

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCE DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
LABORATOIRE CEMHTI CNRS UPR 3079

THÈSE présentée par :

Cyrille NETO

soutenue le : 24 Juin 2022

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Supercondensateurs carbone/carbone
dans des électrolytes aqueux très
concentrés. Effet de la concentration et
du sel dans le mécanisme de charge.**

THÈSE dirigée par :

Directeur : Mme RAYMUNDO-PIÑERO Encarnacion Directrice de Recherche, CNRS-CEMHTI
Co-encadrant : M. DESCHAMPS Michaël Professeur des Universités, Université Orléans

RAPPORTEURS :

Mme. LABERTY-ROBERT Christel Professeur des Universités, Sorbonne Université, CNRS-LCMCP
M. SANTOS-PEÑA Jesús Maître de conférences HDR, UPEC, CNRS-ICMPE

JURY :

M. BRAULT Pascal	Directeur de Recherche, CNRS-GREMI, Président du Jury
M. DESCHAMPS Michaël	Professeur des Universités, Université Orléans
Mme. LABERTY-ROBERT Christel	Professeur des Universités, Sorbonne Université, CNRS-LCMCP
M. PERROT Hubert	Directeur de Recherche, CNRS-LISE
Mme. POIROT Nathalie	Maître de conférences HDR, IUT Blois, CNRS-GREMAN
Mme. RAYMUNDO-PIÑERO Encarnacion	Directrice de Recherche, CNRS-CEMHTI
M. SANTOS-PEÑA Jesús	Maître de conférences HDR, UPEC, CNRS-ICMPE

Table des matières

Introduction générale.....	3
Chapitre1 : Etat de l'art	5
1 Introduction.....	6
2 Les Supercondensateurs.....	8
3 Éléments composant le supercondensateur	12
4 Mécanisme de charge des supercondensateurs.....	31
5 Conclusion et objectif de la thèse	42
Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes	45
1 Matériaux.....	46
2 Caractérisation électrochimique	48
3 RMN	55
Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.....	61
1 Introduction.....	62
2 Caractérisation physico-chimique des solutions	64
3 Caractérisation électrochimique	66
4 RMN	80
5 Effet température	101
6 Conclusions.....	114
Chapitre 4 : Supercondensateur à base d'acétate de césium ou de formate de potassium. Effet du cation ou de l'anion sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.	117
1 Introduction.....	118
2 WISE à base d'Acétate de Césium. Effet du cation	118
3 WISE à base de Formate de potassium. Effet de l'anion	144
4 Conclusions.....	168
Conclusions et perspectives	171
Références	175

Introduction générale :

Au cours de ces dernières années, l'environnement est devenu un des grands enjeux sociétaux du fait de l'augmentation des gaz à effet de serre. Cette augmentation est induite par des activités humaines liées à la combustion des ressources fossiles comme le gaz ou le pétrole pour produire de l'énergie ou par les transports avec des véhicules possédant un moteur à explosion ainsi que l'industrie, le secteur tertiaire ou l'agriculture. C'est pourquoi, le nombre de travaux autour de l'environnement a augmenté que ça soit en développant des nouvelles énergies renouvelables (solaire, éolien) ainsi que des nouvelles technologies pour le transport avec des véhicules hybrides ou électriques, soit en rendant des technologies actuelles compatibles avec ce problème lié à l'environnement.

L'utilisation et l'amélioration de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie (particulièrement les batteries et supercondensateur) seraient une pièce importante dans cette démarche puisqu'un des enjeux majeurs dans le déploiement d'énergie renouvelable est le développement de véhicules propres. Les supercondensateurs stockent l'énergie sous forme électrostatique à l'interface électrode/électrolyte. Cela permet d'obtenir des temps de charge et de décharge très courts avec une durée de vie bien plus grande que celle des batteries qui stockent l'énergie par des réactions redox à l'interface. Grâce à sa forte puissance, ils sont généralement utilisés pour des applications demandant énormément d'énergie en peu de temps (le freinage régénératif et les starts-stop dans les véhicules, l'électronique de puissance, etc...).

Le plus grand défi sur le développement des supercondensateurs reste d'augmenter leur densité d'énergie tout en gardant les performances en puissance. Aujourd'hui, cela passe par l'utilisation des électrolytes organiques qui contiennent des solvants toxiques pour l'homme et polluants comme l'acetonitrile. Le défi devient donc de développer un supercondensateur avec une haute densité d'énergie en étant respectueux de l'environnement.

L'objectif principal de cette thèse est de développer un supercondensateur dans un électrolyte peu coûteux et respectueux avec l'environnement avec les mêmes performances électrochimiques que les supercondensateurs qu'on peut retrouver dans le commerce et d'avoir une meilleure compréhension sur le mécanisme de charge quand on modifie la concentration, l'anion ou le cation.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre contient une synthèse bibliographique des études faites sur les supercondensateurs. Dans ce chapitre, on explique le principe de la double couche électrique, les différents types d'électrodes à base de carbone, les différences entre les électrolytes aqueux, organiques et les liquides ioniques. Plus en détail, on présente les travaux qu'on trouve dans la littérature sur des électrolytes aqueux hautement concentrés, nommés « Water-in-Salt » ou WISE. Pour finir, on résume les différentes techniques utilisées dans la littérature pour comprendre les différents phénomènes lors de la charge d'un supercondensateur.

Dans le second chapitre, on expose les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux, électrolytes et les supercondensateurs. On détaille aussi le fonctionnement de la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) utilisée pour comprendre les différents phénomènes à l'intérieur des pores de l'électrode lors de la charge du supercondensateur.

Nous présentons dans le troisième chapitre, une étude sur l'effet de la concentration d'un électrolyte aqueux (du régime dilué au régime Water-in-Salt) sur la performance électrochimique d'un supercondensateur carbone/carbone et sur le mécanisme de charge. De plus nous avons réalisé une étude de l'effet de la température sur la performance électrochimique d'un supercondensateur avec un WISE.

Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse à l'effet du cation et de l'anion dans le sel d'un électrolyte Water-in-Salt sur les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone ainsi que sur les différents phénomènes à l'interface électrode/électrolyte lors de la charge.

Pour finir, une conclusion générale rappelle les principaux résultats obtenus dans cette thèse, et présente les perspectives qu'offrent ces travaux.

Chapitre1 : Etat de l'art

1 Introduction

La demande en énergie est de plus en plus grande et les réserves d'énergies fossiles s'amenuisent de plus en plus. Même si des nouveaux gisements sont découverts chaque année, cela n'est pas suffisant pour combler la demande mondiale en énergie. De plus, exploiter ces nouveaux gisements aura un coût, et la pollution lors de l'exploitation et lors de l'utilisation de ses énergies fossiles serait non négligeable.

Une autre stratégie pour répondre à la grande demande en énergie consiste à augmenter l'utilisation d'énergies renouvelables telles que la biomasse, l'énergie hydraulique, éolienne, solaire et géothermique. Par contre, ces énergies vertes ont une production intermittente. C'est pour cela que les systèmes de stockage d'énergie sont de plus en plus sollicités, puisqu'ils permettent de stocker le surplus d'énergie lors de sa production ainsi que de compenser l'énergie à fournir quand la demande augmente. Parmi les différentes solutions pour stocker l'énergie, nous allons centrer notre attention dans les systèmes de stockage d'énergie électrochimique. Le diagramme de Ragone ci-dessous (Figure 1) compare différentes technologies de stockage d'énergie électrochimique en fonction de leur densité d'énergie et densité de puissance.

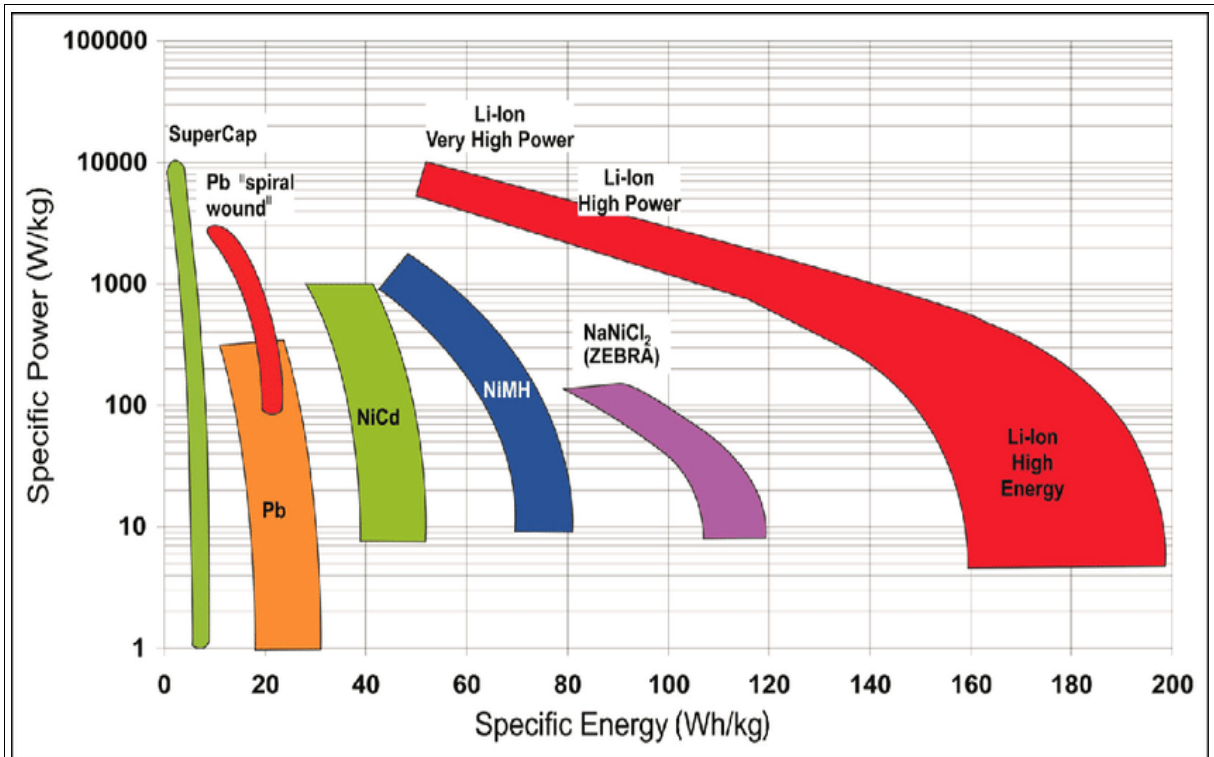
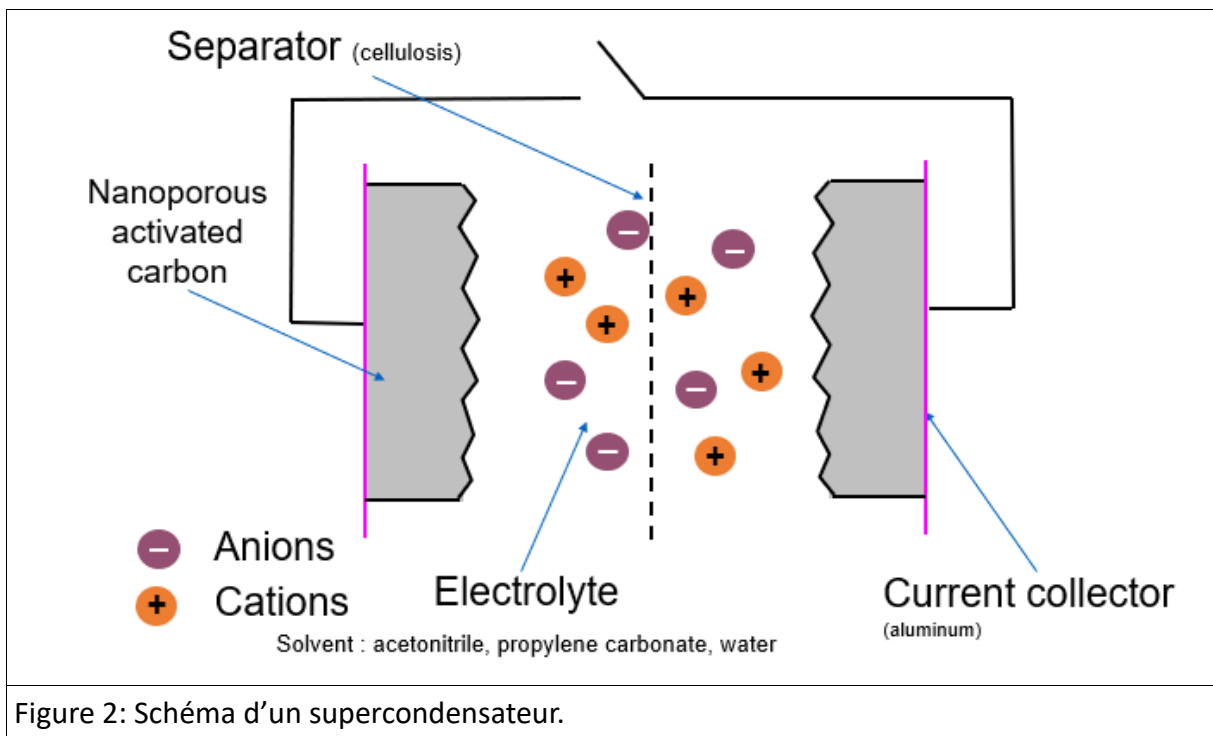


Figure 1 : Diagramme de Ragone pour différents systèmes de stockage d'énergie [1].

Les différents systèmes de stockage d'énergie électrochimique (les batteries, les supercondensateurs et les piles à combustible, ...) sont utilisés de manière différente en fonction de leurs caractéristiques. La figure 1 montre que les batteries sont des systèmes capables de stocker une grande quantité d'énergie mais ont une faible puissance tandis que les supercondensateurs sont des systèmes capables de fournir une grande puissance mais possèdent une faible densité d'énergie. A cause de cela, dans le cas des supercondensateurs, la recherche va dans la direction d'essayer d'augmenter leur densité d'énergie. En plus, un des problèmes des supercondensateurs est que la majorité des systèmes commercialisés utilisent des électrolytes avec des solvants toxiques, polluants et parfois coûteux. Cette thèse s'inscrit dans l'idée de développer un supercondensateur à haute densité d'énergie mais qui utilise des électrolytes respectueux de l'environnement.

2 Les Supercondensateurs

Tous les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique sont constitués de deux électrodes immergées dans un électrolyte séparé par un séparateur. Le matériau actif de chaque électrode est supporté sur un collecteur de courant que relie les électrodes au circuit externe (Figure 2). Ils existent deux principaux mécanismes de stockage électrochimique de l'énergie, le stockage faradique et le stockage non faradique [2].



Le stockage faradique est un transfert d'électrons qui produit un changement dans l'état d'oxydation du matériau d'électrode. Les batteries et accumulateurs utilisent le stockage faradique et le plus connus d'entre eux sont la batterie au plomb, inventé par G.Planté en 1859 et la batterie Li-ion, mise à l'honneur avec le prix Nobel de chimie en 2019.

Le stockage non faradique n'implique pas le transfert d'électrons mais une accumulation de charges à la surface de l'interface électrode/électrolyte. Le condensateur

utilise ce type de stockage. Ils existent deux sous-catégories chez les condensateurs : le condensateur électrique (adsorption des charges électriques à la surface de l'électrode) et les condensateurs électrochimiques (adsorption des ions à la surface de l'électrode). Le supercondensateur est donc un condensateur électrochimique.

Comme décrit Helmholtz en 1879 [3], lors de la charge, un courant électrique est appliqué aux bornes du supercondensateur. Les contre-ions de l'électrolyte vont contrebalancer la polarisation directement à la surface des électrodes et seront accompagnés d'une couche de co-ions. Cela va conduire à la formation d'une double couche électrique (EDL) à la surface de l'électrode positive et négative où la capacité C liée à la formation de cette double couche est exprimée dans l'équation (1). Dans ce cas, la chute de potentiel est linéaire à l'interface (Figure 3-a).

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A / d \quad (1)$$

ϵ_r : Constante diélectrique de l'électrolyte

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide

A : Surface de l'interface électrolyte/électrode

d : Épaisseur de la double couche électronique

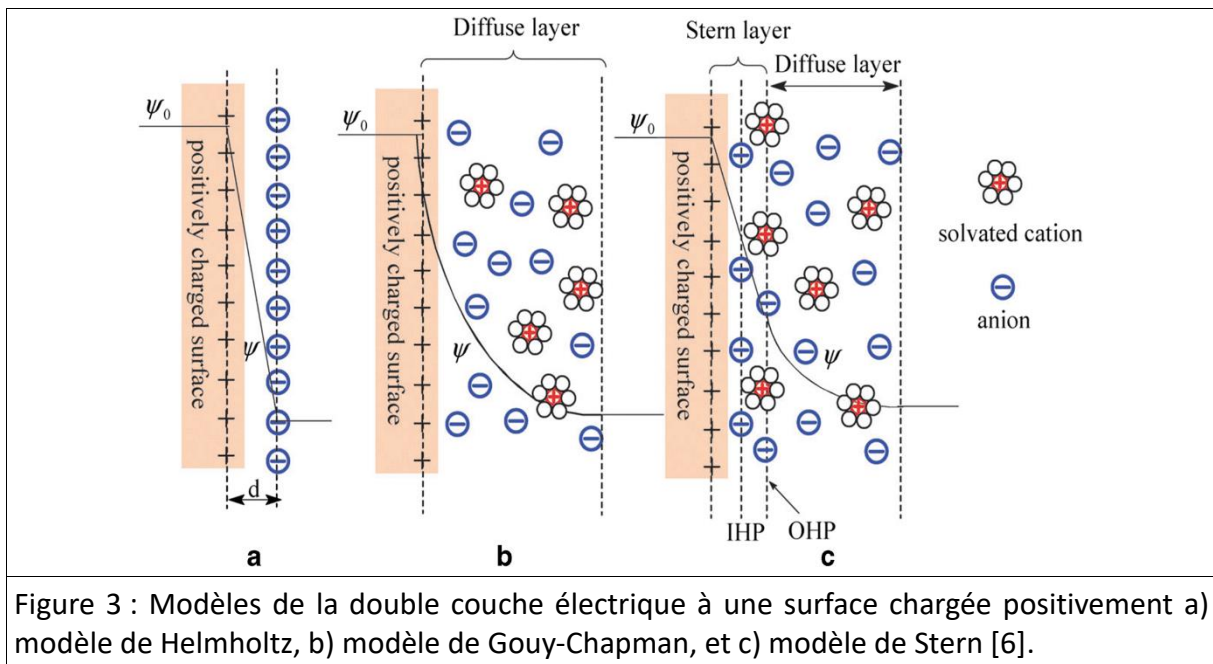
Ce modèle a été affiné par Gouy et Chapman [4][5] en ajoutant le concept de couche diffuse, c'est à dire que la couche des contre-ions n'est pas compacte et prend en compte la diffusion thermique. Dans ce cas, la chute de potentiel décroît de façon exponentielle (Figure 3-b).

En 1924, Stern propose un modèle résultant du modèle de Helmholtz et de Gouy et Chapman [4][5]. Le modèle explique qu'il y a deux zones à l'interphase électrode/électrolyte suite à la polarisation des électrodes, une zone interne qui correspond au modèle de Helmholtz et une zone externe qui correspond au modèle de Gouy et Chapman (Figure 3-c).

La capacité résultante de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$1/C_{\text{total}} = 1/C_H + 1/C_{\text{Diff}} \quad (2)$$

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



Les supercondensateurs où le mécanisme de stockage de charge est la formation de cette double couche électrique sont aussi nommés EDLC (Electric Double Layer Capacitors). Ce mécanisme est prédominant dans le cas des supercondensateurs à base de carbone poreux comme matériaux d'électrode.

Cependant, ils existent aussi des supercondensateurs dits pseudo-capacitifs ou pseudo-condensateurs, où le mécanisme de stockage des charges implique un transfert de charge faradique. Leurs électrodes sont des matériaux actifs dits pseudo-capacitifs tel que des oxydes métalliques, des nitrures, des polymères conducteurs ou encore des carbones fonctionnalisés. Ils ont la même signature électrochimique qu'un condensateur. A la différence d'une batterie,

le potentiel de l'électrode varie proportionnellement à la charge échangée. Cela est possible car les réactions redox sont rapides et réversibles à l'interface électrode/électrolyte.

Dans un supercondensateur, chaque interface électrolyte/électrode agit comme un condensateur. Les anions et les cations s'adsorbent respectivement sur l'électrode positive et négative et forme d'une couche électrique. La capacité totale du supercondensateur sera :

$$1/C_{\text{total}} = 1/C_+ + 1/C_- \quad (3)$$

La capacité dépend des matériaux de l'électrode mais aussi de la taille et de la forme des ions de l'électrolyte. Cela peut engendrer une différence significative de capacité entre l'électrode négative et positive [7]. En considérant l'équation 3, l'électrode avec la capacité la plus petite contrôle la capacité du système.

Sachant que :

$$C = dQ/dU \text{ [F]} \quad (4)$$

dQ : La variation de la quantité de charge (Coulombs)

dU : La variation de la tension (Volts)

L'énergie qu'un supercondensateur peut stocker se calcule avec l'équation :

$$E = 1/2 \times C \times U^2 \text{ [Wh]} \quad (5)$$

C : Capacité spécifique (Farads)

U: Tension (Volts)

Tandis que la puissance s'obtient avec l'équation 6 :

$$P = E/\Delta t \text{ [W]} \quad (6)$$

Avec E : L'énergie du supercondensateur (Watts)

Δt : le temps de décharge (Seconde)

3 Éléments composant le supercondensateur

Comme présenté dans la Figure 2, un supercondensateur est constitué de deux électrodes à base d'un matériau actif déposé sur un collecteur de courant, d'un séparateur qui joue le rôle d'isolant électrique mais qui est perméable à l'électrolyte, et le tout est immergé dans un électrolyte. Le choix du couple électrode/électrolyte va déterminer le mécanisme de stockage de charge et la performance du supercondensateur en termes de densité d'énergie et densité de puissance

3.a Electrodes

Une électrode est composée d'un matériau activé électrochimiquement déposée sur un collecteur en métal pour le transfert de courant (aluminium si le solvant de l'électrolyte est organique, acier inoxydable si le solvant est aqueux). Comme la capacité dépend de la surface de l'interface électrode/électrolyte (Equation 1), le matériau d'électrode doit avoir une surface spécifique très grande et être conducteur. En résumé, la matière active utilisée doit être conductrice et poreuse.

Le carbone est le matériau le plus utilisé dans des électrodes pour supercondensateur, car en fonction de sa structure il aura des propriétés différentes comme montré la figure 4. En fait, quand on augmente la dimensionnalité du matériau, on augmente la surface spécifique mais on diminue la conductivité.

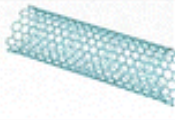
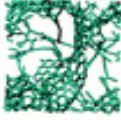
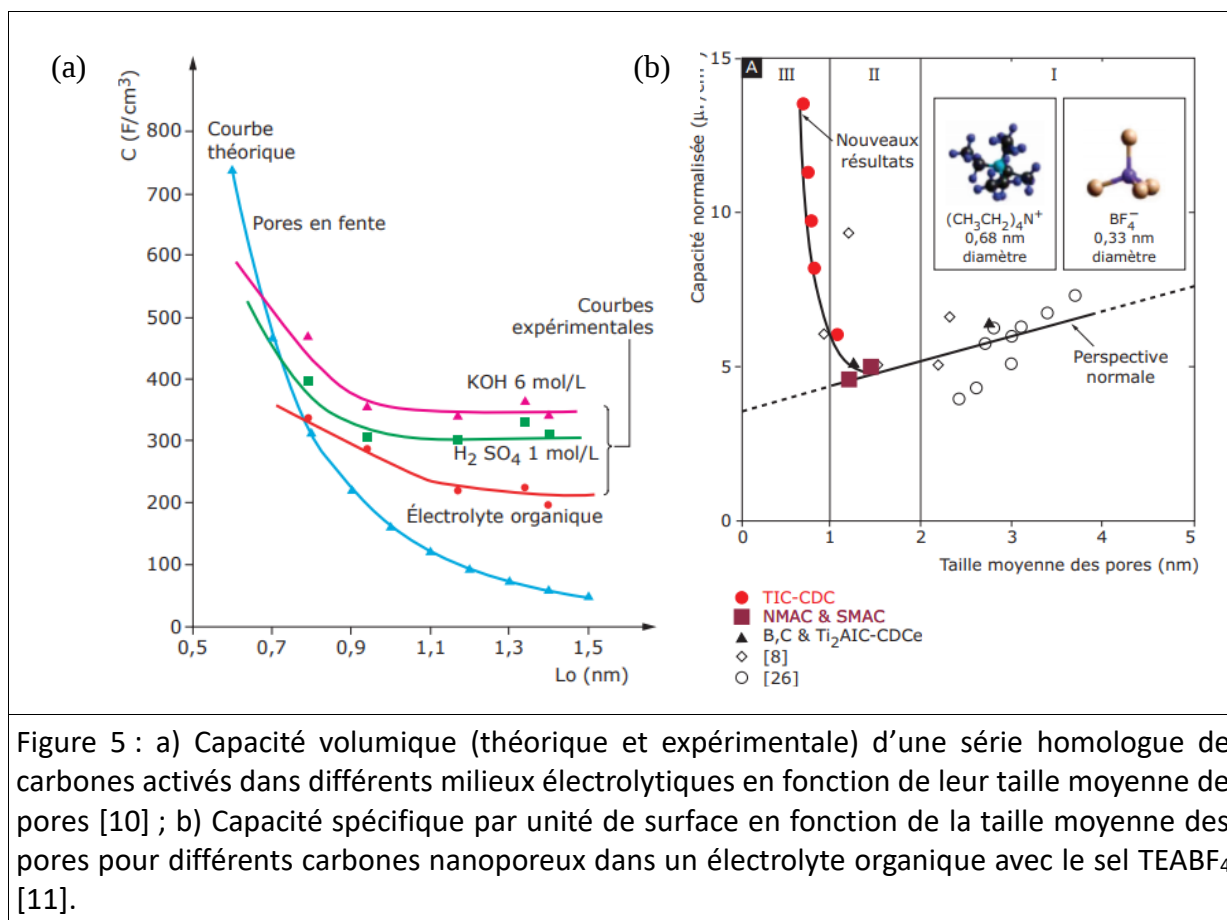
Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

Figure 4 : Différents matériaux d'électrode en carbone utilisés dans les supercondensateurs [8].

C'est pour cela que le matériau le plus utilisé parmi ces structures est le carbone activé ou carbone poreux qui offre une surface spécifique très grande tout en étant peu coûteux et suffisamment conducteur. Cette grande surface spécifique est due à sa structure désordonnée, avec un réseau de pores interconnectés dont la taille peut varier (< 2 nm : micropores, > 50 nm : macropores et entre les deux mésopores). La taille de ces pores ainsi peut être contrôlée puisque cela dépend de la méthode d'activation et du précurseur utilisé [9].

Comme évoquée précédemment, la capacité est directement reliée à la surface de l'interface électrode/électrolyte (équation 1). Cependant, cela n'implique pas que la capacité spécifique soit directement liée à la surface spécifique du carbone. Différentes études montrent que la capacité dépend plus d'une taille de pores adaptée qu'une grande surface spécifique. En utilisant des carbones provenant du même précurseur avec une structure similaire mais une nanotexture différente a permis de démontrer que la capacité volumique ou spécifique augmente quand la taille moyenne des micropores diminue comme le montrent les Figures 5a et 5b [10,11].



La capacité spécifique ou volumique est obtenue en divisant la capacité massique soit par la surface spécifique (Figure 5b) soit par le volume poreux déterminé par la méthode de Dubinin-Raduskevich (Figure 5a). Ces deux figures montrent bien que la capacité maximale est obtenue pour des tailles de pores petites et qui est proche de celle du diamètre cristallographique de l'ion de l'électrolyte le plus large. Dans le cas du (C₂H₅)₄N⁺ BF₄⁻, la capacité maximale est atteinte quand la taille de pore vaut celle du cation (C₂H₅)₄N⁺, cela signifie que quand les ions rentrent dans les pores, ils sont partiellement ou totalement désolvatés [12].

En plus des carbones poreux, les matériaux actifs pour les supercondensateurs pseudo-capacitifs qui ont été les plus étudiés sont RuO₂ [13] [14], MnO₂ [15] [16] et NiO₂ [17] [18] pour les oxydes de métaux et le polyaniline et le polypyrrole [19] pour les polymères conducteurs.

3.b Electrolytes

Un électrolyte est constitué d'un sel avec des anions et des cations ainsi qu'un solvant qui peut être soit organique (le solvant est une molécule avec une chaîne carbonée) ou aqueux. Ils existent aussi des liquides ioniques qui sont des sels à l'état fondu à température ambiante. Les propriétés souhaitées de l'électrolyte pour les supercondensateurs sont une bonne conductivité ionique, une grande stabilité électrochimique et thermique, une faible toxicité (respectueux de l'environnement), un faible coût, etc...

1.a.i.1Électrolytes Organiques

Comme dit précédemment, un électrolyte organique est une solution dont le solvant contient des atomes de carbone.

L'électrolyte organique le plus utilisé est le tétraéthylammonium-tétrafluoroborate (TEABF₄) comme sel dissous dans l'acétonitrile comme solvant. La tension de travail peut aller jusqu'à 2,7-3,0V avec des électrodes en carbone poreux [20]. De plus, cet électrolyte a une très bonne conductivité à température ambiante (20-60 mS.cm⁻¹). Cependant, en raison de la toxicité de l'acétonitrile et de sa faible température d'inflammation (5°C) [21], certains pays l'ont interdit, et il est remplacé par du carbonate de propylène. La conductivité de l'électrolyte se voit alors divisée par 4 [22]. L'électrolyte organique possède aussi des désavantages, il suffit d'une dizaine de ppm d'eau pour limiter sa fenêtre de stabilité au environ de 1,23 V et par conséquent il est nécessaire de les manipuler dans des environnements libres d'eau.

Malgré sa toxicité et sa grande sensibilité à l'eau, le TEABF₄ dans l'acétonitrile reste l'électrolyte le plus utilisé dans les systèmes sur le marché car la grande tension de travail permet de stocker une grande quantité d'énergie (Équation 5) et sa bonne conductivité est à l'origine d'une forte densité de puissance (Équation 6). De plus, la plage de température d'utilisation pour le PC et l'acétonitrile est de -40 à 70°C.

1.a.i.2 Liquides ioniques

Les liquides ioniques (ILs) sont des sels qui sont à l'état liquide à température ambiante, c'est-à-dire, ils sont entièrement composés d'anions et de cations [23]. Les ILs sont intéressants puisqu'ils peuvent atteindre une très grande fenêtre de stabilité (4V) ainsi qu'une stabilité thermique élevée (300°C), une ininflammabilité, une pression de vapeur proche de zéro. Cependant, leur conductivité est faible à température ambiante (quelques mS.cm^{-1}), et ils coûtent relativement chers. Les principaux ions des ILs étudiés pour les supercondensateurs sont : les cations imidazolium ou pyrrolidinium, les anions trifluorométhanesulfonate, bis(trifluorométhanesulfonyl) imide, bis(fluorosulfonyl)imide ou hexafluorophosphate [24].

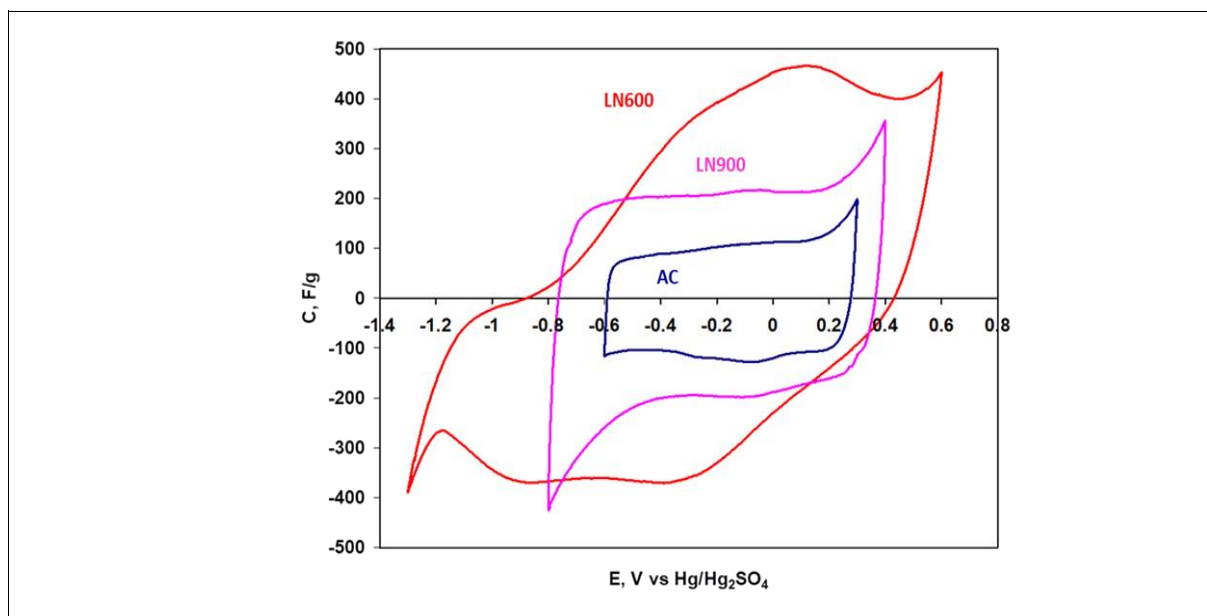
1.a.i.3 Électrolytes Aqueux

Nous allons davantage nous attarder sur une autre catégorie d'électrolytes car ils font partie de mon sujet de thèse, ce sont les électrolytes aqueux. Les électrolytes à base d'eau sont plus respectueux de l'environnement et moins coûteux que les électrolytes organiques traditionnellement utilisés dans les EDLCs. De plus, le milieu offre une conductivité plus grande que les électrolytes organiques, et donc la puissance est favorisée. Cependant, la fenêtre théorique de stabilité est limitée à 1,23 V à cause de la stabilité électrochimique de l'eau et cela pourrait limiter l'énergie stockée.

Les électrolytes aqueux les plus utilisés sont le H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1} et le KOH à 6 mol.L^{-1} [25]. Ils possèdent une conductivité de 1000 mS.cm^{-1} et 600 mS.cm^{-1} , respectivement alors que la conductivité n'est que de $20\text{-}60 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le tétraéthylammonium tétrafluoroborate dans l'acétonitrile et $\sim 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour un liquide ionique [26]. En plus de l'effet de la grande conductivité sur la puissance du supercondensateur, les électrolytes aqueux présentent l'avantage d'ajouter une contribution pseudocapacitive à la capacité de double couche pour des matériaux d'électrodes pseudo-faradique. Avec des électrodes en carbone poreux, cette contribution est d'abord due à des réactions de transfert de charge rapide entre l'électrolyte et certaines fonctions de surface du carbone. Des groupes

fonctionnels oxygénés sont toujours présents en surface des carbones poreux. Certains d'entre eux, comme les fonctions quinones sont responsables d'une importante contribution pseudo-capacitive à la capacité. En fait, dans le cas du couple redox quinone/hydroquinone, un électron est fixé pour chaque groupe contenant un atome d'oxygène, alors que pour chaque atome de carbone, c'est 0,18 électrons dans la double couche [2].

Par exemple, la Figure 6 montre la voltamétrie cyclique réalisée dans une cellule à trois électrodes avec un carbone activé classique (AC2) et un carbone poreux possédant 10-15 at% des fonctions de surfaces oxygénées (LN600) dans 1 mol.L⁻¹ H₂SO₄ comme électrolyte [27]. Le voltamogramme du carbone activé est rectangulaire, car la double couche électrique est la contribution dominante, mais pour le carbone LN600 on observe des pics redox liés à des réactions pseudo-faradiques. Pour le carbone LN600, avec des taux élevés en groupes fonctionnels de surface oxygénés, les réactions pseudo-faradiques rapides dominent, augmentant sa capacité. La présence de ces groupes oxygénés provoque aussi un surpotentiel pour l'oxydation du carbone et la réduction de l'eau permettant d'augmenter la fenêtre de stabilité.



Un autre groupe de fonctionnalités capables de donner de la pseudocapacité sont les groupes azotés. Cependant, la proportion des groupes oxygénés ou azotés dans la surface d'un

carbone est naturellement faible si on utilise des précurseurs standard, mais des techniques ont été développées pour enrichir les carbones nanoporeux en hétéroatomes. Pour obtenir un carbone enrichi en oxygène, il faut partir d'un précurseur avec une grande quantité d'oxygène ou faire un post-traitement oxydant dans un acide. Pour obtenir des nanocarbones riches en azote, il est possible soit de faire un post-traitement des carbones avec des réactifs à base de N soit sous la forme d'un mélange gazeux NH_3/air [28] ou avec l'urée [29]. Il est possible aussi de réaliser la pyrolyse d'un polymère contenant de l'azote suivi par une activation pour obtenir de la porosité [30][31][32] ou encore par le mélange d'un polymère et un agent nanotexturant comme les nanotubes de carbone [33], les zéolithes [34] ou le mica [35]. Comme pour l'oxygène, l'enrichissement en azote permet d'avoir un décalage de potentiel pour la décomposition de l'eau sur la surface des électrodes, de même pour l'augmentation de capacité.

La présence de fonctionnalités de surface permet de travailler à des tensions de 1,2-1,4V en milieu acide avec des valeurs de capacité très élevés [27]. L'énergie ainsi stocké est proche de celle des supercondensateurs en milieu organique. Par contre la tension de travail reste encore loin de celle obtenue avec des électrolytes organiques.

Dans ce sens, au début des années 2000, il a été montré que l'utilisation des électrolytes neutres avec des ions sulfate (Na_2SO_4 [36], Li_2SO_4 [37] ou K_2SO_4 [38]) permet d'amener la tension maximale à des valeurs plus élevés que pour les électrolytes acides ou basiques. La figure 7 montre que la fenêtre de stabilité d'un carbone est environ deux fois plus large en milieu neutre qu'avec des électrolytes acides ou alcalins. En conséquence, des supercondensateurs symétriques carbone/carbone avec ces électrolytes atteignent des tensions d'environ 1.6-1.8 V dans Na_2SO_4 [36,37,40], 1.9 V dans K_2SO_4 [38] ou entre 1.9 V et 2.2 V dans Li_2SO_4 [37,39,41].

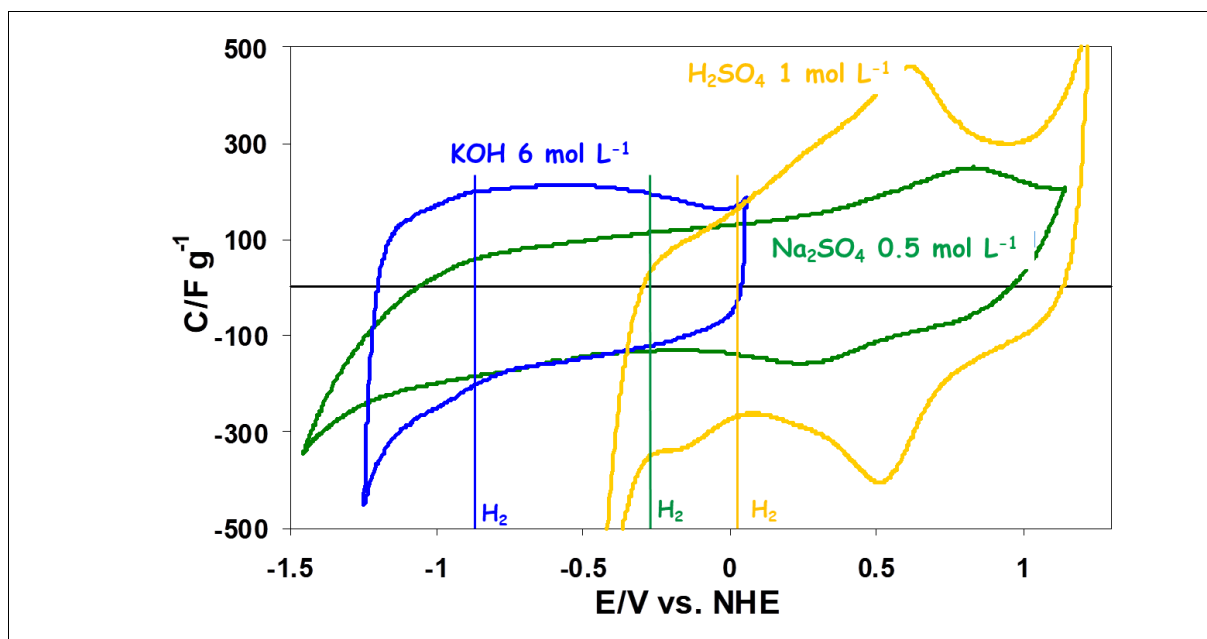
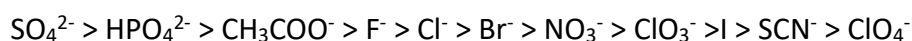
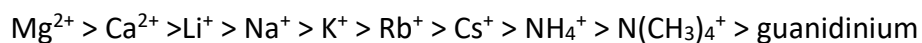


Figure 7 : Voltammetrie cyclique (2mV.s^{-1}) montrant la fenêtre de stabilité potentielle de l'AC dans 6 mol.L^{-1} KOH, 1 mol.L^{-1} H_2SO_4 et $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4 [36].

Les différences entre les électrolytes montrés dans la figure 7 peuvent s'expliquer par le fait qu'ils existent des ions kosmotropes et chaotropes. Cette notion de kosmotrope et chaotrope est utilisée dans le domaine des protéines, mais peut être utilisée dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Les ions kosmotropes sont des ions qui ont tendance à stabiliser et à structurer le solvant contrairement aux ions chaotropes qui favorisent la déstabilisation des agrégats de soluté et améliorent la solubilité des particules des solvants non polaires [42]. En général, en terme de force d'hydratation ionique, on peut classer les anions du plus kosmotrope au plus chaotrope [43] :



Et pour les cations :



Plus concrètement, les ions kosmotropes ont de fortes interactions avec les molécules d'eau. L'idée derrière cela, c'est si on structure l'eau, la tension utilisée pour son électrolyse doit être plus grande.

Dans un électrolyte aqueux, on a donc trois types d'interactions, les interactions eau/eau (les liaisons hydrogène), les interactions ion/ion et les interactions ion/eau. Le choix du sel va influencer ces interactions, favorisant les unes par rapports aux autres. Les ions kosmotropes vont favoriser les interactions ions/eau et défavoriser l'interaction ion/ion. La plage de potentiel de plus de 2.0 V observée pour l'électrolyte neutre avec des ions sulfate est liée à la forte surtension d'évolution de dihydrogène produit par la réduction de l'eau. Dans la figure 7, il est clairement montré que cette surtension est plus importante (plus que le double) dans l'électrolyte neutre que dans l'acide ou basique.

Cependant, nous observons un surpotentiel dans tous les électrolytes car nous avons un autre phénomène lié aux propriétés texturales du carbone, le stockage d'hydrogène. Lorsque le potentiel de l'électrode est supérieur à la valeur correspondant à l'équilibre de réduction de l'eau (-0,38 V vs ENH dans Na_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ Figure 7) on a production d'hydrogène dissous qui va venir se stocker réversiblement dans la porosité du carbone avant que la production de H_2 gaz devienne dominante. Pendant la variation positive de potentiel, une vague d'oxydation est observé (à 0,55V vs NHE pour Na_2SO_4) correspondant à l'électro-oxydation réversible de l'hydrogène chimisorbé. Nous avons donc une contribution pseudocapacitive additionnelle qui va aussi contribuer à la capacité quand on travaille avec des électrolytes aqueux.

Cette adsorption électrochimique des protons modifie aussi le pH local à l'interface électrolyte/électrode, en provoquant un décalage au niveau du potentiel de travail de l'électrode négatif [44]. Les propriétés physico-chimiques du carbone auront un effet sur leur performance en polarisation négative car la taille moyenne, la distribution de la taille des pores ainsi que la surface spécifique et le volume des pores sont des facteurs importants dans ces phénomènes d'adsorption que ce soit pour des molécules gazeuses comme l'hydrogène ou des ions chargés.

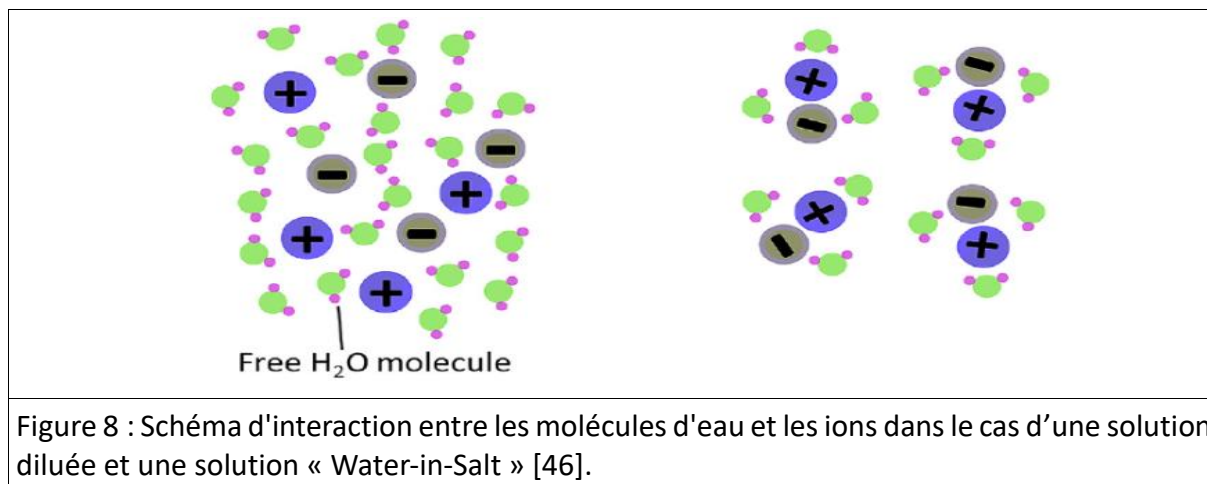
En milieu neutre, des tensions de cellule de 2,2-2,4 V sont envisageables vue la fenêtre de stabilité des carbones mais dans la pratique, ces systèmes présentent une longue durée de

vie pour des tensions de 1,6-1,9V [39,41,42]. En fait, la tension maximale de fonctionnement du supercondensateur est limitée par l'électrode positive qui s'oxyde avant d'atteindre le potentiel d'oxydation de l'eau. La stratégie envisagée pour atteindre la tension de cellule maximale consiste soit à augmenter le potentiel de travail de l'électrode négative, soit à augmenter la résistance à l'oxydation de l'électrode positive par la modification chimique de la surface [41]. Finalement, dans ce type d'électrolyte neutre, il a été démontré que les performances en termes d'énergie et de puissance d'un supercondensateur utilisant un électrolyte aqueux respectueux de l'environnement est proche de celle obtenue dans des supercondensateurs en milieu organique.

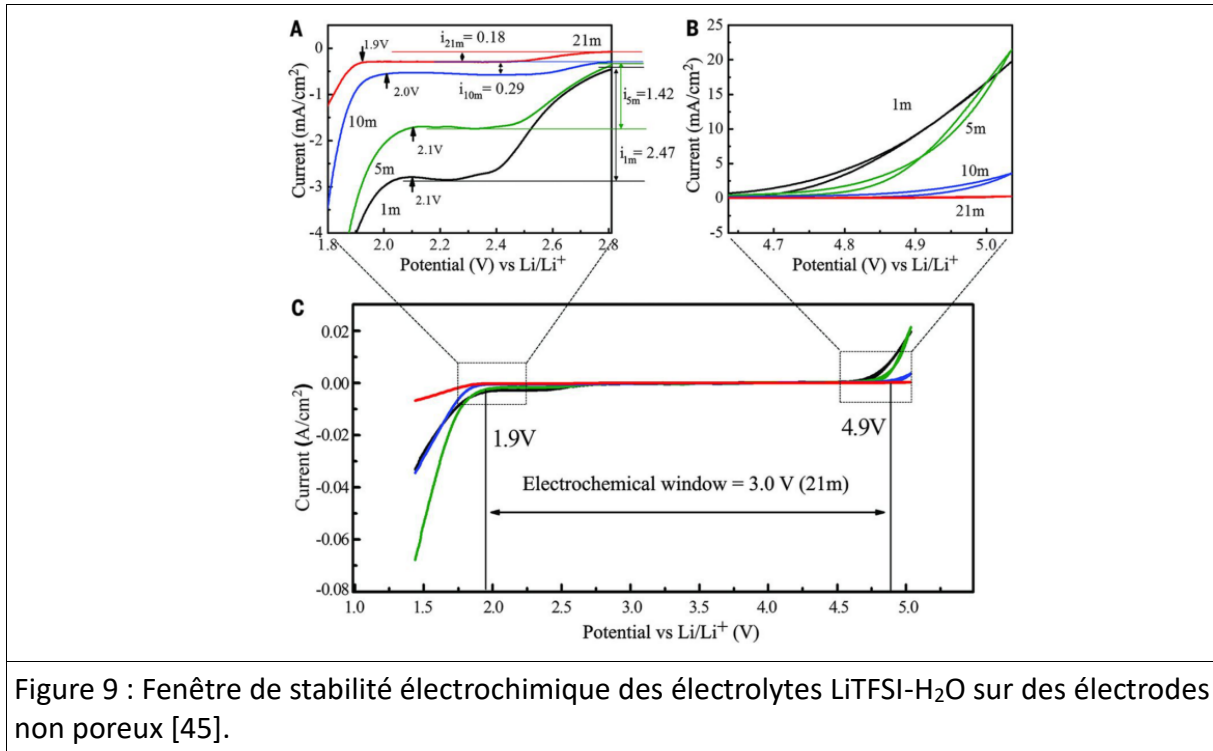
Ces résultats encouragent la recherche dans la direction des électrolytes aqueux.

1.a.i.4 Electrolytes Water-in-Salt

Dans ce sens, l'intérêt de la communauté de l'électrochimie et de la science des matériaux, s'est tournée ces dernières années vers les électrolytes aqueux hautement concentrés, appelés aussi « Water-in-Salt Electrolytes » (WISE) depuis les travaux présentés par Suo et al. en 2015 [45]. On appelle un électrolyte « Water-in-Salt » quand le ratio sel/eau est supérieur à 1 à la fois en masse et en volume. Une autre manière de définir le régime « Water-in-Salt », est d'utiliser une classification semi-quantitative basée sur la concentration relative de sel et d'eau. Donc, cela signifie qu'un électrolyte « Water-in-Salt » peut être défini comme un électrolyte où la quantité d'eau n'est pas suffisante pour compléter la sphère d'hydratation des ions contrairement à un électrolyte dilué comme le montre la figure 8.



Les travaux pionniers de Suo sur un WISE composé de LiTFSI dans l'eau avec une concentration de 21 mol.kg^{-1} , avaient ouvert les portes du développement, d'abord des batteries Li-ion, puis d'autres processus chimiques par la suite dans des électrolytes aqueux ultra-concentrés. De fait, le peu des molécules d'eau dans les électrolytes WIS permet de diminuer les problèmes de la limitation thermodynamique dû à l'électrolyse de l'eau. La Figure 9 illustre l'exemple pour le WISE le plus étudié, le mélange LiTFSI-eau. Des voltamétries cycliques réalisées sur des électrodes non poreuses montrent que les limites pour l'oxydation et la réduction de l'eau augmentent en même temps que la concentration de l'électrolyte. Effectivement, comme le montre la figure, la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW : Electrochemical Stability Window) sur une électrode non poreuse peut être très large (environ 3,0 V) quand la concentration de l'électrolyte est de 21 M. Cependant l'ESW sera aussi dépendante de l'électrode de travail et de ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la décomposition électrochimique de l'électrolyte. De plus, la nanoporosité détruit l'arrangement du liquide et permet d'isoler des molécules d'eau des ions qui peuvent redevenir réactives



Dans la littérature, nous trouvons un certain nombre des travaux visant à comprendre la structure des WISE à base d'ions TFSI⁻ pour avancer dans la compréhension de ses performances électrochimiques dans des systèmes de stockage d'énergie, principalement dans des batteries.

Les interactions anion/cation et ion/eau et la structure des espèces dans un WISE sont normalement étudiées par spectroscopie IR et Raman. La figure 10 montre que le spectre d'un électrolyte WIS ressemble fortement à celui du sel sous forme cristalline avec peu ou pas d'eau libre [45,48,49,50,51]. La spectroscopie RMN donne aussi des informations complémentaires.

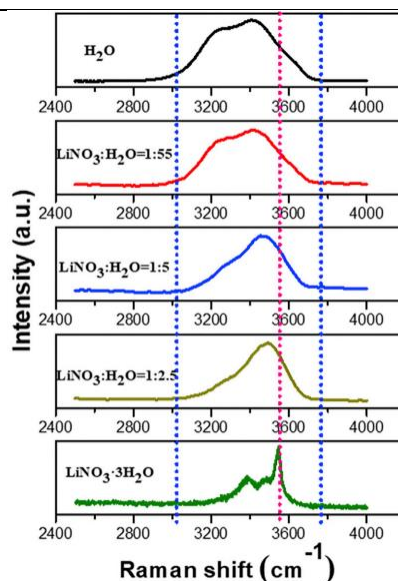


Figure 10 : Spectres Raman de une solution aqueuse de LiNO_3 à différentes concentrations [47].

La figure 11 montre que lors que la concentration augmente, le pic de l'eau va disparaître petit à petit. Ceci est dû à l'interaction entre les ions Li^+ et la paire d'électrons libres de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, qui donne lieu à un déblindage. Quand l'électrolyte atteint son régime WIS concentré (21 mol.kg^{-1}), le pic de l'eau est très large comme le montre la figure 12. En RMN, le pic d'un composé liquide est très fin contrairement aux solides qui ont un pic très large. Dans le cas LiTFSI , l'élargissement du pic de l'eau ne signifie pas que l'eau change d'état mais que la viscosité de l'électrolyte augmente [52].

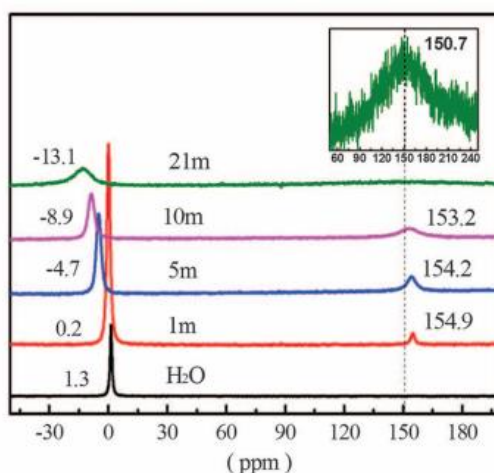
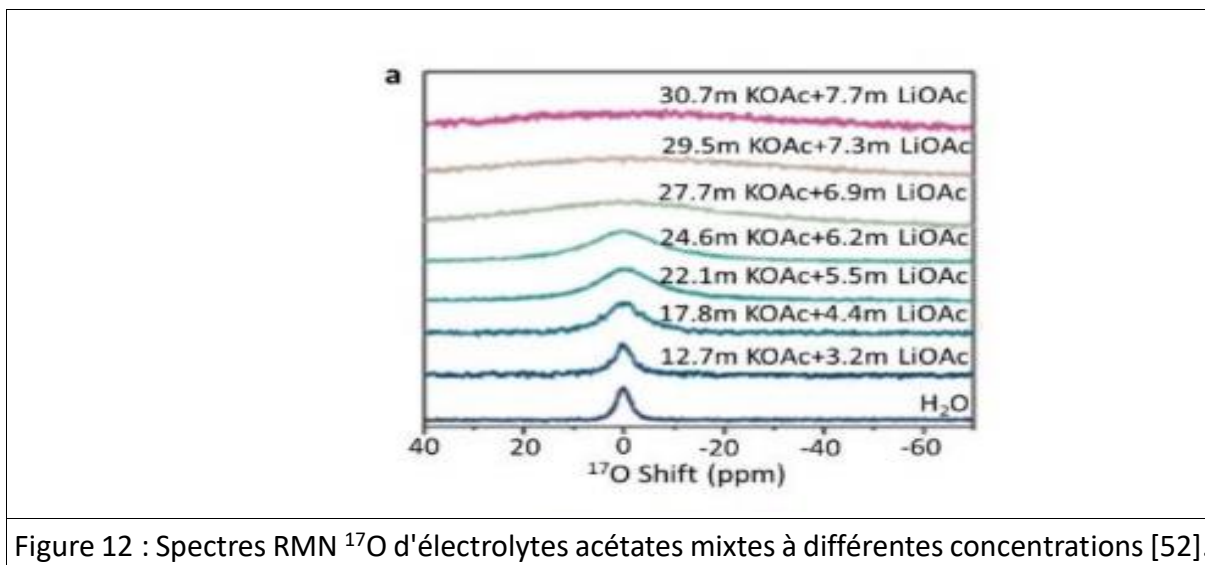
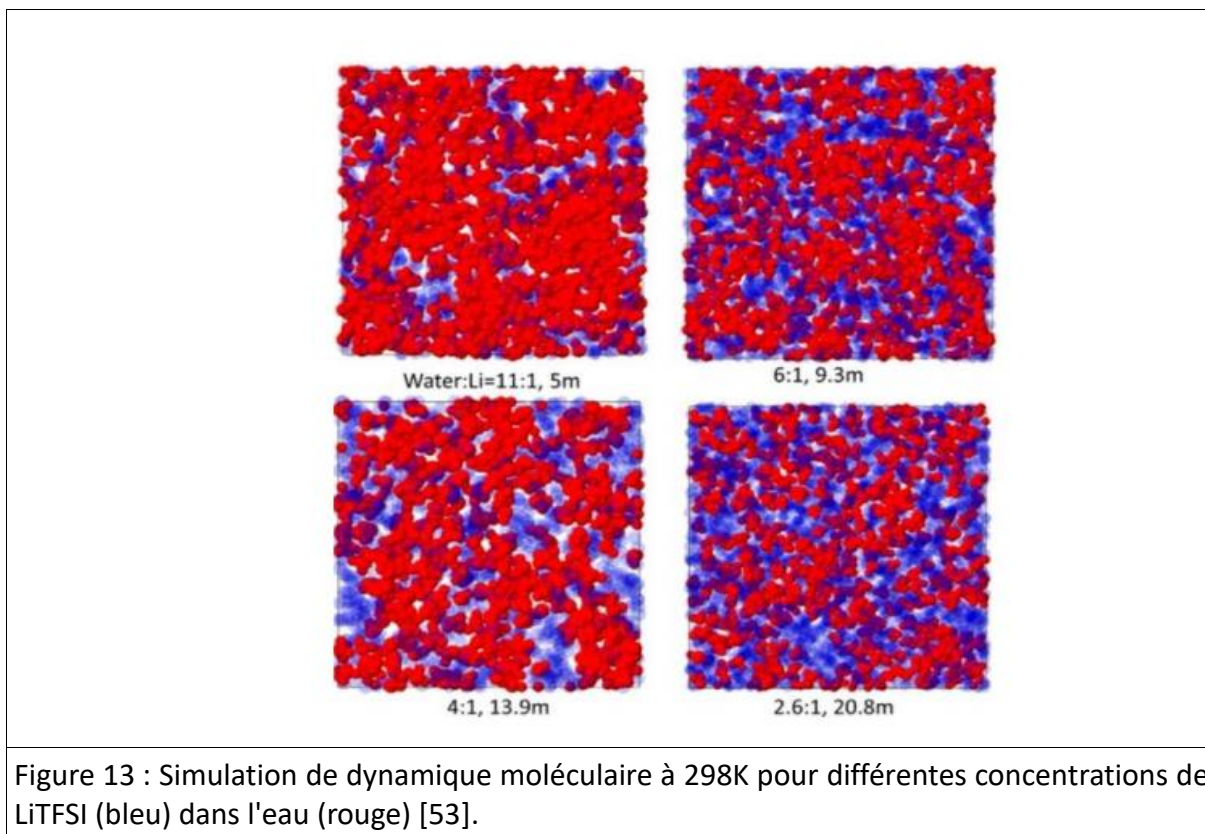


Figure 11 : Spectres RMN ^{17}O du LiTFSI dans de l'eau à différentes concentrations [45].



Finalement, la dynamique moléculaire a été utilisée pour intégrer les résultats expérimentaux et proposer des structures pour les électrolytes WIS. La structure de l'eau pure est un ensemble de liaisons hydrogène qui s'étendent dans toute la solution. Les résultats montrent que plus la concentration en ion augmente, plus les liaisons hydrogènes ne sont remplacées par des interactions eau/ion. A faible concentration, les ions perturbent légèrement la structure de l'eau. Alors que, à des concentrations élevées, le réseau est principalement composé d'interaction ion/eau et ion/ion comme le montre la figure 13 [53].



Grace aux résultats obtenus en combinant les méthodes expérimentales et les simulations, la structure proposée pour un WIS à base de LiTFSI est celle présenté dans la Figure 13.

En conclusion, dans le cas du LiTFSI, lors de l'ajout d'eau (5 mol.kg^{-1} = Salt-in-Water), l'eau se place autour de l'ion Li^+ alors que les anions TFSI^- ne peuvent pas entrer en contact avec Li^+ . Cela signifie qu'il y a des molécules d'eau et de TFSI^- libres. Dès que le régime WIS est atteint (21 mol.kg^{-1}), presque toutes les molécules d'eau solvatent les ions Li^+ donc il n'y a quasiment plus d'eau libre. Les anions TFSI^- de leur côté se coordonnent avec le Li^+ pour former des agrégats ioniques. Donc en augmentant la concentration, la structure de solvation du LiTFSI va changer.

Cela aura des conséquences dans ses propriétés physico-chimiques et électrochimiques. Principalement, la présence de peu voire pas d'eau libre permet d'augmenter l'ESW. Cela est commun pour tous les WISE mais LiTFSI est un cas particulier. Le fait que les anions TFSI^- soient

coordonnés fortement aux cations Li^+ amène à la décomposition cathodique du TFSI^- et à la formation d'une SEI qui aide aussi à élargir l'ESW.

Une autre propriété physico-chimique qui sera impactée par la structure du WISE et qui a une grande influence sur les performances électrochimiques est la conductivité. En fait, la conductivité électrique d'un électrolyte est définie par le transfert des ions en tant que charges entre les électrodes positive et négative. La conductivité ionique atteint généralement une valeur maximale quand la concentration augmente et ensuite diminue quand on augmente la concentration. Pour le LiTFSI , le maximum de la conductivité ionique est atteint à une concentration de $3,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ [54]. Cette concentration est un compromis entre la viscosité et le nombre de porteurs ioniques. Ensuite, plus la concentration augmente, plus la conductivité ionique diminue. Pour LiTFSI à 21 mol.kg^{-1} , la conductivité ionique descend à une valeur de 8 mS.cm^{-1} (25°C), valeur qui correspond celle des électrolytes non aqueux.

La conductivité évolue aussi en fonction de la température, puisqu'un changement de température entraîne un changement de la mobilité des ions voire même une précipitation. Un autre problème des électrolytes WIS à base de LiTFSI , est leur plage de température d'utilisation réduite. L'idéal serait d'avoir une conductivité ionique acceptable pour des températures inférieures à la température ambiante [55].

En plus des désavantages présentés dans les paragraphes précédents, le LiTFSI présente un coût très élevé, qui ne sera pas négligeable en raison des hautes concentrations des WISE, et une grande toxicité.

En vue de pallier ces points négatifs, la recherche avance dans différentes directions [55,56]. Pour augmenter la conductivité, les directions à prendre seraient soit diminuer la concentration des WISE, soit de faire des mélanges avec des solutions organiques ou finalement d'optimiser le sel [56]. Le problème de la conductivité à basse température pourrait être diminué avec un mélange de solvants organiques [57]. L'introduction de co-solvants semble donc une direction prioritaire mais cela a un impact négatif sur les performances électrochimiques et les mécanismes de fonctionnements ne sont pas encore clairs [56]. Finalement, pour réduire les coûts des électrolytes dans la littérature, nous

trouvons des WISE à base de sels peu coûteux : des cations alcalins et principalement des anions type nitrate ou perchlorate et en plus petit nombre, des anions acétate et formate.

Dans ce sens, la figure 14 montre le grand impact sur le prix de l'électrolyte du choix du sel pour les cas particuliers des WISE à base de NaClO_4 et LiTFSI .

