



HAL
open science

Supercondensateurs à haute énergie et pseudo-supercondensateurs à base de matériaux dopables p et n

Corentin Querné

► **To cite this version:**

Corentin Querné. Supercondensateurs à haute énergie et pseudo-supercondensateurs à base de matériaux dopables p et n. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF014 . tel-04418432

HAL Id: tel-04418432

<https://hal.science/tel-04418432>

Submitted on 11 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Supercondensateurs à haute énergie et pseudo-supercondensateurs à base de matériaux dopables p et n

*High energy supercapacitors and pseudocapacitors based on p- and
n- dopable materials*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 - Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes
(2MIB)

Spécialité de doctorat : chimie

Graduate School : chimie, Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE, (CEA de Saclay, Université Paris Saclay)** sous la direction de
Mathieu PINAULT, directeur de recherche, la co-direction de **Pierre-Henri AUBERT**, Professeur des Universités,
le co-encadrement de **Philippe BANET**, Maître de conférences

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 Mars 2022, par

Corentin QUERNE

Composition du Jury

Hynd REMITA

Directrice de recherche, CNRS, Université Paris Saclay

Présidente

Sandrine BERTHON-FABRY

Directrice de recherche, Centre PERSEE Mines Paristech

Rapporteur & Examinatrice

Catherine DEBIEMME-CHOUVY

Directrice de recherche, CNRS, Université Pierre et Marie
Curie, Paris

Rapporteur & Examinatrice

Costel-Sorin COJOCARU

Directeur de recherche, Ecole Polytechnique

Examineur

Mathieu PINAULT

Directeur de recherche, CEA Saclay, Université Paris-
Saclay

Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Martine Mayne-L'Hermitte et Odile Fichet pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif au CEA de Saclay et à CY Cergy Paris Université. Je remercie aussi chaudement mes directeurs de thèse et encadrants Mathieu Pinault, Pierre-Henri Aubert et Philippe Banet pour leur encadrement, leur disponibilité, leurs conseils, l'autonomie et la confiance qu'ils m'ont accordés tout au long de ces trois ans et un peu plus...

Je remercie également tous les membres du jury, Sandrine Berthon-Fabry, Catherine Debienne-Chouvy, Hynd Remita, Costel-Sorin Cojocar et Bruno Mortaigne pour avoir accepté d'évaluer ces travaux.

Je remercie aussi Cécile Reynaud pour le coup de main donné lors de l'étude bibliographique de la synthèse des N@NTC ainsi que pour ses précieux conseils et sa constante bonne humeur.

Je remercie Xavier Sallenave pour la synthèse du monomère D-A-D si prometteur et pour le support apporté à la purification du solvant.

Je remercie également Ileana Florea et Eric Larquet de l'Ecole Polytechnique pour la supervision et l'aide précieuse apportée lors des séances MET. Merci également pour l'accueil toujours très chaleureux reçu lors de chacune de ces visites.

Je remercie aussi Jocelyne Leroy pour les analyses XPS réalisées sur un très grand nombre d'échantillons.

Je remercie Vincent Mertens pour m'avoir fait gagner un temps précieux en réalisant certaines analyses MEB des VACNT.

Je remercie enfin Eric Lafontaine et Bruni Mortaigne pour le suivi de ces travaux par la DGA.

Je remercie également Séverine Alfonsi et Mohammed Mallouki pour le support technique et électrochimique apporté lors de mes séjours au LPPI et l'ensemble des permanents avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir pour ces échanges très intéressants autour des polymères ou non. Au LEDNA, je remercie Ugo Forestier-Colleoni pour le travail technique de l'équipe NT mais aussi Dominique Porterat pour nos points quotidiens à partir de 8h, sa bonne humeur (lol), son humour (mdr) mais surtout sa disponibilité et sa porte toujours

ouverte. Je remercie également Pierre pour son amitié et pour les quelques mL de potions partagés, ceux malgré sa musique au bruyante et nauséabonde.

Je remercie également les illustres anciens Clarisse, Raphaëlle, Antoine mais également Romain et Baptiste, amateur de balle orange mais surtout grands consommateurs de carottes au petit déjeuner bien que j'en engloutisse bien plus qu'eux (#TTFL). S'il y a des anciens, il y a aussi des nouveaux que je remercie également pour leur bonne humeur. Florent, Marie, Juliette, Charlène, Kamilia, Lorris, Esteban et Corent2, je vous souhaite la plus grande réussite pour la suite de votre projet.

Je remercie aussi la fine fleur des détectives de la Dream Team, Anne-Sophie, Quentin Clément et Vincent qui ont presque réussi à adoucir les errements des RER B et A et de la boîte à gants, devenue une véritable boîte de Pandore et qui a attiré mes foudres bien trop longtemps. Vous avez toujours rendu très agréables ces aller-retours au LPPI. Très hâte de vous retrouver qu'importe l'endroit sur la diagonale Paris-Lille.

Je remercie tout particulièrement mes deux confrères du LEDNA Antoine et Marco. Marc, c'est enfin la fin de 6 ans de parcours en commun entre Caen et Saclay. Merci pour toute l'aide, les échanges scientifiques et le soutien que tu as pu apporter. Je te souhaite le meilleur à toi et ta femme. Antoine. Je ne te remercie pas pour les protocoles COVID. Désolé pour l'ambiance sonore du bureau qui a probablement perturbé tes siestes.

Enfin, je souhaite remercier mes coéquipiers de l'US Palaiseau Handball, mes amis et surtout ma famille, toujours présente, qui m'a soutenu contre vents et marrées et accueilli au port d'attache pour me ressourcer et reconstituer mes stocks d'iode.

Table des matières

Remerciements.....	2
Table des matières	4
Introduction générale.....	10
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	14
1. Le stockage de l'énergie électrique	15
1.I. Les formes de stockage de l'énergie électrique	15
1.II. Les dispositifs électrochimiques rechargeables de stockage de l'énergie.....	17
1.II.1. Les condensateurs diélectriques	17
1.II.2. Les accumulateurs électrochimiques.....	18
1.II.3. Les supercondensateurs.....	19
1.III. Les supercondensateurs diélectriques (EDLC), pseudosupercondensateurs et supercondensateurs hybrides	22
1.III.1. Les composants du supercondensateur	22
1.III.2. Les supercondensateurs diélectriques (EDLC).....	27
1.III.3. Les pseudo-supercondensateurs	34
1.III.4 Les supercondensateurs hybrides	38
2. Propriétés et synthèse des nanotubes de Carbone.....	38
2.I. Généralités sur les NTC	39
2.I.1. Morphologies et structures	39
2.I.2. Propriétés des nanotubes de carbone	39
2.II. Les méthodes de synthèse.....	41
2.II.1. Les méthodes physiques.....	42
2.II.2. Les méthodes chimiques.....	42
3. Dopage et fonctionnalisation des nanotubes de carbone	51
3.I. Les nanotubes de carbone dopés à l'azote (N@NTC)	52
3.I.1. Caractéristiques des nanotubes de carbone dopés à l'azote (N@NTC).....	52
3.I.2. Intérêt du dopage à l'azote pour les supercondensateurs.....	53
3.I.3. Synthèse de N@NTC	57
3.II. Fonctionnalisation des VACNT par post-traitement	71
3.II.1. Limites du dopage et intérêts du post-traitement.....	71

3.II.2. VACNT fonctionnalisés par des fonctions azotées.....	72
3.II.3. VACNT fonctionnalisés par des fonctions oxygénées.....	75
4. Polymères Conducteurs Electroniques (PCE) pour supercondensateur	78
4.I. Présentation des PCE	78
4.I.1. Structure électronique des PCE.....	79
4.I.2. Les PCE classiques et pseudosupercondensateur	82
4.I.3. Impact de la morphologie sur les propriétés de stockage des PCE.....	86
4.II. Synthèse des PCE	87
4.II.1. Synthèse de PCE par polymérisation chimique.....	87
4.II.2. Synthèse de PCE par électropolymérisation.....	88
4.II.3. Synthèse de PCE par électropolymérisation pulsée	89
4.II.4. Limites des PCE	91
4.III. Les composites carbone/PCE pour supercondensateur.....	92
4.III.1. Les composites PCE/CA	92
4.III.2. Les composites PCE/graphène.....	94
4.III.3. Les composites PCE/NTC	95
4.IV. Le dopage n des PCE	99
4.IV.1. Intérêt du dopage n des PCE pour l'application supercondensateur.....	99
4.IV.2. Le dopage n des PTh et rôle de la substitution en position 3.....	101
4.IV.3. Dopage n et structures type donneur-accepteur.....	103
5. Objectifs de la thèse	108
6. Références du chapitre	110
Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations de VACNT sur collecteur de courant en aluminium adapté aux contraintes industrielles.....	132
1. Croissance de VACNT par CCVD.....	133
1.I. Historique de croissance de VACNT par CCVD au LEDNA.....	133
1.II. Dispositif expérimental utilisé au LEDNA	138
1.III. Paramètres expérimentaux influant sur la synthèse	140
2. Elaboration et caractérisations des VACNT sur collecteur de courant en Aluminium répondant aux contraintes industrielles	143
2.I. Les nuances d'aluminium	144
2.II. Croissances de VACNT/Al : influences des conditions de synthèse sur les caractéristiques des VACNT formés	146
2.II.1. Evolution de l'alignement, de l'épaisseur et des masses des VACNT en fonction des conditions de croissance utilisées.....	146

2.II.2. Diamètre et structure des VACNT/Al	152
2.II.3. Influence de la durée de synthèse sur les caractéristiques de VACNT/Al	156
2.II.4. Discussion et bilan de la croissance de VACNT/Al	160
2.III. Caractérisations électrochimiques des VACNT/Al	162
2.III.1. Choix de l'électrolyte et définition des bornes	162
2.III.2. Etude électrochimique des VACNT en configuration demi pile	165
2.III.3. Performances des VACNT en dispositif supercondensateur.....	175
3. Conclusions.....	181
4. Références du chapitre	183
Chapitre 3 : Dopage et fonctionnalisation des NTC	186
1. Synthèse et caractérisations de N@NTC dopés à l'azote.....	187
1.I. Adaptation du procédé de croissance et choix des sources d'azote.....	187
1.II. Caractérisations morphologiques des N@VACNT	189
1.III. Caractérisations physico-chimiques des N@VACNT	195
1.IV. Caractérisation électrochimique des N@NTC.....	208
1.V. Bilan.....	212
2. Fonctionnalisation de VACNT/Al	213
2.I. Choix des méthodes de post-traitement	214
2.II. Caractérisations physico-chimiques des VACNT post-traités	215
2.II.1. Amination des VACNT.....	215
2.II.2. Traitement des VACNT par l'ozone	222
2.II.3. Bilan de l'amination et de l'oxydation des VACNT/Al.....	226
2.III. Etudes électrochimiques des VACNT fonctionnalisés	227
2.III.1. VACNT aminés.....	227
2.III.2. VACNT oxydés.....	234
3. Conclusions.....	243
4. Références du chapitre	245
Chapitre 4 : Composites VACNT/PCE dopables n pour l'élaboration d'électrodes négatives de supercondensateur	248
1. Etudes des PCE sur électrode de Pt	250
1.I. Synthèse et caractérisations du p3MT	250
1.I.1. Polymérisation et choix de l'électrolyte.....	250
1.I.2. Propriétés électrochimiques du p3MT	252
1.II. Synthèse et caractérisation d'un polymère renfermant des motifs donneur-accepteur	255

I.II.1. Synthèse du monomère	255
I.II.2. Dépôt et caractérisation électrochimique sur Pt	256
1.III. Supercondensateurs de type III et IV	259
2. Réalisation d'électrodes composites VACNT/PCE.....	262
2.I. Optimisation des conditions de dépôt de PCE sur VACNT épais et denses	262
2.II. Performances électrochimiques	271
2.II.1. Caractérisation électrochimique des composites p3MT/VACNT et p((3MT) ₂ -BTD)/VACNT	271
2.II.2. Nanostructuration et stabilité	275
2.II.3. Influence de la quantité de PCE dans les composites.....	276
2.III. Réalisation de pseudosupercondensateurs de type III à base d'électrode composite VACNT/p((3MT)₂-BTD)	279
3. Conclusions.....	287
4. Références du chapitre.....	289
Conclusion générale et perspectives.....	292
Annexe 1 : Techniques de caractérisation physico-chimique	299
1. Analyse de la morphologie et de l'épaisseur des VACNT : Microscopie électronique à balayage (MEB)	299
2. Analyse de la structure des NTC : Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie Raman	300
2.I. Microscopie électronique en transmission (MET).....	300
2.II. Spectroscopie Raman.....	302
3. Analyses élémentaires et chimiques des VACNT: microanalyse X à sélection d'énergie (EDS) et Spectrométrie phototélectronique X (XPS).....	304
Annexe 2 : Techniques d'analyses électrochimiques.....	307
1. Cellules à trois électrodes (demi-pile)	307
1.I. Cellule électrochimique pour la réalisation et l'analyse des électrodes sur Pt.....	307
1.II. Cellule électrochimique pour l'analyse des électrodes des VACNT et la réalisation des composites VACNT/PCE	308
1.III. Préparation des électrodes de carbone activé.....	309
2. Réalisation de dispositifs supercondensateur sous forme de pile-bouton	310
3. Techniques d'analyses électrochimiques	311
3.I. La voltampérométrie cyclique	311
3.II. La chronoampérométrie.....	311
3.III. Le cyclage galvanostatique	312
3.IV. La spectroscopie d'impédance.....	313

4. Découpage des contributions capacitatives et faradiques selon la méthode de Trasatti.....	315
5. Recristallisation du TEABF₄.....	317
6. Préparation des électrodes « bucky paper ».....	317
7. Mode opératoire pour la synthèse du 3MT-BTD-3MT	317
Annexe 3 : Figures supplémentaires du chapitre 3.....	320
1.....	320

Introduction générale

Lors de la COP26 (Glasgow du 31 octobre au 13 novembre 2021), de nombreux gouvernements se sont engagés à respecter le « Pacte de Glasgow pour le climat » qui fixe parmi ses objectifs la diminution progressive de l'utilisation des énergies fossiles. La transition énergétique vers la production d'électricité par des sources d'énergies alternatives renouvelables et par l'électrification des transports, bien que déjà amorcée, doit donc être accélérée rapidement afin de respecter les « Accords de Paris sur le climat ». Les systèmes de stockage de l'énergie électrique sous forme électrochimique comme les batteries, les condensateurs et les supercondensateurs sont des dispositifs indispensables et nécessaires à cette transition car ils rentrent en compte dans de nombreuses applications comme le transport (routier, ferroviaire, aéronautique), les dispositifs électroniques portables (ordinateurs, téléphones, ...), pour la stabilité des réseaux électriques ou encore comme supports de stockage à proximité des lieux de production d'énergies renouvelables fonctionnant souvent de façon intermittente. Le développement de ces dispositifs de stockage de l'énergie électrique est donc en plein essor comme le montre les nombreux projets de Gigafactory en Europe et dans le monde. L'enjeu important dans ce domaine est de maximiser les performances de ces dispositifs, à la fois du point de vue de l'énergie et de la puissance pour répondre aux besoins croissants. Les densités d'énergie et de puissance massiques et volumiques sont particulièrement importantes, notamment dans le cas de l'utilisation de ces dispositifs pour les applications exigeant de la mobilité. Actuellement, les batteries sont les dispositifs les plus rencontrés en raison de leurs hautes performances en énergie gravimétrique et volumétrique. Cependant, leur durée de vie est insuffisante, en raison des réactions chimiques qui créent de la dégradation et leur puissance, qui détermine le temps de recharge, est trop faible pour certaines applications. Les supercondensateurs sont des dispositifs qui présentent à la fois de fortes densités d'énergie et de puissance. Ils peuvent donc à la fois fournir une grande quantité de charge et être rechargés rapidement. Deux types de supercondensateurs sont fréquemment distingués. Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC), sont basés sur des processus de charges électrostatiques. Ils sont composés comme matériau d'électrode de carbone activé, qui présentent des grandes surfaces

spécifiques (1000-3000 m²/g). Ceux-ci sont matures à l'échelle industrielle et constituent la majorité des dispositifs commerciaux contenant des supercondensateurs. Ils sont utilisés dans le domaine des transports comme dispositif d'appoint pour la récupération d'énergie cinétique, dans les systèmes « start and stop » ou encore pour l'ouverture d'urgence de portes d'avion. Ils peuvent également être exploités comme dispositif principal de stockage électrique permettant d'alimenter le moteur électrique de métros, de bus ou d'outils électroniques. D'autres matériaux carbonés comme le graphène (2620 m²/g) ou les nanotubes de carbone (CNT) (200-430 m²/g) sont aussi envisagés afin d'augmenter dans un premier temps la surface spécifique et mais également l'organisation à l'échelle nano pour favoriser le transfert des ions dans le matériau. Particulièrement, les nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT), produits par dépôt chimique en phase vapeur, permettent une bonne diffusion des ions à l'ensemble de la surface spécifique grâce à l'anisotropie des VACNT et offrent ainsi de bonnes propriétés en puissance. Il est de plus possible de les synthétiser sur collecteur de courant métallique évitant ainsi d'avoir à les mettre en forme et l'ajout d'additifs inactifs électrochimiquement comme des liants qui réduisent les performances. Cette organisation des VACNT offre également la possibilité de les utiliser comme support pour le dépôt d'un matériau pseudocapacitif qui va permettre d'augmenter la quantité d'énergie stockée dans le dispositif. L'utilisation de ces matériaux est caractéristique d'une seconde famille de supercondensateurs, les pseudo-supercondensateurs. Ils sont basés sur le stockage de charge par des réactions faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydoréduction rapides et ils présentent l'avantage d'avoir une énergie supérieure aux EDLC. Les matériaux utilisés sont cette fois-ci des polymères conducteurs électroniques, des oxydes métalliques ou des MXènes. Ces composés doivent toutefois être associés à des matériaux carbonés afin d'augmenter leur surface spécifique, leur conductivité et leur durée de vie. Ces réactions pseudocapacitives peuvent également être générées par sites hétéroatomiques présents à la surface des matériaux carbonés présentés précédemment.

Ce travail de thèse est effectué au CEA Saclay (LEDNA) et à CY Cergy Paris Université (LPPI) et est cofinancé par la Direction Générale de l'Armement/Agence Innovation Défense et le CEA. Elle s'inscrit dans le cadre de projets menés au sein d'un laboratoire commun (NAWALab créée en 2014 suite à l'essaimage du CEA de la société NAWATEchnologies)

associant le CEA de Saclay (LEDNA NIMBE IRAMIS), CY Cergy Paris Université (LPPI), l'université de Tours (PCM2E) et la start-up NAWATechnologies et prend part au projet ANR Astrid Maturation S3CAP (ANR-18-ASMA-0001) Ces travaux communs ont initialement permis l'élaboration par des procédés compatibles avec l'échelle industrielle d'électrodes de supercondensateurs à base de tapis de VACNT sur des substrats en Aluminium. En raison de son prix, de sa conductivité et de sa légèreté, l'aluminium est en effet le collecteur de courant de référence pour l'application supercondensateur. Si les premiers VACNT synthétisés au LEDNA sur cette nature de collecteur présentent de nombreux avantages comme leur forte densité ou encore des très bonnes propriétés de puissance, ils peuvent encore être améliorés afin de combler certaines de ces limitations, notamment la faible énergie par rapport au carbone activé. Ce travail a donc pour objectif d'explorer de nouvelles voies et de nouveaux concepts afin de combler ces déficits et augmenter la densité d'énergie de ces électrodes. Les voies étudiées à l'échelle laboratoire lors de ces travaux sont sélectionnées pour leur simplicité de mise en œuvre et leur compatibilité avec le procédé en roll-to-roll industriel développé par notre partenaire industriel dans ce domaine du stockage de l'énergie. Les travaux présentés par la suite seront développés de la synthèse des matériaux jusqu'à la réalisation de dispositifs permettant de valider ces concepts. Ce manuscrit se divise en quatre chapitres.

Le premier chapitre est dédié à l'état de l'art sur les différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique sous forme électrochimique. Il traitera en particulier des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie avec un accent porté sur les supercondensateurs. Parmi les différents composants les constituant, les VACNT, leurs homologues dopés ou fonctionnalisés et les polymères conducteurs électroniques qui sont au cœur des travaux expérimentaux novateurs traités dans les trois chapitres suivants seront présentés depuis la synthèse jusqu'aux performances électrochimiques.

Le second chapitre est dédié à l'adaptation de la croissance de VACNT/Al sur un nouveau collecteur d'Al. En effet, pour le développement de la croissance CVD à basse température des VACNT sur Al lors des précédents travaux, la nuance d'aluminium utilisée est épaisse (95 μm) et contient notamment de nombreux éléments d'alliages qui peuvent perturber la croissance. Cette nuance n'est pas adaptée à l'utilisation industrielle qui vise à maximiser les performances de ces dispositifs en terme de densités d'énergie et de puissance en commençant par le choix judicieux des caractéristiques du collecteur métallique

compatibles avec un transfert technologique vers un procédé sur grande surface. L'objectif est donc d'adapter la croissance CVD des VACNT sur un nouveau substrat d'Al plus fin de 40 μm sélectionné par NAWATEchnologies tout en conservant des caractéristiques morphologiques et structurales (longueur, densités...) et donc des performances en stockage tout aussi intéressantes. L'objectif visé par cette réduction de l'épaisseur de celui-ci est d'ainsi conduire à des gains de performances gravimétrique à l'échelle du dispositif. La transposition de la croissance et le choix des conditions de synthèse sera étudié. L'influence de la morphologie des VACNT sur les performances électrochimiques sera également présenté.

Le troisième chapitre a pour objectif d'augmenter les performances intrinsèques des VACNT en évaluant l'intérêt de l'insertion d'hétéroatomes dans la structure ou à la surface des VACNT. Ces fonctions hétéroatomiques peuvent en effet apporter une nouvelle contribution de stockage de charge pseudocapacitive en addition aux processus électrostatiques. Pour cela deux voies d'insertion seront explorées. La première consiste à insérer l'hétéroélément lors de la croissance en ajoutant un nouveau précurseur lors de la synthèse des VACNT. La seconde approche consiste à appliquer des traitements chimiques et/ou thermiques sur des VACNT synthétisés en amont. L'influence des paramètres de dopage ou de fonctionnalisation sur l'évolution des caractéristiques des VACNT sera décrit tout comme les conséquences de l'insertion des hétérotomes sur les propriétés de stockage électrochimique.

Enfin le quatrième et dernier chapitre est axé sur le développement d'électrodes négatives basées sur l'association des polymères conducteurs électroniques et des VACNT. Les précédents travaux du consortium ont permis d'améliorer les performances des électrodes positives de supercondensateurs en associant le poly(3-methylthiophène) (p3MT) exploité en dopage p aux VACNT. L'objectif de ces travaux est donc de développer une électrode négative aussi performante pouvant lui être associée. L'approche consiste à étudier le dopage n des polythiophènes pour répondre à ces objectifs. L'élaboration d'un nouveau polymère contenant un accepteur d'électron, la comparaison de son niveau de performance avec le p3MT ainsi que l'association avec les VACNT de ces deux PCE seront étudiés.

Les résultats principaux de ces différentes approches et leurs potentialités seront résumés dans une conclusion générale. Celle-ci contiendra également les perspectives à ces travaux.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Le stockage de l'énergie électrique

1.1. Les formes de stockage de l'énergie électrique

Dans le contexte actuel de tarissement des réserves d'énergie fossiles (gaz, pétrole, ...) et de lutte contre le réchauffement climatique lié à l'émission de gaz à effet de serre tel que le CO₂, les politiques énergétiques et environnementales encouragent le développement de sources d'énergie alternatives renouvelables comme le solaire et l'éolien [1]. Cependant, ces énergies étant intermittentes, leur croissance doit s'accompagner d'une multiplication des moyens de stockage de l'énergie produite sous forme électrique afin de la redistribuer au réseau selon les besoins des utilisateurs [2]. Le développement des technologies nomades crée également un fort besoin en dispositif de stockage d'énergie électrique [3]. L'électrification progressive du secteur des transports amène parallèlement des besoins d'énergie dont la croissance devrait être exponentielle au cours de la prochaine décennie selon l'Agence Internationale de l'Énergie (Figure 1-1). Le stockage de l'énergie électrique est donc un défi contemporain majeur.

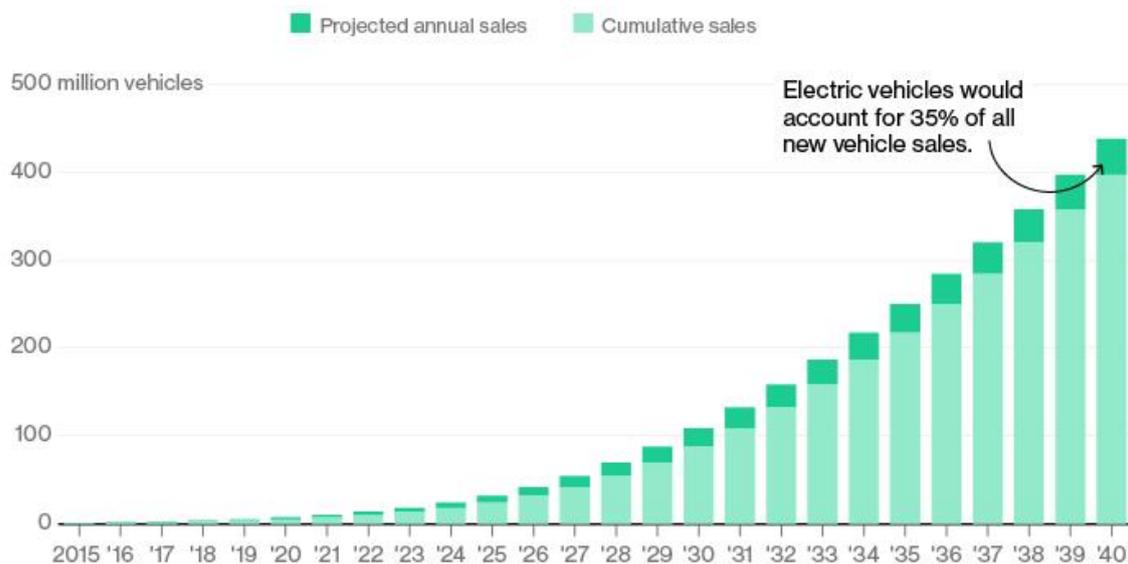


Figure 1-1: Prédiction de l'évolution du marché des véhicules électriques d'après l'Agence Internationale de l'Énergie (<https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>)

Deux catégories de dispositifs de stockage sont distinguées fréquemment : les dispositifs nomades et les dispositifs stationnaires. Les systèmes de stockage stationnaires permettent généralement de stocker de grandes quantités d'énergie sous forme d'énergie mécanique, électrochimique ou sous forme de carburant. L'énergie peut également être

stockée sous forme de carburant comme l'essence, le méthane ou l'hydrogène [4]. Ce dernier peut être produit par une source renouvelable qui alimente un électrolyseur afin de décomposer de l'eau en dihydrogène et en dioxygène. Ces deux gaz peuvent ensuite être utilisés par une pile à combustible afin de répondre aux besoins en électricité non corrélés à la période de production primaire [5]. Enfin, les systèmes de stockage stationnaires électrochimiques sont également très utilisés. C'est notamment le cas des batteries Na/S, développées dans les années 60 qui sont maintenant à maturité commerciale. Cependant, elles fonctionnent à des températures supérieures à 270°C afin de maintenir le soufre sous forme liquide ainsi que la bonne conductivité ionique du séparateur en alumine. Ces hautes températures sont rédhibitoires pour le développement de technologies nomades et engendrent des difficultés de maintenance du système [6]. D'autres batteries comme les redox flow ou les Na-ion pourraient rapidement les concurrencer les batteries Na/S pour le stockage stationnaire [7], [8].

Dans le cadre des systèmes nomades, le stockage doit avoir une autonomie suffisante pour répondre aux besoins de l'utilisateur tout en respectant des contraintes volumiques et gravimétriques. Les systèmes dits générateurs primaires comme les piles des systèmes sont non rechargeables tandis que les générateurs secondaires que sont les accumulateurs, les condensateurs ou les supercondensateurs sont rechargeables. Les systèmes avec carburant comme les piles à combustibles sont souvent considérés comme des dispositifs rechargeables [9]. Ces différents dispositifs sont communément placés dans un diagramme de Ragone qui est un diagramme log/log dans lequel sont représentées leur densité de puissance en fonction de leur densité d'énergie (Figure 1-2), ce qui permet de comparer leurs performances.

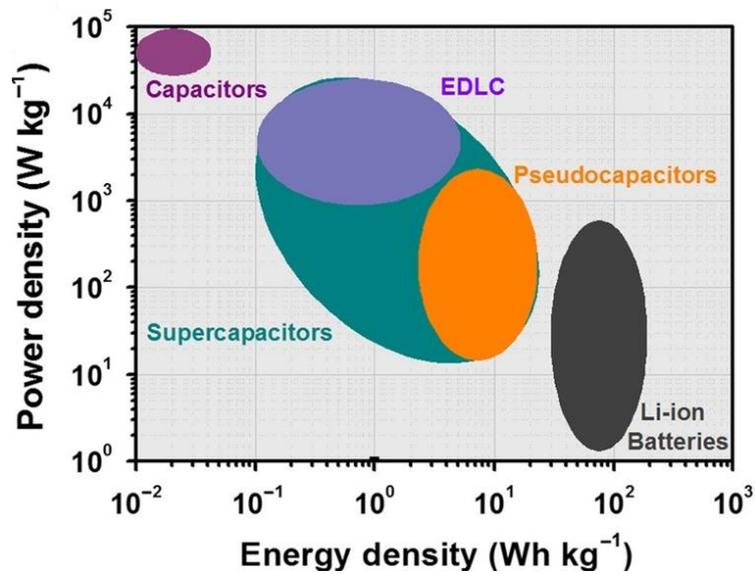


Figure 1-2: Diagramme de Ragone des systèmes de stockage électrochimiques [10]

Ces systèmes présentent des caractéristiques très différentes en terme de densité d'énergie, de densité de puissance, d'autonomie et de durée de vie qui dépendent principalement des mécanismes de stockage mis en jeu. Cette diversité permet à de nombreux secteurs industriels comme la microélectronique ou les transports d'exploiter ces différents dispositifs en fonction de chaque besoin depuis de nombreuses années.

1.II. Les dispositifs électrochimiques rechargeables de stockage de l'énergie

1.II.1. Les condensateurs diélectriques

Les condensateurs sont composés de deux électrodes métalliques séparées par une couche isolante diélectrique. Le stockage s'effectue par accumulation de charges à l'interface entre les électrodes et le diélectrique selon un processus électrostatique : c'est ce qu'on appelle le stockage capacitif. L'accumulation de charges s'effectue rapidement et réversiblement. Grâce au mécanisme de stockage purement électrostatique, les condensateurs présentent une durée de vie remarquable de plusieurs millions de cycle. Les condensateurs diélectriques sont des constituants indispensables en électronique. Ils représentent en moyenne 40 % des composants d'un circuit électrique [11].

La quantité de charge stockée par ce type de dispositif est donnée par l'équation 1 :

$$Q = C * V \quad (Eq.1)$$

Où : Q la quantité de charges stockée (C)

C la capacitance (F)

Et V la tension (V)

De plus la capacitance est définie par :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (Eq.2)$$

Où : ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide (F/m)

ϵ_r la permittivité diélectrique relative du diélectrique

S la surface de l'électrode (m²)

d la distance entre les électrodes (m)

La quantité de charge stockée dépend donc des caractéristiques physiques et géométriques du diélectrique (ϵ_r et d), de la surface des électrodes (S) et de la tension appliquée entre les deux électrodes (V).

1.II.2. Les accumulateurs électrochimiques

Tout comme les condensateurs diélectriques, les accumulateurs sont constitués de deux électrodes. Au sein de celle-ci se produisent des réactions d'oxydoréduction. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte dans lequel se déplacent des ions. Ces réactions d'oxydoréduction permettent de stocker l'énergie selon un processus faradique suivant les équations suivantes :



Un courant électrique est généré par le transfert de charge entre l'oxydant (le réducteur) et l'électrode à l'anode (à la cathode) et ainsi l'énergie chimique est convertie en énergie électrique lors de la décharge comme dans une pile. La réversibilité des réactions permet la recharge de l'accumulateur et est la propriété qui différencie les accumulateurs des piles. En

comparaison avec le processus électrostatique, le procédé faradique possède une capacité de stockage plus importante par unité de masse ou de volume. Toutefois, les réactions d'oxydoréduction possèdent une cinétique beaucoup plus lente, limitant les niveaux de puissance atteignables. L'énergie d'une batterie de capacité C^1 (C) et de tension aux bornes V (V) est donnée par :

$$E = CV \quad (Eq. 4)$$

Il existe une grande diversité d'accumulateurs électrochimiques commerciaux dont chacun possède ses propres caractéristiques. Par exemple, les accumulateurs au Plomb sont très utilisés dans le domaine des transports en raison de leur fiabilité et de leur faible coût malgré des densités d'énergie massique et volumique assez faibles (20 Wh/kg et 100 Wh/L). La toxicité et la pollution liées au plomb sont également un des inconvénients de cette technologie. D'autre part, les technologies dites Li-ion possèdent des densités d'énergie massique et volumique bien plus élevées (200 Wh/kg et 600 Wh/L) mais un coût bien supérieur. Ces accumulateurs sont notamment utilisés dans le secteur de l'électronique portable, dans les nouvelles mobilités électriques ou les objets connectés [12].

1.II.3. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs rechargeables de stockage électrochimique de l'énergie. Le premier brevet concernant ce type de dispositif a été déposé par General Electric en 1957 [13]. Ils sont composés de deux électrodes respectivement positive et négative séparées par un électrolyte. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du supercondensateur, les charges contenues dans l'électrolyte migrent vers l'électrode de charge opposée. Une double couche électrochimique est alors formée à la surface du matériau par un processus électrostatique ce qui autorise des vitesses de charge et de décharge très élevées et donc de délivrer des puissances importantes [14]. Du fait de la grande surface spécifique développée par les matériaux utilisés, la quantité de charge et donc l'énergie adressable est bien plus importante que pour les condensateurs diélectriques classiques. Des réactions

¹ Pour les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs, C représente la capacitance. Pour les accumulateurs, on parle de C comme capacité. Si ces deux grandeurs représentent la quantité d'énergie disponible, les processus impliqués sont différents

faradiques rapides peuvent également avoir lieu et permettent d'augmenter la quantité d'énergie stockée : on parle alors de pseudocapacités, de supercondensateurs pseudocapacitifs ou de pseudo-supercondensateurs. Grâce à cette combinaison entre haute énergie et haute puissance, les supercondensateurs sont très étudiés dans la littérature depuis quinze ans (Figure 1-3). En outre, de par les processus mis en jeu lors des charges/décharges, les supercondensateurs présentent une durée de vie bien plus intéressante que les accumulateurs (Tableau 1-1).

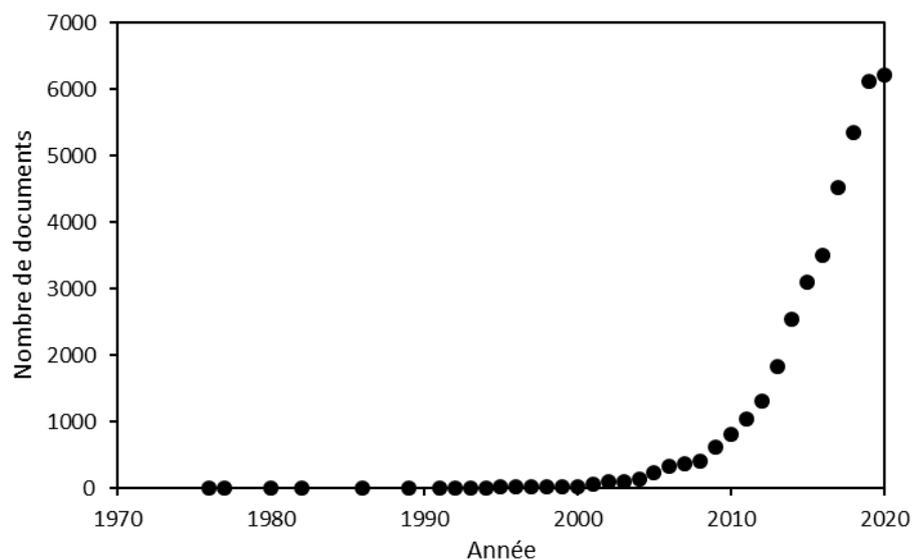


Figure 1-3: Evolution du nombre de publication concernant les supercondensateurs selon les années; chiffres de Scopus avec les mots-clés supercapacitor et ultracapacitor

Pour un supercondensateur idéal de capacitance C (F), de résistance en série équivalente ESR (Ω) et de tension V (V) entre les deux électrodes, l'énergie stockée et la puissance sont données par:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \text{ (J ou Wh)} \quad (Eq.5)$$

$$P = \frac{V^2}{4ESR} \text{ (W)} \quad (Eq.6)$$

On distingue généralement trois sous-types de supercondensateur : les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC), les pseudo-supercondensateurs et les supercondensateurs hybrides (Figure 1-4).

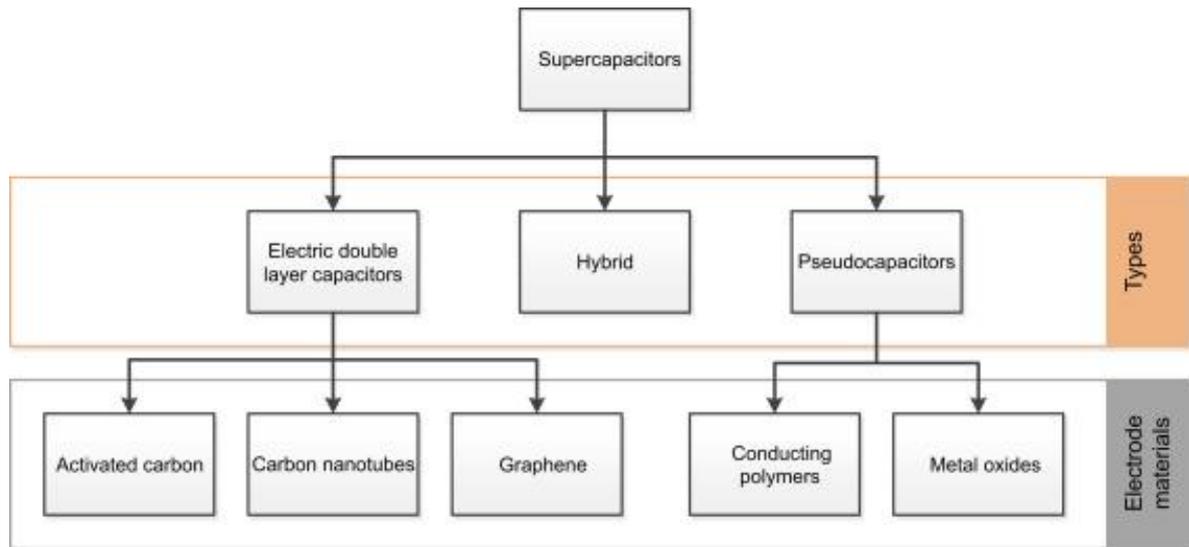


Figure 1-4: Schéma récapitulatif des différents types de supercondensateur ainsi que des principaux matériaux d'électrodes employés [15]

Tableau 1-1 : Récapitulatif des propriétés des dispositifs rechargeable de stockage électrochimique de l'énergie [16]

Dispositif	Condensateur diélectrique	Supercondensateur	Accumulateur
Densité d'énergie (Wh/kg)	<0,1	1-10	10-100
Densité de puissance (W/kg)	>10000	500-10000	<1000
Durée de charge/décharge	10^{-6} - 10^{-3} s	1-30 s	0,3-3 h
Nombre de cycle	Quasiment infini	>500000	~1000

I.III. Les supercondensateurs diélectriques (EDLC), pseudosupercondensateurs et supercondensateurs hybrides

1.III.1. Les composants du supercondensateur

Le supercondensateur quel que soit son type, est composé de deux électrodes (chacune composée d'un collecteur de courant et du matériau actif), d'un électrolyte et d'un séparateur (Figure 1-5).

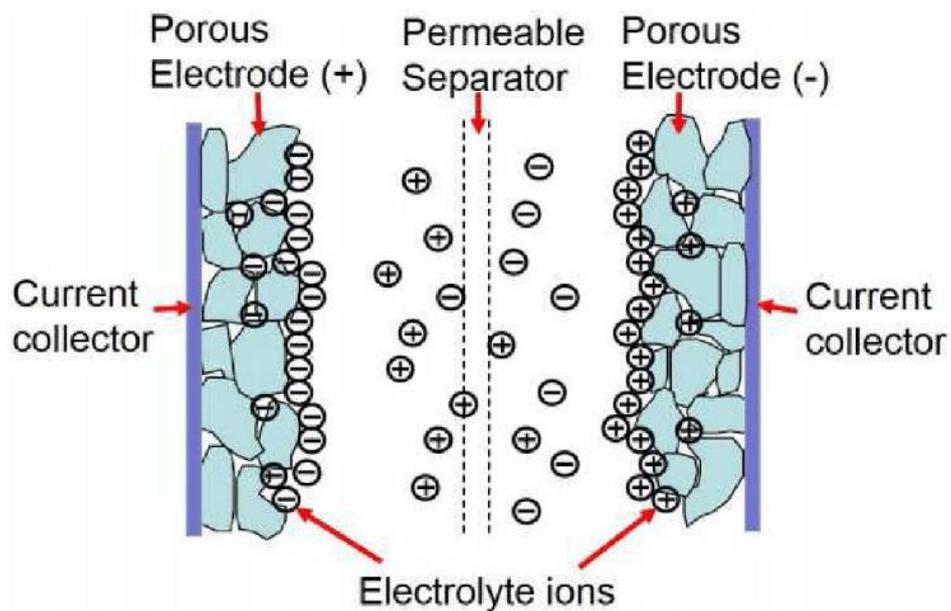


Figure 1-5: Schéma d'un supercondensateur et de ces différents constituants

1.III.1.a. Le collecteur de courant

Le collecteur de courant assure le transfert électronique entre le matériau actif et le circuit extérieur. Les collecteurs sont généralement métalliques afin d'assurer une bonne conductivité électronique. Ils doivent avoir une stabilité chimique importante face à l'électrolyte et aux potentiels appliqués en charge et en décharge. La masse volumique est également importante pour les applications nomades. Pour toutes ces caractéristiques, l'Aluminium est un candidat privilégié pour les applications industrielles. En effet, en plus des caractéristiques décrites précédemment, il est abordable par rapport à de nombreux autres métaux. Il possède également des propriétés mécaniques intéressantes qui permettent de

l'adapter à des procédés industriels en continu de type « roll to roll ». Il peut cependant être sensible à la corrosion en fonction de l'électrolyte utilisé [17]–[19]. L'association du matériau actif sur ce substrat, que ce soit par enduction ou lors de la synthèse, est un paramètre clé à prendre en compte lors de l'élaboration de matériaux actifs pour supercondensateur. De nouveaux collecteurs de courant non métalliques sont en cours de développement. En particulier des collecteurs à base de matériaux carbonés comme le graphène et les nanotubes sont à l'étude [20], [21]. Ces deux matériaux possèdent l'intérêt de jouer le double rôle de collecteurs de courant et de matériau actif. Ils ont à la fois une résistivité comparable aux métaux et une masse volumique plus faible que ceux-ci. Cependant, le prix et l'élaboration à grande échelle de ce type de collecteurs de courant restent encore un frein à leur développement.

