court, le spectre à l'état chargé est beaucoup plus intense. Ces résultats confirment notre hypothèse sur la présence d'un effet significatif lié à une diminution du temps caractéristique de relaxation transversale T_2 pour les spins adsorbés durant la charge, qui les rend indétectables avec nos expériences.

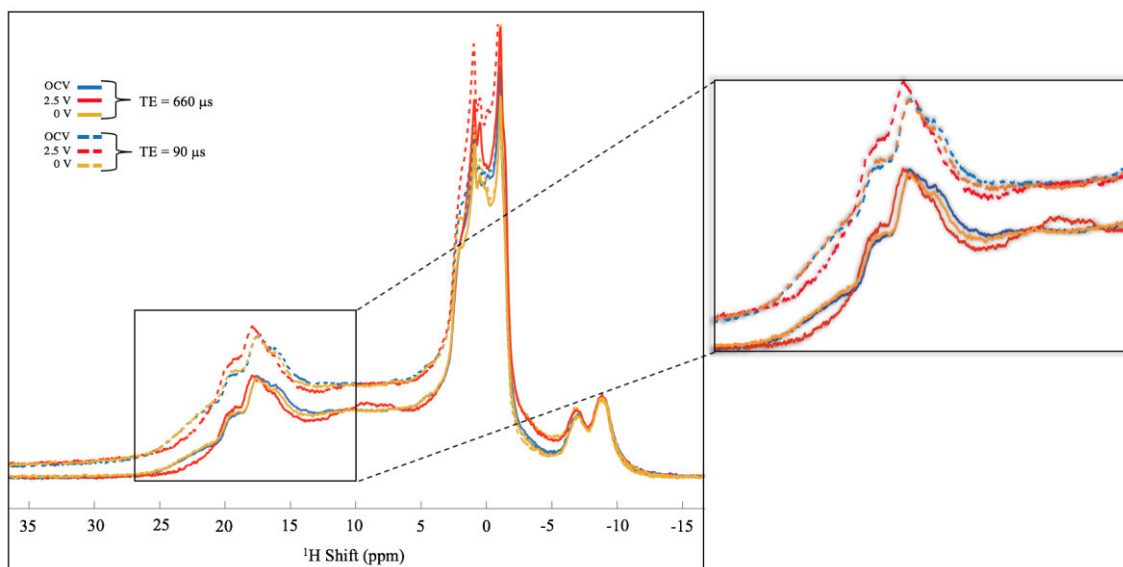


Figure 14 Expériences d'écho de spin ^1H à différents états de charge (OCV, 2.5 V, 0 V) avec deux temps d'écho, un TE dit long (660 μ s) et un TE dit court (90 μ s), donnant des spectres pleins et en pointillés respectivement. Les agrandissements sur les zones de déplacement chimique correspondant aux ions adsorbés dans les électrodes et le séparateur sont présentés à droite de l'image.

Sur les spectres d'écho de spin en ^{19}F à temps d'écho court (en pointillé sur la figure 15), on retrouve le signal large attribué au liant PTFE ainsi qu'au polymère Kel-F de la cellule RMN, et des variations d'aire relativement faibles. Pour les acquisitions avec le

temps d'écho long, on observe une diminution considérable du signal à 2.5 V, au point que le mécanisme de charge a l'air complètement différent. Nous ne pouvons pas conclure plus avant ici car ces spectres contiennent les contributions combinées des deux électrodes en charge.

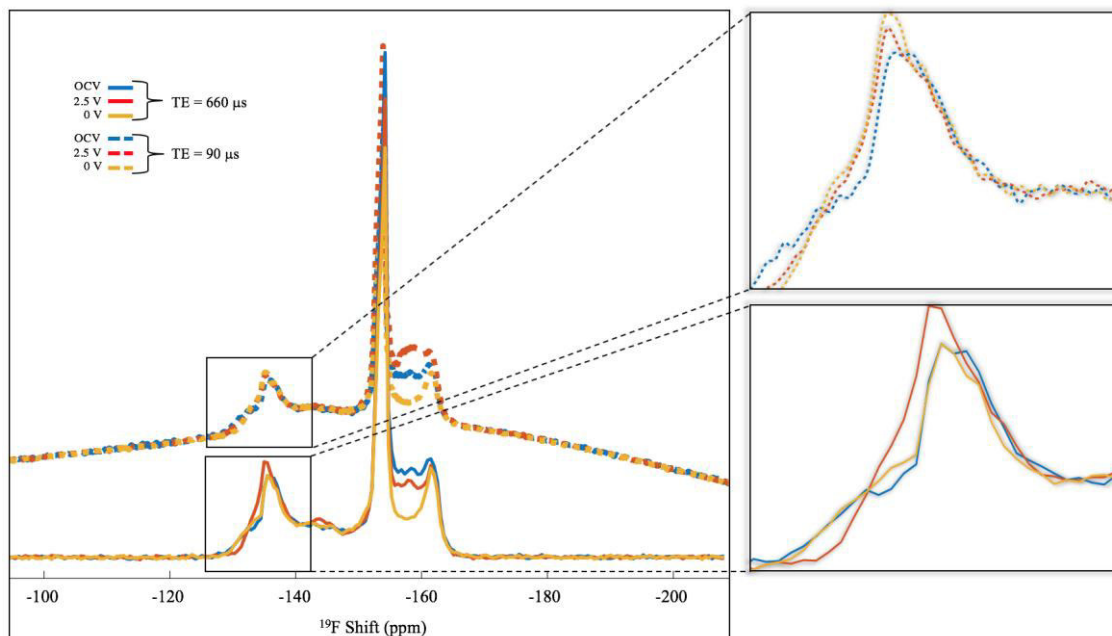


Figure 15 Expériences d'écho de spin ^{19}F à différents états de charge (OCV, 2.5 V, 0 V) avec deux temps d'écho, un TE dit long (660 μs) et un TE dit court (90 μs), spectres pleins et en pointillés respectivement. Les agrandissements sur les zones de déplacement chimique correspondant aux ions adsorbés dans les électrodes et le séparateur sont présentés à droite de l'image.

Les spectres localisés CSI, nécessitant un temps d'écho de minimum 660 μs , ne sont donc pas utilisables pour obtenir des informations quantitatives sur les ions adsorbés ou expulsés, mais ils nous donnent une information sur le T_2 et donc la mobilité des ions. Nous l'utiliserons dans le paragraphe 2.2. Pour l'instant nous nous tournons vers une autre technique pour effectuer des mesures quantitatives.

2.4. Variations des quantités d'ion par ZTE *in situ*

Pour nous affranchir des contraintes liées aux variations du T_2 durant la charge et nous permettre de quantifier les variations des populations d'ions dans les électrodes, nous nous sommes orientés vers l'imagerie unidimensionnelle ZTE. Nous avons effectué des expériences en ^1H et en ^{19}F afin de suivre le déplacement des cations du TEA^+ ainsi que les anions de BF_4^- .

2.4.1. Intérêt de la technique

La séquence ZTE unidimensionnelle permet d'obtenir le profil de concentration des ions dans le supercondensateur selon l'axe vertical z et ainsi de quantifier les variations relatives des différentes espèces de l'électrolyte (cations, anions, solvant) le long de l'axe vertical durant la charge et la décharge.

2.4.2. Paramètres expérimentaux

Expérimentalement, nous avons utilisé un gradient de 180 G/cm, appliqué pendant environ 2 ms. La hauteur de l'échantillon étant d'environ 600 μm , ceci correspond à un étalement en fréquence de 46 kHz pour les profils en ^1H et 43 kHz pour les profils en ^{19}F . L'impulsion RF était appliquée pendant une durée 3.5 μs à une puissance de 25 watts. Les expériences en ^1H et ^{19}F ont duré environ 3h.

2.4.3. Profils de concentration ZTE pour un supercondensateur conditionné au repos

La séquence ZTE fournit le profil selon l'axe z de la densité de spin. Dans notre cas, la ZTE unidimensionnelle nous permet de quantifier les variations relatives des ions de l'électrolytes le long de l'axe vertical dans les deux électrodes durant la charge et la décharge du supercondensateur.

Trois images spectroscopiques sont obtenues en ^1H et ^{19}F (figure 16) pour les trois états de charge (OCV, 2.5 V, 0 V).