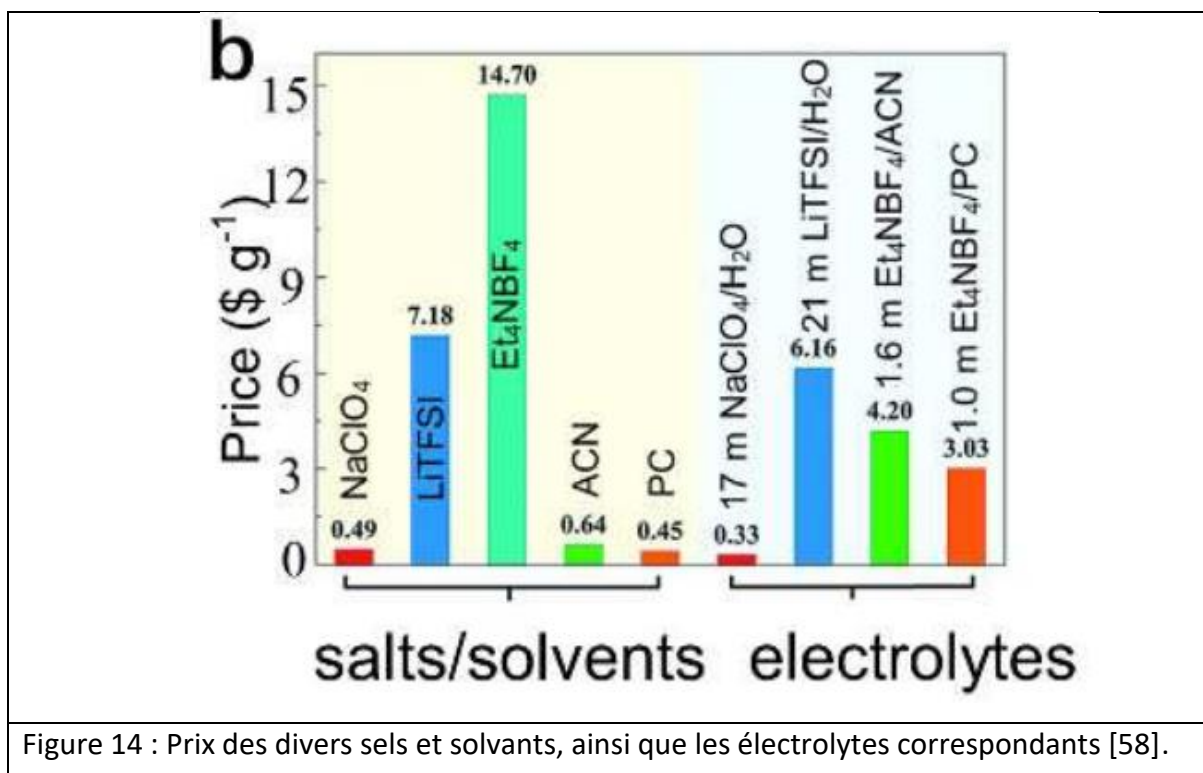


Figure 14 : Prix des divers sels et solvants, ainsi que les électrolytes correspondants [58].

Toutes les alternatives citées précédemment ont montré leur intérêt en termes d'ESW. La figure 15 illustre comment l'utilisation de co-solvants organiques ou des sels/mélanges de sels alternatifs au LiTFSI amène à une ESW plus large que celle de l'eau. Cependant, il reste encore du chemin à faire pour comprendre le mécanisme de charge à l'interface électrolyte/électrode et pour optimiser certains enjeux liés principalement à la stabilité à long terme de ces électrolytes.

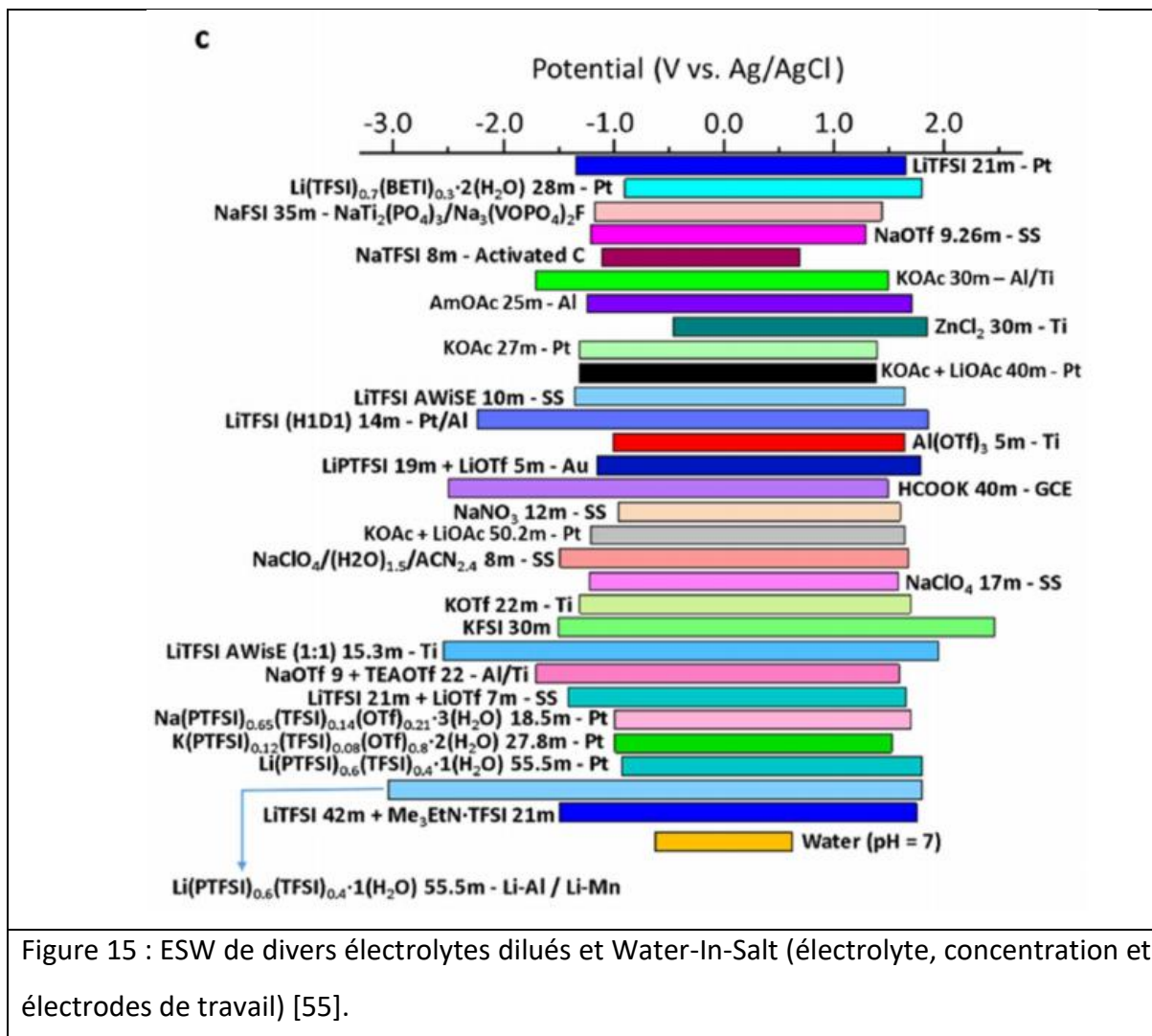


Figure 15 : ESW de divers électrolytes dilués et Water-In-Salt (électrolyte, concentration et électrodes de travail) [55].

Dans le cas particulier des supercondensateurs à base du carbone poreux comme électrode, les WISE ont été moins explorés que dans les batteries. Le Tableau 1 montre les différentes études réalisées sur des supercondensateurs symétriques carbone/carbone. Comme dans le cas des batteries, le LiTFSI est le sel le plus utilisé avec des tensions de cellule annoncées entre 2.2V et 2.4V [45,59,60,61]. Ensuite, des autres sels comme le NaClO₄ [58], NaNO₃ [62], CsF [63] ou Ack [64] ont été reportés qu'une seule fois avec des performances proches de celles du LiTFSI.

Tableau 1 : Les supercondensateurs symétriques avec des électrodes en carbone poreux dans la littérature.

Electrolyte	Concentration mol.kg-1	Tension (V)	Densité de courant (A/g)	Rétention de capacité	Référence
LiTFSi	31	2,4	0,8	>99 % après 2000 cycles	59
LiTFSi	21	2,3			45
LiTFSi + CH ₃ CN	5M et AWIS	2,2	1	86 % après 6000 cycles	60
LiTFSi	20	2,4	1	80 % après 10 000 cycles	61
NaClO ₄	17	2,3	1	80 % après 10 000 cycles	58
NaNO ₃	12	2,1	1 et 20	83,00 %	62
CsF	37	1,8	1	80 % après 6 000 cycles	63
AcK	27	2		88 % après 10 000 cycles	64

Ils existent aussi des études avec des WISE sur des supercondensateurs avec des électrodes pseudocapacitives. Zhang et al. [65] ont utilisé du LiTFSI à 21 M avec du MnO₂ en tant qu'électrode positive et du Fe₃O₄ en tant qu'électrode négative. Avec ce système, ils arrivent à obtenir une rétention de capacité de 87 % à 2,2 V et à 0,5 A/g après 3000 cycles. Avireddy et al. [66] ont utilisé l'acétate de potassium 21 M avec l'oxyde de manganèse α -MnO₂ pour l'électrode positive et du MXène pour l'électrode négative. Ils arrivent à obtenir une rétention de capacité de 93 % pour une tension de 2,2 V à 1 A/g après 10 000 cycles.

En raison de ces résultats très encourageants, qui rassurent dans la possibilité d'utiliser des électrolytes aqueux dans les supercondensateurs, le sujet est en plein essor et chaque année de nombreuses publications apparaissent sur le sujet. Cependant, ils restent encore des zones d'ombres et des études sur le mécanisme de charge dans l'interphase électrode/électrolyte sont nécessaires pour optimiser ces systèmes.

4 Mécanisme de charge des supercondensateurs

4.a État de l'art

Le mécanisme d'adsorption des ions à l'interface électrode/électrolyte d'un supercondensateur dépend de plusieurs facteurs tels que l'interaction entre les ions, le solvant, la morphologie de l'interface, le matériau de l'électrode et la concentration de l'électrolyte, ...

Plusieurs études théoriques ont été faites d'abord pour essayer d'expliquer le comportement présenté dans la figure 5, c'est-à-dire, le fait que la capacité augmente quand on diminue la taille des pores du carbone [10][11]. Huang et al. [67] ont proposé des modèles théoriques basés sur un double cylindre électrique et des condensateurs électriques à cylindre filaire pour expliquer que la capacité maximale est atteinte quand la taille des pores corresponde à celles des ions et ces derniers sont très proches de la surface polarisée du carbone. Alors que Kondrat et al.[68][69] utilisent des modèles théoriques de champ moléculaire pour proposer que les contre-ions qui viennent des micropores chargées aident à l'entassement de co-ions lors de la charge et donc à l'augmentation de la capacité.

Cependant, cela reste très général et pour connaître le mécanisme de charge d'un supercondensateur en détail, on peut utiliser différentes techniques expérimentales qui permettent de sonder l'adsorption des ions à l'intérieur de la porosité du carbone suite à la polarisation des électrodes. Le Tableau 1 montre quelques études réalisées avec différentes techniques expérimentales.

Suite aux études présentés dans le Tableau 1, il est clair que le mécanisme de charge dépend fortement de l'électrolyte (interactions ion/ion, interaction ion/électrode, taille et forme des ions) et de l'électrode (distribution taille des pores, surface spécifique).

Tableau 1 : Récapitulatif des études sur le mécanisme de charge d'un supercondensateur
[70]

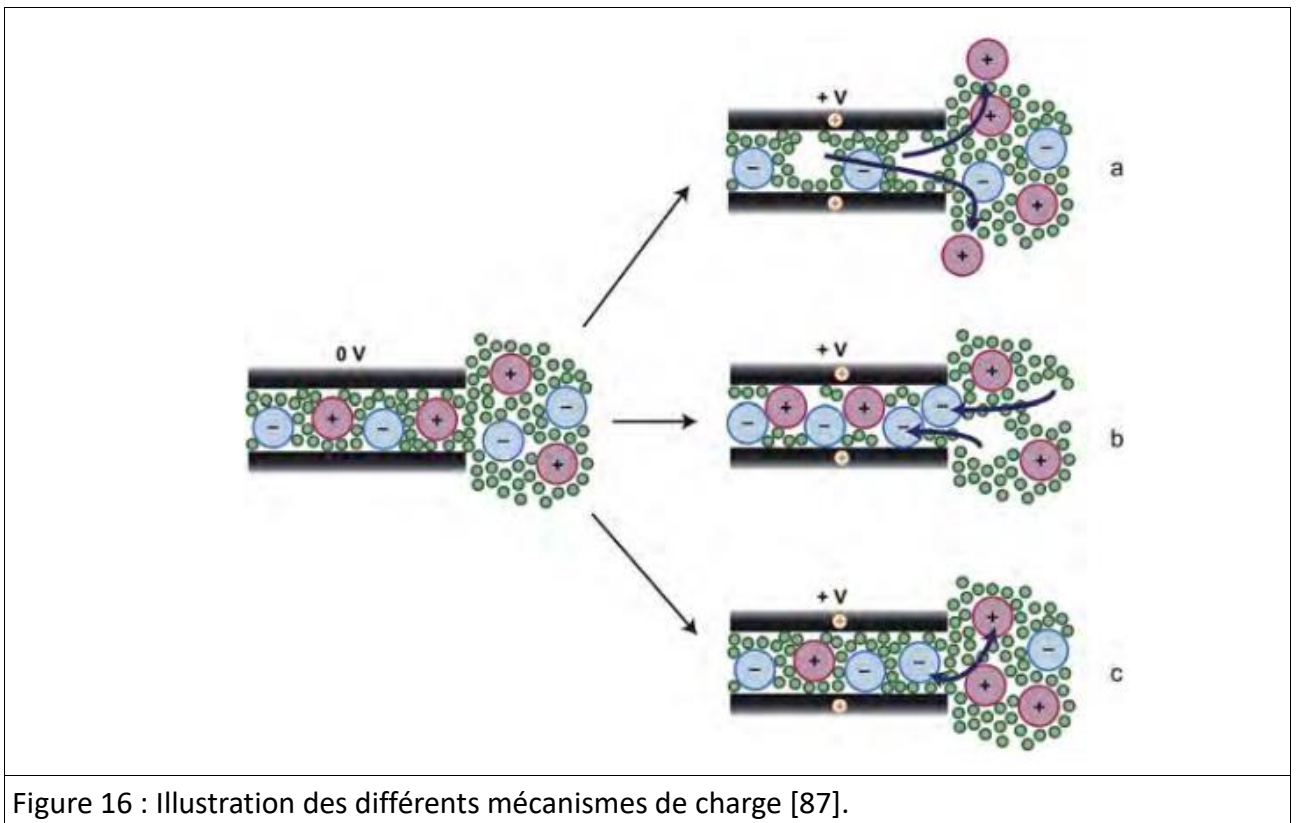
Technique	Électrodes	Électrolytes	Mécanisme de charge	Référence
SANS	Carbone activé	H ₂ SO ₄	Échange	71
SANS	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN, 1M	Échange	72
XRT-SANS	Carbone activé	CsCl, KCl et NaCl, 1M	Échange	73
IR	TiC-CDC	EMI-TFSI	Absorption	74
IR	Oignons de carbone	EMI-TFSI	Stockage en surface	74
IR	NCNF activées	EMI-TFSI	Échange	75
IR	NCNF activées	EMI-TFSI	Absorption	75
DM	CDC	BMI-PF ₆	Positive : adsorption pure de contre-ions Négative : échange	76, 77
	CDC	BMI-PF ₆ /ACN	Positive : échange d'ions + désorption de co-ions	76, 77
	Modèle en fente	EMI-TFSI	Positive : échange d'ions + désorption de co-ions	78
EQCM	Carbone activé	CsCl, 0,5M	Absorption de contre-ions	79
EQCM	Carbone activé	NBu ₄ Cl, 0,5M	Positive : adsorption de contre-ions Négative : désorption de co-ions	79
EQCM	Carbone activé	Organique	Faible tensions : échange Tensions intermédiaires : adsorption de contre-ions Fortes tensions : adsorption de contre-ions à la positive et à la négative	80
EQCM	CDC	EMI-TFSI	Positive : échange Négative : adsorption de contre-ions Fortes tensions : adsorption de contre-ions à la positive et à la négative	81
RMN <i>ex situ</i>	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN	Échange	82
	Carbone activé	Pyr ₁₃ TFSI	Positive : échange + désorption Négative : échange + adsorption	83
RMN <i>in situ</i>	Carbone activé	TEABF ₄ /ACN	Faible tensions : adsorption et désorption de cations Polarisation positive : échange Polarisation négative : adsorption de cation	84, 85, 86

En générale, il y a trois mécanismes identifiés pour le stockage des ions dans les micropores des électrodes du supercondensateur lors de la charge, comme le montre la Figure 16 :

a) L'expulsion des co-ions : Les co-ions sont expulsés des micropores tandis que les contre-ions restent donc les contre-ions sont en excès. Cela implique que la densité des ions confinés diminue.

b) L'adsorption des contre-ions: Les contre-ions à l'extérieur des pores rentrent dans les micropores et aucun co-ion est expulsé. Ce qui signifie que la densité des ions confinés augmente.

c) L'échange des ions: Les co-ions sont expulsés tandis que les contre-ions sont adsorbés. La charge ionique augmente à l'intérieur des pores alors que la quantité d'ions reste inchangée.



Plus en détail, en utilisant, la diffraction des neutrons, il est possible d'observer et de quantifier la diffusion des ions et l'évolution de concentration en fonction d'un potentiel donné. Le régime observé par diffusion aux petits angles, (SANS/SAXS), permet d'étudier l'accessibilité des molécules aux pores de différentes tailles. Le régime observé est principalement l'échange d'ions.

La spectroscopie infrarouge, quant à elle, permet de corrélérer les mouvements des paires des ions de l'électrolyte dans les micropores aux variations des pics d'absorption. Des différents mécanismes ont été trouvés en fonction de la texture poreuse du matériau actif.

Les simulations de dynamique moléculaire (DM) ont permis de quantifier des effets de surécran à l'interface électrode/électrolyte. Ils démontrent aussi l'importance de la microstructure et de la taille des pores sur la capacité. Les pores les plus petites permettent un stockage plus efficace de la charge et donc d'obtenir une capacité plus grande.

La microbalance à quartz électrochimique (EQCM) permet de suivre le changement de masse des électrodes pendant la charge et la décharge. Cette technique permet d'observer deux régimes de charge différents. Dans un électrolyte organique à des faibles tensions, le mécanisme de charge observé est l'échange d'ions alors qu'à forte tension le mécanisme de charge est une adsorption des contre-ions. Les mécanismes observés par EQCM seront différents en fonction de l'électrolyte. Dans un liquide ionique, pour l'électrode positive, le résultat est similaire que pour les électrolytes aqueux et organiques, alors que pour les électrodes négatives, ça correspond à l'adsorption de contre-ions dans la plage de tension étudiée.

La RMN est une technique quantitative (c'est-à-dire que l'aire des différents pics est proportionnellement reliée au nombre de spins et donc d'atomes dans un environnement chimique particulier). La RMN n'a pas besoin d'avoir d'ordre à longue distance et peut s'appliquer autant à des échantillons liquide comme solide. Cela permet d'observer le nombre d'ions adsorbés lors de la charge puisque les environnements chimiques d'un ion lors qu'il est à l'intérieur des pores ou à l'extérieur des pores sont différents, même si l'espèce adsorbée est soit liquide soit gazeuse. De plus, le fait qu'on observe juste un élément (^1H , ^{19}F , ^7Li ...)

permet de simplifier l'observation [88]. Différentes études ont montré l'intérêt de cette technique pour étudier le mécanisme de charge des supercondensateurs.

Compte tenu que dans ces travaux de thèse nous allons utiliser principalement la RMN pour comprendre l'interphase carbone/électrolyte, la section suivante présente plus en détail les résultats obtenus dans la littérature.

4.b RMN pour l'étude de l'interphase électrode/électrolyte

Comme nous l'avons mentionné avant, la RMN est sensible à l'environnement chimique des noyaux, cela va induire un décalage du déplacement chimique des différentes espèces adsorbées par rapport à ces mêmes espèces en dehors de la porosité du carbone. Un courant de cycle induit apparaît suite à l'application d'un champ magnétique B_0 , les électrons délocalisés sur la surface des cycles aromatiques vont engendrer une diminution locale du champ magnétique qui va être ressenti par les espèces adsorbées qui sont très proches de la surface du carbone. Ce changement local du champ magnétique est assez fort pour que sur le spectre RMN, on puisse observer un décalage du déplacement chimique. Dans le cas des carbones microporeux, ce décalage du déplacement chimique n'est mesuré que pour les espèces présentes dans les micropores et/ou mésopores. De plus, vu que la structure du carbone microporeux est un empilement de cycles aromatiques avec des électrons appariés, la réponse locale au champ magnétique sera généralement diamagnétique, c'est-à-dire que le décalage de déplacement chimique se fera vers des fréquences plus faibles [58] Plusieurs études ont démontré que le changement de déplacement chimique est indépendant de la molécule et du noyau étudié pour un carbone donné. La figure 17 montre des expériences de RMN réalisées sur l'électrolyte NEt_4BF_4 (1,5 M dans l'acétonitrile deutéré, CD_3CN) dans un carbone activé, les différents composants de l'électrolyte ont été étudiés séparément, en observant différents noyaux. En calculant la différence de déplacement chimique entre les noyaux dans les pores (in-pore) et ceux en dehors (ex-pore), ils remarquent que le

changement de déplacement chimique est dû à l'adsorption, et que celui-ci est indépendant de la molécule et du noyau étudié [88][89].

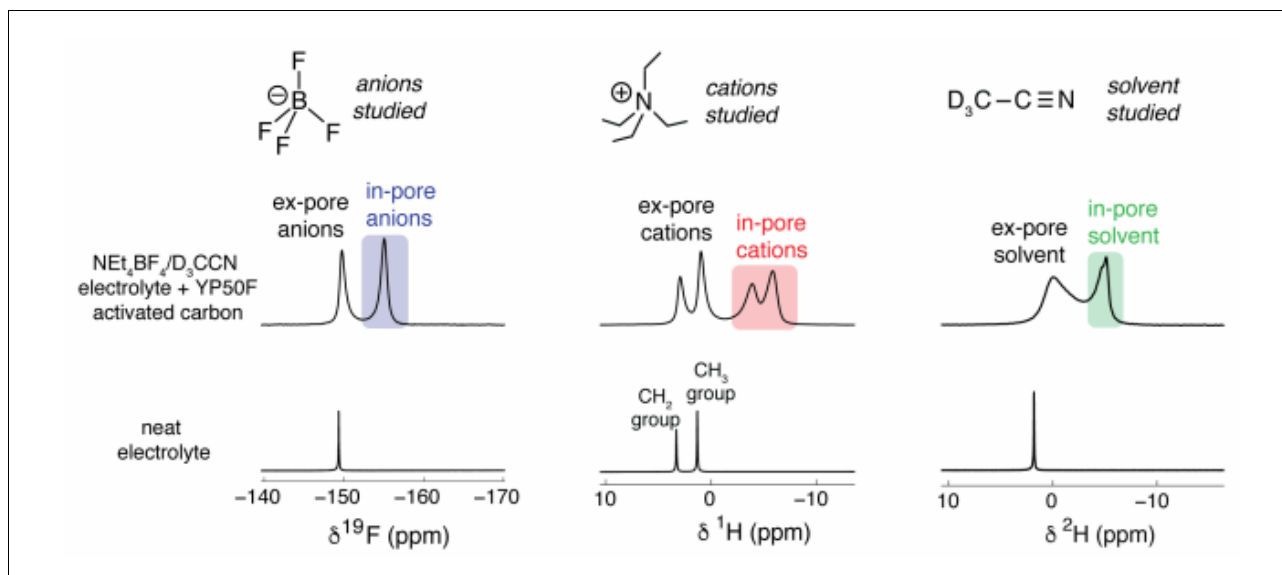


Figure 17 : Spectre ^{19}F , ^1H et ^2H d'un carbone activé imprégné avec du $\text{NEt}_4\text{-BF}_4$ / d-ACN (1,5 M) [90].

La représentation usuelle a été de modéliser les pores d'un carbone microporeux en utilisant des fentes, c'est-à-dire deux feuilles de graphène infinies séparées par une distance bien définie. Ce modèle peut conduire à des calculs erronés dû à l'absence de la bande interdite au point de Dirac. Pour pallier à ça, la DFT moléculaire a été utilisée, en modélisant la surface de carbone par des molécules polycycliques d'une taille définie [91].

Forse et al. (2014) [92], ont fait plusieurs modélisations des paramètres de RMN, où ils calculaient les variations du déplacement chimique indépendant du noyau (NICS) en fonction de la taille des molécules de carbone modèles (des coronènes) et la distance entre le plan de la molécule et le noyau observé en RMN. Ils constatent que la taille du modèle influence fortement le NICS. Pour le coronène, le NICS maximum est de -4,5 ppm alors que pour le dicircumcoronène, il est de -8 ppm (voir la figure 18). De plus, plus la molécule va s'éloigner de la surface du carbone, plus le NICS va tendre vers 0.

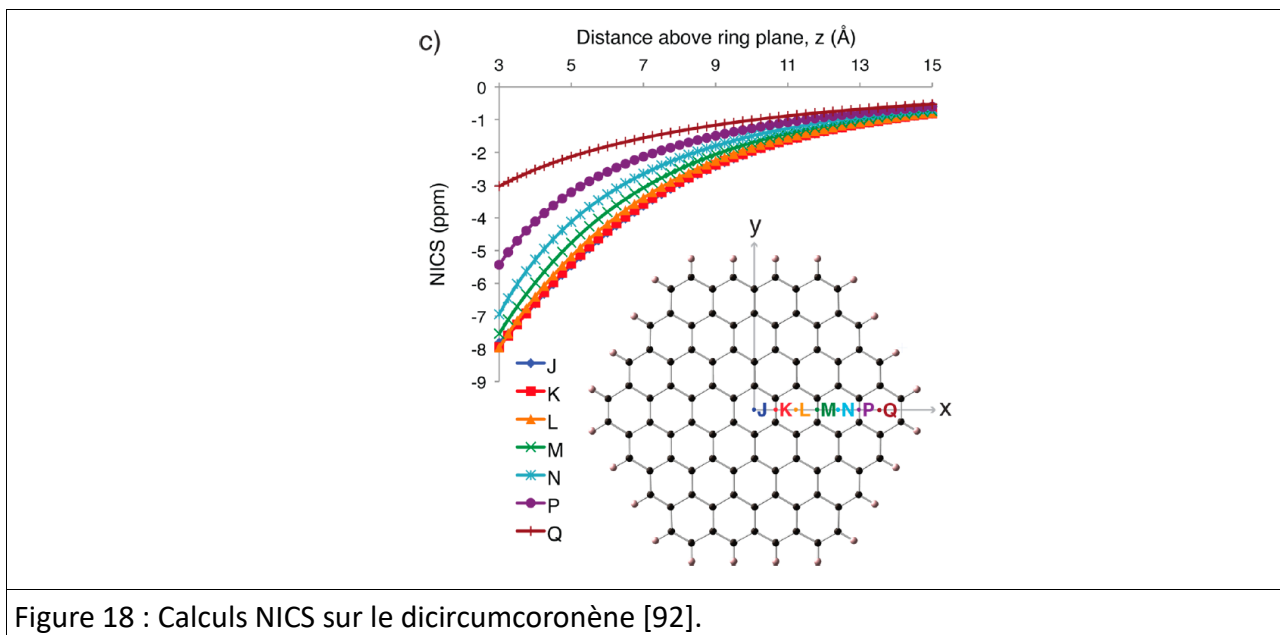


Figure 18 : Calculs NICS sur le dicircumcoronène [92].

De plus, pour des pores fendus avec 2 feuilles parallèles de la famille des coronènes, les effets du NICS s'additionnent approximativement. Il faut aussi prendre en compte la diffusion moléculaire rapide dans le pore en faisant la moyenne du profil NICS calculé. Plus la distance entre ces deux fragments de carbones augmente, plus la moyenne NICS va diminuer, cela signifie que plus les pores sont larges plus le décalage du courant annulaire diminue. Cependant ces effets sont encore mesurables pour de grands micropores et de petits mésopores [88].

Dans le cas des supercondensateurs, les ions de l'électrolyte peuvent être adsorbés spontanément ou électrostatiquement dans les pores du carbone activé. Lors de la charge, il y a une accumulation d'électrons à l'électrode négative et une diminution du nombre d'électrons à l'électrode positive qui vont être équilibrées par une charge ionique contraire à l'interface électrode/électrolyte. Vu que les électrodes dans les supercondensateurs sont des carbones microporeux, avec des tailles de pores similaires à celles des ions solvatés, il y a un effet de confinement. Le mécanisme d'électrosorption est encore mal compris, mais la RMN permet de distinguer les espèces adsorbées à l'intérieur des pores. Donc il est possible de suivre la quantité d'ions ainsi que les changements d'environnements locaux pendant la charge [93][2].

Des études ont été faites où les molécules de l'électrolyte liquide sont automatiquement adsorbées dans les micropores du carbone. Un « compactage dense » des ions a été observé : le volume total des ions de l'électrolyte est *bien plus grand* que le volume de pores disponible pour les électrolytes organiques, pour cela il faut que des interactions carbonées poreux-électrolyte soient présentes et que les couches de solvation soient profondément modifiées. Cela montre l'effet de confinement.

Ce phénomène est bien plus important pour les liquides ioniques, puisqu'il n'y a pas de solvant pour compléter les espaces entre deux ions. Dans le cas des électrolytes aqueux, les interactions ion/eau influencent plus l'adsorption spontanée. Même si les ions sont petits par rapport aux molécules chargées qui constituent les électrolytes organiques ou les liquides ioniques, l'interaction ion/eau plus forte amène une plus grande taille effective du complexe ion $(H_2O)_n$ qui s'insère dans les pores. Donc l'adsorption spontanée dépend des ions dans l'électrolyte [94].

Les différents mécanismes de charges peuvent être observés par RMN, puisqu'il est possible de quantifier la population d'ions adsorbés dans les électrodes. Une augmentation du signal de l'ion adsorbé durant la charge signifie une augmentation de la concentration, dans le cas contraire, une diminution du signal signifie une diminution de la concentration de l'ion adsorbé. Pour observer cette différence de signal, il est possible réaliser une expérience de RMN *ex situ* ou *in situ*.

Pour enregistrer un spectre RMN *ex situ* de nos électrodes, il faut démonter les cellules électrochimiques, détacher chaque électrode du collecteur de courant, remplir avec la poudre imbibée d'électrolyte un rotor ou un insert étanche (ici en Kel-F, inséré dans un rotor de 4 mm en ZrO_2) de façon à éviter la fuite de l'électrolyte, et le mettre en rotation à l'angle magique (MAS) dans une sonde accordée à la fréquence du noyau observé et insérée dans le champ magnétique du spectromètre. Cela permet d'avoir des spectres de haute résolution et d'effectuer des expériences plus complexes telles que des expériences d'échange et de corrélations. Le problème est que la tension de l'électrode ne peut être mesurée directement

par RMN, donc il y a un risque d'autodécharge entre l'arrêt de la charge et le passage de l'électrode dans le spectromètre RMN [88].

Il est aussi possible d'enregistrer un spectre RMN *in situ*, mais en l'absence de rotation à l'angle magique ce qui entraîne en général des pics larges et une perte de résolution [88]. Un supercondensateur composé de deux électrodes et d'un séparateur sous forme de disques de 5-6 mm de diamètre sont placés dans une cellule étanche spéciale insérée dans la bobine de détection de la sonde. Ces mesures sont faites à une tension constante appliquée aux bornes de la cellule et les spectres RMN sont acquis après avoir atteint l'équilibre électrochimique. L'avantage de cette façon de faire est que la tension appliquée est connue.

Par exemple, pour un supercondensateur YP50F dans du 1.5 M tétraéthylphosphonium ($\text{PEt}_4\text{-BF}_4$) / ACN [87], des spectres RMN *in situ* ^{31}P pour les cations et ^{19}F pour les anions ont permis de démontrer qu'un mécanisme d'échange d'ions a lieu dans l'électrode positive à la charge car la population de cations diminue dans les pores et la population d'anions augmente. Pour l'électrode négative, il y a un mécanisme d'adsorption des contre-ions puisque la population de cations dans les pores augmente alors que celle des anions reste constante. Cependant, la charge électronique globale de la cellule reste constante. De plus la RMN *in situ* sur des supercondensateurs carbone/carbone dans le $\text{NEt}_4\text{-BF}_4$ / d-ACN avec une configuration optimisée pour sembler aux supercondensateurs commerciales ont permis de montrer des évidences de l'effet de la porosité du carbone sur le mécanisme d'échange des ions [86]. 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 carbones avec une porosité dominée par des nano-pores avec une contribution accrue des anions dans le mécanisme de charge.

Luo et al. ont utilisé la RMN *in situ* sur une cellule de $0,8 \text{ mol.kg}^{-1}$ de $\text{NaF}_{(\text{aq})}$ avec des électrodes PDC. Les pores du PDC sont ont de petites pores (0,58 nm en taille moyenne), l'adsorption spontanée ne s'effectue pas à cause de la grande taille des ions solvatés. Il faut une tension minimum de 0,4 V pour forcer les ions à se désolvater partiellement et les faire rentrer dans les pores. La taille des ions solvatés pour l'adsorption et l'électrosorption est donc importante dans le cas des électrolytes aqueux [95]. L'électrosorption provoque un

changement de l'intensité de résonance dans les pores ainsi qu'une modification des déplacements chimiques des ions adsorbés.

4.c Mécanisme de charge à l'interphase Électrode/Électrolyte dans des WIS

Les sections précédentes montrent l'effort réalisé dans les dernières années pour comprendre le mécanisme de stockage des charges dans les supercondensateurs carbone/carbone.

Après les résultats, il est clair que le mécanisme de charge dépend à la fois du matériau carboné d'électrode et de l'électrolyte. Cela implique que le développement de nouveaux électrolytes comme les WISE nécessite d'être accompagné de nouvelles études sur le mécanisme de charge. Cela est indispensable pour guider le choix du couple électrode/électrolyte et optimiser la performance des supercondensateurs à base de WISE.

A cause de la nouveauté des électrolytes WIS, il y a que très peu d'études dans la littérature concernant l'étude des mécanismes. Etant donné que la structure et les propriétés physico-chimiques des électrolytes WIS diffèrent de celles des électrolytes dilués, il est normal de penser que la double couche électrique soit différente [55]. Dans le cas des électrolytes WIS, il faut prendre en compte l'influence des espèces ioniques présentes en grande quantité sur la structure de la double couche électrique. De plus, l'interaction ion/eau n'est pas symétrique puisqu'il y a différents cations et anions avec des tailles plus grandes que celles des molécules d'eau. Comme montré dans la section 3.b.iv pour les WISE à base de LiTFSI, l'eau solvate surtout les cations et non les anions [54]. En raison de leur structure, il est fréquent de comparer les électrolytes WIS avec les liquides ioniques, donc il est intéressant d'utiliser les connaissances sur la double couche à l'interface liquide ionique/électrode pour mieux comprendre la double couche à l'interface WIS/électrode. Les liquides ioniques ont des domaines polaires/apolaires qui s'étendent sur quelques nanomètres [96]. En effet le peu d'eau contenue dans les liquides va aller autour des anions en formant des liaisons hydrogène et en créant des zones riches en anions. Dans le cas des électrolytes WIS, ils possèdent des grandes zones soit riches en anions soit riches en cations autour des électrodes chargées [97].

De ce fait, à partir de 3 M, le nombre de paires anion-anion ou cation-anion commence à être important et un réseau interconnecté riche en ions apparaît [22]. Cela est confirmé par Lewis et al. [98] qui retrouvent qu'à partir de 3 M, le nombre de paires d'ion commence à être significatif. Cependant, même si dans les WISE, la présence d'ions est très grande, ils restent encore des molécules d'eau. Miyazaki et al. [99] expliquent que dans le régime water-in-salt, il y a une présence de clusters de molécules d'eau 99 % du temps. Ces clusters n'excèdent pas plus de 5 molécules d'eau et sont majoritairement des clusters avec 1 ou 2 molécules. Ces clusters se comportent énergétiquement comme des molécules d'eau isolées. De ce fait, il est difficile de les réduire en hydrogène. Li et al. [100], montrent par dynamique moléculaire, que les molécules d'eau dans un électrolyte water-in-salt sont fortement liées dans la sphère de solvation des ions. Dans le cas du LiTFSI, ils se trouvent autour des ions lithium, et n'interviennent pas sur la variation de capacité du supercondensateur.

En conclusion, tous les travaux réalisés jusqu'à maintenant montrent à travers différentes simulations que les électrolytes water-in-salt sont composés principalement de nano-structures auto-assemblées avec des fortes interactions ion-ion. Cela amène à la formation de grands domaines riches en cation ou en anion à la surface des électrodes pendant la charge des supercondensateurs.

Tous ces travaux théoriques sur la formation de la double couche dans des supercondensateurs avec des carbones dans des électrolytes WIS ne sont que des études préliminaires nécessaires pour poser les bases. Cependant il est nécessaire de réaliser plus d'études expérimentales pour appuyer les simulations et avancer dans la compréhension de ces systèmes. Ainsi, un des objectifs de ce travail de thèse sera d'approfondir le mécanisme de charge en utilisant des techniques expérimentales telles que la RMN.

5 Conclusion et objectif de la thèse

Suite à l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre, nous pouvons affirmer que les électrolytes aqueux sont une alternative viable pour développer des supercondensateurs plus respectueux avec l'environnement et moins coûteux. Il a été démontré que les performances en termes d'énergie et de puissance d'un supercondensateur utilisant un électrolyte aqueux est proche de celle obtenue dans des supercondensateurs en milieu organique.

En particulier, ces dernières années on a vu augmenter l'intérêt envers les électrolytes aqueux très concentrés (water-in-salt electrolytes, WISE) car le peu des molécules d'eau dans ces électrolytes permet de diminuer les problèmes de la limitation thermodynamique dû à l'électrolyse de l'eau. Comme dans le cas des batteries, le LiTFSI est le sel le plus utilisé avec des tensions de cellule annoncées entre 2.2 V et 2.4 V pour des supercondensateurs carbone/carbone avec des solutions à 21 mol.kg⁻¹. Cependant le LiTFSI présente un coût très élevé, qui ne sera pas négligeable en raison des hautes concentrations des WISE, une grande toxicité et ne peut pas travailler à basses températures. Pour réduire les coûts et la toxicité des électrolytes, dans la littérature nous trouvons qu'un petit nombre d'études avec des autres WISEs, surtout dans le domaine des supercondensateurs.

Le développement de nouveaux électrolytes comme les WISE nécessite d'être accompagné de nouvelles études sur le mécanisme de charge. Cela est indispensable pour guider le choix du couple électrode/électrolyte et optimiser la performance des supercondensateurs à base de WISE. Nous avons montré que tous les travaux théoriques sur la formation de la double couche dans des supercondensateurs avec des carbones dans des électrolytes WIS ne sont que des études préliminaires nécessaires pour poser les bases. Cependant il est nécessaire de réaliser plus d'études expérimentales pour appuyer les simulations et avancer dans la compréhension de ces systèmes. Dans ce sens, parmi les différentes techniques expérimentales utilisées pour connaître le mécanisme de charge d'un supercondensateur, la RMN est une technique quantitative que permet d'observer le nombre d'ions adsorbés lors de la charge puisque les environnements chimiques d'un ion lors qu'il est

à l'intérieur des pores ou à l'extérieur des pores sont différents, même si l'espèce adsorbée est soit liquide soit gazeuse.

Suite à ces travaux nous nous sommes fixés deux objectifs pour les travaux de thèse :

- Dans un premier temps, explorer des WISEs avec des sels peu coûteux et non toxiques permettant de développer des supercondensateurs avec des performances électrochimiques proches de celles des supercondensateurs commerciaux avec des électrolytes organiques.
- Dans un second temps, l'objectif serait d'utiliser la RMN pour comprendre les interactions et les phénomènes localisés à l'interface électrode/électrolyte lors de la charge et de la décharge à l'échelle moléculaire.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

1 Matériaux

1.a Matériau d'électrode

Le carbone utilisé dans cette thèse est un carbone poreux conventionnel, disponible dans le commerce (Norit (Cabot) DLC Super 50). Le carbone poreux est obtenu par la carbonisation des coques de noix de coco suivie par une activation physique avec la vapeur d'eau.

Le carbone a été analysé par adsorption de gaz afin d'étudier sa texture poreuse. La surface spécifique et la distribution de tailles des pores pour les deux poudres de carbones ont été obtenues à partir des isothermes d'absorption de N_2 à 77 K et du CO_2 à 273 K (Tableau 1). 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 (Figure 1).

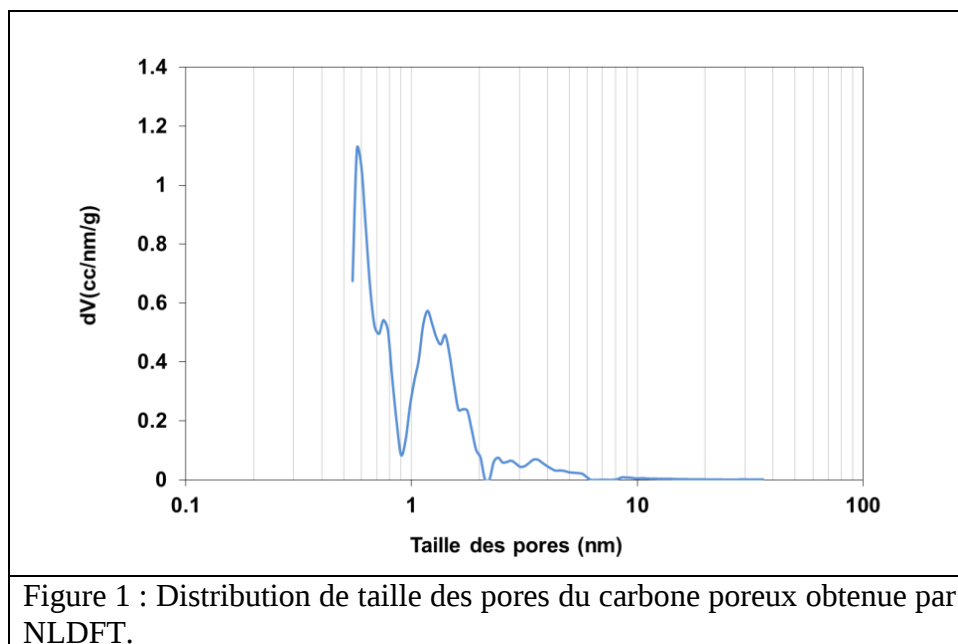


Tableau 1 Caractéristiques texturales du carbone poreux

	$S_{BET}(N_2)$ 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 Poreux	1560	1519	0.58	0.62	0.21

D'après la Figure 1 et le Tableau 1, le carbone présente une surface spécifique élevée avec des tailles de pores principalement dans la gamme des micropores de moins de 2 nm mais avec une présence non négligeable de mésopores.

1.b Electrolyte

Les électrolytes utilisés durant cette thèse sont des électrolytes aqueux. Pour étudier l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone, nous avons préparé des solutions à base d'acétate de potassium à des concentrations de 1 M, 5 M, 10 M, 15 M et 25 M ou M représente l'unité de molalité. Il faut savoir qu'à très haute concentration où le ratio solvant/sel est quasiment identique, la concentration molaire (moles de sel dans 1L de solution) est différente de la molalité (moles de sel dans 1 kg de solvant, ici 1 L d'eau à température ambiante). Ensuite pour étudier l'effet du cation ou de l'anion dans les performances électrochimiques, nous avons préparé des solutions d'acétate de césium à 25 M et 40 M et du formate de potassium à 25 M et 40 M.

Considérant que dans les électrolytes water-in-salt nous avons une petite quantité d'eau dans la solution, il est nécessaire de prendre certaines précautions pour obtenir des électrolytes avec la bonne concentration et pour que la concentration reste constante avec le temps. Pour cela, les sels sont stockés en boîte à gant pour éviter qu'ils absorbent l'humidité

de l'air ambiant car ce sont des produits très hygroscopiques. Les sels sont pesés et mis dans un flacon fermé avec un septum en boîte à gant. Cela permet, d'une part, de calculer précisément la quantité de sel dans la solution finale et d'autre part que la concentration de la solution n'évolue pas au court du temps en adsorbant l'eau de l'air ambiant. En fonction de la concentration voulue et de la masse pesée, on calcule le volume d'eau pure à rajouter. Celui-ci est rajouté en dehors de la boîte à gants à l'aide d'une seringue à travers du septum. Finalement, la solution est dégazée avec un gaz inerte pendant une quinzaine de minutes pour éliminer l'oxygène contenue dans l'eau. Pour cela on injecte de façon continue à travers le septum un gaz inerte, N_2 ou Ar, et on évacue la surpression par une autre aiguille. La concentration des solutions est ensuite confirmée par RMN du 1H (avec le rapport entre les nombres d'hydrogènes de l'eau et de l'anion).

Le pH et la conductivité des différents électrolytes a été mesurés avec un pH-mètre de marque METTLER. Pour chaque électrolyte, on prélève 20 mL qu'on met dans un petit flacon contenant un barreau aimanté. Chaque mesure se fait sous agitation magnétique. On mesure d'abord le pH puis la conductivité (σ). A partir de ces différentes valeurs en fonction de la concentration, il est possible de tracer pour chaque électrolyte $pH=f(M)$ et $\sigma=f(M)$.

2 Caractérisation électrochimique

2.a Mise en forme des électrodes

Des électrodes autosupportées de carbone sont obtenues en mélangeant 85% de carbone activé qui est la matière active, 5% de noir de carbone qui permet d'améliorer la conductivité et de 10% de PTFE (polytétrafluoroéthylène, ou Téflon®) comme liant. Le tout est mélangé dans un bécher, avec de l'éthanol sous agitation à 77°C, 1°C en-dessous de la température d'ébullition de l'éthanol. Cela permet d'évaporer le solvant le plus rapidement possible sans pour autant détériorer le mélange. Lorsqu'il n'y a plus de solvant, il ne reste plus qu'une pâte qu'on aplatit grossièrement pour obtenir un film d'une épaisseur d'environ 200 μm . Puis le film est laminé avec un calandreur jusqu'à obtenir une épaisseur de $\sim 180 \mu m$. Lorsque le film est prêt, il est mis dans une étuve à 100°C pour un temps minimum de 12 heures pour éliminer

toute trace d'éthanol. Quand le film de carbone est sec, on découpe les électrodes grâce à un emporte-pièce de 1 cm de diamètre.

2.b Assemblage des cellules électrochimiques

Le fait d'utiliser des électrolytes aqueux, le montage des cellules est fait à l'air libre. La caractérisation électrochimique des matériaux/systèmes a été réalisée avec des cellules Swagelok®. Pour des systèmes à deux électrodes, les électrodes de carbone sont déposées sur des collecteurs de courant en or et séparés par un séparateur en fibre de verre d'une épaisseur de 670 μm et une taille des pores de 2.7 μm (Whatmann®). Pour les cellules à trois électrodes on rajoute une électrode de référence Ag/AgCl. Dans le cas des électrolytes les plus concentrés, il faut prendre certaines précautions pour les intégrer dans la cellule électrochimique. Comme il a été indiqué précédemment, à cause de la faible teneur en eau de ces électrolytes et de leur caractère hygroscopique, il faut éviter au maximum leur contact avec l'air ambiant pour assurer une concentration constante et une bonne reproductibilité des mesures électrochimiques. Pour cela on prélève la quantité souhaitée d'électrolyte avec une seringue au travers du septum de la bouteille et on compense la quantité de liquide prélevée avec de l'Argon préalablement introduit dans un ballon de boudin et relié par une aiguille à la bouteille. Ensuite on introduit l'électrolyte dans la cellule qu'on ferme hermétiquement rapidement. La Figure 2 montre une photo d'une cellule à deux électrodes.

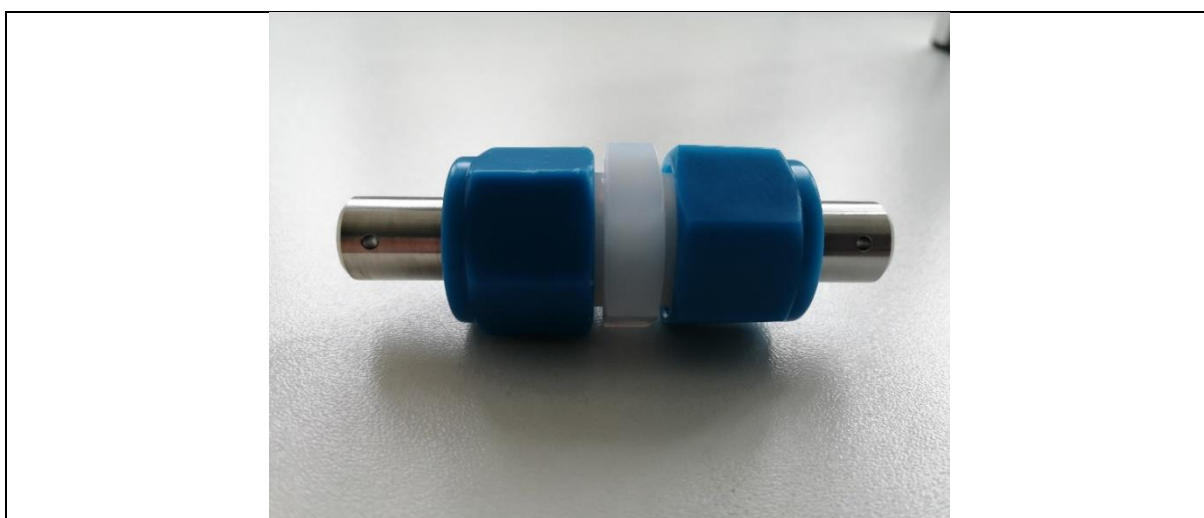


Figure 2 : Cellule Swagelok® à deux électrodes.

2.c Techniques électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont faites sur des potentiostats MPG-2, VMP3 ou VSP5 (Biologic®) avec le logiciel Ec-Lab (Figure 3). Pour les expériences à différentes températures, les supercondensateurs sont dans une enceinte climatique (Votsch®).



Figure 3. Potentiostats/Galvanostats.

Les différentes expériences électrochimiques réalisés dans ce travail de thèse sont décrites ci-dessous :

2.c.i Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV) est une technique d'analyse électrochimique qui consiste à balayer entre deux potentiels à une vitesse constante déterminée et à mesurer l'intensité obtenue. On réalise la voltamétrie cyclique dans des cellules à deux ou à trois électrodes. Ces deux expériences permettent d'observer des phénomènes différents.

La voltamétrie cyclique dans une cellule à trois électrodes permet de caractériser le couple électrode/électrolyte et ainsi de connaître la fenêtre de stabilité de l'électrolyte quand on utilise un matériau d'électrode donné. Pour réaliser ces mesures, on assemble la cellule avec l'électrode de carbone nanoporeux comme électrode de travail, une électrode de

référence (Ag/AgCl) et une contre-électrode en graphite ou en carbone nanoporeux mais possédant une masse plus grande que l'électrode de travail pour être sûr que la contre-électrode adsorbe tous les contre-ions. Les mesures en cellules à trois électrodes nous permettent aussi de détecter la présence des réactions d'oxydo-réduction par la présence des pics d'intensité en oxydation ou réduction. L'intensité des pics dépend de plusieurs facteurs comme la surface de l'électrode, le potentiel appliqué et la concentration de l'espèce étudiée. L'allure de la courbe nous renseigne sur la réversibilité des réactions. En effet, pour une réaction parfaitement réversible, les pics cathodiques et anodiques apparaissent à la même valeur de potentiel. Dans la réalité, si la différence entre le pic d'oxydation et le pic de réduction d'une espèce est de l'ordre de 100 mV au maximum, on considère la réaction comme étant réversible.

La voltamétrie cyclique dans des cellules à deux électrodes permet de caractériser les supercondensateurs et obtenir des grandeurs caractéristiques comme la capacité spécifique ainsi que d'explorer d'une façon qualitative la tension de travail.

De notre côté nous utilisons la voltamétrie cyclique (CV) comme technique pour conditionner le supercondensateur avant de réaliser toute mesure électrochimique. Le conditionnement consiste à augmenter la tension du supercondensateur petit à petit en réalisant cinq cycles de CV à chaque tension jusqu'à qu'on arrive à la tension de travail. Ce conditionnement est important puisque l'entrée et la sortie des ions dans les pores des électrodes permet de préparer progressivement le supercondensateur à atteindre sa tension de fonctionnement en facilitant le transfert des ions et en éliminant toutes les réactions irréversibles liées aux différentes fonctionnalités de surfaces du carbone. Ce conditionnement peut être aussi fait par cyclage galvanostatique.

2.c.ii Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à charger/décharger l'électrode ou le supercondensateur à un potentiel/tension voulu avec un courant constant choisi. Cette technique est plus précise pour calculer la capacité spécifique, la densité d'énergie et la densité de puissance que la voltamétrie cyclique. En plus d'obtenir des grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur, j'ai utilisé pendant mes travaux de thèse la technique de cyclage galvanostatique pour déterminer le comportement du supercondensateur en fonction de la densité de courant, la tension maximale de travail des supercondensateurs, la répartition des potentiels entre l'électrode positive et négative pendant la charge/décharge du supercondensateur et leur durée de vie à une tension de travail.

Pour explorer la tension maximale de travail avec chaque électrolyte qu'on a étudié, on réalise des charges/décharges galvanostatiques en augmentant la tension comme montre la Figure 4.

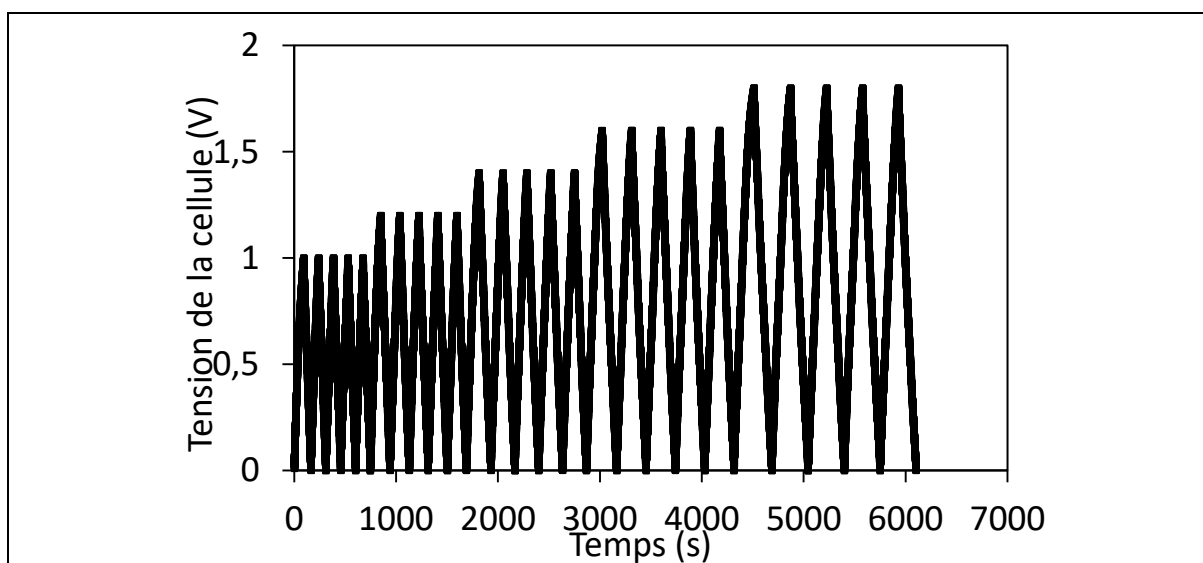
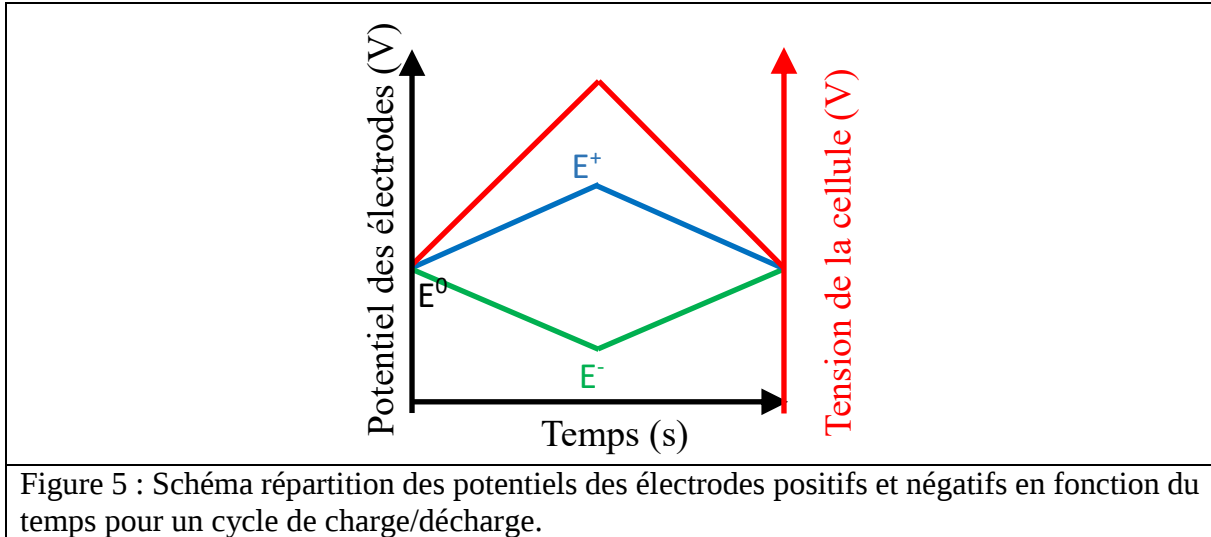


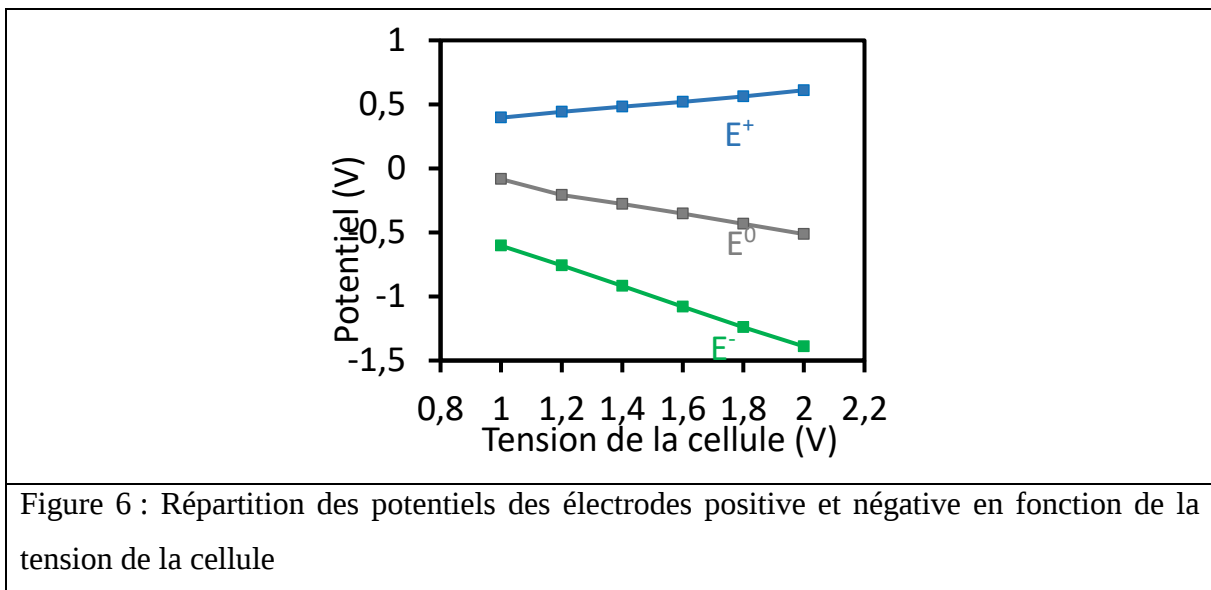
Figure 4 : Charge/décharge galvanostatique en augmentant la tension.

A partir de cette expérience nous pouvons obtenir d'un côté la capacité en fonction de la tension de travail et de l'autre l'efficacité en fonction de la tension de travail. L'efficacité est calculée en divisant le temps de décharge par le temps de charge et nous donne une idée de la quantité de charge qu'on peut récupérer pendant la décharge et donc de la réversibilité du processus de stockage des charges.

Si on introduit une électrode de référence (Ag/AgCl dans notre cas) entre les deux électrodes nous pouvons obtenir aussi la répartition des potentiels entre l'électrode positive et négative pour chaque tension de travail comme montre le schéma de la Figure 5.



Avec les valeurs de E^+ (potentiel atteint par l'électrode positive à la tension de cellule), E^- (potentiel atteint par l'électrode positive à la tension de cellule) et E^0 (potentiel des électrodes quand la tension de cellule revient à 0 V) obtenues pour chaque tension de travail, il est possible de tracer un graphique qui représente la répartition des potentiels des électrodes en fonction de la tension de la cellule (Figure 6).



Nous pouvons aussi fixer la tension de travail et réaliser des cyclages galvanostatiques à différentes densités de courant entre 0.1 et 10 A.g⁻¹. Comme cela nous pouvons explorer le comportement en puissance avec les différents électrolytes par une observation de la rétention de capacité à des hautes densités de courant.

2.c.iii Floating

Pour déterminer la durée de vie d'un supercondensateur nous avons choisi la technique appelée « floating ». Le floating consiste à maintenir la cellule électrochimique à sa tension maximale pendant un certain temps. Pour évaluer le comportement du système dans le temps nous mesurons la capacité à chaque heure de floating en réalisant quelques cycles de charge/décharge galvanostatique. Le protocole de mesure est présenté dans la Figure 7 :

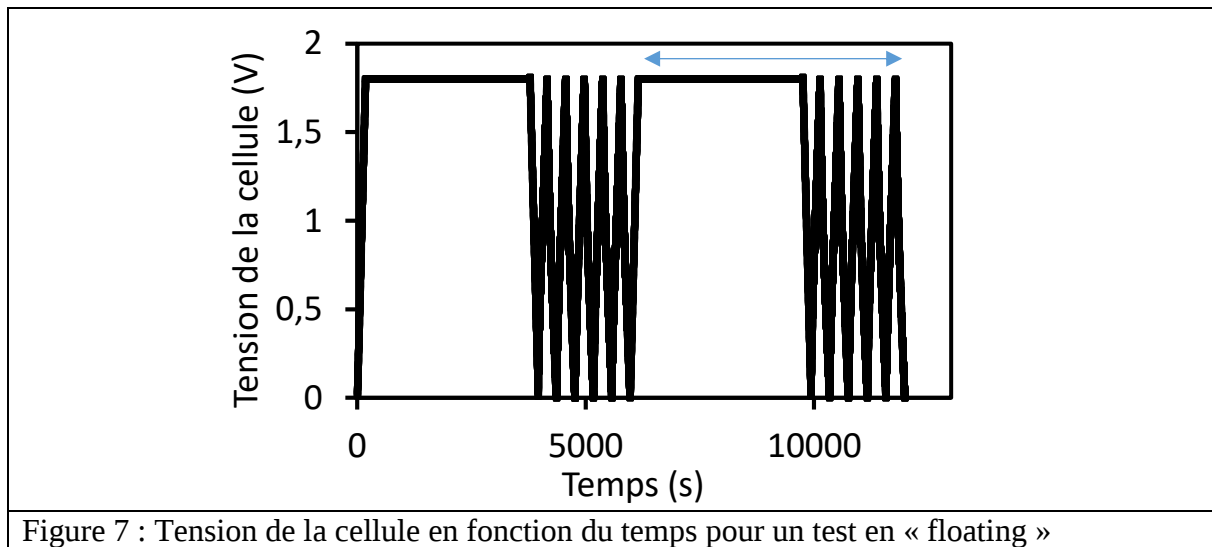


Figure 7 : Tension de la cellule en fonction du temps pour un test en « floating »

Cette méthode présente l'avantage d'être plus rapide qu'un cyclage galvanostatique standard pendant des milliers de cycles. La durée de vie d'un supercondensateur est donc présentée dans ce manuscrit comme la capacité spécifique en fonction du temps passé à tension constante en mode « floating ».

2.c.iv Spectroscopie d'impédance

Cette technique consiste à perturber le supercondensateur par un signal sinusoïdal. Dans ce cas-ci on applique un sinus à un potentiel et on observe comment le supercondensateur

suit la perturbation à l'état de l'équilibre. L'amplitude du signal est de l'ordre de 10mV et on fait varier la fréquence entre 10 Hz et 20 kHz. Avec le signal réponse, on peut tracer le diagramme de Nyquist ($-imp(Z) = f(Re(Z))$). A partir de ce graphique, on peut déterminer deux valeurs qui sont l'ESR et l'EDR.