1.III.1.b. L'électrolyte

L'électrolyte est l'élément du supercondensateur contenant les ions nécessaires au fonctionnement du dispositif. Ils sont liquides ou solides (céramiques, polymères ou gels) [22]. Ces électrolytes peuvent être aqueux, organiques ou encore des sels liquides à température ambiante, les liquides ioniques. Pour optimiser les performances du supercondensateur, l'électrolyte doit présenter une fenêtre de potentiel la plus large possible et une conductivité ionique la plus importante possible, tout en conservant une bonne stabilité chimique dans le temps pour assurer la durée de vie du dispositif. Une fenêtre électrochimique large ouvre l'accès à des énergies spécifiques élevées alors qu'une bonne conductivité ionique augmente la puissance spécifique.

Les électrolytes aqueux sont composés d'eau dans laquelle sont dissous des ions. Ces ions peuvent provenir de sels dissous dans l'eau ou bien d'acide ou de base aqueuses. Les électrolytes aqueux acides (ex : H_2SO_4 2M) et basiques (ex : KOH 3M) ont des conductivités ioniques importantes (0,8 S/cm) par rapport à celles des électrolytes organiques (10-50 mS/cm) permettant au supercondensateur d'atteindre de très fortes puissances [23]. Cependant, l'eau ayant une faible fenêtre électrochimique, ces électrolytes aqueux ne peuvent généralement fonctionner que sur une plage de potentiel limitée à 1,2 V qui bien souvent abaissée à 1 V afin

d'éviter de former des produits de dégradation comme des gaz [24], ce qui limite l'énergie du dispositif.

La majorité des supercondensateurs commerciaux sont encore fabriqués avec des électrolytes organiques. En effet, leur fenêtre électrochimique est bien plus large (environ 2,7 V) et permet de stocker de plus grandes quantité d'énergie. Cependant, leur conductivité ionique est plus faible [22] que celle des électrolytes aqueux, tout comme la capacitance spécifique générée par le supercondensateur à cause de la constante diélectrique plus faible des électrolytes organiques [25]. Les solvants organiques les plus courants sont le carbonate de propylène (PC) et l'acétonitrile (AcN). Le PC est utilisé pour sa stabilité chimique et sa toxicité moindre par rapport à l'acétonitrile mais il possède une forte viscosité limitant la conductivité ionique (2,3 cp pour le PC contre 0,3 pour AcN) [22]. Ainsi, à basse température ou à température ambiante, l'acétonitrile apparait comme une alternative intéressante et est logiquement l'électrolyte le plus utilisé. Les sels les plus courants sont des ammoniums quaternaires ou les sels lithiés et notamment le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF₄) qui permet d'obtenir des conductivités ioniques les plus élevées (Tableau 1-2).

Tableau 1-2: Conductivité en mS/cm des sels électrolytes fréquemment utilisés en fonction du solvant à 1M à 25°C [23]

Solvant	PC	AcN
<i>LiBF₄</i>	3,4	18
<i>Me₄NBF₄</i>	2,7	10
<i>Et₄NBF₄</i>	13	56
<i>Pr₄NBF₄</i>	9,8	43
<i>Bu₄NBF₄</i>	7,4	32
<i>LiPF₆</i>	5,8	50
<i>Me₄NPF₆</i>	2,2	12
<i>Et₄NPF₆</i>	12	55
<i>Pr₄NPF₆</i>	6,4	42
<i>Bu₄NPF₆</i>	6,1	31
<i>LiClO₄</i>	5,6	32
<i>Me₄NClO₄</i>	2,9	7,7
<i>Et₄NClO₄</i>	11	50
<i>Pr₄NClO₄</i>	6,3	35
<i>Bu₄NClO₄</i>	6	27
<i>LiCF₃SO₃</i>	1,7	9,7
<i>Me₄NCF₃SO₃</i>	9	46
<i>Et₄NCF₃SO₃</i>	11	42
<i>Pr₄NCF₃SO₃</i>	7,8	31
<i>Bu₄NCF₃SO₃</i>	5,7	23

Les liquides ioniques (IL) sont des sels à l'état liquide pour des températures inférieures à 100°C. Certains liquides ioniques, les RTIL (Room Temperature Ionic Liquids) se trouvent à l'état fondu à température ambiante. Les liquides ioniques sont composés d'un cation organique (ammonium quaternaire, imidazolium, phosphonium, pyridinium...) et d'anions de coordination (acétates, halogénures, hexafluorophosphates, tétrafluoroborates...). Ils peuvent être utilisés comme électrolyte dans les supercondensateurs sans ajout de solvant. Ces liquides ioniques sont également reconnus pour être plus sûrs que les électrolytes organiques puisqu'ils possèdent des pressions de vapeur très faibles, limitant les risques d'explosion à haute température [26]. Leur atout principal reste leur fenêtre de stabilité électrochimique très large qui les rend très intéressants pour les supercondensateurs à haute densité d'énergie [27]. Toutefois, leur conductivité ionique reste faible du fait, notamment, de leur forte viscosité ce qui limite la puissance spécifique accessible [28]. De plus, il est désormais établi que certains liquides ioniques parmi lesquels EMITFSI sont un facteur supplémentaire de corrosion des collecteurs de courant [29] bien que le dépôt de polymère puisse protéger le métal [30]. Enfin un obstacle majeur au développement de ce type d'électrolyte reste son prix par rapport aux électrolytes organiques et surtout aux électrolytes aqueux. Il existe désormais une grande variété de liquides ioniques bien décrite dans la littérature et donc disponibles commercialement (Figure 1-6).

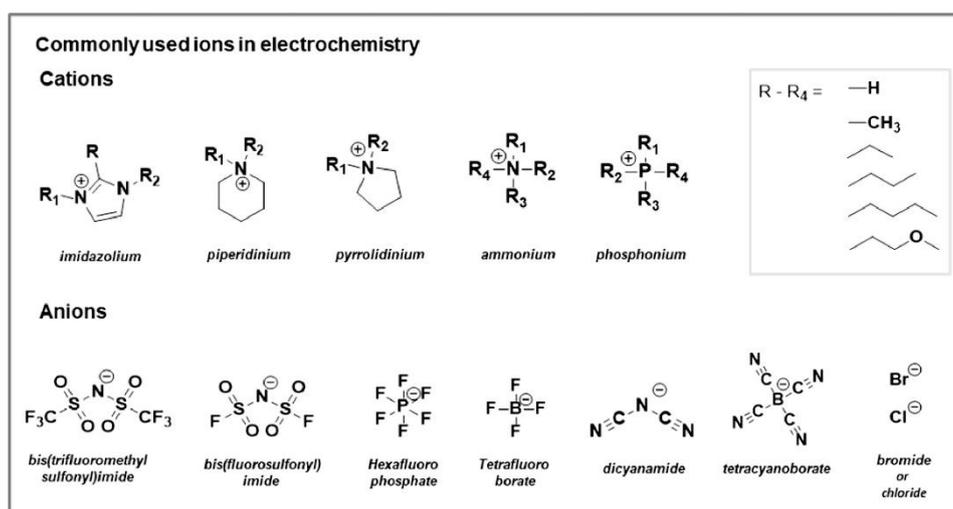


Figure 1-6: Cations et anions fréquemment rencontrés dans la littérature traitant des IL [31]

Récemment, des électrolytes bi redox ont été étudiés. Ces électrolytes, en plus de leur rôle de compensation de la charge, peuvent être oxydés et réduits et transmettent les charges produites au matériau d'électrode, ce qui permet de doubler la capacitance de l'électrode [32].

1.III.1.c. Le séparateur

Le séparateur est un isolant électrique qui permet d'éviter les courts circuits entre les deux électrodes tout en permettant le transport des ions de l'électrolyte. Cette membrane poreuse épaisse de quelques micromètres est caractérisée par sa porosité. Pour chaque électrolyte, on peut trouver un séparateur adapté optimisant la diffusion ionique et diminuant ainsi la résistance interne du système. La porosité et la mouillabilité du séparateur doivent être adaptées à chaque électrolyte. Sa stabilité chimique doit également être appropriée afin de ne pas impacter sa tenue mécanique pour qu'il puisse éviter le contact des électrodes entre elles. Dans le domaine des supercondensateurs, ce sont majoritairement des séparateurs à base de polypropylène et de polyéthylène dits « Celgard » qui sont utilisés bien que d'autres membranes à base de cellulose ou de polymères puissent être utilisés [33], [34].

1.III.1.d. Le matériau actif

Le matériau actif est le composant du supercondensateur qui permet de stocker les charges. Il est lié au collecteur de courant qui permet à la fois de charger le matériau actif ou de collecter les charges en décharge. L'association du matériau actif et du collecteur de courant peut être effectué soit lors de la synthèse, soit à posteriori par des procédés comme l'enduction. Si le matériau actif est identique sur chacune des électrodes, on parle de supercondensateurs symétriques. Son épaisseur et sa densité doivent également être adaptées à l'application visée. En effet, des films trop fins ou trop peu denses limitent les performances du dispositif industriel car la contribution massique du collecteur de courant voire la quantité d'électrolyte à ajouter deviennent alors trop importantes [35]. Si les deux électrodes sont composées d'un matériau différent, on parle de supercondensateur asymétrique. En fonction du matériau actif choisi, le processus de stockage de charge est différent. C'est donc le choix du type de matériau qui

régit si le supercondensateur est un supercondensateur diélectrique, un pseudo-supercondensateur ou un supercondensateur hybride (aussi appelé condensateur Li-ion). Ces dispositifs ainsi que les matériaux utilisés sont décrits par la suite.

1.III.2. Les supercondensateurs diélectriques (EDLC)

Les EDLC sont les dispositifs de supercondensateur les plus répandus et les plus matures à l'échelle industrielle. En effet des sociétés comme Maxwell, Panasonic ou encore Nippon Chemi-Con ont développé une gamme commerciale de supercondensateur type EDLC. Ils sont utilisés dans l'industrie automobile dans la technologie « Start&Stop » qui permet le redémarrage du moteur après un arrêt à un feu ou dans des embouteillages. Toujours dans le secteur automobile, certains véhicules hybrides ou 100 % électriques sont équipés de systèmes régénératifs (système KERS) permettant de convertir l'énergie cinétique générée au freinage pour recharger la batterie principale ou limiter son utilisation lors des phases d'accélération. Cette technologie a également été adaptée à d'autres types de véhicule comme les métros (Séoul), des bus et des tramways. Ils se chargent à chaque arrêt en quelques dizaines de secondes et peuvent parcourir jusqu'à 4 km entre chaque recharge. Dans l'aéronautique, Airbus a équipé ses A380 de supercondensateurs pour l'ouverture d'urgence des portes. Enfin dans le secteur de l'outillage électronique nécessitant de la puissance, BATAVIA® a sorti une gamme se rechargeant en une minute basée sur les supercondensateurs.

1.III.2.a. Le principe de double couche électrochimique

Les EDLC reposent sur le processus capacitif : grâce à l'effet électrostatique induit par la polarisation des électrodes, les charges contenues dans l'électrolyte migrent vers l'interface électrolyte/électrode de signe opposé. Les charges sont ioniques dans l'électrolyte tandis qu'elles sont sous forme d'électron du côté de l'électrode. La double couche formée a été dans un premier temps modélisée par Helmholtz en 1879 [36]. La charge de l'électrode est neutralisée par une couche d'ions de signe opposé à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Une distance d sépare donc les deux couches chargées. C'est le modèle le plus simple. Ce premier modèle prédit une capacité différentielle constante indépendante de la densité de charge, qui dépend de la constante diélectrique du solvant électrolytique et de l'épaisseur de

la double couche d. (Figure 1-7.a) Ce modèle ne prend pas en compte la diffusion, la solvatation des ions ou l'adsorption des ions à la surface de l'électrode. Le modèle de Gouy-Chapman propose également que les ions de charge opposée forment une couche à la surface mais celle-ci est diffuse contrairement au modèle d'Helmholtz où la double couche est compacte. Ce modèle suppose une chute de potentiel interfacial qui s'atténue progressivement en fonction de la distance [37], [38]. Aussi, ce modèle prend en compte la présence du contre-ion dans la double couche ainsi que la concentration volumique des ions. L'épaisseur de la double couche est partiellement déterminée par la capacité de déplacement des ions solvatés dans l'électrolyte. Le potentiel décroît alors de manière exponentielle par rapport à la distance de l'interface électrode/électrolyte (Figure 1-7.b). Ce modèle présente cependant des limites lorsque les doubles couches sont fortement chargées. Le modèle de Stern est proposé en 1924 [39] comme une combinaison des deux modèles d'Helmholtz et de Gouy-Chapman. En effet, par rapport au modèle de Gouy-Chapman, il introduit une couche d'ions compacte proche de la surface de l'électrode, de manière analogue au modèle d'Helmholtz. Cette couche est appelée couche de Stern. Ensuite, une couche de diffusion plus éloignée de l'interface tient compte de la présence du contre-ion solvaté, comme dans le modèle de Gouy-Chapman (Figure 1-7c).

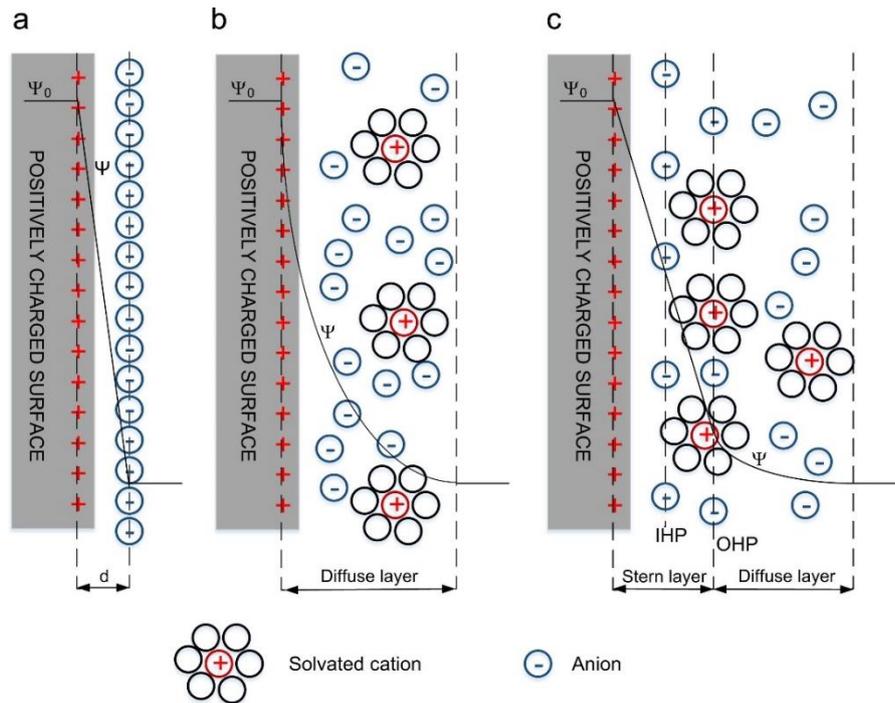


Figure 1-7: Schéma a) de la double couche électrochimique d'Helmholtz b) de la double couche électrochimique de Gouy-Chapman c) de la double couche électrochimique de Stern [15]

Selon ce dernier modèle, la capacitance totale C_{tot} de la double couche électrochimique s'exprime par la relation :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Diff}} \quad (Eq.7)$$

Où C_{Stern} est la capacitance de la couche de Stern et C_{Diff} la capacitance de la couche de diffusion.

1.III.2.b. Surface spécifique et porosité

Le processus de stockage capacitif s'appuyant sur le principe de double couche électrochimique, la surface spécifique (m^2/g) joue alors un rôle primordial dans la capacité de stockage d'un matériau d'électrode de supercondensateur (Figure 1-8). Cette surface spécifique est le plus souvent déterminée par des techniques de sorption de gaz tels que l'azote, l'argon ou le CO_2 à la surface du matériau. La porosité d'un matériau joue un rôle primordial sur la surface spécifique et donc sur la capacitance d'un matériau. C'est la raison pour laquelle des matériaux à large surface spécifique (1000 à 3000 m^2/g) comme le carbone activé sont fréquemment utilisés pour l'application supercondensateur [40]. Cependant, cette

porosité doit être optimisée : des pores peuvent être trop étroits pour que les ions solvatés puissent les pénétrer et exploiter cette surface pour le stockage de charge. On distingue généralement trois classes de pores : les micropores (inférieurs à 2 nm), les mésopores (entre 2 et 50 nm) et les macropores (supérieurs à 50 nm). Les micropores seraient donc difficiles à exploiter puisqu'ils sont de taille inférieure à l'ion solvaté. Cependant, il semblerait que les ions puissent perdre une partie de leur sphère de solvation pour pénétrer dans ces micropores [41].

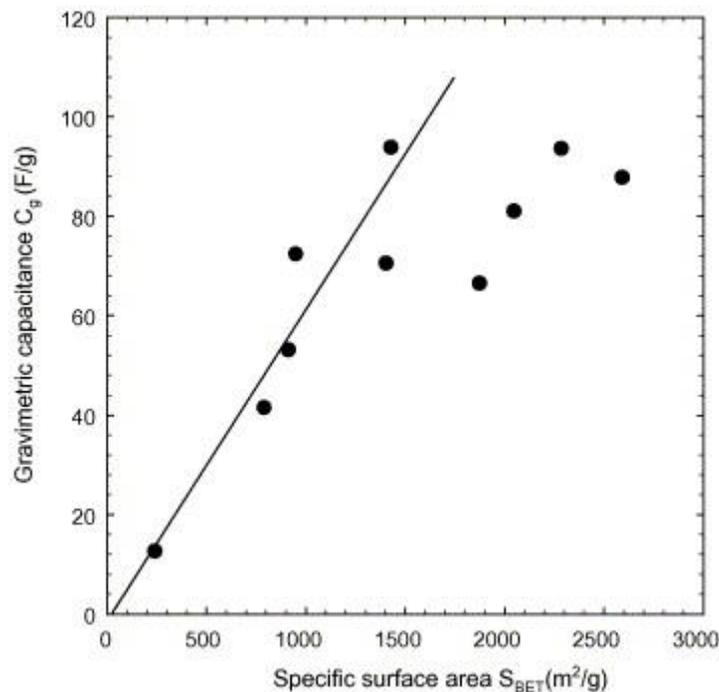


Figure 1-8: Influence de la surface spécifique des carbones activés sur la capacitance en milieu liquide ionique [42]

1.III.2.c Les matériaux actifs d'EDLC

Les carbones activés

Les premiers matériaux étudiés pour les électrodes d'EDLC sont les carbones activés (CA) principalement grâce à leur large surface spécifique (1000 à 3000 m^2/g), leur large distribution de porosité allant du micropore au macropore et leur faible prix [14]. Ce sont des carbones à structure plutôt désordonnée issus de charbon, de dérivés organiques naturels ou de dérivés synthétiques qui subissent une étape d'activation physique et/ou chimique afin d'augmenter leur porosité [43]. L'activation physique est basée sur une carbonisation ou par une attaque oxydante [44], [45]. Cette activation permet d'éliminer les espèces non carbonées

du précurseur. Les attaques chimiques sont effectuées par des bases alcalines, des acides, des chlorures ou des carbonates [40], [46]. Des capacitances massiques jusqu'à 300 F/g ont été observées en milieux aqueux [14] tandis qu'elles sont limitées à 120 F/g en milieu organique [47] et 60 F/g en liquide ionique [26]. La structure complexe de la porosité des CA n'est pas toujours entièrement accessible pour des ions de grande taille ou des électrolytes visqueux comme les liquides ioniques [42]. On peut associer au CA d'autres matériaux comme les carbones dérivés de carbures (CDC) ou les « Templated carbon » (TC). Dans le cas des CDC, le précurseur est une céramique de type MC où M est un métal. Celui-ci est le plus souvent éliminé par chloration afin de former un édifice carboné poreux. Les TC reposent sur le dépôt de carbone sur un squelette de morphologie maîtrisée à large surface spécifique (MOF, nanoparticules, ...). Le squelette est ensuite éliminé mais le carbone conserve sa surface spécifique déterminée par la matrice initiale.

Le graphène

Le graphène, isolé pour la première fois par exfoliation en 2004 [48], est une des formes allotropiques du carbone. C'est un matériau bidimensionnel constitué d'hexagones de carbone sp^2 . Il présente une excellente conductivité électrique (10^6 S/cm), une bonne stabilité chimique et thermique (5300 W/m.K) [49] ainsi qu'une très bonne surface spécifique, pouvant monter à 2600 m^2/g [50]. Si par définition le graphène n'est constitué que d'un monofeuillet, on trouve régulièrement dans la littérature sous l'appellation de graphène des matériaux constitués de quelques feuillets. La méthode d'exfoliation ne permettant pas de produire du graphène à l'échelle industrielle, d'autres voies de synthèse ont été étudiées. La plus répandue consiste à oxyder puis réduire du graphite selon des méthodes dérivées de celle de Hummers [51]. Cependant, cette méthode engendre généralement à des graphènes de quelques feuillets, assez défectueux, avec un taux d'oxygène résiduel supérieur à 0,5 % pouvant être un frein pour certaines applications. La CVD permet également de produire du graphène en grande quantité avec une qualité supérieure aux méthodes d'oxydo-réduction et apparaît comme une voie prometteuse pour le développement des technologies à base de graphène [52]. Le graphène est un matériau assez répandu dans la littérature pour l'élaboration d'électrode de supercondensateur [53]. Cependant l'élaboration d'électrode de supercondensateur à base graphène est limitée par la réagglomération des feuillets lors de la mise en forme de l'électrode. En milieu aqueux, le graphène peut atteindre des valeurs de capacité de 200 F/g [54] tandis

que ces valeurs sont limitées à 120 F/g [55] en milieu organique et 75 F/g dans les liquides ioniques [56].

Les nanotubes de Carbone

Etant à la fois très légers, conducteurs, possédant une large surface spécifique et permettant un stockage capacitif des charges, les NTC sont des candidats très intéressants pour les électrodes de supercondensateur. Les CNT peuvent être enchevêtrés [57] ou être alignés (VACNT, Vertically Aligned Carbon Nanotubes) [58]. Les VACNT possèdent de nombreux avantages sur les NTC enchevêtrés. En effet, l'organisation anisotrope facilite la circulation des ions de l'électrolyte dans le matériau grâce aux canaux de diffusion. De plus, ces VACNT sont obtenus directement sur substrat et ne nécessitent donc pas l'utilisation de liant supplémentaire ce qui réduit la résistance de contact aux interfaces. Le liant vient également réduire la surface active disponible en plus d'ajouter une masse inerte qui réduit les performances de l'électrode [59].

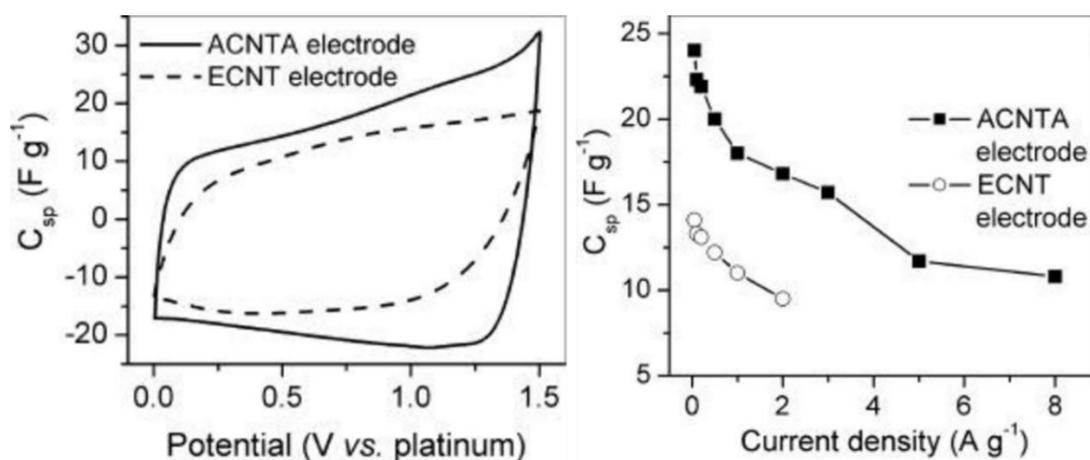


Figure 1-9: Gauche : profils de voltampérométrie cyclique des VACNT et des CNT enchevêtrés à 25 mV/s et droite : évolution des capacités massiques en fonction de la densité de courant massique lors de charges/décharges galvanostatiques dans EMIBF₄ [59]

Les profils de voltammogramme de Zhang *et al.* [59] (Figure 1-9) montrent une allure plus rectangulaire pour les VACNT, synonyme de meilleure circulation de l'électrolyte et d'une plus faible résistance, et également des capacités massiques plus élevées. Ces résultats sont confirmés par les études galvanostatiques aux faibles densités de courant (24 F/g pour les VACNT contre 14 F/g pour les CNT enchevêtrés). Ces différences sont expliquées par l'organisation et la largeur de la porosité pour les VACNT. Ces résultats ont été vérifiés par d'autres études qui montrent également l'intérêt de l'alignement des NTC pour des

applications supercondensateur [60], [61]. Différentes caractéristiques des VACNT influent sur les performances de l'électrode. En effet, le premier facteur que l'on peut souligner est le nombre de parois constituant les NTC. Les NTC étant clos aux extrémités, seul le feuillet externe contribue à l'interface électrode/électrolyte. Tous les autres feuillets ajoutent une masse inactive. Il serait donc idéal de travailler avec des SWCNT alignés ou des MWCNT avec très peu de parois afin d'optimiser les performances gravimétriques [62]. La densité du tapis a également un rôle très important sur les capacitances surfacique et volumiques. A cause du caractère hydrophobe des NTC, les électrolytes aqueux peuvent avoir des difficultés à accéder à l'ensemble du volume des tapis s'ils sont trop épais. La présence de carbone désorganisé vient également rendre la comparaison entre les travaux des différentes équipes difficile. En effet, le carbone désorganisé est un sous-produit fréquent des synthèses CVD. Il s'observe entre les NTC ce qui réduit l'espace intertube. Ce carbone désorganisé a une contribution capacitive non négligeable bien qu'il abaisse dans le même temps la circulation de l'électrolyte dans le tapis [63]. Enfin, les défauts dans la structure cristalline jouent également un rôle dans les performances du tapis. Ces défauts structuraux qui abaissent la conductivité des NTC peuvent participer à abaisser la puissance du dispositif. Dans le même temps, ils peuvent augmenter légèrement la surface spécifique développée par les NTC et donc la capacitance. Ces défauts peuvent également contribuer de manière pseudocapacitive pour augmenter l'énergie [64]. De manière générale, les VACNT sont moins utilisés comme matériaux actifs dans le domaine des supercondensateurs. Par rapport aux carbones activés et aux graphènes, leur surface spécifique et leur densité sont plus faibles ce qui impacte leurs capacitances massique et volumique [65] (Figure 1-10). Ils sont cependant particulièrement pertinents dans le cadre de réalisation de composite avec des matériaux pseudocapacitifs afin de réaliser des pseudo-supercondensateurs [66]–[69]. L'anisotropie des VACNT est alors très utile pour maximiser la surface d'échange entre le matériau pseudocapacitif et l'électrolyte. La synthèse des NTC et plus particulièrement des VACNT sera présentée dans la partie 2 de ce chapitre bibliographique.

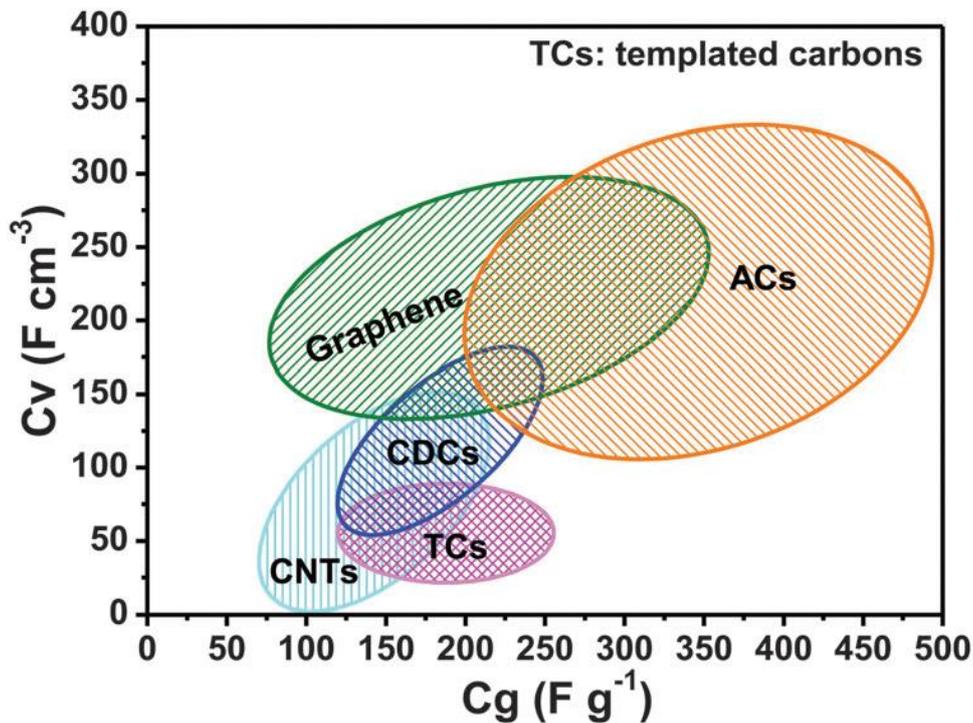


Figure 1-10: Capacitances massiques et volumiques des différentes espèces de carbone étudiées comme matériaux de supercondensateur [70]

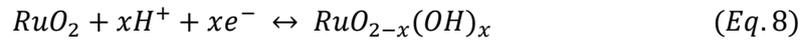
1.III.3. Les pseudo-supercondensateurs

Dans le but d'augmenter l'énergie stockée par les supercondensateurs, il est possible d'exploiter des réactions faradiques rapides en plus du processus de stockage capacitifs. Du fait du mécanisme de stockage impliqué, les puissances attendues pour ce type de dispositifs sont inférieures à celles des EDLC.

1.III.3.a. Les processus pseudocapacitifs pour supercondensateur

Conway sépare les processus faradiques impliqués dans les pseudosupercondensateurs en trois catégories : la pseudocapacitance redox, la pseudocapacitance d'intercalation et le dépôt de couche mince (Figure 1-11) [71]. Dans ce dernier cas, des ions présents dans l'électrolyte se déposent à la surface d'une électrode sous l'application d'un potentiel. Ce mécanisme, aussi appelé « plating » a été étudié pour des ions métalliques qui peuvent former des couches minces à la surface d'un autre métal [72].

La capacitance rédox est observée lorsque des ions de l'électrolyte sont absorbés électrochimiquement à la surface du matériau d'électrode, impliquant un transfert de charge. Ce processus a en premier lieu été identifié sur des couches minces d'oxyde de Ruthénium (RuO_2) [73]. En effet, les protons de l'électrolyte peuvent venir réagir avec l'oxygène de RuO_2 pour former un hydroxyde selon l'équation suivante :



Cependant, dans le cas de cet oxyde, malgré le processus faradique, les voltammogrammes présentent une forme rectangulaire comme les matériaux purement capacitifs. Ce matériau, bien qu'impossible à utiliser à l'échelle industrielle en raison du prix du Ruthénium, reste un matériau modèle dans la compréhension des mécanismes pseudocapacitifs en milieu aqueux. Ces effets pseudocapacitifs peuvent également être observés sur des carbones fonctionnalisés avec des hétéroatomes dans les électrolytes adéquats.

La pseudocapacitance d'intercalation consiste en l'insertion d'ions dans un matériau électroactif sans changement de la structure de celui-ci. L'ion diffuse alors par des canaux ou entre les couches de la structure cristallographique du matériau d'électrode. Dans le cas de Nb_2O_5 , le processus faradique intervient lors du changement d'état d'oxydation du Niobium de Nb^{5+} à Nb^{4+} lors de l'insertion de deux ions Li^+ [74]. Il existe plusieurs modèles permettant de séparer les contributions faradiques, pseudocapacitives et capacitives comme celui de Trasatti et Dunn-Conway [75], [76].

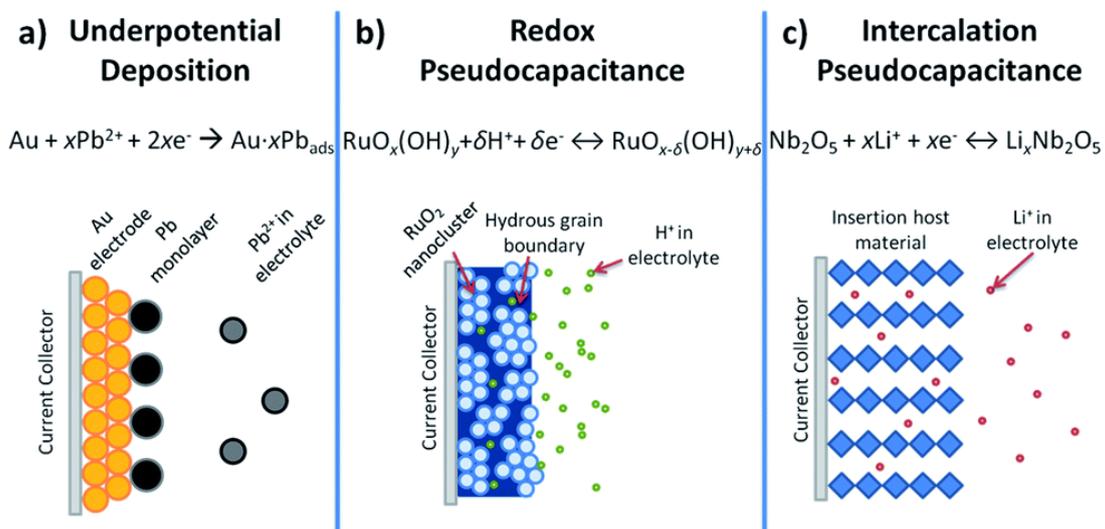


Figure 1-11: Schéma des trois mécanismes faradiques pseudocapacitifs identifiés par Conway [25]

1.III.3.b. Les matériaux pseudocapacitifs rédox

Les oxydes métalliques

Les matériaux pseudocapacitifs les plus étudiés sont les oxydes métalliques, notamment grâce à leur capacitance théorique importante pouvant dépasser les 1200 F/g [77]. Outre l'oxyde de Ruthénium présenté précédemment, de nombreux oxydes plus abordables sont étudiés. Ils présentent une conductivité électronique intéressante et leur coût est assez accessible permet d'imaginer un développement industriel de ce type de matériaux. Une grande variété d'oxydes a été étudiée (V_2O_5 [78], Fe_3O_4 [79], SnO_2 [64], NiO [81], MoO_x [82], IrO_2 [83], ...). Cependant, les oxydes les plus couramment employés restent les oxydes de Manganèse [24] et leurs polymorphes [84]. En effet, le manganèse est un élément très abondant, non toxique et très abordable. Ces oxydes de manganèse peuvent subir des réactions de transfert de charge grâce à leur capacité à insérer facilement des cations (H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+) en surface des particules. Cependant, les freins au développement des supercondensateurs à base d'oxydes métalliques restent leur faible durée de vie et la faible fenêtre électrochimique pour ceux d'entre eux qui nécessitent un électrolyte aqueux [85]. Il faut également travailler sur la mise en forme et la porosité de ces oxydes afin de pouvoir adapter leurs bonnes performances à l'échelle industrielle [86].

Les MXènes

Les MXènes ont été découverts en 2011 [87]. Ce sont des carbures ou des nitrures de métaux de transition sous forme de feuillets avec une formule brute $M_{n+1}X_n$, où M le métal de transition, X le carbone ou l'azote et n un entier allant de 1 à 4. Les cristaux ont une épaisseur de quelques couches atomiques. Ces phases sont généralement obtenues par délamination de phases dites MAX. Dans ces phase MAX, A est un élément du groupe A du tableau périodique. Celui-ci est éliminé, souvent par des anions fluorures, afin de former le MXéne [88]. Ces matériaux possèdent une conductivité électrique élevée [89] ainsi que la capacité d'intercaler différents cations [90]. Ils sont donc étudiés dans le domaine du stockage de l'énergie et notamment pour des supercondensateurs. Ainsi, des capacitances dépassant les 300 F/g ont été observées en milieu aqueux [91] et 85 F/g en milieu organique.

Les polymères conducteurs électroniques (PCE)

Les PCE sont des matériaux pseudocapacitifs ayant une capacitance comprise entre 100 et 750 F/g. Les polymères sont des macromolécules constituées d'un assemblage répétitif de sous-unités (monomère). Ces matériaux étant organiques, ils présentent l'intérêt d'être relativement peu chers, légers et abondants. Les PCE ont la particularité d'être conducteur à l'état dopé en raison de la conjugaison de leurs liaisons chimiques. Sous l'application d'un potentiel, ils ont la capacité d'être oxydés ou réduits réversiblement. On parle alors de dopage électrochimique du PCE. Dans le cas de l'oxydation du PCE, on utilise la dénomination de dopage p. Pour la réduction, c'est le dopage n. En fonction de la nature du PCE, ils peuvent être utilisés dans les électrolytes aqueux ou organiques. Les dispositifs à base de PCE sont classés en quatre catégories selon le type de dopage utilisé sur chacune des électrodes. On appelle supercondensateur de type I, les supercondensateurs symétriques fonctionnant en dopage p sur chacune des électrodes. Les deux électrodes du supercondensateur de type II se chargent et se déchargent également en dopage p mais le dispositif est asymétrique, c'est-à-dire que chacune des électrodes sont constituées d'un PCE différent. Le supercondensateur de type III est un supercondensateur symétrique mais la négative est exploitée en dopage n et la positive en dopage p. Le supercondensateur de type IV est lui asymétrique mais les dopages n et p sont respectivement exploités à pour la négative et la positive [92]. De plus amples détails sur les PCE seront donnés en partie IV de ce chapitre.

Ces matériaux pseudocapacitifs sont rarement exploités seuls pour l'application supercondensateur. En effet, ils sont généralement associés à des matériaux carbonés afin d'augmenter leur surface spécifique et leur conductivité électrique. L'anisotropie des VACNT est par exemple très utile pour maximiser la surface d'échange entre le matériau pseudocapacitif et l'électrolyte. Ces gaines de dimensions nanométriques limitent les phénomènes d'agglomération fréquemment rencontrés par de nombreuses poudres nanométriques ou les expansions volumiques menant à la rupture des nanocristaux au cours de la du cycle de charge/décharge [93]. De plus, les VACNT permettent d'éviter de rajouter des liants et des conducteurs électroniques inactifs nuisant aux performances de l'électrode. Il faut cependant trouver la méthode de dépôt adéquate pour le matériau pseudocapacitif à la surface de l'électrode. Des méthodes d'imprégnation, de synthèse dans le matériau par voies oxydantes ou des voies électrochimiques sont fréquemment étudiées.

1.III.4 Les supercondensateurs hybrides

Afin de regrouper les fortes densités d'énergie des accumulateurs électrochimiques et les fortes densités de puissance des supercondensateurs, des supercondensateurs dits hybrides ont été développés avec une électrode négative de type batterie (anode) et une électrode positive d'EDLC. Les dispositifs les plus répandus sont les supercondensateurs hybrides avec un électrolyte lithié et une électrode négative issue des technologies de batteries Li-Ion [94]. On les appelle supercondensateur Li-Ion. Dans ce cas, les ions Li^+ de l'électrolyte s'intercalent dans le matériau constituant l'électrode négative tandis que l'anion est adsorbé à la surface de la positive. L'intérêt de ce type de dispositif repose notamment sur le fait que l'ensemble de la plage capacitive de la positive peut être utilisée, contrairement à des dispositifs capacitifs symétriques où cette plage est divisée. La fenêtre électrochimique de la cellule peut donc être proche de 4V. Ces supercondensateurs présentent généralement des densités d'énergie très prometteuses mais du fait de l'utilisation d'une électrode faradique, leur durée de vie est limitée [95].

2. Propriétés et synthèse des nanotubes de Carbone

Les NTC multi feuillets (MWCNT: Multi-Walled Carbon NanoTube) ont été observés par la première fois en 1991 par Iijima (Figure 2-1) [96]. Ces NTC sont issus d'une méthode de synthèse par arc électrique. Cependant la découverte des NTC pourrait être plus ancienne. En effet, en 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont observé des objets de carbone tubulaires par microscopie électronique en transmission sans avoir la résolution suffisante pour distinguer les feuillets de graphène. Il faut attendre 1993 pour observer pour la première fois les NTC mono feuillets (SWCNT: Single-Walled Carbon NanoTube) [97], [98] (Figure 2-1).

Depuis ces découvertes, la littérature est très abondante sur ces objets, notamment grâce à leurs propriétés exceptionnelles. La recherche se concentre à la fois sur les applications de ces nanostructures mais également sur leurs modes de synthèse afin de permettre un

développement industriel de ce type de matériaux. Leur modification est également un point clé afin d'élargir les champs d'applications.

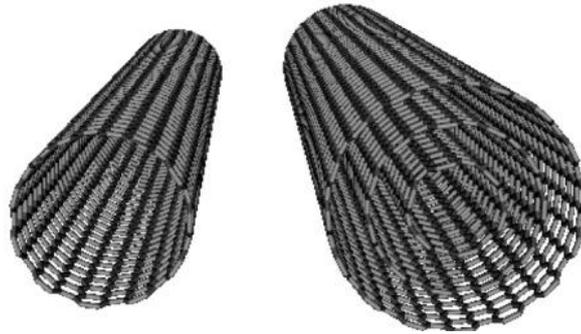


Figure 2-1: Schéma de coupe d'un nanotube de carbone monofeuillet et d'un nanotube de carbone multifeuillet

2.1. Généralités sur les NTC

2.1.1. Morphologies et structures

Les NTC sont composés d'un ou de plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés aux extrémités par une demie sphère de type fullerène. Deux familles de NTC se distinguent en fonction de leur nombre de parois : les SWCNT qui ne possèdent qu'un feuillet et les MWCNT qui en possèdent plusieurs. Dans le cas de MWCNT, l'espace entre les différents feuillets est de 0,34 nm [99]. Ces objets possèdent un diamètre allant de 1 à 100 nm selon le nombre de feuillets, ce qui les classe parmi les nanomatériaux. Leur longueur peut atteindre quelques centimètres [100].

2.1.2. Propriétés des nanotubes de carbone

2.1.2.a. Les propriétés électroniques et électriques

En fonction de leur chiralité, les SWCNT peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. En effet, les NTC chaises sont métalliques. Pour ceux dont $n-m = 3j$ ou j un entier non nul, leur comportement électrique est celui d'un semi-conducteur à gap faible. Tous les autres sont semi-conducteur à bande large [101]. On peut donc adapter les propriétés électriques des

SWCNT en contrôlant la chiralité, ce qui en fait un matériau intéressant pour l'électronique [102]. Les MWCNT sont eux considérés comme métalliques et peuvent atteindre des valeurs de conductivité et de résistivité électriques du même ordre de grandeur que des métaux comme le Cuivre [103], [104]. Les câbles électriques sont aujourd'hui majoritairement à base de Cuivre. Cependant, en raison du poids et de l'augmentation du prix de celui-ci, de nouveaux matériaux sont à l'étude pour le remplacer. Les NTC sont des candidats sérieux puisqu'ils présentent l'avantage d'être plus légers et permettraient, dans le milieu des transports, de réduire le poids de ces câbles. Cependant la mise en forme de ces matériaux n'est pas encore au point et des études sont en cours pour réduire la résistivité qui est augmentée par des problèmes de contacts entre les NTC [105], [106]. Ces bonnes propriétés de conductivité des NTC sont nécessaires pour les applications dans le domaine du stockage de l'énergie.