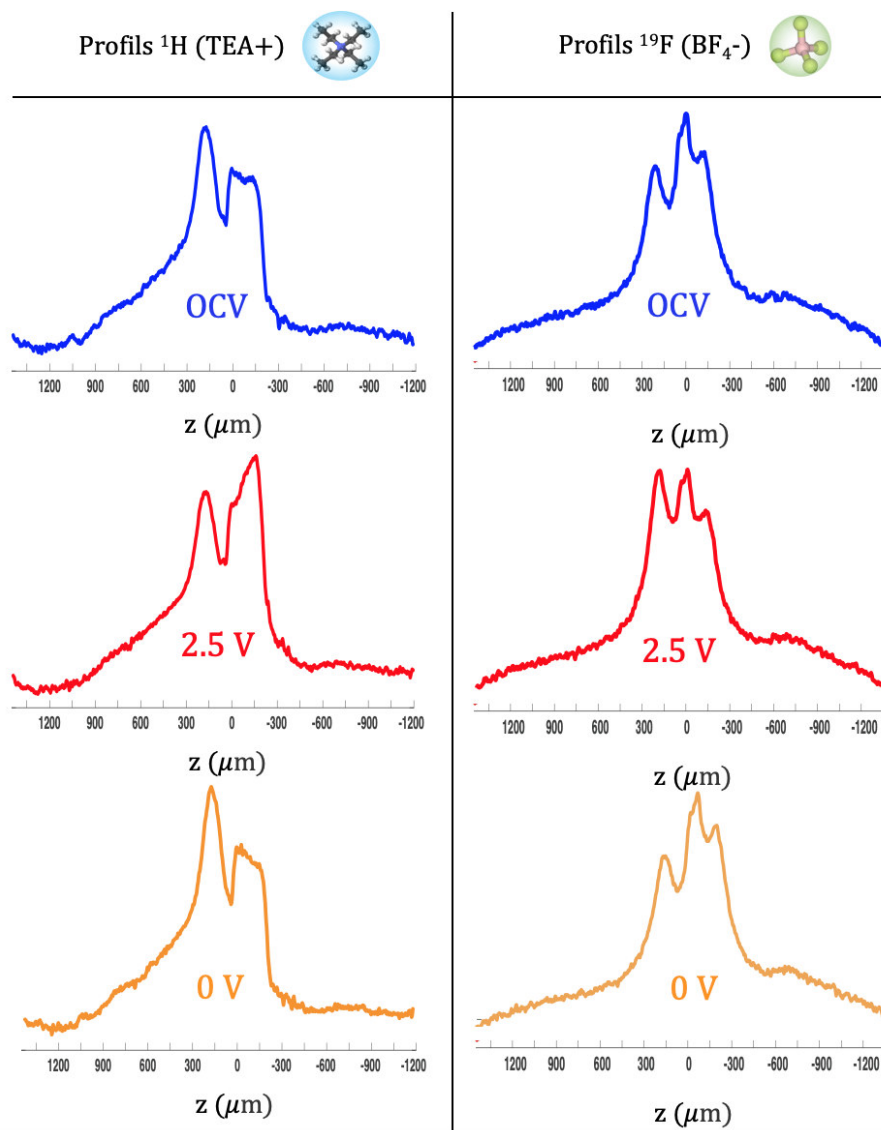


Figure 16 Profils obtenus en RMN du ^1H et ^{19}F aux différents états de charge (OCV, 2.5 V et 0 V)

2.5. Stabilité en circuit ouvert

Des acquisitions ont également été effectuées au cours d'une période en OCV (sans tension appliquée), après la décharge et le maintien à 0 V (figure 17). Aucun changement flagrant n'a été détecté durant cette période, ce qui confirme la stabilité du système. Les variations observées sont donc uniquement dues à la charge et la décharge.

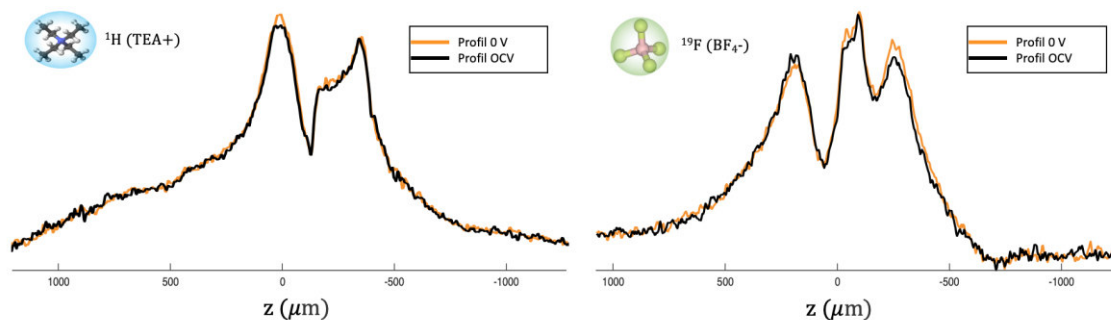


Figure 17 Superposition de deux profil ZTE- ^{19}F , le premier (orange) acquis pendant que le supercondensateur est maintenu à 0 V après la décharge et le deuxième (violet) en circuit ouvert après la décharge.

2.6. Procédure d'étude des variations de profils de concentration

Nous soustrayons les profils entre eux pour en déduire plus aisément les variations liées à la charge (OCV à 2,5V) et celles liées à la décharge (2,5V à 0V).

2.6.1. Soustraction des profils

Les profils sont soustraits les uns des autres afin d'obtenir les variations des concentrations de TEA^+ et de BF_4^- pendant la charge (OCV à 2,5V) et la décharge (2,5V à 0V) (voir figure 18).

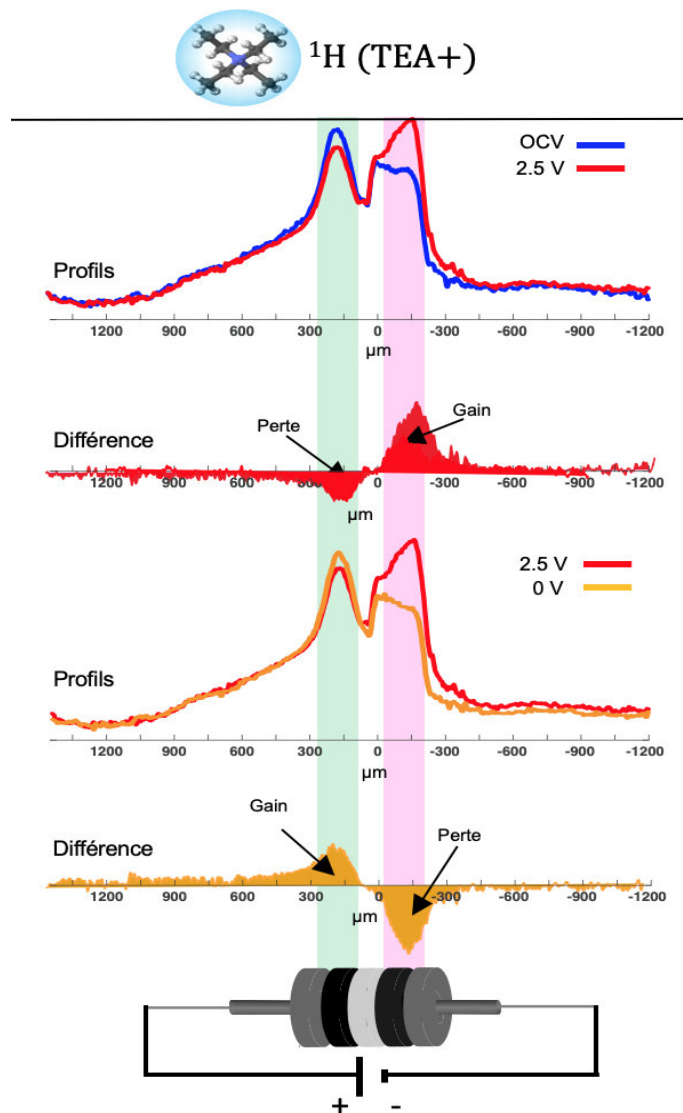


Figure 18 Procédure de soustraction des profils ZTE afin d'obtenir les variations des densités d'ions durant la charge et la décharge du supercondensateur.

2.6.2. Ajustement des profils

La comparaison des aires des profils obtenus indique une augmentation globale du signal lors de la charge (à 2.5 V, de l'ordre de 6% pour les profils en ^1H et 3% pour les profils en ^{19}F). Ces augmentations sont probablement dues à une diminution de la conductivité lors de la charge ce qui améliorerait le facteur qualité de la sonde RMN et par conséquent augmenterait le signal global obtenu à 2.5 V.

Afin de remédier à cette augmentation de signal, nous avons ajusté les profils de telle sorte à conserver une aire totale constante en suivant l'hypothèse qu'on n'a aucun gain ou perte de signal durant la charge et la décharge (figure 19).