L'ESR (Equivalent series resistance) compare le supercondensateur à des condensateurs et inducteurs idéaux en série avec une résistance. L'ESR correspond donc à la somme de toutes les résistances des composants de la cellule mais la principale contribution est la résistance à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. De son côté l'EDR (Equivalent distributed resistance) est dû à la résistance de la solution ionique dans les pores de l'électrode. La valeur de l'EDR évoluera donc en fonction de la conductivité de l'électrolyte et de la porosité de l'électrode. Pour obtenir l'ESR, il suffit de regarder sur l'abscisse du diagramme de Nyquist aux hautes fréquences (dans notre cas, cette fréquence est de 10 kHz). Pour extraire l'EDR, il faut regarder le croisement entre l'axe des abscisses et le prolongement de la droite de la partie capacitive de l'impédance dans la zone des basses fréquences.

3 RMN

La spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) utilise les propriétés du spin de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique élevé. Le champ magnétique B_0 , créé par l'aimant supraconducteur, a pour effet d'aligner légèrement les spins avec lui-même, ce qui crée une aimantation macroscopique. Chaque isotope possède un rapport gyromagnétique unique, donnant une gamme d'énergie de transition entre états de spin dans le champ magnétique, cela permet de voir juste un seul type de noyau par expérience en général. Quand les spins sont soumis à une impulsion de rayonnement radiofréquence (RF) dont la fréquence est résonante avec la différence d'énergie entre deux états possibles du spin nucléaire observé, on peut obtenir un signal de précession libre venant de l'aimantation des spins, et dont la transformée de Fourier donne le spectre en fréquence des différents spins de l'échantillon. L'aimantation va revenir à son état initial suivant une

évolution exponentielle avec une constante de temps caractéristique qu'on nomme le temps de relaxation T_1 , et après un délai de récupération ($5 \times T_1$ si on veut récupérer 100% de l'aimantation), on a récupéré suffisamment d'aimantation pour recommencer l'expérience.

La fréquence de résonance qui est proportionnelle au champ magnétique de l'aimant (ici un spectromètre Bruker fonctionnant à 7T soit 300 MHz pour ^1H) et au rapport gyromagnétique de l'isotope, dans le cas de cette thèse, les atomes observés sont l'hydrogène ^1H (100% abondant), le césium ^{133}Cs (100% abondant) et le potassium ^{39}K (95% abondant).

La fréquence de résonance dépend de l'environnement du noyau. La RMN peut donner des informations sûres :

- la nature et le nombre d'atomes voisins des noyaux étudiés ;
- la liaison chimique ;
- la conformation moléculaire ;
- les distances interatomiques ;
- la mobilité moléculaire ;
- la configuration relative ou absolue de certains centres chiraux ;
- etc.

Dans le cas de cette thèse, il sera possible de déterminer la concentration de sel dans l'électrolyte et dans les pores des électrodes à partir des ratios des signaux en RMN ^1H du solvant (H_2O) et de l'anion.

Les échantillons qui ont été analysés en RMN, sont : l'électrolyte seul, le carbone mouillé avec l'électrolyte et le carbone chargé à une tension donnée (conditionnement par voltamétrie cyclique jusqu'à la tension voulue puis chargé et maintenu pendant 15 min à la tension finale). Dans le cas de l'électrolyte, un insert étanche en Kel-F® est rempli avec de l'électrolyte puis lui-même placé dans un rotor en ZrO_2 de diamètre externe 4 mm. Dans le cas de l'électrode, l'électrode est entièrement mise dans l'insert étanche en Kel-F. Le rotor est en rotation à l'angle magique ($54,7^\circ$ par rapport au champ magnétique, ce qui permet de moyenner les interactions anisotropes) à la fréquence de 5 kHz (5000 tours/seconde). Pour chaque électrolyte, on regarde le proton puisque l'acétate ou le formate ainsi que l'eau contiennent des protons. Pour l'acétate de césium, le césium ^{133}Cs est aussi regardé.

Une fois que le rotor contenant l'insert avec l'échantillon est en rotation à 5 kHz dans le spectromètre RMN, il est nécessaire d'optimiser différents paramètres expérimentaux. Le premier est l'homogénéité du champ magnétique B_0 . Quand le rotor est dans le spectromètre, le champ magnétique B_0 de la machine n'est pas totalement uniforme, cela est dû à la sonde, au rotor et à l'échantillon. Un champ inhomogène élargit les raies et peut donner lieu à des pics fantômes résultant de l'inhomogénéité du champ magnétique. Des bobines dites de « shim », qui sont capables de générer des champs magnétiques de différentes formes vont permettre d'homogénéiser le champ magnétique dans la zone de l'échantillon en ajustant le courant passant dans chaque bobine. En temps normal, il suffit d'homogénéiser le champ une seule fois pour la série d'expérience qui va suivre, mais dans le cas de cette thèse, chaque électrode de carbone est chargée à différentes tensions (c'est-à-dire que l'échantillon contient plus ou moins d'électrons et a donc une susceptibilité variable) et peut remplir l'insert de manière différente, et ces facteurs peuvent perturber le champ magnétique B_0 . Pour compenser cela, il faut homogénéiser le champ pour chaque échantillon. Le champ magnétique varie donc légèrement à chaque fois, et un pic (celui de l'eau libre à 4.8 ppm) sert de référence en fréquence dans chaque échantillon.

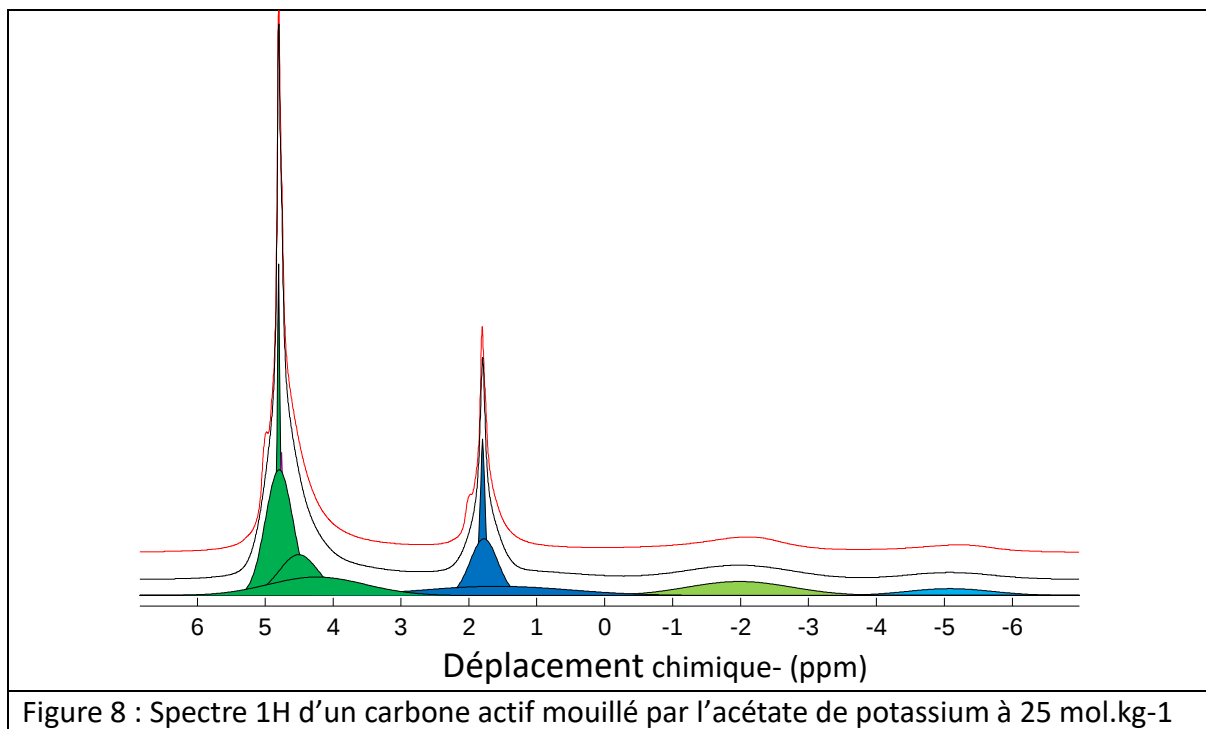
Le second paramètre à connaître est le temps de relaxation. Il existe la relaxation longitudinale (caractérisée par une constante de temps T_1) qui correspond à un retour à

l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation et la relaxation transversale (caractérisée par T_2), qui correspond à la disparition de l'aimantation transverse créée par l'impulsion RF et va influencer la largeur à mi-hauteur des pics observées ($\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$). On va s'intéresser surtout au temps de relaxation longitudinal T_1 qui dépend de la mobilité des molécules : la vitesse de relaxation $1/T_1$ atteint un maximum pour des mouvements ayant un temps caractéristique de corrélation proche de $1/\nu_0$ (où ν_0 est la fréquence de Larmor). Dans le cas de petites molécules dans un solvant peu visqueux, le T_1 du ^1H est de l'ordre de la seconde, et dès que la viscosité augmente où que les molécules interagissent avec un matériau immobile (comme un carbone poreux), T_1 va se raccourcir (quelques dizaines à centaines de ms). De plus, la proximité d'électrons célibataires (ayant un spin électronique) génère un mécanisme de relaxation, et par conséquent T_1 tend à diminuer avec la quantité de charge stockée sur l'électrode. C'est donc logique que, pour différentes de concentration d'un électrolyte, la viscosité change et donc le temps de relaxation T_1 aussi, et de plus, le fait de charger les électrodes à différentes tensions change aussi le temps de relaxation T_1 .

Le troisième paramètre concerne la longueur de l'impulsion RF qui doit basculer l'aimantation de 90° pour maximiser le signal obtenu. Cette valeur est optimisée en général une seule fois pour une grande série d'échantillons, car elle varie peu par la suite. Dans notre cas, on obtient une longueur d'impulsion de $3.4 \mu\text{s}$ pour une puissance de 50 W, ce qui correspond à un champ RF de 24.717 kHz.

Lors que le spectre est obtenu, on utilise le logiciel dmfit pour décomposer le spectre en composantes individuelles comme le montre la Figure 8, et obtenir l'aire des différentes composantes de chaque espèce pour pouvoir calculer la proportion de chaque molécule ou ion dans chaque environnement. En général, pour un spin donné, on va devoir introduire au moins deux composantes [82] : la partie libre (une raie Lorentzienne, au déplacement chimique peu décalé par rapport à sa position dans l'électrolyte, correspondant à une molécule rarement exposée à la surface de carbone, donc dans la méso- ou macroporosité de l'électrode) et la partie adsorbée (une raie Gausso-Lorentzienne plus large, correspondant à un environnement désordonné, décalée d'environ 0.2 ppm par rapport à la raie principale en l'absence de charges électroniques). On doit également tenir compte de la présence d'autres environnements : les molécules dans des environnements intermédiaires (plus ou moins

proches de la surface de carbones) peuvent avoir un signal légèrement décalé (1-5 ppm) et complexifier l'interprétation des spectres.



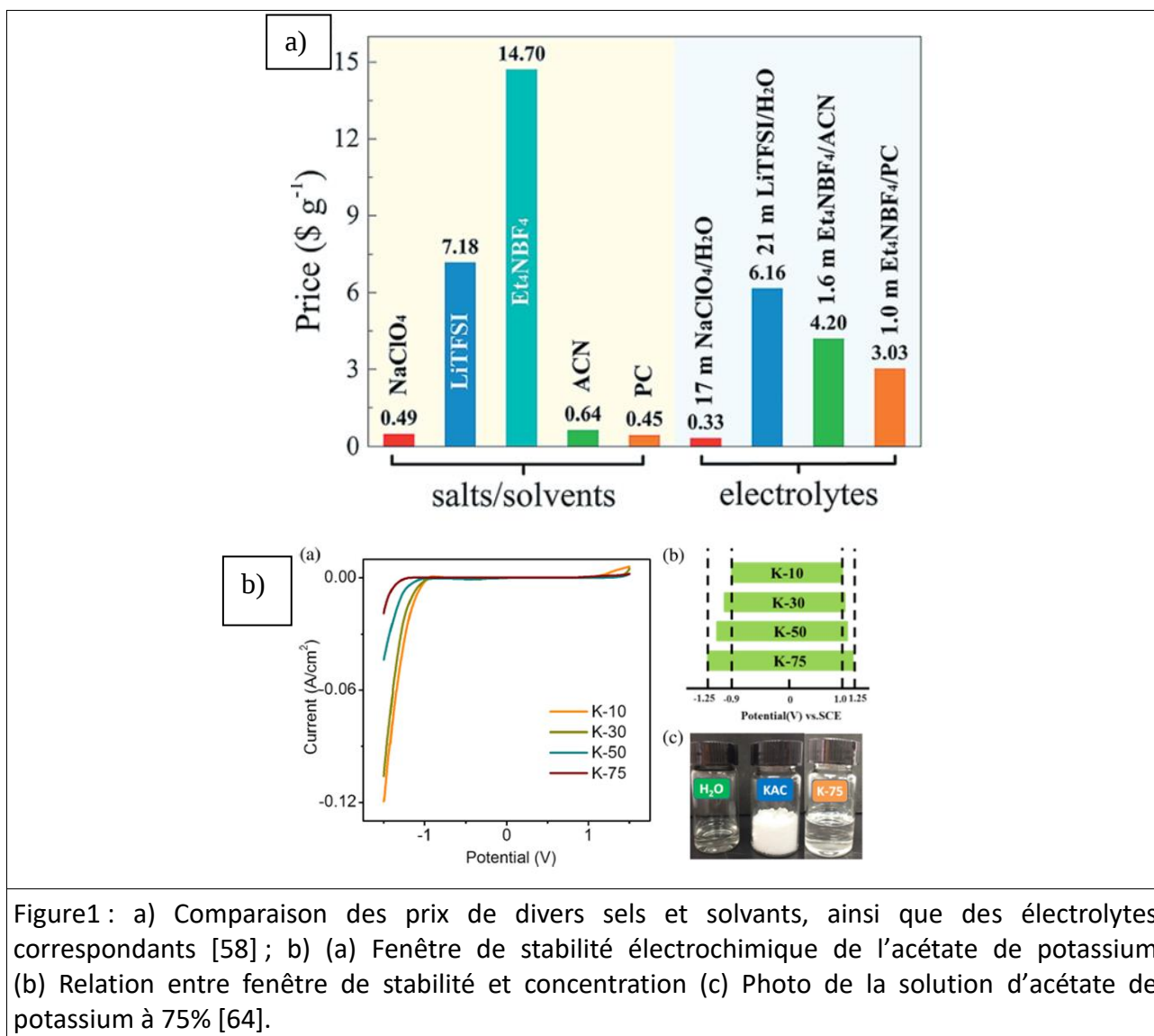
Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge

1 Introduction

Pour ce travail de thèse nous avons centré notre attention sur l'acétate de potassium (AcK) pour l'utiliser comme électrolyte aqueux dans des supercondensateurs carbone/carbone. On a choisi l'acétate de potassium pour différentes raisons. D'abord, l'acétate de potassium est un sel avec une haute limite de solubilité dans l'eau (27 mol.kg^{-1} soit un ratio massique eau:sel de 1:2), donc on peut facilement atteindre des régimes *water-in-salt*. Il est aussi très peu coûteux comparé à d'autres électrolytes classiques car son coût, $0.05\text{-}0.1 \text{ \$ g}^{-1}$ (Aldrich), est bien moindre que pour le sel de l'électrolyte organique (TEABF₄) et même que pour le LiTFSI (Figure 1a). Finalement avec un électrolyte à base d'AcK nous pourrions facilement explorer en partie le mécanisme de charge/décharge d'un supercondensateur carbone/carbone grâce à la RMN. En fait, en RMN du ¹H, nous pouvons bien distinguer l'eau et l'acétate et ses différents environnements chimiques. Entre autres, il sera possible, en faisant le rapport des différentes aires des pics de l'eau et de l'acétate, obtenir la concentration relative à l'intérieur et à l'extérieur des pores. Malheureusement, la RMN du potassium-39 (³⁹K, ⁴⁰K et ⁴¹K sont observables, mais seul ³⁹K est suffisamment sensible) donne peu d'informations car les pics sont larges et ne permettent pas de distinguer l'état adsorbé/libre des ions K⁺.

De plus on trouve très peu des études avec l'acétate de potassium comme électrolyte pour supercondensateurs (tableau 1, chapitre 1). Dans le seul article où l'acétate de potassium est utilisé comme WISE dans un supercondensateur carbone/carbone, il a été montré que l'augmentation de concentration permet d'augmenter la fenêtre de stabilité et que l'augmentation de la fenêtre de stabilité se fait principalement du côté de l'électrode négative (Figure 1b). Pour un supercondensateur carbone/carbone avec un électrolyte à 75 % massique d'AcK, les auteurs ont annoncé une tension de cellule de 2.0 V et une rétention de capacité de 88% sur 10 000 cycles [64].

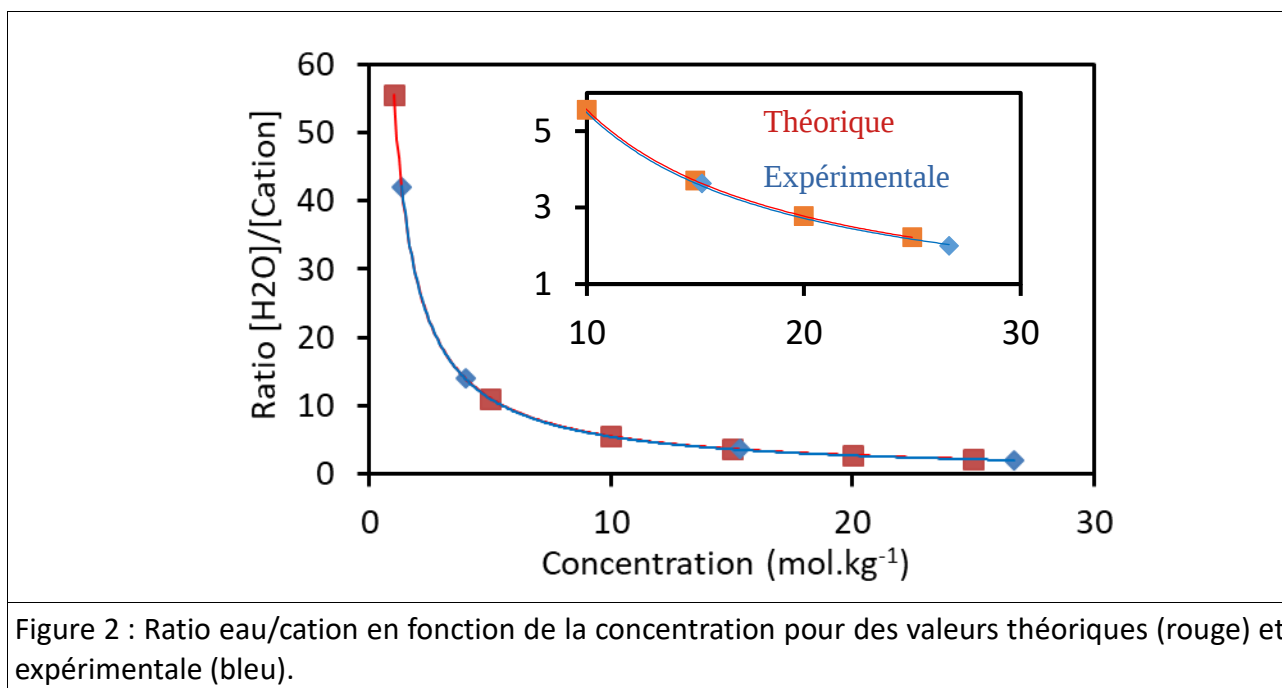
Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.



Le premier objectif de ce chapitre est d'abord de confirmer que l'acétate de potassium est un candidat possible en tant qu'électrolyte non nocif pour obtenir un supercondensateur à haute densité d'énergie. Ensuite le second objectif est de comprendre les mécanismes de charge/décharge d'un supercondensateur avec un WISE. Pour cela, on a utilisé différentes techniques électrochimiques et de la RMN sur des électrolytes avec des concentrations différentes et à des températures différentes.

2 Caractérisation physico-chimique des solutions

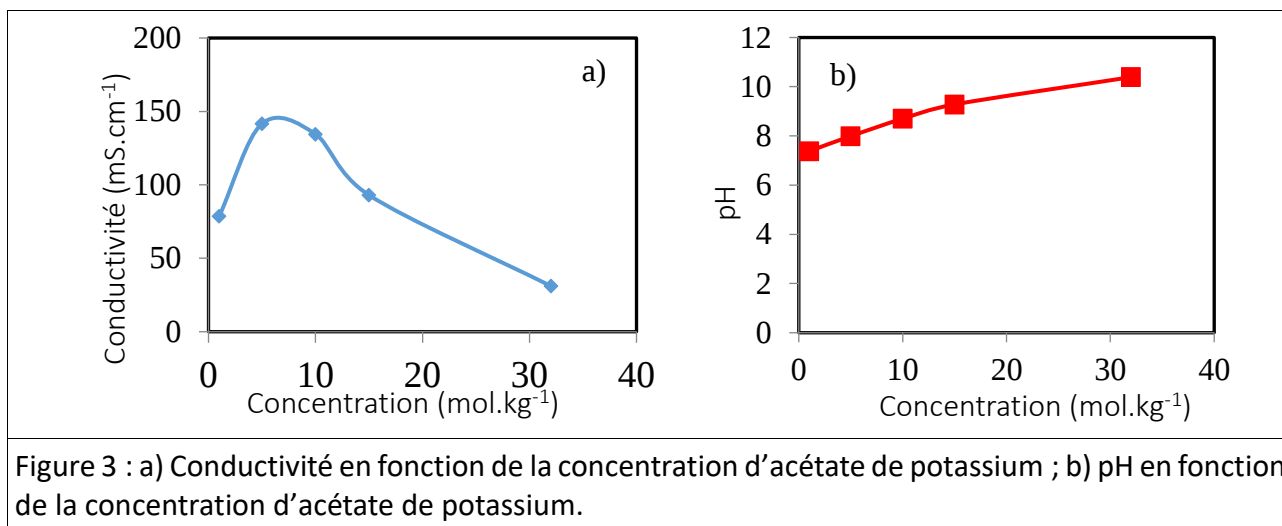
Nous avons réalisé des solutions avec de l'acétate de potassium à différentes concentrations molales (par kg de solvant) : 1 mol.kg⁻¹, 5 mol.kg⁻¹, 10 mol.kg⁻¹, 15 mol.kg⁻¹ et 25 mol.kg⁻¹. Compte tenu du caractère hygroscopique de l'acétate de potassium, chaque solution a été faite dans des flacons fermés avec un septum pour éviter tout contact de la solution hygroscopique avec l'humidité ambiante et la diminution de sa concentration qui en résulterait. La figure 1 montre le ratio eau/cation en fonction de la concentration calculée théoriquement et obtenu à partir des spectres RMN ¹H.



La figure montre que le ratio eau/cation se réduit beaucoup pour des concentrations comprises entre 15 et 25 mol.kg⁻¹. Par conséquent, si on veut vraiment avoir une concentration donnée pour étudier l'effet de la concentration dans les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de la solution, il est important de manipuler les sels et les solutions avec précaution pour ne pas les mettre en contact avec l'humidité ambiante et

d'être très rigoureux à la pesée des composants de la solution car il suffit de quelques gouttes d'eau pour changer considérablement la concentration.

Dans les travaux de Stigliano et al. [101] nous pouvons trouver une caractérisation physico-chimique complète des solutions à base d'acétate de potassium à différentes concentrations et températures où on trouve que son comportement ne présente pas des caractéristiques particulières qui pourraient le différencier d'autres sels. De notre côté, nous avons mesuré la conductivité et le pH en fonction de la concentration et les résultats sont présentés dans la figure 3.



La conductivité est grandement influencée par la concentration. Entre 1 à 5 mol.kg^{-1} , la conductivité augmente fortement, ensuite elle atteint un maximum entre 5 et 10 mol.kg^{-1} , puis diminue. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à partir d'une certaine concentration, la structure de l'électrolyte change. Selon les travaux de Wu et al. [102], la quantité d'ions libres est affectée de manière significative par trois facteurs : la concentration ionique, l'association ionique et la solvation. L'influence de l'association ionique et de la solvation ionique sont négligeables lorsque la solution est à faible concentration, puisque que les distances sont suffisamment grandes entre les cations et anions libres. A ce moment, la conductivité électrique peut être augmentée si la quantité d'ions libres est augmentée en ajoutant plus d'ions. Par contre quand on augmente la concentration, les cations et anions (incluant également les ions hydratés) sont proches les uns des autres, et une association ionique peut

se produire entre les ions de charges opposées. En raison de cette association, le nombre d'ions libres est réduit, conduisant par conséquent à la réduction de la conductivité électrique et à une augmentation de la viscosité et la densité [101].

En fait, Han et al. ont déterminé par des simulations de Dynamique Moléculaire (DM) [103], que dans une solution diluée de AcK, l'ion K^+ est principalement solvaté avec l'eau et bien séparé de l'anion acétate par une ou plusieurs couches d'hydratation, et il y a, en plus, de grands domaines d'eau « libres ». L'augmentation de la concentration produit une transition de la solution aqueuse à un électrolyte de type « liquide ionique » comme était observé pour des autres WISE auparavant. La DM montre que, dans cette transition, il y a la disparition de l'eau « libre » jusqu'au moment où l'eau devient majoritairement « pontante » entre deux ions de charges opposées (solvent separated ion pairs -SIP- comme dans $K^+-(H_2O)-Ac^-$) et qu'on commence à voir des interactions directes ion-ion (contact ion pair -CIP- comme K^+-Ac^-). Cela aura une grande influence sur le mécanisme de charge de l'interphase électrode/électrolyte.

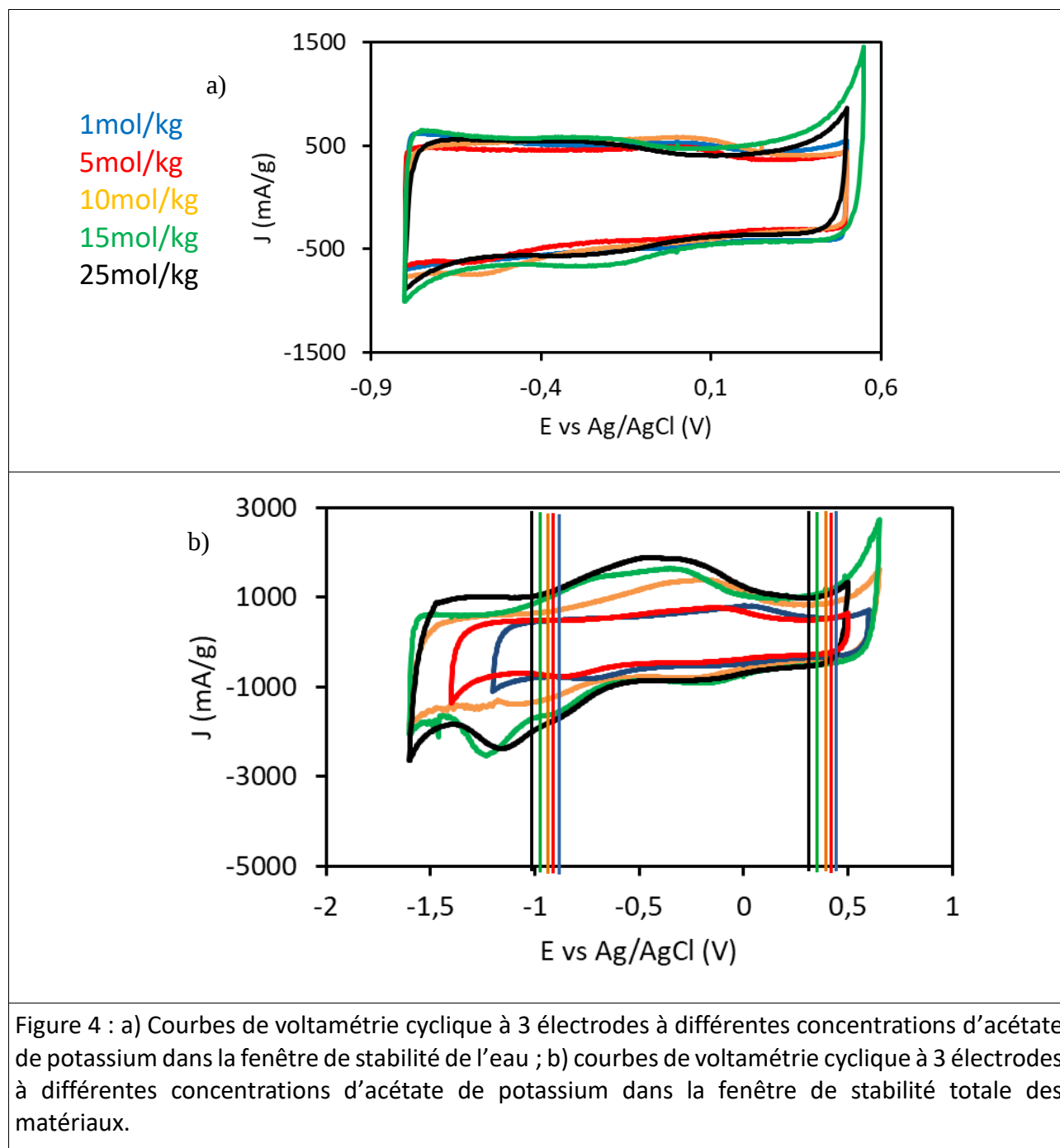
Une autre caractéristique qui peut évoluer avec l'augmentation de la concentration, c'est le pH. Dans le cas de l'AcK à basse concentration, le pH est neutre. Dès que la concentration augmente, l'ajout d'ions va modifier le pH, dans le cas de l'acétate de potassium, le pH augmente. Cependant, l'augmentation du pH reste relativement faible et on peut toujours se demander le sens du pH quand on est dans des solutions très fortement concentrées.

3 Caractérisation électrochimique

3.a Effet de la concentration dans la capacité du carbone et dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte

La figure 4 montre les courbes de voltamétrie cyclique (CV) obtenues dans une cellule à trois électrodes avec une électrode de travail en carbone poreux (AC) dans un électrolyte à base d'acétate de potassium à différentes concentrations (1 mol.kg^{-1} , 5 mol.kg^{-1} , 10 mol.kg^{-1} , 15 mol.kg^{-1} et 25 mol.kg^{-1}). La figure 4a montre des voltamogrammes dans une fenêtre de

potentiel dans les limites thermodynamiques de stabilité de l'eau alors que la Figure 4b montre les courbes de voltamétrie dans la fenêtre de stabilité totale du matériau d'électrode dans chaque électrolyte.



Dans la Figure 4a, nous observons que dans la fenêtre de stabilité de l'eau il y a une très faible contribution pseudocapacitive avec des pics peu intenses liés à l'activité redox des

groupes de surface du carbone. Finalement, l'effet de la double couche électrique est principalement en jeu et la concentration de l'électrolyte a très peu d'effet sur la capacité spécifique du carbone. La figure 4b montre que les différences entre les électrolytes sont visibles quand on polarise le carbone au-delà des limites thermodynamiques de la stabilité de l'eau. Ces limites sont normalement calculées avec l'équation de Nernst et le pH. Pour une solution diluée, le calcul est simple car on peut considérer que l'activité de l'eau est égale à 1. Cependant, pour une solution très concentrée (25 mol.kg^{-1}), sachant que le ratio AcK/eau est d'environ 1:2.22, on ne peut plus assumer que l'activité de l'eau est égale à 1. L'activité de l'eau à 25°C pour une solution de 25 mol.kg^{-1} est de 0.22 [104]. Par contre cette différence en activité n'a pas un grand impact dans les valeurs calculées des potentiels d'oxydation ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) ou réduction ($E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$) de l'eau. On a un $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ à -0.62 V vs NHE et un $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ à 0.61 V vs NHE si l'activité de l'eau valait 1 et $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ à -0.61 V vs NHE et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ à 0.63 V vs NHE pour une activité de l'eau de 0.22. Les limites thermodynamiques calculées en fonction de la concentration, sont représentées par des traits verticaux dans la Figure 4b.

En augmentant la concentration, la première chose à constater, c'est l'augmentation de la fenêtre de stabilité. La fenêtre de stabilité du carbone AC passe de 1.8 V avec de l'acétate de potassium à 1 mol.kg^{-1} , à 2.2 V pour une concentration de 25 mol.kg^{-1} . On remarque que l'augmentation de la fenêtre de stabilité se fait surtout du côté des potentiels négatifs. Du côté des potentiels positifs, le potentiel reste autour de 0.5 V alors, le surpotentiel est de l'ordre de 0.1 V . Cela est dû au fait que le carbone de l'électrode positive s'oxyde à des potentiels plus faibles que l'eau, comme il avait déjà été observé dans des électrolytes aqueux à base d'ions sulfate [36-41]. Par contre, le surpotentiel à polarisation négative est fortement impacté par la concentration de l'électrolyte. La valeur du surpotentiel observé pour l'électrolyte à 1 mol.kg^{-1} est de 0.66 V tandis que des valeurs aussi élevées que 1.08 V sont observés quand la concentration est de 25 mol.kg^{-1} .

Dans la fenêtre totale de stabilité du carbone, nous observons des différences dans la capacité en fonction de la concentration en raison de l'apparition de différents pics redox. A 1 mol.kg^{-1} , il y a deux pics l'un à -0.67 V et l'autre à 0.003 V . Ces pics correspondent au pic de réduction de l'eau pour former de l'hydrogène naissant qui va venir s'électroadsorber dans la

porosité du carbone et à l'oxydation de cet hydrogène adsorbé, respectivement. En augmentant la concentration, ces deux pics se décalent vers des potentiels négatifs.

Pour des concentrations à partir de 15 mol.kg^{-1} , un nouveau couple redox apparaît avec un potentiel de réduction de -1.10 V pendant la polarisation anodique et un potentiel d'oxydation d'environ -0.5 V pendant la polarisation cathodique. Ces pics ont été assignés par le passé pour plusieurs électrolytes aqueux à différentes réactions rédox réversibles impliquant l'hydrogène naissant produit par la réduction de l'eau et le carbone [36-41]. Dans la figure, il apparaît clairement que ce type de réaction est favorisée en augmentant la concentration de l'électrolyte, probablement à cause de la variation des interactions ion/ion et ion/eau. Finalement, comme pour tous les WISE, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte favorise l'augmentation de l'ESW grâce à la diminution du nombre de molécules d'eau libres [45, 58, 64, 59, 60, 61, 62, 63].

3.b Effet de la concentration de l'électrolyte dans le fonctionnement et la performance d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone

Une fois qu'on connaît le comportement du matériau carboné face aux électrolytes à base d'acétate de potassium à différentes concentrations, nous allons étudier l'effet de la concentration de l'électrolyte dans le fonctionnement et la performance d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone avec un carbone AC dans les deux électrodes.

D'abord, la figure 5a montre le diagramme de Nyquist des supercondensateurs à base d'acétate de potassium à différentes concentrations après assemblage, alors que la figure 5b montre la résistance série équivalente (ESR) et la résistance distribuée équivalente (EDR) du supercondensateur et la conductivité de la solution à différentes concentrations.

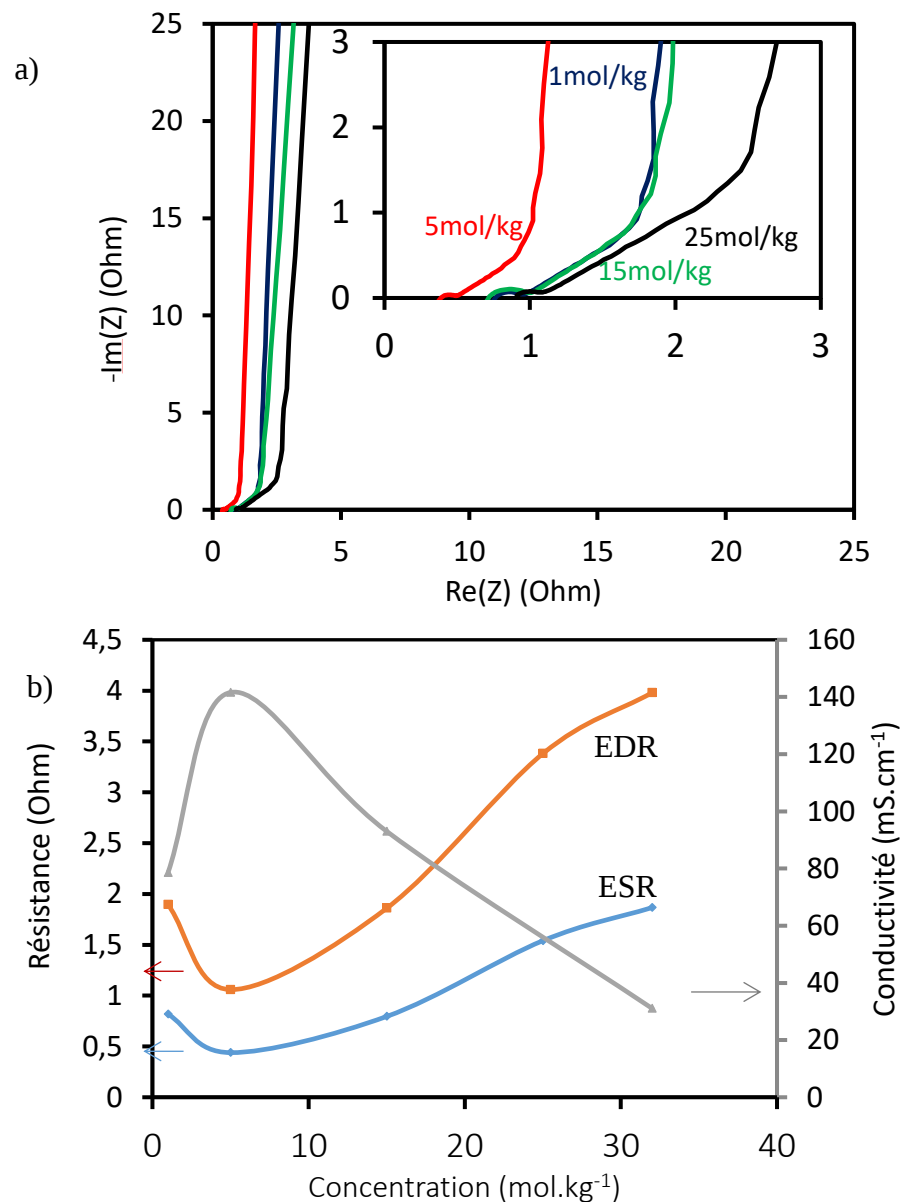


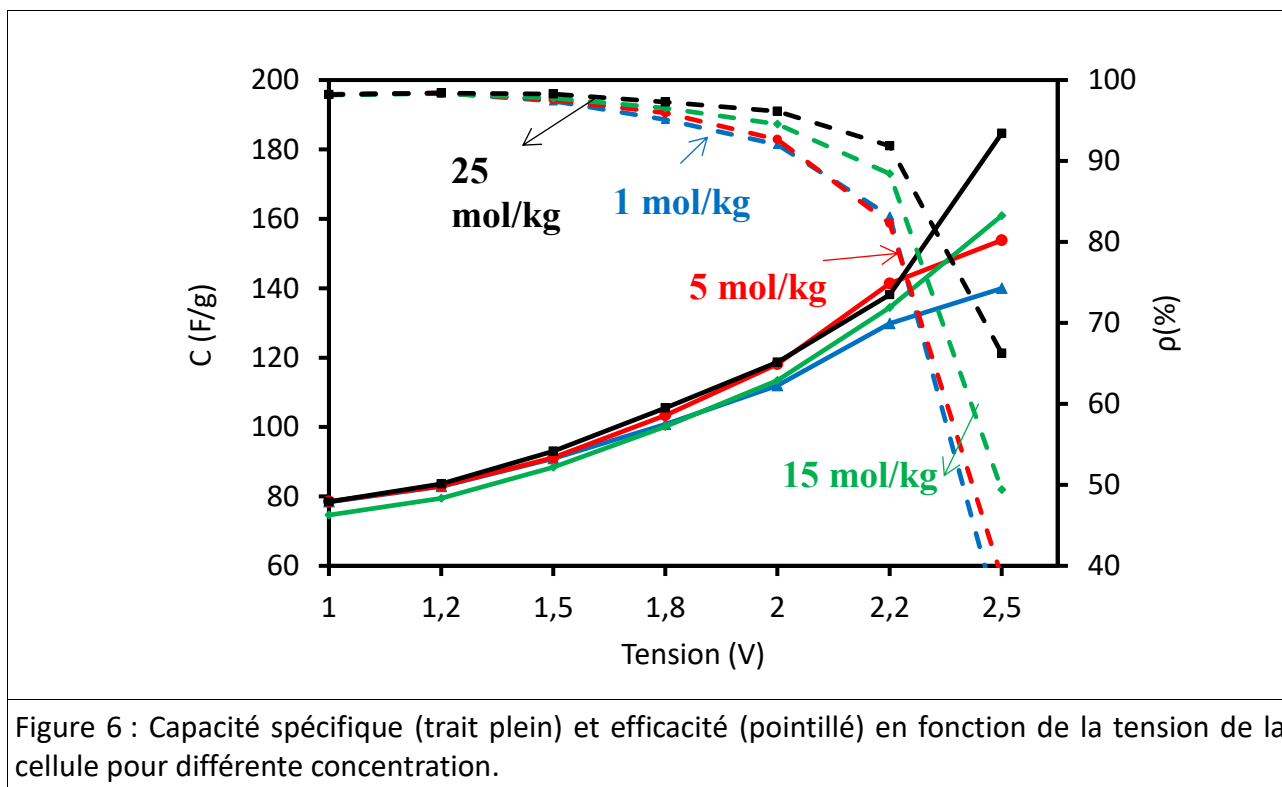
Figure 5 : a) Diagramme de Nyquist à différentes concentration ; b) Conductivité et résistances en fonction de la concentration.

Sur le diagramme de Nyquist (Figure 5a), on trouve que lorsque la concentration augmente (1 mol.kg⁻¹ à 5 mol.kg⁻¹), il y a un déplacement vers la gauche de la courbe. Dès que la concentration de 5 mol.kg⁻¹ est dépassée, la courbe se déplace vers la droite. Cela signifie que de 1 mol.kg⁻¹ à 5 mol.kg⁻¹, la résistance diminue et au-delà de 5 mol.kg⁻¹ la résistance augmente. A partir des expériences présentées dans la Figure 5a, nous avons calculé l'ESR (Electrical Serial Resistance) et l'EDR (Electrical Distributed Resistance) que nous avons

représenté avec la conductivité des solutions dans la Figure 5b. Dans les deux cas, on retrouve la diminution des résistances jusqu'à une concentration de 5 mol.kg⁻¹ puis une augmentation. Cela suit la tendance observée pour la conductivité des solutions. Par contre, l'augmentation de la concentration a plus d'effet sur l'EDR que l'ESR. Pour rappel, l'ESR est l'addition des résistances de tous les éléments et interfaces du supercondensateur alors que l'EDR est liée à la diffusion des ions dans les pores de l'électrode. Quand la concentration augmente, il y a de plus en plus d'ions dans l'électrolyte et les interactions ion-ion sont plus fortes (avec la formation probable de SIPs et de CIPs) ce qui engendre une forte augmentation de l'EDR.

Ensuite, avec l'idée de déterminer les conditions de travail optimales, nous avons réalisé des charges/décharges galvanostatiques à différentes tensions de travail (entre 1.0 V et 2.5 V) sur des supercondensateurs avec des électrolytes en acétate de potassium à différentes concentrations.

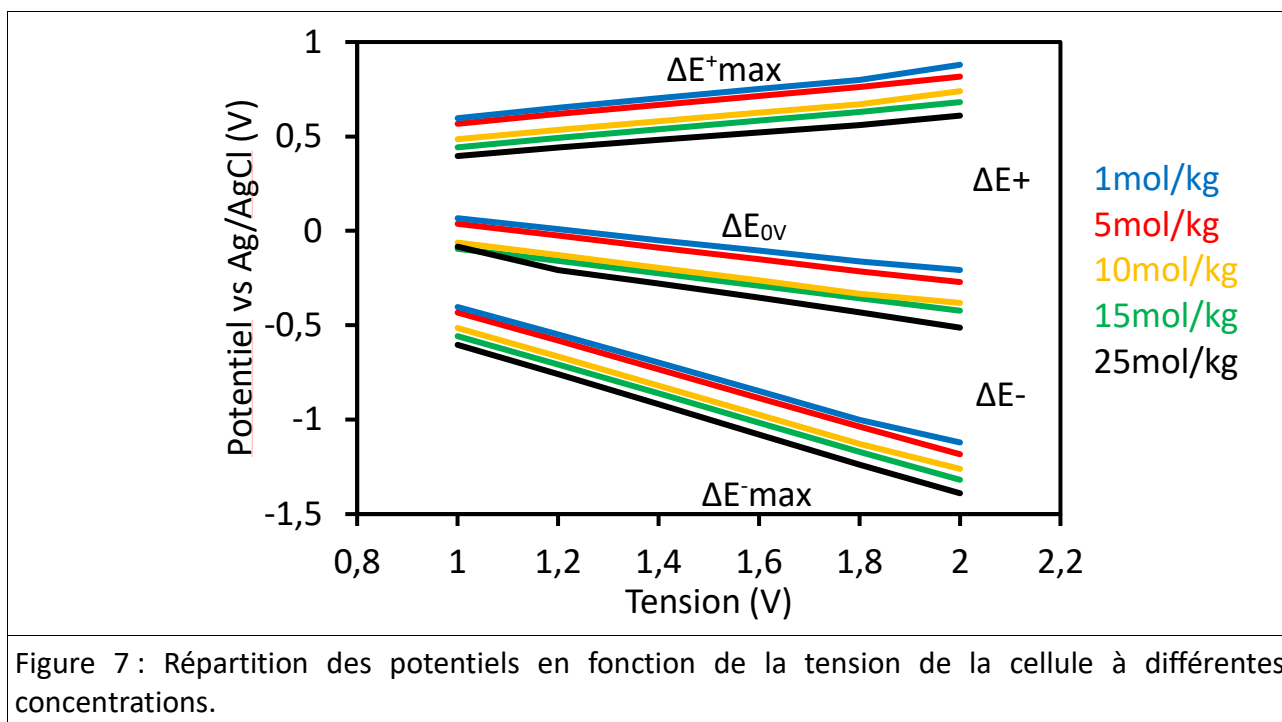
La figure 6 montre la capacité spécifique ainsi que l'efficacité obtenue à différentes tensions de cellule.



Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

La figure montre qu'en augmentant la tension de travail, la capacité des supercondensateurs augmente dans n'importe quel électrolyte. Cela implique qu'en augmentant la tension de la cellule, les électrodes positives et négatives travaillent dans des potentiels où on peut obtenir de la capacité additionnelle à celle de la double couche électrique par des réactions pseudofaradiques. Dans ce sens, l'efficacité obtenue à chaque tension de travail nous donnera une idée de la réversibilité de telles réactions. Dans la figure 6, nous observons que jusqu'à des tensions de cellule d'environ 1.5 V, des efficacités proches à 100% sont obtenues pour tous les électrolytes mais que pour des tensions supérieures nous avons un effet de la concentration très marqué. De fait, l'efficacité se dégrade d'une façon moins prononcée avec la tension de cellule quand la concentration est plus élevée. Ces résultats prouvent que l'augmentation de la concentration permet d'augmenter la tension de travail et donc l'énergie stockée.

Ces résultats sont très faciles à comprendre si on introduit une électrode de référence entre les deux électrodes pour déterminer la plage de potentiel dans laquelle l'électrode positive et négative travaillent quand on charge le supercondensateur à différentes tensions de cellule. Les résultats de la figure 7 montrent que la concentration a aussi un effet important sur la fenêtre de potentiel de travail des électrodes.

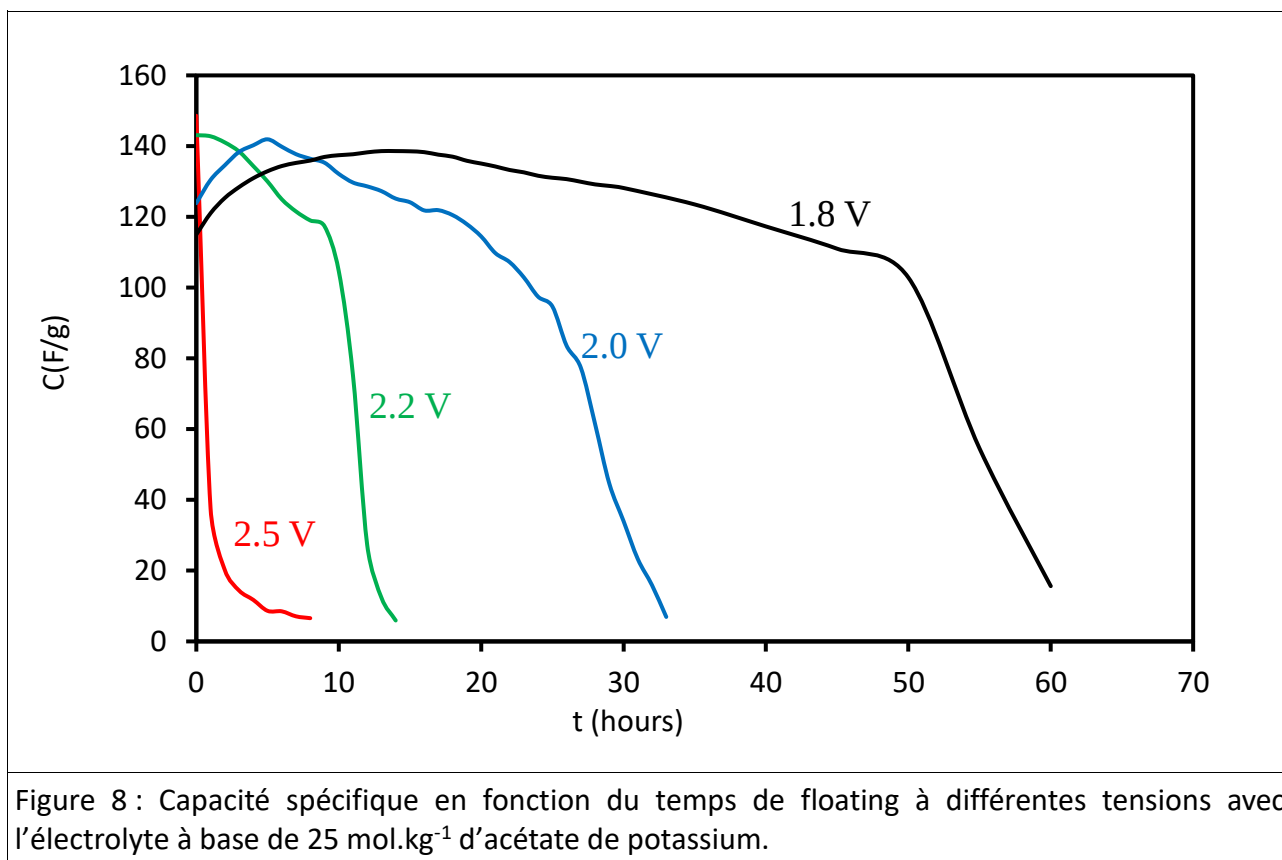


En fait, en augmentant la concentration, les potentiels se déplacent vers des valeurs plus basses. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus pour la stabilité du carbone dans les différents électrolytes (Figure 4b), nous pouvons constater qu'en augmentant la tension de travail, les électrodes positives arrivent plus rapidement à des valeurs où le carbone va s'oxyder, que les électrodes négatives arrivent à des potentiels où il y a un dégagement irréversible de H_2 gaz. Cela confirme que l'électrode positive est encore celle qui limite le fonctionnement en tension du supercondensateur. Le fait que le potentiel maximal de travail des électrodes positives diminue en augmentant la concentration explique les résultats obtenus dans la Figure 6. De fait, la dégradation de plus en plus rapide de l'efficacité quand on diminue la concentration de l'électrolyte, est une conséquence de l'oxydation irréversible du carbone à l'électrode positive.

Donc, augmenter la concentration des électrolytes permet de déplacer les potentiels des électrodes vers des valeurs plus petites en évitant l'oxydation de l'électrode positive. Cet effet ajouté à la grande surtension pour l'évolution de H_2 en polarisation négative, permet aux supercondensateurs à base de WISE de travailler à des tensions plus élevées que dans des électrolytes dilués.

Dans le cas du WISE avec une concentration de 25 mol.kg^{-1} , la Figure 6 indiquerait qu'une tension de 2 - 2.2 V serait possible. Pour déterminer la tension de travail maximale de ce WISE d'une façon plus précise, nous avons réalisé une étude du vieillissement accéléré à différentes tensions de cellule. Le vieillissement accéléré, ou « floating », consiste à charger le supercondensateur jusqu'à la tension de cellule souhaitée et garder le système en charge pendant un certain temps en mesurant la capacité périodiquement pour suivre sa dégradation en fonction du temps comme présenté dans la Figure 8 (Voir protocole détaillé dans le Chapitre 2).

Le floating permet d'accélérer le vieillissement, car dans un cyclage charge/décharge classique, le supercondensateteur passe peu de temps à la tension maximum contrairement au floating où on le maintien à la tension maximale d'une façon constante.



Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

Pour illustrer ces propos, nous avons calculé le temps que notre supercondensateur avec le WISE à 25 mol.kg⁻¹ passerait à une tension entre 1.75-1.80 V en un cycle de charge/décharge à une densité de courant faible (0.5 A/g) ou élevé (10 A/g). Ce temps serait de 7.8 s à 0.5 A/g et de 0.2 s à 10 A/g. Cela signifie que 10 heures de floating correspondent à environ 4615 cycles de charge/décharge à 0.5 A/g et à 180000 cycles à 10 A/g. C'est pour cette raison aussi que les études de vieillissement par charge/décharge galvanostatique peuvent être trompeuses.

De plus, on observe que, comme attendu, plus on va diminuer la tension de travail, plus le supercondensateur va cycliser longtemps. La figure montre que 2.0 V serait une tension de cellule acceptable pour un supercondensateur avec une solution très concentrée de AcK comme il avait été présenté dans l'unique rapport de la littérature des supercondensateurs carbone/carbone dans cette électrolyte [64]. Cependant dans la figure on voit que de passer de 2.0 V à 1.8 V permet d'augmenter considérablement la durée de vie du supercondensateur. De ce fait, nous avons décidé que même s'il est possible de cycliser à 2.0 V, il est quand même préférable de rester à une tension de 1.8 V pour la suite de notre étude.

Après avoir choisi de travailler à 1.8 V, nous avons regardé en détail l'effet de la concentration dans la performance d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone.

D'abord la figure 9 montre les courbes de voltamétrie cyclique obtenues à différentes concentrations d'acétate de potassium dans un supercondensateur symétrique AC//AC.

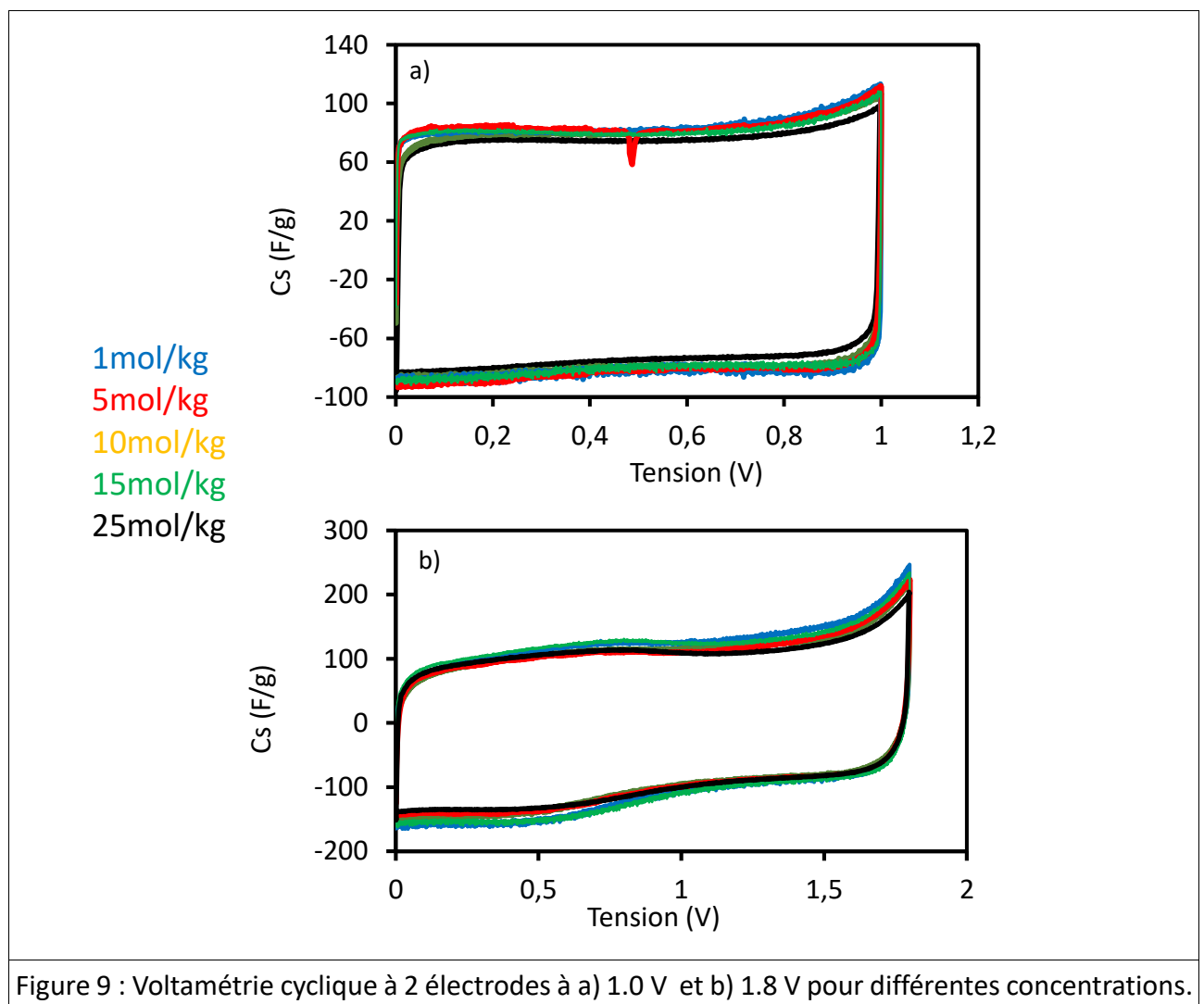
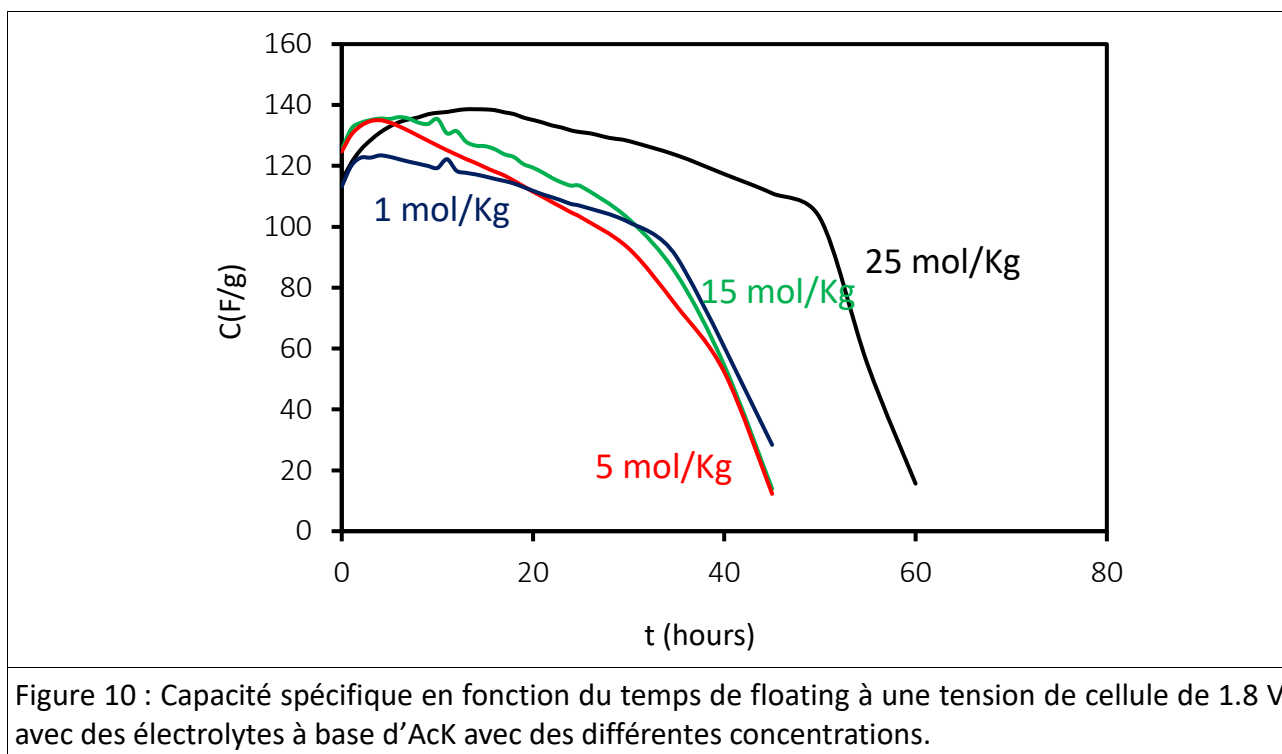


Figure 9 : Voltamétrie cyclique à 2 électrodes à a) 1.0 V et b) 1.8 V pour différentes concentrations.

Si on reste à des tensions de cellule de 1.0 V (Figure 9a), en termes de capacité, il n'y a pas beaucoup de différences entre chaque concentration. A cette tension de cellule, les électrodes du supercondensateur travaillent en formant une double couche électrique. A une tension de cellule de 1.8 V, la capacité ne varie pas non plus énormément (Figure 9b) lorsque la concentration augmente. Cependant à 1 V, la forme de la CV du supercondensateur est rectangulaire 1.8 V car à 1.8 V, il y a la contribution des réactions d'oxydo-réduction.

Alors le fait d'augmenter la concentration de l'électrolyte n'a pas d'effet positif dans la capacité mais bien sur la tension de travail comme discuté précédemment sur les résultats de la Figure 6. Dans ce sens, la Figure 10 montre le vieillissement accéléré des supercondensateurs avec l'AcK à différentes concentrations à une tension de travail de 1.8 V.



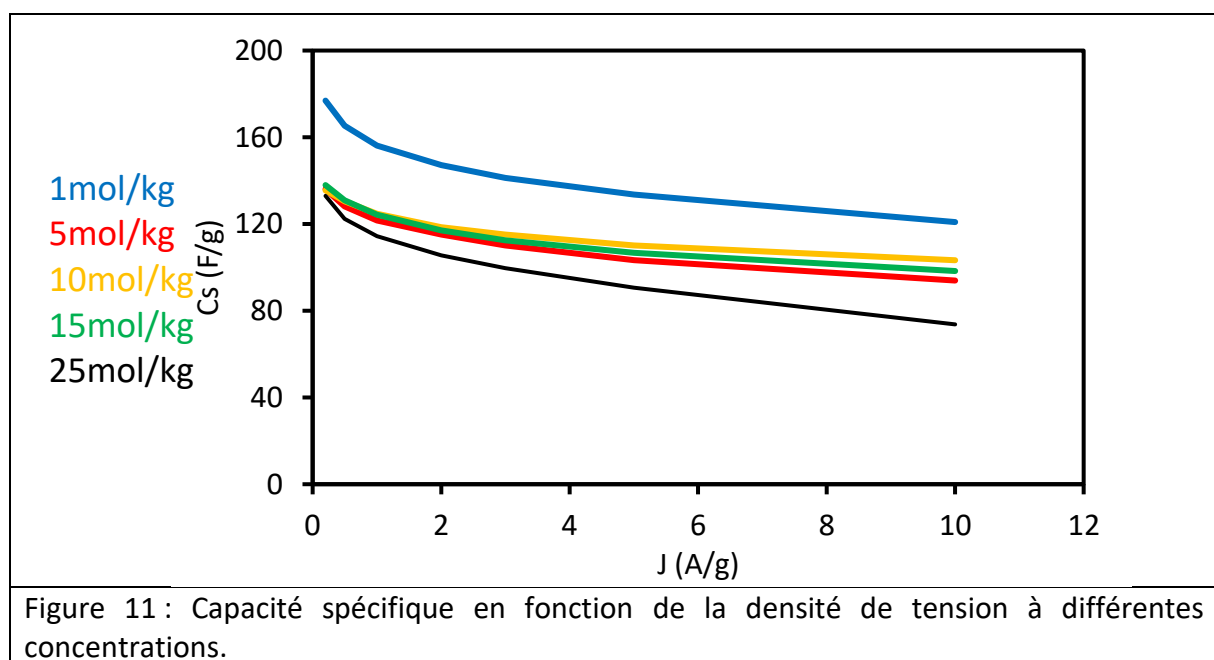
La figure montre que, quelle que soit la concentration, la même forme de courbe est observée. Il y a une augmentation de la capacité spécifique sur les premières heures de cyclage atteignant ainsi un maximum, suivit d'une diminution de la capacité spécifique. A un certain moment, il y a une très forte diminution de la capacité spécifique. Précédemment, il a été vu pour d'autres électrolytes aqueux [36, 37, 38, 39, 103, 104] que cette perte soudaine de capacité été plutôt liée à l'oxydation de l'électrode positive résultant en une diminution de sa surface spécifique et de sa capacité à stocker des ions.