2.1.2.b. Les propriétés mécaniques

Outre leurs propriétés électroniques et électriques, les NTC ont des caractéristiques mécaniques particulièrement intéressantes. En effet, d'après les simulations, leur module d'Young en traction serait 10 fois supérieur à celui de l'acier (2 TPa contre 200 GPa) [107]. Ces propriétés ont été vérifiées expérimentalement [108]. Les NTC présentent également une flexibilité remarquable: ils peuvent être pliés jusqu'à 110° sans déformation irréversible [109]. Ces formidables propriétés mécaniques, provenant de la force de la liaison C=C, couplées à leur légèreté en font un matériau prometteur pour des matériaux composites de structure 1D, 2D ou 3D [110]. En effet, ils pourraient remplacer avantageusement des matériaux comme les fibres de carbone déjà largement utilisées dans des secteurs à forte valeur ajoutée nécessitant des structures robustes et légères comme l'aéronautique ou le spatial.

2.1.2.c. Les propriétés thermiques

La conductivité thermique des NTC le long de leur axe est excellente (jusque 6600 W/m.K), notamment pour les SWCNT [111]. Cette propriété peut être utilisée pour réaliser des matériaux servant d'interface thermique. Les NTC verticalement alignés (VACNT) sont

particulièrement intéressants puisqu'on peut imaginer réaliser des conducteurs thermiques anisotrope [112]. Ces matériaux d'interface thermique (TIM) peuvent être utilisés pour refroidir des dispositifs d'électronique de puissance [113]. Les principales difficultés viennent de l'intégration de ces VACNT, même peu dense, dans une matrice, sans rompre l'alignement afin de garder la propriété unidirectionnelle [114].

2.1.2.d. Autres propriétés des NTC

Les NTC sont parmi les matériaux qui absorbent le mieux les ondes électromagnétiques et notamment celle dans le domaine du visible. Des VACNT sont d'ailleurs encore considérés comme le matériau le plus sombre connu jusqu'à présent (99,965 % de la lumière visible absorbée) [115]. Des applications dans le domaine de la peinture ou encore dans des domaines nécessitant des détecteurs ultrasensibles d'ondes électromagnétiques comme l'astronomie sont donc envisageables. Grâce à leur diamètre de quelques nanomètres, les NTC peuvent également être utilisés comme membrane de filtration pour l'eau. Il est en effet possible de désaliniser l'eau ou de retirer des éléments comme des métaux lourds avec des membranes à base de NTC [116], [117]. Cette technologie permettrait de démocratiser l'accès à l'eau potable. Les NTC peuvent également être utilisés comme adhésif. Contrairement à de nombreux adhésifs, leur pouvoir d'adhésion s'accroît avec la température ce qui en fait un candidat intéressant dans de nombreux domaines où de hautes températures sont impliquées [118].

2.II. Les méthodes de synthèse

Depuis leur découverte en 1991, de gros progrès ont été réalisés concernant la synthèse des NTC pour exploiter à grande échelle leurs propriétés exceptionnelles décrites précédemment. De manière générale, on distingue les voies de synthèse physique des voies de synthèse chimique.

2.II.1. Les méthodes physiques

Les voies de synthèse physiques sont basées sur la sublimation d'une source de carbone solide. Ces méthodes nécessitent une haute température (3000-4000°C). Les techniques les plus couramment utilisées sont l'arc électrique [119] et l'ablation LASER [120] même s'il y a d'autres alternatives comme le four solaire [121] ou la torche à plasma [122]. Ces méthodes permettent de produire des SWCNT ou des MWCNT avec très peu de défaut mais ces procédés sont très gourmands en énergie et donc incompatibles avec un développement industriel à grande échelle. De plus, les NTC sont généralement mélangés avec d'autres sous-produits carbonés et des particules catalytiques. Il faut donc les isoler, ce qui n'est pas trivial. Ces procédés sont pour la plupart inadaptés avec de la croissance en continu ce qui limite les perspectives industrielles. Il est également impossible de maîtriser la longueur des NTC. Enfin on ne peut pas obtenir de VACNT, qui présentent un réel intérêt pour les supercondensateurs.

2.II.2. Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont basées sur un dépôt chimique assisté par un catalyseur en phase vapeur (CCVD ou Catalyst-assisted Chemical Vapor Deposition). Contrairement aux méthodes physiques, ces méthodes chimiques permettent de faire croître les NTC sur des substrats de manière organisée. La CVD nécessite également des températures bien plus faibles que les méthodes physiques (entre 400°C et 1000°C contre des températures supérieures à 2500°C pour les procédés physiques). On peut donc imaginer des croissances sur des substrats pouvant jouer le rôle de collecteurs de courant comme l'aluminium (fusion à 660°C) ou encore l'acier inoxydable (fusion à environ 1400°C). La basse température est également un atout pour abaisser les coûts de production à l'échelle industrielle.

2.II.2.a. Mécanismes de croissance des VACNT

Deux mécanismes sont souvent confrontés pour la croissance de NTC par CVD : un mécanisme de croissance par la base (Figure 2-2.a) et un mécanisme de croissance par le haut (Figure 2-2.b). Dans les deux cas, un précurseur carboné liquide ou gazeux est décomposé dans un four sur les particules catalytiques. Le carbone va saturer la particule catalytique. Les NTC vont alors germer et croître. Les catalyseurs sont généralement des métaux de transition comme le fer, le nickel ou le cobalt. C'est l'adhérence de la particule catalytique sur le substrat qui va fixer le type de mécanisme. En effet, si la particule catalytique adhère fortement avec le substrat, elle reste à sa surface et on parle de croissance par la base. Dans le cas contraire, elle va être emportée par le haut pour se retrouver à l'extrémité supérieure du tube : c'est la croissance par le haut [123]. Par ailleurs, c'est également la particule catalytique qui fixe le nombre de parois ainsi que la chiralité du NTC [124].

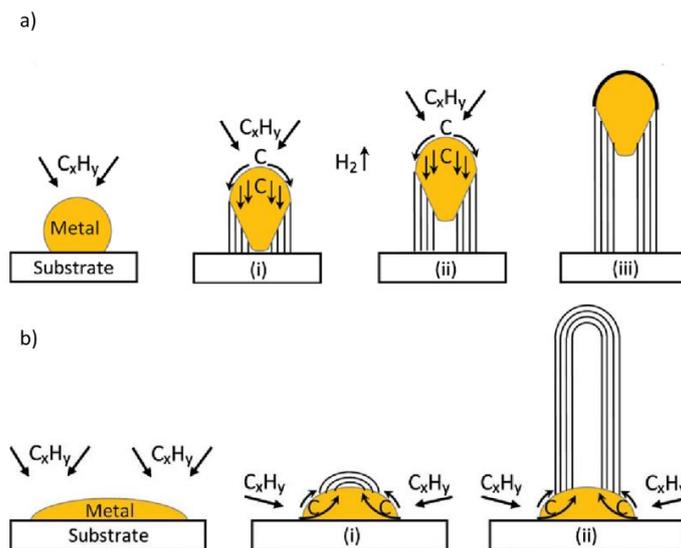


Figure 2-2: a) Schéma du mécanisme de croissance par le haut (a) et par la base (b) [123]

L'alignement ou non des NTC dépend grandement de la densité des particules catalytiques à la surface du substrat. En effet, d'après les mécanismes décrits ci-dessus, au-delà d'une certaine hauteur, on s'attend à ce que les nanotubes se plient sous leur propre poids et croissent dans des directions aléatoires. Des NTC enchevêtrés sont alors obtenus. Dans le cas où la densité de particules catalytiques est suffisante, la gêne stérique de leur voisin contraint les NTC à croître suivant la direction verticale au support de croissance: des VACNT sont dans ce cas formés [125].

2.II.2.b. Les différentes voies de croissance de NTC par CVD

La CVD a été déclinée en plusieurs variantes. En effet, on trouve dans la littérature des méthodes comme la CVD purement thermique (Thermal CVD) [125], [126], la CVD assistée par plasma (Plasma Enhanced CVD) [127], la CVD photothermique (PTCVD) [128] ou encore la CVD assistée par LASER [129]. Les deux méthodes de TCVD et PECVD sont les plus fréquemment utilisées. On sépare également les procédés en fonction de la méthode d'injection du catalyseur. En effet, le catalyseur peut être injecté durant la synthèse (floating catalyst) ou être prédéposé sur le substrat (supported catalyst). C'est cette deuxième méthode qui est la plus fréquemment rencontrée car elle permet un meilleur contrôle des caractéristiques de la particule catalytique.

Parmi les méthodes utilisant le catalyseur supporté par le substrat, on peut citer les dépôts issus des méthodes physiques comme la pulvérisation magnétron [130], les méthodes sol-gel [131] ou des imprégnations [132]. Si on ne cherche pas à obtenir des VACNT, on peut synthétiser le catalyseur sous forme de poudre et le placer directement dans le réacteur [133]. On peut également former un aérogel contenant le catalyseur [134]. Les NTC croissent alors dans des directions aléatoires dans le bateau contenant les nanoparticules catalytiques ou dans le gel. Bien que les méthodes utilisant un catalyseur supporté permettent un meilleur contrôle de la croissance et des caractéristiques de NTC ainsi qu'un meilleur rendement catalytique, cette étape supplémentaire de dépôt et de formation du catalyseur est souvent complexe et elle peut être limitante pour le développement industriel.

Les méthodes utilisant un catalyseur flottant possèdent l'avantage de pouvoir être effectuées en une seule étape ce qui présente un intérêt industriel évident. Parmi les méthodes utilisant un catalyseur flottant, on peut citer les méthodes utilisant la sublimation d'un catalyseur. Le catalyseur est placé à l'entrée du réacteur [135]. Sous l'action de la chaleur, il va se sublimer. Les gaz porteurs le poussent jusqu'au substrat où il se condense pour permettre la croissance des NTC. La limite de cette méthode vient du fait qu'on ne contrôle pas la quantité de catalyseur injectée. Une autre alternative consiste à dissoudre le catalyseur dans un précurseur carboné liquide. La solution peut être entraînée dans le réacteur par bullage des gaz porteur dans une solution d'hydrocarbure contenant le catalyseur [136], par seringue [137] ou par des systèmes qui permette de former des aérosols [138], [139]. Ces procédés sont

appelés AACVD (Aerosol Assisted CVD). L'AACVD est particulièrement intéressante dans la perspective du transfert industriel. En effet, comme le catalyseur et les précurseurs carbonés sont injectés en continu, on peut imaginer de la croissance continue de VACNT selon un procédé « roll to roll » [140]. De plus il a été montré que l'alimentation continue du catalyseur permet d'éviter des problèmes de désactivation de la particule catalytique qui viennent limiter la hauteur des tapis et les vitesses de croissance. Pour des synthèses de plusieurs heures, des croissances continues ont permis d'atteindre des hauteurs de plusieurs millimètres [141]. Le vrai défi de ces méthodes à catalyseur flottant reste la maîtrise de la taille et de la répartition des particules catalytiques qui viennent se déposer à la surface du substrat. Ces procédés utilisant des catalyseurs flottants sont les plus pertinents en vue du développement à l'échelle industrielle puisqu'ils limitent le nombre d'étapes et permettent de travailler à pression atmosphérique. C'est donc l'AACVD qui a été choisie pour être développée avec succès au LEDNA, dans un premier temps à haute température (800-850°C) sur Quartz, Silicium et acier inoxydable puis plus récemment à basse température (580-615°C) sur Al [142]–[145]. Le protocole expérimental sera décrit plus tard dans le chapitre 2.

2.II.2.c. Synthèse des VACNT à basse température sur Al

Le collecteur de courant le plus utilisé dans le domaine des supercondensateurs est l'aluminium. Il est donc pertinent de faire croître les VACNT sur ce type de substrat. Cependant, son point de fusion étant 660°C, il faut travailler à basse température afin d'éviter sa fusion durant la synthèse. Hors à des températures si basses, la qualité, la vitesse de croissance et la longueur des NTC sont affectées [146]. En effet, la décomposition du précurseur carboné, la diffusion du carbone dans la particule catalytique et la croissance des NTC étant activées par la température, on peut s'attendre à des vitesses de croissance et des hauteurs de tapis plus faibles. A des températures plus élevées (de 700 à 900°C), l'ordre de grandeur des vitesses de croissance et des épaisseurs de tapis de VACNT couramment atteintes sont respectivement de 10-100 $\mu\text{m}/\text{min}$ et 100 à 1000 μm [142], [143], [147]–[149]. Il faut distinguer la croissance de VACNT sur des substrats d'aluminium pur auxquels on s'intéresse, des croissances sur films minces d'aluminium déposés sur d'autres substrats pour par exemple limiter la diffusion de la particule catalytique. Les premiers travaux portant sur la synthèse de VACNT sur aluminium

pur ont été réalisés en 2000 par Emmenegger *et al.* [150] sous pression réduite. D'autres groupes rapportent également des travaux réalisés à basse pression (quelques mTorr) comme Gao *et al.* [151]–[153] qui obtiennent des VACNT sur Al. La PECVD permet également d'obtenir des VACNT sur Al [154]. Par la suite, nous nous focaliserons sur la croissance de VACNT sur des substrats d'aluminium par TCVD à pression atmosphérique. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1: Récapitulatif des études relatives à la croissance de VACNT sur Al par TCVD

Ref	Précurseurs				Conditions		Caractéristiques des NTC			
	Catalyseur	Type	Mode de dépôt	Source de Carbone	Température (°C)	Durée (min)	Épaisseur (µm)	Vitesse (µm/min)	Diamètre (nm)	Limitation épaisseur
[155]	Fe	Supporté	Spin-coating	Acétylène	600-650	15-180	30	0,46	10-40	?
[156]	Fe-Mg	Supporté	Electrodépôt	Ethylène	660	30	20	0,66	15-25	?
[157], [158]	Fe	Supporté	Drop-coating	Acétylène	645	20	45	2,25	10	?
[62]	Fe+Co	Supporté	Dip-coating	Ethylène	650	10-60	15-80	1,5	5,6-9,8	Oui
[159]	Co-Mo	Supporté	Spin-coating	Ethylène	650	0,5-60	0-60	1	8-20	Non
[160]	Fe+Co	Supporté	Dip coating	Ethylène	640	2-30	60	4	6-10	Oui
[161]	Fe	Supporté	PVD	Acétylène	600	120-720	60-1100	1,83	8	Oui
[162]	Ni	Supporté	Dip Coating	Ethanol	500-600	60-150	10	0,16	20-50	?
[163]	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Acétylène	550-950	10	124,5	12,45	5,25-11,85	?
[164], [165]	Ferrocène	Flottant	Seringue	Ethanol	640	30	60	2	12	?
[140]	Ferrocène	Flottant	Seringue	Acétylène	600	60	50	0,8	NA	?
[166]	Ferrocène	Flottant	Seringue	Ethanol	630	60	21	0,3	25-29	?
[145]	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Acétylène	580-615	1-80	5-130	4	7-12	Oui

Emmenegger *et al.* [155] ont aussi réalisé les premières synthèses de VACNT sur Al par TCVD à pression atmosphérique. Ils étudient l'influence de la température de croissance (600, 625 ou 650°C). A 600°C, ils n'observent que du carbone amorphe car, d'après eux, la température est trop faible pour modifier la morphologie et la formule chimique de leur catalyseur. A 625°C, ils obtiennent des CNT enchevêtrés. A 650°C, l'alignement des VACNT n'est toujours pas très net mais le tapis est quatre fois plus épais qu'à 625°C. L'épaisseur du tapis augmente également avec la concentration de Fe déposé à la surface de l'Al. Des analyses XPS et DRX montrent que le Fe se transforme en carbure de fer, vraisemblablement de formule Fe₃C qui seraient situé au pied du NTC, confirmant un mécanisme de croissance par la base, constitué d'une première étape de décomposition de la particule catalytique à la surface de l'Al, suivi par une étape de diffusion du carbone dans le Fe puis de croissance du NTC.

L'influence de la température est vérifiée par Su et Chang [163] sur de l'aluminium grand public pour des températures allant de 550°C et 950°C. Aucune croissance n'est observée à 550°C. Des tapis de 7 μm sont obtenus en 10 minutes à 600°C (soit 0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$) tandis qu'à 650°C les tapis mesurent 17 μm (soit 1,7 $\mu\text{m}/\text{min}$). Plus étonnant, ils reportent des tapis de 125 μm et 7 μm (soit 12,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ et 0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$) à 750°C et 850°C. A ces températures, leur substrat aurait dû fondre mais rien n'est reporté à ce sujet. Par contre, ils n'observent aucune croissance à 950°C. Leurs NTC possèdent des diamètres compris entre 5,5 et 12 nm.

Afin de promouvoir les VACNT/Al comme un candidat intéressant pour des électrodes de supercondensateur, le procédé de croissance doit être simplifié au maximum. Les procédés en une seule étape, utilisant un catalyseur flottant sont donc plus intéressants que les méthodes nécessitant un prédépôt de catalyseur. La croissance de VACNT longs et denses sur Al en une seule étape est donc un vrai défi à relever. Quelques travaux cherchent également à adapter la croissance sur Al fin par des procédés continus [140], [162]. Arcila-Velez *et al.* [140] montrent également qu'il est possible d'adapter cette méthode à l'échelle industrielle en développant un procédé de croissance continue de type « roll to roll » sur un Al alimentaire de 20 μm d'épaisseur (Figure 2-3). Le substrat d'aluminium choisit doit être compatible avec ce type de ligne industrielle qui applique des contraintes mécaniques assez importantes.

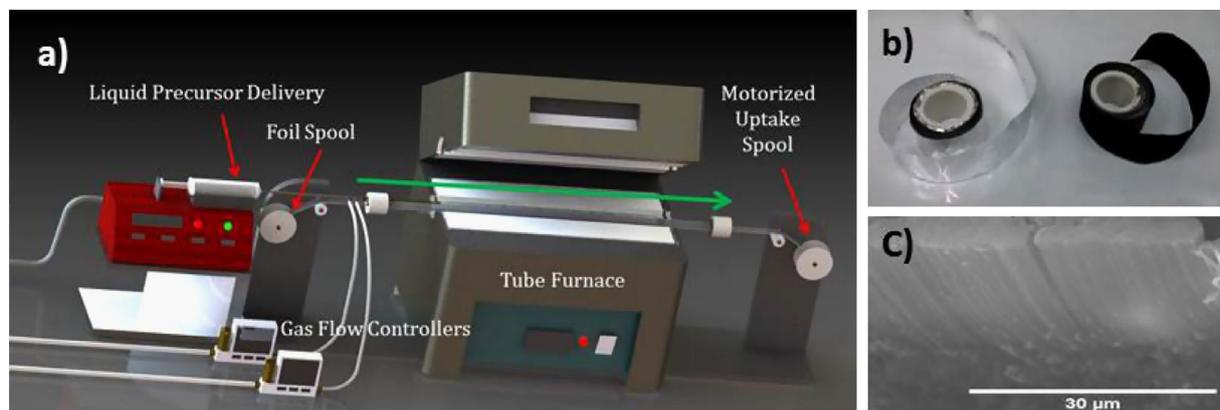


Figure 2-3: a) Schéma du procédé roll to roll b) photographie de l'Al avant et après synthèse c) Image MEB du tapis de NTC produit par roll to roll [140]

Ummethala *et al.* [157], [158] montrent que le substrat a un rôle important sur les propriétés des VACNT. En effet, ils pointent le rôle crucial de l'interface catalyseur/substrat sur la croissance. Ils supposent que le catalyseur passe d'abord par une phase de type oxyde. La couche d'interface peut jouer sur la capacité de la particule catalytique à s'oxyder ou se réduire. Plus cet oxyde catalytique est facile à réduire thermodynamiquement, plus la particule

catalytique est grosse. Elle ne peut alors pas permettre la croissance ou celle de NTC de diamètre plus important. Dörfler *et al.* [62] étudient l'influence à la surface de l'Al d'une couche de d'alumine de 30 nm déposée à la surface de l'aluminium. Cette couche permet d'obtenir des tapis plus haut et plus régulier. Ils associent cela à une rugosité moins importante de cette couche par rapport à l'Al natif. Les particules catalytiques s'agglomèrent alors moins dans les cavités et la croissance est plus régulière. Ils observent également une limitation des hauteurs à 650 °C à 80 µm après 40 min soit 2 µm/min (Figure 2-4). Ensuite, les hauteurs de tapis chutent.

Afin de viser l'application supercondensateur, les hauteurs et les densités doivent être relativement élevées (>100 µm pour 0,3 mg par cm²) afin d'obtenir un système collecteur de courant/matériau actif intéressant [35]. En effet, le collecteur de courant représente une part conséquente de la masse totale du dispositif qui doit être réduite au maximum, que ce soit en réduisant sont épaisseurs ou en maximisant la quantité de matériau actif à sa surface. La limitation des épaisseurs doit donc être repoussée au maximum afin d'assurer les bonnes performances du dispositif final.

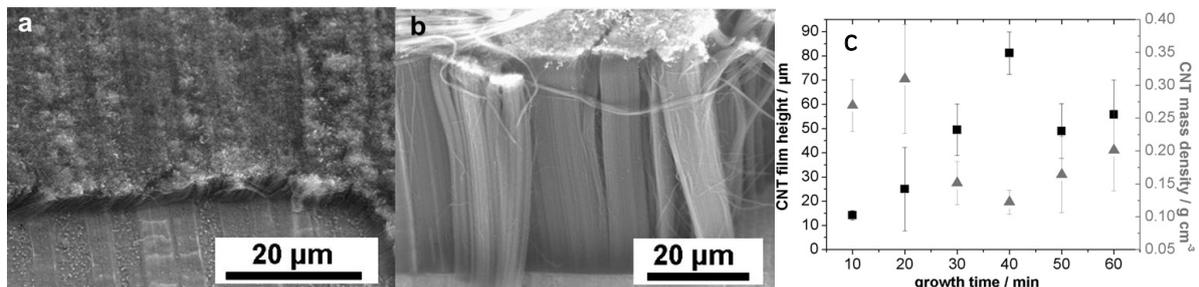


Figure 2-4: a) Croissance de VACNT sur Al natif b) croissance de VACNT sur Al recouvert d'une couche d'alumine c) évolution de la hauteur des tapis et de leur densité en fonction de la durée de synthèse [62]

Différentes méthodes pourraient permettre de lutter contre la limitation des épaisseurs des tapis. En effet, Szabó *et al.* [160] dans des conditions classiques observent une limitation des épaisseurs et l'apparition de faisceaux à la surface des tapis. L'ajout d'une faible concentration d'eau permet d'augmenter la vitesse de croissance. A des concentrations trop élevées, l'eau semble attaquer les NTC et donc nuire à la croissance. Cependant, en présence d'eau, au-delà de 15 minutes de synthèse, l'épaisseur des tapis diminue. Après une heure de synthèse, il n'y a plus de NTC sur les substrats. Ils expliquent l'arrêt de la croissance par la désactivation des particules catalytiques et la diminution de l'épaisseur des NTC par une consommation du carbone par la vapeur d'eau. Miura *et al.* [161] ajoutent jusqu'à 6 % de CO₂ dans la phase gaz. Sans CO₂, Ils obtiennent des tapis jusqu'à 60 µm en 2h soit 0,5 µm/min.

Avec ajout de CO_2 , les croissances sont largement exacerbées. En effet, les tapis dépassent les 350 μm (soit 2,91 $\mu\text{m}/\text{min}$) pour des ajouts de 1,8 % et 6 % de CO_2 . Pour un ajout de 0,6 % de CO_2 , la croissance est même doublée par rapport à la synthèse sans CO_2 . Pour des synthèses de 12h avec 1,8 % de CO_2 , les tapis atteignent jusque 1100 μm soit 1,53 $\mu\text{m}/\text{min}$. L'épaisseur limite des tapis semble ainsi atteinte (Figure 2-5). Le CO_2 permettrait de décaper la particule catalytique de résidus de carbone qui l'empoisonneraient, comme c'est le cas pour les synthèses assistées par de l'eau [167]. Le contrôle de l'empoisonnement de la particule catalytique joue donc un rôle clé pour augmenter l'épaisseur des tapis de VACNT et la vitesse de croissance pour les longues durées de synthèse.

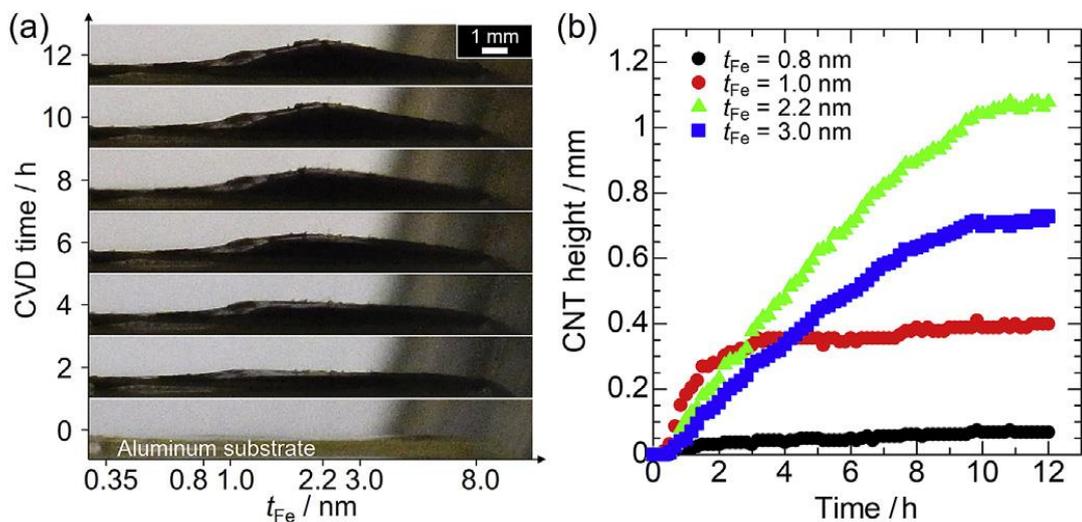


Figure 2-5: a) photographie des tapis de NTC obtenus avec assistance du CO_2 en fonction de temps de synthèse et de l'épaisseur du film catalytique b) épaisseurs observées des tapis en fonction de la durée de synthèse pour différentes épaisseurs de film catalytique [161]

Parmi les articles reportant une étude de l'influence de la durée de synthèse sur l'épaisseur des tapis, Zhao *et al.* [159] sont les seuls à ne pas reporter de limitation des hauteurs (Figure 2-6). Ils observent deux phases dans la croissance avec, dans un premier temps, une croissance lente liée à l'activation des particules catalytiques donnant des NTC larges avec un alignement faible puis après 20 minutes, une seconde phase de croissance plus rapide de NTC fins et bien alignés. En effet, avec l'augmentation de la durée de synthèse, la longueur et l'alignement des NTC augmentent et leur diamètre moyen diminue. Les auteurs proposent que les particules catalytiques s'allongent et se fractionnent au cours de la synthèse réduisant ainsi les diamètres. Cette fragmentation de la particule catalytique pourrait faire office d'étape de régénération de celle-ci permettant une croissance continue.

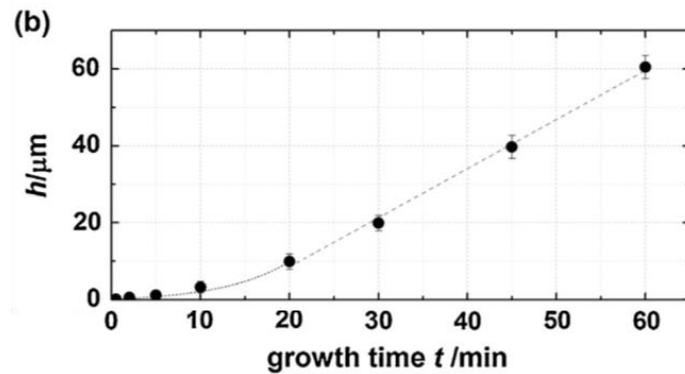


Figure 2-6: Evolution de la hauteur des tapis en fonction de la durée de la synthèse[159]

Les propriétés des NTC en font un matériau particulièrement intéressant. Il est toutefois à noter que les propriétés des VACNT dépendent en partie de leurs caractéristiques, définies au moment de la synthèse. La CVD thermique sans assistance est la méthode la plus adaptée à un développement industriel de ce type de matériau. La croissance de VACNT sur Al, le collecteur de courant de référence dans l'industrie des supercondensateurs, a donc été reportée par plusieurs groupes. Elle peut même être adaptée à des procédés roll to roll. La plupart des études utilisent des gaz d'hydrocarbures comme l'éthylène ou l'acétylène comme source de carbone pour leurs faibles températures de décomposition mais l'éthanol est une alternative intéressante. Quasiment tous ces articles reportent l'utilisation d'hydrogène dans la phase gaz ce qui permet d'activer les particules catalytiques en réduisant les éventuels oxydes métalliques formés ou pour aider à la décomposition du ferrocène. En effet, la température de décomposition du ferrocène étant proche de 826°C, il est nécessaire d'ajouter de l'hydrogène pour le décomposer plus efficacement [144]. Le substrat et sa rugosité jouent un rôle très important sur les propriétés du tapis et des NTC en impactant les caractéristiques de la particule catalytique et donc la morphologie des NTC. La rugosité du substrat est également répercutée sur la propreté du tapis. Enfin, on observe régulièrement des phénomènes limitation de l'épaisseur du tapis et de ralentissement de la croissance avec l'augmentation du temps de synthèse. Ces observations sont associées à des phénomènes d'empoisonnement de la particule catalytique par le carbone. L'ajout d'eau ou de CO₂ permettrait de régénérer ces particules et donc de conserver des vitesses de croissance acceptables et de repousser les limitations des épaisseurs. Les conditions de synthèses ont donc une forte influence sur les propriétés morphologiques des NTC. Leur contrôle fin doit permettre d'obtenir des tapis de

VACNT d'épaisseur et de densité suffisante pour l'application supercondensateur. Le contrôle et la réduction du diamètre de NTC est également important pour assurer les bonnes performances des électrodes produites. Il est aussi possible d'augmenter les performances de ces matériaux capacitifs en introduisant à leur surface des fonctions pseudocapacitives permettant d'augmenter la quantité d'énergie stockée.

3. Dopage et fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Comme présenté dans la partie I., deux mécanismes de stockage de charge sont possibles pour les supercondensateurs : le stockage capacitif et le stockage faradique. Grâce à leur surface spécifique importante et leur anisotropie permettant une diffusion facilitée de l'électrolyte, les VACNT sont des candidats très intéressants pour le stockage capacitif de charge. Il serait toutefois intéressant de pouvoir coupler ce stockage capacitif avec du stockage faradique de charge. La substitution du carbone par des hétéroéléments semble une voie prometteuse. En effet, de nombreux éléments comme l'oxygène, l'azote, le bore, du fluor, du phosphore, du soufre ou encore du silicium peuvent être incorporés dans des structures carbonées [168]–[173]. Ces hétéroatomes modifient les propriétés des NTC comme la conductivité électrique, la mouillabilité ou encore leur activité électrochimique. Ces hétéroatomes peuvent être insérés dans la structure graphitique durant la croissance ou bien à posteriori via des traitements en post-synthèse. Pour cette première voie, nous utiliserons le terme de dopage des NTC car l'insertion des hétéroatomes est réalisée aussi bien sur les feuillets internes qu'externes. Pour la seconde voie par post-traitement, nous parlerons plutôt de NTC fonctionnalisés car l'action de ces traitements post-synthèse est plutôt concentrée en surface. Bien que cette substitution de l'atome de carbone est présentée comme du dopage, le taux de substitution n'est d'aucune commune mesure avec le dopage décrit pour les semi-conducteurs : en effet, l'échelle de dopage ici présentée est de l'ordre de quelques pourcents contre quelques ppm en micro-électronique. Le but étant de substituer le carbone, il semble plus pertinent de se concentrer sur des atomes de taille et de configuration électronique proches comme l'azote, le bore ou l'oxygène afin de limiter les contraintes appliquées au

réseau graphitique. Cependant, devant la sensibilité à l'oxydation des espèces organiques borées et leur toxicité, cette étude bibliographique se concentre sur le dopage à l'azote et sur la fonctionnalisation à l'azote et par voie oxydante qui semblent plus adaptées à une étude de faisabilité comme celle que nous souhaitons mener sur notre procédé de croissance CVD aérosol. Les conséquences de ce dopage sur les propriétés de stockage des NTC seront également discutées.

3.I. Les nanotubes de carbone dopés à l'azote (N@NTC)

3.I.1. Caractéristiques des nanotubes de carbone dopés à l'azote (N@NTC)

Afin de modifier les propriétés des nanotubes de carbone, il est possible d'agir leur structure en y insérant des hétéroatomes comme par exemple de l'azote. L'insertion des atomes d'azote dans la structure carbonée des nanotubes peut se réaliser par substitution des atomes de carbone dans différents environnements chimiques : graphitique, aminique, pyridinique ou bien pyrrolique (Figure 3-1). Des oxydes d'azote peuvent également être formés [174], [175]. Un atome d'azote en position graphitique possède trois liaisons covalentes avec des atomes de carbone. Il se trouve à la jonction de trois hexagones carbonés. Un atome d'azote pyridinique n'est lui lié qu'à deux atomes de carbone dans un cycle hexagonal tandis que l'atome d'azote pyrrolique est intégré dans un cycle à cinq atomes. Ils se trouvent donc tous les deux à proximité d'une lacune. Un azote aminique est lié à au moins un hydrogène. Les atomes d'azote liés directement à un atome d'oxygène ou intégrés dans un groupe type amide sont appelés oxydes d'azote. On retrouve également des atomes d'azotes liés à la particule métallique (catalyseur) sous forme de nitrures et de l'azote moléculaire sous forme de N_2 entre les feuillets ou dans le cœur des N@NTC. L'identification de ces différents modes d'insertion de l'azote se fait généralement par XPS (Annexe 1 3.II). La position approximative des sites azotés principaux sur le spectre est présentée dans le Tableau 3-1. Il est à noter que ces valeurs sont données à titre indicatif. En effet, la proximité de plusieurs défauts ou la courbure des feuillets peut modifier l'énergie mesurée pour chaque espèce.

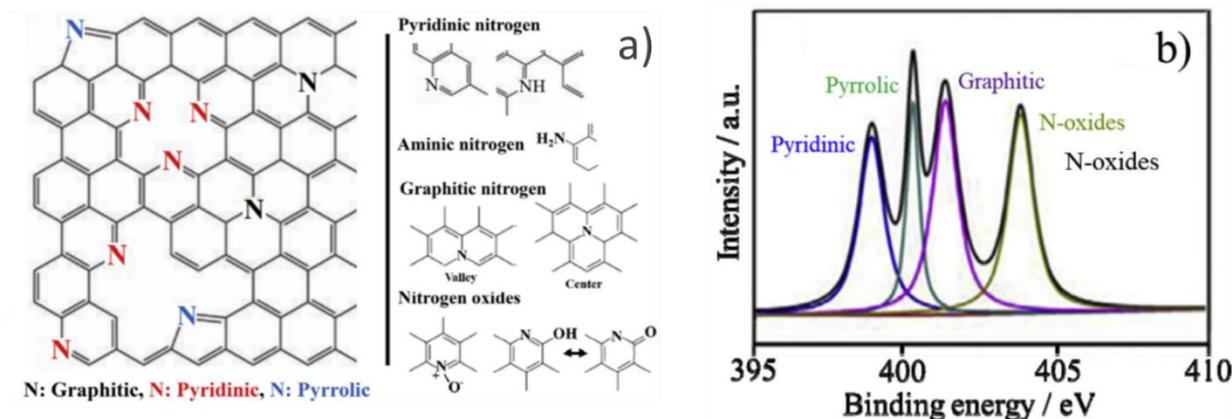


Figure 3-1: a) : Schéma des différents sites azotés existant dans un feuillet et exemple de spectre XPS du pic N1s [176] b) : exemple de spectre de XPS de N@NTC

Tableau 3-1 : Energie mesurée par XPS des différents sites azotés dans le pic N1s [176]

Type d'azote	N-metal	Npyridinique	Naminique	Npyrrolique	Ngraphitique	N-oxycle	N ₂
Energie (eV)	397	398	399	400	401,5	403	405

3.1.2. Intérêt du dopage à l'azote pour les supercondensateurs

Les sites azotés modifient les propriétés des N@NTC par rapport aux NTC non dopés. Chaque type d'azote inséré possède des propriétés différentes. Les modifications de propriétés sont assez similaires dans le cas des graphènes dopés à l'azote et des N@NTC. Cette partie regroupe donc les phénomènes d'intérêt observés à la fois sur des N@NTC et des graphènes dopés à l'azote.

Au niveau électronique dans le cas d'azote graphitique, l'atome d'azote est lié aux trois atomes de carbone selon les liaisons σ et π comme ses voisins carbonés. Par rapport à un carbone, il reste un électron disponible. L'électron restant forme un état donneur se situant dans le gap pour des SWCNT semi-conducteur ou bien il est délocalisé dans le système des électrons π dans le cas de NTC métalliques ou du graphène. L'azote graphitique joue donc le rôle d'un dopant de type n au sens électronique et participe à l'amélioration de la conductivité électronique du NTC. Le cas des atomes d'azote insérés en positions pyridiniques et pyrroliques est plus complexe. Des calculs DFT montrent que ces deux modes d'insertion jouent plutôt le rôle de dopant de type p notamment à cause du fait qu'ils engendrent une lacune sur un des sites voisins [177]. L'insertion d'azote devrait donc théoriquement augmenter la conductivité

électrique des N@NTC. Cependant, quel que soit le type de substitution, l'insertion d'azote crée systématiquement des modifications importantes dans le réseau graphitique qui affectent la mobilité des porteurs de charge et peuvent nuire à la conductivité des nanotubes, ce qui serait alors néfaste pour des applications de stockage en puissance [178].

Morphologiquement, pour des diamètres identiques aux NTC non dopés, les N@NTC possèdent moins de parois grâce à un diamètre interne plus large [179]. Ils sont donc plus légers que les NTC non dopés à diamètre équivalent, ce qui est intéressant pour augmenter les propriétés gravimétriques en stockage capacitif. L'augmentation du taux de dopage semble également réduire le diamètre moyen des N@NTC et le nombre de paroi [180]–[185].

Le dopage à l'azote impacte également les propriétés électrochimiques des nanomatériaux carbonés. En effet, que ce soit les N@NTC ou du graphène dopé à l'azote, la majorité des études comparant les matériaux azotés et les matériaux non dopés montrent que la capacitance est plus importante dans le matériau contenant de l'azote [186]–[189]. La plupart de ces études est effectuée en milieu aqueux, acide ou basique. Dans les milieux protiques, les études s'accordent à dire que la capacitance est exacerbée par des réactions faradiques selon le mécanisme proposé en Figure 3-2.

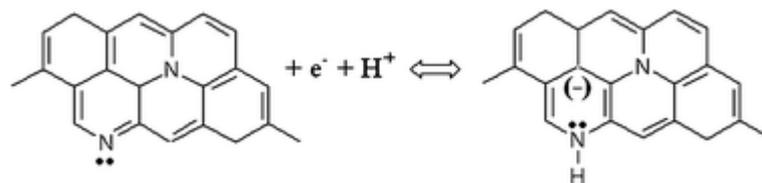
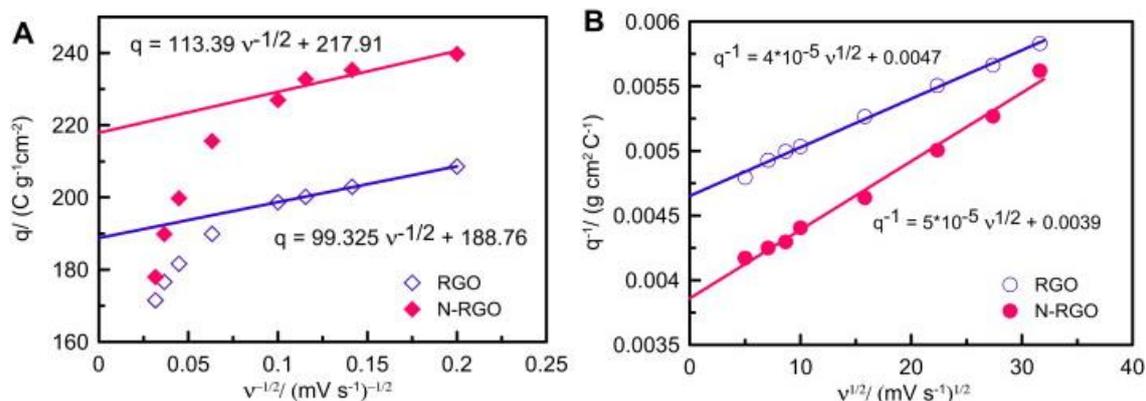


Figure 3-2: Mécanisme faradique proposé pour les carbones dopés à l'azote en milieu acide [190]

Cependant tous les sites azotés ne contribuent pas à des réactions faradiques. En effet, les simulations montrent que les sites impliqués dans ces réactions seraient plutôt les sites pyridiniques et pyrroliques [191]–[193]. La présence d'azote graphitique est également intéressante du point de vue capacitif car ils contribuent à améliorer la conductivité électronique [194]. Ces phénomènes pseudocapacitifs ont pu être mis en évidence par des méthodes de Trasatti *et al.* [195] sur de l'oxyde de graphène dopé à l'azote (Figure 3-3). Pour l'oxyde de graphène réduit non dopé, la pseudocapacitance observée est plutôt attribuée à la présence de groupe d'oxygène non réduit.



Electrolyte	Sample	C_{tot} (F g ⁻¹)	C_{surf} (F g ⁻¹)	C_{int} (F g ⁻¹)	$C_p/C_{s,T}, M$ (%)
1 M H ₂ SO ₄	RGO	193.4	171.6	21.8	11.3
	N-RGO	233.1	198.1	35	15

Figure 3-3: Evaluation des contributions faradiques et pseudocapacitives d'un oxyde de graphène réduit (RGO) et d'un oxyde de graphène dopé à l'azote (N-RGO) en milieu acide [195]

Ces réactions faradiques ne sont pas observées en milieu basique. En effet, sur la Figure 3-4, les contributions pseudocapacitives observées dans le milieu alcalin sont attribuées aux groupements oxygénés résiduels et non aux sites azotés [195].

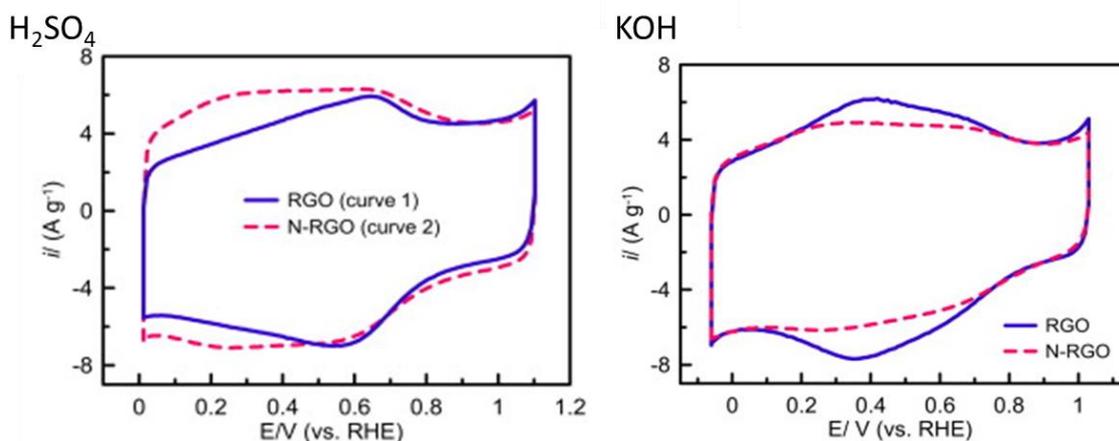


Figure 3-4: CV d'oxyde de graphène réduit et d'oxyde de graphène réduit dopé à l'azote dans des électrolytes aqueux acide et basique [195]

Cependant, la capacitance des matériaux carbonés en milieu basique alcalin est généralement plus élevée pour les matériaux carbonés dopés à l'azote. Pour le graphène, une partie de ces résultats est notamment liée au fait que le dopage à l'azote limite les phénomènes de réaggrégation des feuillets entre eux mais l'insertion d'azote modifie également la capacité de stockage capacitif. En effet, les sites azotés possèdent une énergie d'absorption plus élevée sur les cations ce qui permet de stocker plus d'ions à la surface d'un matériau carboné dopé à

l'azote par rapport à un matériau carboné de surface spécifique équivalente [192]. C'est ce qui peut en partie expliquer l'augmentation de la capacitance observée dans des milieux organiques [192], [196]–[199] voire en milieu liquide ionique [200].