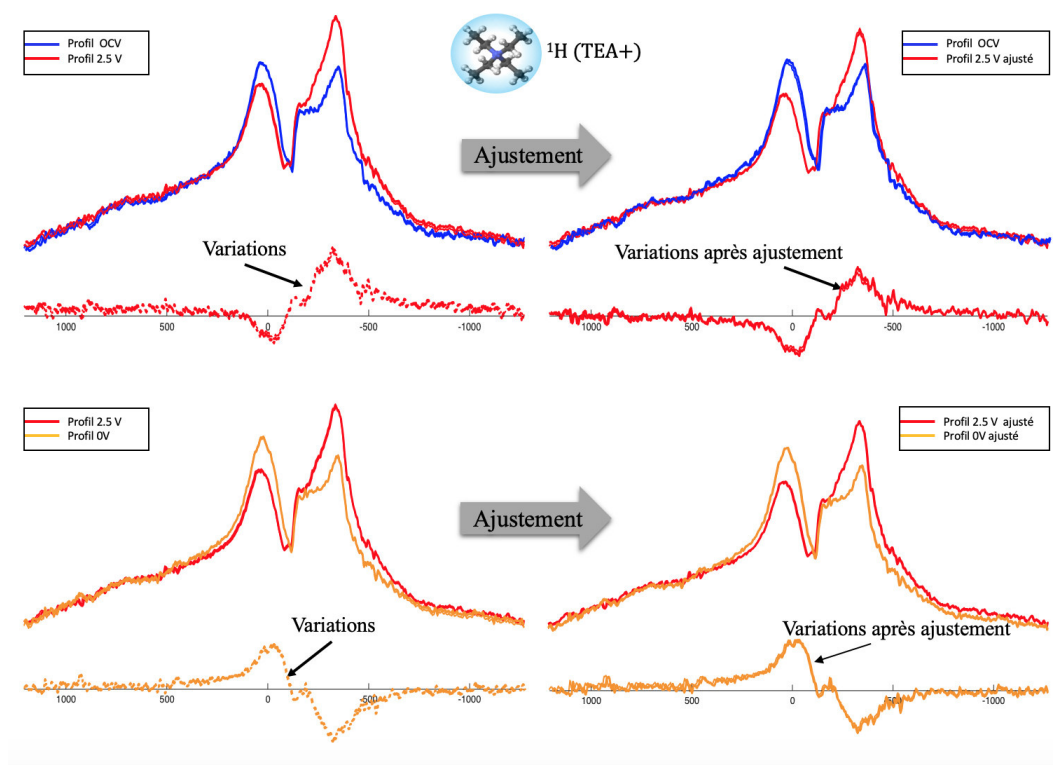


Figure 19 Profils ZTE- ^1H , a) en OCV et 2.5 V sans ajustement et b) en OCV et 2.5 V après ajustement et les variations correspondantes. c) à 2.5 V et 0 V avant ajustement, c) à 2.5 V et 0 V après ajustement

La procédure d'ajustement est effectuée sous TopSpin, le profil acquis à 2.5 V est ajusté de sorte à éliminer le gain d'aire observé. La différence est alors effectuée sur les profils ajustés. La même procédure est effectuée sur les profils à 0 V. Le gain de signal n'étant pas le même à chaque expérience, la valeur d'ajustement des aires est calculée à chaque fois et adaptée au profil acquis en circuit ouvert pour chaque supercondensateur.

2.6.3. Étude du mécanisme de charge

Les profils ZTE ainsi que les différences correspondantes en ^1H et en ^{19}F sont présentés ci-dessous.

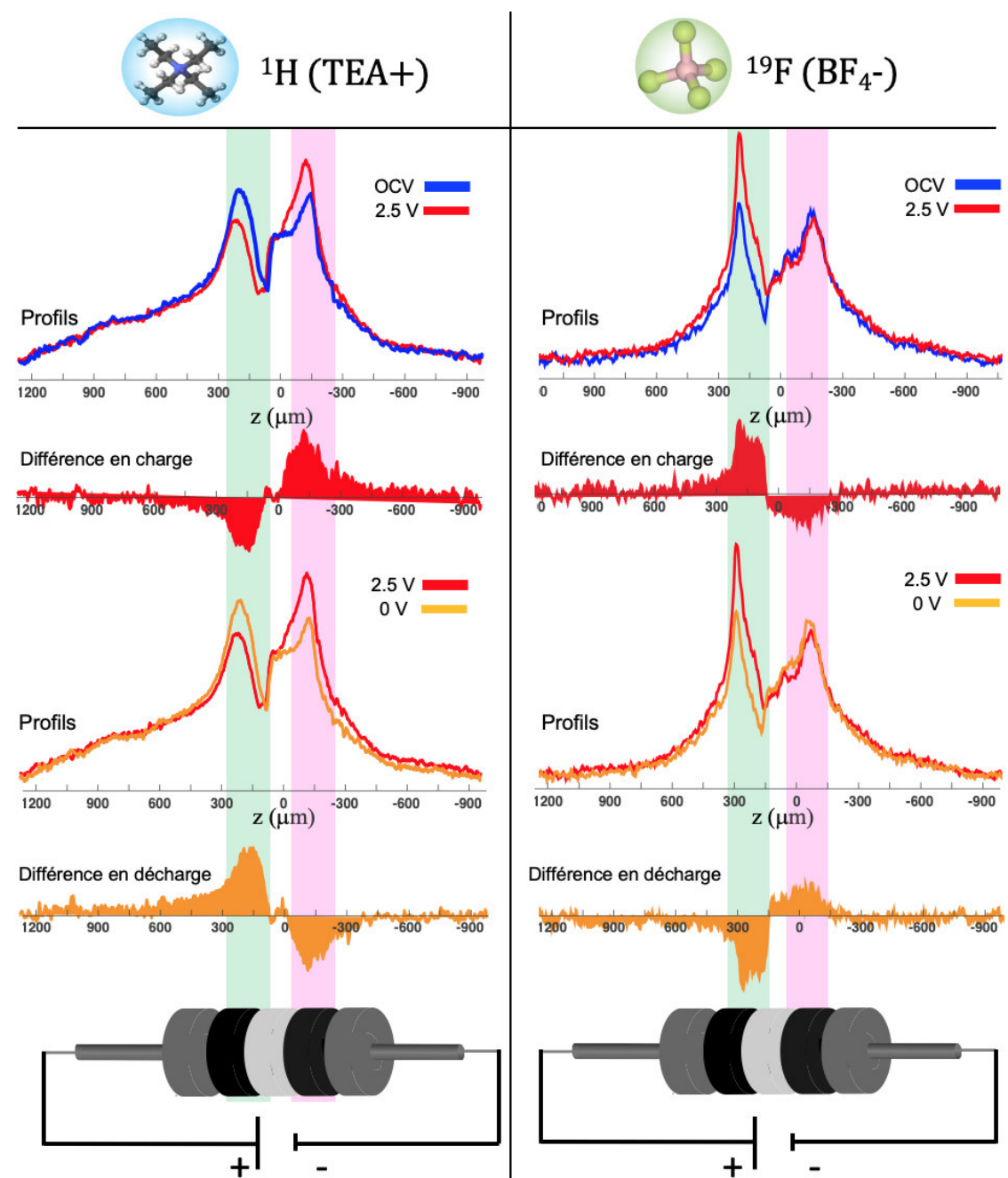


Figure 20 Profils ZTE en ^1H (a) et ^{19}F (b) du supercondensateur, en OCV (bleu), à 2,5 V (en rouge) et à 0 V (en orange). Les différences entre les profils à 2,5 V et OCV sont affichées en rouge et les différences entre le profil à 0 V et à 2,5 V, en orange, correspondant aux variations locales des concentrations en ions (anions et cations) dans le supercondensateur.

L'analyse des variations des profils en ^1H (TEA^+) et ^{19}F (BF_4^-) durant la charge montre que le mécanisme de charge qui opère est basé sur un échange réversible d'ions à l'électrode positive et une adsorption de contre-ions à l'électrode négative : les ions TEA^+ sont éjectés de l'électrode positive et migrent vers l'électrode négative (figure 20). La population d'anions, quant à elle, migre vers l'électrode positive et diminue légèrement dans l'électrode négative (figure 20). Durant la décharge on retrouve le mouvement inverse des cations (TEA^+) et des anions (BF_4^-) qui retournent à leurs états

initiaux (figure 20) et (figure 20) respectivement. Ces résultats mettent en évidence deux mécanismes de charge différents pour les deux électrodes. Au niveau de l'électrode négative le mécanisme de charge qui opère est basé sur une adsorption de contre-ions (cations). En revanche au niveau de l'électrode positive on est en présence d'un mécanisme de charge plutôt basé sur un échange d'ions (adsorption de contre-ions et éjection de co-ions). Ces résultats sont en accord avec une étude précédente sur le même système [8]. Par ailleurs une étude par RMN *ex situ* de ces carbones [5] a démontré que les cations TEA⁺ sont spontanément en excès dans les nanopores (<1 nm) par rapport aux anions BF₄⁻ (6 TEA⁺ pour 1 BF₄⁻), et que les anions BF₄⁻ seraient plutôt situés à proximité dans les plus grands nanopores avoisinants (1-2 nm). Le comportement dissymétrique des deux électrodes proviendrait donc de cet excès de cations dans les petits pores. Lors de la charge, les cations sont expulsés de la positive et adsorbés à la négative. En revanche, peu d'anions sont expulsés de la négative, ces derniers se trouvant dans les plus gros pores donc subissant moins de répulsion électrostatique.