Dans le cas des électrolytes à base d'Ack, cela semble aussi la raison de la perte de capacité si on regarde encore les résultats obtenus quand on suit le potentiel des électrodes pendant la charge/décharge des supercondensateurs (Figure 7) en comparant avec les résultats obtenus quand on a étudié la stabilité de notre matériau d'électrode dans les différents électrolytes (Figure 4). Dans la Figure 7, on remarque qu'à une tension de cellule de 1.8 V, quelle que soit la concentration, l'électrode négative travaille dans la fenêtre de stabilité avant le dégagement de H_2 gazeux. Cependant pour l'électrode positive, plus la concentration augmente plus l'électrode positive va travailler au dedans de la fenêtre de

stabilité du carbone. Cela va engendrer que la perte de capacité au fils des cycles y est plus importante pour des faibles concentrations.

Tous les résultats présentés jusqu'à maintenant dans ce chapitre montrent l'intérêt de concentrer une solution dans un régime WIS très concentré pour augmenter la tension du travail d'un supercondensateur. Pour le cas particulier de l'acétate de potassium, on a montré que des tensions de travail de 1.8-2.0 V sont possibles.

En plus, le fait de travailler avec des solutions très concentrées n'empêche pas les supercondensateurs de travailler à des hautes densités de courant. La figure 11 montre que l'augmentation de l'ESR et l'EDR présentée à la Figure 5b pour des concentrations élevées est relativement faible et en conséquence le comportement en puissance du supercondensateur ne sera que faiblement impacté par l'utilisation des électrolytes à haute concentration.

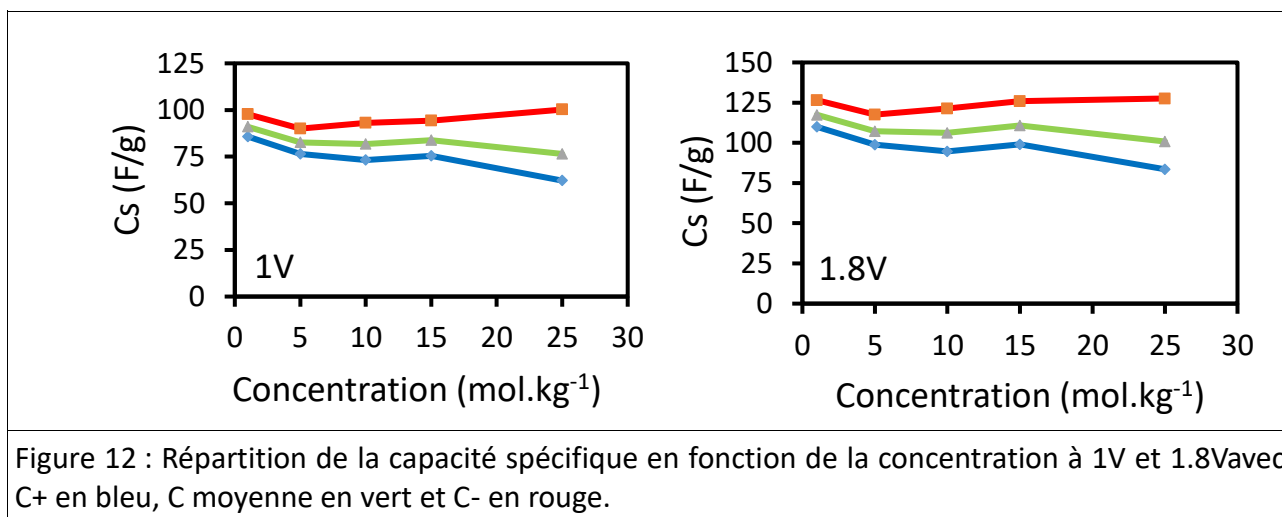


Cependant, si on voulait optimiser ces systèmes, il est nécessaire de comprendre le mécanisme de stockage des charges. Comme cela a été indiqué dans le chapitre d'introduction, on ne trouve que très peu d'information à ce propos dans la littérature en

Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

raison de la nouveauté de ces électrolytes. Quand on observe les résultats expérimentaux obtenus pour l'AcK, on a déjà des indications sur des différences dans le mécanisme de stockage des charges en fonction de la concentration de l'électrolyte. D'un côté la Figure 9 montre que la capacité du supercondensateur est presque la même à n'importe quelle concentration mais d'un autre côté, la Figure 7 montre que la répartition des potentiels de travail des électrodes (ΔE^+ et ΔE^-) à tension de cellule égale est différente en fonction de la concentration. Par exemple pour une tension de cellule de 1 V où dans chaque électrode il n'y a que la double couche, à 1 mol.kg⁻¹ on a un ΔE^+ de 0.53 V et un ΔE^- de 0.47 V tandis qu'à 25 mol.kg⁻¹ on trouve un ΔE^+ de 0.48 V et un ΔE^- de 0.52 V. Quand la tension de travail est de 1.8 V, on trouve aussi des grandes différences avec un ΔE^+ de 0.96 V et un ΔE^- de 0.84 V à 1 mol.kg⁻¹ mais un ΔE^+ de 0.99 V et un ΔE^- de 0.8 V à 25 mol.kg⁻¹.

La concentration a donc un grand effet sur la capacité des électrodes positives et négatives. En effet la Figure 12 montre que pour une tension de cellule de 1.0 V ou de 1.8 V, pour des faibles concentrations nous avons des capacités semblables pour l'électrode positive et négative mais en augmentant la concentration, on accentue les différences avec une augmentation de la capacité de l'électrode négative et une diminution de la capacité de l'électrode positive.



Ainsi, nous avons la preuve par la performance électrochimique que la charge d'un supercondensateur avec un électrolyte WIS est différente que pour des électrolytes dilués.

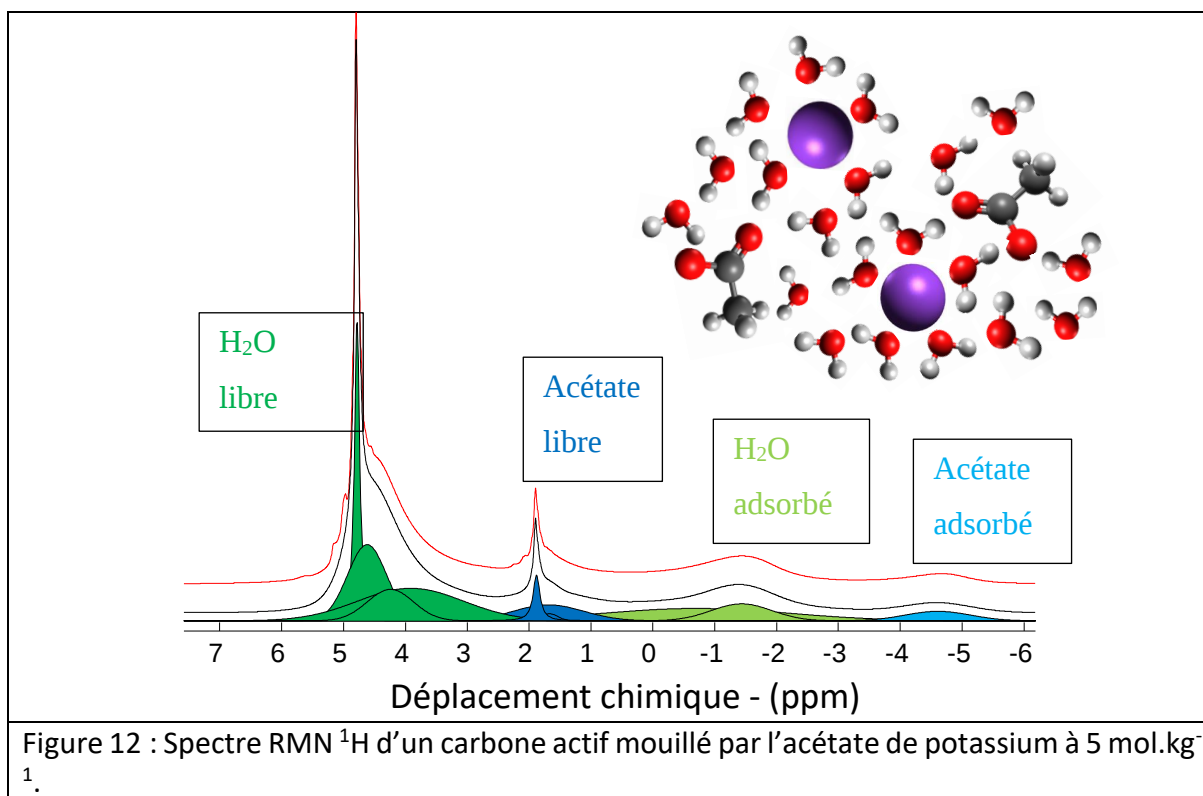
Pour essayer d'expliquer des telles différences et pour avancer dans la compréhension des mécanismes de charge nous avons réalisé une étude détaillée par RMN.

4 RMN

L'expérience RMN classique fournit un spectre qui permet de distinguer les différents environnements chimiques. De ce fait, il est possible de savoir si une molécule ou un ion est adsorbé ou non dans la porosité d'un carbone. Dans le cas de cette thèse, les expériences sont faites à une rotation de 5 kHz à l'angle magique pour pouvoir différencier les différents pics en les affinant. Pour étudier l'effet de la concentration sur le mécanisme de charge/décharge nous avons étudié un électrolyte « peu » concentré, 5 M, et l'électrolyte le plus concentré, 25 M.

4.a RMN sur le carbone AC imprégné avec les électrolytes

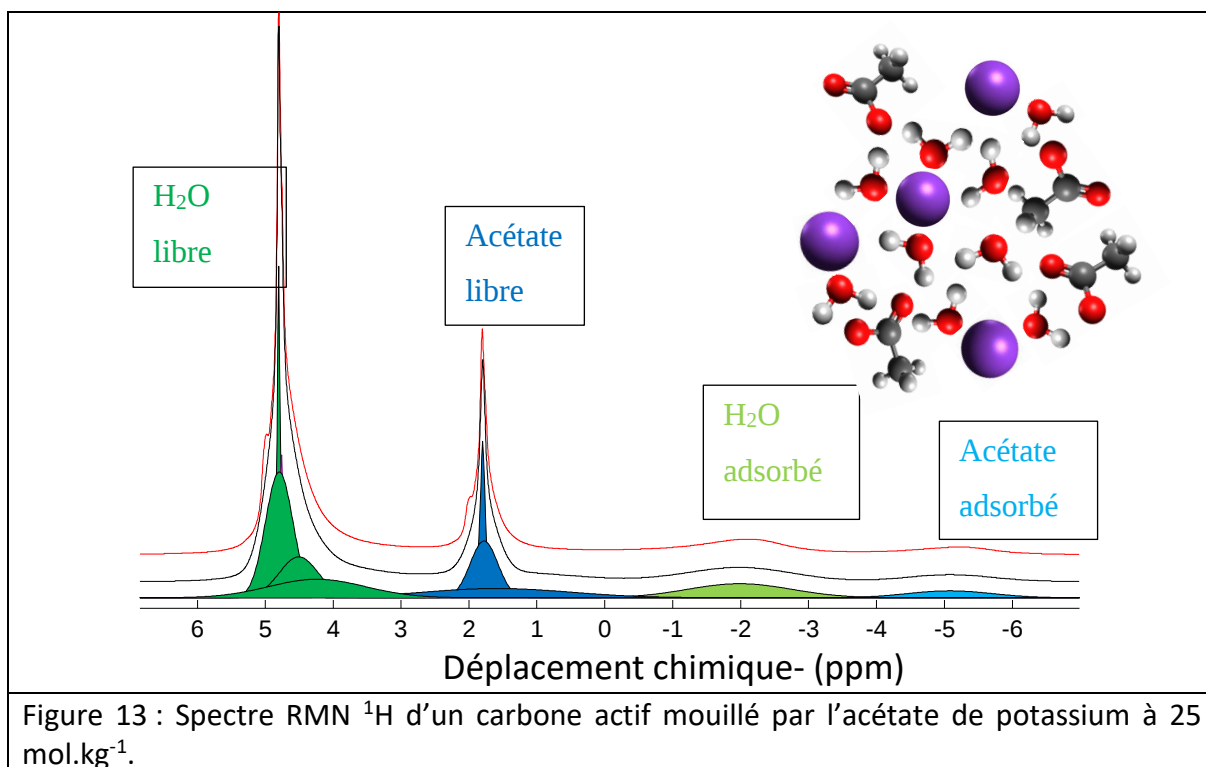
D'abord nous nous sommes intéressés à mettre en contact le carbone de nos électrodes (AC) avec les électrolytes. La Figure 12 montre que les ions et le solvant de l'électrolyte pénètrent la porosité du carbone avant d'appliquer un potentiel.



En fait, pour la RMN ^1H , on observe les pics de l'eau et de l'ion acétate « libres » c'est-à-dire en solution (et au même déplacement chimique que dans la solution seule), mais aussi les pics de l'eau et de l'acétate décalés de ≈ -6 à -7 ppm qui correspondent aux espèces « adsorbées » dans la porosité du carbone. Pour quantifier les différentes espèces adsorbés/libres nous réalisons une déconvolution du spectre. Dans la figure 12, en rouge, le spectre ^1H obtenu expérimentalement et en noir le spectre après modélisation avec le logiciel dmfit. En faisant le rapport des aires des pics de l'acétate sur l'eau pour les molécules à l'intérieur et à l'extérieur des pores, on peut remonter à la concentration. Dans le cas des molécules en dehors des pores on retrouve une concentration de 6.2 mol.kg^{-1} avec un ratio d'eau/acétate 9 : 1 et pour ceux à l'intérieur des pores, une concentration de 6.8 mol.kg^{-1} avec un ratio d'eau/acétate 8.2 : 1. Le spectre RMN de la figure 12 montre aussi que pour chaque pic (principalement les pics des molécules « libres »), il y a plusieurs composantes. Une ou deux composantes lorentziennes suivies de plusieurs composants gaussiens qui forment une trainée. Cela est dû au fait que même s'il y a des molécules d'eau ou des ions d'acétate qui ne sont pas adsorbés, ils peuvent être très proche du carbone et donc le champ magnétique local va changer pour ceux-là, mais en moindre mesure que pour ceux qui sont dans la porosité. De

plus, les différents types et le nombre de liaisons changent entre le liquide tout seul et le liquide proche de l'interface. Pour l'eau « libre » par exemple, il y a moins de liaisons hydrogène pour une molécule proche de l'interface avec le carbone que dans le liquide seul. Le déplacement chimique de ^1H dans l'eau est connu pour diminuer quand le nombre de liaisons H diminue, ce qui est observé par exemple dans l'eau sous forme vapeur à 4.1 ppm à 100°C au lieu de 4.8 ppm à 25°C [105].

La deuxième information qu'on peut obtenir à partir d'un spectre RMN, c'est sur les déplacements chimiques. Dans le cas de la thèse, on s'intéresse surtout à la différence de déplacement chimique entre la molécule à l'intérieur et à l'extérieur des pores. Pour l'acétate, le pic de l'acétate libre est à 1.9 ppm alors que le pic pour l'acétate adsorbé est à -4.7 ppm donc une différence de -6.6 ppm. Pour l'eau, le pic d'eau libre se trouve à 4.8 ppm et à -1.4 ppm pour l'adsorbé, donc une différence de -6.2 ppm. D'après les travaux de Forze et al. [92], on doit retrouver un NCIS de -7 ppm si le proton de la molécule est à une distance de 3 Å par rapport au cycle aromatique de la surface du carbone. Or, on a ici une différence de -6.6 ppm et de -6.2 ppm pour l'acétate et l'eau respectivement. Donc l'eau et l'acétate restent très proches des cycles du carbone dans les pores tout en gardant une certaine mobilité. A cette concentration, il est très difficile d'utiliser la quantification dérivée de la modélisation du spectre, car le rapport eau/acétate est très grand. De ce fait, le pic de l'acétate libre se retrouve dans le pied du pic de l'eau libre. Par conséquent, la détermination des aires des différents composants de chaque pic devient plus sujette à erreurs et les concentrations trouvées (6.2 et 6.8 mol.kg⁻¹) diffèrent des valeurs attendues (5 mol.kg⁻¹). Cependant, dans le cas d'un électrolyte WIS, à 25 mol.kg⁻¹ d'acétate de potassium, le ratio eau/cation étant plus faible, il est plus simple de modéliser le spectre comme le montre la figure 13.



Le spectre RMN ^1H du carbone AC imprégné avec l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} va être différent sur différents points par rapport au 5 mol.kg^{-1} . La première observation est l'augmentation de l'aire des pics de l'acétate libre et adsorbé. De même que pour la figure 12, on peut calculer la concentration à l'intérieur et à l'extérieur des pores à partir du ratio eau/acétate. Hors de la porosité, il y a un ratio eau / acétate de 2.6 : 1 donc une concentration de 21.2 mol.kg^{-1} et adsorbé dans la porosité, on trouve un ratio de 3 :1 donc une concentration de 18.3 mol.kg^{-1} . Les différents composants des pics ont la même explication que pour la figure 12. Pour les espèces libres, hors de la porosité, il y a une partie des molécules d'eau et d'acétate qui ne subissent pas l'effet du carbone, et une trainée qui correspond à l'eau libre et à l'acétate libre qui eux subissent la modification du champ local par le carbone. Le déplacement chimique de l'eau libre ne bouge pas et reste à 4.8 ppm, pour celui de l'acétate libre, il se modifie un peu et passe de 1.9 ppm à 1.8 ppm. Pour l'eau adsorbée et l'acétate adsorbé, on a un déplacement chimique qui passe de -1.4 ppm et -4.7 ppm à -2.1 et -5.2 ppm, respectivement. Dans le cas de l'acétate libre, le changement de déplacement chimique est insignifiant mais pour les molécules d'eau et d'acétate adsorbé ces changements ne peuvent pas être considérés comme insignifiants. Par conséquent, on a une différence de déplacement

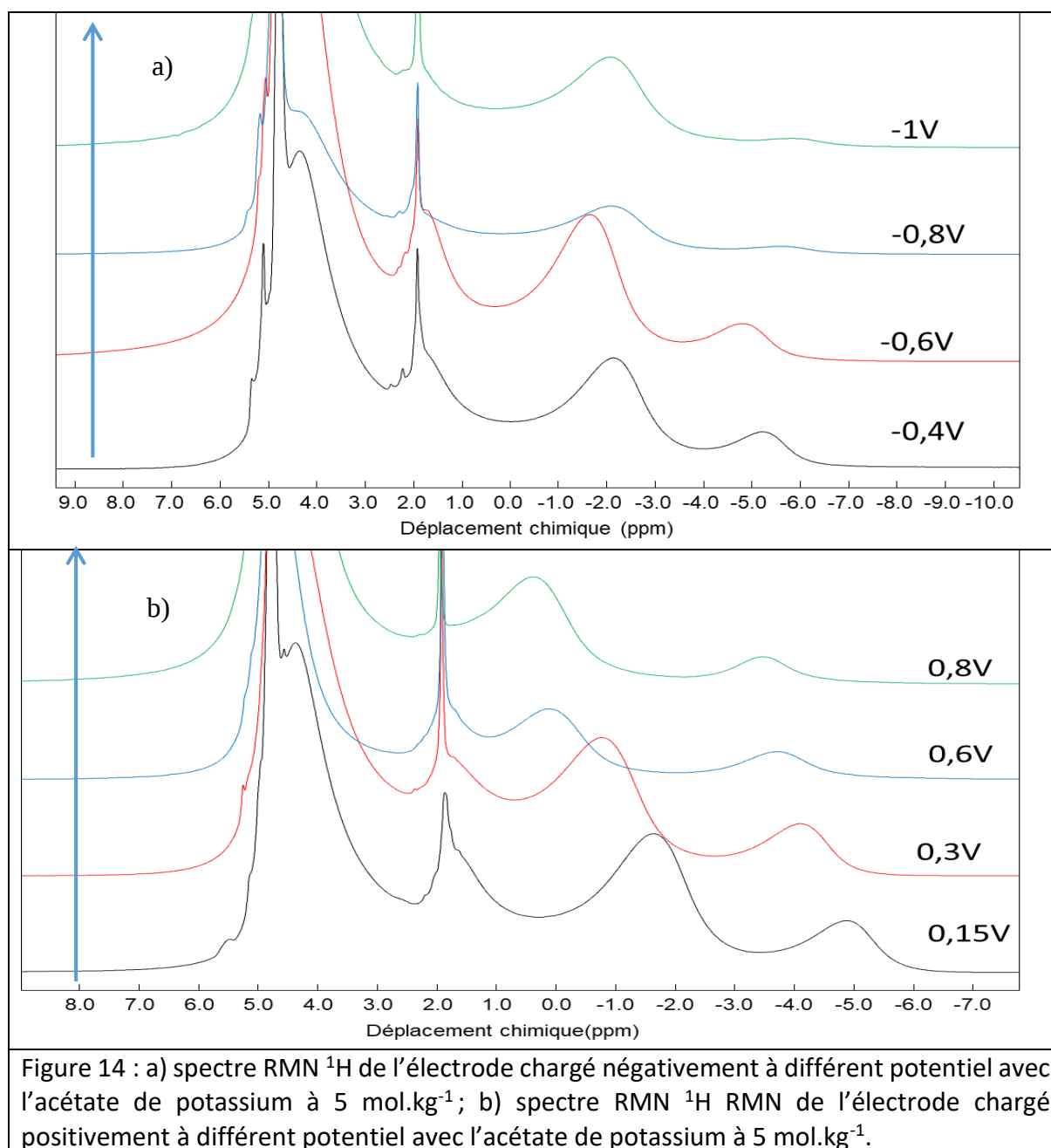
chimique de -6.9 ppm et -7 ppm pour l'eau et l'acétate respectivement. Donc, en passant à une plus grande concentration (de 5 mol.kg⁻¹ à 25 mol.kg⁻¹) l'eau et l'acétate se retrouve en moyenne plus proches de la paroi des pores.

L'effet de la concentration peut être visible via la RMN sur différents points, cependant, dans le cas des supercondensateurs, il faut prendre en compte la charge/décharge de celui-ci. Lors de la charge, la population des cations, anions et du solvant vont évoluer dans les pores des électrodes négatives et positives.

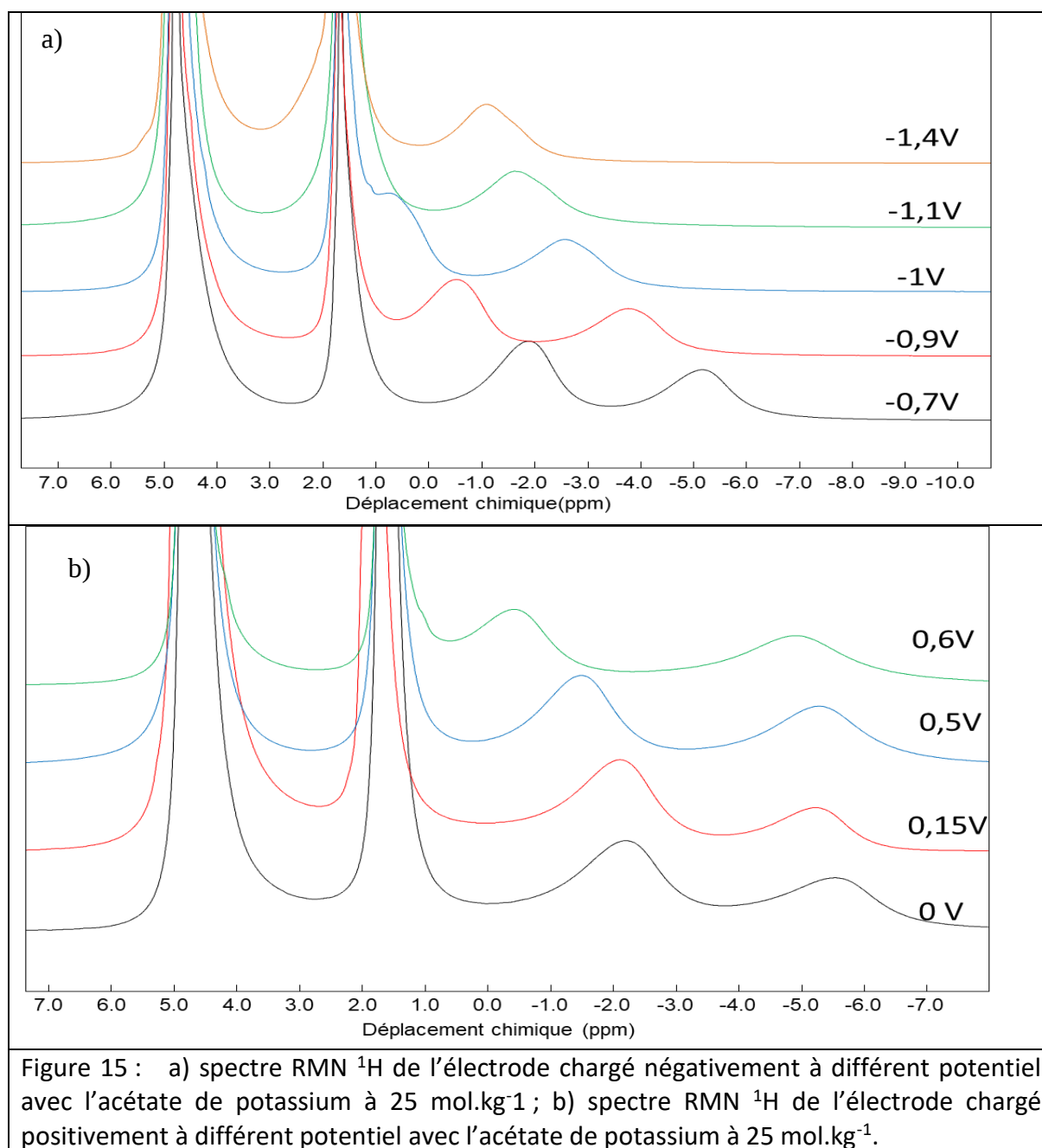
4.b Etude du mécanisme de stockage des charges en polarisation positive et négative

Pour mieux comprendre les différents phénomènes à l'intérieur des pores du carbone lors de la charge avec de l'acétate de potassium à 5 et 25 mol.kg⁻¹, on a effectué des spectres RMN ¹H des électrodes chargées à différents potentiels à partir du potentiel de zéro charge du carbone (pzc) : vers des potentiels supérieurs à ce du pzc pour suivre l'eau et l'acétate en polarisation positive du carbone et vers des potentiels inférieurs pour faire les observations en polarisation négative (Figure 14 pour l'électrolyte à 5 mol.kg⁻¹ et Figure 15 pour l'électrolyte à 25 mol.kg⁻¹). Les expériences ont été réalisées *ex situ* et chaque mesure a été réalisée avec une cellule électrochimique indépendante ou le carbone a été polarisé du pzc au potentiel souhaité dans une cellule à trois électrodes (voir Chapitre 2). Le pzc a été déterminé en laissant imprégner l'électrode de travail avec l'électrolyte pendant 12 heures pour ensuite polariser l'électrode dans une petite fenêtre de potentiel (0.4 V) en voltamétrie cyclique, pour permettre aux ions de bien pénétrer la porosité, et finalement on laisse relaxer 12 heures à circuit ouvert.

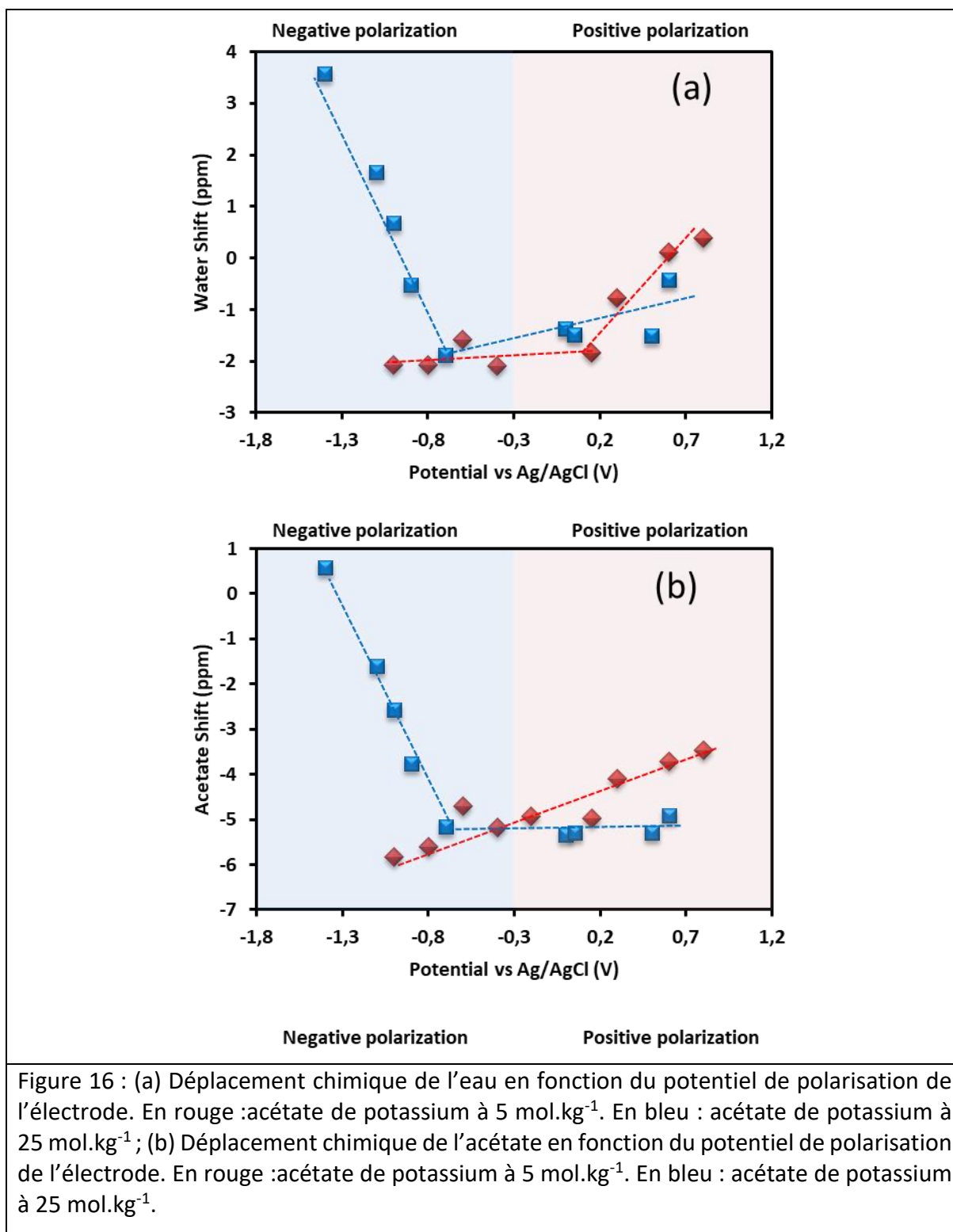
Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.



Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.



A partir des spectres, on a tracé des graphiques montrant le déplacement chimique de l'eau et l'acétate adsorbé en fonction du potentiel de l'électrode (Figure 16), la concentration de l'acétate à l'intérieur et à l'extérieur des pores en fonction du potentiel de l'électrode (Figure 17) ainsi que la quantité relative d'eau et d'acétate à l'intérieur des pores en fonction du potentiel de l'électrode (Figure 18).



Pour comprendre l'effet de la concentration des électrolytes dans le mécanisme de charge/décharge, nous nous sommes intéressés d'abord au déplacement chimique des espèces adsorbés dans la porosité en fonction de la polarisation de l'électrode. Comme expliqué précédemment, le déplacement des pics nous donne des informations sur la distance

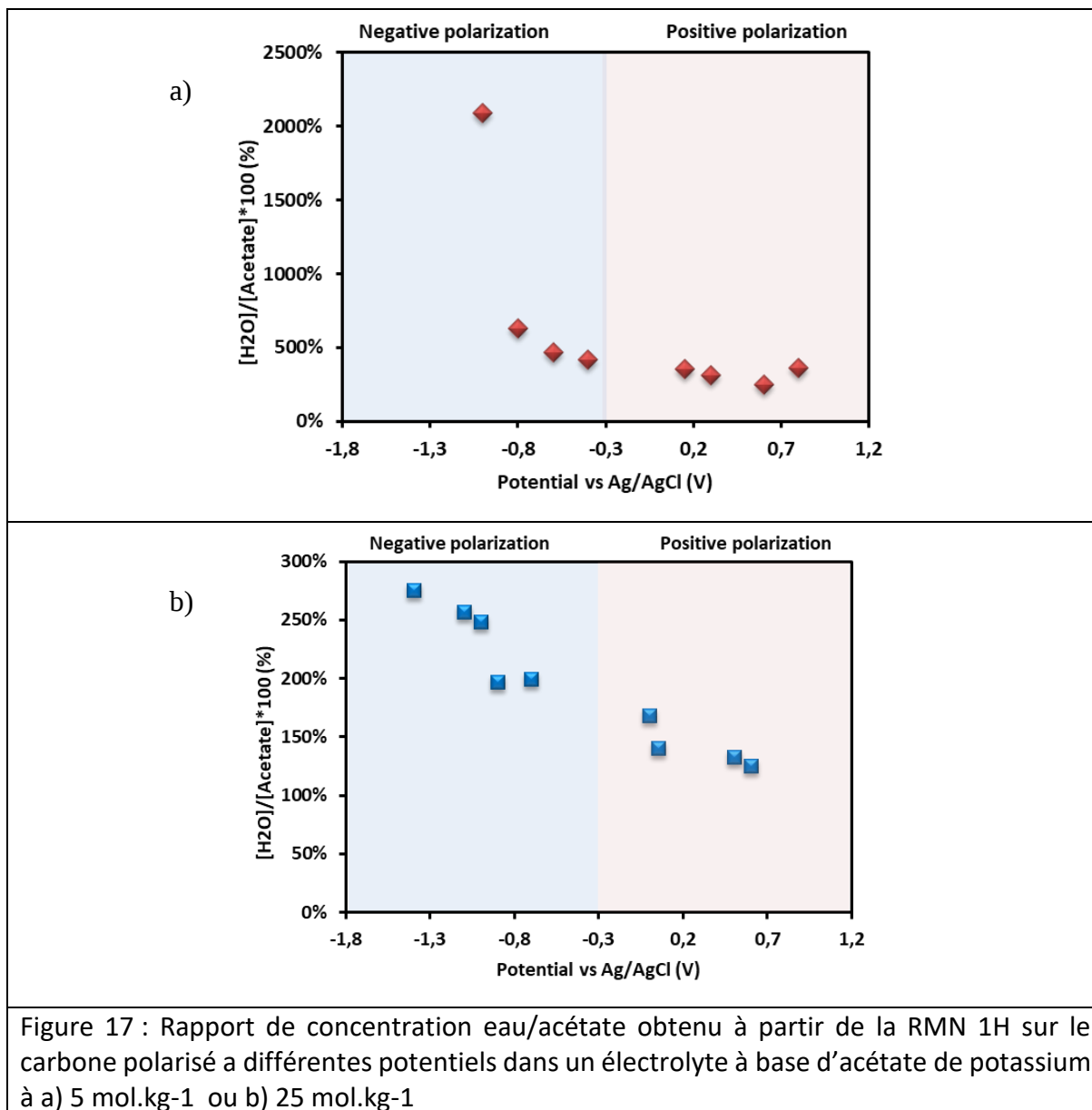
des espèces à la surface des cycles du carbone de l'interphase électrode/électrolyte. Ainsi, une augmentation des valeurs du NCIS pendant la polarisation d'une électrode peut impliquer que l'espèce adsorbée s'éloigne de la surface (sort des pores) et une diminution indiquera plutôt un rapprochement vers la surface (entrée dans les pores). Il a aussi été démontré un effet paramagnétique [82], c'est-à-dire, le changement de densité électronique sur le carbone va entraîner un caractère anti-aromatique des cycles benzéniques (qui ont un effet diamagnétique -cad qu'il diminue le déplacement chimique des atomes au-dessus de leur plan-), et diminuer le courant et donc le champ induit par les cycles benzéniques, ce qui amoindrit l'effet du carbone et déplace les pics des espèces adsorbées sur la gauche. Cet effet va être traduit sur le spectre RMN via un déplacement des pics adsorbés d'environ +1-2 ppm.

La figure 16 montre qu'avec l'électrolyte à 5 mol.kg⁻¹ en polarisant positivement, les déplacements chimiques de l'eau et de l'acétate adsorbés augmentent. Cela pourrait dire que l'acétate et l'eau sortent des pores, mais cela ne serait pas cohérent pour l'électrode positive. Alors cela voudrait dire plutôt qu'il y a une légère réorganisation des espèces adsorbées à l'intérieur des pores (impliquant l'éloignement des ¹H de la paroi carbonée : rapprochement de l'oxygène de l'eau et du COO⁻ de l'acétate de la paroi) et/ou un effet paramagnétique. Le même comportement est observé pour l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ en polarisation positive.

Dans le cas de la polarisation négative, à 5 mol.kg⁻¹, le déplacement chimique de l'eau adsorbée est constant et cela voudrait indiquer qu'elle reste dans les pores (même distance entre les ¹H de l'eau et la surface des carbones) et que sans doute l'effet paramagnétique est faible, au moins dans les nanopores de cette électrode. De son côté, celui de l'acétate diminue légèrement, et cela pourrait impliquer une réorganisation de l'acétate (cad que le CH₃ se retrouve plus proche de la paroi de carbone, et que sans doute le groupe COO⁻ est repoussé). Alors qu'à 25 mol.kg⁻¹, au début de la polarisation négative on n'a pas une grande variation dans le déplacement chimique de l'eau ni de l'acétate mais à partir d'un certain potentiel, le déplacement chimique augmente énormément dans les deux cas, donc il y a un fort changement à l'intérieur des pores. L'eau et l'acétate semblent s'éloigner des pores.

Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

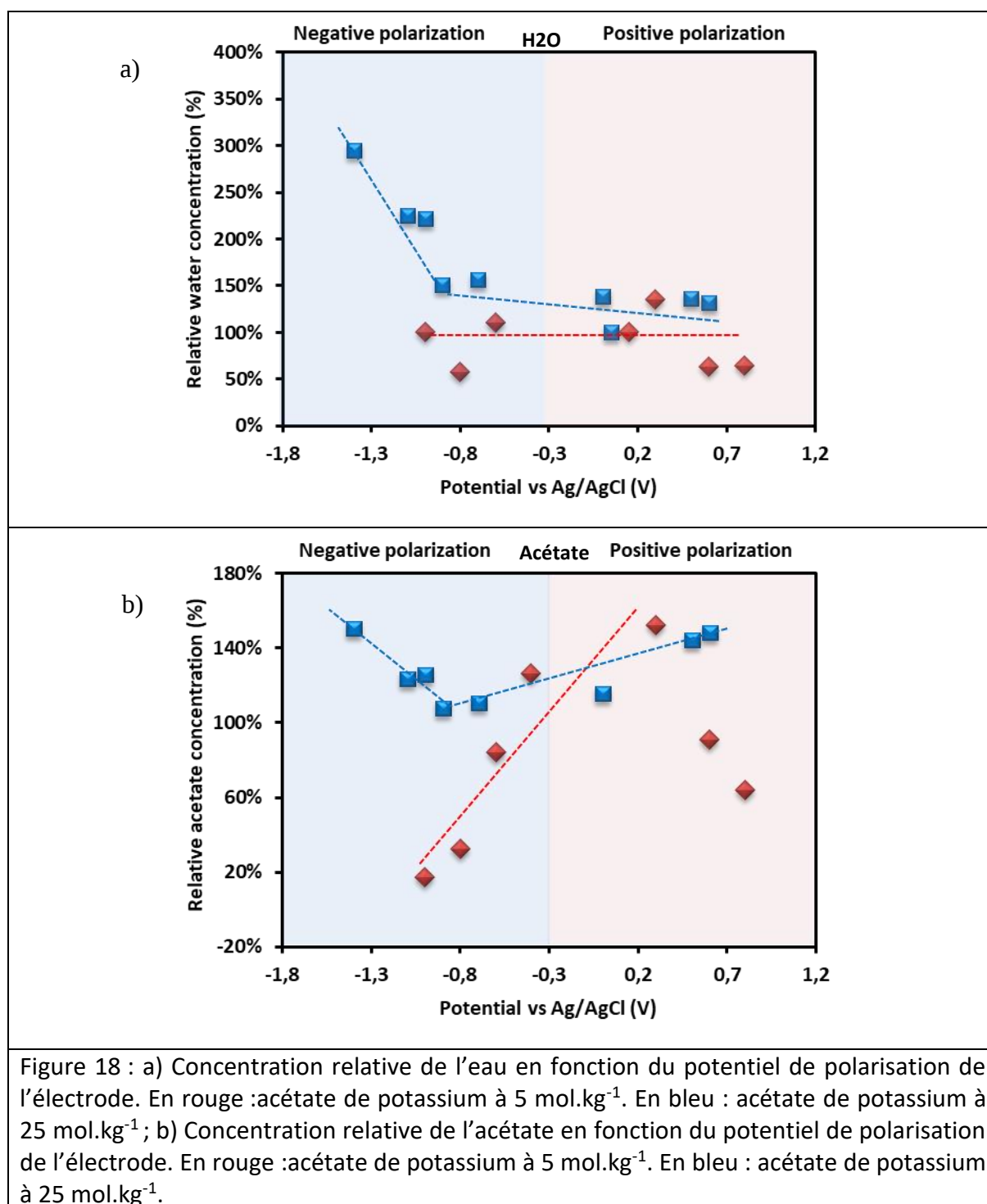
Pour compléter les informations sur les phénomènes à l'intérieur des pores lors de la charge, on regarde le ratio eau/anion en fonction du potentiel comme montre la figure 17 pour l'acétate de potassium à 5 mol.kg⁻¹ (Figure 17 a) et à 25 mol.kg⁻¹ (Figure 17 b) qu'on doit conjuguer avec la quantité relative d'acétate et d'eau en fonction du potentiel (Figure 18).



Si on regarde d'abord le ratio H₂O/acétate, à 25 mol.kg⁻¹ comme à 5 mol.kg⁻¹ les deux suivent la même tendance, c'est-à-dire que plus le potentiel de l'électrode diminue en polarisation négative, plus le ratio eau/anion sera grand et plus le potentiel de l'électrode augmente en polarisation positive, plus le ratio eau/anion est faible. Par contre, si on regarde

les échelles, on observe que le rapport $H_2O/acétate$ est supérieur dans le cas de l'électrolyte à 5 mol.kg^{-1} . On remarque aussi qu'il y a une augmentation soudaine du rapport quand on diminue le potentiel en polarisation négative pour le 5 mol.kg^{-1} . Comme dit précédemment, il faut regarder aussi les informations obtenues sur la quantité relative d'eau et d'acétate en fonction du potentiel en complément aux informations sur les déplacements chimiques, montrés dans la figure 16, pour mieux comprendre l'évolution de l'eau et de l'anion dans les pores du carbone pendant la polarisation. La concentration relative de l'eau (Figure 18a) et de l'ion acétate (Figure 18b) sont calculées par rapport à la quantité relative au point de zéro charge du carbone. D'après les résultats présentés avant dans la figure 16 pour les déplacements chimiques et ensuite dans la figure 18 pour la quantité d'eau et acétate adsorbés, nous pouvons clairement voir que la concentration de l'électrolyte a un effet non négligeable dans la nature et le nombre d'espèces adsorbés lors de la charge. Le mécanisme de charge sera donc différent selon la concentration de l'électrolyte et en fonction de la polarisation i.e. positive ou négative, ce qui expliquera ce qu'il se passe dans l'électrode positive ou négative du supercondensateur, respectivement.

Si on regarde la concentration relative obtenue pour l'eau (figure 18a) et l'ion acétate (figure 18b) adsorbés lorsque le potentiel augmente en polarisation positive à 5 mol.kg^{-1} , la quantité d'eau reste assez constante (même si à de petites concentrations, ça reste difficile de quantifier l'eau) contrairement à l'acétate qui augmente. Côté acétate, cette augmentation est suivie par une descente soudaine à des potentiels d'environ 0.6 V vs. Ag/AgCl .

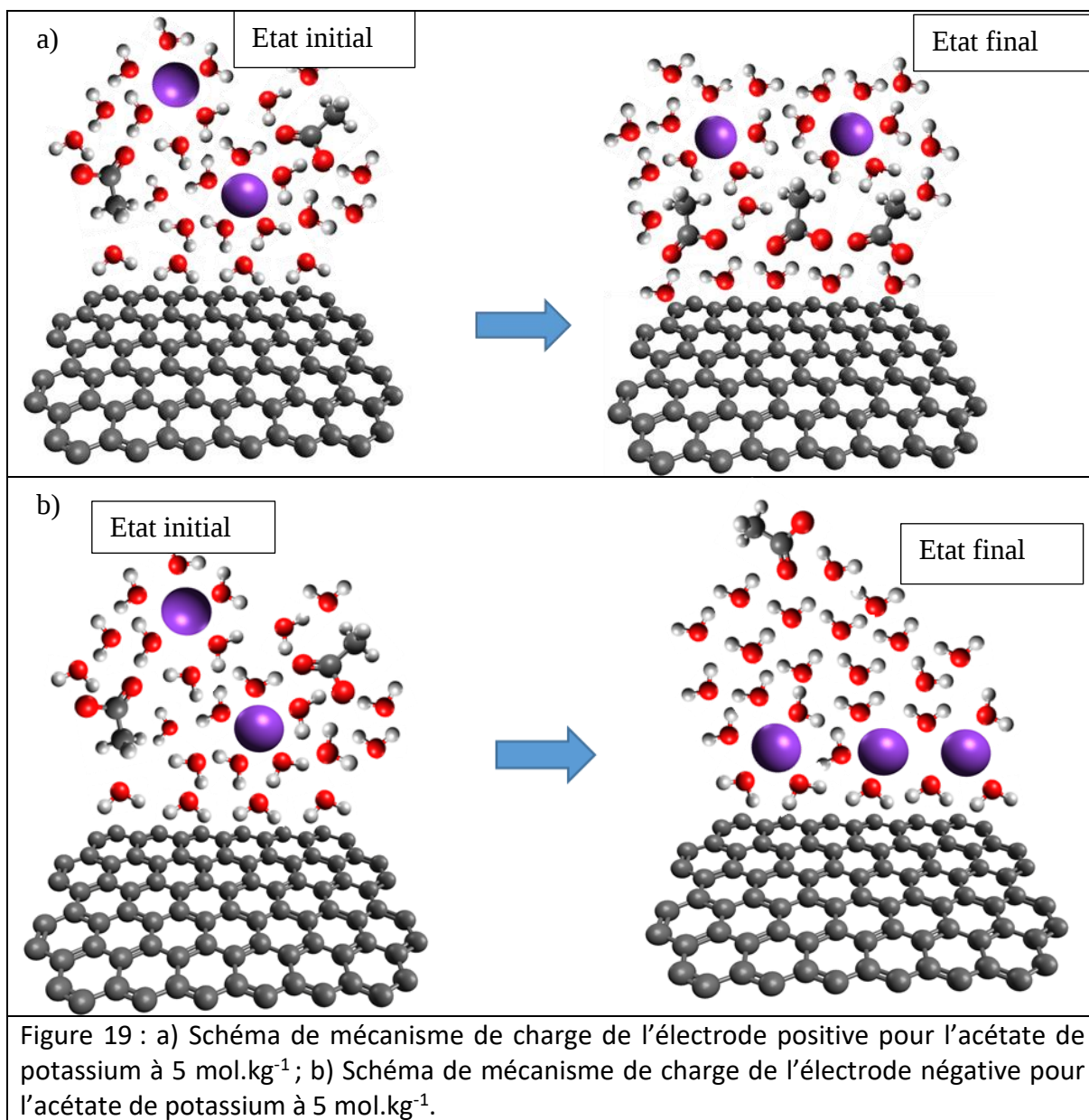


Dans la Figure 4, nous avons montré que à partir de ces valeurs nous ne sommes plus dans la fenêtre de stabilité électrochimique de la paire carbone/électrolyte. Alors si la quantité d'acétate diminue, cela serait plutôt dû à la dégradation de celui-ci qu'à une sortie de l'acétate des pores. En prenant en compte les déplacements présentés dans la figure 15, on pourrait

dire que pendant une polarisation positive, l'eau s'oriente de manière à ce que les ^1H s'éloignent du carbone (ils sont plutôt chargés positivement) et sortirait des pores du carbone tandis que l'acétate rentrerait à l'intérieur. Le fait que de l'eau sorte de la porosité pourrait résulter de la sortie des ions K^+ qui sont solvatés pendant une polarisation positive du carbone. Avec ces résultats, on peut conclure qu'à l'électrode positive d'un supercondensateur carbone/carbone avec l'électrolyte 5 mol.kg^{-1} , on a un mécanisme d'échange comme celui représenté dans le schéma de la figure 19a.

Si on regarde maintenant en polarisation négative avec la même concentration i.e. 5 mol.kg^{-1} , la figure 18b montre que la quantité relative d'acétate diminue alors que la Figure 18a montre que la quantité relative d'eau reste assez constante. En tenant en compte des déplacements chimiques montrés dans la Figure 16, on peut affirmer que l'acétate sort de la porosité alors que l'eau reste dans les pores. De plus, le ratio eau/anion augmente énormément (Figure 17), donc la concentration d'acétate diminue. Cela confirme que l'acétate quitte la porosité et il en reste que très peu et très éloigné de la surface. Pendant la polarisation, des ions K^+ rentrent dans les pores en s'adsorbant à la surface pour compenser la charge négative de l'électrode et l'absence d'acétate. Ces résultats nous indiquent que dans l'électrode négative d'un supercondensateur carbone/carbone dans un électrolyte 5 mol.kg^{-1} , nous aurons un mécanisme d'échange comme représenté dans le schéma de la figure 19.

En conclusion, dans le cas d'un électrolyte aqueux relativement peu concentré nous avons un mécanisme d'échange des ions dans les deux électrodes lors de la charge.



Maintenant on va analyser les résultats obtenus pour l'électrolyte en régime WIS i.e. 25 mol.kg⁻¹. D'abord si on regarde en polarisation positive, la Figure 18 montre que la quantité d'acétate augmente lors de la charge alors que la quantité d'eau diminue et le ratio eau/acétate diminue lorsque le potentiel augmente (Figure 17b). Alors cela indiquerait qu'en polarisation positive, on a un échange des ions avec une petite quantité d'ions acétate qui rentrent dans la porosité et une petite quantité d'eau qui sort probablement accompagnée des ions K⁺. En prenant en compte les petits déplacements chimiques observés dans la Figure 16, cela indiquerait qu'il y a soit un petit effet de paramagnétisme soit une réorganisation. Ainsi, on peut supposer qu'en polarisation positive à 25 mol.kg⁻¹, nous avons principalement

une réorganisation des espèces à l'intérieur de la porosité avec les ions acétate plus proches de la surface et les ions K^+ accompagnés des molécules d'eau un peu plus loin comme indiqué dans le schéma de la Figure 20a. Les résultats des déplacements chimiques indiquent que les anions seront probablement orientés avec les groupes COO^- proches de la surface du carbone et les groupes CH_3 au plus loin comme montré dans la Figure 20a.

Ces résultats nous montrent que dans le mécanisme de charge nous n'avons plus qu'un simple flux des ions qui entrent/sortent de la porosité pour former à l'interphase électrode/électrolyte une double couche constituée d'ions solvatés ou partiellement désolvatés de signe opposé à la surface de carbone polarisée comme on avait observé pour la solution diluée. A la place, en plus d'un petit échange d'ions, tout semble indiquer que nous avons maintenant des grandes entités composées d'anions, de cations et de solvant qui participent à la double couche.

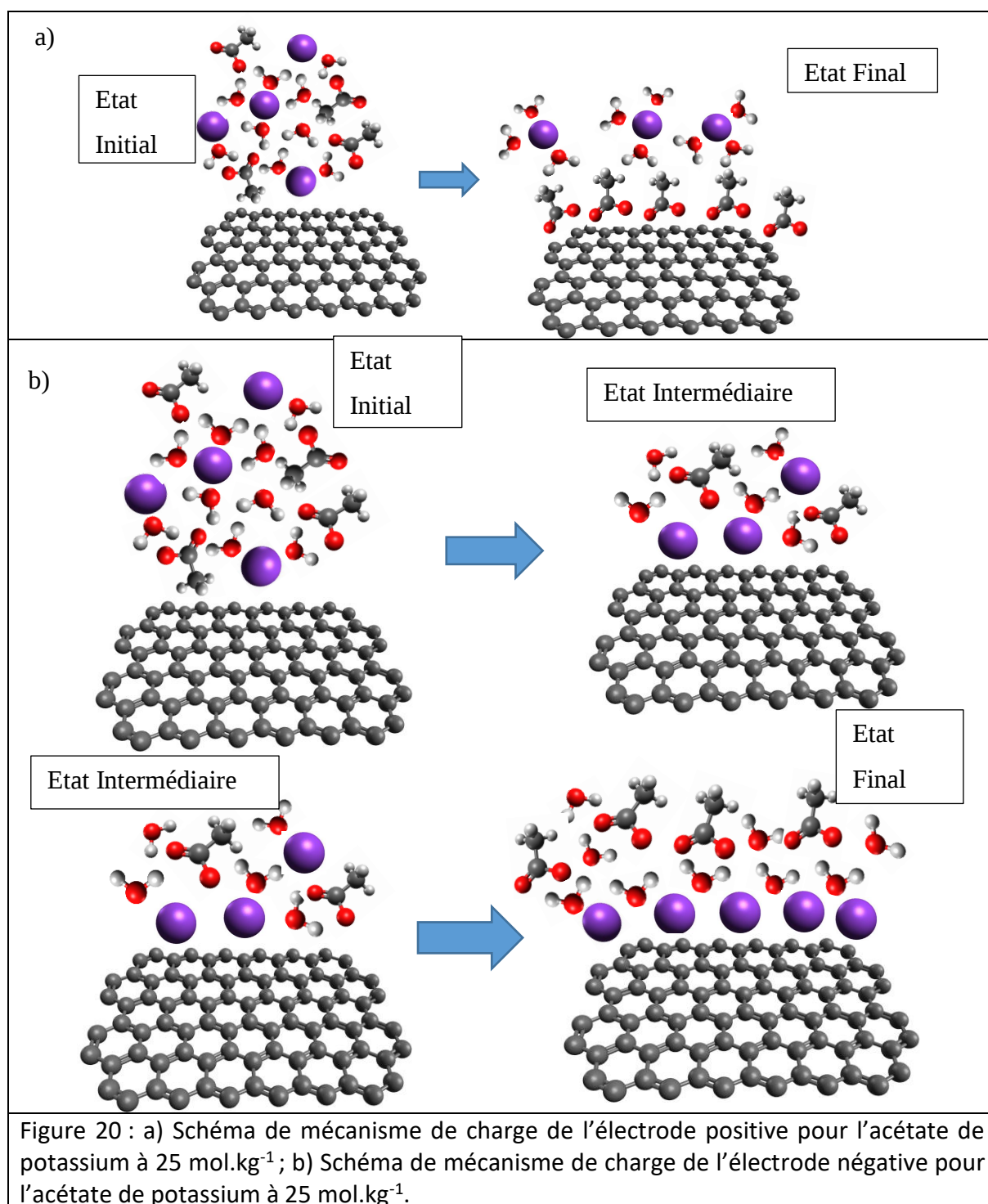
En fait, comme déterminé par des simulations de DM [103], l'augmentation de la concentration produit une transition entre une solution aqueuse où l'ion K^+ est principalement solvaté avec l'eau et bien séparé de l'anion acétate par une ou plusieurs couches d'hydratation à un électrolyte de type « liquide ionique ». La DM montre que dans cette transition il y a la disparition de l'eau « libre » jusqu'au moment que l'eau fasse plutôt partie des paires d'ions séparées par un pont d'eau (*solvent separated ion pairs*, SIP, $K^+-(H_2O)-Acetate^-$) et que l'on commence à voir des interactions directes ion-ion (*contact ion pairs*, CIP, K^+-Ac^-).

Par les expériences de RMN, nous pouvons dire que pour la solution à 25 mol.kg^{-1} nous aurons d'un côté une petite quantité d'ions bien séparés avec quelques molécules de solvant qui arrivent à s'échanger pendant la polarisation de l'électrode mais qu'on a surtout des entités du type SIP que pendant la polarisation positive se réorganisent dans la porosité pour s'orienter avec l'acétate plus proche de la surface du carbone polarisé.

Ce résultat (le fait que dans la double couche on a plutôt des SIPs) explique bien pourquoi la capacité de l'électrode positive diminue lorsque la concentration de l'électrolyte augmente dans les supercondensateurs carbone/carbone avec des électrolytes à base d'AcK, comme le montre la Figure 12 car les « porteurs de charge » sont beaucoup plus volumineux). Ce type

de structure d'électrolyte explique également les résultats que nous avons obtenus sous polarisation négative.

La figure 18 montre qu'en polarisation négative, on a deux étapes. Au début de la polarisation à partir du pzc, la quantité relative d'eau augmente légèrement puis augmente énormément. La quantité relative d'acétate quant à elle, diminue puis augmente fortement. De même au niveau du déplacement chimique qui se fait en 2 étapes : pour l'acétate, on a un déplacement chimique constant au début de la polarisation puis celui-ci augmente fortement et pour l'eau on a un déplacement chimique qui diminue puis augmente (Figure 16). Cependant le ratio eau/acétate augmente de façon constante pendant toute la polarisation (Figure 17b). Donc au début de la polarisation, on a certaines molécules de l'eau qui rentre avec des K^+ et des ions acétate qui sortent de la polarité. Cependant lorsque le potentiel diminue, la concentration d'eau augmente fortement mais la concentration des anions augmente fortement aussi. Cela voudrait dire que les anions et l'eau accompagne les cations quand ils pénètrent la porosité pendant la polarisation négative de la surface du carbone. Ces résultats sont en accord avec le fait que des SIPs (et probablement pas des CIPs) sont impliqués dans le mécanisme de charge et pas des ions solvatés ou partiellement désolvatés comme pour les électrolytes moins concentrés. En plus, la grande augmentation des déplacements chimiques de l'eau et de l'acétate nous indique un réarrangement de ces entités dans la porosité avec les K^+ au plus proche de la surface et l'eau et l'acétate dans une deuxième couche comme représenté dans le schéma de la Figure 20b. Le fait qu'à l'électrode négative on a une grande entrée des SIPs qu'on n'observe pas à l'électrode positive, indique que le fait d'avoir un ion acétate dans la partie externe de la double couche (SIP orienté avec le K^+ au plus près de la surface), n'a pas le même effet que d'avoir un ion K^+ dans sa partie externe (la SIP est orientée avec l'acétate au plus près de la surface). Cette couche d'ions d'acétate formée à l'électrode négative, nous permet encore de rentrer des SIPs tandis qu'à l'électrode positive la présence d'une couche de K^+ solvatés par l'eau ne permet pas l'entrée des SIPs. Cela pourrait expliquer les différences en capacité qu'on trouve entre l'électrode négative et positive quand on augmente la concentration de l'électrolyte (Figure 12).



De plus, la grande proximité des ions K^+ à la surface du carbone comparé dans le cas de l'électrolyte moins concentré où on avait encore des molécules d'eau autour du cation

adsorbé à la surface pourrait expliquer le fait qu'en augmentant la concentration de l'électrolyte, la capacité de l'électrode négative augmente (Figure 12).

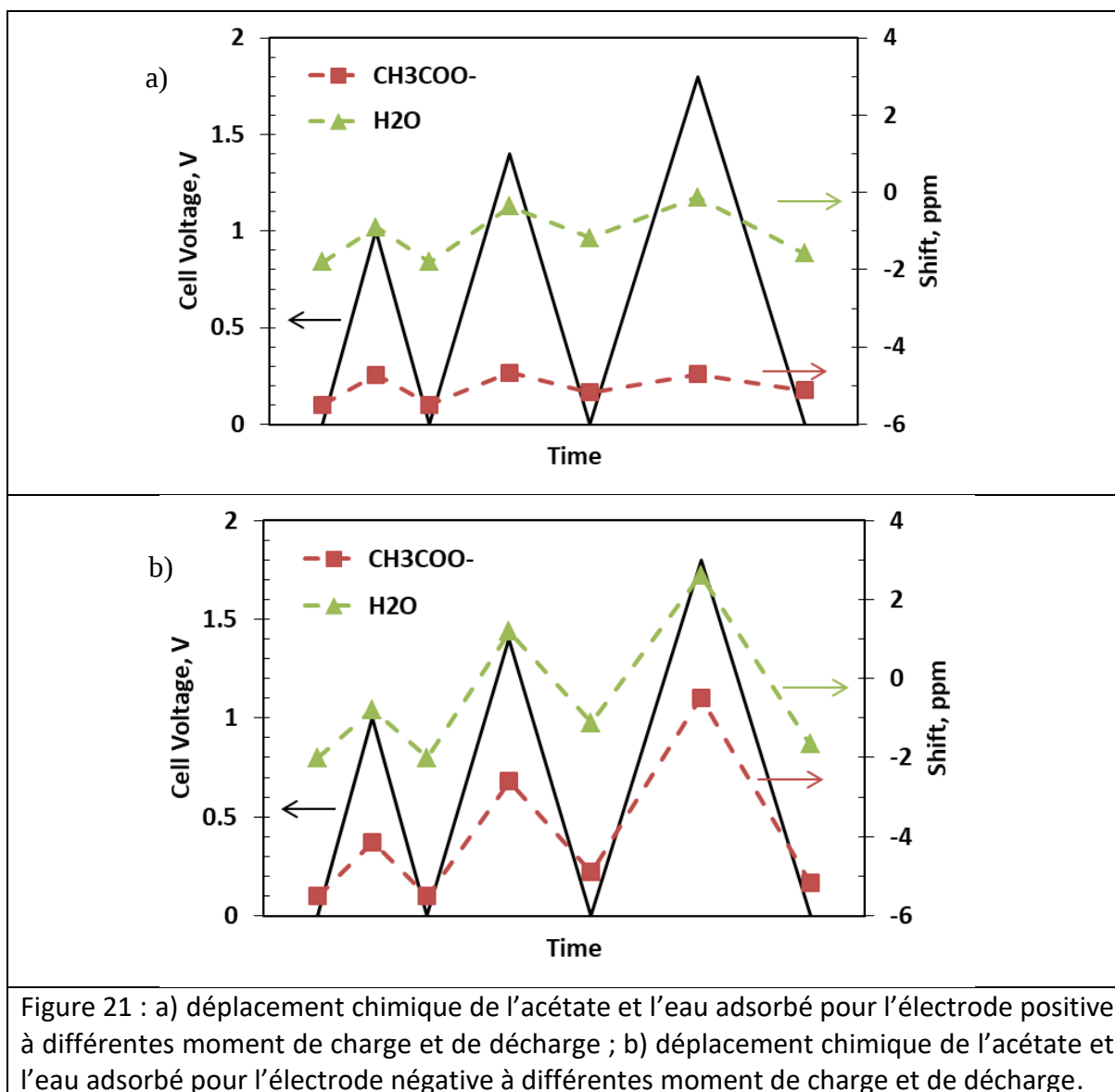
En conclusion, le mécanisme de charge à l'électrode négative quand on a l'électrolyte très concentré passe par une première étape d'échange des ions, probablement dû à la faible quantité d'entités ion-solvant présentes dans l'électrolyte, suivi de ce qu'on pourrait appeler une adsorption de contre-ions (pour faire une analogie avec le mécanisme de charge précédemment identifiés pour les électrolytes standard (voir chapitre 1, Figure 16) mais c'est en réalité une adsorption des SIPs, étant les principales espèces présentes dans l'électrolyte.

Enfin, nous pouvons affirmer que les différences observées expérimentalement dans le mécanisme de stockage des charges lors de l'augmentation de la concentration d'un électrolyte sont liées à la différente structure de l'électrolyte lui-même.

4.c Etude des flux des ions dans l'électrodes pendant la charge d'un superconsateur avec le WISE à 25 mol.kg⁻¹.