L'insertion d'azote permet également de réduire la résistance au transfert de charge de l'électrode et donc la résistance interne de l'électrode (Figure 3-5) [188], [189], [201]–[204]. Ainsi, ces électrodes basées sur des matériaux carbonés dopés à l'azote peuvent prétendre à des puissances plus élevées que les matériaux équivalents non dopés [189], [201].

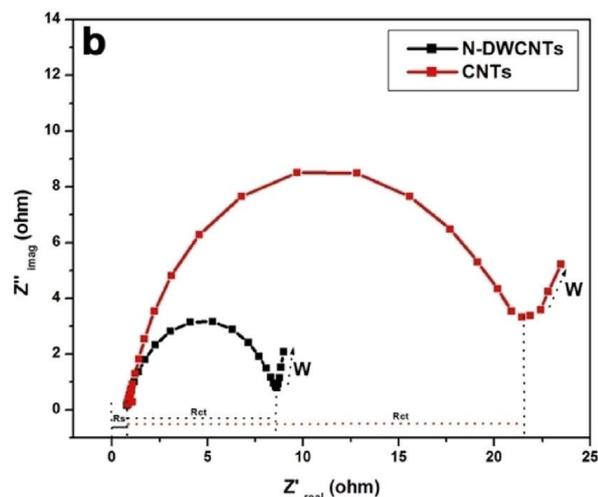


Figure 3-5: Diagramme de Nyquist de N@NTC et de NTC non dopés enchevêtrés dans un électrolyte aqueux (KOH 6M) [189]

L'ajout d'azote permet également d'augmenter la mouillabilité du matériau carboné que ce soit en milieu aqueux Figure 3-6 [205], [206] ou en milieu organique [207]. L'augmentation de la mouillabilité permet d'accroître l'accessibilité de l'électrolyte à la totalité de la surface spécifique et donc de conserver les propriétés de stockage de charge à haute vitesse de charge/décharge malgré les phénomènes pseudocapacitifs [186], [192], [208]. L'augmentation de la mouillabilité est donc très intéressante à la fois pour augmenter l'énergie mais surtout pour la puissance.



Figure 3-6: Evolution de la mouillabilité en fonction du pourcentage d'azote inséré dans les N@VACNT [205]

En résumé, le dopage à l'azote présente donc de nombreux intérêts pour les applications supercondensateurs. Morphologiquement, les N@NTC possèdent moins de parois que les NTC non dopés à diamètre équivalent ce qui permet de réduire la masse de matériau actif. Le dopage peut aussi améliorer la conductivité et la résistance au transfert de charge entraînant l'augmentation de la puissance du dispositif. Il permet également d'augmenter la mouillabilité permettant un accès plus important à l'ensemble du matériau et une circulation plus rapide de l'électrolyte. Ces modifications impactent à la fois la capacitance à basse vitesse mais également sa bonne rétention à haute vitesse de charge/décharge. Enfin, l'insertion d'azote modifie également les propriétés électrochimiques ce que soit par l'apport de processus pseudocapacitifs en milieu protique ou bien en exacerbant la capacité de stockage capacitif grâce à des énergies de liaison avec les cations plus favorables que le carbone. Ces propriétés dépendent en partie du type et de la quantité de site azotés insérés, critères majoritairement définis lors de la synthèse des matériaux.

3.1.3. Synthèse de N@NTC

Les N@NTC peuvent être synthétisés comme les NTC non dopés : par des méthodes physiques ou par des méthodes chimiques. Les premiers N@NTC ont été synthétisés par Stéphan *et al.* [209] par arc électrique mais il est également possible d'en obtenir par ablation LASER [210]. Cependant, comme pour les NTC non dopés, les méthodes physiques ne permettent pas d'obtenir des N@NTC alignés et elles sont gourmandes en énergie car réalisées la plupart du temps à haute température. Or, comme démontré précédemment dans ce chapitre, les VACNT étant plus intéressants que les NTC enchevêtrés pour l'application de stockage capacitif étudiée, cette partie leur est consacrée. Les recherches se sont donc rapidement concentrées sur les méthodes chimiques de CVD. Les premiers N@NTC obtenus par CVD ont été synthétisés par Sen *et al.* [211] par pyrolyse de pyridine, de méthylpyridine ou de triazine sans alignement manifeste avant que d'autres groupes obtiennent des N@VACNT. Nous séparerons les études réalisées à hautes températures (>660°C) et basses températures, compatibles avec la croissance sur Al.

3.1.3.a. Synthèse par dopage de N@VACNT à haute température (>660°C)

Les premiers N@VACNT sont décrits par Terrones *et al.* [212] grâce à la pyrolyse de triazine sur des nanoparticules de Co déposées sur du quartz. Depuis, de nombreuses études ont été menées sur la croissance CVD à pression atmosphérique de N@VACNT. Les résultats des différentes études montrant la croissance de N@VACNT sont regroupés dans le Tableau 3-2. De nombreuses sources d'azote ont été étudiées pour obtenir des N@VACNT comme l'ammoniac, les amines, la pyridine, l'acétonitrile, l'imidazole, ou encore des triazines.

Tableau 3-2: Tableau récapitulatif des études aboutissant à la synthèse de N@VACNT à des températures supérieures au point de fusion de l'Al

Ref	Type CVD	Substrat	Catalyseur	Type	Méthode de dépôt	Source C	Source azote	Température (°C)	Durée (min)	Phase Gaz	Epaisseur (µm)	Vitesse (µm/min)	%N _{at}
AMMONIAC													
[213]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Sublimation	C60	NH ₃	1050	?	NH ₃	50	-	-
[214]	TCVD	Vermiculite	Fe/Mo	Supporté	Drop-coating	Ethylène 1,2-ethyldiamine Pyridine	NH ₃ 1,2-ethyldiamine Pyridine	650-800	30	Ar+H ₂ (+ C ₂ H ₄ +NH ₃)	20	0,66	1,55-4,23
[215]	TCVD	Quartz	Fe	Flottant	Bullage	Acétylène	NH ₃	750-950	30	Ar+NH ₃ + C ₂ H ₂	24-30	0,8-1	2,8-6,8
[216]	TCVD	Si	Fe	Supporté	Drop-coating	Méthane Acétylène	NH ₃	900-1100	1 à 10	Ar+NH ₃ (+CH ₄ +C ₂ H ₂)	10 à 70	1 à 30	2 à 6
[186]	LPCVD	Al(20 nm)/Inox	Fe	Supporté	PVD	Acétylène	NH ₃	750	60	NH ₃ +C ₂ H ₂	50	0,83	0-10
[217]	TCVD	Si	Ni	Supporté	PVD	Acétylène	NH ₃	950	20	Ar+NH ₃ + C ₂ H ₂ +H ₂	0-30	0-1,5	1 à 2,5
[218]	LPCVD	Si	Fe	Supporté	PVD	Acétylène	NH ₃	950	10	Ar+NH ₃ + C ₂ H ₂	3 à 12	1,2	1 à 2,5
[219]	TCVD	Al ₂ O ₃ (10 nm)/Si	Fe	Supporté	PVD	Acétylène	NH ₃	825-875	15	Ar+NH ₃ + C ₂ H ₂ +H ₂	30	2	0,25-2
[220]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Acétylène	NH ₃	800	?	Ar+H ₂ +C ₂ H ₂ +NH ₃	?	?	?
Pyridine et dérivés													
[221]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Seringue	Pyridine	Pyridine/NH ₃	750-1000	60	NH ₃ +Ar	50	0,83	4,8-8,8
[222]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Seringue	Pyridine Pyrimidine	Pyridine Pyrimidine	600-900	60	H ₂	100	1,66	1-3,2
[223]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Seringue+sublimation	Pyridine+mélamine	Pyridine+mélamine	750	60	H ₂	100	1,66	3,5
[180]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	?	Pyridine	Pyridine/Ethylène diamine	800	60	Ar	-	-	2,35-4,74

						Ethylène diamine							
[181]	TCVD	Quartz	Ferrocène phtalocya nine de fer	Flottant	?	Pyridine	Pyridine	800	60	Ar	-	-	2,8
[224]	TCVD	Si	Fe:Co	Suppor té	PVD	Pyridine+ NH ₃	Pyridine+ Acétylène	700-800	20-120	Ar+H ₂ + NH ₃ +C ₂ H 2	20	0,5	1,6-9,2
[225]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Pyridine	Pyridine	800-900	-	Ar	20-130	-	1,8-2,5
[226]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Pyridine	Pyridine	800-900	-	Ar	10-130	-	4-6,1
[227]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Pyridine	760-960		Ar+H ₂			0,1-6
[228]	TCVD	Quartz/ Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Huile de Turpentine	4-tert- butylpyridine	700	60	N ₂	9 à12	0,15-0,20	1,6-2
Imidazole													
[229]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Imidazole	Imidazole	700-950	15	Ar	100	6,66	12,1-25,7
[230]	TCVD	Al ₂ O ₃ /g raphen e	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Imidazole Acétonitrile	Imidazole Acétonitrile	856	5	Ar	50	10	?
[231]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Imidazole	Imidazole	700-950	-	Ar+H ₂	-	-	5,52-7,1
[232]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Imidazole	Imidazole	900	30	Ar+H ₂ ou NH ₃	5 à 95	0,17-3,17	0,55-4,06
[182]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Imidazole Acétonitrile	Imidazole Acétonitrile	850	24	Ar	78-397	3,3-16,5	3,2-5,2
Triazines													
[233]	TCVD	Al(30 nm)/Si	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Ethylène	Mélamine	950	15	Ar+C ₂ H ₄	60-210	4 à 14	0-8,4
[234]	TCVD	Al(30 nm)/Si	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Ethylène	Mélamine	850	15	Ar+C ₂ H ₄	-	-	1,4-7,7
[235]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Ferrocène	Mélamine Urée	800	-	N ₂	10	-	2,2-4,55
[236]	TCVD	Al ₂ O ₃ (3 00 nm)/Si	Ferrocène	Flottant	Sublimatio n	Ethylène	Mélamine	950	15	Ar+C ₂ H ₄	15-40	1-2,33	1,21-2,83

[212]	TCVD	Quartz	Co	Supporté	PVD	Triazine	Triazine	950	?	Ar	50	?	1 à 2
[169]	TCVD	Quartz	Fe:Ni	Supporté	PVD	Mélamine	Mélamine	950	?	Ar	20	?	7
[237]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Mélamine	Mélamine	1050	?	Ar	?	?	5,5
[238]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Mélamine	Mélamine	950-1050	?	Ar	?	?	0,1
[239]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Mélamine	Mélamine	1000-1100	?	Ar	?	?	9
Amines													
[240]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Ethanolamine	Ethanolamine	900	60	N ₂	50	0,83	6,6
[183]	TCVD	Quartz	Phtalocyanine de fer	Flottant	Sublimation	Diéthylamine Ethylenediamine Aniline	Diéthylamine Ethylenediamine Aniline Ethanol	850	30	N ₂	5 à 30	0,17 à 1	4,33-6,58
[184]	TCVD	Quartz	Phtalocyanine de fer	Flottant	Sublimation	ethylenediamine	Ethylenediamine	850	30	N ₂	5	0,17	6,58
[241]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Benzylamine	Benzylamine	760	20	Ar	70	3,5	-
[242]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Benzylamine	-	15	Ar	30	2	-
[185]	TCVD	SiO ₂ /Si	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Toluène/Acétone nitrile	Pyrazine/benzylamine/acétonitrile	750	20	Ar+H ₂	12,5-20	0,63-1	0,21-3,64
[205]	TCVD	SiO ₂ /Si	Ferrocène	Flottant	Sublimation	Toluène/Acétone nitrile	Pyrazine/benzylamine/acétonitrile	760	15-40	Ar+H ₂	25	0,63-1,66	0,35-3,69
[243]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Benzylamine	Benzylamine	850	15	Ar	100	6,66	2 à 3
[244]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Benzylamine	800-900	10-120	Ar	110	0,92	0-2,2
[245]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Benzylamine/AcN	800	30	Ar	?	?	0,1-3
[246]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Benzylamine	Benzylamine	850	30	Ar	236	7,9	?
[220]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Benzylamine	Benzylamine	800	?	Ar	?	?	2,2
[193]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Benzylamine	Benzylamine	850	?	Ar+H ₂	10-350	?	1-3

Nitriles													
[247]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aerosol	Acrylonitrile	Acrylonitrile	800	20	Ar	100	5	4 à 5
[248]	TCVD	Si/SiO ₂	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Acétonitrile	Acétonitrile	850	15	N ₂ (500)+ H ₂ (0,100, 300,600)	90	6	1,9 - 9
[249]	LPTC VD	Si/SiOx	Al ₂ O ₃ /Mg O/Mo/Fe	Supporté	Multi couche	Acétonitrile	Acétonitrile	790-880	8	89 mbar	5	0.63	2 à 6
[250]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Acétonitrile	800	60	N ₂ (150)	?	?	0,3 à 2,89
[251]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Acétonitrile	800	60	N ₂ (150)	?	?	0,3 à 2,89
[252]	TCVD	Carbon e vitreux	Al/Fe	Supporté	Spin- coating	Acétonitrile	Acétonitrile	800	?	Ar(400)	5	?	3
[182]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Spray ultrasonique	Acétonitrile	Acétonitrile Imidazole	850	24	Ar(300)	78 à 397	3,3 à 16,5	3,2 à 5,2
[253]	LPCV D	Quartz	Co/Mo	Supporté	Dip- coating	Acétonitrile	Acétonitrile	800	3	statique 2 kPa	~2 (monopa roi)	0,7	?
[254]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Acétonitrile	Acétonitrile	900	12	Ar 20 kPa	35	3	7
[254]	TCVD	Si/SiO ₂	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Acétonitrile	Acétonitrile	900	?	Ar	27		7
[255]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Huile de sésame	Acétonitrile	900	5	Ar	35 à 20	4 à 6	
[256]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Toluène	Acétonitrile	850	45	Ar(+H ₂)	425?	9,4?	2,6
[257]	TCVD	Si/SiOx	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Cyclohexane Acétonitrile	Acétonitrile	800	20	Ar+H ₂	1000/70	50/3,5	0-2,3
Autres													
[179]	TCVD	Quartz	Ferrocène	Flottant	Seringue	Toluène	Pyrazine	760-860	60-240	Ar	10 à 40	0,17	0-3
[228]	TCVD	Si	Ferrocène	Flottant	Aérosol	Camphre	DMF	900	20	Ar	200-250	10-12,5	0,8-5,2

Ces sources d'azote peuvent être liquides, solides ou gazeuses. Le rendement et la qualité des VACNT élaborés par procédé CVD reposent sur l'ajustement de nombreux paramètres comme la température, le catalyseur ou encore la composition de la phase gaz. Il est ici proposé de tirer des grandes tendances sur l'influence des principaux paramètres sur la croissance et les propriétés des N@NTC.

Influence de la température

Comme pour les VACNT, la température joue un rôle prépondérant sur la croissance des N@NTC. En effet, la température permet d'augmenter la vitesse de croissance et donc la hauteur des tapis [179], [186], [225]–[227], [229], [231], [240]. Cet effet est lié au fait que la température active la décomposition des précurseurs et la diffusion du carbone dans la particule catalytique. Cependant, au-delà de 900°C, certaines études montrent que la croissance est souvent ralentie [221]–[223], [227], [229]. Ce phénomène peut être lié à des recombinaisons consommant le carbone et l'azote ou la formation de sous espèces stables ou corrosives qui consomment les NTC. L'élévation de la température engendre généralement des N@NTC au diamètre plus important à cause de la coalescence des particules catalytiques [179], [186], [221]–[223], [225]–[227]. La température a également un impact important sur le taux de dopage et sur le type d'insertion. Il semble que l'augmentation de la température jusque 850°C permettent d'insérer plus d'azote dans les N@NTC qu'à des températures inférieures [227], [229], [231] (Figure 3-7.a et b). La température de 850°C est souvent décrite comme la température de décomposition optimale des précurseurs azotés qui rend une grande partie de l'azote disponible pour la croissance. Au-delà, le taux d'azote inséré décroît. Ghosh *et al.* [229] associent ce phénomène à la formation d'azote moléculaire très stable. Cependant Lee *et al.* [215] n'observent pas cette limitation du taux d'azote inséré avec la température. La majorité des études montre également que l'augmentation de la température de synthèse favorise l'insertion d'azote en sites graphitiques tandis qu'à basse température la création des sites pyrroliques et pyridiniques est privilégiée [221]–[224] (Figure 3-7.B). En effet, les sites graphitiques sont thermodynamiquement plus stables que les sites pyridiniques et pyrroliques qui induisent une lacune dans le réseau ainsi que des tensions supplémentaires dans le cas de cycles à seulement cinq atomes.

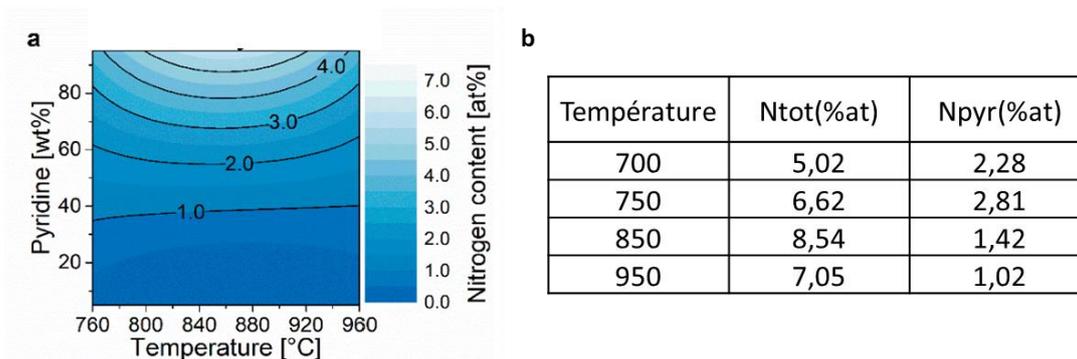


Figure 3-7: a. Evolution du taux d'azote en fonction de la température et de la part de précurseur azoté dans la phase réactive [227] b. Evolution du taux d'azote et part d'azote pyridinique en fonction de la température de synthèse [231]

Rôle de la nature de la source d'azote et du rapport N/C

Un autre paramètre influant est la nature de la source d'azote. En effet, selon les sources d'azote utilisées, la croissance, le diamètre et le taux d'azote inséré sont différents [183]–[185], [205], [245]. Ainsi le taux de dopage à l'azote peut être relié au rapport N/C des précurseurs. Dans la majorité des cas, l'augmentation de ce rapport est souvent synonyme de baisse de la vitesse de croissance [179], [180], [180], [183], [184], [227], [244], [245], [257] (Figure 3-8). Certaines sources ont un comportement différent. Lorsque la source d'azote est la mélamine, la croissance est exacerbée quand la quantité de mélamine envoyée augmente [233], [236], potentiellement à cause du relargage de H₂ lors de sa décomposition. Les tendances avec l'ammoniac sont, elles, difficiles à cerner [216].

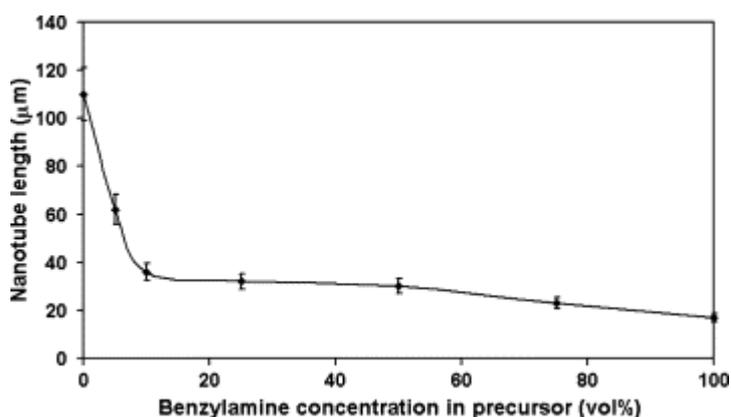


Figure 3-8: Evolution de l'épaisseur des tapis en fonction de la quantité de source d'azote présente dans le précurseur [244]

L'augmentation du rapport N/C du précurseur permet généralement d'atteindre un taux d'azote plus important. Il faut toutefois que tous les précurseurs puissent être décomposés entièrement à la température de synthèse choisie afin de pouvoir réellement les comparer, ce qui n'est pas évident [183]. Le rapport N/C peut également être modifié en mélangeant la

source de carbone et d'azote principale à une source secondaire, purement carbonée ou avec un rapport N/C différent. La source d'azote initiale ne semble en tout cas pas privilégier de manière directe un type de substitution par rapport à un autre. Il semblerait que ce soit plutôt le rapport N/C qui fixe ce paramètre [245]. L'évolution du type de site inséré en fonction du taux de dopage n'est pas évidente à déterminer [205], [223]. Au-delà d'un certain taux de dopage, on observe également la présence d'azote moléculaire piégé dans les N@NTC ou entre les feuillets graphitiques [182], [185], [233], [245], [250] (Tableau 3-3).

Tableau 3-3: Evolution du taux d'azote et de la proportion des sites azotés en fonction du ratio acétonitrile/toluène utilisé [250]

CH ₃ CN \ N content	0%	25%	50%	75%	100%
total	0.3	1.23	1.71	2.36	2.89
pyridinic	-	0.36	0.67	0.66	0.95
graphitic	0.3	0.74	0.92	1.35	1.22
molecular	-	0.13	0.12	0.35	0.72

Influence de la composition de la phase gaz

La composition de la phase gaz joue un rôle important sur la croissance de N@VACNT. Certains auteurs l'enrichissent en hydrogène. Dans le cas des NTC classiques, celui-ci a un rôle important dans la diminution de la température de décomposition du ferrocène, dans la réduction de la taille de la particule catalytique et par conséquent joue un rôle important dans la réduction des diamètres des N@NTC. Cependant, peu d'études montrent son influence sur la croissance et le diamètre des N@VACNT. Il semblerait qu'il permette tout de même de réduire le diamètre des N@NTC par corrosion des N@NTC [232]. Son influence sur la croissance et le taux de dopage est plus controversée. En effet, Rindhatayathon *et al.* [232] montrent que l'augmentation de la part de dihydrogène dans la phase gaz réduit la croissance des N@VACNT mais que dans le même temps elle permet d'augmenter le taux de dopage des N@NTC. Au contraire, He *et al.* [248] observent une forte décroissance du taux de dopage avec l'ajout de dihydrogène qu'ils attribuent à la formation d'HCN dans la phase gaz. Cependant, la croissance n'est pas affectée par cet ajout. Le rôle de cet agent réducteur n'est donc pas

tranché. Le dihydrogène n'est en tout cas pas identifié comme nécessaire comme pour les VACNT non dopés.

Dans le cadre de l'introduction de source d'azote par voie gazeuse en utilisant l'ammoniac, l'ensemble des études rapportées démontre des effets parfois contradictoires de l'influence de ce gaz sur la croissance ou le taux de dopage des NTC. En effet selon certains auteurs, l'ajout de NH_3 serait néfaste à la croissance [218], [258] (Figure 3-9) tandis que d'autres estiment qu'il n'y a aucune altération [186], [216]. Le diamètre des N@NTC ne semble en tout cas pas être influencé par le ratio d'ammoniac contenu dans la phase gaz [216]. Les conséquences de l'utilisation de NH_3 sur le dopage sont également débattues. Il semblerait tout de même qu'une augmentation du taux d'ammoniac soit corrélée à une hausse du taux de dopage [186], [218], [219] mais une saturation est généralement observée. Au-delà de cette limite, le taux d'azote reste inchangé voire même décroît [216], [258]. Il est probable que, passé ce taux maximum, il y ait beaucoup de recombinaisons entre les espèces de la phase gaz avant même la formation de N@NTC [258]. L'influence de l'ammoniac sur la création et répartition des différents sites azotés n'est pas déterminée non plus. En effet, des évolutions antagonistes de la proportion entre les sites graphitiques et pyridiniques liées à l'augmentation de la part d'ammoniac de la phase gaz ont été observées [186], [258].

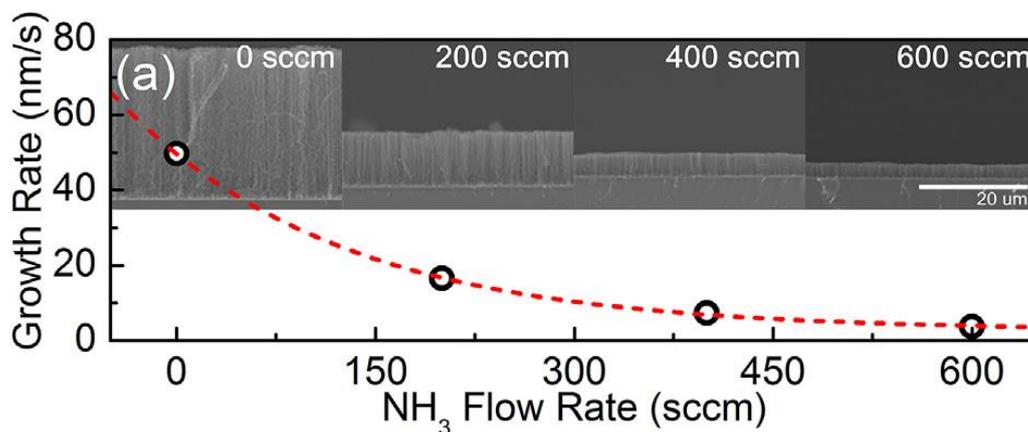


Figure 3-9: Evolution de l'épaisseur des tapis en fonction du débit d'ammoniac injecté [218]

Modification induite par la nature du catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur contenant déjà de l'azote à la place ferrocène ne semble par contre pas avoir d'effet sur le taux de dopage obtenu [180], [181]. Cependant, le type de métal utilisé aurait un impact sur la morphologie et le taux d'azote inséré dans les N@NTC.

Morphologiquement, les catalyseurs à base de fer donneraient des N@NTC avec des morphologie de type bambou marquées alors que le nickel et le cobalt favoriseraient des N@NTC plus droits ou en arête de poisson [259], [260]. L'utilisation de fer permet d'augmenter le rendement de synthèse. Le métal ne semble cependant pas impacter le diamètre des N@NTC ni le taux de dopage et n'influe pas sur le type de sites azotés.

3.1.3.b. Morphologie et mécanisme de croissance des N@CNT

Dans la partie précédente, plusieurs morphologies de N@CNT ont été décrites. En effet, les nanotubes bambou sont majoritairement rencontrés. Des nanotubes droits, comme les non dopés, ou des nanotubes en arête de poisson ou formés de cônes empilés existent également (Figure 3-10). Ces différentes morphologies sont liées au mécanisme de croissance des N@NTC et aux contraintes exercées par l'insertion de l'azote dans le feuillet.

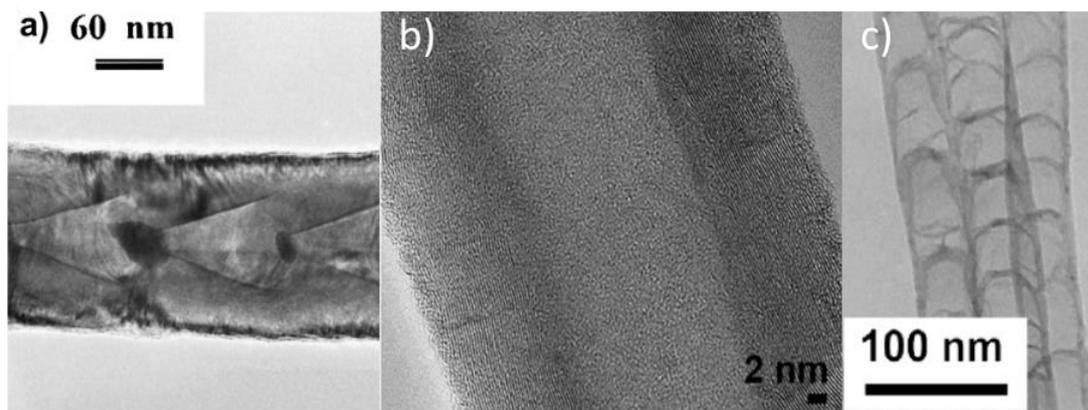


Figure 3-10: a) N@NTC "cônes empilés" ou arête de poisson [261] b) N@NTC droit [185] c) N@NTC bambou [262]

Le mécanisme est par ailleurs encore débattu puisque sont rapportés les mécanismes de croissance par la base [263], les mécanismes de croissance par la pointe [264] ou même un mélange de ces deux processus [179]. Tout comme pour les nanotubes non dopés, la particule catalytique métallique se charge de carbone. La formation de nanotubes bambou et cône empilé est encore discutée. Ainsi, certaines études rapportent que la saturation des parois de la particule catalytique par le carbone abouti à la formation d'une couche de type graphène à la surface de celle-ci. Cette couche de carbone crée une certaine contrainte sur la particule

catalytique qui l'expulse pour se relaxer. La répétition de ce processus serait responsable de la formation successive des compartiments (Figure 3-11) [265]. Par ailleurs la substitution de carbone par de l'azote stabiliserait la courbure des N@NTC [266], [267]. Pour les N@NTC droits, le mécanisme de croissance serait plus proche de celui des NTC non dopés. Certaines études suggèrent qu'une faible stabilité du carbure faciliterait la croissance de N@NTC droits [260] tandis que d'autres pointent plutôt vers l'effet de la forme de la particule catalytique [185].

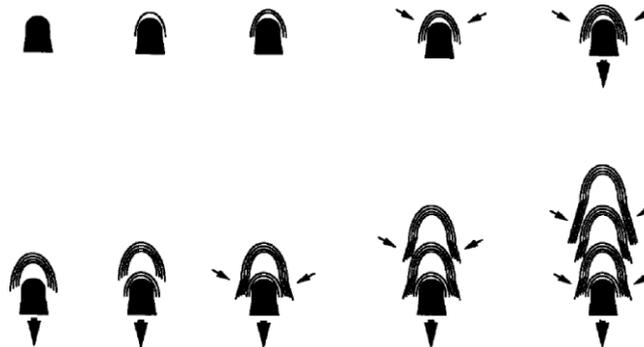


Figure 3-11: Proposition de mécanisme de croissance des N@NTC bambou [265]

3.1.3.c. Synthèse de N@NTC par dopage in situ à basse température (<650°C)

Afin de pouvoir adapter la croissance de N@VACNT directement sur des collecteurs de courant en aluminium, il faut abaisser la température de croissance sous les 650°C. La croissance efficace de N@VACNT à une température si basse est un défi puisque comme nous l'avons illustré précédemment la cinétique de croissance des N@NTC est affectée par l'introduction d'azote et parce qu'il faut trouver une source d'azote qui se décompose à cette température. Les études reportant la synthèse de N@NTC à des températures inférieures au point de fusion de l'aluminium sont reportées dans le Tableau 3-4. Parmi les pistes évoquées l'utilisation d'une source de carbone complémentaire semble être une option intéressante puisqu'elle pourrait assurer une base minimale de précurseur carboné décomposable pour la croissance principale des NTC dans une atmosphère contenant de l'azote. Le recours à de l'assistance par micro-ondes ou plasma ou encore par ajout de vapeur d'eau a déjà été étudié mais ces méthodes n'ont permis que de synthétiser des N@NTC enchevêtrés à pression réduite. Ces méthodes sont difficilement envisageables pour un développement industriel utilisant des méthodes roll to roll. Quelques études montrent qu'il est également possible d'obtenir des N@NTC à pression atmosphérique par des procédés purement thermiques.

Huang *et al.* [214] obtiennent eux des N@VACNT à 650°C mais l'épaisseur de ces tapis est très faible et ils sont obtenus sur des substrats non conducteurs. On peut noter que le taux de dopage de ces N@NTC obtenus à basse température est assez élevé. A notre connaissance, une seule étude présente la croissance de N@VACNT sur aluminium sans pour autant que ces VACNT soient caractérisés électrochimiquement. Ainsi Szabo *et al.* [268] ont pu obtenir des N@VACNT sur Al en faisant intervenir une source de carbone complémentaire. Le tapis obtenu est relativement court (11 μm) et le taux de dopage est également assez faible (0,24 %). On peut regretter que cette quantification ne soit pas effectuée par des méthodes plus précises que l'EDX. Lu *et al.* [166] obtiennent également des N@NTC sur substrat conducteur (des fibres de titane) mais l'épaisseur du tapis est extrêmement faible (5 μm).

La décomposition thermique des sources azotées ainsi que la perturbation de la croissance par l'azote semblent être des freins au développement de la croissance de N@VACNT à si basse température. L'alignement et les épaisseurs sont faibles pour permettre l'exploitation des tapis comme électrode de supercondensateur.

Tableau 3-4: Tableau récapitulatif des études reportant la synthèse de N@NTC à des températures compatibles avec la croissance sur Al

Ref	Type CVD	Substrat	Catalyseur	Type	Source carbonée	Source azote	Température (°C)	Epaisseur (µm)	Phase gaz	N@VACNT	%at azote
[269]	WPCVD	SiO ₂ /Si	Fe	Supporté	Méthane	NH ₃	450	X	NH ₃ +CH ₄ +H ₂ O	Non	0,6 à 3,8
[270]	MWPCVD	X	Co-Ca:O	Supporté	Méthane	NH ₃	550	X	NH ₃ +CH ₄	Non	5,38
[271]	TCVD	X	Co-Al-Mn-Mg:O	Supporté	Ethylènediamine	Ethylènediamine	550-650	X	H ₂ +He	Non	8 à 3,8
[272]	TCVD	X	Fe-Co:Al ₂ O ₃	Supporté	Pyridine Pyrrole Benzylamine 3- pyridinemethanamine 4- pyridinemethanamine	Pyridine Pyrrole Benzylamine 3- pyridinemethanamine 4- pyridinemethanamine	550-650	X	Ar	Non	9 à 2
[273]	TCVD	X	Fe-Mg:O	Supporté	Ethylènediamine	Ethylènediamine	580	X	Ar	Non	7,3
[274]	TCVD	X	Ferrocène	Supporté	Acétylène	Imidazole	600	X	Ar+C ₂ H ₂	Non	13,8
[275]	TCVD	Titane	Fe	Supporté	Acétonitrile	Acétonitrile	600	5	Ar+H ₂	Oui	3,8
[276]	TCVD	X	Co-Mg-Al:OH	Supporté	Acétonitrile	Acétonitrile	600	X	N ₂	Non	6,4
[277]	TCVD	X	FeY	Supporté	Butylamine	Butylamine	600	X	N ₂	Non	4,4
[278]	PECVD	Si	Ni	Supporté	Acétylène	NH ₃	600	2	NH ₃ +C ₂ H ₂	Oui	?
[268]	TCVD	Al	Fe-Co	Supporté	Ethylène	Tripropylamine	640	11	N ₂ +H ₂ +C ₂ H ₄	Oui	0,24
[259]	TCVD	X	Mg ₂ Fe:OH CoMgAl:O NiMgAl:OH	Supporté	Ethylènediamine	Ethylènediamine	650	X	Ar	Non	5,5 à 7,4
[279]	TCVD	X	Fe-Mg:O	Supporté	Ethylènediamine	Ethylènediamine	650	X	Ar	Non	6,3
[280]	TCVD	X	Fe:Al ₂ O ₃	Supporté	Ethane	NH ₃	650	X	Ar+NH ₃ +C ₂ H ₆	Non	3,8
[214]	TCVD	Vermiculite	Fe/Mo	Supporté	Ethylène	NH ₃	650	20	Ar+H ₂ +C ₂ H ₄ +NH ₃	Oui	2,03
[281]	TCVD	X	Ni:MgO	Supporté	Acétylène	Butylamine	650	X	N ₂ +C ₂ H ₂	Non	?

3.II. Fonctionnalisation des VACNT par post-traitement

3.II.1. Limites du dopage et intérêts du post-traitement

Si le dopage in-situ des N@NTC présente de nombreux avantages comme l'homogénéité du dopage et un nombre d'étapes limité dans la perspective d'un transfert industriel, la maîtrise de leur croissance est complexe, notamment à basse température ou sur des collecteurs de courant métalliques. Une voie alternative est également largement rapportée dans la littérature au travers de l'insertion d'hétéroéléments dans la structure des nanotubes par post-traitement. Cette approche consiste à exploiter des VACNT non dopés dont la croissance est déjà maîtrisée sur des collecteurs de courant métalliques pour venir y greffer dans un second temps des fonctions réactives majoritairement en surface. Ceci permettrait de conserver des caractéristiques intéressantes des tapis non dopés (alignement, épaisseur et densité) tout en palliant l'incertitude liée à la croissance VACNT dopés à l'azote à basse température sur Al. Par exemple, les VACNT sur Al du LEDNA sont longs et denses avec un diamètre externe de l'ordre de 10 nm et une densité de 10^{11} NTC/cm². Ces propriétés ne sont que rarement observés pour des N@VACNT dopés durant la synthèse car leur diamètre interne est bien plus large que celui des NTC non dopés (plutôt quelques dizaines de nanomètres) [145]. Les N@NTC ayant en général un diamètre interne plus large que les NTC non dopés, il parait difficile d'envisager des tapis de N@VACNT avec un diamètre externe et une densité comparables à celle des VACNT non dopés. Par ailleurs, avec le dopage par post-traitement, la fonctionnalisation doit se concentrer en majorité sur le feuillet externe des NTC. Ainsi, chaque atome d'azote inséré est en contact direct avec l'électrolyte contrairement aux N@NTC dopés durant la croissance dont certains sites azotés sont localisés dans les feuillets internes et sont donc électrochimiquement inactifs. La fonctionnalisation par post-traitement apparait donc comme une alternative intéressante afin d'obtenir des VACNT longs et denses avec une morphologie bien contrôlée dont tous les sites greffés seraient actifs car disposés en surface. Cependant, le collecteur de courant en aluminium et l'alignement des NTC n'est pas compatibles avec toutes les méthodes de traitements. Les procédés doivent donc être choisis de manière à conserver l'alignement et ne pas dégrader le substrat.

3.II.2. VACNT fonctionnalisés par des fonctions azotées

Les intérêts du dopage à l'azote pour l'augmentation des performances électrochimiques sont présentés en partie 3.I.2. Puisque l'obtention de N@VACNT à des températures compatibles avec l'utilisation de substrat en aluminium est complexe, la fonctionnalisation peut permettre de greffer de l'azote en surface de NTC déjà synthétisés sur Al en ajoutant une étape supplémentaire de post-traitement. Parmi les méthodes de fonctionnalisation des NTC par des fonctions azotées, on retrouve les méthodes plasma [282], le bombardement des NTC par un faisceau d'ion [283], la pyrolyse d'une espèce azotée préalablement déposée dans les NTC [284], des traitements chimiques par voie liquides [285] ou des traitements thermiques sous atmosphère azotée. Ces méthodes sont plus ou moins applicables aux VACNT/Al et transposables à l'échelle industrielle. Sur ce dernier point, la fonctionnalisation par plasma de N₂ ou par bombardement de faisceau d'ions semble inadaptée [282], [283]. La question de la pénétration du plasma ou du faisceau d'ions, entrant par la surface du tapis dans l'ensemble de matériaux longs et denses est également posée pour ces méthodes. L'homogénéité du traitement tout au long du tapis est également en question, surtout sur des matériaux denses. Au contraire, la pénétration excessive de l'azote jusqu'à la base des VACNT peut également endommager le substrat. Une couche isolante d'AlN pourrait alors être formée à la surface du substrat d'aluminium. Les traitements par voie liquide sont eux à proscrire au risque de rompre l'alignement et de détacher les NTC du substrat. A condition que les températures soient compatibles avec le point de fusion de l'aluminium, les recuits sous atmosphère azotée semblent envisageables pour ne pas rompre l'alignement du tapis de NTC. Ces recuits d'espèces carbonées sont le plus souvent effectués en utilisant de l'ammoniac [286]–[300]. On distingue ces post-traitements en deux classes : les aminations et les ammoxydations. Dans le premier cas, seul l'ammoniac est introduit lors de la phase de recuit. Pour les ammoxydation, le recuit est effectué avec un atmosphère contenant à la fois de l'ammoniac et une source oxydante comme de l'O₂, de l'air ou du CO₂. Par extension, le recuit d'une espèce carbonée préoxydée sous atmosphère azotée est généralement associé à une amination, bien que les fonctions résultantes puissent être proches de celles formées lors d'ammoxydation. Ces méthodes d'insertion d'azote conjointes à l'oxydation préalable ou simultanée permettent généralement d'insérer plus de sites azotés à la surface du carbone. En

effet, la réactivité du carbone avec l'oxygène est plus favorable qu'avec l'azote et la fonctionnalisation peut être effectuée à température ambiante pour atteindre de forts taux de greffage (rapport O/C > 15 %) [286]. Ces espèces oxydées à la surface du carbone peuvent alors être substituées par des espèces azotées pour atteindre de plus forts taux de dopage ou bien former des oxydes d'azotes ou d'autres fonctions présentées en Figure 3-12. Il est alors possible de greffer plus d'azote qu'avec une simple amination. Dans le cas de l'ammoxydation il faut toutefois veiller à ce que la température de traitement ne soit pas trop élevée. La stabilité thermique des NTC oxydés est en effet limitée en raison du grand nombre de défauts structuraux qu'ils contiennent. Les fonctions greffées dépendent de la température à laquelle est effectué le traitement. Sous 300°C, les fonctions greffées sont principalement du type nitrile, lactame, imide et amine. L'activité électrochimique de ces fonctions est peu décrite. Entre 300°C et 500°C, ce sont des groupes pyridiniques qui sont insérés. Ils peuvent contribuer au stockage pseudocapacitif. Au-delà, ce sont des groupes pyridiniques, pyrroliques et quaternaires qui prédominent [287]–[291]. Une augmentation de la conductivité et des contributions pseudocapacitives sont attendues grâce aux différents sites insérés. Les aminations et les ammoxydations sont généralement marquées par une perte plus ou moins importante des fonctions oxygénées initialement présentes et de carbone, relâchées sous forme de CO₂ et d'eau.

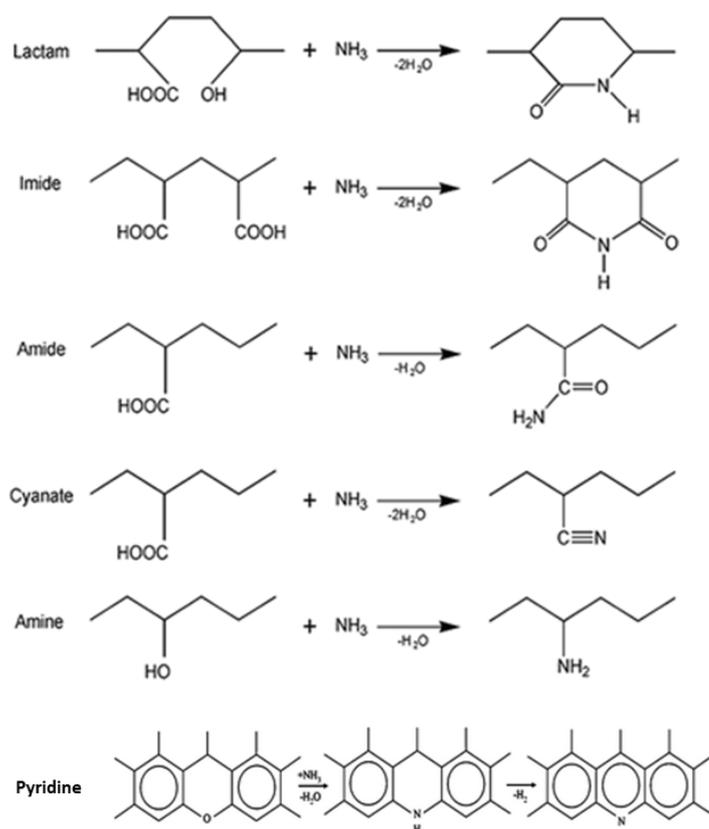


Figure 3-12: Exemples de fonctions insérées par amination de carbone [292]

Les températures impliquées dans le cadre de réaction d'amination sans prétraitement oxydant sont généralement comprises entre 600 et 1100°C [293]. Ces températures permettent la dissociation de l'ammoniac en radicaux qui permettent à la fois le greffage des fonctions azotées et l'activation des matériaux. Ce procédé a été largement étudié dans le cadre de matériaux ayant pour application la réduction de l'oxygène dans les piles à combustibles ou le stockage de gaz dans ces matrices poreuses [294], [295]. Cependant quelques exemples dans la littérature montrent que le greffage d'azote est possible à des températures inférieures à 600°C, principalement sur des carbones activés [292], [296]–[299]. Il est cependant possible que l'amination soit réalisée sur des groupements oxygénés résiduels de l'activation ou sur les bords des espèces graphéniques contenues dans les carbones activés. A basse température l'effet d'activation est moins marqué [300].