2.6.4. Participation du solvant

Afin de sonder le comportement des molécules de solvant et compléter l'aperçu sur le mécanisme de charge des supercondensateurs, nous avons effectué des expériences de ZTE en ¹H sur un supercondensateur avec 1 M de TEA⁺BF₄⁻ dans de l'acétonitrile non deutéré. Le but est de comparer les variations des profils de concentration des protons du TEA⁺ et du solvant ACN avec celles des protons des TEA⁺ seuls sans détecter le solvant (figure 21). Les variations d'intensités des profils obtenus pour les protons des TEA⁺ et ACN (expériences en ¹H dans le cas de l'ACN non deutéré) durant la charge et la décharge sont du même ordre de grandeur que les variations observées pour les protons des TEA⁺ seuls (expériences en proton dans le cas de l'ACN deutéré). Cela nous amène à supposer que la concentration locale en solvant reste relativement constante dans les deux électrodes lors de la charge et la décharge, ce qui n'exclut pas une variation entre nano et mésopores.

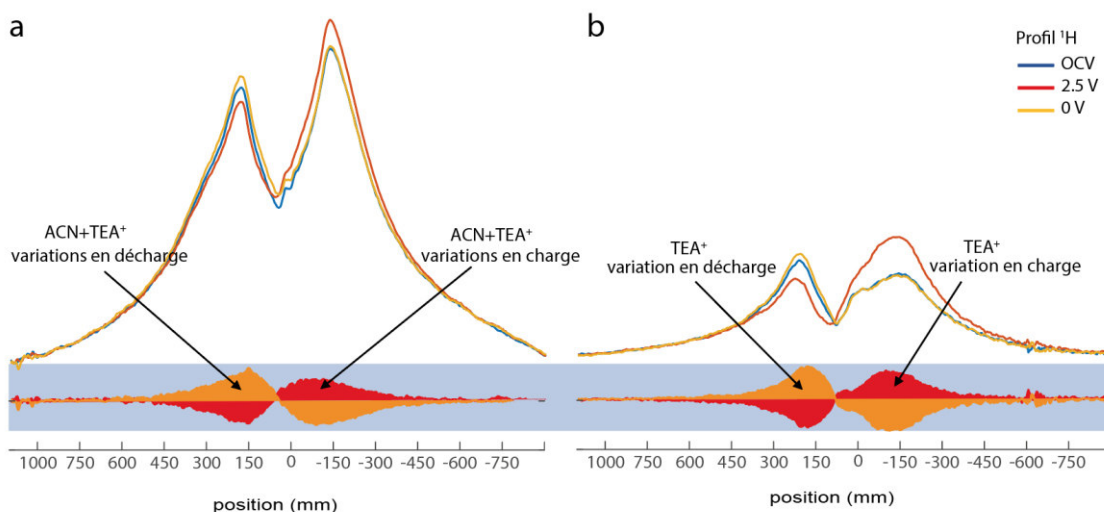


Figure 21 Profils ZTE en ^1H pour les différents états de charge, OCV (bleu), à 2,5 V (en rouge) et à 0 V (en jaune) et les variations correspondantes observées pour un supercondensateur avec de l'acétonitrile non deutéré (a) et deutéré (b). Les variations dans les deux cas sont similaires.

2.6.5. Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons réussi à nous affranchir des effets de perte de signal causés par la diminution des T_2 des ions adsorbés durant la charge et ainsi suivre les flux de concentrations d'ions durant la charge et la décharge dans les supercondensateurs. Ces expériences ont permis d'observer un mécanisme de charge réversible basé sur un échange d'ions à l'électrode positive et une domination d'adsorption de contre-ions à la négative. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes effectuées sur le même système. La comparaison des variations des profils d'un électrolyte deutéré et non deutéré nous a permis de déduire que la concentration du solvant reste relativement constante durant la charge et la décharge.

2.7. Mobilité des ions par comparaison des CSI et ZTE

Nous pouvons désormais comparer les profils de concentration ZTE avec les profils de concentration obtenus par projection des intensités des images spectroscopiques CSI. Les différences sont dues à des variations de temps de relaxation transverse des ions et vont nous donner des informations sur les variations de mobilité des ions en charge et en décharge.

2.7.1. Profils de concentration issus des CSI

Les profils de concentration permettent de s'affranchir de l'effet du déplacement chimique variable. Afin de mesurer les variations proportionnelles dans les électrodes positives et négatives, nous avons sélectionné la zone de déplacement chimique correspondant à ces dernières, puis nous avons réalisé les projections (somme des

intensités le long des colonnes) des images spectroscopiques CSI. Nous obtenons les profils du supercondensateur selon l'axe vertical (figure 22).

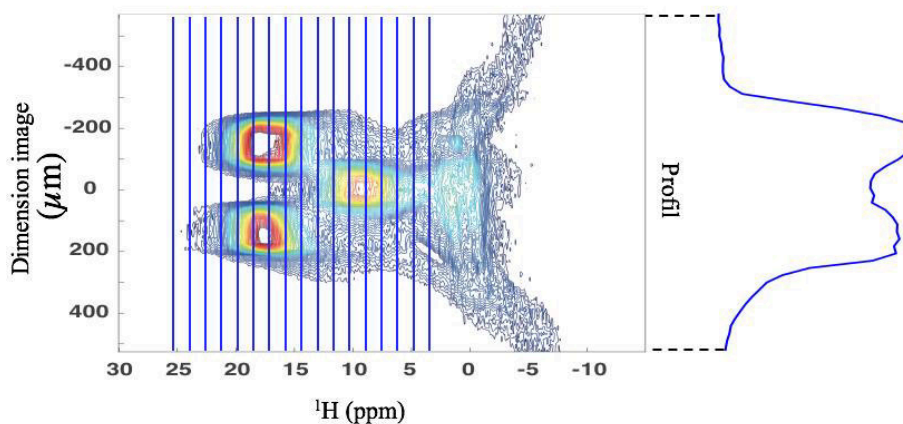


Figure 22 CSI et projection correspondant à la zone de déplacement chimique (hachurée) correspondant aux deux électrodes et au séparateur. Le profil obtenu est représenté à droite de l'image.

Nous avons effectué les projections des images CSI obtenues aux trois états de charge afin de les comparer par la suite (figure 23).

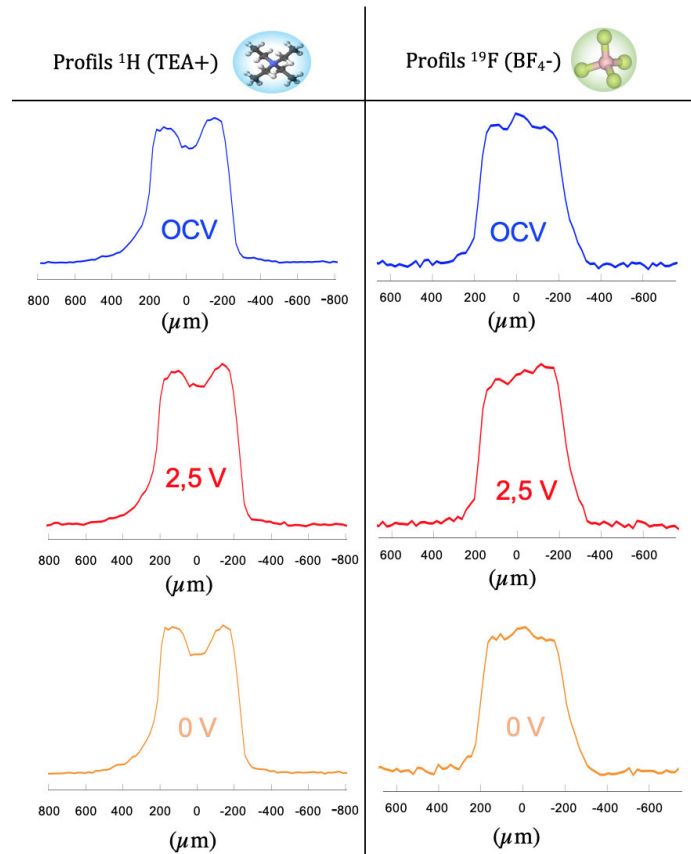


Figure 23 Les trois profils ^1H et ^{19}F obtenus par projection des CSI en OCV, 2.5 V, 0 V.

2.7.2. Évolution des profils de concentrations issus des CSI

Comme pour les profils ZTE, les profils obtenus par projection des intensités des CSI sont comparés les uns aux autres afin d'analyser les variations qui opèrent durant la charge et la décharge. La soustraction du profil en OCV de celui à 2.5 V nous donne les variations durant la charge et la soustraction du profil à 2.5 V de celui à 0 V nous donne les variations durant la décharge (figure 24).