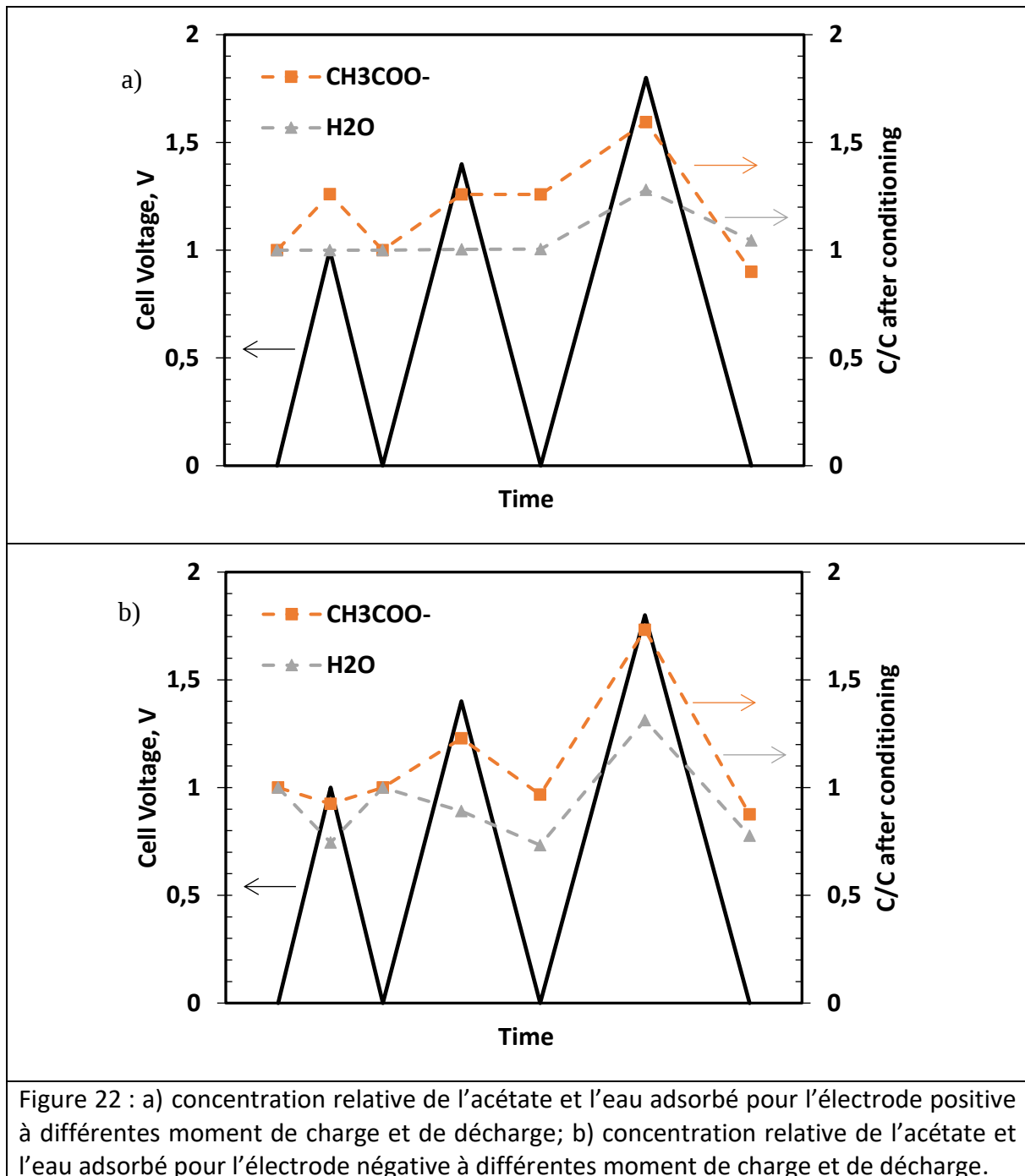
Maintenant qu'on sait que dans le mécanisme de charge pendant la polarisation positive ou négative d'un carbone avec un électrolyte très concentré, on a différentes espèces qui participent, on va s'intéresser aux flux des ions, solvant, SIPs, ... pendant la charge-décharge d'un supercondensateur symétrique carbone-carbone. Pour cela nous avons conditionné le supercondensateur par charge/décharge jusqu'à une tension de cellule de 1.0 V et nous avons utilisé le spectre RMN ¹H de l'électrode positive et négative comme référence pour obtenir les concentrations relatives des ions acétate et d'eau à partir de ce point dans la charge à des différentes tensions de cellule (1.0 V, 1.4 V et 1.8 V) et dans la décharge à 0.0 V réalisé après chaque charge.

Nous avons aussi regardé le déplacement chimique des pics de l'eau et d'acétate adsorbés à chaque stade de la charge de la cellule pour l'électrode positive et négative comme montre la Figure 21.



Si on regarde dans la Figure 21 seulement les déplacements chimiques pendant la charge, on retrouve les mêmes résultats que la figure 15 et 16. C'est-à-dire que pour l'électrode positive, quand on augmente la tension de cellule de 1.0 V à 1.8 V, la position du pic de l'acétate reste constante tandis que le déplacement chimique de l'eau augmente légèrement.

De même si on regarde la quantité relative d'eau et d'acétate absorbés en fonction de la tension de la cellule pour l'électrode positive (Figure 22 a) on obtient des résultats similaires que dans la Figure 18.



En particulier, plus on augmente la tension de la cellule plus il y a d'acétate qui rentre dans la porosité tandis que l'eau reste relativement constante jusqu'à des tensions de cellule

de 1.4 V puis augmente à 1.8 V. Cela nous indique encore que pendant la charge, surtout quand on dépasse une certaine tension, on a un léger échange des ions avec des ions acétate qui rentrent dans la porosité mais qu'on a surtout une réorganisation des espèces avec les ions acétate qui se placent avec le côté COO^- au plus près de la surface tandis que l'eau et le K^+ resteront plus éloignés.

L'information additionnelle qu'on peut obtenir de ces expériences est le comportement pendant la décharge du supercondensateur. Les résultats des Figures 21a et 22a nous indiquent qu'à l'électrode positive, nous avons un faible flux des espèces qui entrent/sortent pendant la charge/décharge. Le fait que d'un côté, avoir des fortes interactions cation-anion avec la formation avec de l'eau des SIPs et d'un autre côté, la façon dans laquelle s'organisent dans la porosité pendant la charge fait que probablement la mobilité soit réduite et que les espèces rentrées ne sortent pas vraiment hors de la porosité pendant la décharge. Seulement quand la charge est très élevée et qu'on a une grande quantité des espèces qui participent dans le mécanisme de charge, on observe un certain mouvement de rentrée/sortie des pores. Cela expliquerait l'augmentation de l'EDR qu'on avait observé quand on augmentait la concentration de l'électrolyte (Figure 5).

Si pour l'électrode négative on regarde seulement la variation du déplacement chimique (Figure 21b) et la concentration relative (Figure 22b) pendant la charge on obtient les mêmes résultats que quand on regardait le carbone en polarisation négative dans la Figure 16 et 18. C'est-à-dire, au niveau du déplacement chimique, on observe une augmentation avec la tension de cellule pour l'eau et l'acétate (Figure 21b) et pour les concentrations relatives, elles augmentent également avec la tension de cellule pour les deux espèces (Figure 22b). Cela nous indique qu'à partir d'une tension de cellule de 1.0 V, on est déjà pour l'électrode négative à un état de charge où le mécanisme de charge est une adsorption des co-ions avec les K^+ et de l'eau, c'est-à-dire une adsorption des SIPs. Pour la variation du déplacement, on voit aussi que ces SIPs sont organisés dans la porosité avec le K^+ plus près de la surface du carbone avec l'eau et l'acétate en une deuxième couche comme montré dans le schéma de la figure 20b.

Cependant même si dans le cas de l'électrode positive nous observions que le fait que l'électrolyte soit structuré avec des SIPs lui donnait une mobilité réduite dans la porosité, nous ne constatons pas le même comportement dans l'électrode négative. Si on regarde la variation des déplacements chimiques et des concentrations pendant la charge et la décharge, les figures 21b et 22b montrent que d'un côté la concentration d'eau et d'acétate varient fortement pendant la charge et que les déplacements chimiques des deux espèces varient aussi dans le sens d'une rentrée/sortie pendant la charge/décharge.

Ces résultats pourraient indiquer que la façon d'orienter et de compacter les espèces à l'intérieur de la porosité aura aussi un effet très important dans la diffusion et le flux des ions. Le fait d'avoir un ion K^+ dans la partie externe de la double couche (SIP orienté avec l'acétate au plus près de la surface), n'a pas le même effet que d'avoir un ion acétate dans sa partie externe (SIP est orienté avec le K^+ au plus près de la surface). Alors cela pourrait nous indiquer que dans le cas des WISE cela serait préférable d'avoir une taille de pores plus large que celle de notre carbone AC pour favoriser la mobilité des SIPs.

En conclusion, la structure de l'électrolyte influence le mécanisme de charge et la capacité de stockage des électrodes mais aussi la mobilité des ions dans la porosité des électrodes pendant la charge et décharge du supercondensateur.

5 Effet température

Pour compléter l'étude sur les électrolytes à base d'acétate de potassium, nous avons effectué une étude complète de l'effet de la température d'opération sur un supecondensateur symétrique AC//AC dans le WISE à base de potassium à 25 mol.kg^{-1} . Comme a été discuté dans le Chapitre 1, un problème des WISE est leur plage de température d'utilisation réduite à cause de leur grande viscosité. Alors nous avons exploré le comportement du WISE à base d'AcK pour des températures de 40°C , 25°C , 0°C , -10°C et -20°C , incluant donc des températures inférieures à la température ambiante.

D'abord, nous avons étudié l'effet de la température de travail sur la capacité spécifique du carbone et sur la fenêtre de stabilité de l'électrolyte avec le carbone AC. Pour cela la figure 23 montre les courbes de voltamétrie cycliques (CV) obtenues dans une cellule à trois électrodes à différentes températures (-20°C, -10°C, 0°C, 10°C, 25°C et 40°C) à une vitesse de 5 mV.s⁻¹ dans des différentes fenêtres de potentiel. A première vue, on constate que nous avons une réponse électrochimique à des températures aussi basses que -20°C et que le WISE à base d'acétate de potassium nous permet de descendre à cette température sans problème de précipitation.

La figure montre aussi que la température a une grande influence sur la capacité et sur la fenêtre de stabilité électrochimique. Dans la plus petite fenêtre de potentiel étudié (Figure 23a) on observe qu'à très faibles températures (-20°C) nous avons un comportement de supercondensateur idéal avec un voltamogramme rectangulaire, mais au fur et à mesure qu'on augmente la température, on s'éloigne de l'idéalité avec l'apparition de pics redox. Dans cette fenêtre de potentiel, ces pics redox correspondent à des réactions pseudo-faradiques des groupes oxygénés de surface du carbone. Ainsi, ces réactions seraient favorisées par la température, de la même façon que la réaction d'oxydation irréversible du carbone. De fait, la Figure 23a montre qu'une telle oxydation se produit à des potentiels plus faibles quand on augmente la température. Toutes ces réactions redox participent à la capacité en s'ajoutant à celle obtenue par la formation de la double couche électrique. Par conséquent, la capacité totale augmente quand on augmente la température.

Chapitre 3. Supercondensateurs à base d'acétate de potassium. Effet de la concentration sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

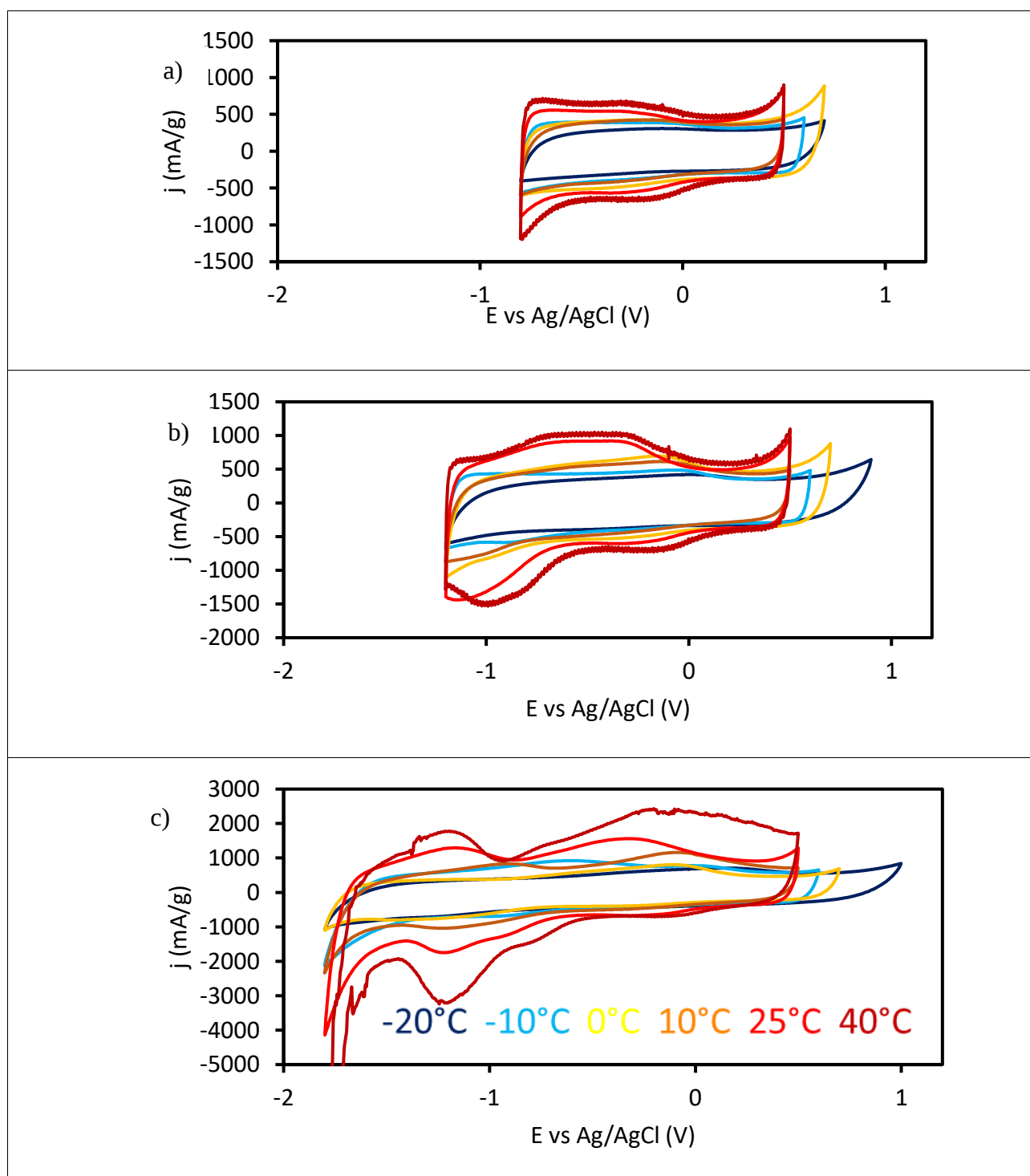


Figure 23 : a) Voltamétrie cyclique à 3 électrodes à différentes températures d'acétate de potassium dans la fenêtre de stabilité; b) Voltamétrie cyclique à 3 électrodes à différentes températures d'acétate de potassium dans la fenêtre de stabilité moyenne; c) Voltamétrie cyclique à 3 électrodes à différentes températures d'acétate de potassium dans la fenêtre de stabilité totale.

La Figure 23b montre les CVs obtenues à une fenêtre un peu plus large ou nous avons dépassé le potentiel thermodynamique pour la réduction de l'eau (-0.83 V vs Ag/AgCl à 25°C ,

-0.75 V vs Ag/AgCl à -20°C, si on fait l'approximation que l'activité de l'eau est égale à 1). A ce moment, on commence à voir les pics redox liés à l'électrosorption de l'hydrogène naissant et à son électrooxydation. Comme pour le cas des réactions liées à l'oxygène, ces réactions liées à l'hydrogène n'ont pas lieu à des températures de -20°C et leur contribution augmente en augmentant la température. Finalement la Figure 23c montre les CV dans la fenêtre totale de stabilité de l'électrolyte et on observe clairement qu'à cause de la dépendance avec la température des réactions d'oxydo-réduction, en augmentant la température on augmente la capacité mais on diminue la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte sur le carbone poreux. Nous allons étudier les conséquences de cet effet de la température sur la performance du supercondensateur symétrique carbone/carbone.

D'abord, la figure 24 montre les courbes de voltamétrie cyclique (CV) à deux électrodes à une vitesse de 2 mV.s^{-1} pour une tension de cellule de 1.0 V et 1.8V.

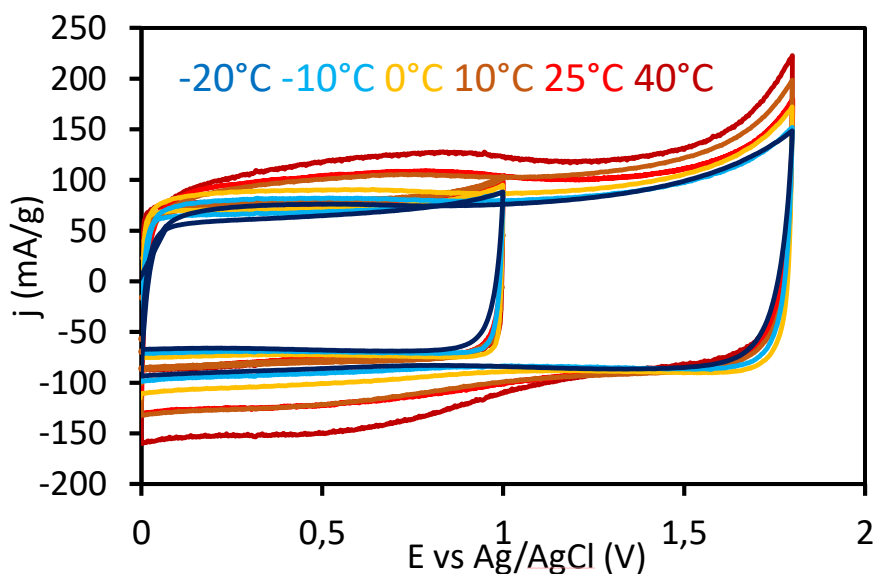


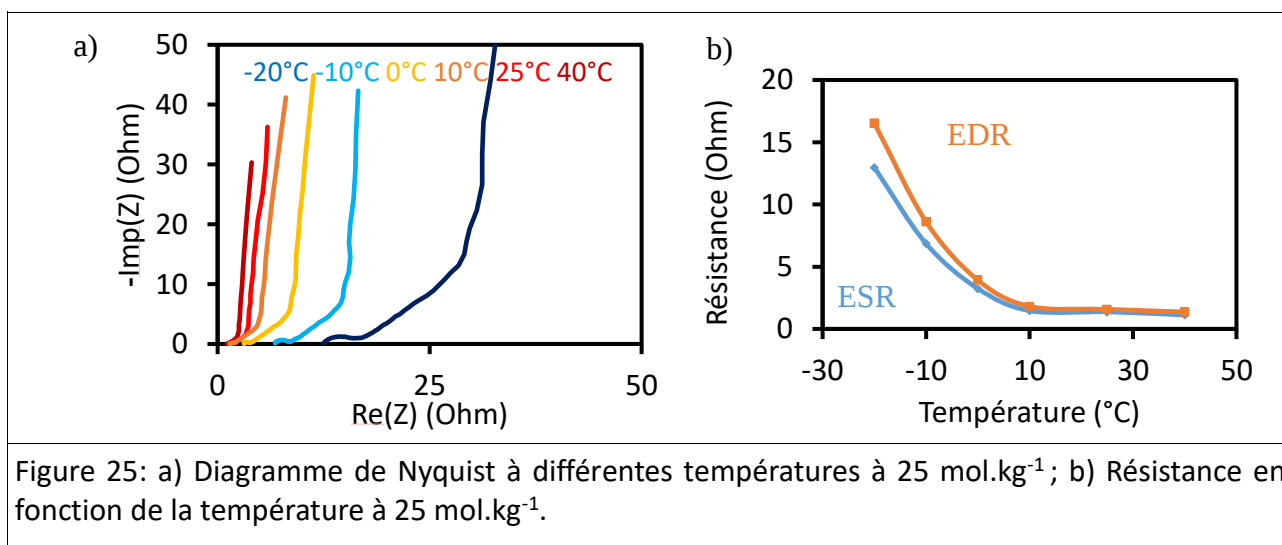
Figure 24 : Courbes de voltamétrie cyclique à 2 électrodes à 1 V et 1.8 V pour différentes températures à 25 mol.kg^{-1} .

Si on reste à une tension de travail de 1.0 V, la figure montre que l'effet de la température est relativement faible. Même pour des hautes températures (de 40°C à 10°C), à

1.0 V, le système se comporte d'une façon idéale et la forme très rectangulaire de la CV nous indique que le mécanisme de charge/décharge est principalement la formation d'une double couche électrique. Par contre à 1.8 V, la tension est assez élevée pour que des réactions redox liées à l'hydrogène et à l'oxygène participent à la capacité avec une déformation de la CV de plus en plus visible quand on augmente la température. Cette contribution pseudo-faradique n'apparaît pas pour des basses températures. Les voltamogrammes à -20°C et -10°C sont quasiment identiques, avec une forme rectangulaire, signe d'un supercondensateur idéal ou il n'y a quasiment aucune réaction pseudofaradique. A partir de 0°C la capacité du système augmente avec la température à cause de ces réactions.

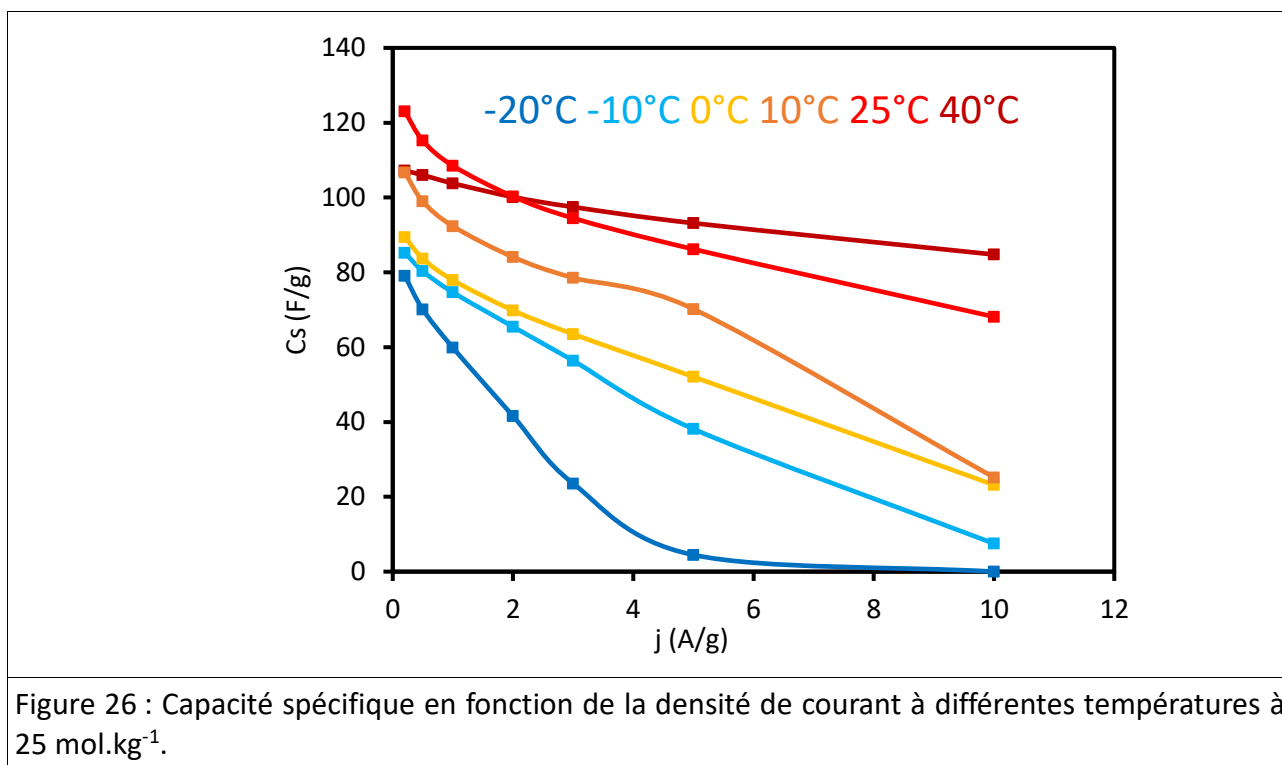
Nous constatons aussi dans la Figure 24 que la forme des CVs est plus arrondie aux zones d'inversion de l'intensité quand on diminue la température, probablement à cause des variations dans la conductivité/viscosité de l'électrolyte.

En fait, sur le diagramme de Nyquist présenté dans la Figure 25a, on remarque que plus on diminue la température, plus la courbe se déplace vers la droite, c'est-à-dire plus la température baisse, plus la résistivité du système augmente. Le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur est composé d'un demi-arc de cercle correspondant à une migration ionique au sein d'une couche et des phénomènes diffusionnels provoqués par le déplacement d'ions. Plus la température diminue, plus ce demi-arc de cercle augmente, cela veut dire que les ions sont de moins en moins mobile.



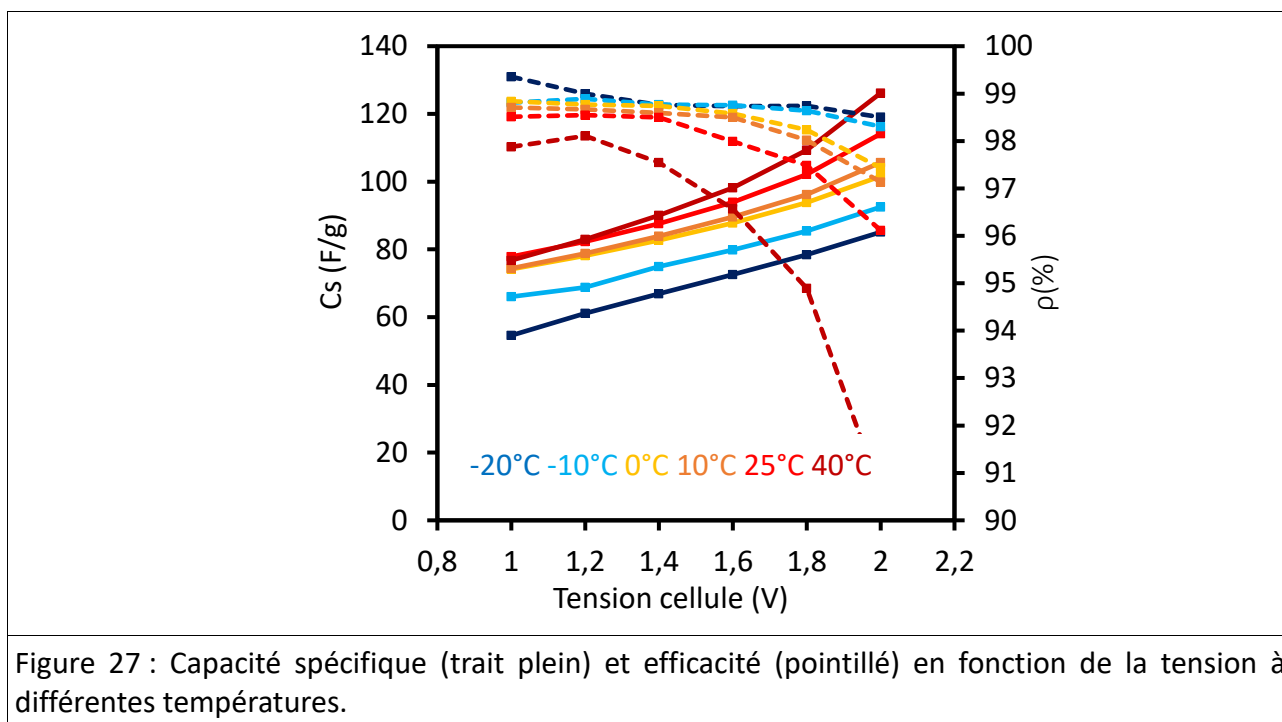
De ce diagramme de Nyquist, il est possible d'extraire la résistance série équivalente (ESR), liée à la résistivité du système, et la résistance distribuée équivalente (EDR) liée à la diffusion des ions dans la porosité du carbone. La Figure 16b, montre l'ESR et l'EDR en fonction de la température. De 10°C à 40°C, les variations dans l'ESR et l'EDR restent faible, mais pour des températures plus faibles à partir de 0°C, les valeurs de l'EDR et ESR augmentent fortement. Cela se voit sur la Figure 25a, car les courbes pour les températures de 10°C, 25°C et 40°C sont très proches les unes des autres, mais l'effet de la température se voit davantage pour les basses températures. Les écarts sont de plus en plus larges quand on continue de descendre la température. Cependant les valeurs de résistance restent à des valeurs suffisamment élevés pour faire fonctionner le supercondensateur à -20°C. La Figure 25b montre aussi que diminuer la température a un effet plus prononcé sur l'EDR à cause de la diminution de la mobilité des ions qui viennent s'ajouter aux fortes interactions ion-ion et ion-eau que nous avons dans un WISE très concentré. Ainsi, ces variations dans la mobilité des ions auront un effet non négligeable dans le comportement en puissance du supercondensateur.

Dans ce sens, la figure 26 montre la capacité spécifique en fonction de la densité de courant à différentes températures pour une tension de cellule de 1.8 V. On trouve en effet que la rétention de capacité avec la densité de courant diminue quand on diminue la température.



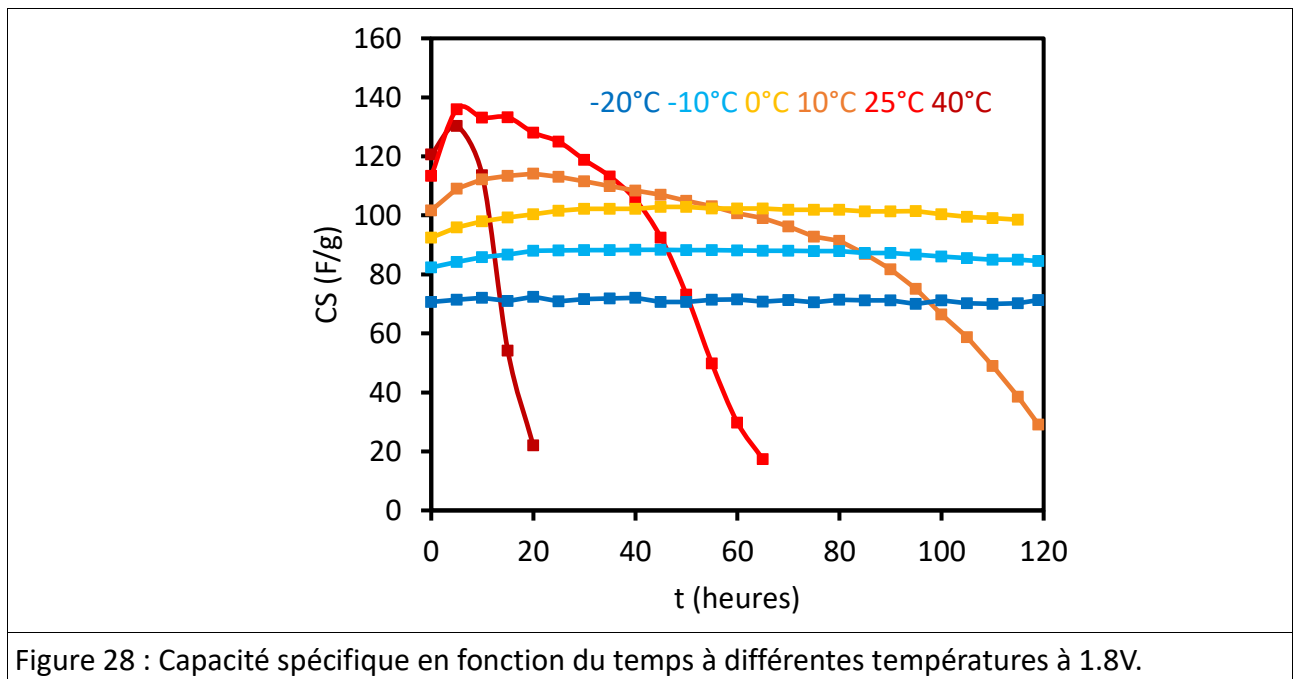
Pour des densités de courants faibles, les différences en capacité spécifique sont liées aux contributions pseudo-faradiques. Par contre, ces différences sont de plus en plus grandes quand on augmente la densité de courant à cause de la plus grande résistivité de l'électrolyte et des plus faibles mobilités des ions à basse températures. Par conséquent, quand on diminue la température, les capacités sont plus faibles à cause, d'un côté, d'une moindre participation des réactions pseudo-faradiques et, d'un autre, à cause de la diminution de la mobilité des ions. Cependant, le fait d'avoir moins de réactions pseudo-faradiques à basse température peut avoir des conséquences positives dans la performance du supercondensateur.

La Figure 27 montre l'effet de la température sur l'efficacité et sur la capacité lors de la charge/décharge à 0.5 A/g du supercondensateur à différents tension de cellule.



Nous observons que pour des tensions de cellule inférieures à 1.4 V l'efficacité reste constante à n'importe quelle température tandis que la capacité diminue avec la température. Cela pourrait indiquer qu'à ces tensions de cellule, nous n'avons pas une contribution significative de réactions pseudo-faradiques à la capacité dans aucune des électrodes et que les différences en capacité sont causées par des différences de mobilité des ions. Par contre à partir de 1.4 V, nous observons que l'efficacité diminue plus fortement avec la tension de cellule et avec l'augmentation de la température. En même temps la capacité augmente plus significativement avec la tension de cellule pour les températures les plus hautes. Cela signifie que nous avons une contribution des réactions pseudo-faradiques qui augmente avec la température et que certaines seront irréversibles.

La meilleure façon de voir si les réactions pseudo-faradiques qui contribuent à la capacité sont irréversibles consiste à réaliser un test de vieillissement accéléré par « floating ». La Figure 28 montre l'évolution de la capacité spécifique quand on maintient la tension maximale du supercondensateur à 1.8 V à différentes températures.



Pour cette tension de cellule, en plus de l'effet de la température sur la capacité que nous avons discuté précédemment, nous observons une grande influence de la température aussi dans la durée de vie du supercondensateur. De ce fait, à 40°C, la capacité s'écroule après quelques heures de « floating » mais fur à mesure qu'on descend la température, la durée de vie augmente significativement. A partir de 0°C la capacité reste stable même après une durée de « floating » à 1.8 V de 120 heures. Ces résultats sont en accord avec les efficacités obtenues dans la Figure 27. Pour une meilleure compréhension du type de réaction qui mène à la perte de capacité en fonction de la température, nous avons ajouté une électrode de référence dans le supercondensateur pendant les expériences montrées dans la Figure 27 pendant la charge/décharge à différentes tensions de cellule.

La figure 29 montre l'évolution des potentiels des électrodes positives et négatives en fonction de la tension de charge à différentes températures.

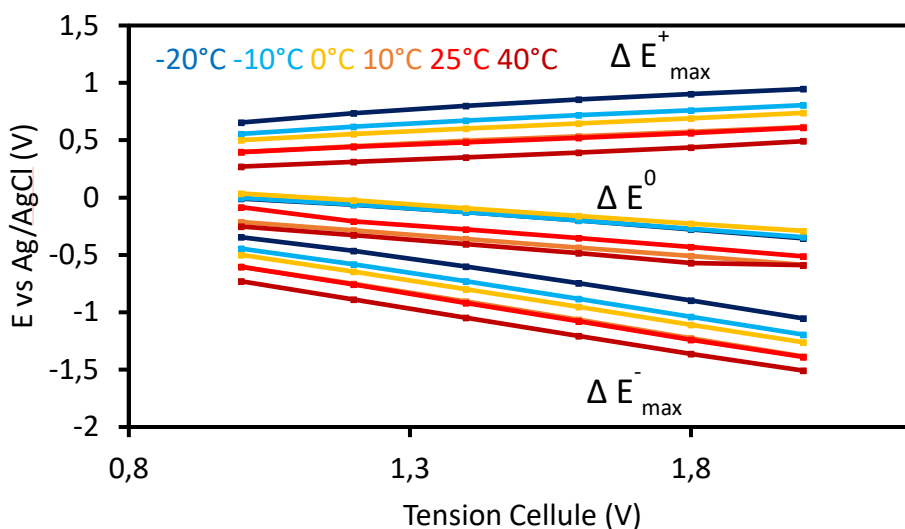
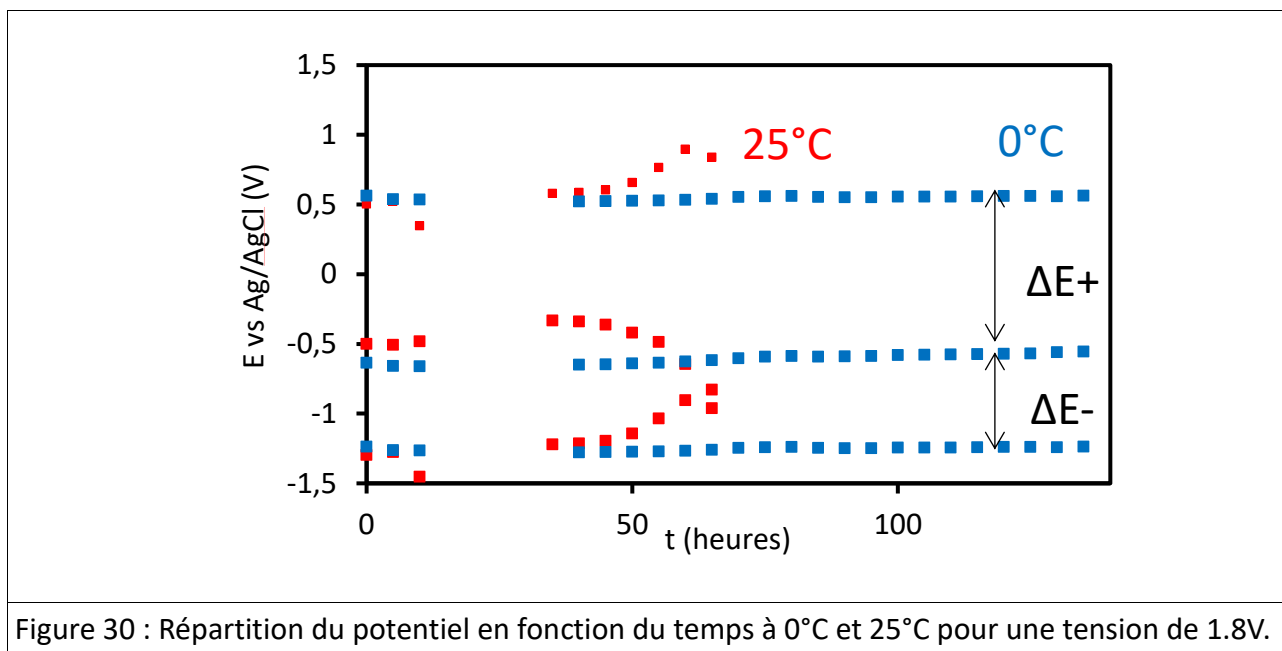


Figure 29 : Répartition des potentiels en fonction de la tension pour différentes températures.

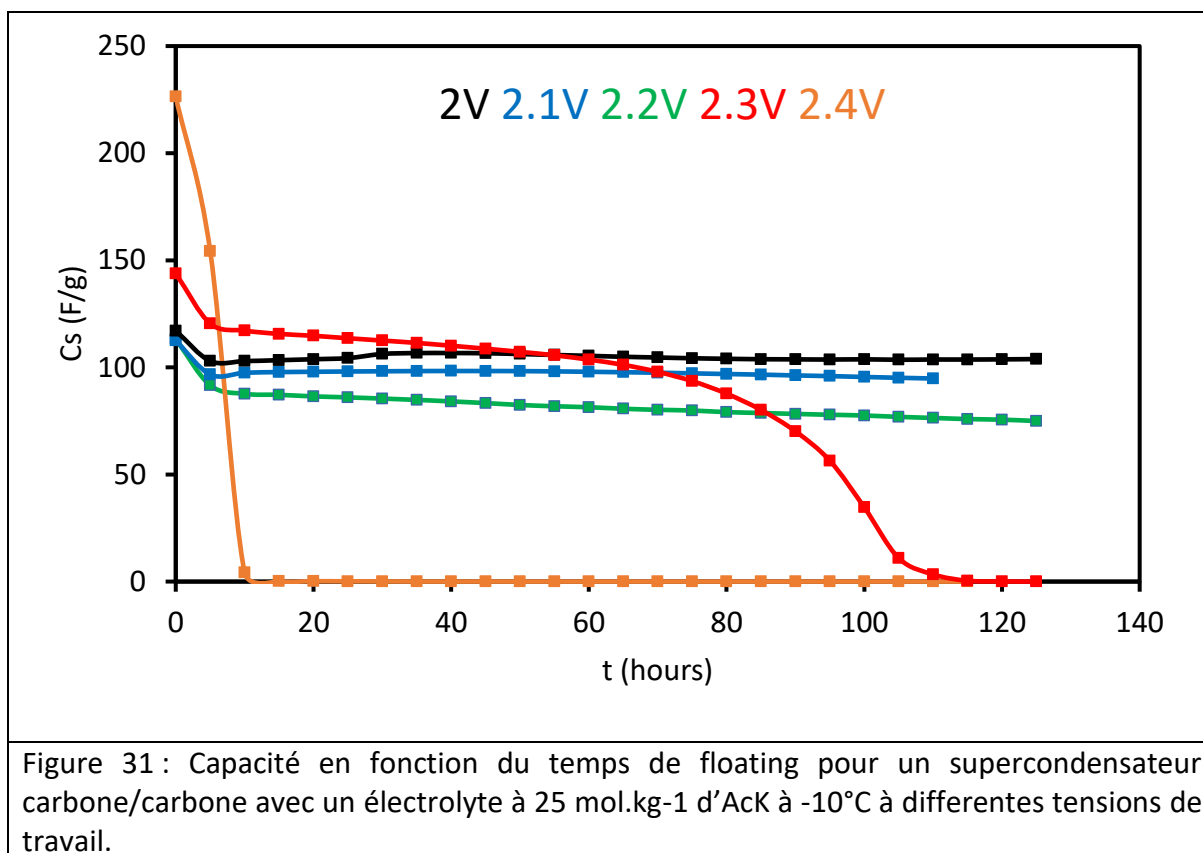
Le phénomène le plus visible dans la figure, c'est le décalage des potentiels de l'électrode positive et négative vers des potentiels plus élevés quand on descend la température. Pour une tension de cellule de 1.8 V à -20°C, on atteint un potentiel maximal à l'électrode positive de 0.8 V vs Ag/AgCl mais dans la figure 13, on avait montré que la fenêtre de stabilité du carbone augmente en descendant la température et qu'une telle valeur est encore dans cette fenêtre. Donc, en diminuant la température, l'augmentation du potentiel de travail maximal de l'électrode positive est compensée par le déplacement du potentiel d'oxydation du carbone vers des potentiels plus élevés et la diminution des réactions pseudo-faradiques (Figure 25). Étant donné qu'une diminution de température implique aussi le déplacement du potentiel de réduction de l'eau vers des potentiels plus négatifs (Figure 23), on pourrait affirmer que les réactions pseudo-faradiques à l'électrode positive sont à l'origine de la perte de capacité pendant le cyclage du supercondensateur.

A ce propos, nous avons introduit une électrode de référence pendant l'expérience de « floating » à une tension de cellule de 1.8 V, et cela permet d'observer la répartition des potentiels entre les deux électrodes en fonction du temps de vieillissement. La figure 30

montre les résultats obtenus à une température de 25°C (en rouge) et à une température de 0°C (en bleu).

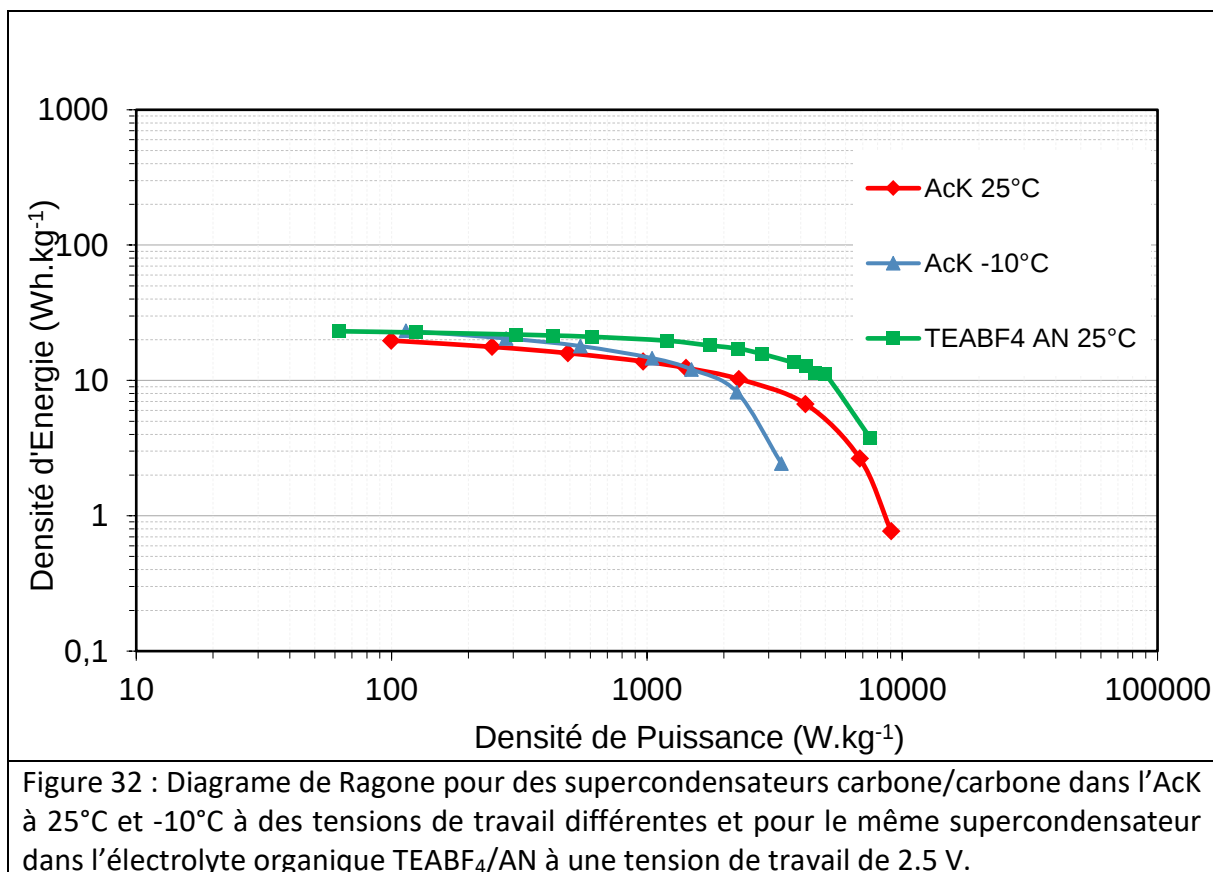


Pour une température de 25°C, on remarque qu'à partir de 40 heures, la fenêtre de tension de l'électrode positive augmente petit à petit tandis que la fenêtre de tension de l'électrode négative diminue. Cela veut dire que la capacité de l'électrode positive diminue à partir de 40 heures de « floating » à 1.8 V et elle doit travailler dans une fenêtre de potentiel plus élevée pour garder l'équilibre de charge avec l'électrode négative. Ainsi, on retrouve bien le fait que c'est l'électrode positive qui limite la durée de vie du supercondensateur en s'oxydant d'une façon irréversible. Par contre, à 0°C, la répartition des potentiels est stable tout le long du « floating » à 1.8 V pendant les 120 h. Cela nous confirme le fait qu'à 0°C, il n'y a quasiment aucune réaction d'oxydo-réduction si on reste à une tension de cellule de 1.8 V, donc les électrodes ne se dégradent pas. Cela nous indique qu'à faibles températures, le supercondensateur pourrait largement opérer à une tension de cellule supérieure à 1.8-2.0 V. En effet, la figure 31 montre sur des expériences de « floating » à différentes tensions de cellule à une température de -10°C, qu'à ces températures nous pouvons cycliser à des tensions jusqu'au 2.3 V.



A une tension de cellule de 2.3 V, la capacité reste stable pendant plus de 60 heures de « floating ». Ces résultats nous indiquent que les WISE à base d'AcK nous permettent de travailler à relativement faibles températures avec des meilleures performances qu'avec les WISE à base de LiTFSI très concentré [106]. Avec le WISE à base de 20M LiTFSI, pour des températures égales ou inférieures à 0°C, les supercondensateurs carbone/carbone présentent de faibles valeurs de capacité avec une très faible rétention de capacité pour des densités de courant supérieures à 2-3 A/g. Par contre pour des températures supérieures à la température ambiante, on se trouve avec le même cas de figure qu'avec le WISE à base de LiTFSI et des futurs travaux seront nécessaires pour optimiser la composition de l'électrolyte ou les propriétés physico-chimiques du matériau d'électrode pour élargir la fenêtre de température d'utilisation de ces électrolytes.

Finalement, la Figure 32 présente la densité d'énergie et la densité de puissance des supercondensateurs avec le WISE en AcK à température ambiante et à -10°C dans un diagramme de Ragone ou les résultats avec l'électrolyte organique utilisé dans les supercondensateurs commerciaux (TEABF₄ dans l'acétonitrile) ont été ajoutés pour comparer.



La Figure montre que si on considère qu'à température ambiante, 2.0 V est la tension maximale de travail pour le WISE, l'énergie qu'on peut stocker sur toute la gamme de puissance est légèrement inférieure à celle obtenue avec l'électrolyte organique. Ensuite, si on travaille à de faibles températures, l'énergie qu'on peut stocker est similaire à celle obtenue avec l'électrolyte organique mais on perd en puissance. Ainsi, ces électrolytes peuvent être une parfaite alternative peu onéreuse et respectueuse de l'environnement par rapport aux électrolytes organiques utilisés aujourd'hui dans l'industrie des supercondensateurs.

6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons démontré que les électrolytes concentrés à base d'acétate de potassium peuvent être une parfaite alternative peu onéreuse et respectueuse de l'environnement par rapport aux électrolytes organiques utilisés aujourd'hui dans l'industrie des supercondensateurs. L'acétate de potassium est un sel peu cher avec une grande solubilité, qui permet d'obtenir un électrolyte WIS à faible coût sans présence de fluor comme dans le cas des WISEs plus étudiés à base de LiTFSI. Le WISE à base d'acétate de potassium permet d'avoir des supercondensateurs carbone/carbone avec des performances électrochimiques supérieures aux électrolytes aqueux dilués et très proches en termes de densité de puissance et ou de densité d'énergie des supercondensateurs avec des électrolytes organiques commerciaux comme le TEABF₄ dans l'acétonitrile. De plus le supercondensateur WIS à base d'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ a une plage de température très grande, avec des performances très intéressantes a des températures de -20°C.

Nous avons utilisé différentes techniques électrochimiques et de la RMN pour comprendre l'effet de la concentration sur le mécanisme de charge/décharge d'un supercondensateur. Après les résultats nous pouvons conclure que le mécanisme de charge dépend de la structure de l'électrolyte et de de la façon dans laquelle l'électrolyte s'oriente à l'intérieur de la porosité de l'électrode. Le fait que la structure de l'électrolyte varie avec la concentration a comme conséquence que le mécanisme de charge ne soit pas égal dans l'électrode négative et positive quand on passe d'un électrolyte dilué avec des ions solvates au un électrolyte concentré avec des SIPs. Nous avons aussi constaté que la structure de l'électrolyte influence aussi la mobilité des ions dans la porosité des électrodes pendant la charge et décharge du supercondensateur. Les informations obtenues avec la RMN nous permettent d'envisager les directions à prendre pour améliorer la performance des supercondensateurs en adaptant les propriétés physico-chimiques du matériau d'électrode au mécanisme de charge de chaque électrode.

Chapitre 4 :

**Supercondensateur à base d'acétate
de césium ou de formate de
potassium. Effet du cation ou de
l'anion sur la performance
électrochimique et le mécanisme de
charge.**

1 Introduction

Comme nous avons montré dans le chapitre précédent, dans un électrolyte WIS, les interactions ion/eau et ion/ion déterminent la structure de l'électrolyte et donc les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone.

Par conséquent, changer l'anion ou le cation de l'électrolyte permettra d'observer les différents effets sur la structure de l'électrolyte et comment cela impacterait les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone et le mécanisme de charge. Pour cela, on a choisi l'acétate de césium (AcCs) et le formate de potassium (HCOOK) pour comparer aux résultats que nous avons présentés dans le Chapitre 3 avec l'acétate de potassium.

2 WISE à base d'Acétate de Césium. Effet du cation

2.a Caractérisation de l'AcCs

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'acétate de césium. Ce sel a été choisi pour plusieurs raisons. Premièrement, notre objectif principal est d'étudier l'effet du cation du sel sur les propriétés physico-chimiques de la solution avec l'eau et sur les performances électrochimiques lorsque la solution est utilisée en tant qu'électrolyte dans un supercondensateur. Deuxièmement, l'acétate de césium possède une très grande solubilité (52.6 mol.kg^{-1}), et cela lui permet de rentrer dans le cadre de l'étude de cette thèse sur les supercondensateurs utilisant des électrolytes water-in-salt. Troisièmement, avec l'acétate de césium nous pouvons observer les cations via RMN car contrairement au K, ^{133}Cs est bien plus facile à détecter. De cette façon on aura des informations plus complètes à propos du mécanisme de stockage des charges.

Pour réaliser cette étude nous avons préparé deux solutions à base d'acétate de césium. D'un côté, nous avons réalisé une solution à 25 mol.kg^{-1} pour garder le même ratio eau/sel que pour le WISE à base d'AcK. D'un autre coté nous avons fait une solution plus concentrée à une valeur proche de la limite de solubilité (40 mol.kg^{-1}) pour accentuer le côté WIS de cet électrolyte.

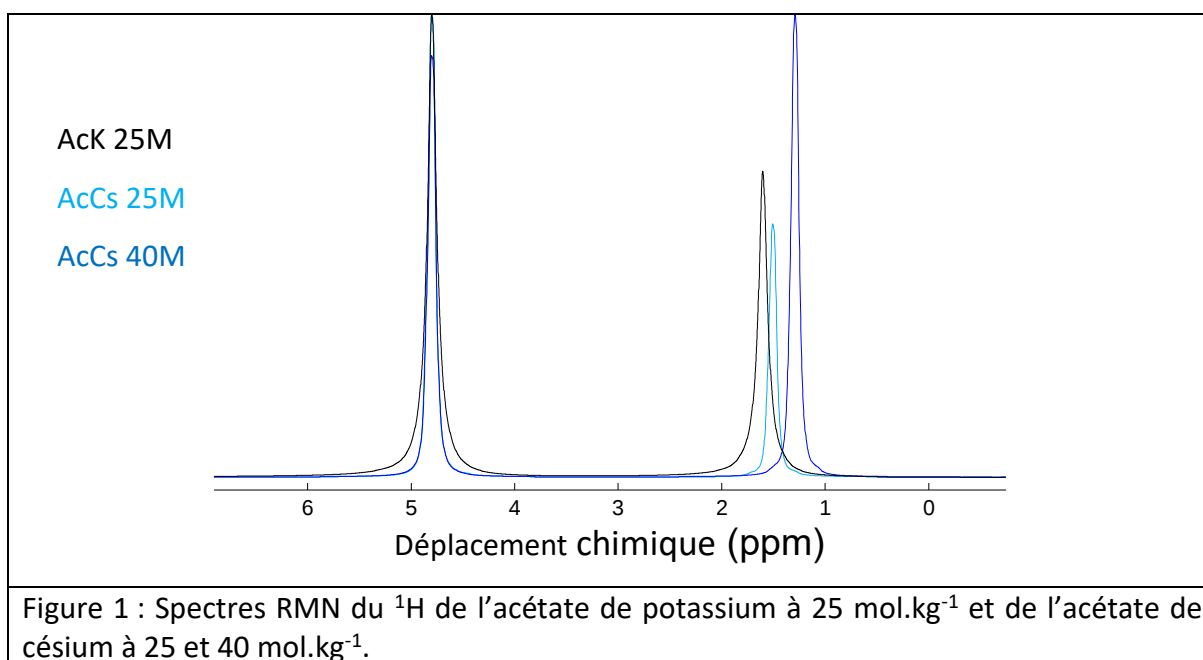
Le Tableau 1 montre la conductivité et le pH des solutions avec l'AcCs comparées à celle de la solution d'AcK à 25 mol.kg^{-1} .

Tableau 1 : Conductivité et pH de l'acétate de césium à différentes concentrations et de l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} .

Solution	Concentration (mol.kg^{-1})	Conductivité (mS.cm^{-1})	pH
AcCS	40	26.3	11.3
AcCs	25	42.3	10.5
AcK	25	31.0	10.4

Sachant que pour une concentration de 25 mol.kg^{-1} , l'acétate de potassium a une conductivité de 31 mS.cm^{-1} et un pH de 10.4, la première chose qu'on peut dire, c'est qu'à concentration égale, le cation n'a pas d'effet sur le pH mais l'utilisation de Cs^+ au lieu de K^+ permet d'améliorer faiblement la conductivité. Lorsqu'on augmente la concentration de l'AcCs, en passant de 25 mol.kg^{-1} à 40 mol.kg^{-1} , on retrouve la même tendance avec la concentration qu'avec l'acétate de potassium : une augmentation légère du pH et une diminution de la conductivité.

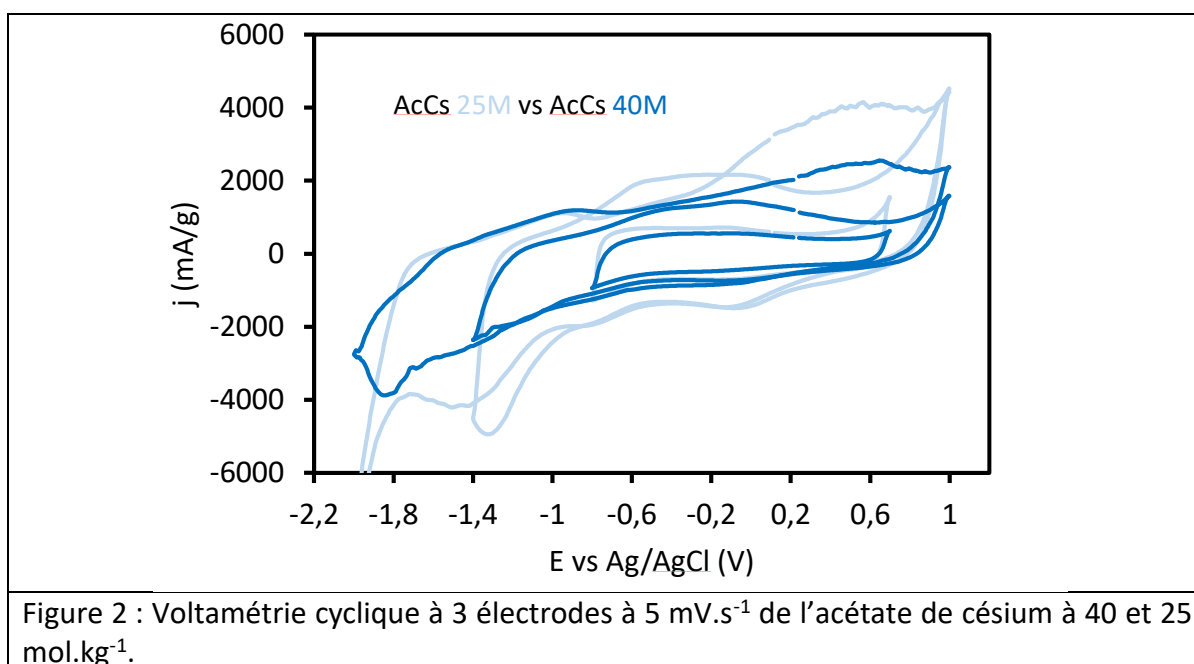
Nous avons aussi caractérisé les solutions par RMN du ^1H . La Figure 1 montre les spectres RMN du proton de l'acétate de césium à 25 mol.kg^{-1} et 40 mol.kg^{-1} ainsi que celui de l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} .



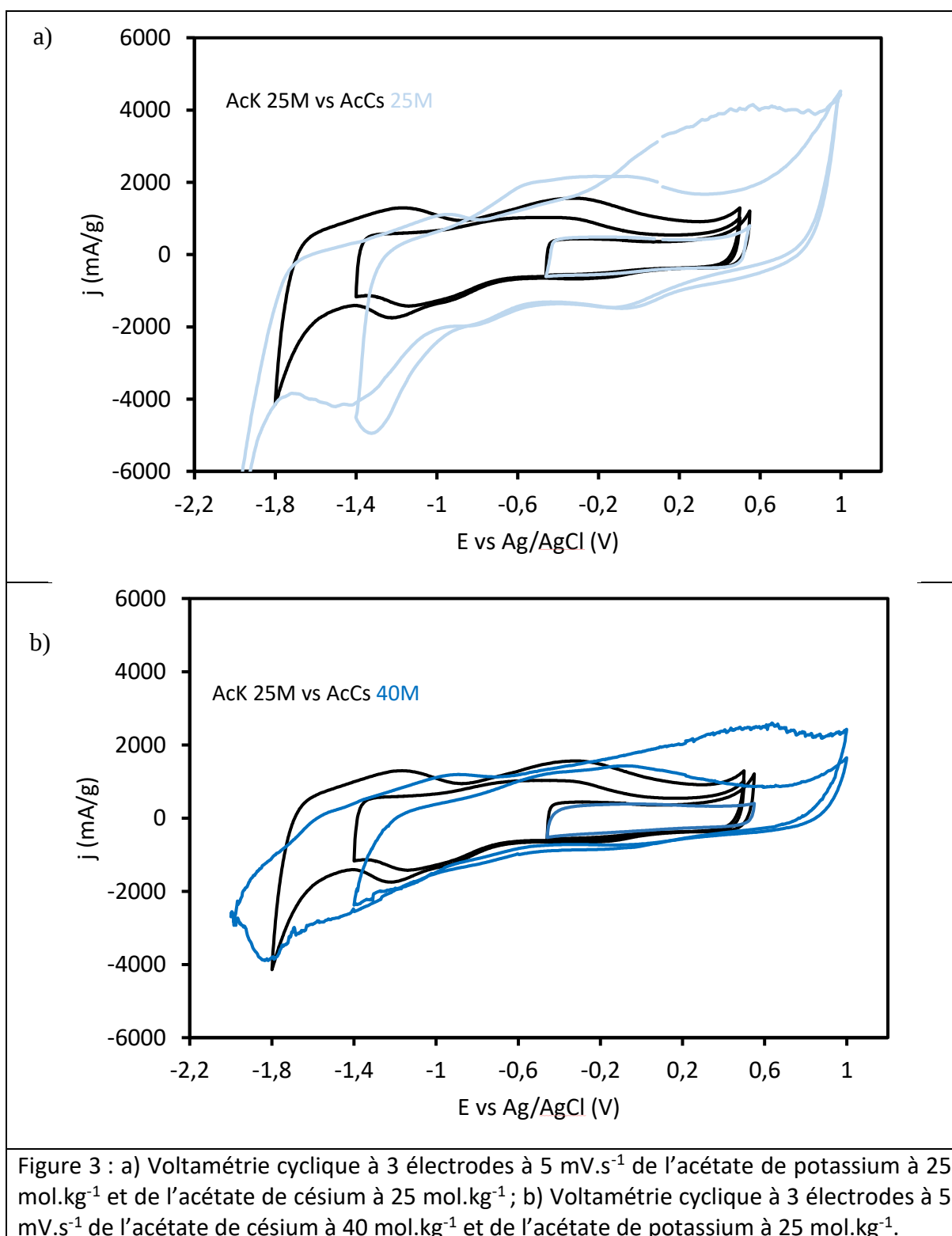
Le pic à 4.8 ppm sur la figure correspond à celui de l'eau et celui entre 2 et 1 ppm correspond à l'acétate. Sur les spectres, les pics ont été normalisés sur le pic ayant la plus grande intensité pour mieux observer l'effet de la concentration ainsi que l'effet du cation. En intégrant l'aire du pic de l'eau et l'aire du pic de l'acétate, on peut remonter à la concentration. On obtient donc une concentration de 24.4 mol.kg $^{-1}$ pour l'AcK, et 25.6 mol.kg $^{-1}$ et 40.1 mol.kg $^{-1}$ pour les deux solutions d'AcCs. Ainsi la RMN nous permet de valider la concentration de nos solutions, compte tenu des difficultés qu'on peut rencontrer pour préparer des solutions très concentrées avec des sels très hygroscopiques. Par contre, nous ne pouvons pas extraire des informations à partir des positions des pics. Un des problèmes est que pour chaque électrolyte et à chaque concentration, il faut « shimer » c'est-à-dire homogénéiser le champ magnétique pour obtenir des pics les plus fins possibles. Puisque le champ magnétique local change lorsque l'échantillon rentre dans le champ magnétique, cela va provoquer une modification du déplacement chimique des différents pics. Donc on a décidé de fixer de façon arbitraire le pic de l'eau à 4.8 ppm. Par conséquent, sur ce genre de spectre, il n'est pas possible d'expliquer la différence de déplacement chimique entre les différents pics d'acétate de l'acétate de potassium/césium.