3.II.3. VACNT fonctionnalisés par des fonctions oxygénées

Outre servir de point d'accroche pour le greffage d'autres fonctions azotées, les ponts oxygénés créés lors de l'oxydation peuvent être bénéficiaires pour le stockage de l'énergie. En effet, de nombreux groupes comme des hydroxydes, des cétones, des acides carboxyliques ou des esters peuvent être greffés en surface. La mouillabilité en milieu aqueux ou organique s'en trouve alors renforcée [301], [302]. De plus, la fonctionnalisation par ce type de fonctions permet d'augmenter la vitesse de diffusion des ions dans le matériau, même des porosités restreintes [303]. Ces groupes sont également responsables de l'augmentation de la capacitance grâce à une participation pseudocapacitive des fonctions oxygénées en milieu acide, basique, organique ou liquide ionique (Figure 3-13) [304]–[306]. Le traitement oxydant est aussi responsable de l'augmentation de la surface spécifique du matériau, soit en oxydant le feuillet externe, soit en ouvrant les extrémités des VACNT, ce qui permet d'augmenter les performances électrochimiques [307].

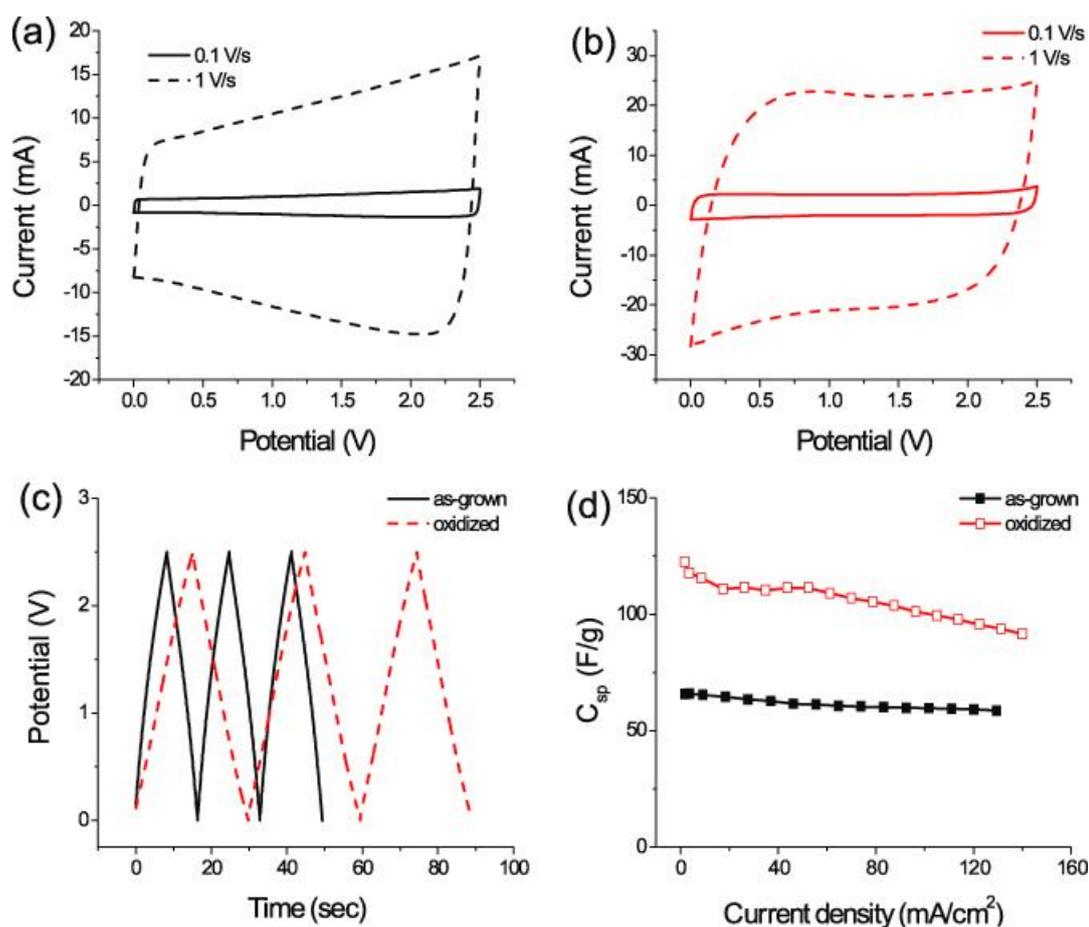


Figure 3-13: (a) CV d'un supercondensateur symétrique de VACNT bruts (b) CV d'un supercondensateur symétrique de VACNT électrochimiquement oxydés. (c) courbes de charge décharge des supercondensateurs de VACNT bruts et oxydés à un régime de 5 A g^{-1} . (d) évolution des capacités des supercondensateurs de VACNT bruts et oxydés dans TEABF₄/PC 1M [306].

Tout comme la fonctionnalisation à l'azote, ce traitement oxydant ne doit pas altérer les propriétés d'alignement des tapis, l'état du collecteur de courant et doit respecter un protocole simple afin d'envisager une transposition à l'échelle industrielle. Ainsi, les attaques acides, bien que très répandues dans la littérature afin d'oxyder la surface des VACNT [308], [309] sont à proscrire dans le cas de nos matériaux. L'utilisation de plasma oxydant est également inadaptée car cette technique est lourde à mettre en place à l'échelle industrielle. Lors de travaux précédents au laboratoire, cette méthode n'a pas permis de fonctionnaliser de manière homogène les VACNT même peu denses. Le greffage est en effet principalement localisé en surface du tapis. Enfin, à cause de l'utilisation d'un collecteur de courant métallique, la voie d'oxydation par micro-onde est incompatible avec nos électrodes [310]. Le recuit sous atmosphère oxydante est une voie intéressante puisqu'il montre un effet très intéressant sur la capacité [311]. Cependant, les températures de traitement sont généralement assez importantes (supérieures à 400°C), or, les VACNT contenant beaucoup de défauts comme ceux

obtenus à basse température seraient décomposés sous ces conditions [145]. Parmi les autres voies de post traitement oxydant rapportées dans la littérature, la voie UV/Ozone apparait comme une alternative intéressante. En effet, c'est une méthode opérant dans des conditions de pression et de température ambiantes. De plus, c'est une voie qui permet de greffer un grand nombre de sites avec des rapport O/C pouvant dépasser les 15 % [312]. Une grande diversité d'oxydes peut être obtenue grâce à ces voies de traitement. Ces sites pourront être utilisés comme point d'accroche pour le greffage d'autres fonctions ou afin d'augmenter les performances des électrodes de VACNT.

En conclusion, les N@VACNT semblent donc être des candidats très intéressants pour réaliser des électrodes de supercondensateur grâce aux apports de l'azote en terme de conduction électronique, de pseudocapacitance ou encore de mouillabilité. Le dopage durant la croissance par CVD à haute température (>660°C) a déjà été assez largement décrit et certaines tendances concernant l'influence des différents paramètres de croissance sur la morphologie des NTC formés se dessinent. Cependant, l'adaptation de la croissance sur des substrats conducteurs pouvant servir de collecteurs de courant n'est pas très documentée. L'adaptation de ces conditions de croissance à basses températures compatibles avec l'Al est un véritable défi à relever, puisque la présence d'azote est largement rapportée comme inhibant la croissance des VACNT. Les quelques études publiées ne font état de que de l'obtention de N@VACNT de faibles épaisseurs et densités. Par ailleurs, la fonctionnalisation par post-traitement peut permettre de greffer des fonctions d'intérêt pour le stockage électrochimique à la surface des tapis de VACNT dont la densité et l'épaisseur sont maîtrisées lors de la croissance. Parmi les voies de post-traitement reportées, le recuit sous atmosphère azotée semble être la méthode la plus simple à mettre en place. Il peut être appuyé par une étape supplémentaire d'oxydation avant l'amination afin de faciliter l'insertion d'azote. Ces VACNT oxydés peuvent également être des candidats de choix pour réaliser des électrodes de supercondensateur.

4. Polymères Conducteurs Electroniques (PCE) pour supercondensateur

Afin d'augmenter l'énergie des électrodes à base de VACNT, l'ajout d'hétéroéléments pouvant contribuer de façon pseudocapacitive est prometteuse. Cependant, le taux d'insertion reste limité à quelques pourcents atomiques et il serait intéressant d'augmenter cette contribution pour amplifier la capacité de stockage des électrodes. Une possibilité consiste à réaliser des matériaux composites associant les VACNT et un matériau pseudocapacitif. Plusieurs grandes familles de matériaux sont connues pour leurs propriétés pseudocapacitives : les PCE, les oxydes métalliques et les MXènes décrits en partie 1 de ce chapitre. En plus de leurs propriétés pseudocapacitives intéressantes, les PCE possèdent une bonne conductivité, ils sont flexibles, relativement simples à synthétiser, peu chers et ne dépendent pas de ressources minérales comme les oxydes métalliques ou les MXène. Ils sont donc des candidats de choix pour être associés aux VACNT. Cette partie a pour vocation de décrire les PCE, leur synthèse et leurs propriétés de stockage de charges pour l'application supercondensateur. Leur association avec des structures carbonées sera également discutée.

4.1. Présentation des PCE

Les PCE sont des polymères comportant une chaîne principale alternant des liaisons simples et doubles et/ou présentant des atomes à orbitale p menant à un réseau d'électrons π -délocalisés, responsable des propriétés de semi-conducteur des polymères. Les propriétés de conductivité électrique des polymères sont étudiées en profondeur à partir du début du XXème siècle et de façon soutenue dès les années 1960 [313] ce qui déboucha sur l'attribution du prix Nobel de Chimie en 2000 à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa pour la découverte des PCE [314]. Les conductivités électroniques des PCE sont comprises entre 10^{-15} et 10^5 S/cm [315]. Cette large gamme de conductivité est liée à des phénomènes de dopage (électro-)chimique durant lesquels des électrons sont retirés (dopage p) ou ajoutés (dopage n) à la chaîne polymère lors de l'application d'un courant, d'un potentiel électrique ou tout simplement lors de réactions rédox. Ce dopage peut être effectué par des voies chimiques, électrochimiques ou sous l'action d'un rayonnement lumineux. Nous nous concentrerons sur le dopage

électrochimique pour l'application supercondensateur. Cette réaction de dopage électrochimique est un processus d'oxydo-réduction impliquant un transfert d'électron : les PCE sont alors rapidement identifiés comme des matériaux d'intérêt pour des applications supercondensateurs [316] ou encore l'électrochromisme, les détecteurs électrochimiques, les actionneurs électrochimiques ou l'électronique organique [317]–[320]. Les familles de polymères les plus étudiés sont les polyanilines (PANI) [321], les polypyrroles (PPy) [322], les polythiophènes (PTh) [323] et les composés purement carbonés comme les polyacétylènes, les polyvinylènes et les polyphénylènes (Figure 4-1) bien que ces derniers soient très peu utilisés pour le stockage électrochimique.

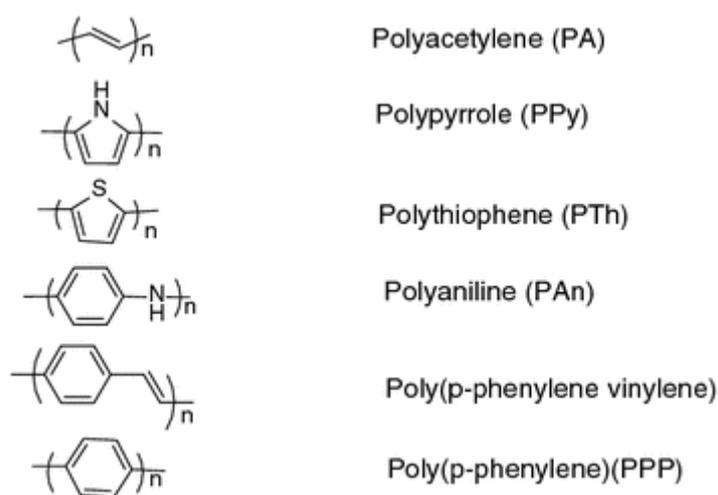


Figure 4-1: Structure des PCE les plus communs [324, p. 24]

4.1.1. Structure électronique des PCE

La structure électronique des PCE peut être décrite comme celle des semi-conducteurs inorganiques. Les orbitales moléculaires liantes π de toutes les unités monomères se « combinent » afin de former la bande de valence (BV). De la même manière, les orbitales moléculaires anti-liantes π^* forment la bande de conduction (BC). Pour les semi-conducteurs et les isolants, il existe une bande d'énergie interdite entre la BV et la BC appelée gap, résultat de la distorsion de Peierls (Figure 4-2). La différence entre les semi-conducteurs et les isolants se fait par la valeur de ce gap : si le gap est supérieur à 6 eV, le matériau est considéré comme isolant, sinon il est semi-conducteur.

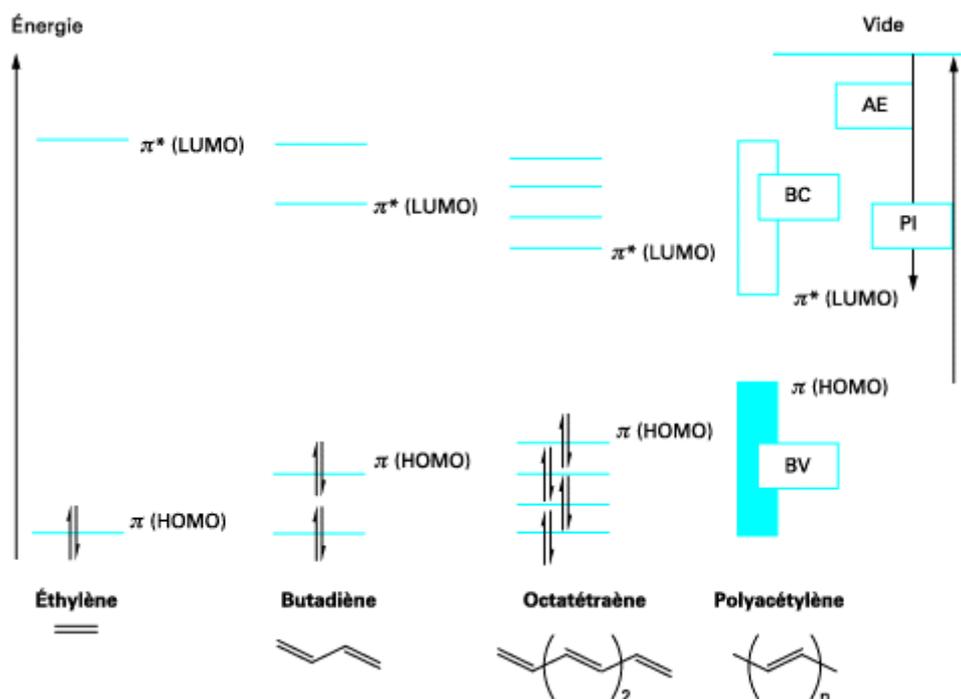


Figure 4-2: Schéma des niveaux énergétiques des orbitales π du polyacétylène [9]

L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (Highest Occupied Molecular Orbital ou HOMO) correspond à la BV tandis que l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou LUMO) correspond à la BC. L'énergie du niveau HOMO correspond au potentiel d'ionisation et l'énergie du niveau LUMO se rapporte à l'affinité électronique du polymère. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et par conséquent le gap peuvent être ajustés en modifiant l'énergie de résonance du monomère, l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles, en ajoutant des substituants donneurs ou accepteurs, en jouant sur la planéité du système conjugué ou encore en modifiant les interactions entre les chaînes polymères [325].

L'état conducteur est obtenu par dopage qui consiste en l'extraction (oxydation : dopage p) ou l'injection (réduction : dopage n) d'électrons dans la chaîne polymère. On définit le taux de dopage δ comme le nombre de charges, positives ou négatives, qui va être stocké par unité de répétition. La valeur de δ va dépendre du PCE mais également du solvant et de la nature de l'ion électrolyte du système. Ces valeurs sont généralement comprises entre 0,3 et 0,5 selon le type de polymère, l'électrolyte et leur morphologie. Les équations générales du dopage n et p des PCE sont décrites en Figure 4-3.

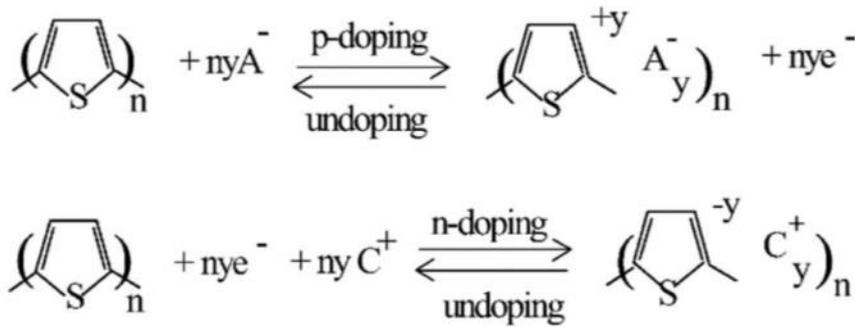


Figure 4-3 : Réactions redox de dopage électrochimique de dopage p et n du polythiophène où C+ un cation et A- un anion [326]

Le dopage entraîne la génération d'espèces polaroniques ou bipolaroniques. Le polaron est une quasi-particule correspondant à une interaction charge-réseau au cours de laquelle la charge est stabilisée suite aux déformations qu'elle induit. La charge émet un champ sur son environnement proche : les atomes avoisinants modifient alors légèrement leur position afin de trouver un équilibre entre leur position initiale et la charge [327]. On observe alors des états d'énergie localisés dans le gap correspondant au polaron (Figure 4-4.b) ou au bipolaron (Figure 4-4.c). Les niveaux énergétiques du bipolaron localisés dans le gap sont alors vides et recentrés autour du niveau de Fermi afin de permettre une meilleure relaxation des charges (Figure 4-4.c). La multiplication des charges dans la structure mène au recouvrement des états polaroniques et donc à la formation de bandes polaroniques dans le gap (Figure 4-4.d). Les charges peuvent donc devenir mobiles si un champ électrique est appliqué : on obtient donc des propriétés de conduction dans le polymère.

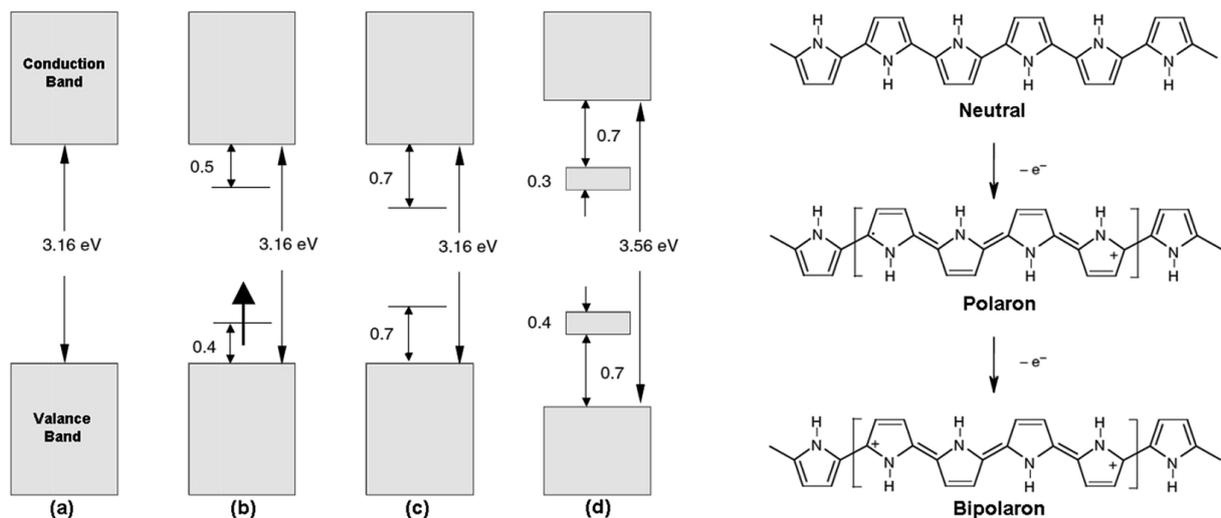


Figure 4-4: Structure électronique des orbitales π (a) du polypyrrole (b) du polaron pyrrolique (c) du bipolaron pyrrolique (d) des bandes polaroniques [328]

Lors du dopage p, la chaîne polymère est oxydée : l'extraction des électrons mène à des polarons et des bipolarons positifs. Le dopage n issu de la réduction de la chaîne polymère produit quant à lui des polarons et des bipolarons négatifs (Figure 4-5).

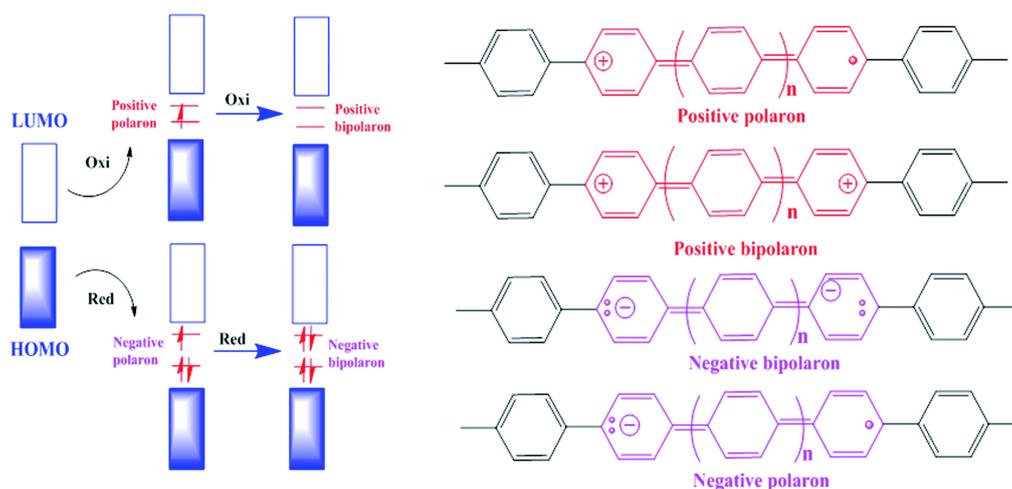


Figure 4-5: Schéma des niveaux d'énergie obtenus lors du dopage p et n du poly(paraphénylène) [329]

Les phénomènes de dopage n et p s'accompagnent du déplacement de contre-ions afin de rétablir l'électroneutralité de la chaîne polymère chargée. Les phénomènes d'incorporation de ces contre-ions vont dépendre de la nature de ceux-ci ainsi que du solvant utilisé et de la morphologie du PCE. L'introduction puis l'extraction de ces contre-ions va créer des variations volumiques dans la chaîne polymère [330].

4.1.2. Les PCE classiques et pseudosupercondensateur

Les PCE sous l'application d'un potentiel ont la possibilité d'être oxydés et/ou réduits de manière réversible avec une cinétique rapide. Lors de ces réactions, des échanges électroniques sont mis en jeu. Ils peuvent donc être exploités afin de charger et décharger un dispositif électrochimique comme un supercondensateur ou une batterie. Ces réactions faradiques permettent de stocker plus de charges que le stockage capacitif et donc d'augmenter l'énergie du supercondensateur. Les réactions de dopage des PCE étant à la fois rapides et assez stables, elles sont tout à fait appropriées pour l'application supercondensateur. Parmi les PCE les plus étudiés, on retrouve la polyaniline, le polypyrrole et les polythiophènes. Le fonctionnement de ces PCE est décrit dans cette partie.

Tableau 4-1: Tableau récapitulatif des propriétés des principaux PCE [331]

PCE	Masse molaire (g/mol)	δ	Plage de potentiel (V)	Capacité théorique (F/g)
PANI	93	0,5	0,7	750
PPy	67	0,33	0,8	620
PTh	84	0,33	0,8	485
PEDOT	142	0,33	1,2	210

4.1.2.a. La polyaniline (PANI)

Les premiers travaux concernant les PANI datent des années 1860 [332]. En voltampérométrie cyclique, la PANI présente deux couples redox correspondant à l'oxydation de la leucoéméraldine en éméraldine puis à l'oxydation de l'éméraldine en pernigraniline (Figure 4-6). Les mécanismes de dopage de la PANI étant basés sur des réactions type acide/base, il faut impérativement travailler avec un électrolyte adapté (typiquement acide ou ionique liquide protique) [333]. La plage de dopage et dédopage de la PANI est d'environ 1 V pour l'ensemble des deux étapes. La PANI est majoritairement utilisée comme électrode positive de supercondensateur dans des dispositifs asymétriques.

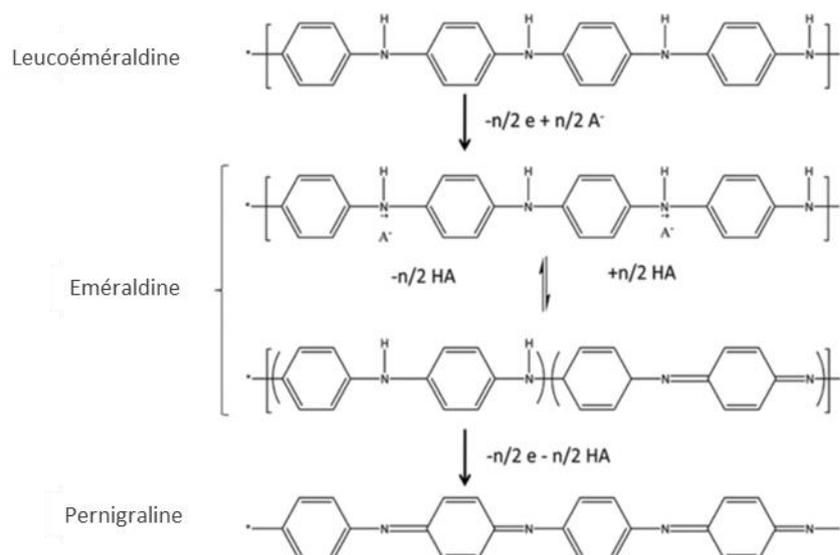


Figure 4-6: Mécanismes de dopage successifs de la PANI

Si la capacité théorique des PANI est très élevée, 750 F/g, (Tableau 4-1), les valeurs des capacités expérimentales sont généralement inférieures aux valeurs attendues (entre 300

et 600 F/g [334]). En effet, la morphologie de la PANI limite généralement la surface spécifique du matériau et donc la diffusion de l'électrolyte en son sein, ce qui ne permet pas d'exploiter la totalité des possibilités de dopage de la PANI. Sa durée de vie est également remise en cause lors des cycles de charge/décharge. En effet, il semble que la capacitance de la PANI chute rapidement ce qui affecte la durée de vie du dispositif, ne permettant pas pour le moment un développement à l'échelle industrielle de ce PCE [335]. Toutefois, Bélanger *et al.* [336] ont montré qu'il est possible dans les conditions adéquates de synthèse et de fonctionnement de réaliser 20000 cycles avec une perte de capacitance remarquable de seulement 5 %. Enfin, du fait des mécanismes protiques nécessaires à son dopage, la PANI doit être utilisée dans un milieu aqueux avec une fenêtre de potentiel réduite à 1,2 V. L'énergie dépendant du carré de la différence de potentiel, une fenêtre électrochimique si étroite limite l'énergie du dispositif.

4.1.2.b. Le polypyrrole (PPy)

La découverte des PPy est généralement attribuée à Angeli dès 1915. Cependant il faut attendre les travaux de Weiss *et al.* [337] afin d'établir le caractère conducteur du PPy. Ces conductivités sont ensuite exacerbées dans les travaux de Diaz concernant différentes synthèses et différents électrolytes (10^2 S/cm) [338]. Contrairement à la PANI, le dopage du PPy décrit en Figure 4-7 ne nécessite pas de travailler en milieu protique car le processus de dopage est purement électronique et non acidobasique [339]. Bien qu'inférieure à celle de la PANI, la capacitance massique théorique du PPy est assez importante (620 F/g, Tableau 4-1). Ces valeurs sont toutefois rarement atteintes et la capacitance se situe généralement entre 200 et 584 F/g [340], [341]. Le PPy est notamment connu pour avoir une flexibilité très importante ce qui est très intéressant pour l'intégration dans des textiles. Il serait également biocompatible [342]. Le PPy est également un PCE assez dense ce qui permet d'envisager des électrodes de hautes densités d'énergie et de puissance volumiques [343]. Il est donc logiquement l'un des PCE les plus étudiés dans la littérature [322].

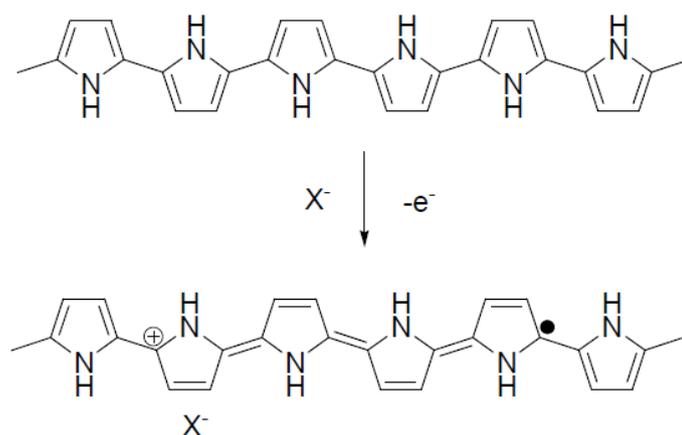


Figure 4-7: Mécanisme de dopage du PPY [344]

Tout comme la PANi, le PPy souffre d'une faible cyclabilité lors de cycles de charge/décharge. Il est en effet reporté que la faible cyclabilité est liée à la pulvérisation des chaînes polymères suite à l'alternance de phases d'expansion puis de contraction volumique lors du processus de charge/décharge [345]. Ce phénomène est encore davantage marqué lors de l'utilisation d'anions multivalents [346].

4.1.2.c. Les polythiophènes (PTh)

Les polythiophènes sont très intéressants pour leur propriétés de conductivité électrique élevée (10^3 S/cm) [347], leur grande surface spécifique [348] mais également pour leur stabilité thermique et chimique. Les mécanismes de dopage ont été montrés en Figure 4-3. Il est à noter que les polythiophènes peuvent être à la fois dopés p et dopés n contrairement au PPy et à la PANi. Ce sont, à l'instar du PPy, des mécanismes purement rédox sans contribution acido-basique. Outre le PTh, de nombreux dérivés de thiophènes sont étudiés. Il s'agit de dérivés obtenus par substitution de la position 3 ou des positions 3 et 4 [349], annélation [350] ou en jouant sur les liens et la conjugaison entre les motifs thiophéniques [351]. Parmi, les dérivés usuels, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) est le plus étudié [352]. On retrouve aussi des études sur les thiénothiophènes et les alkylthiophènes, fluorés ou non. Leurs propriétés en dopage p sont regroupées dans le Tableau 4-2. Les dérivés de PTh exploités en dopage p sont très intéressants pour l'application en supercondensateur car ils présentent une plage de dopage assez large [353] qui compense une capacitance théorique plus faible que les autres PCE (103 à 244 F/g, Tableau 4-1). De plus

ils possèdent une stabilité assez intéressante par rapport au PPy et la PANI puisqu'ils peuvent atteindre 10000 cycles sans pertes de capacitance [354], [355].

Tableau 4-2: Propriétés en dopage p des dérivés du PTh, où P-PFPT est le poly(3-(4-fluorophenyl)thiophène), P-MPFPT est le poly(3-(3,4-difluorophenyl)thiophène), PThCNVEDT est le poly(1-cyano-2-(2-(3,4-ethylenedioxythiényl))-1-(2-thienyl)vinylène), adapté de [354]

Matériau actif	Plage de dopage (V)	Charge massique (C/g)	Capacitance massique (F/g)
<i>P-PFPT</i>	0,6	146	244
<i>P-MPFPT</i>	0,6	127	212
<i>P-ThCNVEDT</i>	0,8	173	216
<i>P-MeT</i>	1,34	-	220
<i>PEDOT</i>	1,4	144	103

4.1.3. Impact de la morphologie sur les propriétés de stockage des PCE

Les performances de stockage des PCE observées dans la littérature sont fréquemment bien plus faibles que les valeurs théoriques décrites dans le Tableau 4-1 [356]. En effet, dans la plupart des cas d'utilisation de PCE en film épais, une partie des sites électrochimiquement actifs n'est pas accessible pour le solvant et le contre-ion. L'accès à la totalité des sites doit être optimisée afin d'exploiter la totalité des propriétés de stockage de matériau, sans quoi, une perte de performances est observée. La morphologie des chaînes de PCE et la porosité des films sont donc des facteurs prépondérants à optimiser afin d'exploiter au mieux l'ensemble des sites actifs et des maximiser les capacitances. Plusieurs types de morphologies sont accessibles pour les PCE selon le type de synthèse utilisé [357]: les nanoparticules 0D [358], [359], les structures 1D comme les nanotubes, les nanofibres ou les nanorubans [360], [361], [362], les structures en feuillets 2D [363] ou encore les hydrogels et les réseaux poreux 3D [334], [364], [365]. Ainsi, Dubal *et al.* [341] ont montré que pour différentes nanostructures de PPy, les meilleurs capacitances sont obtenues pour les surfaces spécifiques les plus larges, à savoir des structures en feuillets (584 F/g) par rapport à de larges rubans très enchevêtrés (295 F/g). Outre la capacitance, les performances à haut régime et la durée de vie sont fortement impactées par la morphologie des chaînes de PCE et la porosité du film. En effet, tout comme les espèces carbonées des EDLC, la puissance maximale de l'électrode sera impactée par la

vitesse de diffusion de l'électrolyte dans le matériau. Les structures poreuses et hiérarchisées doivent donc permettre d'optimiser la rétention de capacitance à haut régime de charge/décharge tout en permettant d'exploiter le maximum de sites actifs. C'est par exemple de cas de tapis de fibres de PANI qui présentent à la fois une très bonne capacitance de 950 F/g et une très bonne rétention de capacitance à haut régime (800 F/g à 40 A/g) [366]. Les phénomènes de dopage entraînant des réarrangements des chaînes polymères et l'intégration du contre-ion à proximité, de fortes expansions volumiques sont fréquemment observées. Elles peuvent mener à la rupture des chaînes voire des films et donc limiter fortement la durée de vie de l'électrode. Certaines morphologies, parmi lesquelles se trouvent les fibres, permettent de limiter ces éclatements et développent une porosité large qui supporte le gonflement des chaînes individuelles, sans création de contraintes au sein du film [354]. La porosité et la morphologie jouent donc un rôle majeur sur les performances et la durée de vie de l'électrode à base de PCE et elles doivent donc être contrôlées dès l'étape de synthèse.

4.II. Synthèse des PCE

4.II.I. Synthèse de PCE par polymérisation chimique

La polymérisation chimique peut être effectuée par couplage oxydant ou par couplage réducteur. Le couplage oxydant est la méthode la plus simple et la plus efficace de synthèse des PCE (avec un taux de rendement pouvant dépasser 80 %). C'est donc la méthode la plus fréquemment utilisée. Ce type de polymérisation peut être effectué en phase liquide ou en phase vapeur. La polymérisation chimique oxydante démarre par la phase d'initiation qui consiste en l'oxydation du monomère pour former un radical cation. La polymérisation continue ensuite selon un mécanisme de couplage de radicaux cations combiné à la perte de deux protons pour obtenir dans un premier temps des dimères. A leur tour ces dimères seront oxydés en radicaux cations qui par couplage avec d'autres radicaux-cations conduiront à la formation d'oligomères. La répétition successive de ce mécanisme sur des oligomères de plus en plus longs aboutie à la formation de longues chaînes polymères (Figure 4-8). Les oxydants

les plus utilisés sont le chlorure et le tosylate de fer III ou le persulfate d'ammonium [367]–[369].

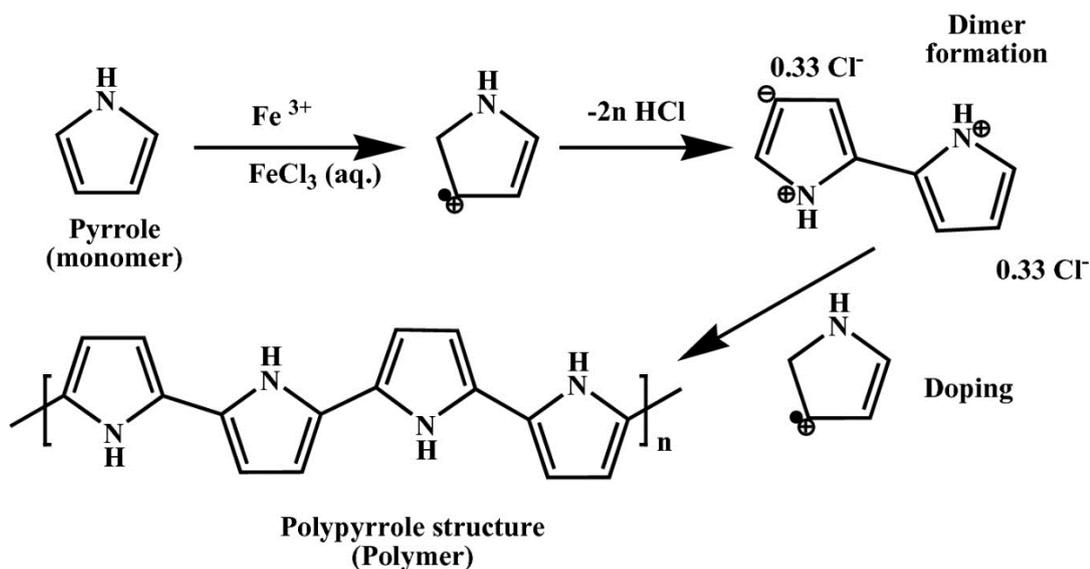


Figure 4-8; Polymérisation du PPy par voie chimique en utilisant FeCl_3 comme oxydant

4.II.2. Synthèse de PCE par électropolymérisation

L'étape d'oxydation d'une espèce en radical-cation lors de la polymérisation par couplage oxydant peut être réalisée par voie électrochimique. En effet, l'électropolymérisation a été effectuée dans différents électrolytes aqueux, organiques ou liquide ionique à la surface de l'électrode de travail en utilisant de préférence un système à trois électrodes et des méthodes galvanostatiques comme la chronopotentiométrie, potentiostatiques comme la chronoampérométrie ou potentiodynamiques comme la voltampérométrie cyclique. Contrairement à la polymérisation chimique, la croissance du PCE est réalisée directement à la surface de l'électrode ce qui est avantageux. De plus, suivant les conditions de synthèse, les rendements peuvent être très élevés et atteindre 100 % [370]. La polymérisation des monomères conjugués est relativement facile puisque les oligomères possèdent des potentiels d'oxydation plus faibles que le monomère. Les chaînes polymères précipitent ensuite à la surface de l'électrode car ils sont insolubles [371]. Les conditions de la polymérisation comme la nature de l'électrode de travail, du solvant, de l'électrolyte et du monomère, et leurs concentrations ou encore la méthode de dépôt utilisée modifient la morphologie des films de PCE [372]. En effet, des films 2D ou 3D peuvent être obtenus ce qui peut améliorer les performances du film PCE.

4.II.3. Synthèse de PCE par électropolymérisation pulsée

Les techniques pulsées consistent en l'application périodique de courtes impulsions de potentiel ou de courant de l'ordre de la seconde ou de la milliseconde durant lesquelles se déroule la polymérisation, suivies ensuite de temps de repos. Ces méthodes ont été étudiées dès les années 1980 par Otero *et al.* [373] pour le dépôt de PPy et impactent fortement la morphologie et les propriétés des films de PCE. Ils ont montré que les techniques pulsées de chronopotentiométrie permettent d'obtenir des films plus adhérents et plus brillants [373]. Sharma *et al.* [340] ont montré que les durées de dépôts jouent un rôle très important sur la morphologie du film : en réduisant le temps de pulse de polymérisation, la capacitance augmente de 225 F/g pour des dépôts continus à 400 F/g lors de dépôts pulsés (Figure 4-9).

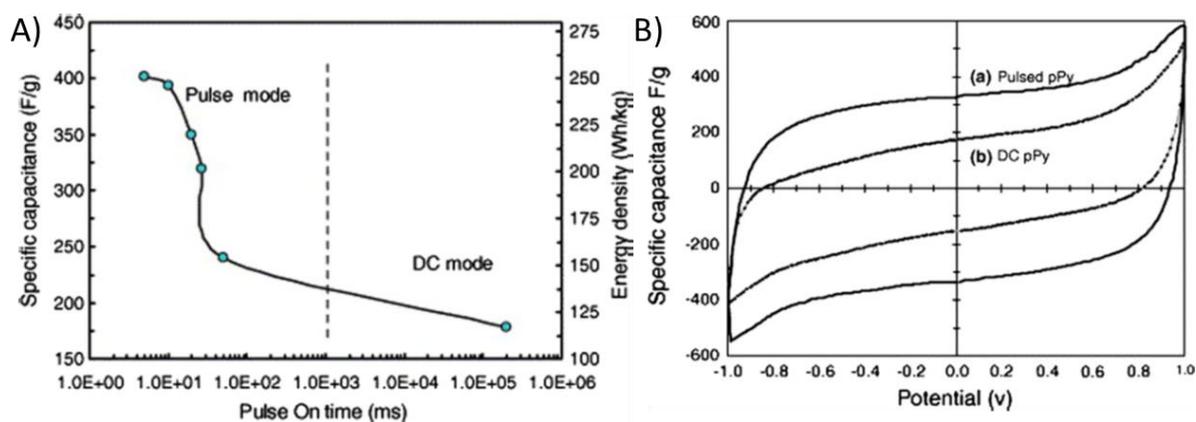


Figure 4-9: A) Influence de la durée de pulse sur la capacitance et l'énergie massiques de films de PPy B) CV de deux supercondensateur symétrique à base de PPy obtenus par électropolymérisation continue ou pulsée dans H₂SO₄ 0,5M [340]

Les films de PCE synthétisés par la méthode pulsée montrent également une durée de vie lors de cyclage en charge/décharge largement plus intéressante que celle de films obtenus par méthode continue. Une cyclabilité de 5000 cycles, dans H₂SO₄ à 0,5 mol/L, avec une perte de 20 % de capacitance (40 % pour 10 000 cycles) ont été obtenues pour des films de PPy réalisés par méthode pulsée alors que le PPy obtenu par électropolymérisation continue n'a pu supporter que 200 cycles dans les mêmes conditions [340]. Ces résultats peuvent être reliés aux études de Mitchell *et al.* [374], [375] qui ont montré que la durée de pulse et le potentiel de dépôt lors de synthèses par chronoampérométrie pulsée ont un impact très important sur la morphologie du PPy. En effet, en réduisant la durée de pulse, ils ont observé un meilleur taux d'alignement des motifs pyrrole, la formation d'un film plus lisse et une amélioration de

la conductivité électrique. L'utilisation de pulses génère plus de sites de croissance et impacte fortement la morphologie du film obtenu. Les structures synthétisées par voie pulsée sont plus poreuses. Cette observation est valable pour les PTh, le PPy ou la PANi (Figure 4-10). La surface spécifique accessible est ainsi plus importante ce qui permet d'augmenter la capacitance du film de PCE. De plus, si la durée de polymérisation est important, le temps de repos joue également un rôle primordial sur la morphologie. Cette période permet aux motifs de PEDOT déjà formés de se réaligner par rapport à la surface, ce qui crée des voies de diffusion larges et améliore la conjugaison (et donc la conductivité) de la chaîne formée [376]. Des résultats identiques sont obtenus avec le PTh [377].