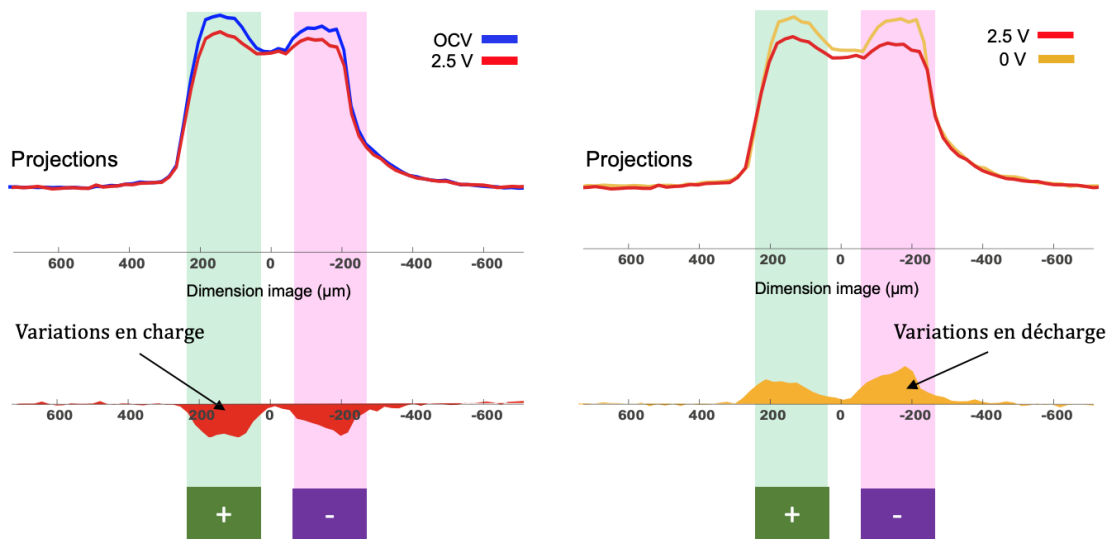


Figure 24 Procédure de soustraction des profils obtenus par projection des CSI ^1H afin d'obtenir les variations des populations d'ions durant la charge et la décharge du supercondensateur.

Les profils CSI ainsi que les variations correspondantes sont présentés ci-dessous (figure 25). Sans surprise, nous obtenons le même résultat que lors de l'analyse des variations des aires des spectres localisés dans les électrodes positive et négative. A l'électrode positive, nous détectons une diminution du nombre de cations (co-ions) et une augmentation d'anions (contre-ions) pendant la charge et inversement pendant la décharge, un comportement cohérent avec ce qui est attendu. En ce qui concerne l'électrode négative, nous observons de minuscules variations du signal ^{19}F , (quasiment du même ordre de grandeur que le bruit) et nous observons une diminution du signal ^1H .

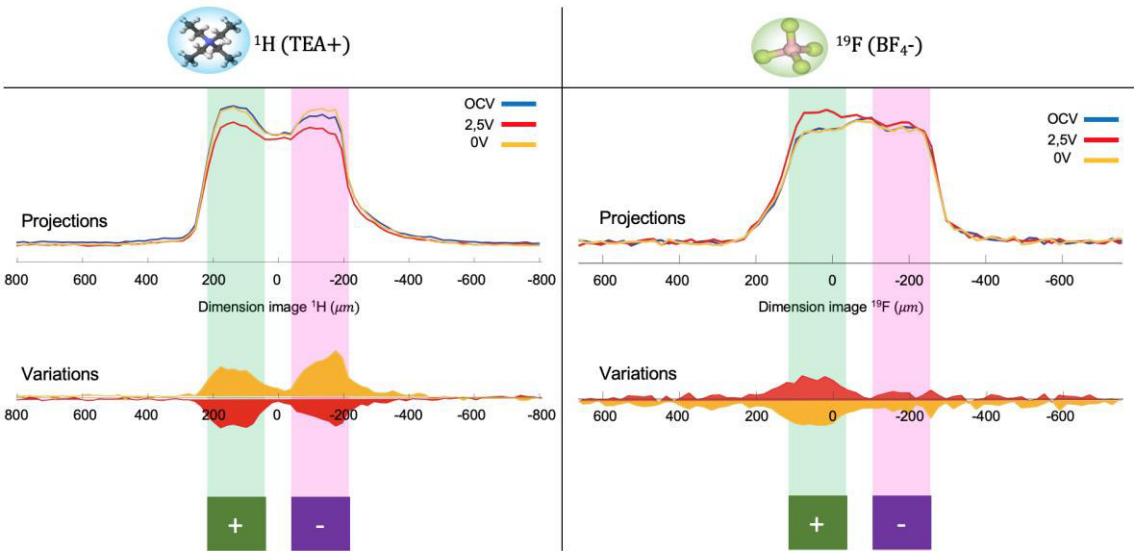


Figure 25 Projections des CSI en OCV, 2.5 V, 0 V en haut et les différences associées à la charge et la décharge en rouge et orange respectivement en ^1H (TEA $^+$), b) en ^{19}F (BF $_4^-$)

2.7.3. Analyse des différences entre CSI et ZTE

La limitation de la quantitatité des CSI est due au changement du temps de relaxation transverse des ions en charge et décharge. Elle peut cependant être mise à profit pour obtenir des informations sur la mobilité des ions. Nous avons comparé les résultats obtenus avec les profils projetés des CSI avec les résultats obtenus avec les profils ZTE dans le tableau 2. Les variations de comportement sont attribuées à des variations de mobilité des ions lors de leur adsorption/désorption dans la porosité des électrodes.

Tableau 2 Comparaison entre les variations de signal ^1H et ^{19}F attendues et celles obtenus expérimentalement.

charge	Variations des profils ZTE	Variations des profils CSI
Électrode (+)	^1H  ^{19}F 	^1H  ^{19}F 
Électrode (-)	^1H  ^{19}F 	^1H  ^{19}F 

Comme le montre le tableau 2, la comparaison des variations des profils ZTE et CSI nous indique un comportement pour les protons en charge et en décharge, uniquement sur l'électrode négative. La forte diminution du signal pour les ^1H en CSI est attribuée à une diminution du temps de relaxation transverse qui rend les TEA adsorbés invisibles en CSI. Cette forte variation est liée à une diminution de la mobilité des cations TEA $^+$

lorsque ces derniers sont adsorbés dans les petits pores, en raison de leur taille relativement grande (0,68 nm). Les cations sont fortement compactés dans les pores et leur mobilité est fortement réduite lors de la charge de l'électrode négative. Au niveau de l'électrode positive, les anions et les cations participent au mécanisme et les cations n'ont probablement pas besoin d'entrer dans les plus petits pores, de sorte que l'impact sur leur mobilité est relativement limité.

A l'inverse, les deux techniques donnent des résultats similaires pour les anions dans les deux électrodes, en charge et en décharge. Il n'y a donc pas de changement significatif du T_2 des anions, probablement en raison de leur petite taille comparée aux cations (0,48 nm) qui leur permet de garder une mobilité suffisante et donc des propriétés de relaxation pas trop affectées.

Des études supplémentaires sur la mobilité des cations et des anions et leur lien avec la taille des pores et la présence ou non de solvant à l'échelle locale sont nécessaires afin de mieux comprendre les variations de mobilité des cations entre les électrodes positive et négative, durant la charge et la décharge.

2.7.4. Conclusion

L'analyse des différences entre les profils de concentration obtenus par ZTE et obtenus par projection des images spectroscopiques CSI a mis en évidence une perte de signal des cations en charge, à l'électrode négative uniquement. Nous l'avons attribué à une diminution de leur mobilité, qui les rend alors indétectable avec notre séquences CSI dont le temps d'écho est imposé par les délais nécessaires au gradient. Des variations de mobilité différentes sont observées à l'électrode positive et l'électrode négative et nous avons donc extrait des informations supplémentaires sur le mécanisme : dans l'électrode négative, les ions TEA^+ entrent probablement dans tous les pores, y compris les plus petits, tandis que dans l'électrode positive les TEA^+ participent moins dans les plus petits pores.

2.8. Effet de la concentration de l'électrolyte sur le mécanisme de charge

2.8.1. Mécanisme de charge à faible concentration

Afin d'étudier l'effet de la concentration de l'électrolyte sur le mécanisme de charge, des expériences d'imagerie ZTE- ^1H ont été effectuées sur un supercondensateur, à base d'électrolyte de concentration 0.3 mol.L^{-1} , préalablement conditionné. La figure ci-dessous présente les profils en OCV (bleu), à 2.5 V (rouge) et 0 V (orange) en haut ainsi que les variations en charge (rouge) et en décharge (orange) en dessous.

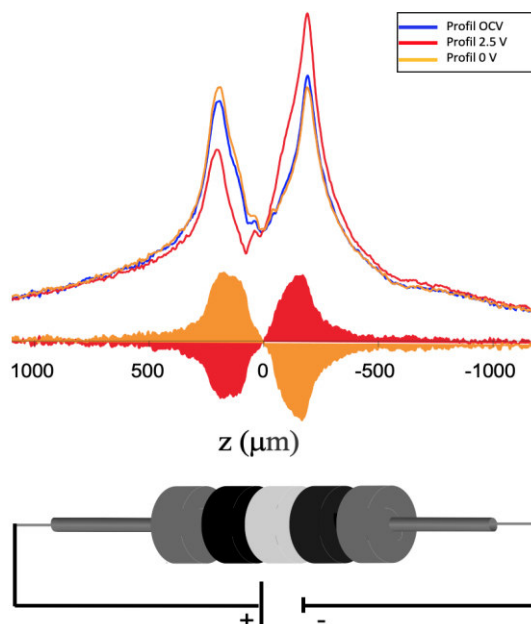


Figure 26 Profils 1D de charge / décharge en ^1H d'un supercondensateur avec un électrolyte à faible concentration (0.3 M) et les différences obtenues par soustraction des profils en charge et en décharge.