2.b Caractérisation électrochimique

La figure 2 montre des courbes de voltamétrie cyclique (CV) obtenues dans une cellule à trois électrodes avec une électrode de travail en carbone poreux (AC) dans un électrolyte à base d'acétate de césium à différentes concentrations (25 mol.kg⁻¹ et 40 mol.kg⁻¹).



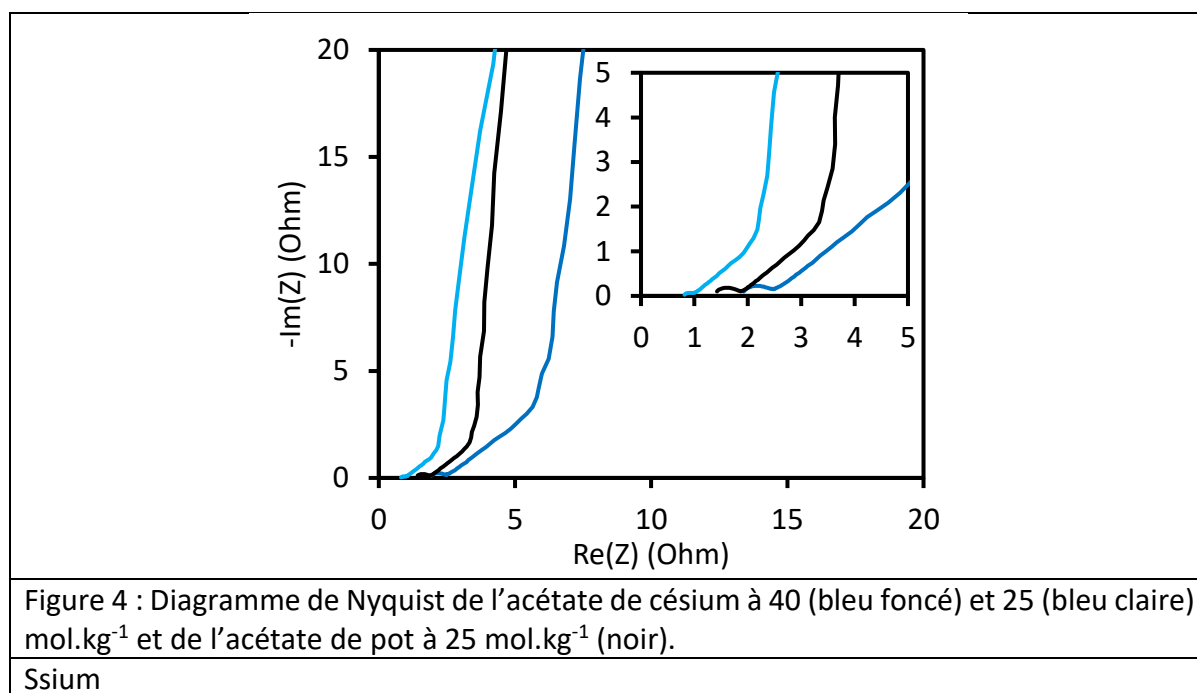
Maintenant, pour analyser l'effet du cation dans la capacité du carbone et dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, la figure 3 montre les courbes de voltamétrie cyclique de la Figure 2 avec celles obtenues par l'acétate de potassium dans le Chapitre 3. La Figure 3a présente les résultats pour l'AcK et l'AcCs à la même concentration i.e. 25 mol.kg⁻¹. On observe que dans des petites fenêtres, ou seulement la double couche participe à la capacité, les résultats sont semblables. Par contre, dès qu'on élargit la fenêtre de potentiel, les phénomènes redox sont plus importants dans le cas de l'AcCs que pour l'AcK.



Étant donné que les deux électrolytes ont le même ratio eau/ion, cela indiquerait que pour l'AcCs les molécules d'eau seraient plus disponibles pour participer à des réactions redox. Par contre, il s'agirait des réactions réversibles puisqu'on observe aussi un plus grand surpotentiel

pour l'évolution de H_2 gaz dans le cas du AcCs. La Figure 3b montre que même quand on diminue beaucoup la quantité d'eau dans la solution d'AcCs avec une concentration de 40 mol.kg^{-1} , on a toujours une plus grande participation des réactions pseudocapacitives et une plus large fenêtre de stabilité dans le cas du AcCs que dans le cas de l'AcK. Ces résultats mettent en évidence l'effet de la nature des ions (plus ou moins chaotrope) sur les performances électrochimiques.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'effet du cation sur la performance et le fonctionnement du supercondensateur. En premier lieu, la Figure 4 présente le diagramme de Nyquist pour des supercondensateurs symétriques carbone/carbone avec des électrolytes à base d'AcCs à 25 mol.kg^{-1} et 40 mol.kg^{-1} ainsi qu'avec l'AcK à 25 mol.kg^{-1} .



D'après le diagramme de Nyquist, pour des concentrations égales, à 25 mol.kg^{-1} , la résistivité de l'acétate de césium semble être du même ordre de grandeur que celle de l'acétate de potassium. De ce fait, la conductivité à 25 mol.kg^{-1} pour l'acétate de potassium est de 31 mS.cm^{-1} alors que, celle de l'acétate de césium est de 42 mS.cm^{-1} . Cela explique que

même si les valeurs restent proches, l'acétate de césium présente une ESR et une EDR plus faible que l'acétate de potassium (voir le tableau 2).

Tableau 2 : Résistance équivalente en série (ESR) et résistance équivalente distribuée (EDR) des 2 acétates à 40 et/ou 25 mol.kg⁻¹.

Solution	AcCs	AcCs	AcK
Concentration (mol.kg ⁻¹)	25	40	25
ESR (Ohm)	0.84	1.98	1.54
EDR (Ohm)	2.0	5.4	2.6

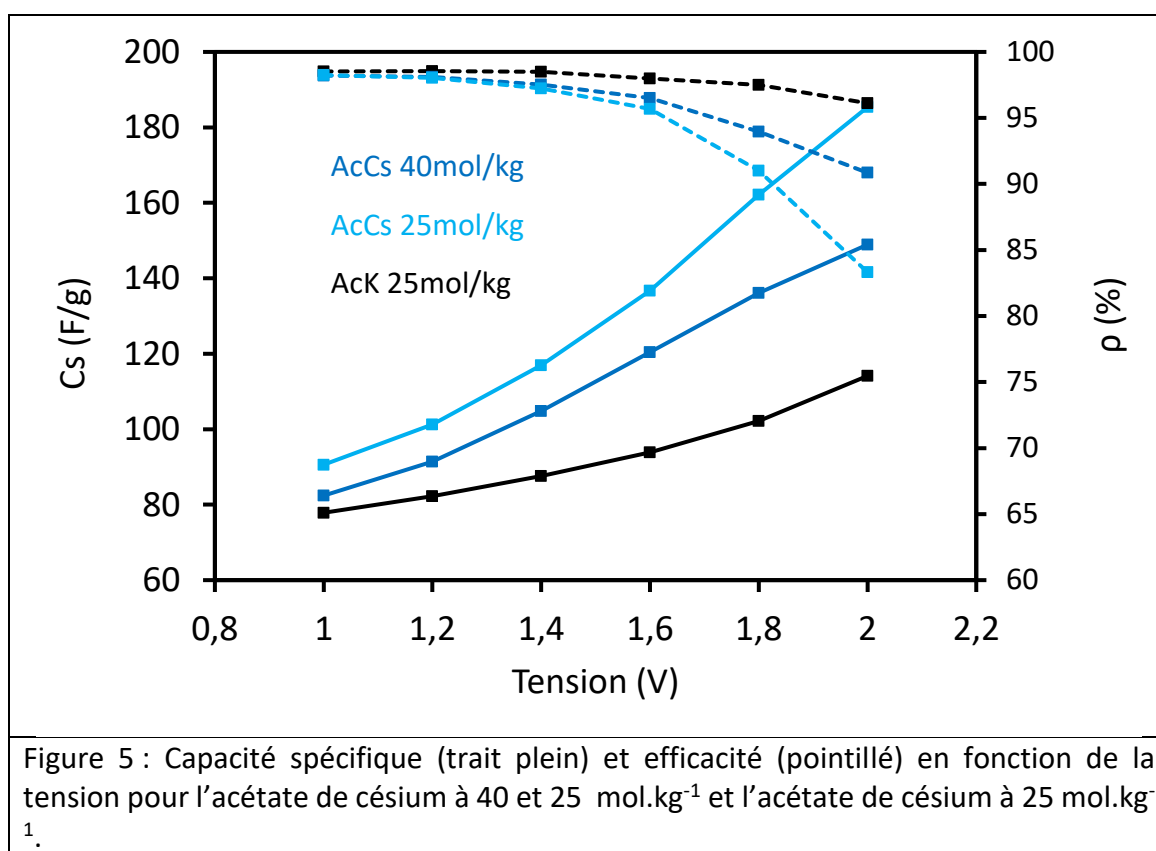
La Tableau 2 montre aussi l'effet de la concentration de l'électrolyte à base d'acétate de césium sur la résistivité du système. Quand on passe de 25 mol.kg⁻¹ à 40 mol.kg⁻¹, on augmente l'ESR et l'EDR du système. De la même manière que pour l'acétate de potassium, on observe une augmentation plus grande pour l'EDR que pour l'ESR. Les différences entre les ESRs peuvent être attribuées à la différence entre la conductivité de chaque électrolyte (Tableau 1). Cependant, le plus grand effet retrouvé pour l'EDR serait plutôt lié au fait que la structure de l'électrolyte à 25 mol.kg⁻¹ est différente qu'à 40 mol.kg⁻¹, sachant que le ratio eau/cation est de respectivement 1 :2.2 et 1 :1.4.

Si on compare maintenant les deux électrolytes préparés un peu avant la limite de solubilité des sels. i.e acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ et acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹, on constate que la conductivité des électrolytes est similaire (Tableau 1), l'EDR est plus élevé dans le cas du AcCs. Cela indique que la mobilité des espèces de l'électrolyte dans l'intérieur de la porosité du carbone n'est pas la même en fonction du cation et de la quantité de molécules d'eau.

Avec l'idée de continuer à analyser l'effet du cation dans les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone avec des électrolytes concentrés à base d'acétates, la prochaine étape consiste à explorer la capacité et l'efficacité. Pour cela, la figure 5 montre la capacité spécifique obtenue par charge/décharge galvanostatique (0,5

A/g) sur des supercondensateurs carbone/carbone ainsi que l'efficacité à différentes tensions de cellule pour les deux concentrations d'AcCs dans l'électrolyte comparé à celles obtenues pour l'AcK.

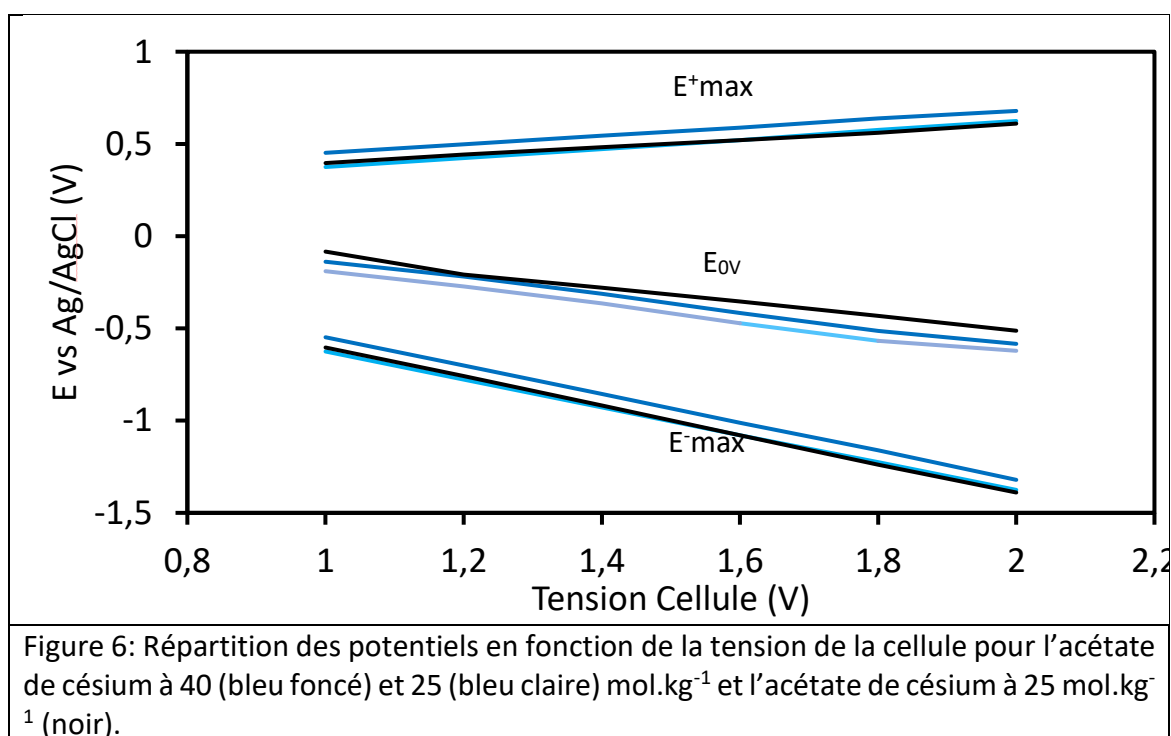
La figure montre que la capacité avec les électrolytes à base de césium est supérieure à celle de l'électrolyte à base de potassium. Cela est en accord avec les résultats présentés dans la Figure 3 où on avait constaté que l'eau contenue dans les électrolytes à base de césium participait à plus de réactions pseudofaradiques qui contribuent à la capacité que celle contenue dans les électrolytes à base de potassium.



En fait, la figure 5 montre que ces différences augmentent quand on augmente la tension de la cellule, indiquant que de plus en plus de réactions redox participent à la capacité des électrodes. On observe aussi dans la figure que le supercondensateur avec l'électrolyte moins concentré en AcCs présente une plus grande capacité spécifique avec une valeur qui double de 90 F/g à 180 F/g quand la tension de cellule passe de 1.0 V à 2.0 V, en accord aussi avec les

résultats présentés dans la Figure 2 où on voyait une plus grande activité pseudofaradique avec l'AcCs à 25 mol.kg⁻¹ qu'avec le 40 mol.kg⁻¹.

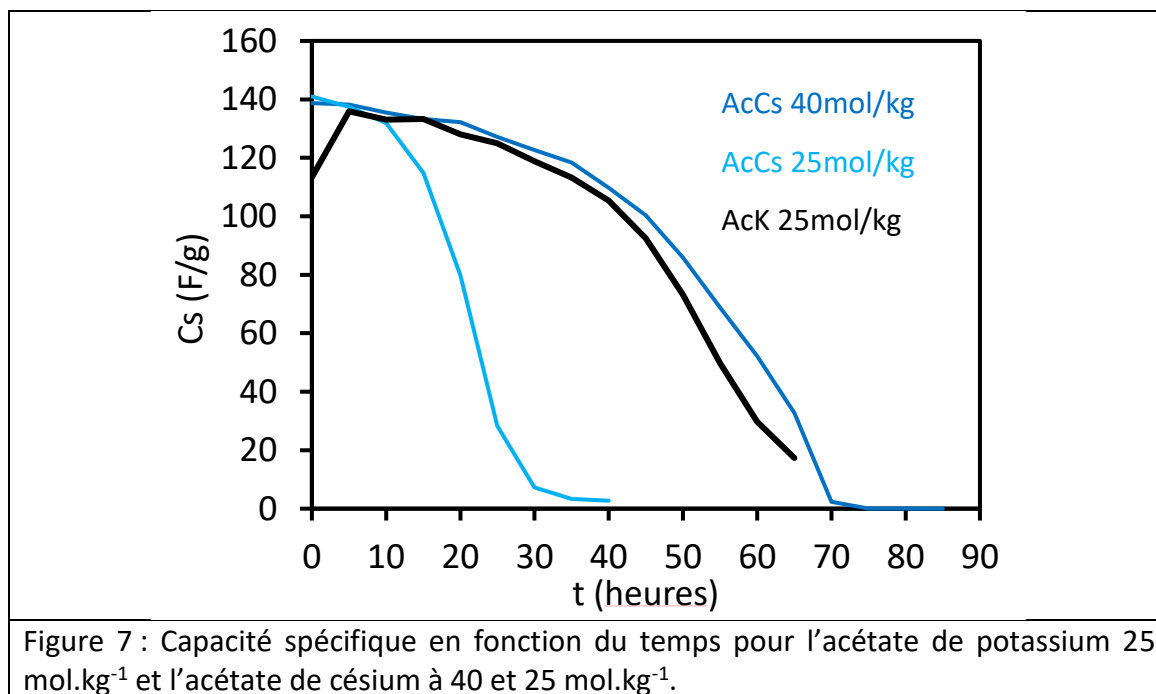
Si on rajoute une électrode de référence dans la cellule pendant les expériences montrées dans la Figure 6, nous obtenons les potentiels de fonctionnement de l'électrode positive et négative pendant la charge du supercondensateur à des différentes tensions.



La Figure 6 nous permet d'observer qu'effectivement, quand on augmente la tension de cellule, le potentiel de l'électrode négative atteint rapidement des valeurs où des réactions pseudofaradiques ont lieu (comparer avec les résultats des Figures 2 et 3) tandis que le potentiel de l'électrode positive augmente en une plus faible mesure. Cela expliquerait l'augmentation de la capacité observée avec la tension de cellule dans la Figure 5. Cependant, la grande contribution des réactions pseudofaradiques à la capacité dans le cas des électrolytes à base de césium a un effet négatif sur l'efficacité du supercondensateur. En effet, la Figure 5 montre qu'au-delà d'une tension de cellule de 1.2 V, on obtient une efficacité plus faible qu'avec l'électrolyte à base de potassium. En suivant la même tendance que la capacité, la diminution de l'efficacité avec la tension de cellule est plus prononcée avec l'AcCs à 25

mol.kg^{-1} qu'avec celui à 40 mol.kg^{-1} . Ainsi une plus grande participation des réactions pseudofaradiques dans la capacité entraîne une perte d'efficacité du système. Cela indique que certaines de ces réactions seront irréversibles et cela aura un impact sur la tension de cellule maximale que nous pourrions atteindre tout en gardant une durée de vie acceptable. Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que pour un supercondensateur avec comme électrolyte l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} , une tension de cellule de 2.0 V était tout à fait possible mais nous avons décidé rester à une tension de cellule de 1.8 V pour rester dans un système plus stable pour réaliser nos études sur le mécanisme de charge. En gardant à l'esprit que notre objectif dans ce chapitre est de déterminer l'effet du cation dans le mécanisme de stockage, nous nous sommes intéressés à évaluer la durée de vie des supercondensateurs avec les électrolytes en AcCs à cette tension de cellule particulière.

Pour cela, on a effectué un *floating* à 1.8 V sur les supercondensateurs avec les différentes concentrations d'AcCs et on a comparé avec les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec l'AcK.



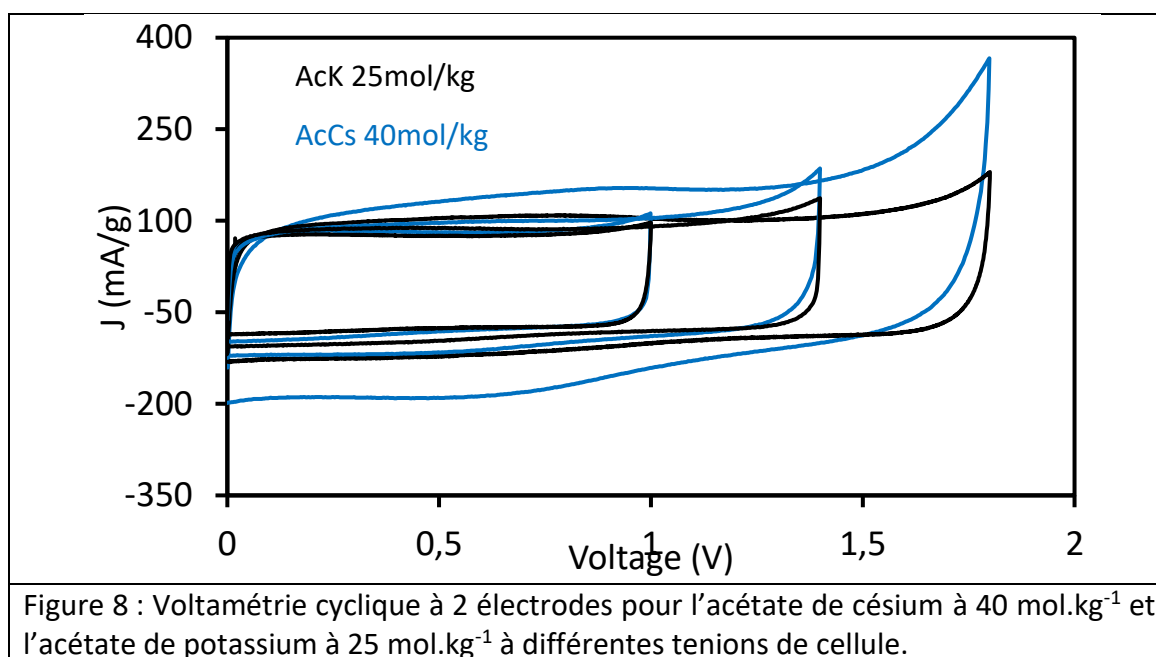
On constate dans la figure 7 qu'à la même concentration de 25 mol.kg^{-1} , le supercondensateur avec l'acétate de potassium à une meilleure durée de vie que celui avec

l'acétate de césium. Pour rappel, avec l'AcK à 25 mol.kg⁻¹ la capacité spécifique atteint un maximum de 140 F/g au bout de 14 heures puis diminue lentement à 100 F/g au bout de 50 heures et ensuite la capacité spécifique chute brusquement.

Par contre avec l'AcCs à 25 mol.kg⁻¹, la capacité ne reste constante que pendant 10 heures de floating à 1.8 V pour descendre rapidement. La figure montre aussi que pour l'acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹, la durée de vie du supercondensateur à 1.8 V est quasiment la même qu'avec l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹. Si à 25 mol.kg⁻¹, on a une durée de vie plus faible avec l'acétate de césium qu'avec l'acétate de potassium, cela est dû au fait qu'avec le césium, les contributions des réactions redox à la capacité sont bien plus grandes et surtout que ces réactions sont irréversibles car soit on dégrade l'électrolyte, soit on dégrade le matériau d'électrode. Alors le fait que l'ion Cs⁺ soit moins kosmotrope que l'ion K⁺ fait que les molécules d'eau interagissent moins fortement avec l'ion en restant plus « actives » pour des réactions redox à l'interphase. Cependant, dès qu'on passe à une concentration de 40 mol.kg⁻¹, d'après la Figure 2, on limite les réactions pseudofaradiques et cela nous permet d'avoir une bonne durée de vie à une tension de travail de 1.8 V. Ainsi, diminuer la présence d'eau dans l'électrolyte permet de limiter le nombre de réactions pseudofaradiques et d'avoir une bonne durée de vie à des tensions telles que 1.8 V. De plus, cela avait été confirmé avec les différents tests en température qu'on avait réalisés dans le chapitre 3 avec l'acétate de potassium où on avait démontré que limiter les réactions chimiques en descendant la température permettait d'augmenter significativement la durée de vie du supercondensateur.

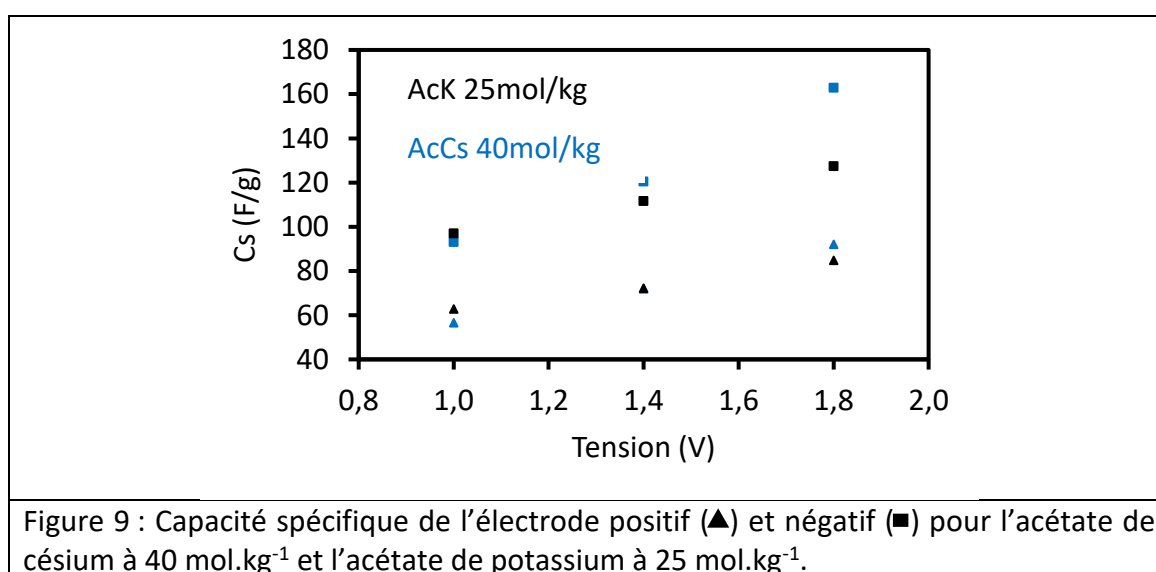
Ainsi, l'effet « water-in-salt » pour l'acétate de césium, permettant d'atteindre une tension de cellule élevée, est plutôt obtenu quand la concentration est de 40 mol.kg⁻¹. En conséquence pour continuer l'étude de l'effet du cation dans la performance électrochimique et dans le mécanisme de charge des water-in-salt, nous allons comparer l'AcK à 25 mol.kg⁻¹ et l'AcCs à 40 mol.kg⁻¹ dans des supercondensateurs carbone/carbone à une tension de cellule de 1.8 V.

D'abord, la figure 8 montre les courbes de voltamétrie cyclique obtenues sur un supercondensateur symétrique AC//AC avec soit le AcK à 25 mol.kg⁻¹ soit l'AcCs à 40 mol.kg⁻¹ comme électrolyte, à différentes tensions de cellule de 1.0 V jusqu'au 1.8 V.



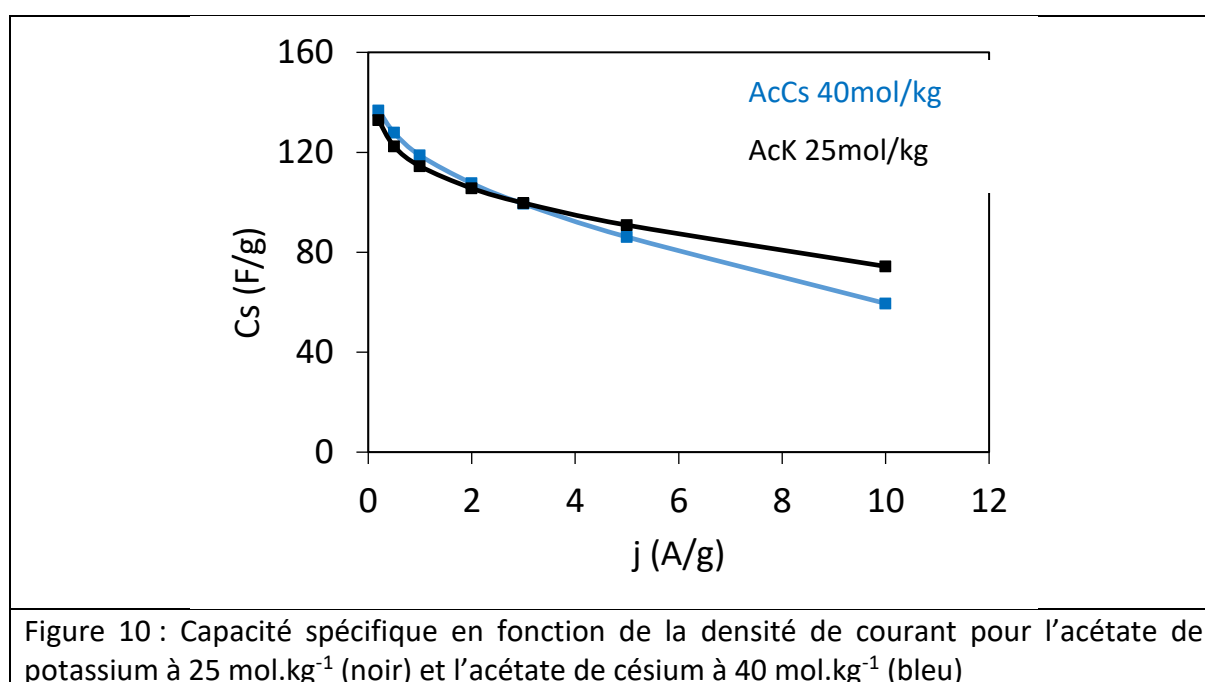
La figure montre que pour une tension de 1.0 V, il n'y a pas de différences significatives mais dès qu'on augmente la tension, l'acétate de césium génère une capacité plus grande que l'acétate de potassium. Surtout on trouve une grande différence en capacité quand on polarise la cellule à 1.8 V comme on avait déjà observé dans la Figure 5.

Si on mesure indépendamment la capacité des électrodes positive et négative aux différentes tensions de cellule, la Figure 9 montre que l'effet du cation sur la capacité est un effet sur l'électrode négative.



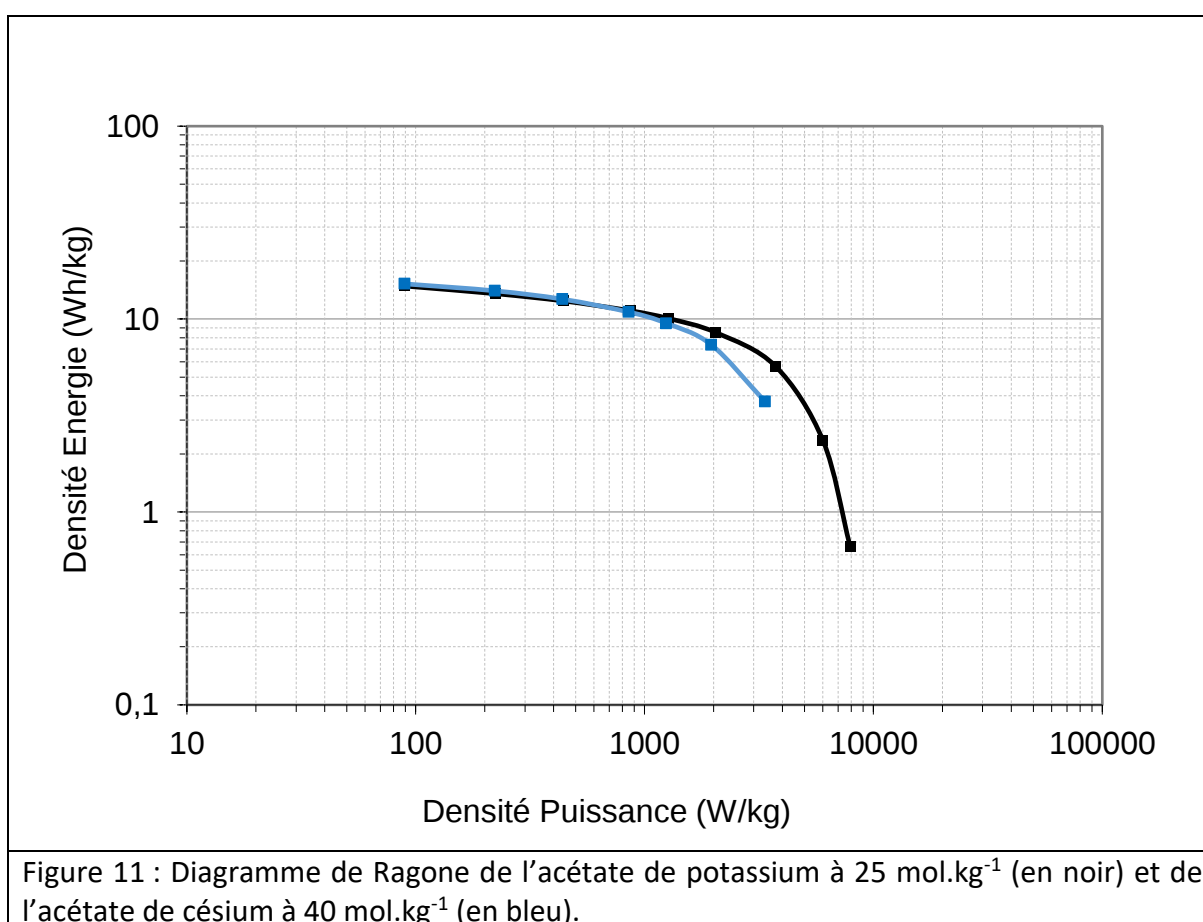
Les différences en capacité spécifique obtenues pour les supercondensateurs avec AcK à 25 mol.kg⁻¹ et AcCs à 40 mol.kg⁻¹ (voir Figure 5) sont liées à une plus grande capacité de l'électrode négative avec l'AcCs. Ainsi, le fait d'utiliser un ion moins kosmotrope que le K⁺ aura une grande influence sur l'interaction ion/eau. Donc, d'un côté, la structure de la sphère de solvation sera différente entre le Cs⁺ et le K⁺, et d'un autre coté l'eau sera plus « libre » autour de Cs⁺ pour participer à des réactions pseudofaradiques réversibles liées au stockage d'hydrogène naissant après son électrolyse.

Ces différences vont affecter non seulement la capacité mais aussi au comportement du supercondensateur en puissance. La Figure 10 montre que malgré la similarité de conductivité des solutions des solutions d'AcK à 25 mol.kg⁻¹ et d'AcCs à 40 mol.kg⁻¹ (voir Tableau 1), la perte de capacité avec la densité de courant est plus importante pour le supercondensateur avec le AcCs qu'avec l'AcK.



Avec l'AcCs on obtient de plus grandes valeurs de capacité jusqu'à des densités de courant de 3 A/g, mais au-delà de cette valeur c'est avec l'AcK que les capacités sont supérieures. Ces résultats sont en accord avec les valeurs d'EDR obtenus à partir des expériences d'impédance complexe présentées dans la figure 4. Dans le cas du AcCs à 40 mol.kg⁻¹, nous avons trouvé une valeur deux fois supérieure que par l'AcK à 25 mol.kg⁻¹. Ainsi,

ces différences dans la mobilité des ions dans la porosité des électrodes seront à l'origine des différences trouvées dans la Figure 10. Cela aura un effet dans la puissance du supercondensateur, comme on observe dans le diagramme de Ragone présenté dans la Figure 11 où on représente les valeurs de densité d'énergie et de densité de puissance de deux supercondensateurs travaillent à une tension de cellule de 1.8 V avec l'AcK 25 mol.kg⁻¹ et l'AcCs 40 mol.kg⁻¹, comme électrolyte. L'énergie qu'on peut stocker à des hautes densités de puissance est plus faible dans le cas du supercondensateur avec l'AcCs comme électrolyte.



Tous les résultats présentés dans cette section montrent des grandes différences dans la performance électrochimique d'un supercondensateur par le simple fait de changer le cation du sel. Dans la solution elle-même, passer du K⁺ au Cs⁺ a un effet assez faible sur le pH et la conductivité de l'électrolyte, mais il permet de modifier la solubilité du sel dans l'eau et atteindre des concentrations telles que 40 mol.kg⁻¹. Le cation va avoir une grande influence sur les propriétés électrochimiques du supercondensateur car la structure de l'électrolyte est

différente du fait des interactions cation/eau, et probablement cation/anion, différentes. On a vu que cela générerait une augmentation de la résistivité EDR et une augmentation de la capacité spécifique mais en réduisant la puissance du système. Pour comprendre l'effet du cation dans le mécanisme de charge d'un supercondensateur nous avons réalisé de l'étude RMN du système.

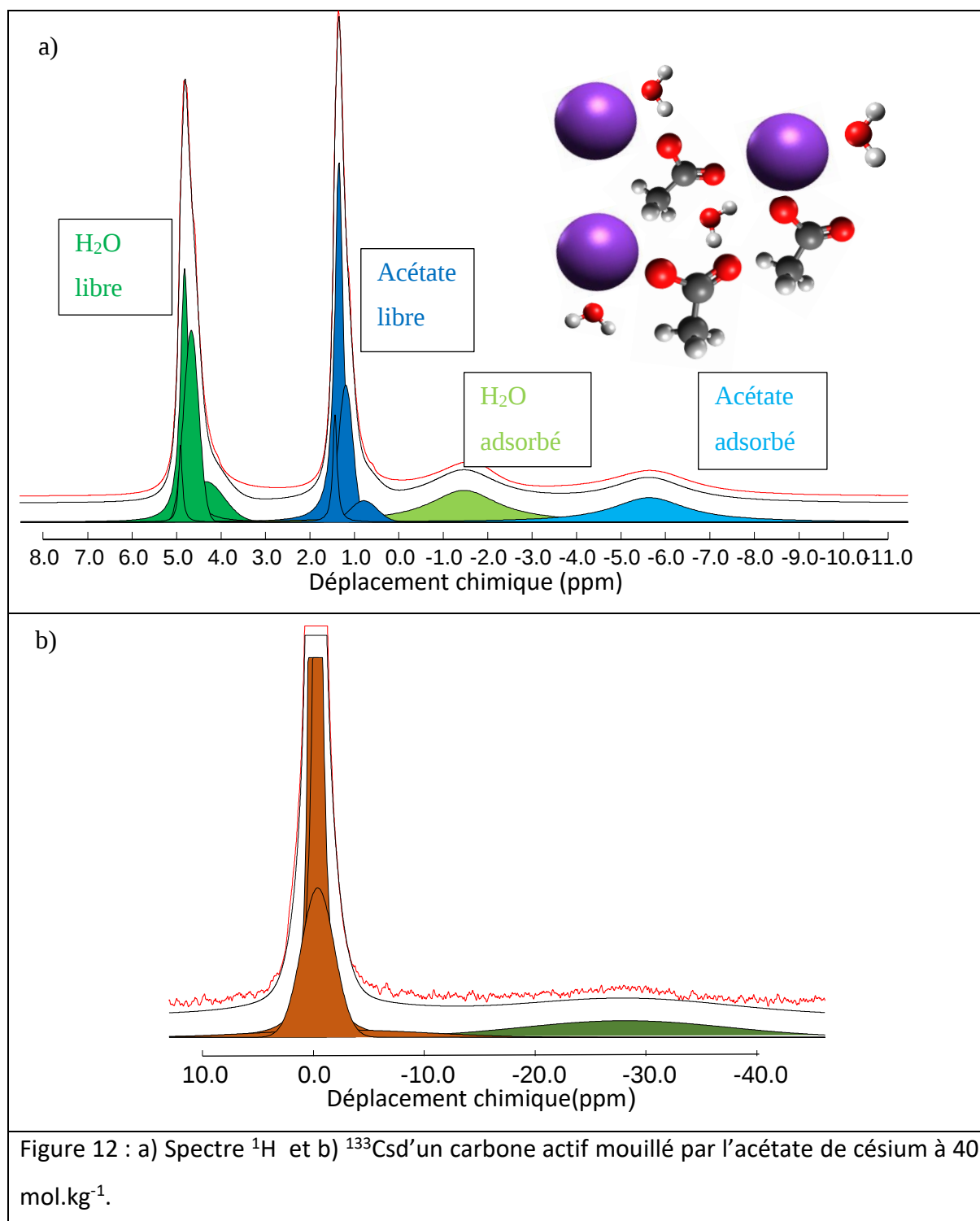
2.c RMN

Sur la même idée que pour l'acétate de potassium, on a effectué de la RMN du ^1H sur l'acétate de césium à 40 mol.kg^{-1} pour suivre l'ion acétate et l'eau et ainsi voir s'ils sont adsorbés dans la porosité de l'électrode. La spécificité avec l'acétate de césium est qu'on peut effectuer aussi une analyse RMN pour le césium ^{133}Cs . Cela permettra de nous donner les informations sur l'environnement du cation qui nous manquaient avec l'AcK et ainsi avoir une meilleure compréhension du mécanisme de charge avec des informations complètes sur le positionnement de toutes les espèces de l'électrolyte à la surface du carbone. Les expériences sont faites avec l'acétate de césium à 40 mol.kg^{-1} , à une rotation de 5 kHz à l'angle magique pour pouvoir différencier les différents pics des espèces « libres » et « adsorbés » dans la porosité du carbone.

2.c.i RMN sur le carbone AC imprégné avec l'électrolyte

La Figure 12 montre les spectres RMN ^1H et ^{133}Cs du carbone AC mouillé avec l'électrolyte. Sur les deux figures, en rouge nous avons le spectre obtenu expérimentalement et en noir le modèle obtenu via le logiciel dmfit. Tout comme pour l'acétate de potassium, on peut calculer le ratio eau/anion et déterminer la concentration de la solution en faisant le rapport de l'aire du pic de l'acétate et l'aire du pic de l'eau et cela, pour les espèces adsorbés ou libres. Ici, on obtient un ratio acétate/eau de 1:1.5 soit une concentration de 37 mol.kg^{-1} pour l'électrolyte en dehors des pores, donc on retrouve l'ordre de grandeur qu'on souhaite. Pour les espèces adsorbées, on a un ratio de 1:1.42 soit une concentration de 38.9 mol.kg^{-1} . Pour le spectre ^1H , on retrouve aussi le fait qu'il y a plusieurs composants pour les pics des espèces dites « libres ». On peut ajuster le spectre avec une ou deux composantes lorentziennes suivies de plusieurs composantes gaussiennes provenant d'élargissement

résultant des inhomogénéités locales. Sur le spectre RMN ^{133}Cs , on retrouve aussi sur chaque pic, une ou deux composantes lorentziennes avec plusieurs composantes gaussiennes plus petites. Comme pour les autres spectres, le déplacement chimique du pic de l'eau libre est fixé à 4.8 ppm.



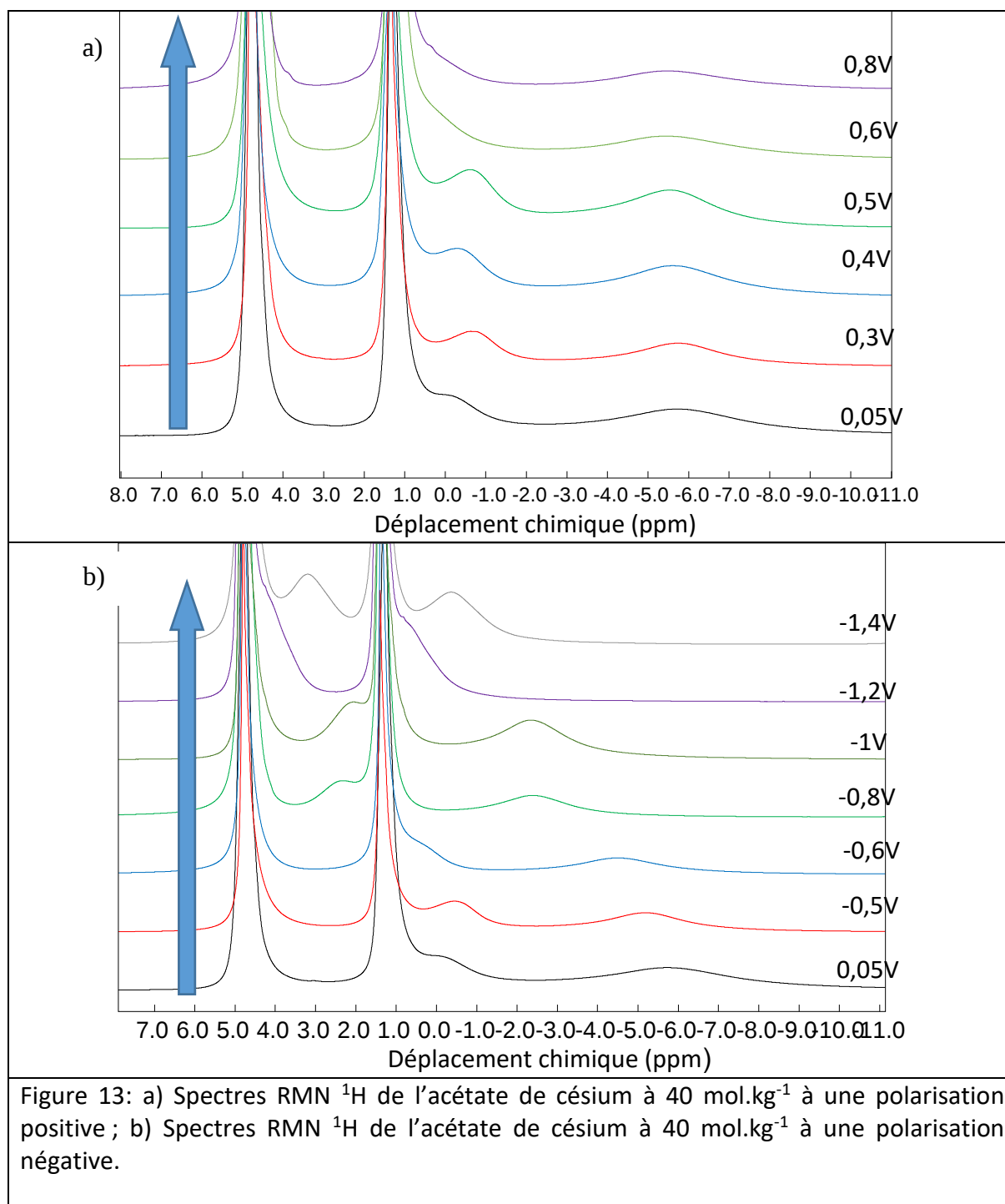
Comme dit dans le chapitre précédent, on s'intéresse à la différence de déplacement chimique entre l'espèce libre et adsorbé. Dans le cas de l'eau, on a le pic de l'eau libre à 4.8 ppm et le pic de l'eau adsorbé à -1.6 ppm soit une différence de 6.4 ppm. Dans le cas de l'acétate, on a le pic de l'acétate libre à 1.4 ppm et celui de l'acétate adsorbé à -5.6 ppm soit une différence de 7.0 ppm. D'après les travaux de Forse et al. [92], un NCIS de 7 ppm signifie que le proton de l'espèce est à une distance de 3 Å par rapport au cycle aromatique de la surface du carbone. Ceci indiquerait que l'acétate est en moyenne plus proche de l'interface électrolyte/électrode par rapport à l'eau. En comparant avec les valeurs de l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹, on retrouve les mêmes valeurs pour l'acétate mais pas pour l'eau. Dans le cas de l'acétate de potassium à 25mol.kg⁻¹, on a une différence de 6.9 ppm pour l'eau et de 7 ppm pour l'acétate, on a donc l'eau légèrement plus éloignée de la paroi dans le cas de l'AcCs que dans le cas de l'AcK. Cela est dû au fait que les ions césium sont plus larges que les ions acétates. On pourrait imaginer que si les ions césium prennent plus de place, les molécules d'eau se retrouvent un peu plus éloignées de la paroi de l'électrode. On peut aussi imaginer que les ions césium retiennent moins l'eau et que par conséquent, il y a plus de paires d'ions Cs⁺...Ac⁻ et moins de SIP (paires d'ions liées par une molécule de solvant) et que l'eau est plus libre de s'éloigner de la surface hydrophobe.

2.c.ii Etude du mécanisme de stockage des charges en polarisation positive et négative

Nous avons effectué différents spectres proton et césium à différents potentiels de polarisation pour étudier le mécanisme de charge et comparer aux résultats obtenus avec l'AcK dans le Chapitre 3 et ainsi analyser l'effet du cation. Nous avons réalisé une polarisation à partir du potentiel de zéro charge du carbone (pzc) soit positive (des valeurs plus élevés que le pzc) soit négative (avec des valeurs plus petits que le pzc). Le potentiel à zéro charge est le potentiel auquel l'électrode n'est ni chargée positivement ni chargée négativement et il a été relevé quand l'électrode est juste mouillée avec l'électrolyte. Dans le cas de l'acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹ la valeur est de 0.05 V vs Ag/AgCl.

Les Figures 13 et 14 montrent les spectres RMN ¹H et ¹³³Cs de l'électrode à base de carbone AC polarisée positivement et négativement en présence de l'électrolyte dans une

cellule à trois électrodes. Une fois les spectres modélisés avec dmfit, nous avons des données sur le déplacement chimique de chaque espèce et de sa quantité relative en fonction du potentiel.



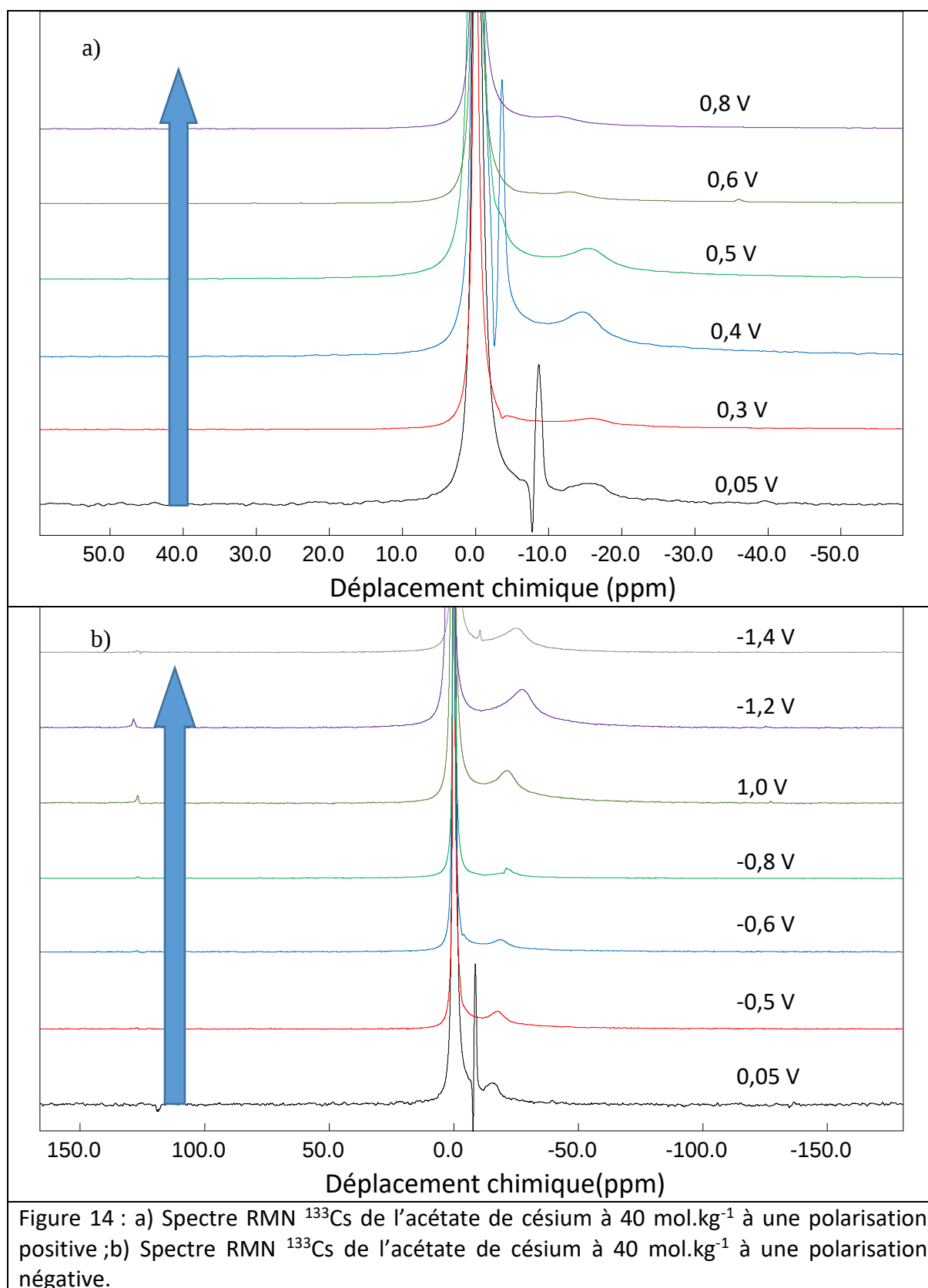
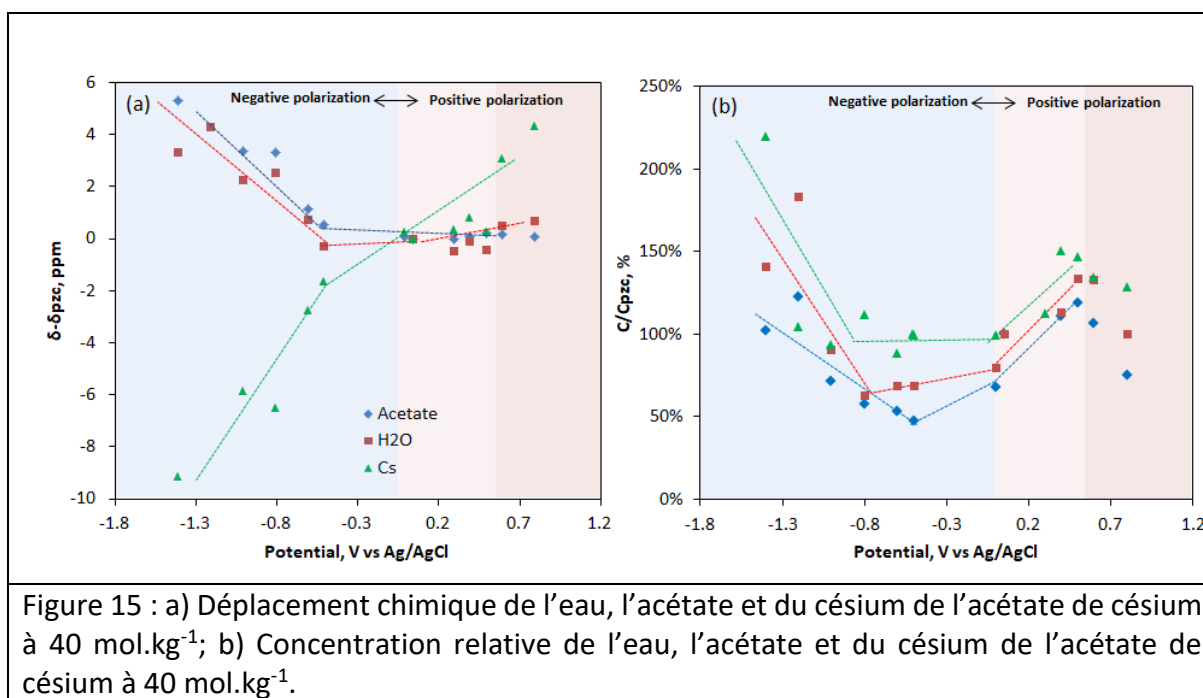


Figure 14 : a) Spectre RMN ^{133}Cs de l'acétate de césium à 40 mol.kg^{-1} à une polarisation positive ;b) Spectre RMN ^{133}Cs de l'acétate de césium à 40 mol.kg^{-1} à une polarisation négative.

Comme indiqué précédemment, une des avantages de l'acétate de césium est qu'on peut suivre par RMN toutes les espèces de l'électrolyte adsorbé dans la porosité du carbone. Alors la Figure 15 montre le déplacement chimique relatif (versus le NCIS au pzc) du cation, anion et solvant (Figure 15a) et leur concentration relative (en fonction de leur concentration au pzc, Figure 15b) en fonction du potentiel.



En polarisation positive, la Figure 15b montre que nous avons deux zones. Au début de la polarisation, nous avons une légère augmentation avec le potentiel de toutes les espèces de l'électrolyte dans la porosité. Le fait qu'en plus d'une électroadsorption de l'ion acétate, on trouve de l'eau et des cations qui rentrent dans la porosité pendant que la surface du carbone est chargée positivement, serait explicable seulement si l'électrolyte a une structure en SIP (Paires d'ions séparés par un pont d'eau). Si on regarde aussi les déplacements chimiques relatifs présentés dans le Figure 15a, nous pouvons avancer que les SIPs qui se font électroadsorber et ceux qui étaient déjà dans la porosité vont se réorganiser au fur et à mesure de la polarisation de façon à placer les ions acétate au plus près de la surface et les molécules d'eau ainsi que les ions Cs⁺ plus loin, dans une deuxième et troisième couche. Alors nous pouvons conclure que nous avons dans l'électrode positive un mécanisme de co-adsorption

des ions ou plus particulièrement d'adsorption des SIPs avec réarrangement dans la porosité comme nous montrons dans le schéma de la Figure 16a.

Ensuite si on continue la polarisation positive au-delà d'un potentiel de 0.6 V vs Ag/AgCl, on observe une variation du comportement pour toutes les espèces tant dans leur déplacement chimique que dans leurs concentrations relatives et cela est probablement lié à des réactions pseudo-faradiques d'oxydation de l'électrode ou de l'électrolyte en concordance avec les résultats présentés dans la Figure 2 quand on étudiait la fenêtre de stabilité électrochimique.

Si on s'intéresse maintenant aux résultats en polarisation négative, la Figure 15b montre que dans le cas des concentrations relatives, nous avons aussi deux zones. Au début de la polarisation, nous avons surtout une réorganisation des espèces dans la porosité, les ions Cs^+ s'approchent de la surface polarisée (le déplacement chimique diminue, Figure 15a) et des ions acétate qui s'éloignent et même sortent de la porosité avec l'eau comme indique la légère diminution de leur concentration (Figure 15b). Par contre, en continuant avec la polarisation négative de la surface, nous observons une forte augmentation de la quantité relative des ions Cs^+ mais aussi des ions acétate et du solvant. Cela nous indique encore que la structure de l'électrolyte est plutôt en forme de paires d'ions séparées par un pont d'eau (SIP) et ce sont ces SIPs qui participent à la charge de l'électrode négative. Après les déplacements chimiques montrés dans la Figure 15a, les SIPs s'orientent dans la porosité de façon que les ions Cs^+ soient au plus près de la surface alors que l'eau et les ions acétate sont plus loin, dans une deuxième et troisième couche.

Alors dans l'électrode négative, nous avons un mécanisme de charge où on a d'abord une petite répulsion des ions acétate pour ensuite former une double couche électrique avec des SIPs qui pénètrent dans la porosité et qui, ensuite se réorganisent comme montré dans le schéma de la Figure 16b.

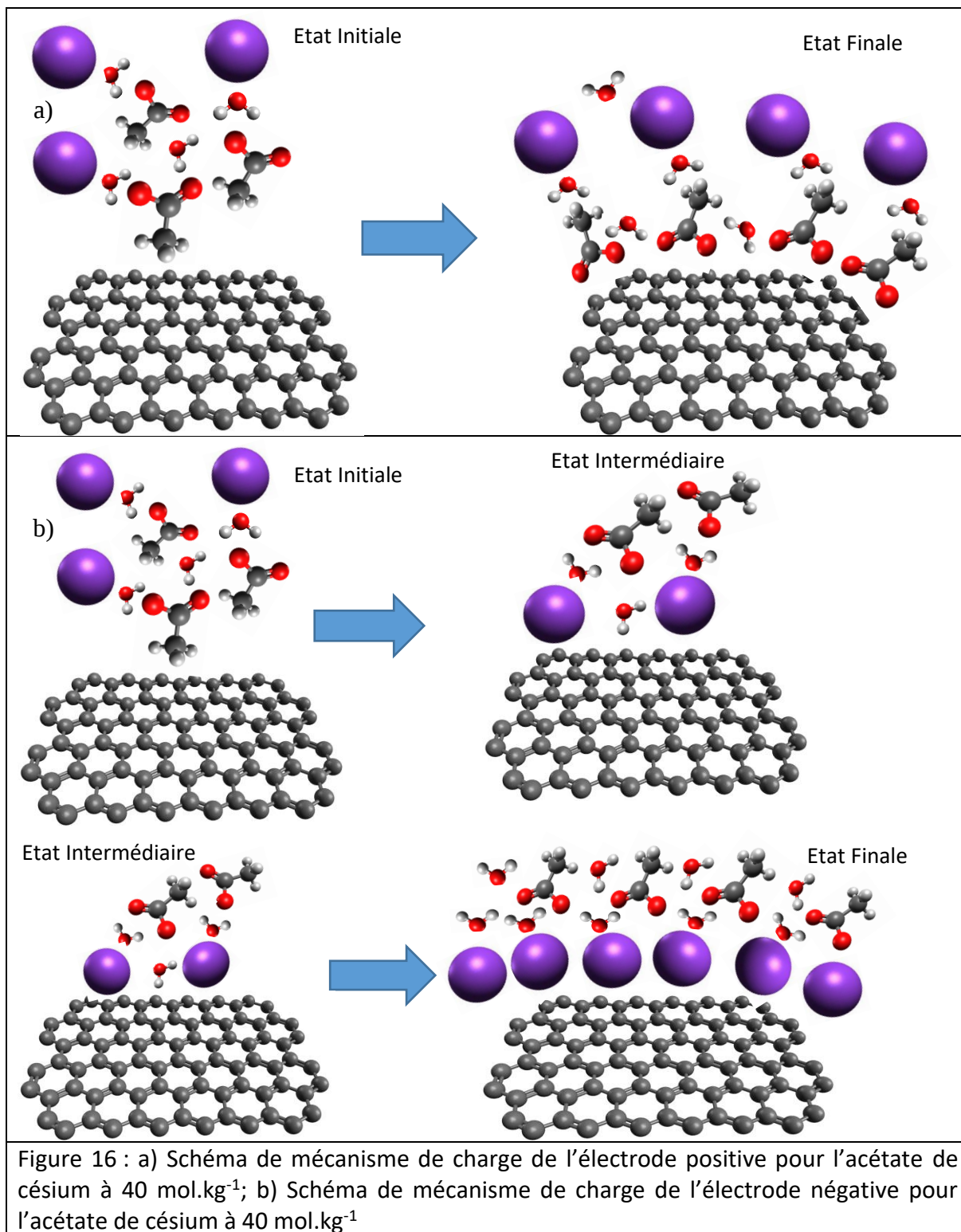


Figure 16 : a) Schéma de mécanisme de charge de l'électrode positive pour l'acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹; b) Schéma de mécanisme de charge de l'électrode négative pour l'acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹

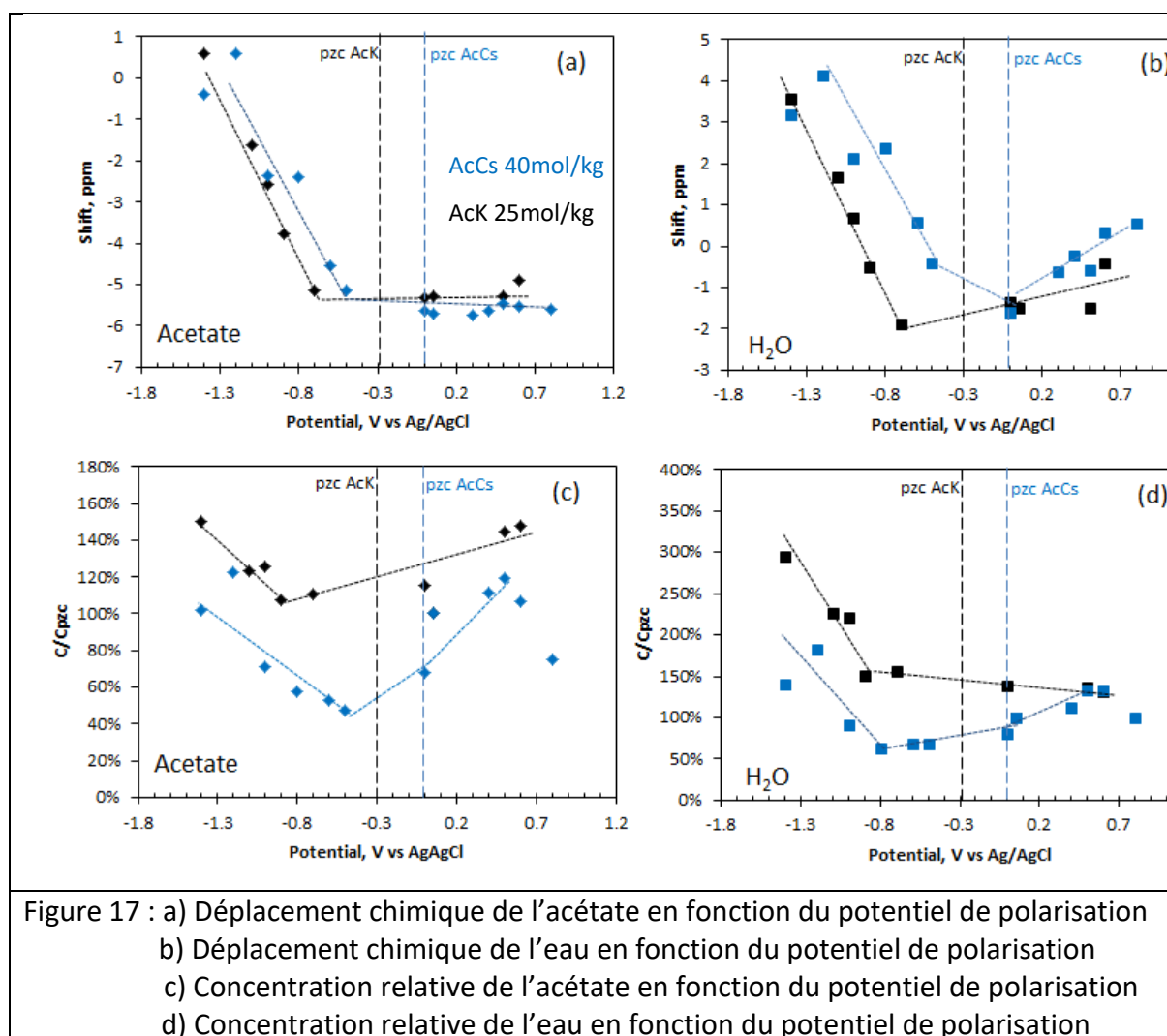
Le fait que l'AcCs à 40 mol.kg⁻¹ aie une structure avec plutôt des SIPs et la façon qu'ils ont de s'orienter dans la porosité pendant la polarisation positive et négative, seront à l'origine des importantes différences de capacité que nous avons trouvée entre l'électrode positive et négative pendant la charge d'un supercondensateur symétrique carbone/carbone (Figure 9). Les résultats de la RMN nous montrent que la cause de ses différences serait qu'à l'électrode positive nous n'avons qu'une petite quantité de SIPs qui pénètrent la porosité pendant la charge en comparaison de l'électrode négative où la quantité de SIPs qui rentrent dans la porosité est plus élevée. La raison de ces différences pourrait être expliquée par la façon en que les SIPs sont orientés dans la porosité. D'un côté, dans la porosité de l'électrode positive nous avons les ions Cs⁺, très volumineux, en une couche extérieure de la double couche. Cela pourrait empêcher de nouveaux SIPs de venir dans la porosité. D'un autre côté, à l'électrode négative, nous avons les ions acétate dans la couche externe de la double couche avec une charge plus localisée vers les ions Cs⁺ de la première couche et cela permettrait l'entrée des autres SIPs pendant la charge.