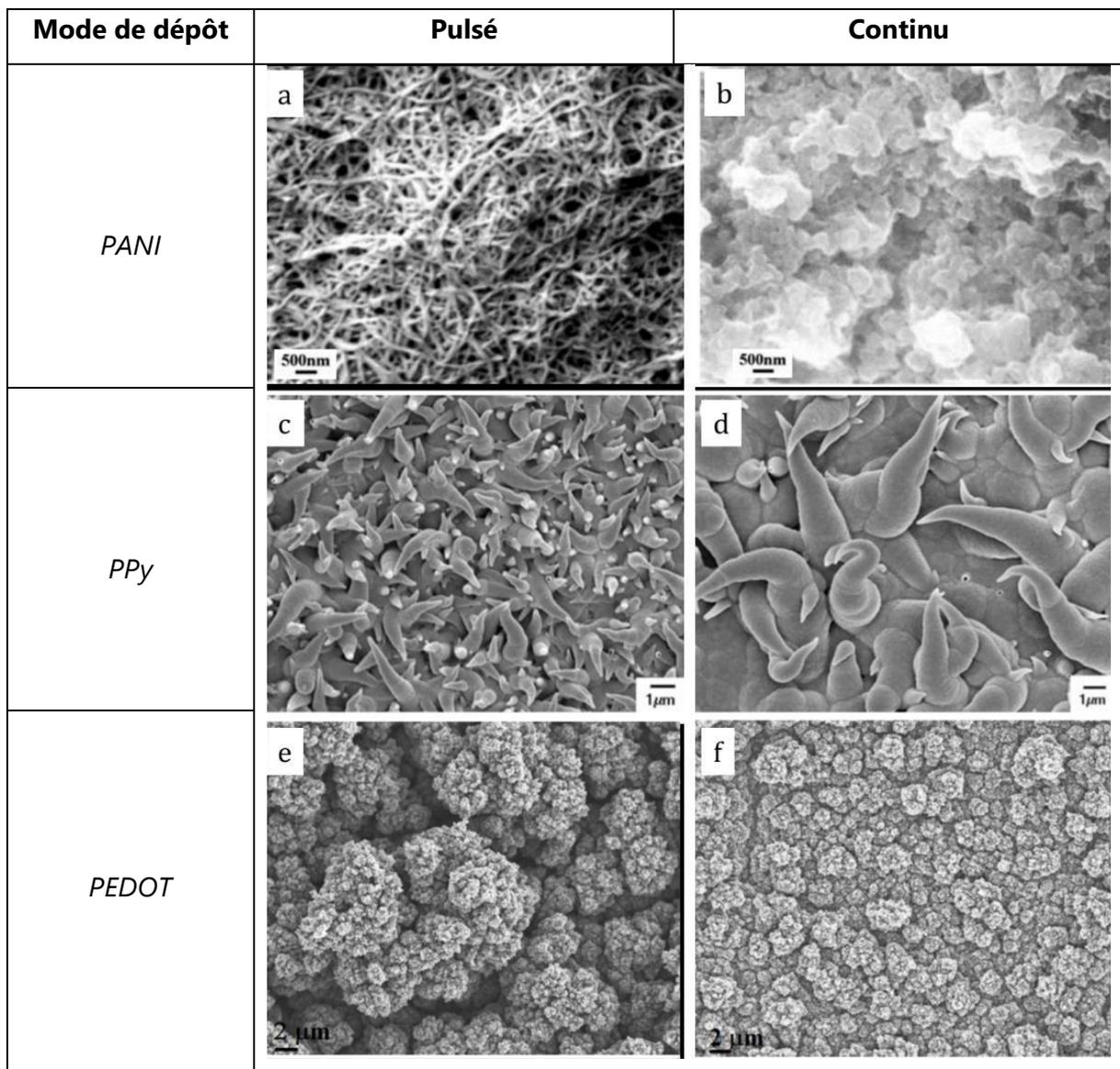


Figure 4-10: Micrographies des films de PANI (a et b) [334], de PPy (c et d) [378] ou de PEDOT (e et f) [376] en fonction du type de dépôt pulsé (a, ce et e) ou continu (b, d et f).

Les conditions et le type de synthèse influent fortement sur la morphologie et les propriétés du film de PCE. Pour l'application supercondensateur, il faut privilégier les structures poreuses avec une large surface spécifique afin que tout le matériau soit accessible pour l'électrolyte et donc de dimension nanométrique. Tout comme pour les matériaux capacitifs, les structures comme les fibres semblent être relativement intéressantes. En effet, les films à la morphologie dite « chou-fleur » limitent la diffusion de l'électrolyte dans le film et seule une partie du matériau est alors exploitée. Les relations entre les conditions de dépôt et la morphologie étant très étroites, la réalisation de composite à partir de matériaux conducteurs possédant une surface spécifique large pourrait permettre un meilleur contrôle de la morphologie finale du film de PCE.

4.II.4. Limites des PCE

En vertu de leur bonne capacitance, de leur coût, de leur faible impact environnemental, de leur flexibilité et de la facilité de leur synthèse, les PCE ci-dessus ont été et sont toujours extrêmement étudiés pour l'application stockage. Cependant, ils montrent certaines limites. En effet, leur durée de vie de quelques milliers de cycles reste assez faible par rapport aux matériaux d'EDLC. De plus, les puissances atteignables et les rétentions de capacitances à haut régime de charge/décharge avec ce type de matériaux peuvent être moins importantes que celle des carbones d'EDLC à cause de la réaction faradique. Aussi, malgré les efforts portés sur la morphologie, les électrodes de PCE sont limitées à des films relativement minces afin d'assurer une bonne conductivité électrique et l'accès de l'électrolyte à l'ensemble du matériau ce qui ne permet pas de disposer d'électrodes présentant des capacitances élevées. Parmi les solutions envisagées, la fabrication de nanostructures à base PCE semble très prometteuses. En effet, si des voies de dopage chimique [379] et l'optimisation des conditions de synthèse des PCE sont toujours étudiées, l'association des PCE avec des matériaux poreux et conducteurs comme les carbones permet de compenser les limites des PCE comme la faible porosité et la conductivité électrique qui limitent le volume des électrodes pseudocapacitives.

4.III. Les composites carbone/PCE pour supercondensateur

Les grandes familles de structures carbonées utilisées comme matériaux de supercondensateurs sont les carbones activés (CA), le graphène et les nanotubes de carbones (NTC). Ces matériaux ont été décrits en partie I de ce chapitre. Ces matériaux possèdent des capacitances réduites par rapport aux matériaux pseudocapacitifs car les phénomènes de stockages impliqués sont purement capacitifs. Ils sont toutefois complémentaires aux PCE car ils proposent à la fois de fortes surfaces spécifiques et de bonnes conductivité électriques. Ils ont donc été largement utilisés comme support pour nanostructurer des matériaux pseudocapacitifs comme les PCE afin d'augmenter leur durée de vie et leurs densités d'énergie volumique et surfacique. Devant leur grande capacitance théorique, ce sont majoritairement la PANI et le PPy qui ont été adaptés en composite mais quelques études sur les PTh montrent également de forts intérêts, notamment au niveau de la stabilité des performances. Cette partie propose de présenter certains des travaux de la littérature associant les PCE classiques à différents squelettes carbonés.

4.III.1. Les composites PCE/CA

Les CA sont les matériaux de référence pour les EDLC. En effet, leur large surface spécifique développée grâce à la microporosité ainsi que leur faible coût en fait des matériaux idéaux pour le développement industriel. Ils ont donc fort logiquement été étudiés en association avec les PCE. La voie de synthèse a une importance majeure sur les performances des composites PCE/CA. En effet, Bleda-Martinez *et al.* [380] qui ont associé la PANI avec le CA par mécanosynthèse et polymérisation au sein du CA ont montré que dans le premier cas, la performance de l'électrode se comporte simplement comme l'addition simple du PCE avec le CA tandis que dans le cas de la polymérisation in-situ, un effet synergétique est observé. La capacitance passe alors de 125 à 148 F/g avec un ajout de seulement 6 % de PANI. Cet effet synergétique doit être optimisé afin d'allier les propriétés des carbones et des PCE comme le montre la Figure 4-11. La polymérisation par voie chimique au sein du matériau est une autre voie intéressante. Kim *et al.* [381] ont obtenu des capacitances très intéressantes de 300 F/g pour un composite CA/PPy préparé par polymérisation oxydante. Le CA est dispersé dans une

solution contenant le monomère, afin que celui-ci puisse pénétrer dans les pores du CA puis l'oxydant est ajouté pour obtenir un film mince. Des capacitances similaires ont été obtenues par la même en associant le PEDOT à du CA [382].

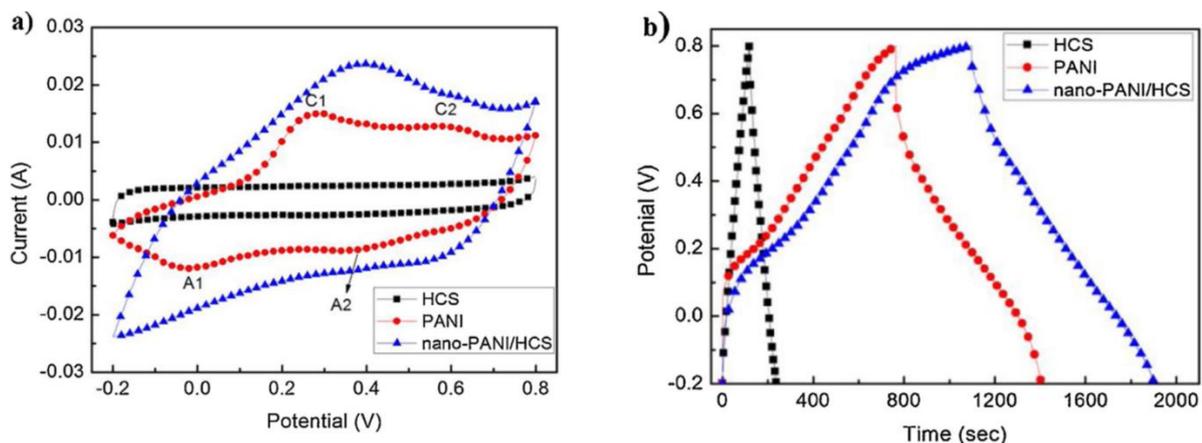


Figure 4-11: CV (a) et charge décharge galvanostatique (b) de nanosphères de carbone (HCS), de la PANI et du composite PANI/HCS dans H_2SO_4 1M à 5 mV/s et 0,5 A/g [383]

D'autres travaux ont montré que les PCE peuvent être déposés par électrodépôt dans des CA et permettent une augmentation de capacitance notable de 92 à 180 F/g entre respectivement le CA et le composite CA/PANI [384]. La capacitance surfacique peut également être doublée comme dans le cas de l'association entre le PPY et le CA [385]. Lorsqu'il est maîtrisé, l'électrodépôt permet d'obtenir des dépôts homogènes à l'intérieur du matériau. Wang *et al.* [386] ont en effet réussi à réaliser un dépôt homogène et uniforme de la PANI à la surface du carbone et à augmenter la capacitance du nanocomposite jusqu'à 587 F/g. Un composite PEDOT/CA obtenu par électrodépôt a atteint la capacitance de 240 F/g après optimisation du dépôt en jouant à la fois sur la nature et la concentration du surfactant, ce qui permet de contrôler la morphologie du PCE [387].

Cependant, l'ajout de PCE dans la microstructure du CA a tendance à limiter l'accès de l'électrolyte à la totalité de la porosité et limiter les performances à haut régime [388]. Il est donc nécessaire de contrôler l'épaisseur du PCE déposé à l'échelle du nanomètre afin d'assurer les bonnes performances du dispositif [389]. A cet égard, l'électrodépôt est plus pertinent. Les PCE ont donc été associés à des nanosphères de carbone [383], [390], [391]. Ces dispositifs montrent des capacitances gravimétriques intéressantes mais ils permettent également de travailler avec des électrodes plus épaisses car la diffusion de l'électrolyte y est facilitée entre les nanosphères par rapport au CA très tortueux.

4.III.2. Les composites PCE/graphène

Les graphènes et dérivés (GO et rGO) ont été largement étudiés comme support pour les PCE. Grâce à la large surface spécifique et l'anisotropie entre les feuillets, les graphènes permettent à la fois une bonne diffusion de l'électrolyte et la nanostructuration des films de PCE. Ainsi, la majorité des sites actifs est exploitable et la conductivité du PCE est augmentée [392]. Tout comme pour les composites à base de CA, les méthodes de polymérisation au sein du matériau carboné sont les plus pertinentes afin de bénéficier de l'effet synergétique entre le PCE et le support. Ainsi Zhang *et al.* [393] obtiennent des composites à base de PANI et de graphène ou de GO avec des capacités atteignant 480 F/g par polymérisation oxydante. Biswas *et al.* [394] associent du graphène oxydé réduit multifeuillets à du PPy synthétisé par polymérisation chimique oxydante. Il en résulte une capacité de 165 F/g. Zhang *et al.* [395] proposent eux d'utiliser le PEDOT associé à du rGO par polymérisation oxydante pour une capacité de 108 F/g.

Le PCE a également été électrodéposé à la surface des feuillets de graphène. En effet, Cong *et al.* [396] ont obtenu des composites graphène/PANI synthétisés par électrodépot (Figure 4-12.A) avec une capacité de 763 F/g (Figure 4-12.B) et une bonne stabilité. La rétention de capacité est de 82 % après 1000 cycles. Davies *et al.* [397] ont rapporté des capacités de 237 F/g pour un composite rGO/PPy synthétisé par électrodépot pulsé de sphère de PPy sur un rGO. Les PTh et plus particulièrement le PEDOT ont également été associés au graphène avec des capacités intéressantes de 126 F/g [398].

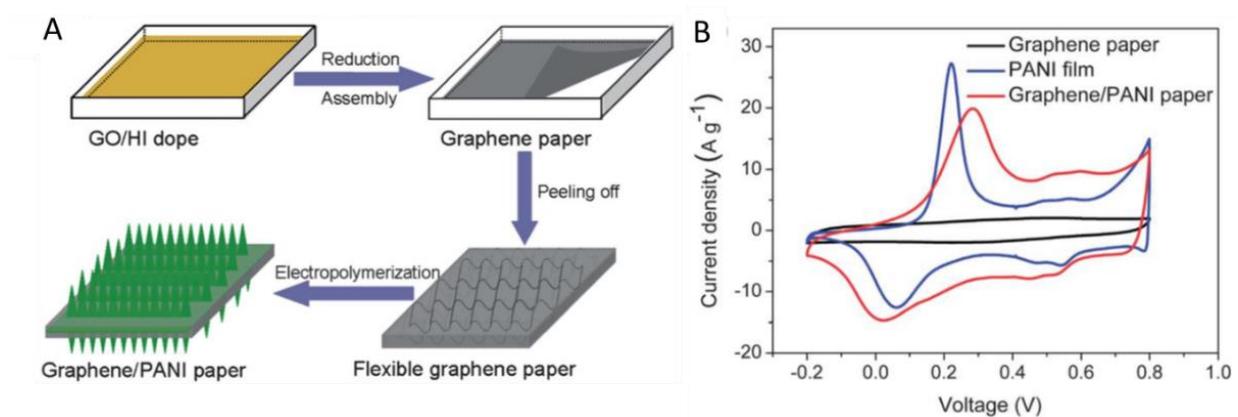


Figure 4-12: A. Schéma du procédé de fabrication du composite PANI/Graphène utilisé par Cong et al. ; B. CV du graphène, des films de PANI déposé sur Pt et du composite PANI/graphène à 10 mV/s dans H₂SO₄ 1M [396]

En réalisant des édifices 3D à base de graphène comme des mousses, les performances peuvent encore être améliorées. En effet, dans le cas de composites avec de la PANi préparés par polymérisation chimique in-situ, Wang *et al.* [399] ont atteint des capacités massiques de 740 F/g et une rétention de capacité de 87 % après 1000 cycles. Ces valeurs sont atteignables grâce à des traitements type « template » : des billes de polystyrènes de 1,5 μm de diamètre permettent de former la structure 3D avant d'être éliminées laissant derrière elles de larges voies de diffusion à travers le réseau de graphène. Des gains de capacités importants ont également été obtenus en réalisant des composites 3D à base de graphène et de PPy. Chen *et al.* [400] présentent un composite GO/PPy à la capacité de 960 F/g. Obtenu à partir d'un template d' Al_2O_3 , l'organisation 3D améliore la diffusion de l'électrolyte et limite la réagglomération des feuillets de graphène.

4.III.3. Les composites PCE/NTC

4.III.3.a. Les composites PCE/NTC non alignés

Outre leurs propriétés mécaniques et leur bonne conductivité électrique, les NTC présentent également une surface spécifique importante. Ainsi, à quantité de charge de PCE déposée équivalente, la capacité massique du composite peut parfois dépasser la capacité du PCE seul grâce à la porosité apportée par le squelette de NTC [401]. Le composite 10 % NTC/PANI de Imani *et al.* [402] atteint donc 552 F/g contre seulement 411 F/g pour le film de PANI seul à densité de courant équivalente. L'effet synergétique entre les PCE et les NTC a également été observé par Fu *et al.* [402] pour des composites NTC/PTh. Fang *et al.* [403] préparent des composites NTC/PPy par électrodépôts pulsés. Brièvement, des NTC sont dispersés et filtrés sur membranes pour obtenir une électrode dite « bucky paper » de NTC non alignés (Figure 4-13.A). Un électrodépôt pulsé du PPy est ensuite effectué et s'accompagne d'une augmentation du diamètre des NTC (Figure 4-13.D, E et F). Deux couples de temps de dépôts et de repos sont comparés. En réduisant la durée du dépôt et en augmentant le temps de repos, les diamètres des NTC enrobés de PPy sont plus homogènes. Des capacités

remarquables de 427 F/g sont alors obtenues [403]. Outre les conditions de dépôt, le facteur de forme des NTC a également un impact important sur les propriétés du composite. Zhou *et al.* [404] comparent ainsi l'influence de la longueur des NTC sur les performances d'un composite PPy/PSS. Les NTC les plus longs permettent d'obtenir des capacitances et une durée de vie supérieures. Ils expliquent ce résultat par l'interconnexion des NTC entre eux qui assure une meilleure conductivité et aussi par la gêne stérique des NTC qui permet de développer un réseau plus poreux favorisant la diffusion de l'électrolyte au sein du matériau.

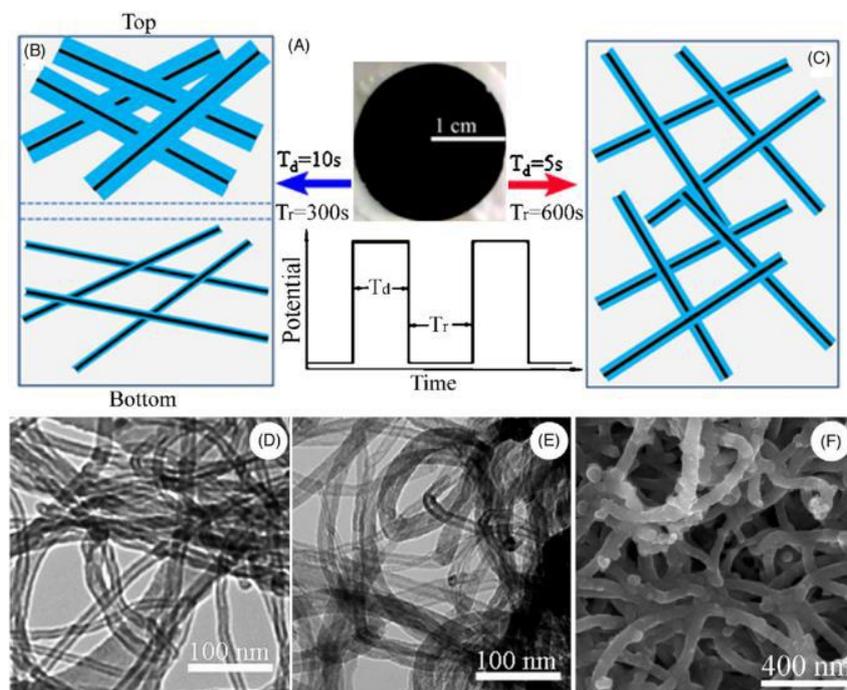


Figure 4-13: A) Photo d'une membrane bucky paper de MWNTC et illustration de l'électrodépôt galvanique pulsé utilisé pour la polymérisation du PPy, (B) et (C) Schéma de l'enrobage de PPy autour des MWNTC en fonction des temps de dépôt (T_D) et de repos (T_r) (respectivement 10 s/300 s et 5 s/600 s ; (D) images MET des NTC pur, (E) image MET de PPy/NTC après 70 s de dépôt (14 cycle de $T_d = 5$ s/ $T_r = 600$ s) (F) Image MEB des NTC enrobés de PPy à la surface de la membrane NTC après 70 s de dépôt (14 cycles de $T_d = 5$ s/ $T_r = 600$ s) [403]

4.III.3.b. Les composites PCE/VACNT

Si les composites PCE/NTC présentent des capacitances intéressantes, à l'instar des graphènes, la réalisation d'édifices hiérarchisés à base de VACNT et de PCE présente de nombreux avantages. En effet, tout comme pour les EDLC, les VACNT utilisés comme support du matériau pseudocapacitif sont bien plus intéressants que les NTC non alignés. Ghaffari *et al.* [405] comparent des composites à base de PEDOT électrodéposé sur des NTC et des VACNT

de 200 μm et montrent que ces dispositifs ont une durée de vie très intéressante (rétention de capacitance de 87 % après 5000 cycles). Les VACNT sont également très pertinents en association avec le PPy. Fang *et al.* [406] obtiennent ainsi un composite à la capacitance de 505 F/g en associant le PPy électrodéposé à des VACNT de 11 μm obtenus sur substrats métalliques (Figure 4-14). Huang *et al.* [165] atteignent même des capacitances de 721 F/g en associant des VACNT de 10 μm à de la PANI électrodéposée. Lota *et al.* [331] attribuent la bonne stabilité des PCE supportés par des VACNT à la mésoporosité des VACNT. Ainsi, les expansions volumiques du PCE en film peuvent se faire sans contraintes mécaniques. Ainsi, 20000 cycles ont été effectués sans pertes de capacitance. Les performances du composite dépendent à la fois du matériau carboné et du PCE. En effet, en ajustant les courants de l'électrodépôt de la PANI dans des VACNT, Benson *et al.* [407] ont observé des gains de 25 % de la capacitance massique. Lors de travaux précédents entre le LPPI et le LEDNA, pour des composites à base de NTC de 180 μm alignés ou non et de P3MT électrodéposé ou polymérisé par voie chimique oxydante, les meilleures performances (126 F/g) sont observées pour les VACNT associés au PCE par électrodépôt. En effet, le dépôt électrochimique assure un meilleur recouvrement des NTC individuels et sur toute l'épaisseur du tapis de VACNT et donc un meilleur accès de l'électrolyte à l'ensemble du PCE. Il permet également de contrôler facilement la quantité de P3MT déposée. L'alignement assure quant à lui une bonne diffusion de l'électrolyte tout au long du tapis de VACNT, même avec des électrolytes visqueux comme les liquides ioniques, ce qui facilite l'électrodépôt et favorise les hautes puissances [408]. Grâce à des VACNT plus denses et un nombre de paroi limité, des performances massique, surfacique et volumique bien plus intéressantes ont été observées pour des méthodes de dépôt équivalentes (180 F/g contre 126 F/g) [409]. De plus, ces composites sont obtenus directement sur collecteur de courant en aluminium.

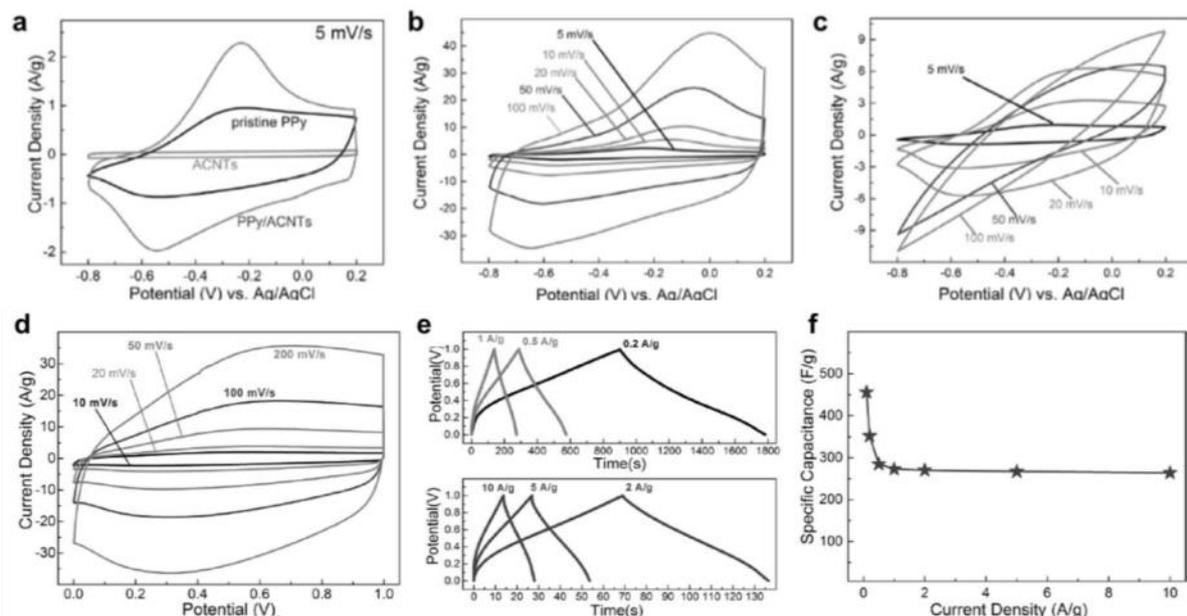


Figure 4-14: a) CV du PPY/VACNT, du PPY et des VACNT à 5 mV/s; b) CV à différentes vitesses du composite PPY/VACNT et du PPY (c); d) CV du composite PPY/VACNT en dispositif symétrique à différentes vitesse de balayage; e) Courbes de charge/ décharge du dispositif symétrique à différent régime ; f) capacitance du dispositif en fonction du régime de charge/décharge [410] (adapté de [406])

En conclusion, l'association entre les espèces carbonées nanostructurées et les PCE résout une partie des limites des PCE purs. Grâce à la nanostructuration, les conductivités des PCE sont généralement améliorées et les durées de vie sont augmentées. Les capacitances obtenues sont également très intéressantes car la large surface spécifique des carbones permet de réaliser des films de PCE minces capables de stocker des quantités de charges importantes. Il est à noter que les performances de chaque composite dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des squelettes carbonés et du PCE utilisé mais également des méthodes d'associations. Ainsi les polymérisations in-situ qu'elles soient chimiques ou électrochimiques sont à privilégier. Si les CA sont les matériaux référence pour les EDLC, ils ne sont pas les plus adaptés à la réalisation de composite pour pseudocondensateur. Leur porosité, pas assez hiérarchisée et trop étroite, ne permet pas d'obtenir des dépôts optimaux. Les NTC et les graphènes sont bien plus intéressants grâce à leurs conductivités intrinsèques et la possibilité de hiérarchiser la porosité qu'ils proposent. En effet, les mousses de graphène 3D ou les VACNT, associés au PCE sont des voies prometteuses pour la réalisation d'électrodes de supercondensateur compétitives et performantes par rapport aux électrodes d'EDLC. Si l'effort s'est essentiellement concentré sur ces électrodes en exploitant le dopage p des PCE, le développement des électrodes pseudocapacitives similaires basées sur le dopage n doit être accompli.

4.IV. Le dopage n des PCE

Afin de multiplier la quantité d'énergie stockée par le supercondensateur, Rudge *et al.* [411] suggèrent de travailler avec des électrodes de polymères dopables n et p en négative et en positive. Cela permet en effet d'accroître la fenêtre de potentiel au-delà de 3 V contre seulement 1 V pour deux électrodes du même PCE en dopage p. Le choix des PCE utilisables pour une électrode négative est cependant bien plus restreint que pour l'électrode positive. La majorité des PCE comme la PANI ou le PPy ne sont pas dopables n, ou du moins à des potentiels trop négatifs pour les électrolytes classiques. Les PTh ou les PCE carbonés comme le polyacétylène ou le paraphénylène sont les plus connus pour le dopage n [71]. Le PTh, le PEDOT et le P3MT étant les plus usuels, ils ont été largement étudiés en dopage n mais ils montrent certaines limites. En effet, la stabilité du dopage n est réputée pour être assez faible par rapport au dopage p. Afin de stabiliser le dopage n, la substitution du thiophène en position 3 ou la réalisation de groupement donneur-accepteur ont été étudiées.

4.IV.I. Intérêt du dopage n des PCE pour l'application supercondensateur

Rudge *et al.* [411] définissent trois types de supercondensateurs à base de PCE. Le supercondensateur de type I est un dispositif symétrique (deux électrodes identiques) exploitant le même polymère dopable p à la positive et à la négative. A l'état chargé, une électrode est oxydée (dopée p) alors que l'autre est à l'état neutre. Lors de la décharge, l'électrode dopée se réduit (dédope) tandis que l'autre se dope jusqu'à une différence de potentiel de 0V. Les deux électrodes se trouvent alors dans un même état à demi dopé. Ce type I de supercondensateur possède par conséquent une fenêtre de potentiel assez réduite aux alentours de 1 V. De plus, seule la moitié des propriétés de dopage de chacune des électrodes est exploitée. Le supercondensateur de type II, se base également sur le dopage p de deux électrodes. Cependant, le dispositif de type II est un dispositif asymétrique. Les deux électrodes possèdent donc des potentiels de dopage p différents. Ainsi, suivant le choix des PCE utilisés sur chacune des électrodes, une proportion plus importante des propriétés de

dopage peut être exploitée et la différence de potentiel est supérieure à celle d'un type I (environ 1,5 V). Les supercondensateurs de type III sont des dispositifs symétriques exploitant à la positive le dopage p du PCE et à la négative son dopage n. A l'état chargé, chacune des électrodes est dopée au maximum. A la décharge, les électrodes se dédopent pour revenir à l'état neutre. Les supercondensateurs de type III permettent donc d'utiliser la totalité des charges exploitables en dopage n et p. De plus, la différence de potentiel du dispositif dépendant du gap du PCE [412], la différence de potentiel de ce type de supercondensateur est très intéressante (environ 3 V) ce qui permet d'obtenir des densités d'énergie et de puissance bien plus importantes que les supercondensateurs de type I et II. De plus, lorsque le système est chargé, les deux électrodes sont dopées, ce qui assure une conductivité électrique des électrodes importante. Le développement de supercondensateur de type III stable serait synonyme de grand progrès afin d'augmenter l'énergie des pseudosupercondensateurs car l'énergie dépend du carré de la différence de potentiel [411]. Industriellement, il semble pertinent de fonctionner avec deux électrodes similaires plutôt que d'associer une électrode à base de PCE avec une électrode purement capacitive. Plus récemment, un nouveau type de pseudosupercondensateur à base de PCE a été décrit. Il s'agit de supercondensateurs asymétriques à base d'une électrode fonctionnant en dopage p à la positive et en dopage n à la négative. Le principe de fonctionnement de ces supercondensateurs de type IV est le même que celui des type III mais un polymère différent est utilisé en dopage n et en dopage p [413]. Le développement d'électrodes négatives à base d'espèces organiques dopables n est nécessaire afin d'accroître la différence de potentiel et par conséquent les densités d'énergie et de puissance des pseudosupercondensateurs. Si les matériaux dopables p sont les plus étudiés et les mieux maîtrisés, les plus gros challenges pour le développement de ce type de dispositif sont à réaliser sur les matériaux dopables n. Les faibles taux de dopage n et la faible stabilité sont les points limitants à surmonter pour développer des électrodes négatives de supercondensateur à base de matériaux dopables n.

4.IV.2. Le dopage n des PTh et rôle de la substitution en position 3

Le cation et l'électrolyte jouent un rôle primordial dans le dopage n du polythiophène et de ses dérivés [414]. En effet, les potentiels nécessaires à la réduction des pTh ou des polyalkylthiophènes comme le p3MT restent très négatifs et ne sont pas toujours compatibles avec certains électrolytes classiques qui sont réduits à la surface de l'électrodes avant ou en même temps que le polymère [325], [411], [414], [415]. Ainsi, dans certains cas, seule une partie réduite de la capacité de dopage n du PCE peut être exploitée avant la réduction de l'électrolyte. Le taux de dopage et les capacitances sont alors très faibles ($\delta < 0,1$, quelques dizaines de F/g) devant le dopage p du PCE [416]. La réactivité des polarons négatifs oblige à travailler sous des conditions inertes, sans eau ni oxygène, pour assurer un minimum de réversibilité de la réaction de dopage n. Ces matériaux sont en plus très sensibles au phénomène de piégeage de charge ou « charge trapping » lors de l'étape de dopage n [415], [417], [418]. Il s'agit alors dans ce cas d'une réduction irréversible du PCE. En effet lors de la décharge, les électrons insérés lors du dopage n ne peuvent être extraits ce qui mène à des efficacités coulombiques faibles [416]. Ensuite, la contrainte exercée sur la chaîne polymère lors du dopage n est plus importante que celle appliquée en dopage p. Les déformations de la chaîne polymère peuvent alors dégrader irréversiblement le polymère [419]. Comme le montre la Figure 4-15, la capacité de dopage n du PTh ainsi que la réversibilité de celui-ci est faible. Afin de pouvoir être utilisés comme matériau actif d'électrode négative, les PTh ont donc été substitués sur la position 3 afin d'augmenter la quantité d'énergie stockée ainsi que la réversibilité du dopage n. Des brevets ont par ailleurs été déposés sur ces systèmes de supercondensateurs de type III utilisant des dérivés du pTh [420], [421].

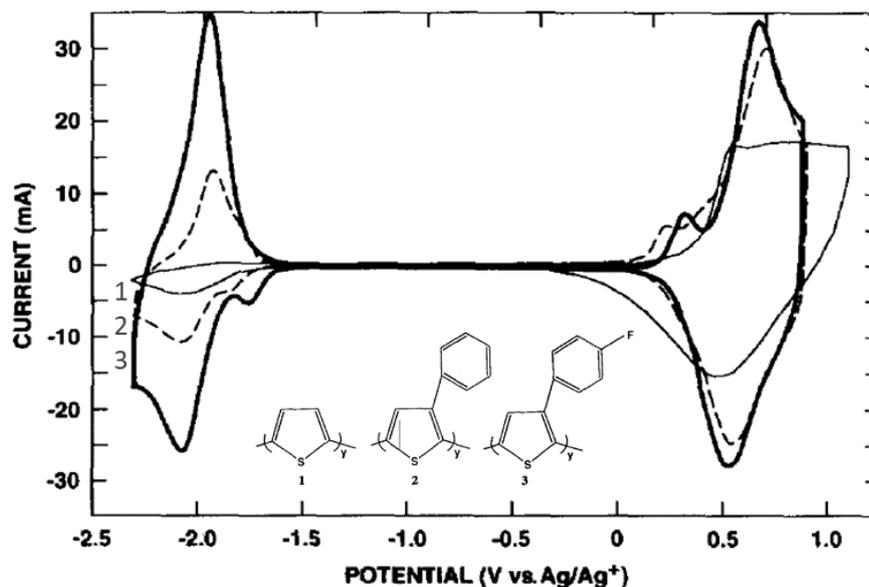


Figure 4-15: Voltampérométrie cyclique du polythiophène (1), du poly(3-phényl)thiophène (2) et du poly(paraffluoro-3-phényl)thiophène (3) en dopage n et p dans TMAFMS/AcN 1M [411]

Des études ont donc été menées pour obtenir des dérivés du PTh possédant une meilleure affinité pour le dopage n [1,44,102-106]. Dans cette optique, les recherches se sont orientées vers les polythiophènes substitués par des dérivés phénylés substitués ou non [326], [411], [422] (Figure 4-15). L'ajout d'un attracteur d'électrons en position 3 du thiophène permet de modifier légèrement le potentiel de dopage vers des valeurs moins négatives et d'augmenter la quantité de charge stockée en dopage n [423]. Ainsi, le groupement phényl permet de mieux délocaliser la charge afin de stabiliser le polaron négatif (Figure 4-15). L'addition de fluor sur le cycle aromatique accentue le caractère attracteur du groupe phényl ce qui accroît la capacité de dopage n du polymère et sa stabilité [411]. L'implantation de deux atomes de fluor sur ce cycle et l'impact de leur position sont discutés par Ferraris *et al.* [424] qui confirment l'effet d'un groupement attracteur fort sur le dopage n. Ce groupement aromatique joue également un rôle important sur la diffusion ionique au sein du matériau. En effet, si les conditions de synthèses sont influentes sur la morphologie du film, le groupe substituant joue également un rôle majeur. Par gêne stérique liée à la taille du groupe, l'espace entre les différentes chaînes de PCE est alors accentué [425]. Une meilleure porosité permet d'exploiter au mieux l'ensemble du film de PCE, de limiter les contraintes liées à l'expansion des chaînes au cours du dopage et de favoriser ainsi le dopage n. Les capacités massiques de ces composés sont cependant réduites par l'ajout de ce nouveau groupe (80 F/g pour le

poly(parafluoro-3-phényl)thiophène contre 165 F/g pour le P3MT) et la proximité du dopage n avec la réduction de l'électrolyte n'est que partiellement résolue [423]. De multiples dérivés ont été étudiés parmi lesquels des oxydes de thiophène [426]. Ce composé n'est pas aromatique et modifie grandement d'état électronique de la chaîne polymère [427], [428]. Le dopage n a alors lieu sur une fenêtre de potentiel bien supérieure aux PTh plus classiques ce qui permet de limiter la dégradation de l'électrolyte [429]. Cependant, ces composés présentent une tenue en charge décharge très limitée et une capacitance assez faible [430].

S'il est théoriquement possible et expérimentalement observé, le dopage n des PTh est complexe à exploiter pour l'application supercondensateur. En effet, des conditions d'environnement drastiques doivent être observées pour réduire ces PCE de manière réversible. Malgré cela, le potentiel à appliquer pour réduire le PTh est très négatif. Il se rapproche la réduction du solvant. Les capacités de stockage en dopage n sont alors difficilement observables et seule une petite partie du dopage est exploitée. La substitution des PTh en position 3 par des groupements attracteurs comme les phényles permet de déplacer les potentiels de dopage n vers des potentiels moins négatifs et une exploitation plus importante des capacités de stockages en dopage n tout en stabilisant la charge. Cependant, la synthèse de ce type de monomère peut être relativement complexe. De plus la présence du groupe phényl peut limiter les rendements de polymérisation à cause de la gêne stérique occasionnée [431]. Les gains de performance et de stabilité générés par la substitution sont toutefois encore insuffisants pour la réalisation d'électrode de supercondensateurs.

4.IV.3. Dopage n et structures type donneur-accepteur

Les limites des PTh proviennent du fait que le dopage n du PCE se déroule à des potentiels confondus avec le potentiel de réduction de l'électrolyte. Le potentiel à appliquer pour réduire un PCE est déterminé par la position de sa bande électronique LUMO. Ainsi, en abaissant la LUMO d'un PCE, le potentiel de réduction est moins négatif et le dopage n s'éloigne de la réduction de l'électrolyte. Afin d'abaisser la LUMO, il faut donc insérer un groupement accepteur d'électrons en combinaison du groupement thiophène qui joue le rôle de donneur (Figure 4-16). Ce groupement accepteur et le thiophène sont tous deux pi-conjugués

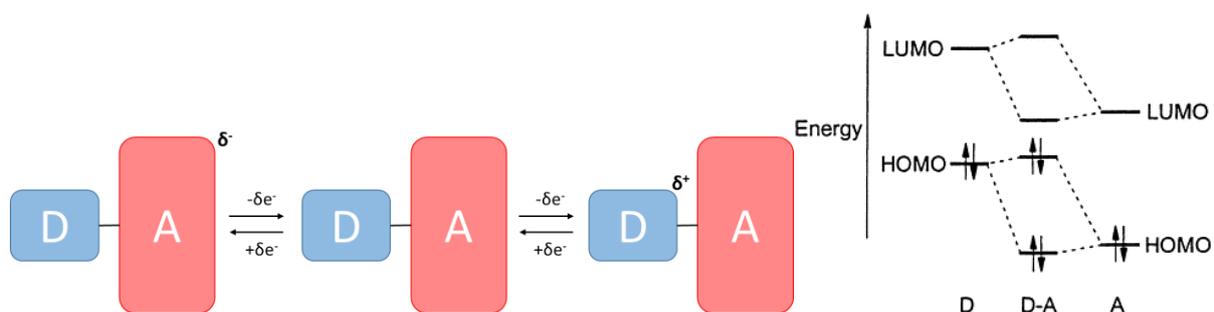


Figure 4-16: Schéma d'hybridation des niveaux d'énergie HOMO et LUMO d'un groupement type donneur-accepteur [432]

Les PCE type donneurs-accepteurs sont généralement étudiés dans le milieu des cellules photovoltaïques organiques ou pour leurs propriétés électrochromes [433]. Leurs propriétés de donneurs et d'accepteurs les rendent parfaitement aptes à être utilisés comme matériaux de pseudo-supercondensateurs de type III ou de type IV. En effet, le donneur donne à l'édifice la propriété d'être oxydé alors que l'accepteur lui accorde la possibilité d'être réduit. Le gap et donc la différence de potentiel du supercondensateur symétrique est donc déterminé par le choix des deux unités composantes : le donneur et l'accepteur.

Pour l'application supercondensateur, les donneurs sont généralement des thiophènes ou des dérivés comme l'EDOT ou des thiénothiophènes. Certains utilisent également des donneurs moins usuels comme des carbazoles (1) [434]–[436] (Figure 4-17). Parmi les accepteurs, le choix est plus large. On trouve par exemple des isoindigos (2) [437], des quinoxalines (3) [92], [438], des benzothiadiazoles (4) [92], [438], [439], des quinones ou anthraquinones (5) [435], [436], [440], ou des groupements dérivés des naphthalènes ou pérylènes diimides (6) [434], [441]–[448]. L'association du donneur et du ou des accepteurs est le plus souvent réalisée par couplage réducteur. Les polymérisations sont ensuite réalisées par voie chimique ou par électrodépôt, comme les PCE usuels.