D'après les variations des profils ZTE- ^1H (figure 20), le mécanisme de charge est similaire pour les deux concentrations (0,3 M, 1M). En effet, les cations TEA^+ sont éjectés de l'électrode positive et entrent dans l'électrode négative durant la charge et inversement durant la décharge. Des études précédentes dans la littérature avaient montré que la concentration de l'électrolyte n'avait pas d'influence sur le mécanisme de charge globale du supercondensateur. En effet, la comparaison de supercondensateurs avec électrolyte à 0.75 M de concentration et 1.5 M de concentration a démontré un même mécanisme de charge [9]. Ces résultats ont récemment été confirmés par des mesures de diffusion montrant des variations des valeurs de coefficient de diffusion similaires pour les deux concentrations durant la charge. [1]

2.8.2. Effet de la concentration sur le conditionnement

Afin de sonder l'effet de la concentration de l'électrolyte sur le conditionnement, nous avons comparé des expériences d'imagerie ZTE- ^1H effectuées sur des supercondensateurs avec deux concentrations d'électrolyte (0,3 M et 1M) avant et après l'étape de conditionnement. La figure ci-dessous présente les profils et variations correspondantes pour les deux concentrations d'électrolyte avant et après conditionnement.

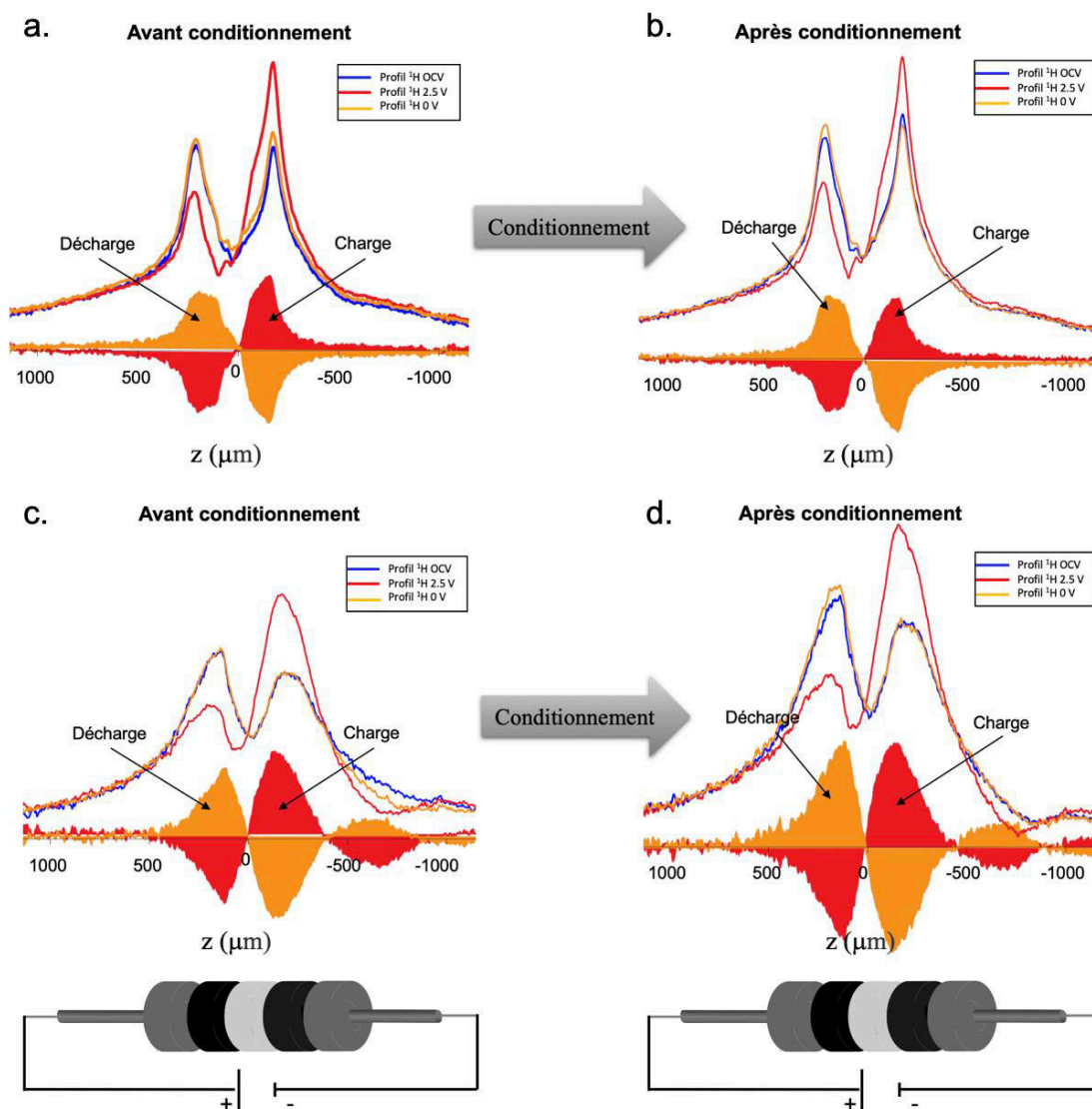


Figure 27 Profils 1D en ^1H pour un supercondensateur avec électrolyte en concentration 0.3 M (a, b) et 1 M (c, d). Les différences obtenues par soustraction des profils en charge et en décharge sont affichées en bas des profils.

Les variations des profils pour le supercondensateur à base d'électrolyte en concentration 0.3 M sont similaires avant et après le conditionnement. Aucun effet n'est observé. En revanche pour le supercondensateur avec électrolyte en concentration 1 M, les intensités des profils ainsi que des variations sont plus importantes après le conditionnement. Nous pouvons donc conclure que le conditionnement permet d'augmenter la quantité de cations participant au mécanisme de charge dans le supercondensateur dans le cas de l'électrolyte concentré.

2.9. Effet de la taille des pores sur le mécanisme de charge

Afin d'étudier l'effet de la taille des pores sur le mécanisme de charge, nous avons comparé le carbone A et le carbone B présentés au début du chapitre à l'aide des variations des profils ZTE. Pour rappel, le carbone A est un carbone poreux conventionnel avec une distribution de taille de pores qui va des nano aux mésopores et le carbone B est essentiellement composée de nanopores de moins de 2 nm avec une minorité de mésopores.

2.9.1. Mécanisme de charge dans les CDC par imagerie ZTE

Un supercondensateur à base du carbone A et un supercondensateur à base du carbone B ont été assemblés et conditionnés. Un profil ZTE a été acquis pour chaque supercondensateur en conditions de tension de circuit ouvert (OCV) afin d'avoir un aperçu de la distribution initiale des ions dans ces supercondensateurs. Les supercondensateurs ont été chargés jusqu'à 2.5 V et maintenus en floating pour effectuer l'acquisition en charge et ensuite déchargés à 0 V et maintenus en floating pour l'acquisition en décharge. Les profils obtenus sont soustraits les uns des autres afin d'obtenir les variations des concentrations en TEA^+ et BF_4^- durant la charge (OCV à 2,5 V) et la décharge (2,5 V à 0 V). Les profils en ^1H et ^{19}F et leurs variations sont présentés dans la figure ci-dessous.