Ces résultats nous indiquent que c'est encore la structure de l'électrolyte qui conditionne la performance électrochimique du supercondensateur.

2.c.iii Effet du cation dans le mécanisme de charge

Maintenant qu'on a étudié le mécanisme de charge avec un électrolyte à base d'AcCs nous allons comparer avec les résultats obtenus avec l'électrolyte à base d'AcK dans le Chapitre 3 pour voir l'effet du cation dans ce mécanisme.

La Figure 17 montre le déplacement chimique de l'acétate (Figure 17a) et de l'eau (Figure 17b) ainsi que leur concentration relative (Figure 17c pour l'acétate et 17d pour l'eau) en fonction du potentiel pour l'AcCs à 40 mol.kg⁻¹ et l'AcK à 25 mol.kg⁻¹.



Si on regarde d'abord les résultats pour l'ion acétate (Figure 17a et c), nous observons un comportement similaire dans les deux électrolytes. En polarisation positive, nous avons dans les deux cas des petites quantités d'ions acétate qui rentrent dans la porosité et s'arrangent avec le groupement COO⁻ au plus près de la surface. En polarisation négative, nous trouvons dans les deux cas aussi une rentrée plus importante des ions acétate dans la porosité avec une réorganisation pour rester dans une couche éloignée de la surface du carbone.

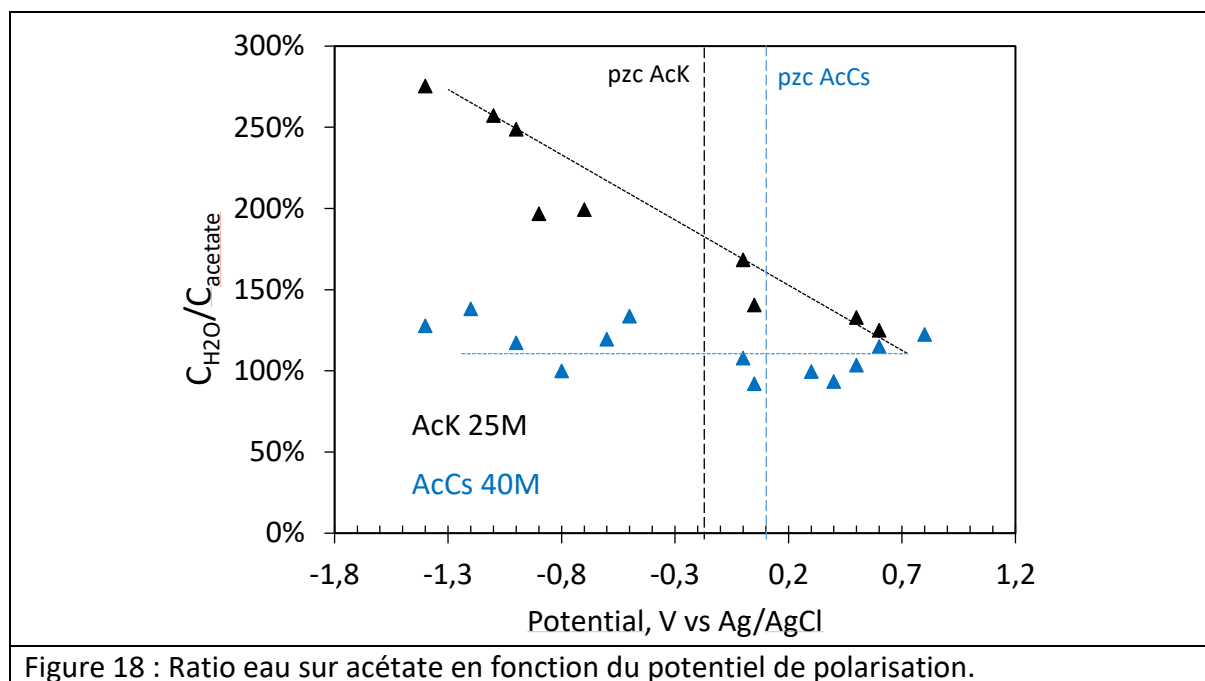
Cependant, nous trouvons plus de différences avec le comportement de l'eau (Figure 17b et d), en particulier en polarisation positive. En polarisation négative, l'eau rentre dans la porosité et s'organise de façon à rester le plus loin de la surface par rapport au cation pour les deux électrolytes. Par contre, en polarisation positive, on trouve que dans le cas de l'AcK, la

quantité d'eau diminue légèrement avec la polarisation tandis que pour l'AcCs, l'eau rentre dans la porosité pendant la polarisation.

Cela nous indiquerait que la structure de l'électrolyte est différente. D'un côté, nous avons le fait que les ions Cs^+ sont plus chaotropes que les K^+ , alors on peut imaginer que les interactions eau-ion sont plus fortes dans le K^+ que dans le Cs^+ . Dans le même sens, des études théoriques suggèrent que pour des solutions avec des sels composés des ions alcalins et du cation COO^- , les interactions ion-ion suivent aussi la série de Hofmeister et la probabilité de formation des SIPs augmente dans l'ordre $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ [107][108]. Cela nous indiquerait que pour l'AcK, nous devrions observer d'avantage des SIPs que pour l'AcCs et expérimentalement, on devrait voir une augmentation de toutes les espèces (anion, cation, eau) dans l'interphase électrode/électrolyte en polarisation positive et négative pour l'AcK. Cependant, il faut tenir en compte que nous avons de l'autre côté une concentration de la solution d'AcK de 25 mol.kg^{-1} tandis que celle d'AcCs est de 40 mol.kg^{-1} . Ainsi, les différences qu'on observe en RMN sont plutôt un effet de la concentration. En fait, les résultats pourront être expliqués si dans le cas de l'AcCs nous avons un électrolyte composé presque exclusivement de SIPs tandis que pour le cas de l'AcK, moins concentré, nous avons encore une petite quantité d'ions bien séparés avec du K^+ qui, par son caractère kosmotrope, emmènera des molécules d'eau avec lui.

Cela peut être confirmé dans la Figure 18 où le rapport des quantités eau/acétate adsorbés dans la porosité pendant la polarisation de l'électrode sont présentés en fonction du potentiel. Dans le cas de l'AcCs, le rapport eau/acétate est constant à n'importe quel potentiel est cela indiquerait que l'eau se déplace à l'intérieur/extérieur de la porosité toujours accompagnée de l'ion acétate. Cela confirmerait la présence presque exclusive des SIPs dans l'AcCs à 40 mol.kg^{-1} . Par contre, pour l'AcK nous avons une diminution dans le rapport eau/acétate en polarisation positive et une augmentation en polarisation négative. Cela confirmerait que nous avons un petit échange des ions acétate isolés et K^+ à la positive et à la négative et que l'eau accompagne le K^+ pendant sa rentrée/sortie des pores. Cependant, comme indiqué dans le Chapitre 3, à une concentration de 25 mol.kg^{-1} , cette quantité d'ions « isolés » reste petite en comparaison à la présence des SIPs dans l'électrolyte. L'absence de molécules d'eau autour du Cs^+ comparé au K^+ pourrait aussi expliquer le fait qu'avec l'AcCs la

capacité qui peut atteindre l'électrode négative et beaucoup plus élevé que dans le cas de l'AcK ou l'assemblage des cations pour former la double couche à la surface du carbone ne sera pas dérangé par des molécules d'eau.



Alors les différences observées par RMN sont une conséquence de la différence de structure de l'électrolyte. Cependant le fait de réaliser l'étude avec deux solutions de concentrations différentes ne nous permet pas de savoir si on observe des différences entre l'AcCs et l'AcK à cause de différentes interactions ion-eau et ion-ion ou si c'est dû à la diminution du nombre de molécules d'eau.

En conclusion, le cation aura un effet d'abord sur la solubilité mais aussi sur des différentes propriétés de la solution.

3 WISE à base de Formate de potassium. Effet de l'anion

Après les résultats présentés dans les sections précédentes où on a montré l'influence non négligeable du cation du sel des électrolytes très concentrés sur les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone, nous nous sommes intéressés à faire la même étude avec l'anion. Avec l'idée de rester dans la même famille que l'acétate avec un groupe carboxylate, notre intérêt a été dirigé vers l'ion formate et nous avons donc étudié le formate de potassium (HCOOK). La principale raison de ce choix est que la limite de solubilité du formate de potassium est de 40.2 mol.kg⁻¹ et cela nous permet de préparer des solutions très concentrées. De plus, nous pouvons observer les anions par RMN en faisant un spectre ¹H.

3.a Caractérisation des solutions à base de Formate de potassium

Nous avons choisi de préparer des électrolytes avec deux concentrations, 25 et 40 mol.kg⁻¹. La concentration de 25 mol.kg⁻¹ a été choisie pour comparer à la solution plus concentrée d'acétate de potassium et celui à 40 mol.kg⁻¹ pour pousser l'effet water-in-salt en restant proche de la limite de solubilité, comme on avait fait pour l'acétate de césium. Les solutions de formate de potassium ont été préparées de la même manière que celle de l'acétate de potassium et de césium en faisant attention au caractère très hygroscopie du sel.

D'abord on a mesuré la conductivité ainsi que le pH pour les deux solutions et on obtient les valeurs présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Conductivité et pH du formate de potassium à 40 et 25 mol.kg⁻¹ et du AcK à mol.kg⁻¹.

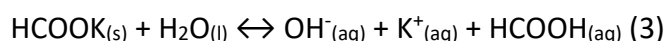
Chapitre 4 : Supercondensateur à base d'acétate de césium ou de formate de potassium. Effet du cation ou de l'anion sur la performance électrochimique et le mécanisme de charge.

Solution	Concentration (mol.kg ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	pH
Formate K	40	98	15.9
Formate K	25	149	15.1
AcK	25M	31	10.4

Pour effectuer la comparaison avec l'acétate de potassium, le tableau montre que ce dernier, avait une conductivité de 31 mS.cm⁻¹ et un pH de 10.4 pour une concentration de 25 mol.kg⁻¹. La première observation qu'on peut extraire du tableau, est qu'à concentration égale, contrairement au cation qui avait peu d'effet sur le pH (Voir Tableau 1), le formate augmente fortement le pH. Cela risque de se traduire par le fait que la fenêtre de stabilité va être décalée vers des potentiels plus négatifs lors de la voltamétrie cyclique à trois électrodes. Mais l'effet le plus important sera qu'à ce pH, le nombre OH⁻ est non négligeable. En fait, quand on dissout HCOOK_(s) dans l'eau, on génère des ions K⁺_(aq) et HCOO⁻_(aq). Les ions HCOO⁻_(aq) vont ensuite réagir avec les molécules d'eau, H₂O_(l), pour générer de l'acide formique, HCOOH_(aq) et des ions OH⁻_(aq) jusqu'à l'équilibre soit atteint.



Total

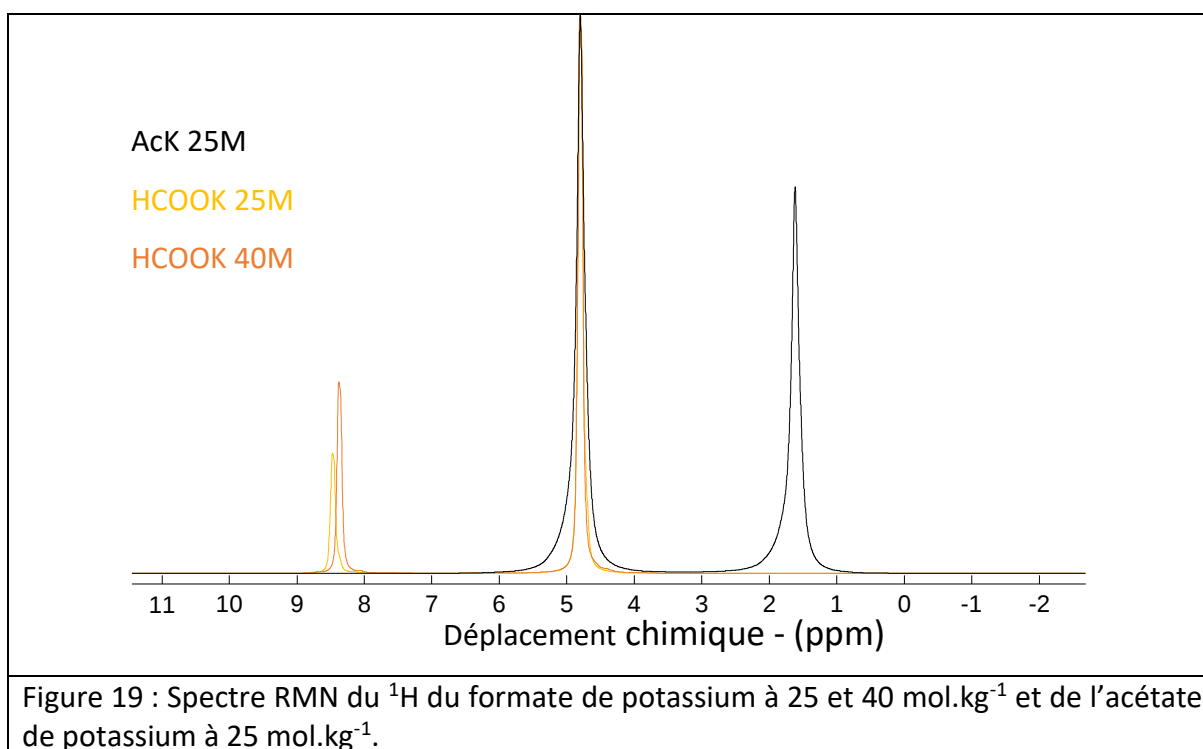


Ou (s), (aq) et (l) indiquent solide, solutions aqueuse et liquide, respectivement.

Les réactions (1-3) seront présentes dans le cas de l'acétate de potassium en plus petite mesure, mais les valeurs de pH montrés dans le Tableau 3 indiquent que dans le cas du formate, ils seront prédominants et les espèces en solution seront plutôt le HCOOH et les ions

K^+ et OH^- . Cela va sans doute jouer dans les propriétés électrochimiques de l'électrolyte. La seconde observation sur les résultats présentés dans le Tableau 3, c'est la conductivité des solutions à base de formate de potassium, qui est 5 fois supérieure à celle avec l'acétate de potassium. En ayant un anion plus petit, il est possible qu'il y ait moins de résistance ionique. Lorsqu'on augmente la concentration, en passant de 25 mol.kg^{-1} à 40 mol.kg^{-1} , on retrouve la même tendance qu'avec l'acétate de potassium, c'est-à-dire, une augmentation légère du pH et une diminution de la conductivité. Contrairement au cation qui a peu d'effet sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, l'anion modifie énormément ces paramètres et cela va se répercuter sur les propriétés électrochimiques.

Il est aussi intéressant d'analyser les spectres RMN du proton du formate de potassium à 25 mol.kg^{-1} et 40 mol.kg^{-1} et les comparer avec celui de l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} comme le montre la figure 19.

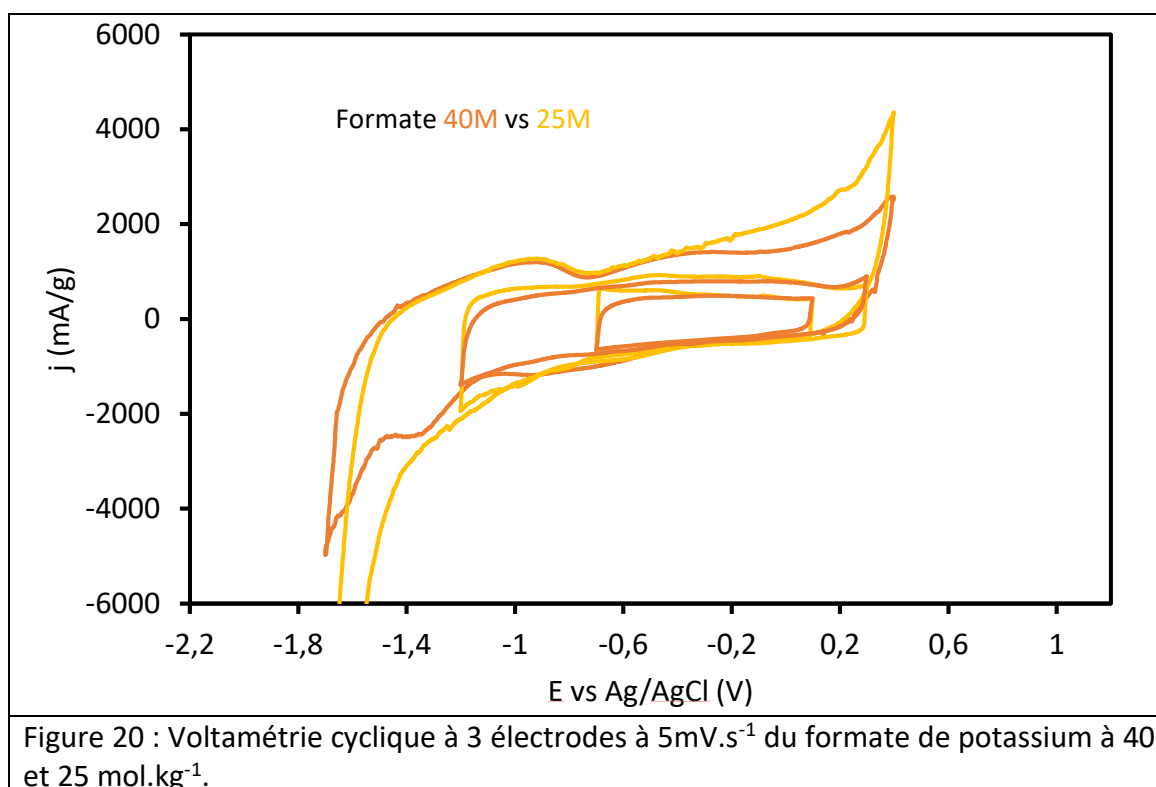


La première chose qu'on remarque sur la figure 19, c'est que le formate sort à un déplacement chimique plus grand que celui de l'acétate ou de l'eau. Ici aussi, on a fixé le pic de l'eau à 4.8 ppm pour les mêmes raisons mentionnées dans la partie de l'acétate de césium avec la figure 1. On peut calculer la concentration de différentes solutions à partir de ces spectres proton. Pour la solution 25 mol.kg⁻¹ d'acétate de potassium, on a obtenu une valeur de 24.4 mol.kg⁻¹ et pour les solutions à 25 mol.kg⁻¹ et 40 mol.kg⁻¹ de formate de potassium, les valeurs à partir de la RMN sont 23.9 mol.kg⁻¹ et 37.3 mol.kg⁻¹, respectivement.

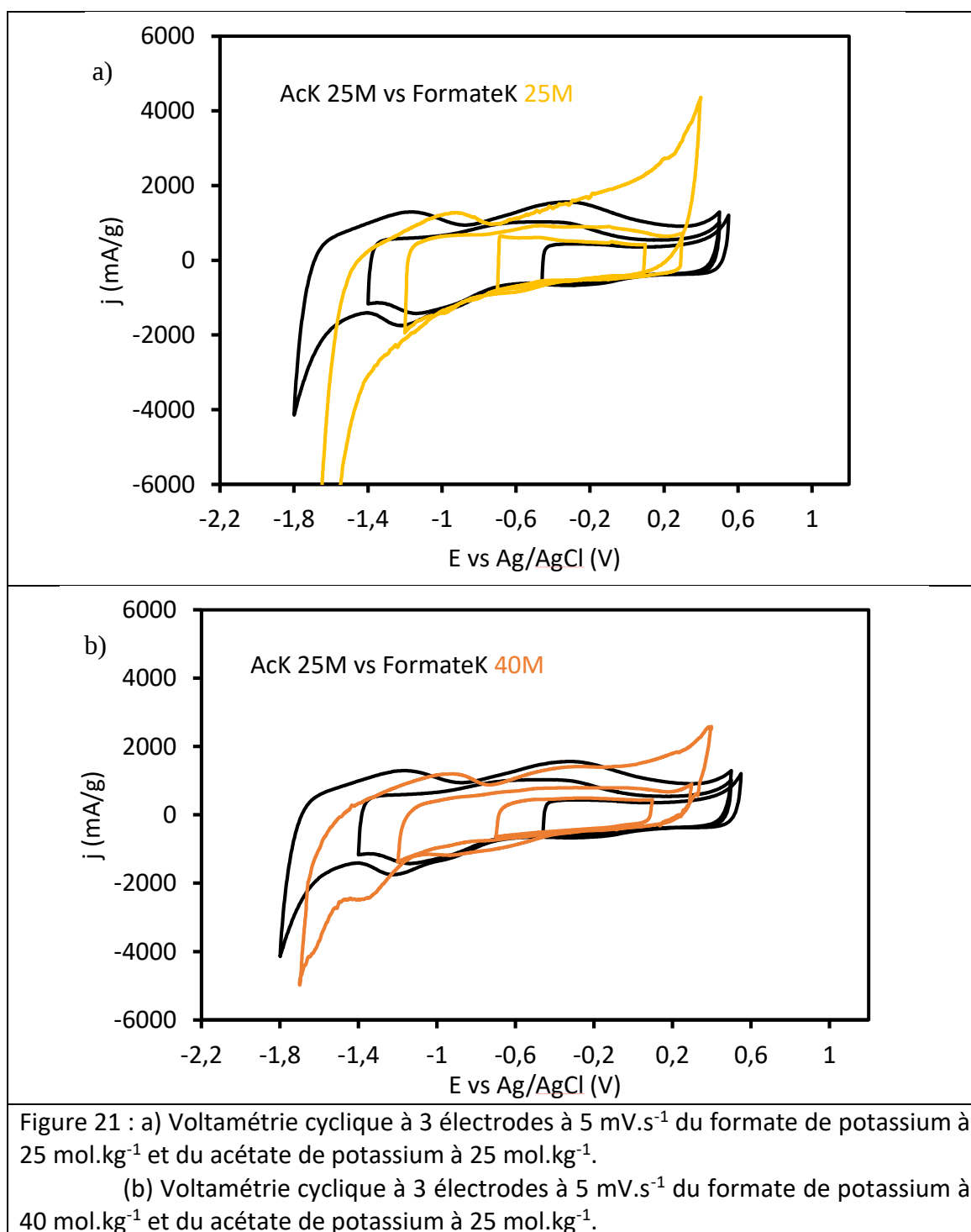
Cela montre que la RMN nous permet de valider la concentration des solutions pour s'assurer que toutes les précautions prises pour éviter l'absorption de l'eau de la part du sel ou de la solution ont été efficaces.

3.b Caractérisation électrochimique

Nous avons d'abord exploré la fenêtre de stabilité des électrolytes avec une électrode en carbone poreux (AC). Pour cela, la figure 20 montre les courbes de voltamétrie cyclique (CV) obtenues dans une cellule à trois électrodes avec une électrode de travail en carbone AC dans un électrolyte à base du formate de potassium à différentes concentrations (25 mol.kg⁻¹ et 40 mol.kg⁻¹).



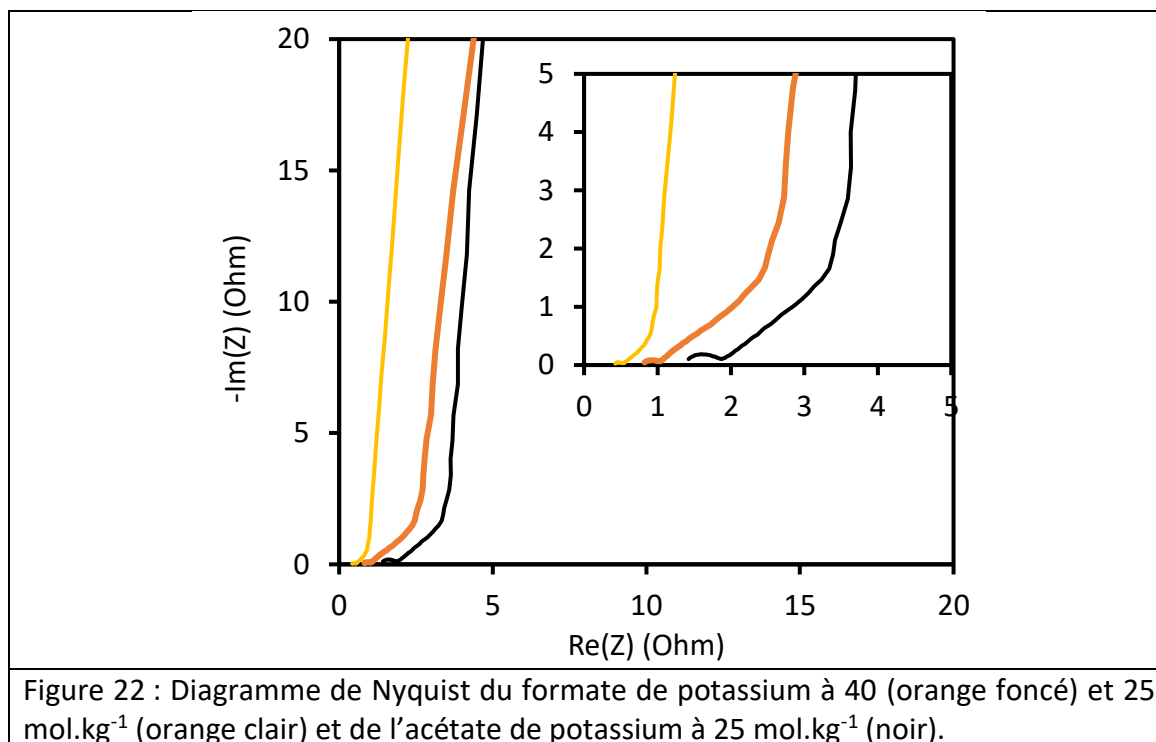
Dans les résultats montrés précédemment avec l'acétate de potassium ou avec l'acétate de césium, on a vu que l'augmentation de la concentration avait un effet sur la capacité ainsi que sur la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Dans une petite fenêtre de potentiel, là où les réactions redox sont peu nombreuses, il n'y a pas beaucoup de différences entre les deux électrolytes. Mais dans la fenêtre totale de stabilité, on retrouve le même comportement que pour les autres électrolytes quand on augmente la concentration, i.e. quand on diminue le rapport eau/ion dans l'électrolyte, il y a moins de réaction pseudofaradiques qui contribuent à la capacité et il faut un potentiel bien plus grand pour effectuer l'électrolyse de l'eau (Figure 20). Alors en augmentant la concentration, on diminue la quantité de molécules d'eau qui vont se lier plus fortement à des ions en évitant leur électrolyse.



La figure 21 compare l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ avec le formate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ (Figure 21a) et à 40 mol.kg⁻¹ (Figure 21b). Lorsqu'on remplace l'ion acétate par l'ion formate mais on reste à la même concentration, il faut d'abord considérer que le formate de potassium a un pH plus élevé que l'acétate de potassium, alors la fenêtre de stabilité va se décaler vers les potentiels plus négatifs (d'après l'équation de Nerst). Le passage du pH de 10

à 15 représente un décalage de 0.3 V qu'on retrouve sur Figure 21a. Niveau capacité, dans des petites fenêtres de potentiel comme dans les grandes fenêtres, les résultats sont semblables. La différence la plus remarquable entre les deux électrolytes est qu'avec le formate de potassium, la fenêtre totale de stabilité est plus petite que dans le cas de l'acétate de potassium. Cela indique qu'à 25 mol.kg⁻¹ les molécules d'eau sont assez « libres » pour subir l'électrolyse. La Figure 21b montre que même quand on diminue beaucoup la quantité d'eau dans la solution de HCOOK avec une concentration de 40 mol.kg⁻¹, la fenêtre de stabilité reste plus petite que pour l'acétate de potassium. Ainsi, remplacer par des ions formate les ions acétate permet d'augmenter la solubilité du sel, mais n'a pas d'effet positif sur la fenêtre de stabilité électrochimique. La capacité spécifique du carbone de son côté ne semble pas trop affectée par l'anion.

Maintenant, nous allons étudier les électrolytes à base de formate dans un système symétrique carbone/carbone. D'abord, il est intéressant de savoir l'effet du cation sur la résistance du système. La figure 22 montre le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur avec du formate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ et 40 mol.kg⁻¹ comme électrolyte ainsi qu'avec l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹.



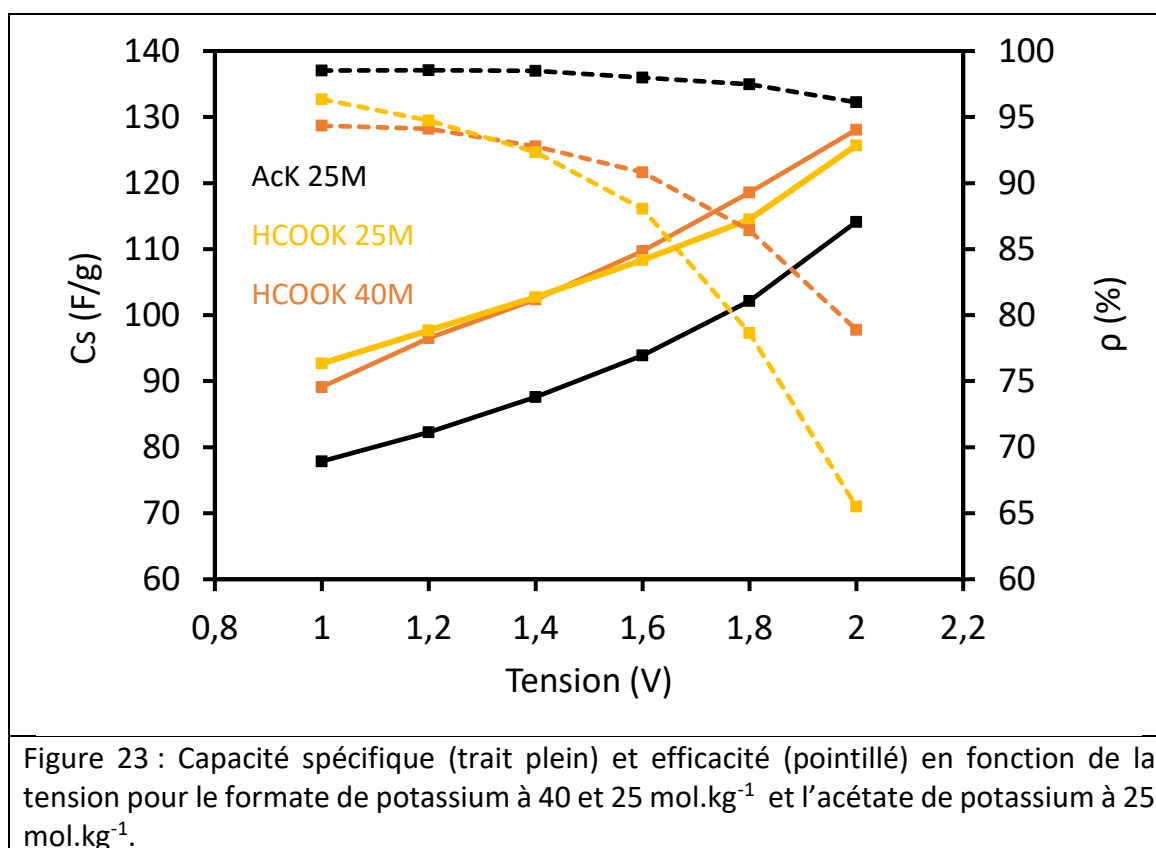
Sachant que la conductivité du formate de potassium est bien supérieure à celle de l'acétate de potassium (Tableau 3), cela n'est pas surprenant de voir sur le diagramme de Nyquist, que les supercondensateurs avec le formate de potassium sont beaucoup moins résistifs, aussi bien à 25 qu'à 40 mol.kg⁻¹, que ceux réalisés à partir de l'acétate de potassium. En fait, le Tableau 4 montre que les supercondensateurs avec le formate de potassium présentent une ESR et une EDR plus faibles qu'avec l'acétate de potassium.

Tableau 4 : Equivalent serie resistance (ESR) et Equivalent distributed resistance (EDR) du formate de potassium à 25 et 40 mol.kg⁻¹.

Solution	Formate K	Formate K	AcK
Concentration (mol.kg ⁻¹)	25	40	25
ESR (Ohm)	0.96	0.86	1.54
EDR (Ohm)	0.87	2.35	2.6

Si on s'intéresse à l'effet de la concentration sur la résistance du système, on avait vu que dans le cas de l'acétate de potassium ou de l'acétate de césium, lors de l'augmentation de la concentration, on avait une diminution de la conductivité de l'électrolyte qui amenait à une augmentation à la fois de l'ESR et de l'EDR. Or avec le formate de potassium, l'EDR augmente avec la concentration de l'électrolyte mais pas l'ESR. Cela veut dire que la résistance à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode diminue avec la concentration. Pour expliquer ces résultats, il faut prendre en compte le fait que pour le formate de potassium, on a des ions porteurs de charge plus petits (OH⁻) mais on ne sait pas si dans cette solution, on a aussi la formation des paires anion-cation ou anion-eau-cation qui auront un rôle dans la résistance.

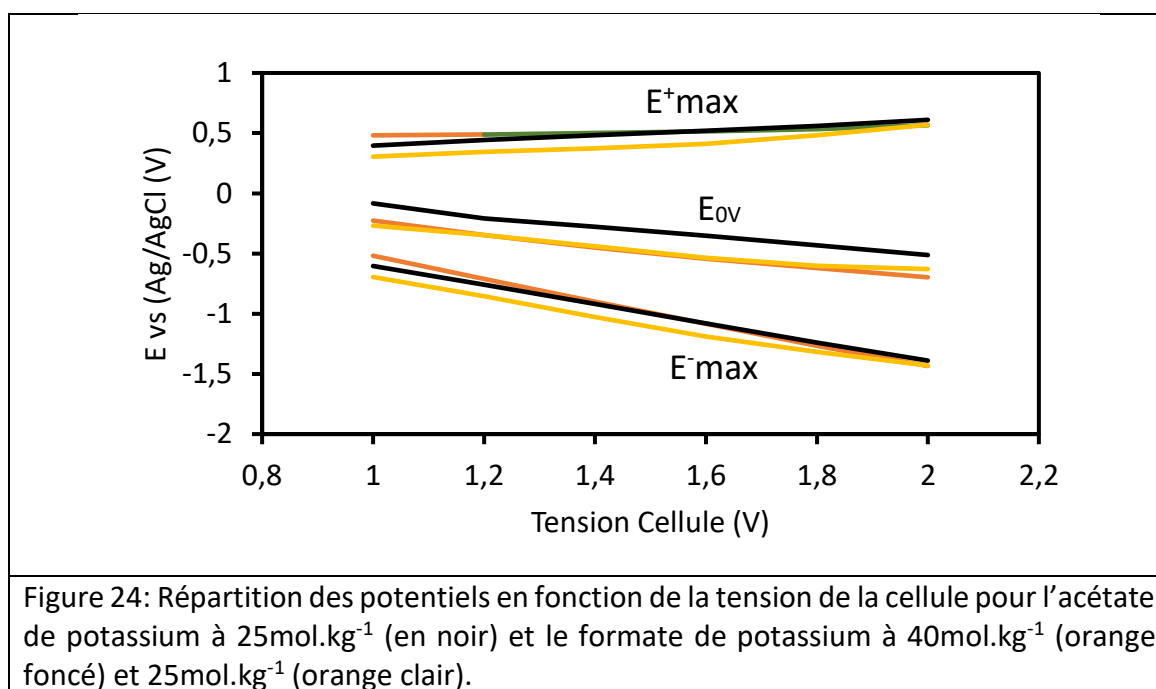
La prochaine étape est d'explorer la tension optimale pour les systèmes avec les deux électrolytes à base de formate de potassium à différentes concentrations. Pour cela, la figure 23 montre la capacité spécifique par charge/décharge galvanostatique (0,5 A/g) sur des supercondensateurs carbone/carbone ainsi que l'efficacité à différentes tensions de cellule.



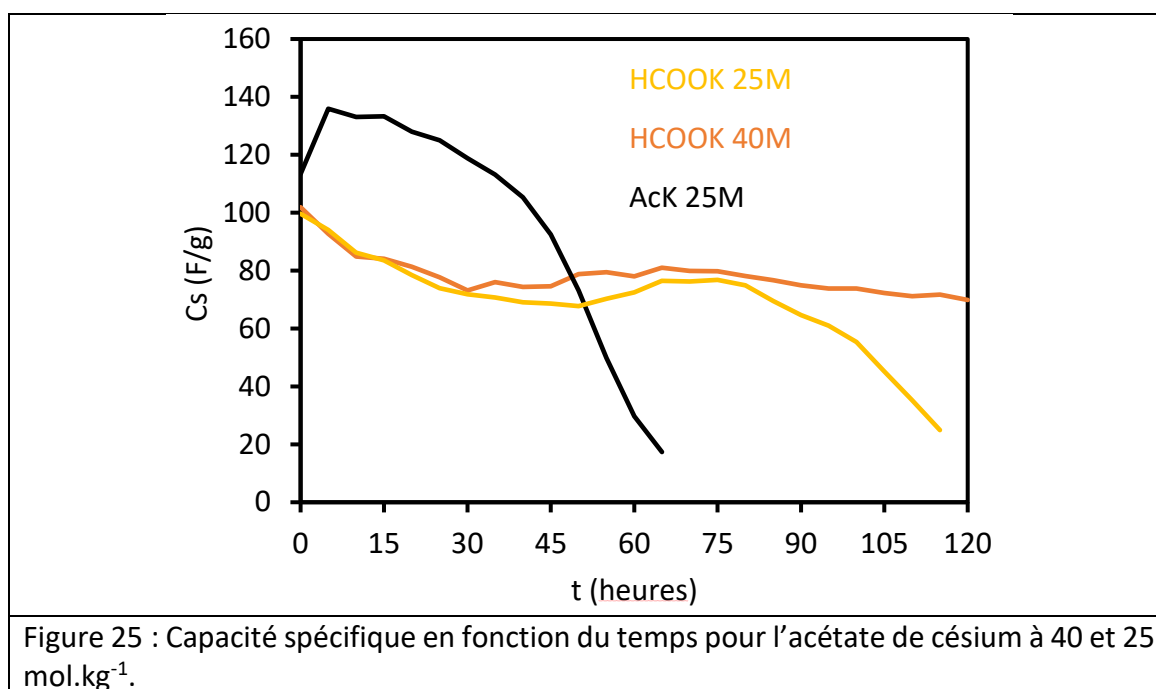
La figure 23 montre que la concentration du formate de potassium n'a pas un grand effet dans la capacité spécifique du système, en concordance avec les expériences en cellule à trois électrodes montrés dans la Figure 20. Par contre, quand on compare avec les résultats obtenus avec l'AcK nous constatons une plus grande capacité spécifique avec les électrolytes à base de formate, or les résultats obtenus dans une cellule à trois électrodes semblaient indiquer des capacités semblables (voir Figure 21). Les valeurs d'efficacité présentées dans la Figure 23 pourraient nous donner une explication. En fait, les valeurs d'efficacité dans le cas des supercondensateurs avec le formate sont plus faibles que celles avec l'acétate. Cela nous indiquerait qu'avec les électrolytes à base de formate, nous avons une plus grande contribution des réactions pseudofaradiques qui, d'un côté, participent à la capacité spécifique, mais qui d'un autre, sont irréversibles en partie. Comme dans les cas des électrolytes à base d'acétate de potassium ou de césium, la diminution de l'efficacité avec la tension de cellule (à cause de ces réactions irréversible) est plus prononcée à une concentration plus faible.

Cela est confirmé quand on mesure expérimentalement le potentiel de travail des électrodes pendant la polarisation de la cellule en ajoutant une électrode de référence au supercondensateur. Dans ce sens, la Figure 24 montre que déjà à des tensions de travail de 1.0 V, l'électrode positive atteint des potentiels supérieurs à ceux de la limite en polarisation positive du couple carbone/électrolyte qu'on avait trouvé en réalisant des expériences en cellule à trois électrodes (Figure 20). Ainsi, le fait que la valeur du potentiel maximal atteint par l'électrode positive augmente encore légèrement avec la tension de cellule (Figure 23) va favoriser soit une oxydation du carbone soit une oxydation de l'électrolyte à l'origine de la perte d'efficacité observée dans la Figure 23. La Figure 23 montre que la perte d'efficacité avec la tension de cellule, et donc l'extension de ces réactions irréversibles, est réduite si on augmente la concentration de l'électrolyte. Cela indiquerait que la présence d'eau est à l'origine de telles réactions.

Étant donné que nous voulons comparer l'effet de l'anion. Nous avons utilisé une tension de cellule de 1.8 V malgré une efficacité plus faible pour le formate de potassium.



Pour cela, on a effectué un floating (0.5 A/g) à cette tension sur des supercondensateurs carbone/carbone avec des électrolytes à base de HCOOK à différentes concentrations comme présenté dans la figure 25.



La Figure montre que le comportement en vieillissement des supercondensateurs avec les électrolytes à base de formate est complètement différent qu'avec celui à base d'acétate de potassium. Dans le cas de l'acétate, nous avons observé une augmentation de la capacité pendant les premières heures de floating tandis qu'avec le formate on observe une forte baisse des valeurs pendant les premières heures. Cela correspond à la partie de capacité générée par les réactions redox irréversibles à l'origine aussi de la faible efficacité. Par contre, après quelques heures de floating les valeurs de capacité stabilisent. Ce type de comportement est celui généralement observé avec des électrolytes aqueux. La perte de capacité pendant les premières heures correspond à une modification des propriétés physico-chimiques (fonctionnalité de surface et/ou texture poreuse) du carbone à l'électrode positive, cela a comme conséquence une diminution des potentiels de travail des électrodes vers des valeurs qui maintenant restent dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte [39]. Après cela, la Figure 25 montre qu'à concentration égale de 25 mol.kg⁻¹, le formate de potassium permet une durée de vie plus longue que l'acétate de potassium mais avec des valeurs plus faibles de capacité spécifique. Ensuite, le supercondensateur avec le formate de potassium à une concentration de 40 mol.kg⁻¹ a une *durée de vie exceptionnelle* pour une tension de cellule de 1.8 V. Ainsi, nous avons un effet water-in-salt sur les performances électrochimiques plus important avec le formate de potassium à 40 mol.kg⁻¹. On a donc choisi cet électrolyte pour

étudier l'effet de l'anion sur les performances électrochimiques et sur le mécanisme de charge des supercondensateurs carbone/carbone avec des WISE.

Nous allons donc comparer l'AcK à 25 mol.kg^{-1} et le HCOOK à 40 mol.kg^{-1} dans des supercondensateurs carbone/carbone à une tension de cellule de 1.8 V. D'abord, la figure 26 montre les courbes de voltamétrie cyclique (CV) en cellule à deux électrodes dans un supercondensateur symétrique AC//AC à différentes tensions de cellule avec les deux électrolytes.

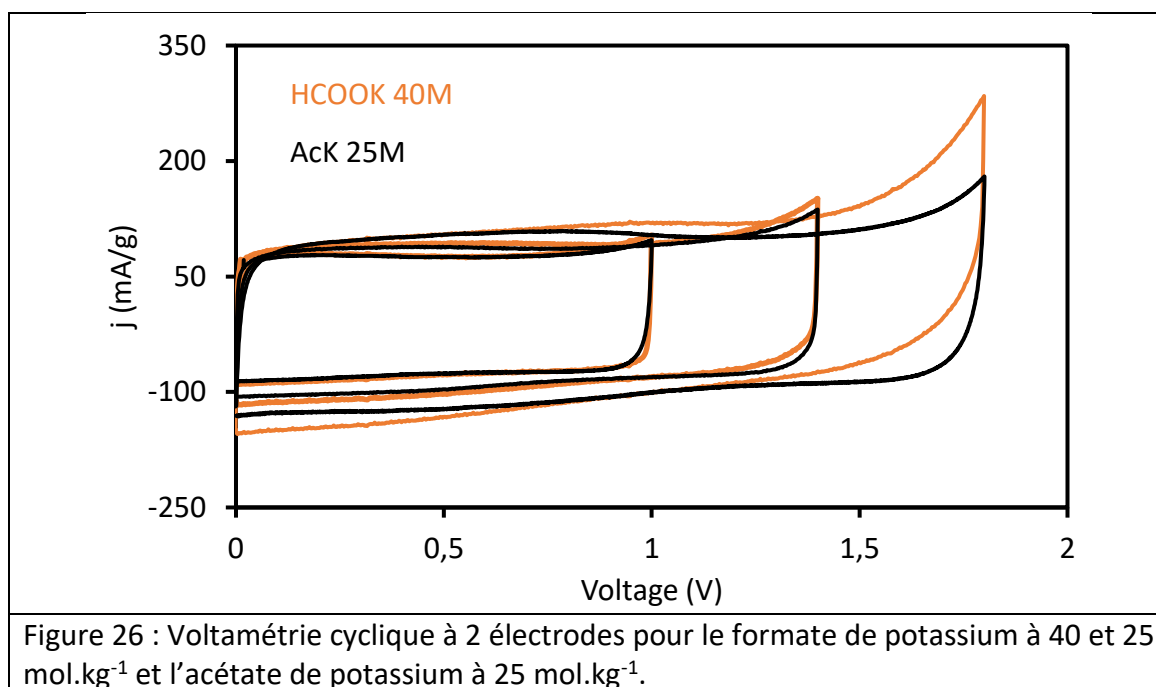
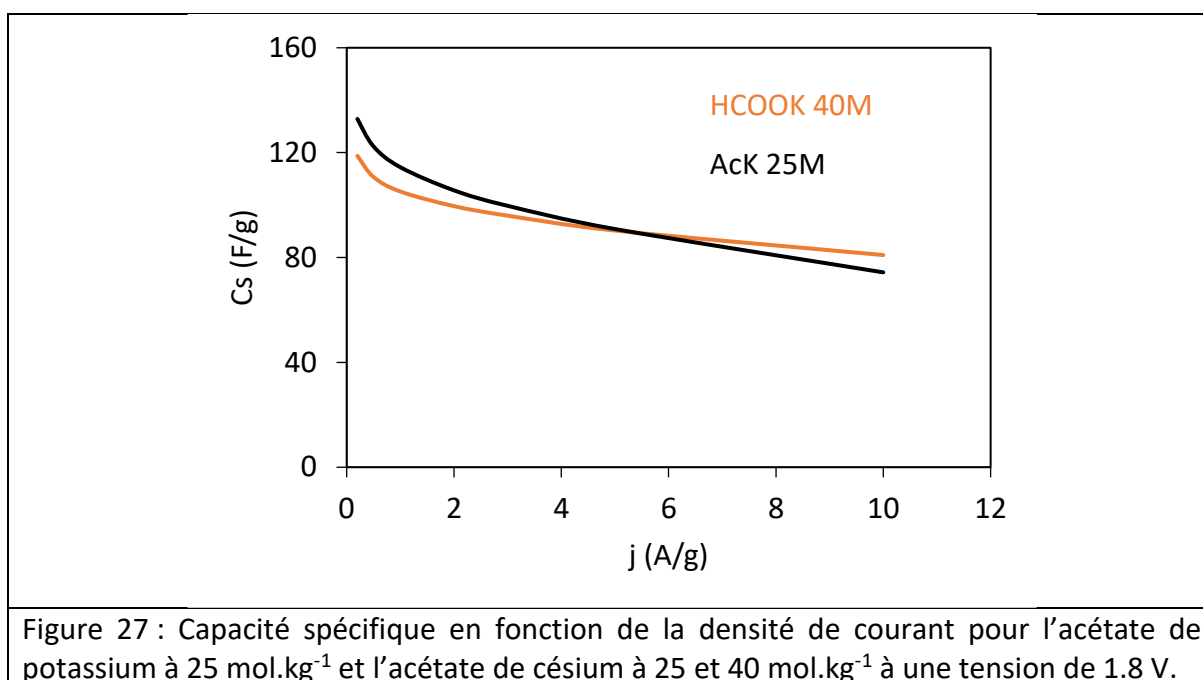


Figure 26 : Voltamétrie cyclique à 2 électrodes pour le formate de potassium à 40 et 25 mol.kg^{-1} et l'acétate de potassium à 25 mol.kg^{-1} .

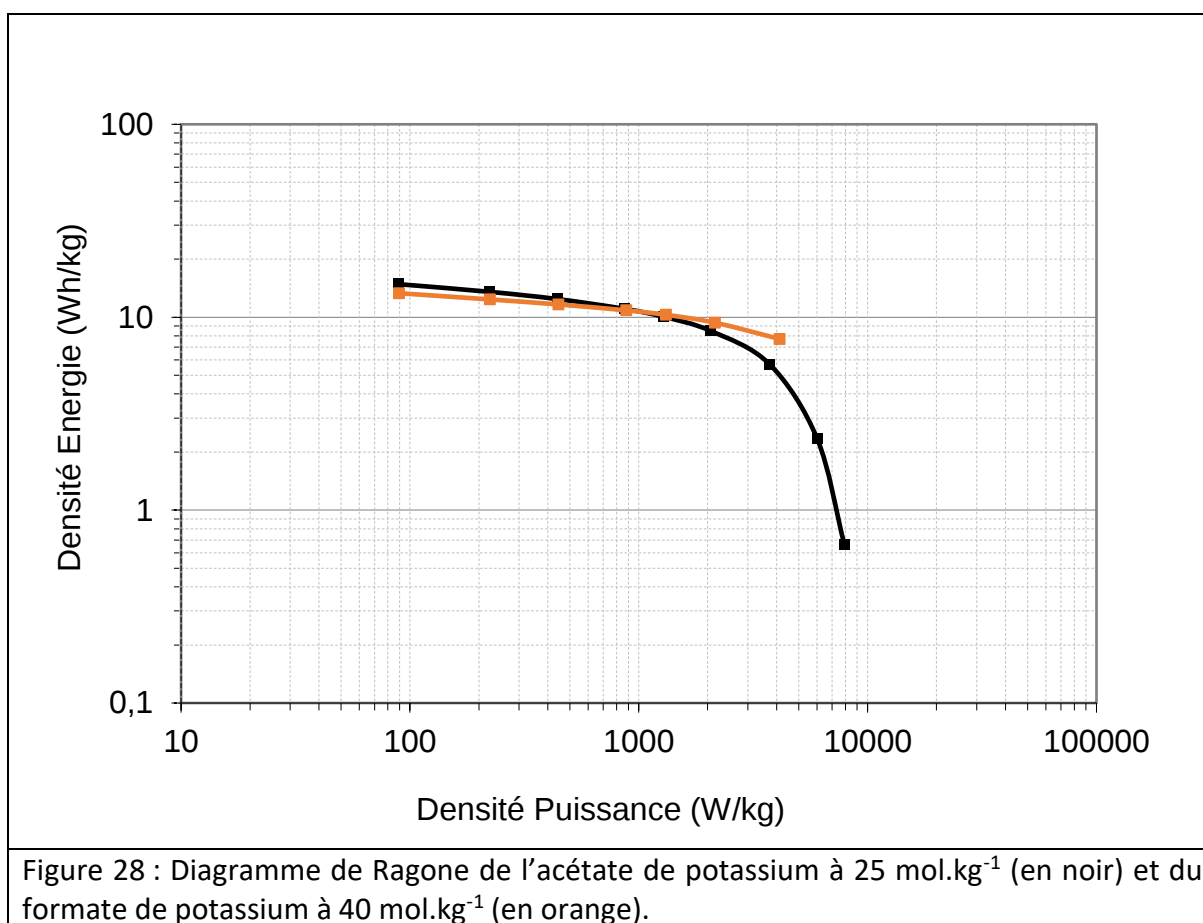
La plus grande différence entre l'AcK à 25 mol.kg^{-1} et le HCOOK à 40 mol.kg^{-1} se trouve quand la tension de la cellule est grande. A 1.0 V, il n'y a aucune différence entre les deux électrolytes. Cependant, à partir de 1.4 V, on commence à observer l'effet des réactions redox avec le HCOOK avec une déformation plus importante du voltamogramme et un petit gain de capacité.

Si on regarde le comportement en puissance, la Figure 27 montre que malgré la contribution importante des réactions pseudofaradiques à la capacité des supercondensateurs à base de formate, la capacité reste supérieure à celle obtenue avec l'acétate de potassium à des densités de courant élevés.

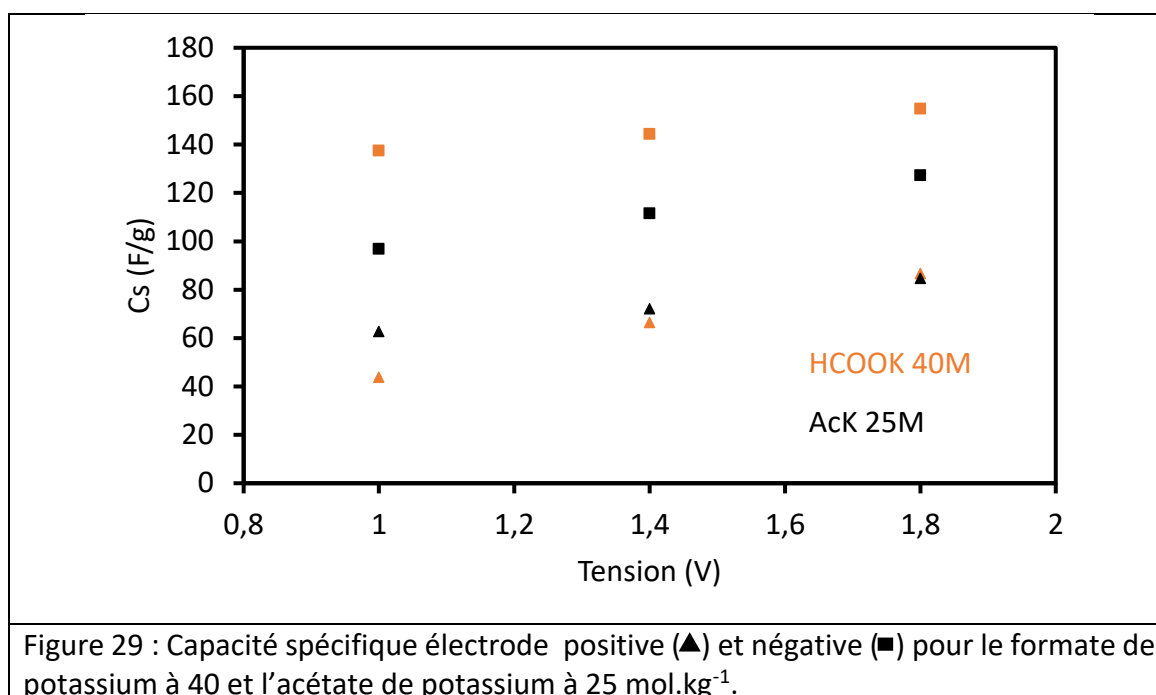


Cela est probablement lié à la grande conductivité de la solution (Tableau 3) et aux faibles valeurs d'ESR et d'EDR trouvés pour le supercondensateur avec la solution de HCOOK à 40 mol.kg⁻¹. On avait lié cette faible résistance à la structure de l'électrolyte avec des petits porteurs de charge tel que les ions OH⁻.

La Figure 28 montre le diagramme de Ragone avec les données pour la densité d'énergie et la densité de puissance que nous pouvons extraire des supercondensateurs avec un électrolyte soit à base d'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ soit à base de formate de potassium à 40 mol.kg⁻¹, quand ils travaillent à une tension de cellule de 1.8V. La Figure montre qu'avec le formate de potassium nous pouvons extraire plus d'énergie dans une gamme de puissance plus large.



Si on mesure indépendamment les capacités des électrode négative et positive à différentes tensions de cellule, on trouve aussi un effet important de l'utilisation de l'ion formate au lieu de l'ion acétate. La Figure 29 montre que les différences entre capacités de l'électrode positive et négative sont plus prononcées dans le cas du formate de potassium que pour l'acétate et cela rejoint les résultats obtenus dans la Figure 16 où on observait une répartition de potentiels de travail des électrodes plus asymétrique pour le formate. Les capacités des électrodes positives restent semblables avec les deux électrolytes même si l'anion est différent. Par contre, les capacités des électrodes négatives sont beaucoup plus élevées dans le cas du formate que dans le cas de l'acétate même si le cation est le même pour les deux électrolytes. Cependant, il faut tenir en compte de la différence de pH, et nous aurons des autres porteurs de charge tel que les ions OH⁻ dans le cas du formate. Alors pour comprendre ces performances électrochimiques nous avons réalisé une étude par RMN.

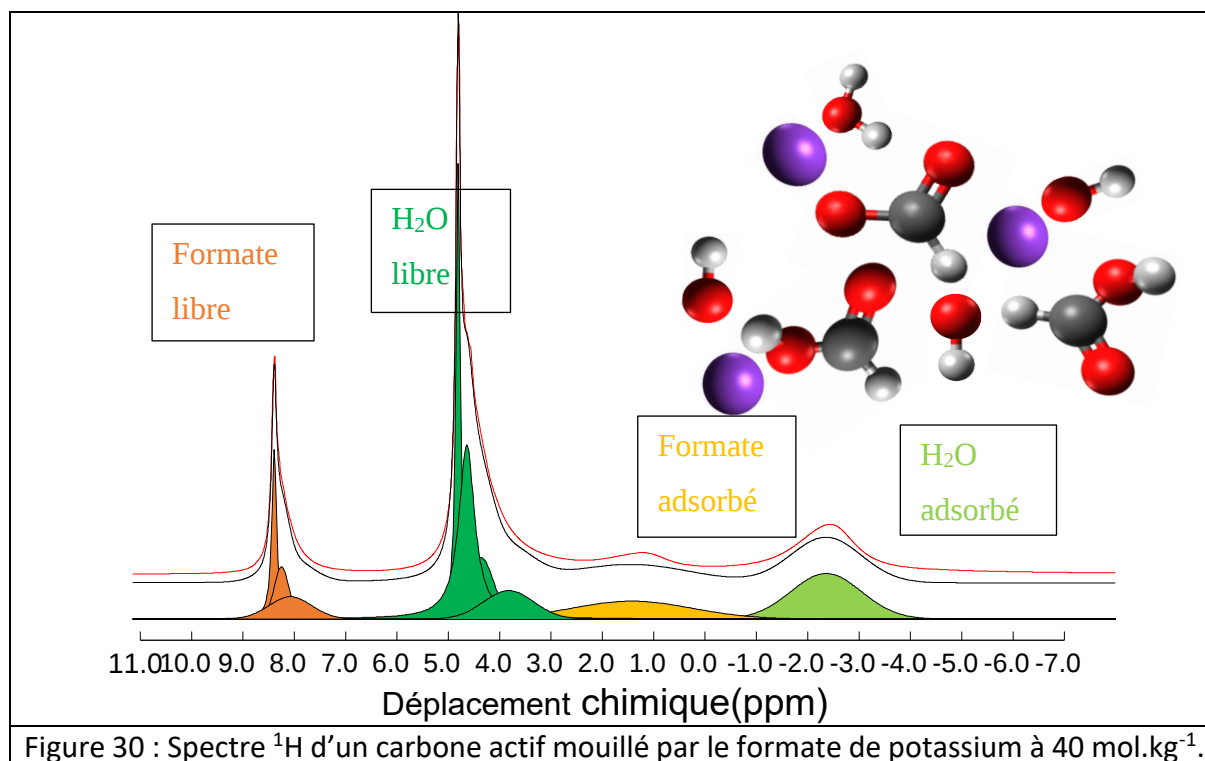


3.c RMN

Pour cette partie, on a effectué plusieurs spectres ¹H de l'électrode de carbone polarisée à différents potentiels avec du formate de potassium à 40 mol.kg⁻¹ comme électrolyte. Nous avons réalisé ces expériences pour les mêmes raisons que pour l'acétate de potassium ou de césium et comprendre les différents phénomènes pendant la charge/décharge d'un supercondensateur à l'interphase électrode/électrolyte. Les résultats obtenus avec le formate de potassium seront comparés avec celui de l'acétate de potassium pour observer les différences lors qu'on change l'anion. Les expériences sont faites à une rotation de 5 kHz à l'angle magique pour pouvoir différencier les différents pics comme pour l'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ ou l'acétate de césium à 40 mol.kg⁻¹.

3.c.i RMN sur le carbone AC imprégné avec le HCOOK 40 mol.kg⁻¹

D'abord nous avons réalisé le spectre RMN du ¹H du carbone AC mouillé avec l'électrolyte comme montre la Figure 30.