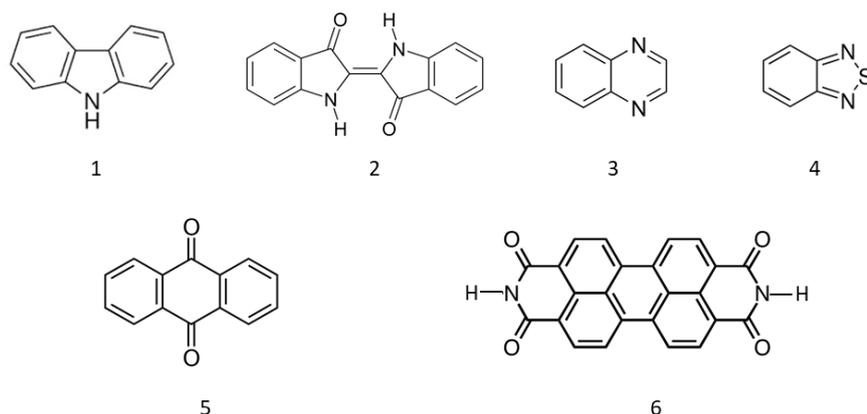


Figure 4-17: Structure chimique 1. Carbazole 2. Isoindigo 3. Quinoxaline 4. Benzothiadiazole 5. Anthraquinone 6. Pérylène diimide

Dans le cas des gros groupements aromatiques diimides, en milieu basique ou organique, la réaction de dopage n est assurée par les groupements carbonyles, de manière analogue aux quinones ou anthraquinones (Figure 4-18). La partie aromatique carbonée sert alors à stabiliser la charge par délocalisation. De par la taille du groupe accepteur et sa faible solubilité, il semble complexe d'imaginer une électropolymérisation de ces monomères dans des matériaux poreux. On peut par ailleurs noter que l'anthraquinone peut être utilisée sans groupement donneur Figure 4-18. En effet, elle a déjà été greffée par la méthode des sels de diazonium sur des structures carbonées [449]–[451] et plus récemment par électrodépôt [452]. Cependant, les électrodes obtenues ne sont composées que d'une monocouche pseudocapacitive.

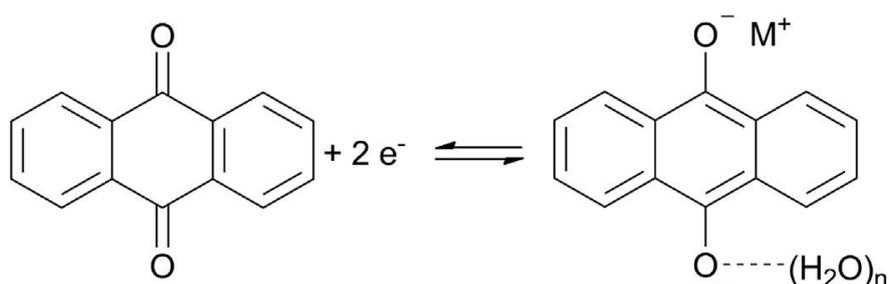


Figure 4-18: Réaction de dopage n de l'anthraquinone [450]

Estrada *et al.* [437] sont parmi les premiers à avoir utilisé ce type d'architecture donneur-accepteur pour l'application supercondensateur. Deux groupes donneurs de type EDOT entourent un isoindigo qui joue le rôle d'accepteur. Grâce à cette architecture de monomère donneur-accepteur-donneur (D-A-D), le polymère peut être obtenu par électropolymérisation,

de manière analogue au donneur seul. Un dispositif symétrique de 2,5 V est réalisé. Cependant, la stabilité reste restreinte, notamment à cause de la perte de stabilité du dopage n [437]. DiCarmino *et al.* [438] proposent de nouveaux PCE type donneurs-accepteurs à base de (3,4)-diméthoxythiophène et de deux motifs de benzothiadiazole (PDDDET) et d'EDOT et de quinoxaline (PDEQ). Leurs caractérisations électrochimiques sont présentées en Figure 4-19). L'ajout du groupement accepteur permet bien de décaler le potentiel de dopage n vers des potentiels moins négatifs et d'équilibrer la quantité de charge stockée en dopage n et dopage p. La structure D-A-D permet d'électropolymériser le monomère D-A-D comme le thiophène seul (Figure 4-19, figures de gauche). Des SC avec une différence de potentiel de 2,5 V sont réalisés à partir de ces deux PCE. L'insertion d'un double groupement accepteur abaisse la capacitance gravimétrique de 201 à 91 F/g. Cependant, la stabilité du dopage n est largement augmentée. Ainsi des supercondensateurs de type III ou de type IV à la durée de vie intéressante de quelques milliers de cycles sont accessibles par association donneur accepteur. Wang *et al.* [92] utilisent un cyclopentadithiophène associé à un accepteur de type thiadiazoloquinoxaline pour des supercondensateurs de type III ou IV. Ces dispositifs présentent une durée de vie très intéressante avec 79 % et 85 % de rétention de la capacitance initiale après 5000 cycles avec une différence de potentiel de 3 V pour des PCE déposés sur substrat plan.

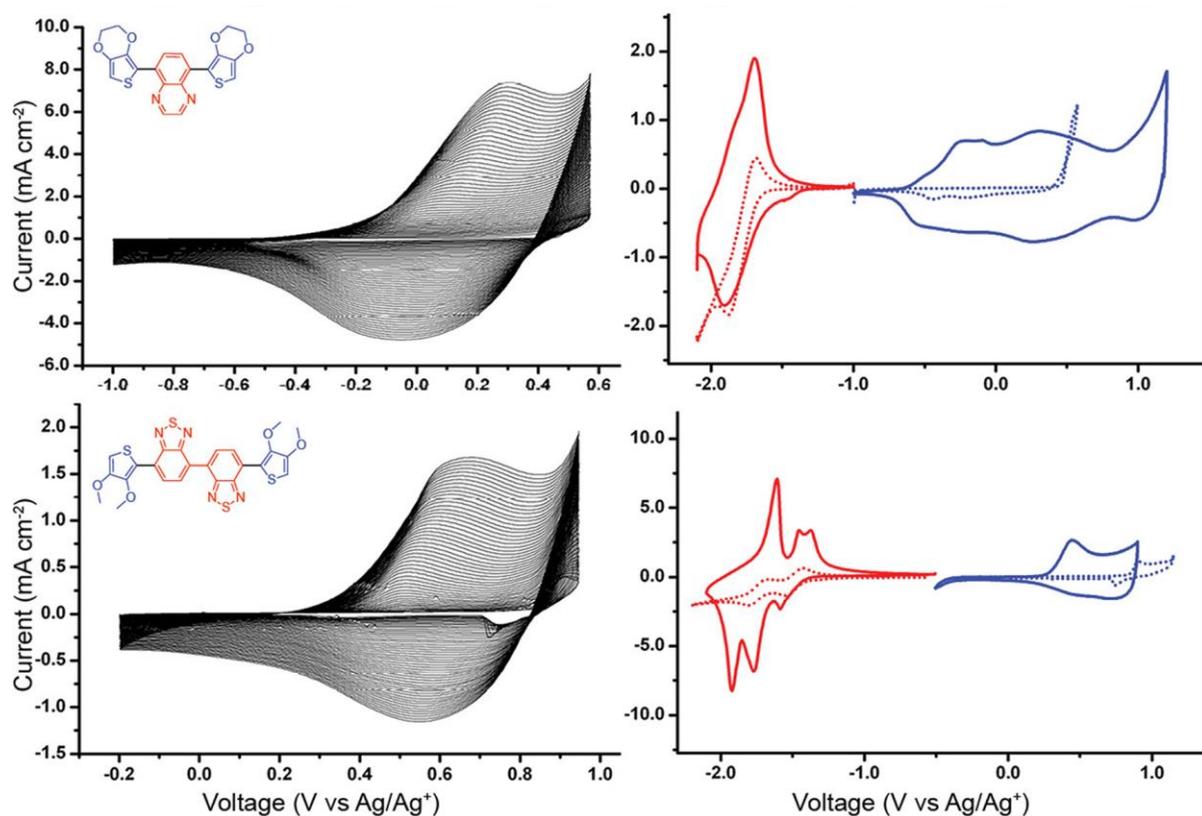


Figure 4-19: Electropolymérisation du *p*(bis-EDOT-quinoxaline) et caractérisations électrochimiques du polymère en ligne pleine et du monomère en pointillés en dopage *n* et *p* (haut) Electropolymérisation et caractérisations électrochimiques du *p*(bis-méthoxythiophène-bis-benzothiadiazole) en ligne pleine et du monomère en pointillés (bas) dans TBAPF₆/AcN 0,1M[438]

En conclusion, si le dopage *n* des PCE est un enjeu majeur afin d'accroître la différence de potentiel et donc l'énergie des pseudocondensateurs, son utilisation se heurte encore à de nombreux obstacles. En effet, seule la famille des thiophènes est dopable *n* parmi les PCE usuels. Or le potentiel nécessaire afin de doper ces pTh est très négatif et souvent confondu avec la réduction de l'électrolyte. Il en résulte des électrodes aux capacités, aux efficacités coulombiques et aux stabilités insuffisantes. De plus, ces électrodes en dopage *n* sont très sensibles au phénomène de charge trapping qui accentue encore leur dégradation. La substitution du pTh en position 3 par un groupement phényle permet en partie d'améliorer le comportement en dopage *n* mais pas suffisamment pour viser un développement industriel. Plus récemment, de nouveaux PCE basés sur la combinaison de motifs donneurs et accepteurs ont été étudiés pour l'application supercondensateur. Grâce à l'insertion de groupements accepteurs, la zone de potentiel en dopage *n* est éloignée de celle de la réduction de l'électrolyte. Si la différence de potentiel entre oxydation et réduction est réduite, cela est largement compensé par une exploitation totale des propriétés de dopage *n*, une meilleure

efficacité coulombique et une meilleure stabilité. Ces matériaux sont donc extrêmement prometteurs pour le développement d'électrodes de pseudocondensateur de type III et de type IV. Il est également à noter que si la nanostructuration est unanimement reconnue pour stabiliser et améliorer les performances en dopage p des PCE, la littérature ne mentionne pas d'études concernant la nanostructuration de PCE en dopage n. Cette mise en forme pourrait pourtant être une voie permettant de surpasser les limites du dopage n.

5. Objectifs de la thèse

Les travaux menés au cours de cette thèse ont pour objectif d'élaborer des matériaux nanostructurés à base de nanotubes de carbone verticalement alignés sur collecteur de courant en aluminium en vue d'être utilisés comme matériau de supercondensateur. En s'appuyant sur les précédents travaux de nos équipes qui ont conduit au développement de premières générations d'électrodes, l'objectif de cette thèse est d'identifier de nouvelles voies permettant d'augmenter les performances électrochimiques des VACNT/Al. Plusieurs approches seront explorées en jouant sur le collecteur métallique, sur la modification des NTC ou bien en associant ces VACNT à d'autres matériaux. Ces études seront menées de la synthèse des matériaux et leur caractérisation jusqu'à la réalisation de dispositifs supercondensateurs type pile bouton en se focalisant sur des procédés simples se transposant à grande échelle.

Dans un premier temps, à partir des travaux précédemment réalisés au LEDNA, l'approche développée sera de transposer la croissance des VACNT sur un aluminium plus pur et plus fin, compatible avec des méthodes de production en roll to roll et les contraintes associées à son utilisation comme collecteur de courant de supercondensateur. L'intérêt de la réduction de l'épaisseur de collecteur de courant vise à limiter la contribution massique de celui-ci au sein du dispositif final. Les conditions de synthèses devront être optimisées afin de synthétiser des VACNT longs, propres et denses avec des bonnes vitesses de croissance sur ce nouveau substrat. L'influence des caractéristiques des VACNT (épaisseur, diamètre des NTC, densité, ...) sur les propriétés de stockage de l'énergie sera ensuite étudiée.

Dans un second temps, l'intérêt de l'insertion d'hétéroatomes comme l'azote et l'oxygène dans la structure des NTC sera étudié. Ces fonctions peuvent modifier leurs propriétés morphologiques et physicochimiques des NTC et augmenter l'énergie stockée grâce à des

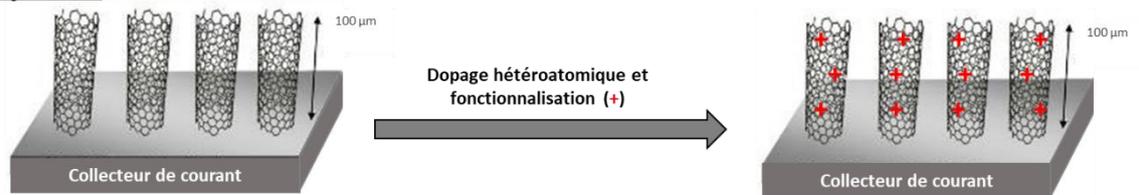
mécanismes pseudocapacitifs ou un renforcement de la double couche électrochimique. Cette modification des NTC sera effectuée suivant deux approches : par insertion d'hétéroéléments durant la synthèse en ajoutant une source d'azote dans la phase réactive ou par post-traitement en réalisant des aminations ou des oxydations de VACNT préalablement synthétisés sur le collecteur.

Enfin, une dernière approche consistera à associer les VACNT développés sur Al avec des matériaux pseudocapacitifs comme les polymères conducteurs électroniques afin d'augmenter la quantité d'énergie stockée dans les électrodes. Les travaux précédents ayant déjà permis de développer des électrodes positives basées sur le dopage p du poly(3-méthylthiophène), l'accent sera porté sur l'élaboration d'électrodes négatives à base de polymères dopables n. Le poly(3-méthylthiophène) et un nouveau polymère donneur-accepteur seront utilisés d'abord seuls puis en composite avec les VACNT/Al. L'intérêt de cette association avec les VACNT au regard des propriétés de stockage de l'énergie de ces composites sera étudié.

Objectif 1:



Objectif 2:



Objectif 3:

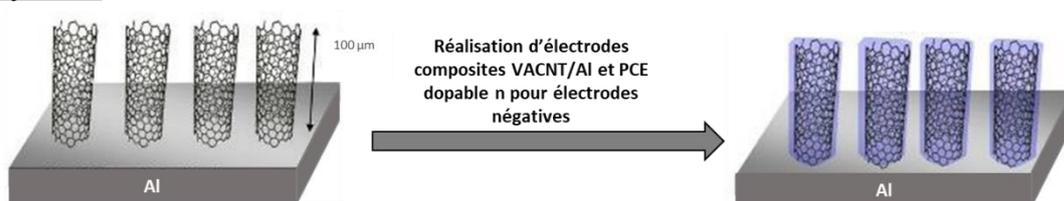


Figure 5-1: Schéma récapitulatif des objectifs de thèse

6. Références du chapitre

- [1] A. M. Omer, « Energy, environment and sustainable development », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, n° 9, p. 2265-2300, déc. 2008.
- [2] D. B. Richardson, « Electric vehicles and the electric grid: A review of modeling approaches, Impacts, and renewable energy integration », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 19, p. 247-254, mars 2013.
- [3] F. Cebulla *et al.*, « Electrical energy storage in highly renewable European energy systems: Capacity requirements, spatial distribution, and storage dispatch », *Journal of Energy Storage*, vol. 14, p. 211-223, déc. 2017.
- [4] N. S. Lewis *et al.*, « Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, n° 43, p. 15729-15735, oct. 2006.
- [5] M. Carmo *et al.*, « A comprehensive review on PEM water electrolysis », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 12, p. 4901-4934, avr. 2013.
- [6] B. Dunn *et al.*, « Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices », *Science*, vol. 334, n° 6058, p. 928, nov. 2011.
- [7] K. Lourenssen *et al.*, « Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review », *Journal of Energy Storage*, vol. 25, p. 100844, oct. 2019.
- [8] V. Palomares *et al.*, « Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 3, p. 5884, 2012.
- [9] M. Winter *et al.*, « What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? », *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 10, p. 4245-4270, oct. 2004.
- [10] Y. Jiang *et al.*, « Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review », *Energy Environ. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 30-37, mars 2019.
- [11] J. Rector *et al.*, « Integrated and integral passive components: a technology roadmap », in *1997 Proceedings 47th Electronic Components and Technology Conference*, San Jose, CA, USA, 1997, p. 713-723.
- [12] J.-M. Tarascon *et al.*, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries », *Nature*, vol. 414, n° 6861, p. 359-367, nov. 2001.
- [13] H. J. Becker *et al.*, « Low voltage electrolytic capacitor », p. 3.
- [14] P. Simon *et al.*, « Materials for electrochemical capacitors », *Nature Materials*, vol. 7, n° 11, p. 845-854, nov. 2008.
- [15] A. González *et al.*, « Review on supercapacitors: Technologies and materials », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, p. 1189-1206, mai 2016.
- [16] A. G. Pandolfo *et al.*, « Carbon properties and their role in supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 11-27, juin 2006.
- [17] B. Garcia *et al.*, « Aluminium corrosion in room temperature molten salt », *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, p. 206-208, mai 2004.
- [18] X. Wang *et al.*, « Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 17, p. 2677-2684, mai 2000.
- [19] J. W. Braithwaite *et al.*, « Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 2, p. 448-456, févr. 1999.
- [20] K. S. Kim *et al.*, « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes », *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 706-710, févr. 2009.
- [21] J. Chen *et al.*, « Direct Growth of Flexible Carbon Nanotube Electrodes », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 3, p. 566-570, févr. 2008.
- [22] C. Zhong *et al.*, « A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors », *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n° 21, p. 7484-7539, 2015.

- [23] M. Ue, « Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, n° 11, p. 2989, 1994.
- [24] H. Y. Lee *et al.*, « Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, n° 1, p. 220-223, avr. 1999.
- [25] B. E. Conway *et al.*, « Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7, n° 9, p. 637-644, sept. 2003.
- [26] A. Balducci *et al.*, « High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte », *Journal of Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 922-927, mars 2007.
- [27] M. Galiński *et al.*, « Ionic liquids as electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5567-5580, août 2006.
- [28] A. Brandt *et al.*, « Ionic liquids in supercapacitors », *MRS Bulletin*, vol. 38, n° 7, p. 554-559, juill. 2013.
- [29] M. Uerdingen *et al.*, « Corrosion behaviour of ionic liquids », *Green Chemistry*, vol. 7, n° 5, p. 321, 2005.
- [30] P. P. Deshpande *et al.*, *Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers*, 0 éd. CRC Press, 2016.
- [31] V. L. Martins *et al.*, « Ionic liquids in electrochemical energy storage », *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 9, p. 26-32, juin 2018.
- [32] E. Mourad *et al.*, « Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors », *Nature Materials*, vol. 16, n° 4, p. 446-453, avr. 2017.
- [33] B. Dyatkin *et al.*, « Development of a Green Supercapacitor Composed Entirely of Environmentally Friendly Materials », *ChemSusChem*, vol. 6, n° 12, p. 2269-2280, déc. 2013.
- [34] B. Szubzda *et al.*, « Polymer membranes as separators for supercapacitors », *Applied Physics A*, vol. 117, n° 4, p. 1801-1809, déc. 2014.
- [35] Y. Gogotsi *et al.*, « True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage », *Science*, vol. 334, n° 6058, p. 917-918, nov. 2011.
- [36] H. Helmholtz, « Studien über elektrische Grenzschichten », *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 243, n° 7, p. 337-382, 1879.
- [37] M. Gouy, « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte », *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 9, n° 1, p. 457-468, 1910.
- [38] D. L. Chapman, « LI. A contribution to the theory of electrocapillarity », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, n° 148, p. 475-481, avr. 1913.
- [39] O. Stern, « ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT », *ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE*, n° 21, p. 508-516, 1924.
- [40] J. Wang *et al.*, « KOH activation of carbon-based materials for energy storage », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 45, p. 23710, 2012.
- [41] J. Chmiola, « Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer », *Science*, vol. 313, n° 5794, p. 1760-1763, sept. 2006.
- [42] O. Barbieri *et al.*, « Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors », *Carbon*, vol. 43, n° 6, p. 1303-1310, mai 2005.
- [43] Z. Gao *et al.*, « Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage », *Materials Research Letters*, vol. 5, n° 2, p. 69-88, mars 2017.
- [44] Y.-J. Heo *et al.*, « H₂O₂/steam activation as an eco-friendly and efficient top-down approach to enhancing porosity on carbonaceous materials: the effect of inevitable oxygen functionalities on CO₂ capture », *Green Chemistry*, vol. 20, n° 22, p. 5224-5234, 2018.
- [45] H. Yang *et al.*, « Improvement of Commercial Activated Carbon and Its Application in Electric Double Layer Capacitors », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, n° 6, p. A141, 2002.
- [46] J. Hayashi *et al.*, « Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation », *Carbon*, vol. 38, n° 13, p. 1873-1878, 2000.

-
- [47] K. Jurewicz *et al.*, « Capacitance properties of ordered porous carbon materials prepared by a templating procedure », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, n° 2-3, p. 287-293, mars 2004.
- [48] K. S. Novoselov, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004.
- [49] A. K. Geim *et al.*, « THE RISE OF GRAPHENE », *Nature Materials*, vol. Vol 6, p. 183-191, mars 2007.
- [50] S. Gadipelli *et al.*, « Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation », *Progress in Materials Science*, vol. 69, p. 1-60, avr. 2015.
- [51] W. S. Hummers *et al.*, « Preparation of Graphitic Oxide », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, n° 6, p. 1339-1339, mars 1958.
- [52] R. Muñoz *et al.*, « Review of CVD Synthesis of Graphene: Review of CVD Synthesis of Graphene », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, n° 10-11-12, p. 297-322, déc. 2013.
- [53] F. Bonaccorso *et al.*, « Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage », *Science*, vol. 347, n° 6217, p. 1246501, janv. 2015.
- [54] Y. Wang *et al.*, « Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 30, p. 13103-13107, juill. 2009.
- [55] Y. Zhu *et al.*, « Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets », *ACS Nano*, vol. 4, n° 2, p. 1227-1233, févr. 2010.
- [56] S. R. C. Vivekchand *et al.*, « Graphene-based electrochemical supercapacitors », *J. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 1, p. 9-13, 2008.
- [57] M. Kaempgen *et al.*, « Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 9, n° 5, p. 1872-1876, mai 2009.
- [58] B. Hsia *et al.*, « Highly flexible, all solid-state micro-supercapacitors from vertically aligned carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 5, p. 055401, févr. 2014.
- [59] H. Zhang *et al.*, « Comparison Between Electrochemical Properties of Aligned Carbon Nanotube Array and Entangled Carbon Nanotube Electrodes », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n° 2, p. K19, 2008.
- [60] F. Lou *et al.*, « Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 24, n° 5, p. 559-586, sept. 2015.
- [61] A. Izadi-Najafabadi *et al.*, « Ion Diffusion and Electrochemical Capacitance in Aligned and Packed Single-Walled Carbon Nanotubes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 51, p. 18017-18019, déc. 2010.
- [62] S. Dörfler *et al.*, « High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum », *Journal of Power Sources*, vol. 227, p. 218-228, avr. 2013.
- [63] S. Yasuda *et al.*, « Existence and Kinetics of Graphitic Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotube Forests to Assess the Absolute Purity », *Nano Letters*, vol. 9, n° 2, p. 769-773, févr. 2009.
- [64] E. Frackowiak *et al.*, « Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation », *Chemical Physics Letters*, vol. 361, n° 1-2, p. 35-41, juill. 2002.
- [65] A. Peigney *et al.*, « Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 39, n° 4, p. 507-514, avr. 2001.
- [66] W. Feng *et al.*, « Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization », *Carbon*, vol. 41, n° 8, p. 1551-1557, 2003.
- [67] M. Hughes *et al.*, « Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 5, p. 382, mars 2002.
- [68] J.-S. Ye *et al.*, « Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube-Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors », *Small*, vol. 1, n° 5, p. 560-565, mai 2005.
- [69] H. Zhang *et al.*, « Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage », *Nano Letters*, vol. 8, n° 9, p. 2664-2668, sept. 2008.

- [70] Q. Wang *et al.*, « Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities », *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 3, p. 729-762, 2016.
- [71] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. New York: Springer Science+Business Media, 1999.
- [72] E. Herrero *et al.*, « Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials », *Chemical Reviews*, vol. 101, n° 7, p. 1897-1930, juill. 2001.
- [73] S. Trasatti *et al.*, « Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 29, n° 2, p. A1-A5, févr. 1971.
- [74] B. Reichman *et al.*, « The application of Nb₂O₅ as a Cathode in Nonaqueous Lithium Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, p. 344-346, févr. 1981.
- [75] S. Ardizzone *et al.*, « "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 1, p. 263-267, janv. 1990.
- [76] V. Augustyn *et al.*, « Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage », *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n° 5, p. 1597, 2014.
- [77] K. Naoi *et al.*, « New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 17, n° 1, p. 34-37, mars 2008.
- [78] C. Y. Foo *et al.*, « Flexible and Highly Scalable V₂O₅-rGO Electrodes in an Organic Electrolyte for Supercapacitor Devices », *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 12, p. 1400236, août 2014.
- [79] W. Shi *et al.*, « Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 10, p. 3422, 2011.
- [80] F. Li *et al.*, « One-step synthesis of graphene / SnO₂ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 45, p. 455602, nov. 2009.
- [81] C. Yuan *et al.*, « Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n° 32, p. 5772, 2009.
- [82] X. Hu *et al.*, « Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage », *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n° 8, p. 2376-2404, 2015.
- [83] Y. M. Chen *et al.*, « Preparation and characterization of iridium dioxide-carbon nanotube nanocomposites for supercapacitors », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 11, p. 115706, mars 2011.
- [84] O. Ghodbane *et al.*, « Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, n° 5, p. 1130-1139, mai 2009.
- [85] T. Brousse *et al.*, « Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor », *Journal of Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 633-641, nov. 2007.
- [86] D. Bélanger *et al.*, « Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors », *The Electrochemical Society Interface*, p. 4, 2008.
- [87] M. Naguib *et al.*, « Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂ », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 37, p. 4248-4253, oct. 2011.
- [88] M. Naguib *et al.*, « 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 7, p. 992-1005, févr. 2014.
- [89] Z. Ling *et al.*, « Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance », *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 111, n° 47, p. 16676-16681, nov. 2014.
- [90] M. R. Lukatskaya *et al.*, « Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide », *Science*, vol. 341, n° 6153, p. 1502-1505, sept. 2013.
- [91] Y. Dall'Agnese *et al.*, « High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte », *Electrochemistry Communications*, vol. 48, p. 118-122, nov. 2014.
- [92] K. Wang *et al.*, « Wide Potential Window Supercapacitors Using Open-Shell Donor-Acceptor Conjugated Polymers with Stable N-Doped States », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 47, p. 1902806, déc. 2019.

-
- [93] Z. Lei *et al.*, « Incorporation of MnO₂-Coated Carbon Nanotubes between Graphene Sheets as Supercapacitor Electrode », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, n° 2, p. 1058-1064, févr. 2012.
- [94] D. P. Dubal *et al.*, « Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 7, p. 1777-1790, 2015.
- [95] F. Béguin *et al.*, « Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 14, p. 2219-2251, avr. 2014.
- [96] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, nov. 1991.
- [97] S. Iijima *et al.*, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 603-605, juin 1993.
- [98] D. S. Bethune *et al.*, « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 605-607, juin 1993.
- [99] Y. Saito *et al.*, « Interlayer spacings in carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 3, Art. n° 3, juill. 1993.
- [100] R. Zhang *et al.*, « Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution », *ACS Nano*, vol. 7, n° 7, p. 6156-6161, juill. 2013.
- [101] N. Hamada *et al.*, « New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 10, Art. n° 10, mars 1992.
- [102] M. S. Dresselhaus *et al.*, « Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, n° 1823, p. 2065-2098, oct. 2004.
- [103] C. Lan *et al.*, « Correlating electrical resistance to growth conditions for multiwalled carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 9, p. 093105, août 2007.
- [104] S. Dohn *et al.*, « Direct Measurement of Resistance of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Micro Four-Point Probes », *Sen Lett*, vol. 3, n° 4, p. 300-303, déc. 2005.
- [105] W. Zhou *et al.*, « Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 2, p. 649-655, janv. 2004.
- [106] Y. Dini *et al.*, « How to overcome the electrical conductivity limitation of carbon nanotube yarns drawn from carbon nanotube arrays », *Carbon*, vol. 144, p. 301-311, avr. 2019.
- [107] N. Yao *et al.*, « Young's modulus of single-walled carbon nanotubes », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n° 4, p. 1939-1943, août 1998.
- [108] M. M. J. Treacy *et al.*, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, n° 6584, p. 678-680, juin 1996.
- [109] S. Iijima *et al.*, « Structural flexibility of carbon nanotubes », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 5, p. 2089-2092, févr. 1996.
- [110] J. N. Coleman *et al.*, « Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites », *Carbon*, vol. 44, n° 9, p. 1624-1652, août 2006.
- [111] E. Pop *et al.*, « Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 1, p. 96-100, janv. 2006.
- [112] T. Tong *et al.*, « Dense Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Arrays as Thermal Interface Materials », *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, vol. 30, n° 1, p. 92-100, mars 2007.
- [113] W. Yu *et al.*, « Advances of CNT-based systems in thermal management », *Nano Res.*, vol. 14, n° 8, p. 2471-2490, août 2021.
- [114] T. Ogasawara *et al.*, « Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method », *Composites Science and Technology*, vol. 71, n° 16, p. 1826-1833, nov. 2011.
- [115] Z.-P. Yang *et al.*, « Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made By a Low-Density Nanotube Array », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 2, p. 6, 2008.
- [116] S. Kar *et al.*, « Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities », vol. 7, n° 5, p. 385-389, oct. 2012.

- [117] A. Abbas *et al.*, « Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications », *Separation and Purification Technology*, p. 21, 2016.
- [118] M. Xu, « Carbon nanotube dry adhesives with temperature-enhanced adhesion over a large temperature range », *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 7, n° 13450, p. 8, nov. 2016.
- [119] C. Journet *et al.*, « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », *Nature*, vol. 388, n° 6644, p. 756-758, août 1997.
- [120] T. Guo *et al.*, « Self-Assembly of Tubular Fullerenes », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n° 27, p. 10694-10697, juill. 1995.
- [121] D. Laplaze *et al.*, « Carbon nanotubes: The solar approach », *Carbon*, vol. 36, n° 5, p. 685-688, 1998.
- [122] O. Smiljanic *et al.*, « Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet », *Chemical Physics Letters*, vol. 356, n° 3-4, p. 189-193, avr. 2002.
- [123] M. Kumar *et al.*, « Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, n° 6, p. 3739-3758, juin 2010.
- [124] S. B. Sinnott *et al.*, « Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition », *Chemical Physics Letters*, vol. 315, n° 1-2, p. 25-30, déc. 1999.
- [125] W. Z. Li *et al.*, « Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 274, n° 5293, p. 1701-1703, déc. 1996.
- [126] Z. W. Pan *et al.*, « Very long carbon nanotubes », *Nature*, vol. 394, n° 6694, p. 631-632, août 1998.
- [127] M. Meyyappan *et al.*, « Carbon nanotube growth by PECVD: a review », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, n° 2, p. 205-216, mai 2003.
- [128] G. Y. Chen *et al.*, « Growth of carbon nanotubes at temperatures compatible with integrated circuit technologies », *Carbon*, vol. 49, n° 1, p. 280-285, janv. 2011.
- [129] R. Alexandrescu *et al.*, « Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted chemical vapour deposition », *Infrared Physics & Technology*, vol. 44, n° 1, p. 43-50, févr. 2003.
- [130] Y. Joon Yoon *et al.*, « Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst », *Chemical Physics Letters*, vol. 366, n° 1-2, p. 109-114, nov. 2002.
- [131] Z. W. Pan *et al.*, « Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition », *Chemical Physics Letters*, vol. 299, n° 1, p. 97-102, janv. 1999.
- [132] V. Ivanov *et al.*, « The study of carbon nanotubules produced by catalytic method », *Chemical Physics Letters*, vol. 223, n° 4, p. 329-335, juin 1994.
- [133] E. Flahaut *et al.*, « Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, n° 2, p. 249-252, 2000.
- [134] M. Su *et al.*, « A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity », *Chemical Physics Letters*, vol. 322, n° 5, p. 321-326, mai 2000.
- [135] S. Huang *et al.*, « Oriented Long Single Walled Carbon Nanotubes on Substrates from Floating Catalysts », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 48, p. 13251-13254, déc. 2003.
- [136] A. Moisala *et al.*, « Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor », *Chemical Engineering Science*, vol. 61, n° 13, p. 4393-4402, juill. 2006.
- [137] R. Andrews *et al.*, « Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization », *Chemical Physics Letters*, vol. 303, n° 5-6, p. 467-474, avr. 1999.
- [138] S. R. C. Vivekchand *et al.*, « Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis », *Chemical Physics Letters*, vol. 386, n° 4-6, p. 313-318, mars 2004.
- [139] M. Mayne *et al.*, « Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols », *Chemical Physics Letters*, vol. 338, n° 2-3, p. 101-107, avr. 2001.

-
- [140] M. R. Arcila-Velez *et al.*, « Roll-to-roll synthesis of vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrical double layer capacitors », *Nano Energy*, vol. 8, p. 9-16, sept. 2014.
- [141] L. Ding *et al.*, « Growth of High-Density Parallel Arrays of Long Single-Walled Carbon Nanotubes on Quartz Substrates », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 16, p. 5428-5429, avr. 2008.
- [142] M. Pinault *et al.*, « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », *Nano Letters*, vol. 5, n° 12, p. 2394-2398, déc. 2005.
- [143] M. Delmas *et al.*, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 10, p. 105604, mars 2012.
- [144] C. Castro *et al.*, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [145] F. Nassoy *et al.*, « Single-Step Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest on Aluminium Foils », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 11, p. 1590, nov. 2019.
- [146] V. Jourdain *et al.*, « Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 58, p. 2-39, juill. 2013.
- [147] C. T. Wirth *et al.*, « Diffusion- and Reaction-Limited Growth of Carbon Nanotube Forests », *ACS Nano*, vol. 3, n° 11, p. 3560-3566, nov. 2009.
- [148] H. Wang *et al.*, « Synthesis of millimeter-long vertically aligned carbon nanotube arrays on aluminum oxide buffer prepared by layer-by-layer assembly of boehmite nanoplates », *Carbon*, vol. 66, p. 727-729, janv. 2014.
- [149] J. Lee *et al.*, « The influence of boundary layer on the growth kinetics of carbon nanotube forests », *Carbon*, vol. 93, p. 217-225, nov. 2015.
- [150] C. Emmenegger *et al.*, « Carbon nanotube synthesized on metallic substrates », *Applied Surface Science*, vol. 162-163, p. 452-456, août 2000.
- [151] Zhaoli Gao *et al.*, « Fabrication of carbon nanotube thermal interface material on aluminium alloy substrates », in *2010 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, Xi'an, China, août 2010, p. 1401-1408.
- [152] Z. L. Gao *et al.*, « Fabrication of carbon nanotube thermal interface material on aluminum alloy substrates with low pressure CVD », *Nanotechnology*, vol. 22, n° 26, p. 265611, juill. 2011.
- [153] Z. Gao *et al.*, « Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Al Substrates through Controlled Diffusion of Catalyst », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 27, p. 15636-15642, juill. 2015.
- [154] R. Reit *et al.*, « Growth time performance dependence of vertically aligned carbon nanotube supercapacitors grown on aluminum substrates », *Electrochimica Acta*, vol. 91, p. 96-100, févr. 2013.
- [155] C. Emmenegger *et al.*, « Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 539-547, 2003.
- [156] Q. Wen *et al.*, « Synthesis of Vertically Aligned CNTs with Hollow Channel on Al₂O₃-Al Substrate Electroplated with Fe Nanoparticles », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n° 10, p. K180, 2008.
- [157] R. Ummethala *et al.*, « A Comparative Study of Various Supported Catalysts on the Growth of Aligned Carbon Nanotube Forests on Aluminum Foils », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 18, n° 10-12, p. 326-335, sept. 2012.
- [158] V. O. Khavrus *et al.*, « Application of Carbon Nanotubes Directly Grown on Aluminum Foils as Electric Double Layer Capacitor Electrodes », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 18, n° 1-3, p. 53-60, mars 2012.
- [159] F. Zhao *et al.*, « Supercapacitor electrodes by direct growth of multi-walled carbon nanotubes on Al: a study of performance versus layer growth evolution », *Electrochimica Acta*, vol. 150, p. 35-45, déc. 2014.

- [160] A. Szabó *et al.*, « Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [161] S. Miura *et al.*, « Millimeter-tall carbon nanotube arrays grown on aluminum substrates », *Carbon*, vol. 130, p. 834-842, avr. 2018.
- [162] A. N. Redkin *et al.*, « Simple technique of multiwalled carbon nanotubes growth on aluminum foil for supercapacitors », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 272, p. 115342, oct. 2021.
- [163] C.-C. Su *et al.*, « Effective growth of vertically aligned carbon nanotube turfs on flexible Al foil », *Materials Letters*, vol. 65, n° 17-18, p. 2700-2702, sept. 2011.
- [164] F. Lou *et al.*, « Facile synthesis of manganese oxide/aligned carbon nanotubes over aluminium foil as 3D binder free cathodes for lithium ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 11, p. 3757, 2013.
- [165] F. Huang *et al.*, « Exploring Aligned-Carbon-Nanotubes@Polyaniline Arrays on Household Al as Supercapacitors », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 5, p. 888-895, mai 2012.
- [166] J. Du *et al.*, « High Peel Strength and Flexible Aligned Carbon Nanotubes/Etched Al Foil Composites with Boosted Supercapacitor and Thermal Dissipation Performances », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, n° 4, p. 1549-1558, janv. 2020.
- [167] K. Hata, « Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 306, n° 5700, p. 1362-1364, nov. 2004.
- [168] L. Yang *et al.*, « Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction », *Angewandte Chemie*, vol. 123, n° 31, p. 7270-7273, juill. 2011.
- [169] M. Terrones *et al.*, « Efficient route to large arrays of CNx nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures », *Applied Physics Letters*, vol. 75, n° 25, p. 3932-3934, déc. 1999.
- [170] S. Louisia *et al.*, « Sequential catalytic growth of sulfur-doped carbon nanotubes and their use as catalyst support », *Catalysis Communications*, vol. 109, p. 65-70, mai 2018.
- [171] Y. Cao *et al.*, « Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane », *Carbon*, vol. 57, p. 433-442, juin 2013.
- [172] J.-M. Lee *et al.*, « A high resolution XPS study of sidewall functionalized MWCNTs by fluorination », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, n° 1, p. 66-71, janv. 2009.
- [173] X. Fu *et al.*, « Si-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline medium », *Materials Letters*, vol. 158, p. 32-35, nov. 2015.
- [174] J. R. Pels *et al.*, « Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis », *Carbon*, vol. 33, n° 11, p. 1641-1653, 1995.
- [175] K. Stańczyk *et al.*, « Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS », *Carbon*, vol. 33, n° 10, p. 1383-1392, 1995.
- [176] M. Inagaki *et al.*, « Nitrogen-doped carbon materials », *Carbon*, vol. 132, p. 104-140, juin 2018.
- [177] M. Zhao *et al.*, « First-principles calculations for nitrogen-containing single-walled carbon nanotubes », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 4, p. 2398-2402, août 2003.
- [178] I. Jeon *et al.*, « Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications », *Chemistry – An Asian Journal*, nov. 2019.
- [179] S. Boncel *et al.*, « En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays », *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, p. 219-233, mars 2014.
- [180] Z. Chen *et al.*, « Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 49, p. 21008-21013, déc. 2009.
- [181] Z. Chen *et al.*, « Electrocatalytic activity of nitrogen doped carbon nanotubes with different morphologies for oxygen reduction reaction », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 16, p. 4799-4804, juin 2010.

-
- [182] J. Liu *et al.*, « Nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable structure and high yield produced by ultrasonic spray pyrolysis », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 17, p. 7837-7844, juin 2011.
- [183] W. Y. Wong *et al.*, « Influence of nitrogen doping on carbon nanotubes towards the structure, composition and oxygen reduction reaction », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 22, p. 9421-9430, juill. 2013.
- [184] W. Y. Wong *et al.*, « The Impact of Loading and Temperature on the Oxygen Reduction Reaction at Nitrogen-doped Carbon Nanotubes in Alkaline Medium », *Electrochimica Acta*, vol. 129, p. 47-54, mai 2014.
- [185] V. Eckert *et al.*, « Morphology of MWCNT in dependence on N-doping, synthesized using a sublimation-based CVD method at 750 °C », *Diamond and Related Materials*, avr. 2018.
- [186] K.-Y. Lee *et al.*, « Influence of the nitrogen content on the electrochemical capacitor characteristics of vertically aligned carbon nanotubes », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, n° 10, p. 2799-2803, sept. 2010.
- [187] A. Mashayekhi *et al.*, « Plasma-assisted nitrogen doping of VACNTs for efficiently enhancing the supercapacitor performance », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, n° 6, juin 2016.
- [188] E. V. Lobiak *et al.*, « One-step chemical vapor deposition synthesis and supercapacitor performance of nitrogen-doped porous carbon-carbon nanotube hybrids », *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, p. 2669-2679, déc. 2017.
- [189] V. Thirumal *et al.*, « Synthesis of nitrogen doped coiled double walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition method for supercapacitor applications », *Current Applied Physics*, vol. 16, n° 8, p. 816-825, août 2016.
- [190] E. Frackowiak, « Carbon materials for supercapacitor application », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, n° 15, p. 1774, 2007.
- [191] L. G. Bulusheva *et al.*, « Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays: Supercapacitor performance of nitrogen-doped CNT arrays », *physica status solidi (b)*, vol. 250, n° 12, p. 2586-2591, déc. 2013.
- [192] H. M. Jeong *et al.*, « Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 6, p. 2472-2477, juin 2011.
- [193] R. Sánchez-Salas *et al.*, « Effect of pyrrolic-N defects on the capacitance and magnetization of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 183, p. 743-762, oct. 2021.
- [194] M. Seredych *et al.*, « Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance », *Carbon*, vol. 46, n° 11, p. 1475-1488, sept. 2008.
- [195] Y.-H. Lee *et al.*, « Differentiate the pseudocapitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes », *Journal of Power Sources*, vol. 227, p. 300-308, avr. 2013.
- [196] Z. Wen *et al.*, « Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor », *Advanced Materials*, vol. 24, n° 41, p. 5610-5616, nov. 2012.
- [197] J. H. Lee *et al.*, « Restacking-Inhibited 3D Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrodes », *ACS Nano*, vol. 7, n° 10, p. 9366-9374, oct. 2013.
- [198] R. Nonomura *et al.*, « Electrochemical capacitors using nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotube electrodes prepared by defluorination », *Carbon*, vol. 132, p. 539-547, juin 2018.
- [199] Y. S. Yun *et al.*, « High-performance supercapacitors based on defect-engineered carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 80, p. 246-254, déc. 2014.
- [200] E. A. Arkhipova *et al.*, « Nitrogen- and oxygen-doped multi-walled carbon nanotubes for supercapacitor with ionic liquid-based electrolyte », *Functional Materials Letters*, p. 2040002, févr. 2020.