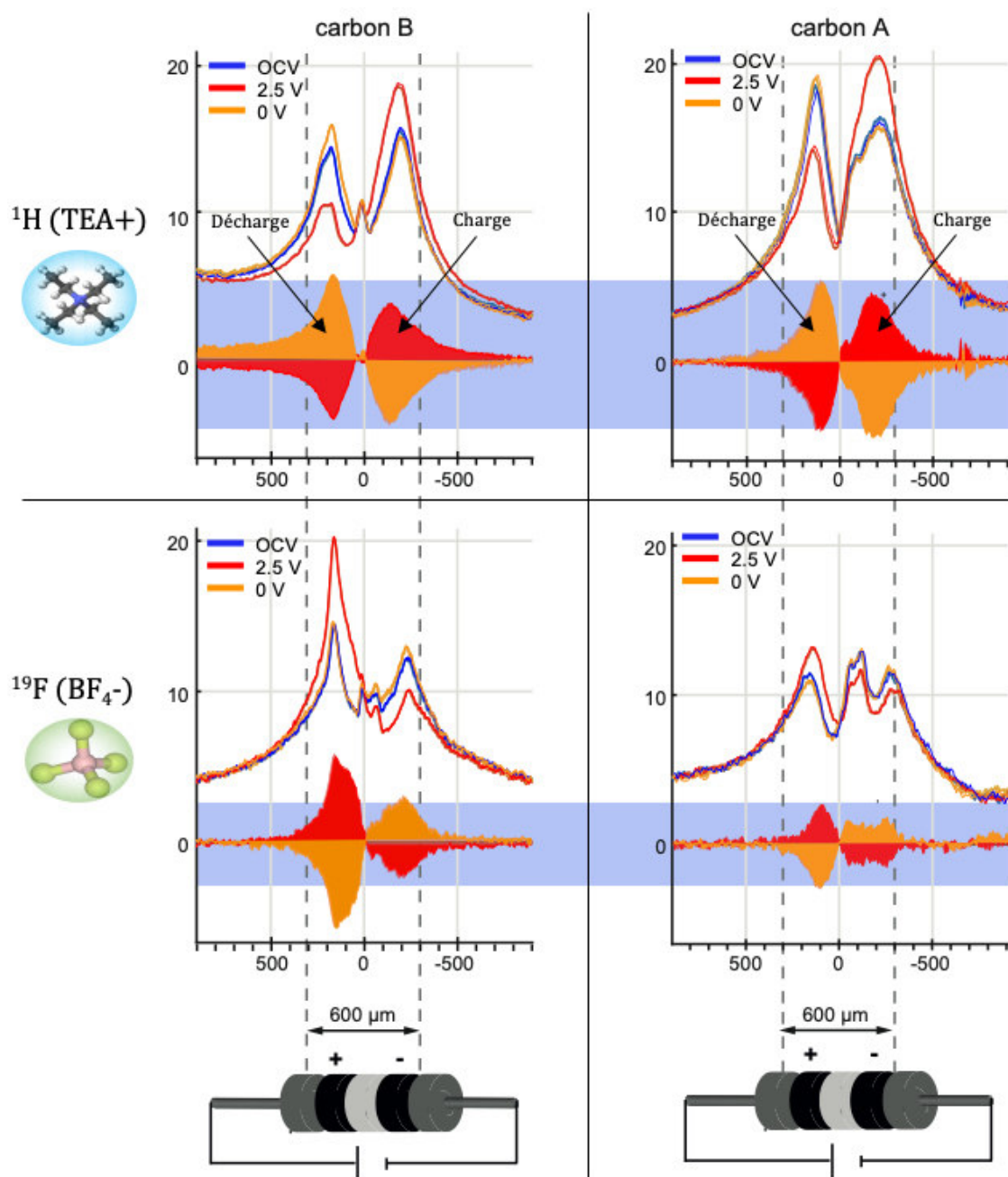


Figure 28 En haut : profils 1D ainsi que leurs différences en charge / décharge pour les cations TEA^+ . En bas : profils 1D ainsi que leurs différences en charge / décharge pour les anions BF_4^- . Le rectangle bleu correspond aux intensités des variations observée pour les supercondensateurs à base de carbone A.

Les variations des profils ZTE en ^1H et ^{19}F pour les supercondensateurs à base du carbone B (CDC) montrent un mécanisme de charge similaire à celui des supercondensateurs à base du carbone A, soit un échange réversible d'ions à la positive et une adsorption de contre-ions à la négative ; les cations TEA^+ sont éjectés de l'électrode positive et s'adsorbent dans l'électrode négative. Les anions BF_4^- sont adsorbés à l'électrode positive et diminuent légèrement à la négative. En revanche, on peut voir que les variations relatives de concentration en anions BF_4^- sont beaucoup plus

importantes pour les supercondensateurs à base de carbone B (CDC). Ceci traduit une contribution plus importante des anions dans le mécanisme de charge. Cette contribution accrue des anions est à l'origine de l'augmentation de capacité des supercondensateurs à base de CDC (tableau 1)[10][11]. Elle est expliquée par la distribution de taille de pores principalement composée de nano pores (< 1 nm). En effet, l'absence de grosse porosité (1 à 2 nm) fait qu'une plus grande proportion d'anions est à proximité de la surface du carbone (distance réduite entre les centres de charge électronique et les ions [12][13]) et contribue au mécanisme global de charge. Au contraire, dans le carbone A, les anions sont préférentiellement localisés dans les gros pores et donc moins proches des centres de charge électronique et contribuent moins au mécanisme de charge global du supercondensateur.

2.10. Conclusion

Les expériences d'imagerie *in situ* permettent l'observation indépendante et simultanée des concentrations d'ions dans les deux électrodes durant la charge et la décharge du supercondensateur tout en maintenant une configuration standard garantissant des performances électrochimiques optimales. Nous avons réussi à localiser les variations des populations d'anions BF_4^- et de cations TEA^+ dans les différentes parties du supercondensateur durant la charge et la décharge par les variations d'intensités de signal ^1H et ^{19}F . Grâce à l'utilisation de la séquence d'impulsion dite ZTE, nous avons obtenu les profils de concentration en cations et en anions dans le supercondensateur et ainsi de suivi leur flux durant la charge et la décharge. Les résultats ont démontré que le supercondensateur à base de carbone activé conventionnel se charge et se décharge par un processus réversible d'échange d'ions à la positive et une adsorption de contre-ions à la négative.

Bien que les temps d'échos beaucoup trop longs, imposés par les délais nécessaires au gradient dans les expériences CSI *in situ*, ne nous permettent pas d'acquérir la totalité du signal des différentes espèces, l'analyse des variations des aires sous les spectres localisés extraits des CSI ainsi que les profils obtenus par projection des images CSI sur l'axe vertical (z) ont mis en évidence une différence de comportement considérable entre les cations TEA^+ et les anions BF_4^- dans l'électrode positive et négative. En effet, une forte diminution de la mobilité des cations a été constatée au niveau de l'électrode négative, probablement liée à une participation supérieure des cations dans la plus petite porosité durant la charge.

La comparaison de supercondensateurs avec différentes concentrations d'électrolyte avant et après conditionnement ont démontré que le conditionnement n'avait pas d'effet à basse concentration (0.3 M), tandis qu'à plus forte concentration (1 M), le conditionnement permet d'augmenter la quantité d'ions participant au mécanisme de charge.

Nous avons enfin étudié l'effet de la distribution de la taille des pores sur le mécanisme de charge : dans les supercondensateurs à base de CDC, nous avons observé une forte

Chapitre IV Étude du mécanisme de charge dans les supercondensateurs par RMN in situ

augmentation de la contribution des anions dans le mécanisme de charge qui est à l'origine de leur forte augmentation de capacité.

Références

- [1] A. C. Forse *et al.*, « Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using *in situ* diffusion NMR spectroscopy », *Nature Energy*, vol. 2, n° 3, p. 16216, mars 2017.
- [2] A. J. Ilott, N. M. Trease, C. P. Grey, et A. Jerschow, « Multinuclear *in situ* magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors », *Nature Communications*, vol. 5, p. 4536, août 2014.
- [3] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, 1983.
- [4] H. Wang *et al.*, « In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors: Insight into the Charge Storage Mechanism », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 50, p. 18968-18980, déc. 2013.
- [5] M. Deschamps *et al.*, « Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR », *Nat Mater*, vol. 12, n° 4, p. 351-358, avril 2013.
- [6] H. Wang *et al.*, « Real-Time NMR Studies of Electrochemical Double-Layer Capacitors », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 48, p. 19270-19273, déc. 2011.
- [7] H. Wang *et al.*, « In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors: Insight into the Charge Storage Mechanism », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 50, p. 18968-18980, déc. 2013.
- [8] M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, et J. Maier, « Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage », *Nat Mater*, vol. 8, n° 11, p. 872-875, nov. 2009.
- [9] J. M. Griffin, A. C. Forse, W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon, et C. P. Grey, « In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors », *Nat Mater*, vol. 14, n° 8, p. 812-819, août 2015.
- [10] R. Futamura *et al.*, « Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores », *Nature Materials*, vol. 16, n° 12, p. 1225-1232, sept. 2017.
- [11] M. Salanne *et al.*, « Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors », *Nature Energy*, vol. 1, n° 6, p. 16070, mai 2016.
- [12] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, et P. L. Taberna, « Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer », *Science*, vol. 313, n° 5794, p. 1760-1763, sept. 2006.
- [13] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, et F. Béguin, « Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes », *Carbon*, vol. 44, n° 12, p. 2498-2507, oct. 2006.

Conclusion générale et perspective

Dans la littérature, les conclusions sur le mécanisme de stockage de charges dans les supercondensateurs dépendent du système étudié ainsi que de la technique d'analyse utilisée. En effet, la structure des électrodes (distribution de taille des pores, chimie de surface...), la composition de l'électrolyte (concentration, taille des ions...) ainsi que les conditions de charge jouent un rôle important. Les techniques d'analyse utilisées dans la littérature apportent chacune une contribution non négligeable dans la compréhension des interactions entre l'électrolyte et les électrodes. Cependant, la quantification des populations de cations et d'anions dans les deux électrodes d'un dispositif complet en fonctionnement reste un problème non résolu, pour lequel la RMN est un outil approprié.

La difficulté dans ce cadre est de séparer les contributions dans l'électrode positive et l'électrode négative en charge et en décharge. Les expériences de RMN *in situ* dans la littérature utilisent des géométries pour lesquelles les électrodes sont décalées afin que la bobine de détection ne mesure qu'une électrode sur les deux. Ces géométries, assez différentes de celles des supercondensateurs standards utilisés en industrie, permettent d'étudier une seule électrode dans un dispositif *in situ*. Cependant les performances électrochimiques de ces supercondensateurs sont dégradées et les mécanismes obtenus ne reflètent donc pas forcément la réalité.