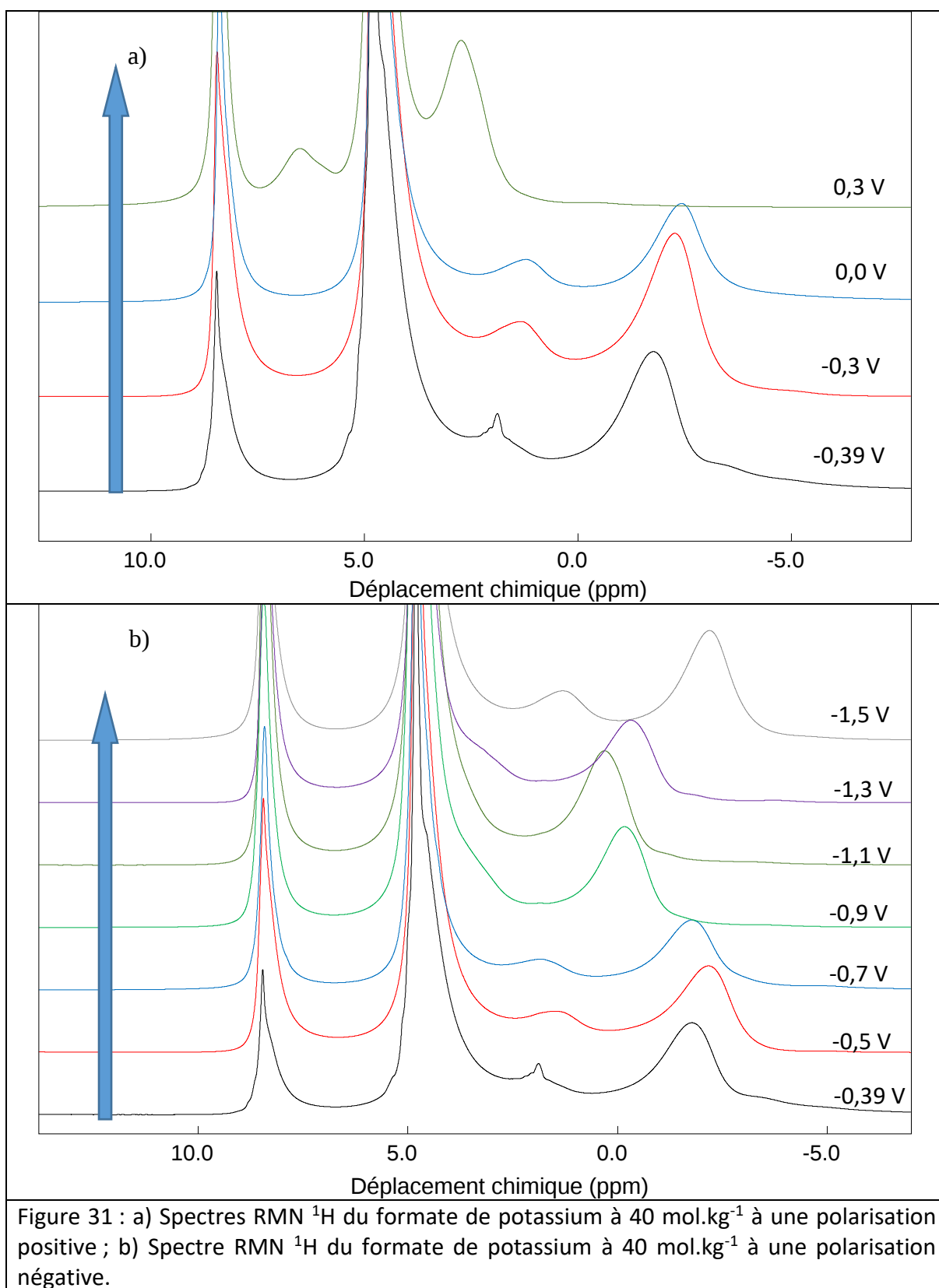


La figure 30 montre en rouge le spectre obtenu expérimentalement et en noir le fit fait via le logiciel dmfit. Comme pour les acétates, on a fixé la position de l'eau libre à 4.8 ppm. Sur le spectre ¹H, on peut observer les molécules d'eau et l'ion formate. On a les pics de l'eau en couleur vert et les pics du formate en orange/jaune. Tout comme pour l'acétate de potassium, on peut calculer le ratio eau/anion et déterminer la concentration de la solution en faisant le rapport de l'aire du pic de du formate et l'air du pic de l'eau que ça soit pour les espèces adsorbés ou libres. Ici on obtient un ratio formate/eau de 1:1.7 soit une concentration de 32.7 mol.kg⁻¹ pour l'électrolyte non adsorbé. Pour les espèces adsorbées, on a un ratio de 1:0.7 soit une concentration de 74.4 mol.kg⁻¹. Sachant que à la base, on a une solution de formate de potassium à 40mol.kg⁻¹, on peut se demander s'il y a un problème. Or, pour rappel, à cette concentration le pH de la solution est de 15.9 car quand on dissout du HCOOK dans l'eau on génère des OH⁻ et du HCOOH comme montré dans les réactions (1) (2) et (3), en échange rapide entre les deux formes. Donc dans le pic qu'on nomme « eau » dans le spectre,

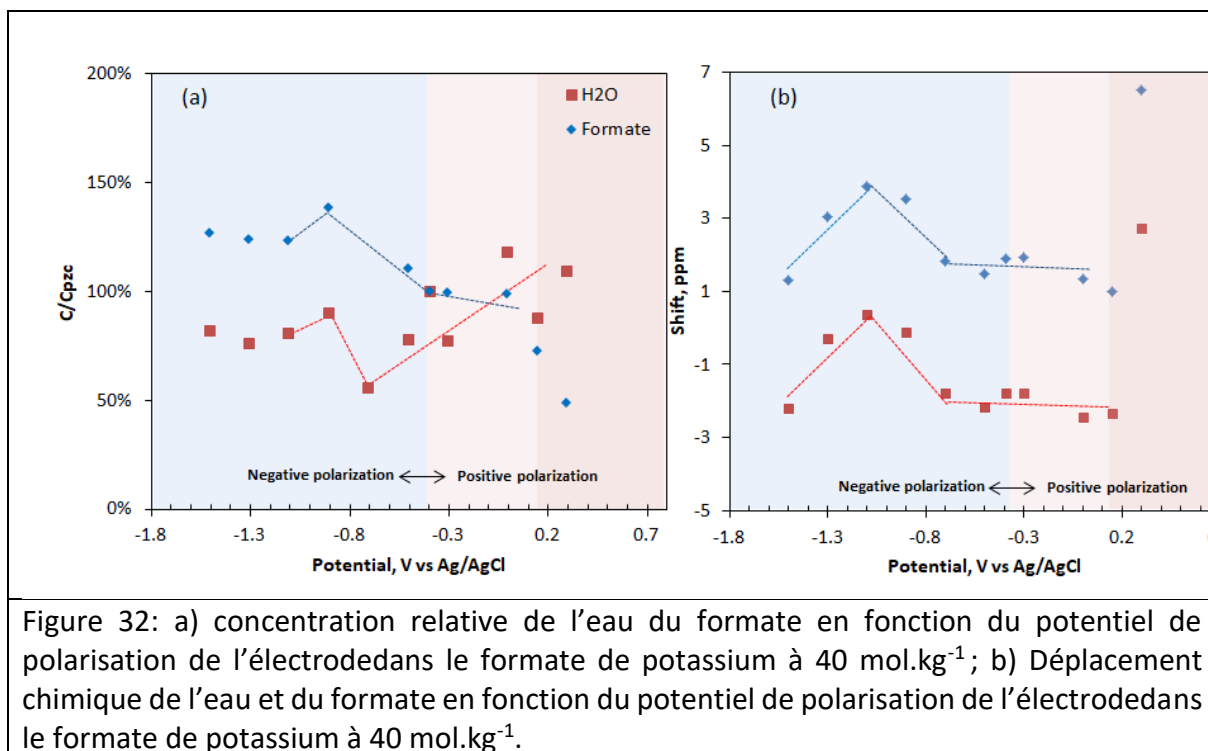
nous aurons la contribution de l' OH^- et dans celui nommé « formate », nous aurons la contribution du HCOOH . Alors comme on fait le calcul de la concentration en divisant l'aire du pic par le nombre des protons de l'espèce suivie, ici ce calcul n'est ni trivial ni direct. Donc lorsqu'on va interpréter les spectres proton, il faut avoir en tête cette réaction. Par contre, on retrouve aussi le fait qu'il y a plusieurs composants pour les pics des espèces dites « libres » avec une ou deux composants lorentziennes suivies de plusieurs composants gaussiens. Si on s'intéresse à la différence de déplacement chimique entre les espèces libres et adsorbées, dans le cas de l'eau, on a le pic de l'eau libre à 4.8 ppm et le pic de l'eau adsorbé à -2.4 ppm soit une différence de 7.2 ppm. Dans le cas du formate, on a le pic du formate libre à 8.4 ppm et celui du formate adsorbé à 1.2 ppm soit une différence aussi de 7.2 ppm. D'après les travaux de Forse et al [92], on doit retrouver un NCIS de 7.2 ppm si le proton de la molécule est à une distance de 3 Å par rapport au cycle aromatique. Pour le formate et l'eau, ils seront donc très proches de la surface du carbone grâce à leur petite taille.

3.c.ii Etude du mécanisme de stockage des charges en polarisation positive et négative

Nous avons effectué différents spectres ^1H à différents potentiels à partir du point de zéro charge du carbone (pzc) pour étudier le mécanisme de charge et comparer aux résultats obtenus avec l'AcK et ainsi explorer l'effet de l'anion. Avec le HCOOK à 40 mol.kg^{-1} , on trouve un pzc de -0.4 V vs Ag/AgCl alors nous avons réalisé une polarisation positive à des potentiels supérieurs et négative à des potentiels inférieurs.



La Figure 31 montre les spectres RMN ^1H de l'électrode en carbone AC polarisée positivement et négativement en présence de l'électrolyte. A partir des résultats de l'analyse de ces spectres, on a tracé la Figure 32 montrant le déplacement chimique de l'eau et du formate adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode (Figure 32a et b), et la concentration relative (en fonction de la concentration au pzc) du formate et de l'eau adsorbés en fonction du potentiel de l'électrode (Figure 32 c et d).



La Figure 32a montre qu'en début de polarisation positive la quantité d'eau augmente et la quantité de formate diminue dans la porosité de l'électrode. La Figure 32a montre qu'on a une grande dispersion des valeurs pour l'eau mais si on fait un ratio quantité d'eau/quantité de formate (Figure 33), on retrouve une tendance claire en polarisation positive qui nous confirme le fait qu'on a une augmentation de la concentration d'eau et une diminution de la concentration du formate dans la porosité de l'électrode.

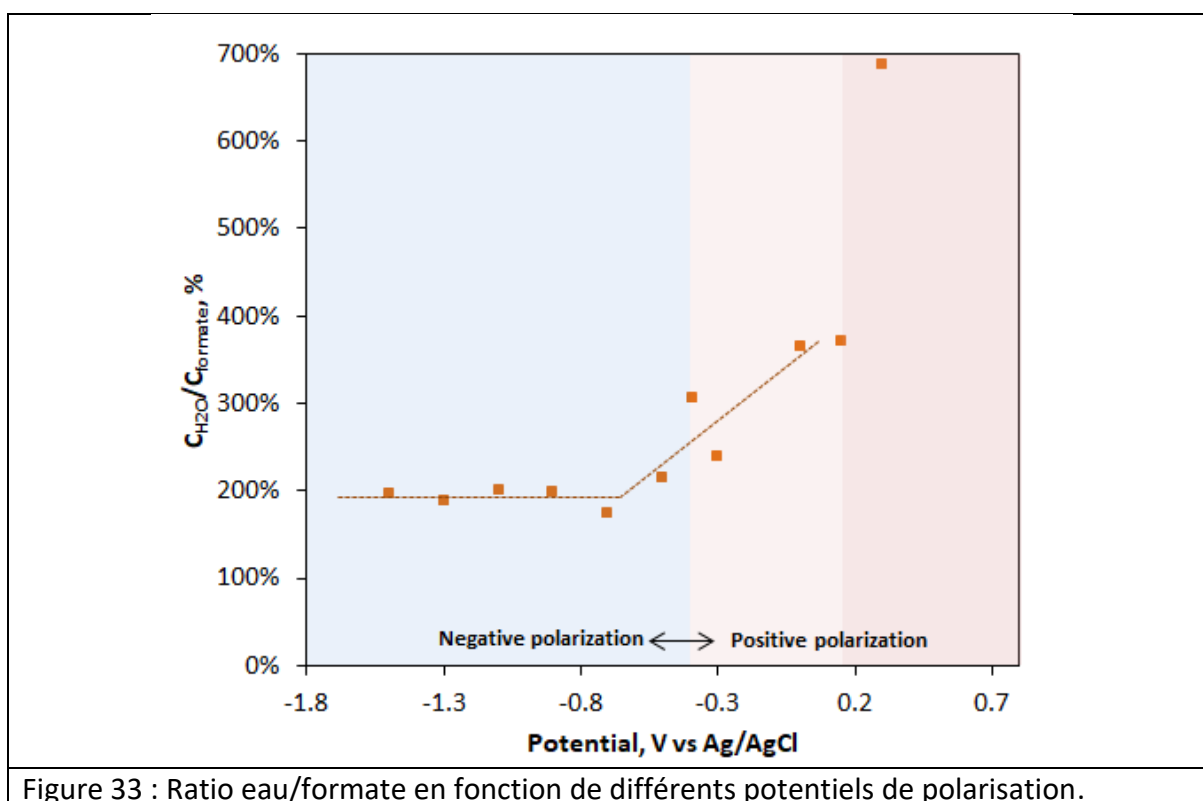


Figure 33 : Ratio eau/formate en fonction de différents potentiels de polarisation.

Si on avance en polarisation à des potentiels supérieurs à 0.2 V vs Ag/AgCl, nous observons une diminution très prononcée de la quantité des ions formate mais cela pourrait être plutôt dû au fait qu'au-delà de ce potentiel, nous sommes en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte (Voir Figure 20). Le fait qu'au début de la polarisation positive, on trouve une diminution de la quantité des ions formate et une augmentation de la quantité d'eau, nous conforme avec l'idée que dans la solution il y a des autres espèces que les ions $HCOO^-$, K^+ et l'eau. En fait, côté formate on voit qu'il sort légèrement de la porosité car il est partiellement protoné (cad $HCCOH$) et côté eau, on a des ions OH^- qui rentreront dans la porosité (le pH de la solution est très élevé). Ainsi on pourrait conclure que nous avons dans l'électrode positive un mécanisme de charge qui consiste à un léger échange des ions avec des ions OH^- qui rentrent dans la porosité et d'une petite quantité des formates protonés qui sortent tandis que les ions formate restent dans la porosité. La Figure 32b montre qu'en polarisation positive, les déplacements chimiques de l'eau et du formate ne varient pas beaucoup et cela nous indique que nous avons plutôt comme mécanisme de charge, un réarrangement des espèces à la porosité avec les OH^- et les $HCOO^-$ qui auraient une tendance

à s'approcher de la surface chargée positivement. De son côté, les K^+ et les $HCOOH$ resteraient un peu plus loin de la surface comme nous avons représenté dans le schéma de la Figure 34.

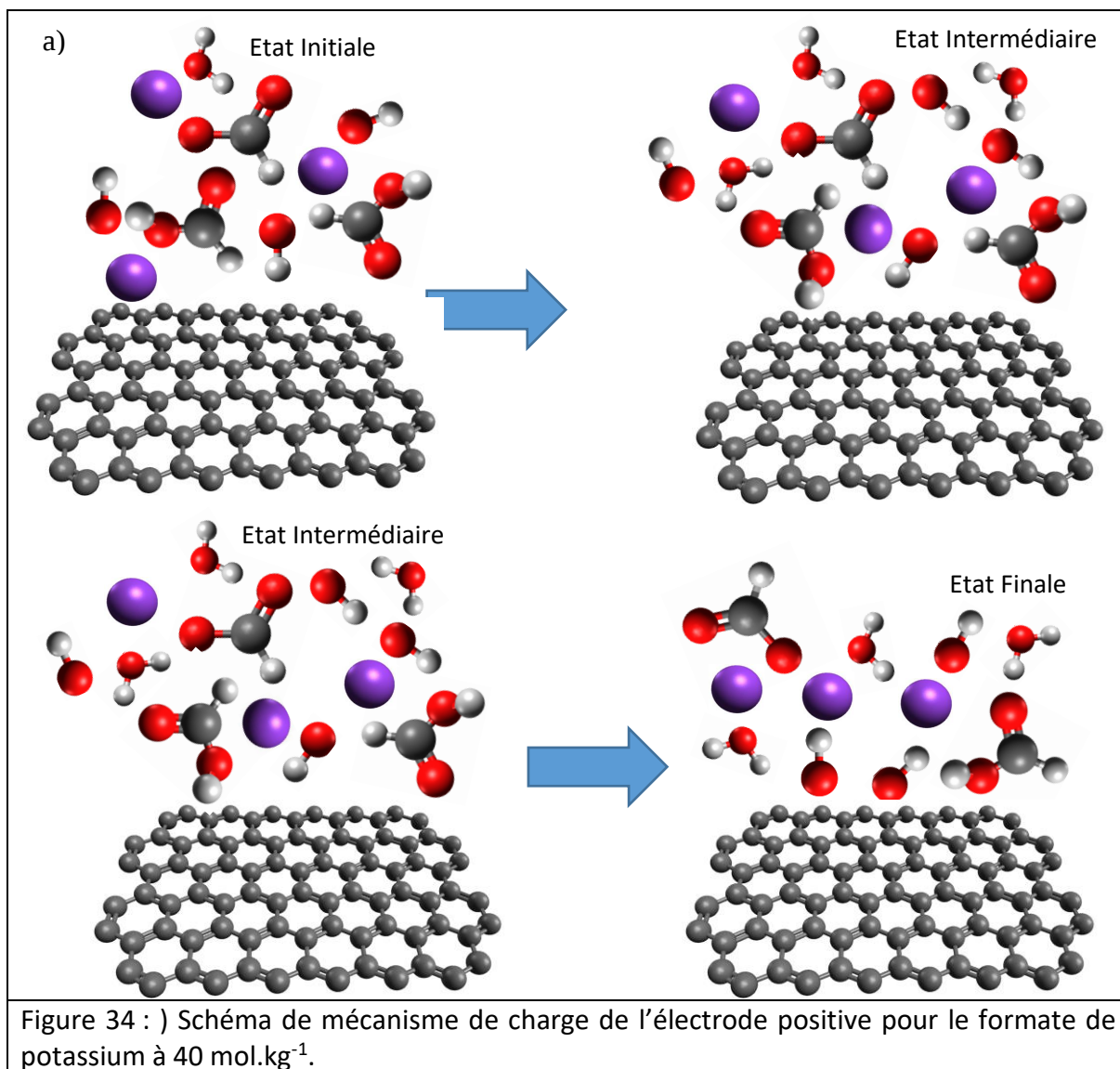
En polarisation négative, la Figure 32a montre que nous avons différentes zones. Au début de la charge, nous avons du formate qui rentre dans la porosité et de l'eau qui sort. Cependant, à un moment donné de la charge, l'eau et le formate commencent à avoir le même comportement avec l'eau qui rentre avec le formate. Finalement à partir d'un potentiel d'environ de -0.9 V vs Ag/AgCl , la quantité d'eau et du formate diminuent puis restent constantes dans la suite de la polarisation. La figure 33 illustre bien le fait qu'en polarisation négative l'eau et le formate ont le même comportement à partir d'un potentiel d'environ -0.7 V vs Ag/AgCl car le ratio eau/formate reste constant.

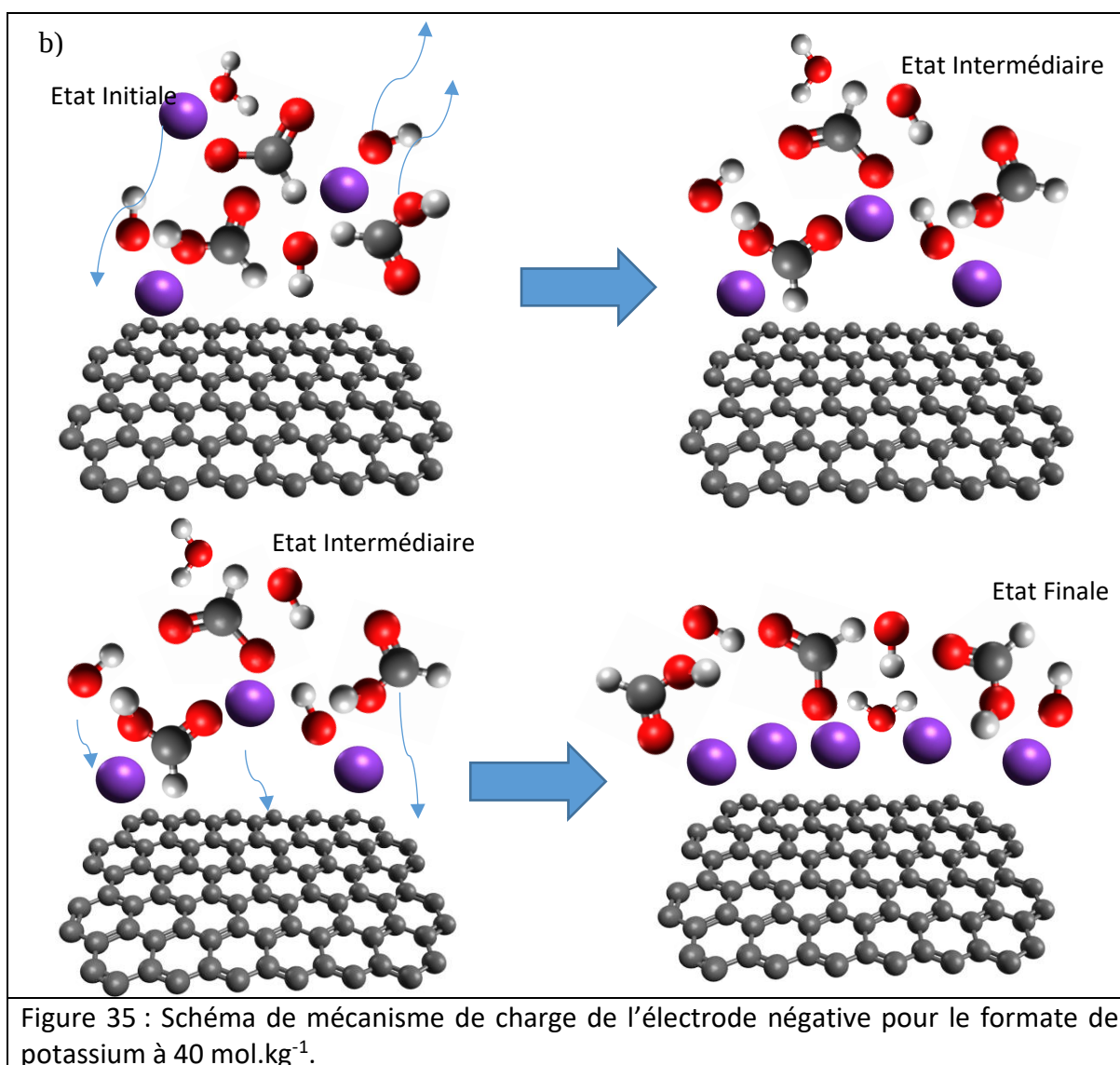
Ces résultats nous indiqueraient qu'au début de la polarisation nous avons une sortie des OH^- et une rentrée de formate protoné avec une réorganisation des espèces à l'intérieur de la porosité, comme indiqué par les valeurs constantes du déplacement chimique (Figure 32b). Ensuite, nous avons une rentrée de l'eau accompagnée du formate. Cela pourrait nous indiquer que nous avons des K^+ qui rentrent avec un cortège de H_2O ou d' OH^- . Mais le fait que nous avons aussi du formate qui rentre, nous indiquerait plutôt que nous avons des paires d'ions K^+ et formate séparés par un pont d'eau (SIPs) qui rentrent dans la porosité et qui s'orientent avec le K^+ au plus près de la surface. L'eau et le formate restent dans les couches plus éloignées en accord avec l'augmentation des déplacements chimiques montrés dans la figure 32b.

La formation des SIPs dans des solutions avec des ions formate et des ions alcalins a déjà été reporté dans la littérature [107], et avec une solution concentrée à 40 mol.kg^{-1} avec un rapport formate/eau de 1:1.7, leur existence est fort probable. Cependant, compte tenu des résultats de RMN indiquant indirectement l'existence dans la solution des ions OH^- et de l'acide formique, on pourrait se poser la question sur la nature et la composition de ces SIPs.

En allant plus loin dans la polarisation négative nous observons vers un potentiel d'environ -0.9 V vs Ag/AgCl , une diminution de la concentration du formate et de l'eau. Cela pourrait indiquer une expulsion des espèces chargées négativement (OH^- et $HCOO^-$) qui permettrait aux SIPs déjà dans la porosité de s'approcher de la surface comme indiqué par la

diminution du déplacement des pics (Figure 32b). Finalement, nous pouvons proposer un mécanisme de charge dans l'électrode négative où nous avons d'abord un léger échange des ions pour continuer avec une adsorption de SIPs et une expulsion des co-ions. Nous avons essayé d'illustrer cela dans le schéma de la Figure 35.

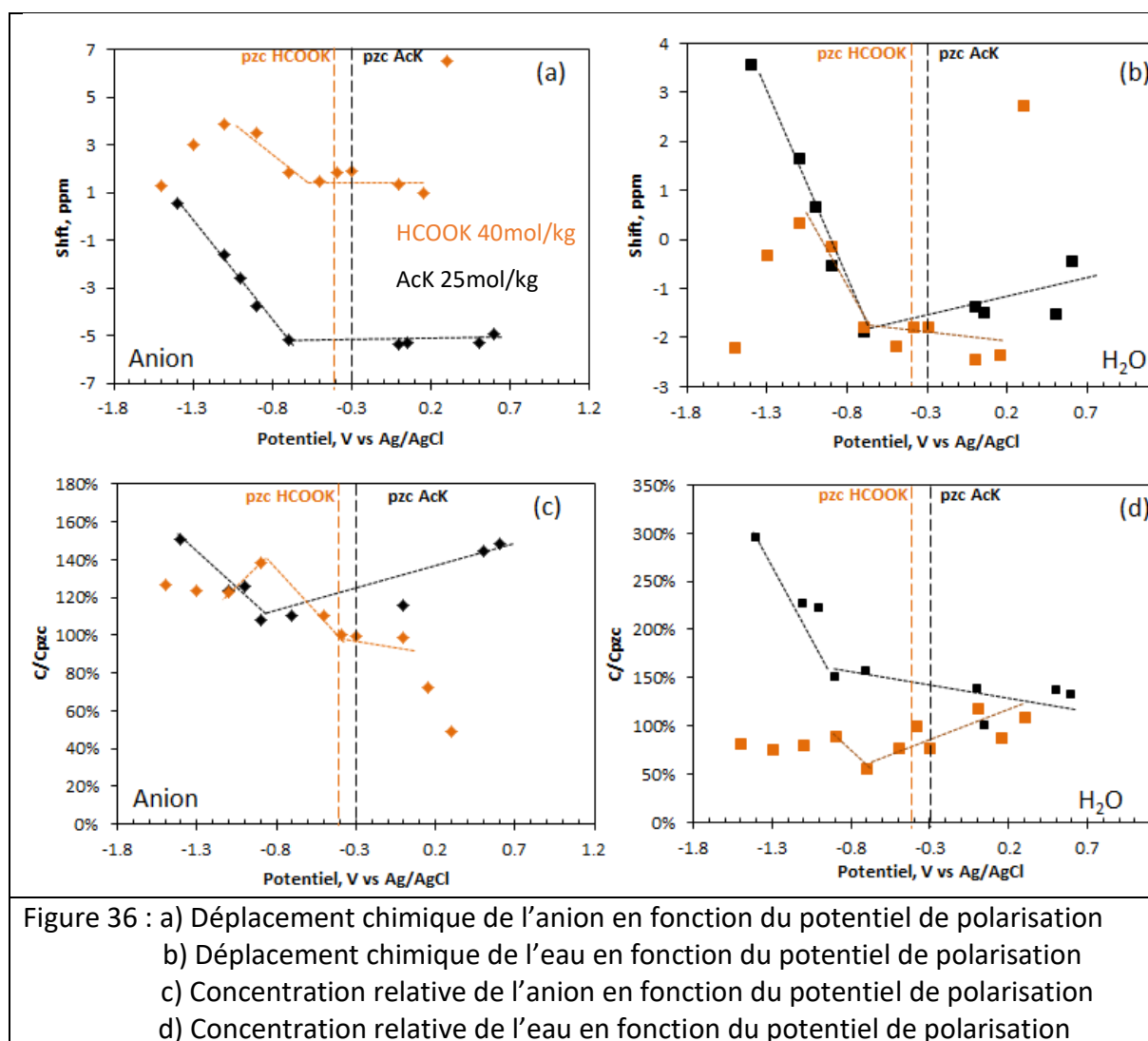




3.c.iii Effet de l'anion dans le mécanisme de charge.

Une fois qu'on a déterminé le mécanisme de charge dans l'électrode positive et négative avec un électrolyte à base de formate de potassium à 40 mol.kg⁻¹, nous allons comparer avec les résultats obtenus avec l'AcK pour voir l'effet de l'anion dans le mécanisme de charge.

La Figure 36 montre le déplacement chimique de l'anion (formate ou acétate ; Figure 36a) et de l'eau (Figure 36b) adsorbés, ainsi que leur concentration relative (Figure 36c pour l'anion et 36d pour l'eau) en fonction du potentiel.



Nous pouvons observer que le comportement en polarisation positive et négative est très différent.

Nous avons choisi le formate de potassium pour étudier l'effet de l'anion car nous avons trouvé dans la littérature que le K⁺ pourrait interagir fortement avec les groupes COO⁻ indistinctement de l'acétate ou du formate [107][108][109] pour former des SIPs. Cependant dans ces travaux, les concentrations sont faibles et les pH restent à des valeurs où la forme déprotonée de l'acétate ou du formate prédomine [110]. Or dans le cadre de notre étude le pH de l'AcK reste à des valeurs où la forme déprotonée de l'anion prédomine tandis que dans le cas du formate, c'est la forme protonée qui sera en plus grande concentration. C'est donc difficile de comparer les deux électrolytes car nous n'avons changé que l'anion, mais les

espèces présentes dans la solution sont aussi différentes. Cela aura d'abord un effet dans la structure de l'électrolyte : un cation comme le K^+ tend à interagir avec une espèce carboxylate soit par des ions séparés par le solvant, soit des SIPs ou même des CIPs, et cette tendance dépendra de la quantité d'espèces chargées qui dépend elle-même du pH et/ou de la concentration [111]. Cette différence en structure de l'électrolyte aura une influence non négligeable dans le mécanisme de charge du supercondensateur carbone/carbone.

Ainsi, même si on ne peut pas faire une comparaison directe entre l'acétate de potassium et le formate de potassium, la RMN nous a permis d'avancer dans la compréhension de la structure du formate de potassium à très haute concentration et du mécanisme de charge d'un supercondensateur carbone/carbone avec un tel électrolyte.

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'anion et du cation du sel sur la structure de l'électrolyte et comment elle impacte les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone et le mécanisme de charge. Pour cela, nous avons comparé l'acétate de potassium (AcK) à l'acétate de césium (AcCs) et au formate de potassium (HCOOK). On a montré que les interactions ion/eau et ion/ion déterminent la structure de l'électrolyte et donc les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone.

Dans le cas du cation, nous avons montré que dans le cas de l'AcCs à 40 mol.kg^{-1} , nous avons un électrolyte composé presque exclusivement de SIPs qui participent à la formation de la double couche électrochimique tandis que pour le cas de l'AcK à 25 mol.kg^{-1} , moins concentré, nous avons encore une petite quantité d'ions bien séparés avec du K^+ entouré d'eau à cause de caractère kosmotrope. L'absence de molécules d'eau autour du Cs^+ comparé au K^+ pourrait aussi expliquer le fait qu'avec l'AcCs, la capacité que peut atteindre l'électrode négative, et ensuite le supercondensateur, est plus élevée que dans le cas de l'AcK à faibles densités de courant. Par contre, la structure en SIPs de l'AcCs affecte la mobilité à l'intérieur de la porosité et la perte de capacité avec la densité de courant est plus importante pour le supercondensateur avec l'AcCs qu'avec l'AcK. Ainsi, les différences observées dans le

comportement électrochimique sont une conséquence de la différence de structure des électrolytes. Cependant, le fait de réaliser l'étude avec deux solutions de concentrations différentes ne nous permet pas de savoir si on observe des différences entre l'AcCs et l'AcK à cause de différentes interactions ion-eau et ion-ion ou si c'est dû à la diminution du nombre de molécules d'eau.

Dans le cas de l'anion, avec l'idée de rester dans la même famille que l'acétate avec un groupe carboxylate, notre intérêt s'est dirigé vers l'ion formate et nous avons donc étudié le formate de potassium (HCOOK). Par contre, concentrer la solution à des valeurs de 40 mol.kg^{-1} a amené une augmentation de pH où les espèces présentes en solution sont plutôt HCOOH, et les ions K^+ et OH^- . Avec l'aide de la RMN nous avons trouvé que dans le cas du HCOOK à 40 mol.kg^{-1} , nous avons aussi des SIPs qui participent à la formation de la double couche qui seront principalement constitués de HCOOH et d'ions OH^- séparés avec de l'eau. Alors même si on ne peut pas faire une comparaison directe entre l'acétate de potassium et le formate de potassium, la RMN nous a permis d'avancer dans la compréhension de la structure du formate de potassium à très haute concentration et du mécanisme de charge d'un supercondensateur carbone/carbone avec un tel électrolyte. La présence de plus petites espèces qui participent à la formation de la double couche électrique explique que le formate de potassium est un WISE qui permet le développement de supercondensateurs avec un excellent comportement en puissance.

Conclusions et perspectives

Le respect de l'environnement est devenu un des plus grands enjeux sociétaux dans le développement de nouvelles technologies dans le domaine du stockage de l'énergie. La plupart des condensateurs électrochimiques disponibles dans le commerce utilisent des carbones activés comme électrodes et des électrolytes organiques. L'électrolyte organique contient de l'acétonitrile qui est fortement inflammable et toxique. Pour ces raisons, des stratégies doivent être trouvées pour développer des systèmes plus performants et qui répondent aux exigences sociétales en termes d'environnement et de sécurité. C'est pourquoi, la voie de recherche suivie dans nos travaux a été le développement de supercondensateurs de haute performance dans un milieu électrolytique aqueux, plus respectueux de l'environnement.

En particulier, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une nouvelle famille d'électrolytes aqueux appelés water-in-salt (WISE). Un WISE est un électrolyte très concentré où la quantité d'eau n'est pas suffisante pour compléter la sphère d'hydratation des ions contrairement à un électrolyte dilué. De fait, le peu des molécules d'eau dans les électrolytes WIS permet de diminuer les problèmes de la limitation thermodynamique dû à l'électrolyse de l'eau.

Nous avons montré que les électrolytes concentrés à base d'acétate de potassium peuvent être une parfaite alternative peu onéreuse et respectueuse de l'environnement par rapport aux électrolytes organiques. L'acétate de potassium est un sel peu cher avec une grande solubilité, qui permet d'obtenir un électrolyte WIS à faible coût sans présence de fluor comme dans le cas des WISEs plus étudiés à base de LiTFSI. Le WISE à base d'acétate de potassium permet d'avoir des supercondensateurs carbone/carbone avec des performances électrochimiques supérieures qu'avec des électrolytes aqueux dilués et très proches en termes de densité de puissance et ou de densité d'énergie des supercondensateurs avec des électrolytes organiques commerciaux comme le TEABF₄ dans l'acétonitrile. De plus le supercondensateur WIS à base d'acétate de potassium à 25 mol.kg⁻¹ a une plage de

température très grande, avec des performances très intéressantes à des températures de -20°C.

La RMN nous a permis d'expliquer l'effet de la concentration de l'électrolyte dans le comportement électrochimique d'un supercondensateur carbone-carbone. Nous avons montré que la RMN nous permet de déterminer d'une façon indirecte la structure de l'électrolyte et comment cette structure va déterminer le mécanisme de charge et la quantité d'énergie que le système peut stocker. Le fait que la structure de l'électrolyte varie avec la concentration a comme conséquence que le mécanisme de charge ne soit pas égal dans l'électrode négative et positive quand on passe d'un électrolyte dilué avec des ions solvates à un électrolyte concentré avec des ions séparés avec une molécule d'eau (SIPs). Nous avons aussi constaté que la structure de l'électrolyte influence aussi la mobilité des ions dans la porosité des électrodes pendant la charge et décharge du supercondensateur.

Pour avoir encore une meilleure compréhension des électrolytes WIS nous avons étudié l'effet de l'anion et du cation du sel sur la structure de l'électrolyte et comment elle impacte les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone et le mécanisme de charge. Pour cela, nous avons comparé l'acétate de potassium (AcK) à l'acétate de césium (AcCs) et au formate de potassium (HCOOK). On a montré encore que les interactions ion/eau et ion/ion déterminent la structure de l'électrolyte et donc les performances électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone.

Dans le cas du cation, nous avons montré que dans le cas de l'AcCs à 40 mol.kg⁻¹, nous avons un électrolyte composé presque exclusivement de SIPs qui participent à la formation de la double couche électrochimique tandis que pour le cas de l'AcK à 25 mol.kg⁻¹, moins concentré, nous avons encore une petite quantité d'ions bien séparés avec du K⁺ entouré d'eau à cause de caractère kosmotrope. Cette différence de structure explique les différences en capacité et en puissance observés avec ces deux électrolytes.

Dans le cas de l'étude de l'effet de l'anion, nous avons étudié le formate de potassium (HCOOK) pour rester dans la même famille que l'acétate avec un groupe carboxylate. Par contre, une solution de HCOOK de 40 mol.kg⁻¹ a un pH très élevé et les espèces présentes en solution sont plutôt le HCOOH, et les ions K⁺ et OH⁻. Avec l'aide de la RMN nous avons trouvé

que dans le cas du HCOOK à 40 mol.kg^{-1} , nous avons aussi des SIPs qui participent à la formation de la double couche qui seront principalement constitués de HCOOH et d'ions OH^- séparés avec de l'eau. A cause de cela nous n'avons pas pu faire une comparaison directe entre l'acétate de potassium et le formate de potassium, mais la RMN nous a permis d'avancer dans la compréhension de la structure du formate de potassium à très haute concentration et du mécanisme de charge d'un supercondensateur carbone/carbone avec un tel électrolyte. La présence de plus petites espèces qui participent à la formation de la double couche électrique explique que le formate de potassium est un WISE qui permet le développement de supercondensateurs avec un excellent comportement en puissance.

Suite aux résultats obtenus dans cette thèse, on peut envisager les perspectives suivantes dans le cadre de futurs travaux :

- Compléter l'étude de l'effet du cation du sel : le fait de réaliser l'étude avec deux solutions de concentration différente ne nous a pas permis de savoir si on observe des différences entre l'AcCs et l'AcK à cause de différentes interactions ion-eau et ion-ion ou si c'est dû à la diminution du nombre de molécules d'eau. Alors cela serait important de faire l'étude avec les électrolytes avec la même concentration. De plus autres cations alcalins comme le Na et le Li peuvent être explorés.

- Compte tenue les bons résultats obtenus avec le formate de potassium, des formates d'autres métaux alcalins comme le formate de rubidium ou le formate de césium peuvent être envisagés car ils ont une solubilité de 42.5 mol.kg^{-1} et de 25.3 mol.kg^{-1} , respectivement.

- On a montré que la diminution de la température permet de travailler à des plus hautes tensions de cellule car on limite les réactions pseudo-faradiques. Alors il serait intéressant d'étudier, avec la RMN ou autres techniques, l'effet de la température sur la structure de l'électrolyte et donc sur le mécanisme de charge.

- La conclusion principale de ces travaux de thèse est que la structure de l'électrolyte détermine le mécanisme de charge et cela nous donne deux directions à prendre pour avancer dans le domaine des supercondesateurs avec des WISE :

- i) D'abord il est nécessaire d'approfondir dans l'étude de la structure des électrolytes en combinant des techniques expérimentales comme le Raman et la RMN avec des outils théoriques comme la dynamique moléculaire. Egalement cela serait intéressant de combiner la partie expérimentale et la simulation numérique avec l'intelligence artificielle pour proposer des systèmes capables de stocker une grande densité d'énergie et de délivrer une grande puissance.
- ii) Compte tenu que l'organisation de l'électrolyte à l'intérieur de la porosité dépende de la quantité d'eau de l'électrolyte, cela indique que les matériaux carbonés optimisés jusqu'au maintenant pour des électrolytes dilués ne sont pas complètement adaptés au mécanisme de charge des WISEs. Alors une de nos objectifs pour la suite sera d'étudier l'effet de la texture poreuse et de la fonctionnalité de surface pour différentes familles de WISEs. Le but serait de proposer pour chaque électrolyte des matériaux carbonés adaptés à l'électrode positive et/ou négative dans des systèmes symétriques ou asymétriques pour optimiser la capacité du supercondensateur.

Références:

- [1] Budde-Meiwes, H.; Drillkens, J.; Lunz, B.; Muennix, J.; Rothgang, S.; Kowal, J. & Sauer, D. U. (2013). A review of current automotive battery technology and future prospects. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 227(5), 761–776.
- [2] Conway, B.E., (1999). From Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers
- [3] Helmholtz, H. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. Annalen der physik, 243(7) 337–382.
- [4] Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 9(1), 457–468.
- [5] Chapman, D. L. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 25(148), 475–481.
- [6] Du, H.; Lin, X.; Xu, Z. & Chu, D. (2015). Electric double-layer transistors: a review of recent progress. Journal of Materials Science, 50(17), 5641–5673.
- [7] Gao. Q., (2013) Optimizing carbon/carbon supercapacitors in aqueous and organic electrolytes. Other. Université d'Orléans.
- [8] Simon, P. & Gogotsi, Y. (2012). Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. Accounts of Chemical Research. Accounts of Chemical Research, 46(5), 1094-1103.
- [9] Ania, C.O. & Raymundo-Piñero, E.; Nanoporous Carbons with Tuned Porosity dans K. Kaneko, F. Rodriguez-Reinoso (2019), Nanoporous Materials for Gas Storage. Springer, Green Energy and Technology, 2019, ISBN978-981-13-3504-4 pp. 91-135.

Référence

- [10] Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J. & Béguin, F. (2006). Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes., 44(12), 2498–2507.
- [11] Chmiola, J. (2006). Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than Nanometer. , 313(5794), 1760–1763.
- [12] Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J. & Béguin, F. (2005). Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. Carbon, 43(6), 1293–1302.
- [13] Wu, N.-L. (2002). Nanocrystalline oxide supercapacitors. Materials Chemistry and Physics, 75(1-3), 6–11.
- [14] Xia, H.; Meng, Y.S.; Yuan, G.; Cui, C. & Lu, L. (2012). A Symmetric RuO₂/RuO₂ Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte. Electrochemical and Solid-State Letters, 15(4), A60.
- [15] Toupin, M.; Brousse, T. & Bélanger, D. (2004). Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. Chemistry of Materials, 16(16), 3184–3190.
- [16] Wei, W.; Cui, X.; Chen, W. & Ivey, D. G. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. Chem. Soc. Rev., 40(3), 1697–1721.
- [17] Lu, Q.; Lattanzi, M. W.; Chen, Y.; Kou, X.; Li, W.; Fan, X.; Unruh, K. M.; Chen, J.G. & Xiao, J. Q. (2011). Supercapacitor Electrodes with High-Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites. Angewandte Chemie, 123(30), 6979–6982.
- [18] Yeager, M. P.; Su, D., Marinković, N. S. & Teng, X. (2012). Pseudocapacitive NiO Fine Nanoparticles for Supercapacitor Reactions. Journal of The Electrochemical Society, 159(10), A1598–A1603.
- [19] Snook, G. A.; Kao, P. & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. Journal of Power Sources, 196(1), 1–12.

- [20] Ue, M. (1994). Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11), 2989.
- [21] Kurzweil, P. & Chwistek, M. (2008). Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products. *Journal of Power Sources*, 176(2), 555–567.
- [22] Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F.; Rupesinghe, N. L.; Teo, K. B. K.; Gogotsi, Y. & Simon, P. (2011). Capacitive Energy Storage from –50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2396–2401.
- [23] Balducci, A.; Dugas, R.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Plée, D.; Mastragostino, M. & Passerini, S. (2007). High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 165(2), 922–927.
- [24] Wang, G.; Zhang, L. & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 797–828.
- [25] Toupin, M.; Bélanger, D.; Hill, I. R. & Quinn, D. (2005). Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 140(1), 203–210.
- [26] Hall, P. J.; Mirzaeian, M.; Fletcher, S. I.; Sillars, F. B.; Rennie, A. J. R.; Shitta-Bey, G. O.; Wilson, G.; Cruden, A. & Carter, R. (2010). Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1238.
- [27] Raymundo-Piñero, E.; Cadek, M. & Béguin, F. (2009). Tuning Carbon Materials for Supercapacitors by Direct Pyrolysis of Seaweeds. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1032–1039.
- [28] Jurewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A. & Wachowska, H. (2003) Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics *Electrochim. Acta* 48, 1491-8.
- [29] Jurewicz, K.; Pietrzak, R.; Nowicki, P. & Wachowska, H. (2008) Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea, *Electrochim.*

Acta 53, 5469–75.

[30] Lota, G.; Grzyb, B.; Machnikowska, H.; Machnikowski, J. & Frackowiak, E. (2005) Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance *Chem. Phys. Lett.* 404, 53–8.

[31] Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C. & Béguin, F. (2006) Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content *Electrochim. Acta* 51, 2209–14.

[32] Ra, E. J.; Raymundo-Piñero, E.; Lee, Y. H. & Béguin, F. (2009) High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper *Carbon* 47, 2984–92.

[33] Béguin, F.; Szostak, K.; Lota, G. & Frackowiak, E. (2005) A Self-Supporting Electrode for Supercapacitors Prepared by One-Step Pyrolysis of Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Blends, *Adv. Mat.* 17, 2380–4.

[34] Ania, C. O.; Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Parra, J. B. & Béguin, F. (2007) The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template, *Adv. Funct. Mater.* 17, 1828–36.

[35] Hulicova, D.; Kodama, M. & Hatori, H. (2006) Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors *Chem. Mater.* 18, 2318–26.

[36] Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. (2010). A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1275–1278.

[37] Fic, K.; Lota, G.; Meller, M. & Frackowiak, E. (2012). Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 5(2), 5842–5850.

[38] Chae, J. H. & Chen, G. Z. (2012). 1.9V aqueous carbon–carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochimica Acta*, 86, 248–254.

[39] Batisse, N. & Raymundo-Piñero, E. (2017). Pulsed Electrochemical Mass Spectrometry for Operando Tracking of Interfacial Processes in Small-Time-Constant Electrochemical Devices such as Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(47), 41224–41232.

- [40] Jiménez-Cordero, D.; Heras, F.; Gilarranz, M. A. & Raymundo-Piñero, E. (2014). Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes. *Carbon*, 71, 127–138.
- [41] Gao, Q.; Demarconnay, L.; Raymundo-Piñero, E. & Béguin, F. (2012). Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9611.
- [42] Moelbert, S.; Normand, B. & De Los Rios, P. (2004). Kosmotropes and chaotropes: modelling preferential exclusion, binding and aggregate stability. *Biophysical Chemistry*, 112(1), 45–57.
- [43] Liu, L.; Kou, R. & Liu, G. (2017). Ion specificities of artificial macromolecules. *Soft Matter*, 13(1), 68–80.
- [44] Sathyamoorthi, S.; Tubtimkuna, S. & Sawangphruk, M. (2020). Influence of structures and functional groups of carbon on working potentials of supercapacitors in neutral aqueous electrolyte: In situ differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of Energy Storage*, 29, 101379.
- [45] Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X. & Xu, K. (2015). “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 350(6263), 938–943.
- [46] Zhang, Y.; Ye, R.; Henkensmeier, D.; Hempelmann, R. & Chen, R. (2018). “Water-in-ionic liquid” solutions towards wide electrochemical stability windows for aqueous rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 263, 47–52.
- [47] Zheng, J.; Tan, G.; Shan, P.; Liu, T.; Hu, J.; Feng, Y.; Yang, L.; Zhang, M.; Chen, Z.; Lin, Y.; Lu, J.; Neuefeind, J.C.; Ren, Y.; Amine, K.; Wang, L-W.; Xu, K. & Pan, F. (2018). Understanding Thermodynamic and Kinetic Contributions in Expanding the Stability Window of Aqueous Electrolytes. *Chem*. 4(12), 2872–2882.
- [48] Kühnel, R.-S.; Reber, D. & Battaglia, C. (2017). A High-Voltage Aqueous Electrolyte for Sodium-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 2(9), 2005–2006.

- [49] Yamada, Y.; Usui, K.; Sodeyama, K.; Ko, S.; Tateyama, Y. & Yamada, A. (2016). Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries. *Nature Energy*, 1(10), 16129.
- [50] Lee, M. H.; Kim, S. J.; Chang, D.; Kim, J.; Moon, S.; Oh, K.; Park, K-Y.; Seong, W.M.; Park, H.; Kwon, G.; Lee, B. & Kang, K. (2019). Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery. *Materials Today*, 29, 26–36.
- [51] Liu, T.; Tang, L.; Luo, H.; Cheng, S. & Liu, M. (2019). A Promising Water-in-Salt Electrolyte for Aqueous Based Electrochemical Energy Storage Cells with Wide Potential Window: High Concentrated HCOOK. *Chemical Communications*, 55, 12817-12820.
- [52] Lukatskaya, M. R.; Feldblyum, J. I.; Mackanic, D. G.; Lissel, F.; Michels, D. L.; Cui, Y. & Bao, Z. (2018). Concentrated mixed cation acetate “water-in-salt” solutions as green and low-cost high voltage electrolytes for aqueous batteries. *Energy & Environmental Science*. 11, 2876-2883
- [53] Borodin, O.; Suo, L.; Gobet, M.; Ren, X.; Wang, F.; Faraone, A.; Peng, J.; Olguin, M.; Schroeder, M.; Ding, M.S.; Gobrogge, E.; von WaldCresce, A.; Munoz, S.; Dura, J.A.; Greenbaum, S.; Wang, C. & Xu, K. (2017). Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano*, 11(10), 10462–10471.
- [54] McEldrew, M.; Goodwin, Z. A. H.; Kornyshev, A. A. & Bazant, M. Z. (2018). Theory of the Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 9(19), 5840–5846.
- [55] Amiri, M. & Bélanger, D. (2021). Physicochemical and Electrochemical Properties of Water-in-Salt Electrolytes. *ChemSusChem*, 14(12), 2487–2500.
- [56] Tian, X.; Zhu, Q. & Xu, B. (2021). “Water-in-Salt” Electrolytes for Supercapacitors: A Review. *ChemSusChem*, 14(12), 2501–2515.
- [57] Lu, X.; Vicent-Luna, J. M.; Calero, S.; Madero-Castro, R. M.; Gutiérrez, M. C.; Ferrer, M. L. & Del Monte, F. (2021). EMIMBF₄ in ternary liquid mixtures of water, dimethyl sulfoxide and acetonitrile as “tri-solvent-in-salt” electrolytes for high-performance supercapacitors operating at -70 °C. *Energy Storage Materials*, 40, 368–385.

- [58] Bu, X.; Su, L.; Dou, Q.; Lei, S. & Yan, X. (2019). A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A*. 7, 7541-7547.
- [59] Lannelongue, P.; Bouchal, R.; Mourad, E.; Bodin, C.; Olarte, M.; le Vot, S.; Favier, F. & Fontaine, O. (2018). “Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(3), A657–A663.
- [60] Dou, Q.; Lei, S.; Wang, D.-W.; Zhang, Q.; Xiao, D.; Guo, H.; Wang, A.; Yang, H.; Li, Y.; Shi, S. & Yan, X. (2018). Safe and high-rate supercapacitors based on an “acetonitrile/water in salt” hybrid electrolyte. *Energy & Environmental Science*. 11, 3212-3219.
- [61] Liu, X.; Mi, R.; Yuan, L.; Yang, F.; Fu, Z.; Wang, C. & Tang, Y. (2018). Nitrogen-Doped Multi Scale Porous Carbon for High Voltage Aqueous Supercapacitors. *Frontiers in Chemistry*, 6:475.
- [62] Guo, J.; Ma, Y.; Zhao, K.; Wang, Y.; Yang, B.; Cui, J. & Yan, X. (2019). High-Performance and Ultra-Stable Aqueous Supercapacitors Based on a Green and Low Cost “Water-in-Salt” Electrolyte. *ChemElectroChem*. 6(11) 5433-5438.
- [63] Galek, P.; Frackowiak, E. & Fic, K. (2019). Interfacial aspects induced by saturated aqueous electrolytes in electrochemical capacitor applications. *Electrochimica Acta*, 334, 135572.
- [64] Tian, Z.; Deng, W.; Wang, X.; Liu, C.; Li, C.; Chen, J.; Xue, M.; Li, R. & Pan, F. (2017). Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors. *Functional Materials Letters*, 10(06), 1750081.
- [65] Zhang, M.; Li, Y. & Shen, Z. (2019). “Water-in-salt” electrolyte enhanced high voltage aqueous supercapacitor with all-pseudocapacitive metal-oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, 414, 479–485.
- [66] Avireddy, H.; Byles, B.; Pinto, D.; Delgado Galindo, J. M.; Biendicho, J. J.; Wang, X.; Flox, C.; Crosnier, O.; Brousse, T.; Pomerantseva, E.; Morante, J. M. & Gogotsi, Y. (2019). Stable high voltage aqueous pseudocapacitive energy storage device with slow self-discharge. *Nano Energy*, 103961.

- [67] Huang, J.; Sumpter, B. G. & Meunier, V. (2008). A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes. *Chemistry - A European Journal*, 14(22), 6614–6626.
- [68] Kondrat, S. & Kornyshev, A. (2013). Charging Dynamics and Optimization of Nanoporous Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(24), 12399–12406.
- [69] Kondrat, S.; Wu, P.; Qiao, R. & Kornyshev, A. A. (2014). Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nature Materials*, 13(4), 387–393.
- [70] Oukali, G. (2019) Étude par résonance magnétique nucléaire du transfert des ions lors de la charge et la décharge de supercondensateurs. Other. Université d'Orléans
- [71] Boukhalifa, S.; He, L.; Melnichenko, Y. B. & Yushin, G. (2013). Small-Angle Neutron Scattering for In Situ Probing of Ion Adsorption Inside Micropores. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(17), 4618–4622.
- [72] Boukhalifa, S.; Gordon, D.; He, L.; Melnichenko, Y. B.; Nitta, N.; Magasinski, A. & Yushin, G. (2014). In Situ Small Angle Neutron Scattering Revealing Ion Sorption in Microporous Carbon Electrical Double Layer Capacitors. *ACS Nano*, 8(3), 2495–2503.
- [73] Prehal, C.; Weingarth, D.; Perre, E.; Lechner, R. T.; Amenitsch, H.; Paris, O. & Presser, V. (2015). Tracking the structural arrangement of ions in carbon supercapacitor nanopores using in situ small-angle X-ray scattering. *Energy & Environmental Science*, 8(6), 1725–1735.
- [74] Richey, F. W.; Dyatkin, B.; Gogotsi, Y. & Elabd, Y. A. (2013). Ion Dynamics in Porous Carbon Electrodes in Supercapacitors Using in Situ Infrared Spectroelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 135(34), 12818–12826.
- [75] Richey, F. W.; Tran, C.; Kalra, V. & Elabd, Y. A. (2014). Ionic Liquid Dynamics in Nanoporous Carbon Nanofibers in Supercapacitors Measured with in Operando Infrared Spectroelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38), 21846–21855.

- [76] Merlet, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. & Salanne, M. (2012). On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials*, 11(4), 306–310.
- [77] Merlet, C.; Péan, C.; Rotenberg, B.; Madden, P. A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; Simon, P. & Salanne, M. (2013). Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors. *Nature Communications*, 4(1), 2701.
- [78] Jiang, D.; Jin, Z.; Henderson, D. & Wu, J. (2012). Solvent Effect on the Pore-Size Dependence of an Organic Electrolyte Supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(13), 1727–1731.
- [79] Levi, M. D.; Salitra, G.; Levy, N.; Aurbach, D. & Maier, J. (2009). Application of a quartz crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage. *Nature Materials*, 8(11), 872–875.
- [80] Levi, M. D.; Levy, N.; Sigalov, S.; Salitra, G.; Aurbach, D. & Maier, J. (2010). Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13220–13222.
- [81] Levi, M. D.; Sigalov, S.; Salitra, G.; Aurbach, D. & Maier, J. (2011). The Effect of Specific Adsorption of Cations and Their Size on the Charge-Compensation Mechanism in Carbon Micropores: The Role of Anion Desorption. *ChemPhysChem*, 12(4), 854–862.
- [82] Deschamps, M.; Gilbert, E.; Azais, P.; Raymundo-Piñero, E.; Ammar, M. R.; Simon, P.; Massiot, D. & Béguin, F. (2013). Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR. *Nature Materials*, 12(4), 351–358.
- [83] Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Merlet, C.; Bayley, P. M.; Wang, H.; Simon, P. & Grey, C. P. (2015). NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 137(22), 7231–7242.
- [84] Wang, H.; Köster, T. K.-J.; Trease, N. M.; Ségalini, J.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Gogotsi, Y. & Grey, C. P. (2011). Real-Time NMR Studies of Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 133(48), 19270–19273.

- [85] Wang, H.; Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Trease, N. M.; Trognko, L.; Taberna, P.-L.; Simon, P. & Grey, C. P. (2013). In Situ NMR Spectroscopy of Supercapacitors: Insight into the Charge Storage Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 135(50), 18968–18980.
- [86] Oukali, G.; Salager, E.; Ammar, Mohamed R.; Dutoit, C-E.; Sarou-Kanian, V.; Simon, P.; Raymundo-Piñero, E. & Deschamps, M. (2019). In Situ Magnetic Resonance Imaging of a Complete Supercapacitor Giving Additional Insight on the Role of Nanopores. *ACS Nano*, 13(11), 12810-12815
- [87] Griffin, J. M.; Forse, A. C.; Wang, H.; Trease, N. M.; Taberna, P.-L.; Simon, P. & Grey, C. P. (2014). Ion counting in supercapacitor electrodes using NMR spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 176, 49–68.
- [88] Forse, A. C.; Merlet, C.; Grey, C. P. & Griffin, J. M. (2021). NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 124-125, 57–84.
- [89] A.C. Forse, PhD Thesis: Nuclear Magnetic Resonance Studies of Ion Adsorption in Supercapacitor Electrodes, University of Cambridge (2015)
- [90] Forse, A. C.; Merlet, C.; Griffin, J. M. & Grey, C. P. (2016). New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 138(18), 5731–5744.
- [91] Vähäkangas, J.; Ikäläinen, S.; Lantto, P. & Vaara, J. (2013). Nuclear magnetic resonance predictions for graphenes: concentric finite models and extrapolation to large systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(13), 4634.
- [92] Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Presser, V.; Gogotsi, Y. & Grey, C. P. (2014). Ring Current Effects: Factors Affecting the NMR Chemical Shift of Molecules Adsorbed on Porous Carbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(14), 7508–7514.
- [93] Grahame, D. C. (1947). The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41(3), 441–501.

- [94] Merlet, C.; Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Frenkel, D. & Grey, C. P. (2015). Lattice simulation method to model diffusion and NMR spectra in porous materials. *The Journal of Chemical Physics*, 142(9), 094701.
- [95] Luo, Z.-X.; Xing, Y.-Z.; Liu, S.; Ling, Y.-C.; Kleinhammes, A. & Wu, Y. (2015). Dehydration of Ions in Voltage-Gated Carbon Nanopores Observed by in Situ NMR. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(24), 5022-5026.
- [96] Feng, G.; Jiang, X.; Qiao, R. & Kornyshev, A. A. (2014). Water in Ionic Liquids at Electrified Interfaces: The Anatomy of Electrosorption. *ACS Nano*, 8(11), 11685–11694.
- [97] Groves, T. S.; Perez-Martinez, C. S.; Lhermerout, R. & Perkin, S. (2021). Surface Forces and Structure in a Water-in-Salt Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(6), 1702 1707.
- [98] Lewis, N. H. C.; Zhang, Y.; Dereka, B.; Carino, E. V.; Maginn, E. J. & Tokmakoff, A. (2020). Signatures of Ion-Pairing and Aggregation in the Vibrational Spectroscopy of Super-Concentrated Aqueous Lithium Bistriflimide Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 124(6), 3470-3481.
- [99] Miyazaki, K.; Takenaka, N.; Watanabe, E.; Iizuka, S.; Yamada, Y.; Tateyama, Y. & Yamada, A. (2019). First-Principles Study on the Peculiar Water Environment in a Hydrate-Melt Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(20), 6301–6305.
- [100] Li, Z.; Jeanmairet, G.; Méndez-Morales, T.; Rotenberg, B. & Salanne, M. (2018). Capacitive Performance of Water-in-Salt Electrolyte in Supercapacitors: A Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 122(42), 23917-23924.
- [101] Stigliano, P. L. ; Pianta, N. ; Bonizzoni, S. ; Mauri, M. ; Simonutti, R. ; Lorenzi, R. ; Vigani, B.; Berbenni, V. ; Rossi, S.; Mustarelli, P. & Ruffo, R. (2021). A physico-chemical investigation of highly concentrated potassium acetate solutions towards applications in electrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(2), 1139–1145.

- [102] Wu, X.; Xu, S.; Wu, D. & Liu, H. (2018). Electric conductivity and electric convertibility of potassium acetate in water, ethanol, 2,2,2-trifluoroethanol, 2-propanol and their binary blends. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(12), 2581-2591.
- [103] Han, J.; Mariani, A.; Zhang, H.; Zarrabeitia, M.; Gao, X.; Carvalho, D. V.; Varzi, A. & Passerini, S. (2020). Gelified acetate-based water-in-salt electrolyte stabilizing hexacyanoferrate cathode for aqueous potassium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 30, 196-205.
- [104] Racz, G.; Alamb, M.R.; Arekatte, C.K.; Albert, K.; Papp, N.; Strefanovits-Banyai, É.; Russo, P.; DiMatteo, M. & Vatai, G. (2014). Potassium acetate solution as a promising option to osmotic distillation for sour cherry (*Prunus cerasus* L.) juice concentration. *Acta Alimentaria*, 43(Supplement 1), 114-123
- [105] Jaegers, N. R.; Wang, Y. & Hu, J. Z. (2020). Thermal perturbation of NMR properties in small polar and non-polar molecules. *Scientific Reports*, 10(1), 6097.
- [106] Xu, S-W.; Zhang, M-C.; Zhang, G-Q.; Liu, J-H.; Liu, X-Z.; Zhang, X.; Zhao, D-D.; Xu, C-L. & Zhao, Y-Q. (2019). Temperature-dependent performance of carbon-based supercapacitors with water-in-salt electrolyte. *Journal of Power Sources*, 441, 22
- [107] Pastorczak, M.; van der Post, S. T. & Bakker, H. J. (2013). Cooperative hydration of carboxylate groups with alkali cations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(41), 17767
- [108] Hess, B.; van der Vegt, N. F. A. (2009). Cation specific binding with protein surface charges. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(32), 13296–13300.
- [109] Van der Vegt, N. F. A.; Haldrup, K.; Roke, S.; Zheng, J.; Lund, M. & Bakker, H. J. (2016). Water-Mediated Ion Pairing: Occurrence and Relevance. *Chemical Reviews*, 116(13), 7626-7641.
- [110] Uejio, J. S.; Schwartz, C. P.; Duffin, A. M.; Drisdell, W. S.; Cohen, R. C. & Saykally, R. J. (2008). Characterization of selective binding of alkali cations with carboxylate by x-ray absorption spectroscopy of liquid microjets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(19), 6809–6812.

Référence

[111] Sthoer, A.; Hladilkova, J.; Lund, M. & Tyrode, E. (2019). Molecular insight into carboxylic acid - alkali metal cations interactions: reversed affinities and ion-pair formation revealed by non-linear optics and simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 11329-11344

Cyrille Neto

Supercondensateurs carbone/carbone dans des électrolytes aqueux très concentrés. Effet de la concentration et du sel dans le mécanisme de charge.

Résumé :

La plupart des condensateurs électrochimiques ou supercondensateurs disponibles dans le commerce utilisent des carbones activés comme électrodes et des électrolytes organiques. L'électrolyte organique contient de l'acétonitrile qui est fortement inflammable et toxique. Pour ces raisons, des stratégies doivent être trouvées pour développer des systèmes qui répondent aux exigences sociétales, notamment en termes d'environnement et de sécurité. C'est pourquoi, la voie de recherche suivie dans ces travaux de thèse a visé à développer des supercondensateurs dans un milieu électrolytique aqueux, plus respectueux de l'environnement et peu coûteux. Nous avons étudié en détail une famille d'électrolytes à très haute concentration appelés aussi « water-in-salt ». En particulier, nous nous sommes intéressés à des solutions avec des sels avec des cations alcalins et des anions carboxylate à très forte concentration.

Pour égaler les performances au niveau d'énergie et de puissance obtenues avec des électrolytes organiques, il est essentiel d'optimiser la capacité et/ou la tension de travail dans ce milieu électrolytique très peu exploré. Pour cela, il est nécessaire d'abord d'observer et comprendre les phénomènes qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte. Nous avons donc combiné la caractérisation électrochimique avec la résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces outils nous ont permis de comprendre la structure de l'électrolyte et la répartition des espèces (eau, ions) à l'intérieur des pores en fonction de l'électrode et du potentiel appliqué. Nous avons constaté que la concentration de l'électrolyte et sa composition chimique affectent sa structure, expliquant ainsi le mécanisme de charge à l'interphase électrode/électrolyte pendant le fonctionnement du supercondensateur.

Mots clés : supercondensateur, électrolyte aqueux, water-in-salt, RMN, interface

Carbon/carbon supercapacitors in highly concentrated aqueous electrolytes. Effect of concentration and salt composition in the charging mechanism.

Summary :

Most commercially available electrochemical capacitors or supercapacitors use activated carbons as electrodes and organic electrolytes. The organic electrolyte contains acetonitrile which is highly flammable and toxic. For these reasons, strategies must be found to develop systems that meet societal requirements, especially in terms of environment and safety. Therefore, the research direction followed in this thesis work aimed at developing supercapacitors in environmentally friendly and low cost aqueous electrolyte media. We have studied in detail a family of very highly concentrated electrolytes also called "water-in-salt". In particular, we were interested in salts based on alkaline cations and carboxylate anions.

To reach the energy and power performances obtained with organic electrolytes, it is essential to optimize the capacity and/or the operating voltage in this fairly studied electrolytic medium. For achieving this, it is necessary to observe and understand the phenomena that occur at the electrode/electrolyte interface. For that purpose we have combined electrochemical characterization with nuclear magnetic resonance (NMR). These tools allowed us to understand the structure of the electrolyte and the distribution of moieties (water, ions) inside the pores according to the electrode and the applied potential. We have found that the concentration of the electrolyte and its chemical composition affect its structure and this drives the charging mechanism at the electrode/electrolyte interphase during the supercapacitor operation.

Keywords : supercapacitor, aqueous electrolyte, water-in-salt, NMR, interface



CEMHTI-UPR3079 CNRS
1D avenue de la Recherche
Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