Dans cette thèse, nous avons mis en œuvre un protocole permettant d'étudier *in situ* un supercondensateur dans une géométrie la plus proche possible des supercondensateurs commerciaux. Nous garantissons ainsi des performances électrochimiques optimales en conditions réelles de fonctionnement. L'observation sélective des électrodes positive ou négative est possible *in situ* grâce à un gradient de champ pulsé (utilisé notamment pour l'imagerie par résonance magnétique).

Les expériences *in situ* d'imagerie unidimensionnelle ZTE nous ont permis de quantifier les variations des populations de cations TEA^+ et d'anions BF_4^- dans les deux électrodes durant la charge et la décharge du supercondensateur. Les résultats ont démontré un mécanisme de charge dissymétrique basé sur un échange réversible d'ions à l'électrode positive et une adsorption majoritairement de contre-ions à l'électrode négative.

Comme observé dans la littérature par d'autres techniques, la distribution de la taille des pores joue un rôle très important dans le mécanisme de stockage. La comparaison de deux carbones, avec des distributions de taille de pores différentes, a permis de lier l'augmentation de la capacité des supercondensateurs à base de CDC (porosité dominée par des nano-pores) avec une contribution accrue des anions dans le mécanisme de charge.

L'étude de l'effet, sur des supercondensateurs à base de carbone activé conventionnel, de l'influence de la concentration de l'électrolytes avant et après conditionnement, a démontré que le conditionnement n'avait pas d'effet à basse concentration (0.3 M), tandis qu'à plus forte concentration (1 M), le conditionnement permet d'augmenter la quantité d'ions participant au mécanisme de charge.

Les expériences d'imagerie spectroscopique (CSI) se sont avérées inadaptées à notre système à cause des temps d'échos longs imposés par le gradient. Cependant, la comparaison entre les profils obtenus par projection des intensités des CSI et les profils ZTE nous a indiqué une forte diminution de mobilité pour les cations à l'électrode négative en charge. Ceci confirme que les cations sont fortement adsorbés en charge à l'électrode négative. Ce phénomène n'est pas observé à l'électrode positive pour les anions, en partie parce qu'ils sont plus petits et donc plus mobiles, mais également parce que le mécanisme est un échange avec adsorption d'anions combinée avec la désorption des cations.

Cette thèse, malgré les difficultés rencontrées, a mis en place les outils RMN pour la compréhension du mécanisme de charge des supercondensateurs à base de carbone, et elle ouvre de nombreuses perspectives. Des expériences d'imagerie *in situ* sur un supercondensateur entier en fonctionnement ont été mises en œuvre, avec l'observation sélective des anions et des cations sur chaque électrode simultanément, sans trop modifier la géométrie utilisée commercialement. Un large éventail de matériaux d'électrodes et d'électrolytes peut à présent être sondé pour relier leurs propriétés physiques avec le comportement des ions à l'interface. Plusieurs expériences préliminaires ont d'ailleurs été entreprises dans ce sens.

Durant la thèse, nous avons entamé des études préliminaires de RMN *ex situ* sur des électrodes à base de matériau pseudocapacitif FeWO_4 en système aqueux (LiNO_3), 5 M. en collaboration avec Thierry Brousse (IMN). Le but de ces expériences était d'essayer de comprendre le mécanisme de stockage de charge dans ces nouveaux systèmes pseudocapacitif. Les expériences de RMN *ex situ* en ^1H et ^7Li nous ont permis de déterminer les environnements chimiques et la contribution des différents constituants des électrodes sur le signal RMN. La RMN du ^{183}W a été testée sur FeWO_4 et permettrait de suivre les modifications du degré d'oxydation du Fe. Des expériences de RMN ^1H et ^{17}O *in situ* sont envisageables sur ces systèmes afin d'avoir un aperçu en conditions réelles de fonctionnement. Les problèmes liés au matériau fortement paramagnétique devraient pouvoir être contournés par l'utilisation des forts gradients de champ magnétique pulsé disponibles au laboratoire.

De nombreuses perspectives s'ouvrent suite aux travaux présentés dans cette thèse. Nous pouvons désormais coupler les mesures de diffusion dans les deux électrodes avec notre méthode d'imagerie optimisée pour la séparation des signaux des deux électrodes, et obtenir des informations localisées de diffusion pour les anions et les cations.

D'autres expériences sont également possibles, notamment des expériences de ZTE plus courtes qui permettraient de surveiller le déplacement des ions avec une meilleure résolution temporelle au cours du cyclage, à plusieurs paliers de tension en charge et en décharge. La réduction du temps d'expérience diminuera considérablement le rapport signal/bruit, mais ce problème pourra être contourné en faisant des accumulations de spectres acquis au même point (niveau de charge ou décharge) sur plusieurs cycles successifs (acquisition stroboscopique).

Des expériences d'imagerie ZTE en 3D sont également envisageables en utilisant un gradient 3 axes disponible au laboratoire. Ces expériences permettraient d'avoir une image complète en 3D du supercondensateur et avoir une localisation plus précise des ions dans ce dernier.

Le développement d'une cellule RMN à trois électrodes serait intéressant dans le but de mieux comprendre la différence de comportement observée entre les deux électrodes symétriques durant la charge et la décharge, mais aussi pour pouvoir sonder des systèmes avec des électrodes dissymétriques.

La quantification absolue des populations de cations et d'anions dans les électrodes reste une difficulté, notamment parce que les bobines de détection des anions et des cations n'ont pas nécessairement la même sensibilité. L'insertion d'une référence interne dans le supercondensateur pourrait être une solution. L'effet de la surconcentration de l'électrolyte pourrait alors être sondé ainsi que l'effet de l'épaisseur du séparateur en utilisant un séparateur à base de CELLGARD (plus fin).

Enfin, des expériences préliminaires de résonance paramagnétique électronique (RPE), en collaboration avec H. Vezin (LASIR, Lille) ont démontré la faisabilité de mesures sur les carbones d'électrodes. La RPE permettrait de comprendre l'évolution de la structure électronique des carbones lors de la charge ou de la décharge. De plus, les mesures HYSCORE seront complémentaires de la RMN, car elles peuvent détecter les atomes à proximité des électrons non appariés, atomes qui sont généralement invisibles par RMN.

Étude par résonance magnétique nucléaire du transfert des ions lors de la charge et la décharge de supercondensateurs

Résumé :

Les supercondensateurs (condensateurs à double couche électrochimique) sont de puissants dispositifs de stockage d'énergie. Le véritable défi pour le développement des supercondensateurs à plus grande échelle consiste à augmenter la densité d'énergie stockée. La compréhension complète des processus qui contribuent au mécanisme de charge à l'échelle moléculaire est essentielle afin de pouvoir optimiser les performances de ces supercondensateurs. Nous utilisons la résonance magnétique nucléaire (RMN), qui est une technique sensible à l'environnement des atomes, pour l'étude des mécanismes de charge dans les supercondensateurs. Les mesures *in situ* sont essentielles pour suivre le déplacement des ions de l'électrolyte pendant la charge et la décharge, mais la spectroscopie standard offre peu d'information à cause de la superposition des signaux des ions dans les deux électrodes du supercondensateur. Nous avons démontré que les modifications de configuration des électrodes proposées dans la littérature dégradent les performances électrochimiques des supercondensateurs, et nous avons développé un nouvel outil d'étude *in situ* de supercondensateurs avec une configuration réaliste. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) permet de séparer les signaux des ions dans chaque électrode du supercondensateur, placée une cellule électrochimique spécialement conçue pour les mesures de RMN. Le mécanisme de stockage de charge dans des supercondensateurs à base de carbone a été déterminé et l'effet de plusieurs paramètres sur ce mécanisme, tels que la distribution de la taille des pores et la concentration en électrolyte, a été étudié.

Mots clés : supercondensateur, RMN, IRM, stockage électrochimique de l'énergie, *in situ*

Nuclear magnetic resonance study of ions transfer during the charge and discharge of supercapacitors

Abstract :

Supercapacitors (Electrochemical Double Layer Capacitors) are powerful energy storage devices. The actual challenge for the development of supercapacitors on a larger scale is to increase the stored energy density. The full understanding of the molecular processes that contribute to the charging mechanism is essential to overcome the current limits. We use Nuclear Magnetic Resonance (NMR), a technique that is sensitive to the local environment of the atoms, to study the charge mechanisms in supercapacitors. *In situ* measurements are essential to follow the ionic movements in the electrolyte during the charge and discharge, but regular spectroscopy offers little insight due to the overlap of the signals of the ions in both electrodes of the supercapacitor. We demonstrated that the electrode design modifications proposed in the literature degrade the electrochemical performances of supercapacitors, and we developed a new tool for the *in situ* study of supercapacitors with a realistic configuration. Nuclear magnetic imaging (MRI) allows for the segregation of the signals of ions in each electrode of a supercapacitor, placed in an electrochemical cell especially designed for NMR measurements. The charge storage mechanism in carbon-based supercapacitors was determined and the effect of various parameters on this mechanism, such as pore size distribution and electrolyte concentration, were investigated.

Keywords : supercapacitor, NMR, MRI, electrochemical energy storage, *in situ*