- [201] X. Li *et al.*, « Self-assembled formation of conjugated 3D reduced graphene oxide-wrapped helical CNTs nanostructure and nitrogen-doped using photochemical doping for high-performance supercapacitor electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 280, p. 33-40, août 2018.
- [202] L. Sun *et al.*, « Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage », *RSC Advances*, vol. 2, n° 10, p. 4498, 2012.
- [203] H. Lee *et al.*, « Enhanced Electrochemical Performance of Carbon Nanotube with Nitrogen and Iron Using Liquid Phase Plasma Process for Supercapacitor Applications », *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 19, n° 12, p. 3830, nov. 2018.
- [204] Z. Zhang *et al.*, « Nitrogen-Doped Core-Sheath Carbon Nanotube Array for Highly Stretchable Supercapacitor », *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 5, p. 1601814, mars 2017.
- [205] V. Eckert *et al.*, « Investigation of the surface properties of different highly aligned N-MWCNT carpets », *Carbon*, vol. 141, p. 99-106, janv. 2019.
- [206] E. V. Lobiak *et al.*, « Structure, functional composition and electrochemical properties of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes synthesized using Co–Mo, Ni–Mo and Fe–Mo catalysts », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 255, p. 123563, nov. 2020.
- [207] W. Li *et al.*, « Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte », *Carbon*, vol. 45, n° 9, p. 1757-1763, août 2007.
- [208] Y. Zhang *et al.*, « Preparation and electrochemical properties of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes », *Materials Letters*, vol. 65, n° 1, p. 49-52, janv. 2011.
- [209] O. Stephan *et al.*, « Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen », *Science*, vol. 266, n° 5191, p. 1683-1685, déc. 1994.
- [210] Y. Zhang *et al.*, « Heterogeneous growth of B₂C₂N nanotubes by laser ablation », *Chemical Physics Letters*, vol. 279, n° 5-6, p. 264-269, nov. 1997.
- [211] R. Sen *et al.*, « Nitrogen-containing carbon nanotubes », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, n° 12, p. 2335-2337, 1997.
- [212] M. Terrones *et al.*, « Controlled production of aligned-nanotube bundles », *Nature*, vol. 388, n° 6637, p. 52-55, juill. 1997.
- [213] W.-Q. Han *et al.*, « Aligned CN_x nanotubes by pyrolysis of ferrocene/C₆₀ under NH₃ atmosphere », p. 4.
- [214] J.-Q. Huang *et al.*, « Efficient synthesis of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor », *Catalysis Today*, vol. 186, n° 1, p. 83-92, juin 2012.
- [215] C. J. Lee *et al.*, « Synthesis of bamboo-shaped carbon–nitrogen nanotubes using C₂H₂–NH₃–Fe₂CO₅ system », *Chemical Physics Letters*, p. 6, 2002.
- [216] Y. T. Lee *et al.*, « Growth of Vertically Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Control of the Nitrogen Content over the Temperature Range 900–1100 °C », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 47, p. 12958-12963, nov. 2003.
- [217] T.-Y. Kim *et al.*, « Carbon nanotube growth enhanced by nitrogen incorporation », *Chemical Physics Letters*, vol. 372, n° 3-4, p. 603-607, avr. 2003.
- [218] C. Kim *et al.*, « Effect of NH₃ gas ratio on the formation of nitrogen-doped carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 183, p. 315-319, nov. 2016.
- [219] R. M. Silva *et al.*, « Vertically aligned N-doped CNTs growth using Taguchi experimental design », *Applied Surface Science*, vol. 344, p. 57-64, juill. 2015.
- [220] J. Quinson *et al.*, « Janus Structured Multiwalled Carbon Nanotube Forests for Simple Asymmetric Surface Functionalization and Patterning at the Nanoscale », *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, n° 8, p. 7554-7562, août 2020.
- [221] J. Liu *et al.*, « Temperature and Flow Rate of NH₃ Effects on Nitrogen Content and Doping Environments of Carbon Nanotubes Grown by Injection CVD Method », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 33, p. 15769-15774, août 2005.

-
- [222] J. Liu *et al.*, « Large-scale synthesis of highly aligned nitrogen doped carbon nanotubes by injection chemical vapor deposition methods », *Journal of Materials Research*, vol. 20, n° 2, p. 538-543, févr. 2005.
- [223] J. Liu *et al.*, « Highly aligned coiled nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by injection-assisted chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 88, n° 21, p. 213119, mai 2006.
- [224] T. Sharifi *et al.*, « Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion », *Carbon*, vol. 50, n° 10, p. 3535-3541, août 2012.
- [225] I. Zeferino González *et al.*, « Parametric study on the influence of synthesis variables in the properties of nitrogen-doped carbon nanotubes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 51, p. 30318-30329, déc. 2017.
- [226] I. Z. González *et al.*, « Influence of the Synthesis Parameters in Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen for Oxygen Electroreduction », *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, n° 6, p. M3135-M3139, 2017.
- [227] A. Plunkett *et al.*, « Highly Optimized Nitrogen-Doped MWCNTs through In-Depth Parametric Study Using Design of Experiments », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 4, p. 643, avr. 2019.
- [228] P. Ghosh *et al.*, « Vertically aligned N-doped carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil and pyridine derivative with dissolved ferrocene », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, n° 34, p. 4101-4106, sept. 2008.
- [229] K. Ghosh *et al.*, « Controllable growth of highly N-doped carbon nanotubes from imidazole: a structural, spectroscopic and field emission study », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 20, p. 4128, 2010.
- [230] Y. Liu *et al.*, « Ultrathin Co₃O₄ nanosheet clusters anchored on nitrogen doped carbon nanotubes/3D graphene as binder-free cathodes for Al-air battery », *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, p. 122681, févr. 2020.
- [231] Z. Mo *et al.*, « Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media », *Carbon*, vol. 50, n° 7, p. 2620-2627, juin 2012.
- [232] P. Rindhatayathon *et al.*, « Field emission property of vertically aligned nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition », *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n° 7, p. 14965-14969, 2018.
- [233] H. Liu *et al.*, « Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 48, n° 5, p. 1498-1507, avr. 2010.
- [234] D. Geng *et al.*, « Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 4, p. 1795-1801, févr. 2011.
- [235] C. Xiong *et al.*, « Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction », *Journal of Power Sources*, vol. 215, p. 216-220, oct. 2012.
- [236] W. Ren *et al.*, « Lithium storage performance of carbon nanotubes with different nitrogen contents as anodes in lithium ions batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 105, p. 75-82, août 2013.
- [237] R. Czerw *et al.*, « Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 1, n° 9, p. 457-460, sept. 2001.
- [238] M. Terrones *et al.*, « N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 74, n° 3, p. 355-361, mars 2002.
- [239] D. Golberg *et al.*, « Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN_x vs. BNC_x (x < 0.1) », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 76, n° 4, p. 499-507, mars 2003.

- [240] P. Ghosh *et al.*, « Field emission property of N-doped aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of monoethanolamine », *Solid State Communications*, vol. 147, n° 1-2, p. 15-19, juill. 2008.
- [241] E. Cruz-Silva *et al.*, « Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus–Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, vol. 2, n° 3, p. 441-448, mars 2008.
- [242] E. R. Alvizo-Paez *et al.*, « Soft purification of N-doped and undoped multi-wall carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 15, p. 155701, avr. 2008.
- [243] M. Reyes-Reyes *et al.*, « Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis », *Chemical Physics Letters*, vol. 396, n° 1-3, p. 167-173, sept. 2004.
- [244] A. A. Koós *et al.*, « Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 47, n° 1, p. 30-37, janv. 2009.
- [245] L. G. Bulusheva *et al.*, « Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, n° 37, p. 23741-23747, 2015.
- [246] J. G. Munguia-Lopez *et al.*, « Biocompatibility of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes with murine fibroblasts and human hematopoietic stem cells », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, n° 8, août 2019.
- [247] A. Aguilar-Elguézabal *et al.*, « Acrylonitrile, an advantageous precursor to synthesize nitrogen doped carbon nanotubes », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 104, p. 52-55, mai 2017.
- [248] M. He *et al.*, « CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 19, p. 9275-9279, mai 2005.
- [249] P. Ayala *et al.*, « Influence of the Catalyst Hydrogen Pretreatment on the Growth of Vertically Aligned Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes », *Chemistry of Materials*, vol. 19, n° 25, p. 6131-6137, déc. 2007.
- [250] L. G. Bulusheva *et al.*, « Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes », *physica status solidi (b)*, vol. 245, n° 10, p. 1971-1974, oct. 2008.
- [251] L. G. Bulusheva *et al.*, « Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries », *Carbon*, vol. 49, n° 12, p. 4013-4023, oct. 2011.
- [252] N. Alexeyeva *et al.*, « Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 648, n° 2, p. 169-175, oct. 2010.
- [253] T. Thurakitserree *et al.*, « Reduction of single-walled carbon nanotube diameter to sub-nm via feedstock », *physica status solidi (b)*, vol. 249, n° 12, p. 2404-2407, déc. 2012.
- [254] N. G. Tsierkezos *et al.*, « Nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes for paracetamol sensing », *Ionics*, vol. 19, n° 12, p. 1897-1905, déc. 2013.
- [255] R. Kumar *et al.*, « Growth analysis and high-yield synthesis of aligned-stacked branched nitrogen-doped carbon nanotubes using sesame oil as a natural botanical hydrocarbon precursor », *Materials & Design*, vol. 94, p. 166-175, mars 2016.
- [256] I. B. Usman *et al.*, « Magnetic properties of aligned iron containing nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 209, p. 280-290, avr. 2018.
- [257] R. Fuge *et al.*, « Fragmentation characteristics of undoped and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes in aqueous dispersion in dependence on the ultrasonication parameters », *Diamond and Related Materials*, vol. 66, p. 126-134, juin 2016.
- [258] S. Maldonado *et al.*, « Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping », *Carbon*, vol. 44, n° 8, p. 1429-1437, juill. 2006.

-
- [259] Y. Cao *et al.*, « Synthesis of Nitrogen-doped Carbon Nanotubes with Layered Double Hydroxides Containing Iron, Cobalt or Nickel as Catalyst Precursors », *S. Afr. J. Chem.*, p. 4, 2010.
- [260] S. van Dommele *et al.*, « Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 46, n° 1, p. 138-148, janv. 2008.
- [261] L. S. Panchakarla *et al.*, « Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, n° 15, p. 4163-4174, déc. 2010.
- [262] E. N. Nxumalo *et al.*, « Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review », *Materials*, vol. 3, n° 3, p. 2141-2171, mars 2010.
- [263] C. J. Lee *et al.*, « Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 21, p. 3397-3399, nov. 2000.
- [264] S. Trasobares *et al.*, « Compartmentalized CN_x nanotubes: Chemistry, morphology, and growth », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, n° 20, p. 8966-8972, mai 2002.
- [265] C. P. Ewels *et al.*, « Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, n° 9, p. 1345-1363, sept. 2005.
- [266] H. Sjöström *et al.*, « Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure », *Physical Review Letters*, vol. 75, n° 7, p. 1336-1339, août 1995.
- [267] Y. Miyamoto *et al.*, « Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms », *Solid State Communications*, vol. 102, n° 8, p. 605-608, mai 1997.
- [268] A. Szabó *et al.*, « The effect of various substrates and catalyst layer deposition on the incorporation of nitrogen into carbon nanotube forest structures », *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138194, sept. 2020.
- [269] Y.-S. Min *et al.*, « Growth and characterization of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes by water-plasma chemical vapour deposition », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 28, p. 285601, juill. 2007.
- [270] Z. Du *et al.*, « Microwave plasma synthesized nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, n° 5, p. 1541-1549, mai 2015.
- [271] K. Xie *et al.*, « A reevaluation of the correlation between the synthesis parameters and structure and properties of nitrogen-doped carbon nanotubes », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 24, n° 4, p. 407-415, juill. 2015.
- [272] G. Jian *et al.*, « Structural and Compositional Regulation of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Nitrogen-Containing Aromatic Precursors », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 15, p. 7811-7817, avr. 2013.
- [273] Y. Cao *et al.*, « Decorating Mg/Fe oxide nanotubes with nitrogen-doped carbon nanotubes », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 38, p. 9372-9376, sept. 2011.
- [274] A. Sharma *et al.*, « In-situ nitrogen doping in carbon nanotubes using a fluidized bed reactor and hydrogen storage behavior of the doped nanotubes », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 15, p. 10047-10056, avr. 2017.
- [275] X. Lu *et al.*, « Titanium as a Substrate for Three-Dimensional Hybrid Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery Applications », *ChemElectroChem*, vol. 7, n° 3, p. 737-744, févr. 2020.
- [276] A. Pacuła *et al.*, « Nitrogen-doped carbon materials derived from acetonitrile and Mg-Co-Al layered double hydroxides as electrocatalysts for oxygen reduction reaction », *Electrochimica Acta*, vol. 212, p. 47-58, sept. 2016.
- [277] H. Jin *et al.*, « No cytotoxic nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells », *Solid State Sciences*, vol. 30, p. 21-25, avr. 2014.
- [278] C. Kim *et al.*, « The growth of patterned carbon nanotube arrays on Si pillar arrays », *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 645, n° 1, p. 225-230, mars 2017.
- [279] Y. Cao *et al.*, « Preparation of CN_x/Carbon Nanotube Intramolecular Junctions by Switching Gas Sources in Continuous Chemical Vapour Deposition », *S. Afr. J. Chem.*, p. 4, 2011.

- [280] J. P. F. Santos *et al.*, « Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes », *Materials & Design*, vol. 141, p. 333-341, mars 2018.
- [281] E. Sikora *et al.*, « Fine-tuning the catalytic activity by applying nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst supports for the hydrogenation of olefins », *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 129, n° 1, p. 95-106, févr. 2020.
- [282] D. J. Babu *et al.*, « Understanding the Influence of N-Doping on the CO₂ Adsorption Characteristics in Carbon Nanomaterials », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n° 1, p. 616-626, janv. 2017.
- [283] B. Khare *et al.*, « Functionalization of Carbon Nanotubes via Nitrogen Glow Discharge », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 49, p. 23466-23472, déc. 2005.
- [284] L. Lai *et al.*, « Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 7, p. 7936, 2012.
- [285] Z. Zhang *et al.*, « Nitrogen-doped carbon nanotubes with hydrazine treatment as cathode materials for lithium-oxygen batteries », *J Solid State Electrochem*, vol. 19, n° 1, p. 195-200, janv. 2015.
- [286] J. Lahaye, « The chemistry of carbon surfaces », *Fuel*, vol. 77, n° 6, p. 543-547, mai 1998.
- [287] S. Kundu *et al.*, « The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 17, p. 4351, 2010.
- [288] T. C. Nagaiah *et al.*, « Nitrogen-doped carbon nanotubes as a cathode catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium », *Electrochemistry Communications*, vol. 12, n° 3, p. 338-341, mars 2010.
- [289] C. Li *et al.*, « Quantitative Studies on the Oxygen and Nitrogen Functionalization of Carbon Nanotubes Performed in the Gas Phase », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 39, p. 20930-20936, oct. 2012.
- [290] R. Arrigo *et al.*, « Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes », *Chem. Commun.*, n° 40, p. 4891, 2008.
- [291] D. Z. Mezalira *et al.*, « High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes », *Journal of Power Sources*, vol. 231, p. 113-121, juin 2013.
- [292] D. Hulicova-Jurcakova *et al.*, « Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 11, p. 1800-1809, juin 2009.
- [293] A. A. Adelodun *et al.*, « A review on the effect of amination pretreatment for the selective separation of CO₂ », *Applied Energy*, vol. 158, p. 631-642, nov. 2015.
- [294] Z. Chen *et al.*, « A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 9, p. 3167, 2011.
- [295] B. Petrovic *et al.*, « Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: A technical review on mechanisms and methods », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 312, p. 110751, janv. 2021.
- [296] A. Laheäär *et al.*, « Ammonia Treatment of Activated Carbon Powders for Supercapacitor Electrode Application », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 4, p. A568-A575, 2014.
- [297] C. L. Mangun *et al.*, « Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia », *Carbon*, vol. 39, n° 12, p. 1809-1820, oct. 2001.
- [298] R. J. J. Jansen *et al.*, « Amination and ammoxidation of activated carbons », *Carbon*, vol. 32, n° 8, p. 1507-1516, 1994.
- [299] S. Zuo *et al.*, « Low-Cost Preparation of High-Surface-Area Nitrogen-Containing Activated Carbons from Biomass-Based Chars by Ammonia Activation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n° 16, p. 7527-7537, avr. 2020.

-
- [300] K. Jurewicz *et al.*, « Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation », *Carbon*, vol. 44, n° 12, p. 2368-2375, oct. 2006.
- [301] J. Debgupta *et al.*, « Competitive wetting of acetonitrile and dichloromethane in comparison to that of water on functionalized carbon nanotube surfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 32, p. 14668, 2011.
- [302] M. Pavese *et al.*, « An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, n° 47, p. 474206, nov. 2008.
- [303] E. H. Lahrar *et al.*, « Simulations of Ionic Liquids Confined in Surface-Functionalized Nanoporous Carbons: Implications for Energy Storage », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 4007-4015, avr. 2021.
- [304] E. Frackowiak *et al.*, « Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors », *Carbon*, vol. 39, n° 6, p. 937-950, mai 2001.
- [305] L. Li *et al.*, « The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes », *New Carbon Materials*, vol. 26, n° 3, p. 224-228, juin 2011.
- [306] B. Kim *et al.*, « High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 15, p. 155401, avr. 2012.
- [307] K. Peng *et al.*, « Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture », *Carbon*, vol. 49, n° 1, p. 70-76, janv. 2011.
- [308] J. Liu, « Fullerene Pipes », *Science*, vol. 280, n° 5367, p. 1253-1256, mai 1998.
- [309] H. Yu *et al.*, « Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 17, p. 6758-6763, mai 2008.
- [310] P. Dulyaseree *et al.*, « Effects of microwave and oxygen plasma treatments on capacitive characteristics of supercapacitor based on multiwalled carbon nanotubes », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, n° 2S, p. 02BD05, févr. 2016.
- [311] M.-K. Seo *et al.*, « Influence of air-oxidation on electric double layer capacitances of multi-walled carbon nanotube electrodes », *Current Applied Physics*, vol. 10, n° 1, p. 241-244, janv. 2010.
- [312] P. P. Pal *et al.*, « Dry Functionalization and Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Ozone », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 49, p. 27821-27828, déc. 2015.
- [313] R. De Surville *et al.*, « Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors », *Electrochimica Acta*, vol. 13, n° 6, p. 1451-1458, juin 1968.
- [314] C. K. Chiang *et al.*, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Physical Review Letters*, vol. 39, n° 17, p. 1098-1101, oct. 1977.
- [315] A. G. MacDiarmid, « Synthetic metals: a novel role for organic polymers », *Synthetic Metals*, p. 12, 2002.
- [316] S.-C. Huang *et al.*, « Polyaniline capacitors », *Synthetic Metals*, vol. 57, n° 1, p. 4047-4052, avr. 1993.
- [317] S. W. Feldberg, « Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 106, n° 17, p. 4671-4674, août 1984.
- [318] P. R. Somani *et al.*, « Electrochromic materials and devices: present and future », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, n° 1, p. 117-133, janv. 2003.
- [319] H. Bai *et al.*, « Gas Sensors Based on Conducting Polymers », p. 41, 2007.
- [320] R. H. Baughman, « Conducting polymer artificial muscles », *Synthetic Metals*, vol. 78, n° 3, p. 339-353, avr. 1996.
- [321] A. Eftekhari *et al.*, « Polyaniline supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 347, p. 86-107, avr. 2017.
- [322] Y. Huang *et al.*, « Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor », *Nano Energy*, vol. 22, p. 422-438, avr. 2016.
- [323] T. P. Kaloni *et al.*, « Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications », *Chemistry of Materials*, vol. 29, n° 24, p. 10248-10283, déc. 2017.

- [324] Y. Li, Éd., *Organic Optoelectronic Materials*, vol. 91. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [325] J. Roncali, « Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems », *Chemical Reviews*, vol. 97, n° 1, p. 173-206, févr. 1997.
- [326] M. Mastragostino *et al.*, « Polymer-based supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, p. 812-815, juill. 2001.
- [327] H. A. Mizes *et al.*, « Stability of polarons in conducting polymers », *Physical Review Letters*, vol. 70, n° 10, p. 1505-1508, mars 1993.
- [328] P. Camurlu, « Polypyrrole derivatives for electrochromic applications », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 99, p. 55832-55845, 2014.
- [329] P. Sengodu *et al.*, « Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review », *RSC Advances*, vol. 5, n° 52, p. 42109-42130, 2015.
- [330] T. F. Otero *et al.*, « Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 610, n° 1, p. 96-101, nov. 2007.
- [331] K. Lota *et al.*, « Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, n° 2-3, p. 295-301, mars 2004.
- [332] H. Letheby, « XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline », *J. Chem. Soc.*, vol. 15, n° 0, p. 161-163, 1862.
- [333] M. Lapkowski *et al.*, « Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies », *Macromolecules*, vol. 28, n° 4, p. 1233-1238, juill. 1995.
- [334] H. Zhou *et al.*, « The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 9, n° 8, p. 574-580, août 2005.
- [335] S. R. Sivakkumar *et al.*, « Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 1062-1068, sept. 2007.
- [336] D. Bélanger *et al.*, « Characterization and Long-Term Performance of Polyaniline-Based Electrochemical Capacitors », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, n° 8, p. 2923, 2000.
- [337] B. Bolto *et al.*, « Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole », *Aust. J. Chem.*, vol. 16, n° 6, p. 1090-1103, déc. 1963.
- [338] A. F. Diaz *et al.*, « Electrochemical polymerization of pyrrole », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 14, p. 635, 1979.
- [339] R. John *et al.*, « Doping-dedoping of polypyrrole: a study using current-measuring and resistance-measuring techniques », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 354, n° 1-2, p. 145-160, août 1993.
- [340] R. K. Sharma *et al.*, « Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor », *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 2, p. 268-272, févr. 2008.
- [341] D. P. Dubal *et al.*, « Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 7, p. 3044, 2012.
- [342] X. Wang *et al.*, « Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 68A, n° 3, p. 411-422, mars 2004.
- [343] P. Yang *et al.*, « Flexible solid-state electrochemical supercapacitors », *Nano Energy*, vol. 8, p. 274-290, sept. 2014.
- [344] G. Neri, « First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors », *Chemosensors*, vol. 3, n° 1, p. 1-20, janv. 2015.
- [345] T. Liu *et al.*, « Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes with Excellent Cycling Stability », *Nano Letters*, vol. 14, n° 5, p. 2522-2527, mai 2014.

-
- [346] S. Suematsu *et al.*, « Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 22-23, p. 3813-3821, juill. 2000.
- [347] T. Nezakati *et al.*, « Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications », *Chemical Reviews*, vol. 118, n° 14, p. 6766-6843, juill. 2018.
- [348] J. Hong *et al.*, « Conducting Polymer with Metal Oxide for Electrochemical Capacitor », *Journal of The Electrochemical Society*, p. 9.
- [349] S. Hotta *et al.*, « NOVEL ORGANOSYNTHETIC ROUTES TO POLYTHIOPHENE AND ITS DERIVATIVES », p. 13.
- [350] K. Ogawa *et al.*, « A Simple and Efficient Route to N-Functionalized Dithieno[3,2- b :2',3'- d]pyrroles: Fused-Ring Building Blocks for New Conjugated Polymeric Systems », *J. Org. Chem.*, vol. 68, n° 7, p. 2921-2928, avr. 2003.
- [351] H. Eckhardt *et al.*, « The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, n° 2, p. 1303-1315, juill. 1989.
- [352] K. Sun, « Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices », *J Mater Sci*, p. 25, 2015.
- [353] D. Aradilla, « All-polythiophene rechargeable batteries », *Organic Electronics*, p. 7, 2014.
- [354] G. A. Snook *et al.*, « Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes », *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 1, p. 1-12, janv. 2011.
- [355] A. Laforgue *et al.*, « Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 5, p. A645, 2003.
- [356] H. Li *et al.*, « Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid », *Journal of Power Sources*, vol. 190, n° 2, p. 578-586, mai 2009.
- [357] M. E. Abdelhamid *et al.*, « Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage », *RSC Advances*, vol. 5, n° 15, p. 11611-11626, 2015.
- [358] S. W. Kim *et al.*, « Fabrication of Unagglomerated Polypyrrole Nanospheres with Controlled Sizes From a Surfactant-Free Emulsion System », *Langmuir*, vol. 25, n° 16, p. 9030-9036, août 2009.
- [359] S. R. P. Gnanakan *et al.*, « Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors », *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, n° 6, p. 788-793, juin 2011.
- [360] N.-R. Chiou *et al.*, « Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization », *Advanced Materials*, vol. 17, n° 13, p. 1679-1683, juill. 2005.
- [361] C. Xu *et al.*, « Synthesis of novel hierarchical graphene/polypyrrole nanosheet composites and their superior electrochemical performance », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 30, p. 11253, 2011.
- [362] A. Laforgue *et al.*, « Polythiophene-based supercapacitors », p. 7, 1999.
- [363] S. Nejati *et al.*, « Enhanced Charge Storage of Ultrathin Polythiophene Films within Porous Nanostructures », *ACS Nano*, vol. 8, n° 6, p. 5413-5422, juin 2014.
- [364] Y. Lu *et al.*, « Elastic, Conductive, Polymeric Hydrogels and Sponges », *Scientific Reports*, vol. 4, n° 1, mai 2015. Consulté le: janv. 09, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nature.com/articles/srep05792>
- [365] B. H. Patil *et al.*, « Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polythiophene Thin Films: Performance of Asymmetric Supercapacitor Device », *Electroanalysis*, vol. 26, n° 9, p. 2023-2032, sept. 2014.
- [366] K. Wang *et al.*, « Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 17, p. 8062-8067, mai 2010.
- [367] X. Hu *et al.*, « Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature », *Polymer*, vol. 41, n° 26, p. 9147-9154, déc. 2000.
- [368] M. Mattioli-Belmonte *et al.*, « Bio-characterisation of tosylate-doped polypyrrole films for biomedical applications », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25, n° 1, p. 43-49, janv. 2005.

- [369] J. Y. Lee *et al.*, « Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents », *Synthetic Metals*, vol. 74, n° 2, p. 103-106, sept. 1995.
- [370] T. V. Vernitskaya *et al.*, « Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications », *Russian Chemical Reviews*, vol. 66, n° 5, p. 443-457, mai 1997.
- [371] E. M. Genies *et al.*, « SPECTROELECTROCHEMICAL STUDY OF POLYPYRROLE FILMS », p. 13.
- [372] H. Nguyen Cong *et al.*, « Corrélation entre la nature des solvants et les caractéristiques de transport de charges dans le poly(méthyl-3 thiophène) électrolytique », *Journal de Chimie Physique*, vol. 92, p. 979-982, 1995.
- [373] T. F. Otero *et al.*, « Electrochemical control of the morphology, adherence, appearance and growth of polypyrrole films », *Synthetic Metals*, vol. 26, n° 1, p. 79-88, oct. 1988.
- [374] M. S. Kiani *et al.*, « Highly anisotropic electrically conducting films based on polypyrrole », *Polymer*, vol. 33, n° 19, p. 4113-4120, janv. 1992.
- [375] M. S. Kiani *et al.*, « The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential », *Synthetic Metals*, vol. 48, n° 2, p. 203-218, juill. 1992.
- [376] G. P. Pandey *et al.*, « Synthesis and characterization of pulsed polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes for high-performance electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 87, p. 158-168, janv. 2013.
- [377] P. Najafisayar *et al.*, « The effect of pulse electropolymerization on the electrochemical properties of polythiophene films », *Electrochimica Acta*, vol. 114, p. 462-473, déc. 2013.
- [378] J. Zhang *et al.*, « Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials », *Journal of Materials Science*, vol. 45, n° 7, p. 1947-1954, avr. 2010.
- [379] C.-C. Hu *et al.*, « Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 65, n° 3, p. 329-338, août 2000.
- [380] M. J. Bleda-Martínez *et al.*, « Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 15, p. 4962-4968, avr. 2007.
- [381] J.-H. Kim *et al.*, « Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 4, p. 1727-1732, déc. 2006.
- [382] J. Han *et al.*, « Increasing S dopant and specific surface area of N/S-codoped porous carbon by in-situ polymerization of PEDOT into biomass precursor for high performance supercapacitor », *Applied Surface Science*, vol. 502, p. 144191, févr. 2020.
- [383] K. Shen *et al.*, « Supercapacitor electrodes based on nano-polyaniline deposited on hollow carbon spheres derived from cross-linked co-polymers », *Synthetic Metals*, vol. 209, p. 369-376, nov. 2015.
- [384] W.-C. Chen *et al.*, « Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 117, n° 1-2, p. 273-282, mai 2003.
- [385] S. Ji *et al.*, « A Universal Electrolyte Formulation for the Electrodeposition of Pristine Carbon and Polypyrrole Composites for Supercapacitors », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 11, p. 13386-13399, mars 2020.
- [386] Q. Wang *et al.*, « Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors », *New Carbon Materials*, p. 5, 2008.
- [387] Y. N. Sudhakar *et al.*, « Supercapacitor studies of activated carbon functionalized with poly(ethylene dioxythiophene): Effects of surfactants, electrolyte concentration on electrochemical properties », *Materials Letters*, vol. 273, p. 127978, août 2020.
- [388] W. A. Wampler *et al.*, « Composites of polypyrrole and carbon black: Part III. Chemical synthesis and characterization », *J. Mater. Res.*, vol. 10, n° 7, p. 1811-1822, juill. 1995.
- [389] A. Izadi-Najafabadi *et al.*, « Towards High Power Polypyrrole/Carbon Capacitors », *Synthetic Metals*, vol. 152, n° 1-3, p. 129-132, sept. 2005.

-
- [390] P. Liu *et al.*, « Design of Carbon Black/Polypyrrole Composite Hollow Nanospheres and Performance Evaluation as Electrode Materials for Supercapacitors », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 2, n° 7, p. 1795-1801, juill. 2014.
- [391] Q. Zhou *et al.*, « PEDOT:PSS-assisted polyindole hollow nanospheres modified carbon cloth as high performance electrochemical capacitor electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 212, p. 662-670, sept. 2016.
- [392] Y. Du *et al.*, « Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite », *Synthetic Metals*, vol. 161, n° 23-24, p. 2688-2692, janv. 2012.
- [393] K. Zhang *et al.*, « Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 4, p. 1392-1401, févr. 2010.
- [394] S. Biswas *et al.*, « Multilayered Nanoarchitecture of Graphene Nanosheets and Polypyrrole Nanowires for High Performance Supercapacitor Electrodes », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 20, p. 5667-5671, oct. 2010.
- [395] J. Zhang *et al.*, « Conducting Polymers Directly Coated on Reduced Graphene Oxide Sheets as High-Performance Supercapacitor Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 9, p. 5420-5426, mars 2012.
- [396] H.-P. Cong *et al.*, « Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 4, p. 1185, 2013.
- [397] A. Davies *et al.*, « Graphene-Based Flexible Supercapacitors: Pulse-Electropolymerization of Polypyrrole on Free-Standing Graphene Films », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 35, p. 17612-17620, sept. 2011.
- [398] C.-Y. Chu *et al.*, « Synthesis of PEDOT-modified graphene composite materials as flexible electrodes for energy storage and conversion applications », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 18, p. 13880-13886, sept. 2012.
- [399] S. Wang *et al.*, « Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 299, p. 347-355, déc. 2015.
- [400] Z. Chen *et al.*, « Graphene-Based Nanowire Supercapacitors », *Langmuir*, vol. 30, n° 12, p. 3567-3571, avr. 2014.
- [401] A. Imani *et al.*, « Facile route for multi-walled carbon nanotube coating with polyaniline: tubular morphology nanocomposites for supercapacitor applications », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, n° 10, p. 7438-7444, oct. 2015.
- [402] C. Fu *et al.*, « Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, n° 2-3, p. 596-600, févr. 2012.
- [403] Y. Fang *et al.*, « Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 2, p. 674-679, janv. 2010.
- [404] H. Zhou *et al.*, « A comparative study on long and short carbon nanotubes-incorporated polypyrrole/poly(sodium 4-styrenesulfonate) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes », *Synthetic Metals*, vol. 209, p. 405-411, nov. 2015.
- [405] M. Ghaffari *et al.*, « Hybrid supercapacitor materials from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conformally coated aligned carbon nanotubes », *Electrochimica Acta*, vol. 112, p. 522-528, déc. 2013.
- [406] Y. Fang *et al.*, « Constructing polypyrrole/aligned carbon nanotubes composite materials as electrodes for high-performance supercapacitors », *Materials Letters*, vol. 190, p. 232-235, mars 2017.
- [407] J. Benson *et al.*, « Multifunctional CNT-Polymer Composites for Ultra-Tough Structural Supercapacitors and Desalination Devices », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 45, p. 6625-6632, déc. 2013.

- [408] S. Lagoutte *et al.*, « Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 754-765, juin 2014.
- [409] T. Vignal *et al.*, « Electropolymerized poly(3-methylthiophene) onto high density vertically aligned carbon nanotubes directly grown on aluminum substrate: Application to electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 350, p. 136377, août 2020.
- [410] T. N. Pham Truong *et al.*, « Conducting Polymers Nanowires with Carbon Nanotubes or Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitors Applications », in *Conjugated Polymer Nanostructures for Energy Conversion and Storage Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021, p. 445-497.
- [411] A. Rudge *et al.*, « Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 47, n° 1-2, p. 89-107, janv. 1994.
- [412] D. M. de Leeuw *et al.*, « Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices », *Synthetic Metals*, vol. 87, n° 1, p. 53-59, févr. 1997.
- [413] T. A. Skotheim *et al.*, *Handbook of Conducting Polymers*. 2007.
- [414] J. Roncali, « Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications », *Chemical Reviews*, vol. 92, n° 4, p. 711-738, juin 1992.
- [415] G. Zotti *et al.*, « Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena », *Synthetic Metals*, vol. 72, n° 3, p. 275-281, juin 1995.
- [416] L. M. Abrantes *et al.*, « On the cathodic doping of poly(3-methylthiophene) », *J. Chim. Phys.*, vol. 95, n° 6, p. 1172-1175, juin 1998.
- [417] O. A. Semnikhin *et al.*, « Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of polythiophenes in non-aqueous solutions Part 2. The effect of charge trapping », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 11, 2000.
- [418] M. D. Levi *et al.*, « EIS evidence for charge trapping in n-doped poly-3-(3,4,5-trifluorophenyl) thiophene », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 3, p. 433-444, janv. 2004.
- [419] X. Chen *et al.*, « Electrochemically Induced Volume Changes in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) », *Chemistry of Materials*, vol. 8, n° 10, p. 2439-2443, janv. 1996.
- [420] J. P. Ferraris *et al.*, « U.S. Patent 5,527,640 », 1996
- [421] Y. Gofer *et al.*, « U.S. Patent 5,733,683 », 1998
- [422] J. P. Ferraris *et al.*, « Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 459, n° 1, p. 57-69, nov. 1998.
- [423] M. Mastragostino *et al.*, « Polymer Selection and Cell Design for Electric-Vehicle Supercapacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 2, p. 407, 2000.
- [424] J. P. Ferraris *et al.*, « Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 459, n° 1, p. 57-69, nov. 1998.
- [425] J. P. Ferraris *et al.*, « Performance Evaluation of Poly 3-(Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications », *Chemistry of Materials*, vol. 10, n° 11, p. 3528-3535, nov. 1998.
- [426] G. Barbarella *et al.*, « Controlling the Electronic Properties of Polythiophene through the Insertion of Nonaromatic Thieryl S, S -dioxide Units », *Chemistry of Materials*, vol. 11, n° 9, p. 2533-2541, sept. 1999.
- [427] A. Bongini *et al.*, « Thiophene S-oxides: orbital energies and electrochemical properties », *Chemical Communications*, n° 6, p. 439-440, 2000.
- [428] C. Arbizzani, « Oligothiophene & S-dioxides: towards n-type semiconductor oligothiophenes? », p. 3.
- [429] G. Barbarella *et al.*, « From Easily Oxidized to Easily Reduced Thiophene-Based Materials », *Advanced Materials*, vol. 10, n° 7, p. 551-554, mai 1998.

-
- [430] C. Arbizzani *et al.*, « Polythiophene S,S dioxides: an investigation on electrochemical doping », *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 14, p. 2273-2278, mars 2000.
- [431] J. Roncali *et al.*, « Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes) », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, n° 27, p. 6706-6714, déc. 1987.
- [432] H. van Mullekom, « Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 32, n° 1, p. 1-40, févr. 2001.
- [433] V. Rai, « A Review on Recent Advances in Electrochromic Devices: A Material Approach », *Adv. Eng. Mater.*, p. 23, 2020.
- [434] L. Qin *et al.*, « Donor–Node–Acceptor Polymer with Excellent n-Doped State for High-Performance Ambipolar Flexible Supercapacitors », *Macromolecules*, vol. 50, n° 9, p. 3565-3572, mai 2017.
- [435] H. Zhang *et al.*, « Stable p/n-Dopable Conducting Redox Polymers for High-Voltage Pseudocapacitor Electrode Materials: Structure-Performance Relationship and Detailed Investigation into Charge-Trapping Effect », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 21, p. 1701063, nov. 2017.
- [436] H. Zhang *et al.*, « Suppressing charge trapping effect in ambipolar conducting polymer with vertically standing graphene as the composite electrode for high performance supercapacitor », *Energy Storage Materials*, vol. 29, p. 281-286, août 2020.
- [437] L. A. Estrada *et al.*, « Poly[Bis-EDOT-Isoindigo]: An Electroactive Polymer Applied to Electrochemical Supercapacitors », *Macromolecules*, vol. 45, n° 20, p. 8211-8220, oct. 2012.
- [438] P. M. DiCarmine *et al.*, « Donor–Acceptor Polymers for Electrochemical Supercapacitors: Synthesis, Testing, and Theory », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 16, p. 8295-8307, avr. 2014.
- [439] S. Ming *et al.*, « High-performance D-A-D type electrochromic polymer with π spacer applied in supercapacitor », *Chemical Engineering Journal*, vol. 390, p. 124572, juin 2020.
- [440] C. R. DeBlase *et al.*, « β -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks Capable of Pseudocapacitive Energy Storage », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 45, p. 16821-16824, nov. 2013.
- [441] M. B. Miltenburg *et al.*, « Ambipolar Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Pendant Tetrachlorinated Perylene Diimide for Symmetric Supercapacitors », *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, n° 12, p. 5574-5580, déc. 2020.
- [442] H. Wang *et al.*, « Facilely Tunable Redox Behaviors in Donor–Node–Acceptor Polymers toward High-Performance Ambipolar Electrode Materials », *Macromolecules*, vol. 54, n° 7, p. 3469-3477, avr. 2021.
- [443] Y. Sun *et al.*, « Twisted ladder-like donor-acceptor polymers as electrode materials for flexible electrochromic supercapacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 333, p. 135495, févr. 2020.
- [444] P. Murto *et al.*, « Highly Stable Indacenodithieno[3,2-*b*]thiophene-Based Donor–Acceptor Copolymers for Hybrid Electrochromic and Energy Storage Applications », *Macromolecules*, vol. 53, n° 24, p. 11106-11119, déc. 2020.
- [445] S. Sharma *et al.*, « Naphthalene Diimide Copolymers by Direct Arylation Polycondensation as Highly Stable Supercapacitor Electrode Materials », *Macromolecules*, vol. 51, n° 3, p. 954-965, févr. 2018.
- [446] S. Sharma *et al.*, « Rylene Diimide-Based Alternate and Random Copolymers for Flexible Supercapacitor Electrode Materials with Exceptional Stability and High Power Density », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 4, p. 2084-2093, janv. 2019.
- [447] S. Chen *et al.*, « Oligothiophene-Functionalized Perylene Bisimide System: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Polymerization Properties », *Chem. Mater.*, vol. 17, n° 8, p. 2208-2215, avr. 2005.
- [448] Y. Liang *et al.*, « Heavily n-Dopable π -Conjugated Redox Polymers with Ultrafast Energy Storage Capability », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 15, p. 4956-4959, avr. 2015.

- [449] A. Le Comte *et al.*, « Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 11, p. 6146-6156, 2015.
- [450] A. Le Comte *et al.*, « Simpler and greener grafting method for improving the stability of anthraquinone-modified carbon electrode in alkaline media », *Electrochimica Acta*, vol. 137, p. 447-453, août 2014.
- [451] G. Pognon *et al.*, « Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors », *Carbon*, vol. 49, n° 4, p. 1340-1348, avr. 2011.
- [452] K. Brousse *et al.*, « Anthraquinone modification of microporous carbide derived carbon films for on-chip micro-supercapacitors applications », *Electrochimica Acta*, vol. 246, p. 391-398, août 2017.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations de VACNT sur collecteur de courant en aluminium adapté aux contraintes industrielles

L'objectif de ce premier chapitre est de transposer la croissance basse température des VACNT vers une nouvelle nuance d'aluminium choisie par le partenaire industriel notamment pour sa compatibilité avec un procédé de croissance avec défilement continu en température (R2R) du collecteur métallique dans l'enceinte du four. Cet Al plus fin et plus pur est plus adapté aux contraintes industrielles et ouvre donc la voie à un transfert technologique plus aisé des procédés développés à l'échelle laboratoire. Au cours de ce chapitre, le procédé de croissance des VACNT mis en œuvre au LEDNA sera présenté. L'accent sera porté sur les développements réalisés lors de travaux précédents liés à l'abaissement de la température de croissance nécessaire pour faire croître les VACNT sur Al ainsi que sur la mise en évidence de l'influence de certains paramètres identifiés comme clés pour une croissance contrôlée et efficace des VACNT sur cette nature de collecteur. En se basant sur ce savoir-faire, nous présenterons les deux conditions de croissance définies pour cette étude sur la nouvelle nuance d'aluminium utilisée. Les VACNT synthétisés seront ensuite analysés afin de définir l'influence de ces paramètres de synthèse sur leurs propriétés physico-chimiques. Ces VACNT seront ensuite caractérisés électrochimiquement d'abord en demi-pile puis en dispositif pile-bouton afin de répondre à l'objectif de valider la transposition de la croissance des VACNT vers le nouvel Al tout en conservant des caractéristiques morphologiques et structurales (longueur, densités...) et donc des niveaux de performances en stockage tout aussi intéressantes que sur la précédente nature de collecteur.

1. Croissance de VACNT par CCVD

1.1. Historique de croissance de VACNT par CCVD au LEDNA

Le procédé de synthèse de CCVD assisté par aérosol (Catalytic Chemical Vapour Deposition) repose sur l'injection conjointe d'un précurseur carboné (un hydrocarbure liquide ou gazeux) et d'un précurseur catalytique (un métallocène, le plus souvent le ferrocène). La spécificité de ce procédé réside dans l'injection simultanée et continue des précurseurs carbonés et catalytiques, ce qui permet de réaliser des croissances en une seule étape, contrairement aux méthodes CVD en deux étapes qui impliquent un dépôt, préalablement à la croissance des nanotubes, de films à base de métal sur le substrat de croissance. Le catalyseur, dissous dans un hydrocarbure liquide, est entraîné dans le réacteur de synthèse sous forme

d'aérosol par un gaz porteur dans la phase gazeuse où il va se décomposer sous l'action de la température pour former des nanoparticules catalytiques à base de fer. Ces particules viennent se déposer à la surface du substrat et engendrer la décomposition catalytique du précurseur carboné. La particule ainsi formée va se charger en carbone et, après saturation, permettre la croissance des NTC [1], [2]. Une densité de particules catalytiques élevée à la surface du substrat mène à l'alignement des nanotubes. En effet, à cause de la gêne stérique, les NTC sont forcés de croître dans la direction libre : la verticale. La densité et la taille de ces nanoparticules catalytiques à la surface du substrat fixent également la densité de NTC par unité de surface et le diamètre de ceux-ci. Ce type de synthèse a été utilisé au LEDNA et a permis de développer la croissance de VACNT à haute température (850°C) à pression atmosphérique sur des substrats de quartz ou de Silicium en utilisant comme catalyseur le ferrocène et comme source de carbone le toluène [3]–[5]. Par la suite, la croissance de VACNT a été adaptée sur des substrats plus pertinents pour l'application supercondensateur comme l'acier inoxydable. Dans ce cas, afin de lutter contre la diffusion de la particule catalytique de fer dans le substrat métallique, le dépôt d'une couche barrière de SiO_x est nécessaire [4], [6]. Le collecteur de courant en acier inoxydable ne répondant pas à tous les critères industriels requis pour l'application supercondensateur (coût, poids, propriétés mécaniques non adaptées au procédé roll-to-roll), les travaux du laboratoire ont porté sur l'abaissement de la température de croissance des VACNT afin de synthétiser des VACNT sur de l'aluminium, collecteur de courant de référence. En effet, l'aluminium ayant un point de fusion de seulement 660°C, les températures précédemment utilisées ne sont plus compatibles avec ce nouveau substrat. La température de synthèse doit donc être fixée aux alentours des 600°C [7].

Lors de sa thèse au LEDNA, F. Nassoy a pu adapter les différents paramètres de synthèse afin de permettre la croissance de VACNT sur substrats d'aluminium. Ces travaux ont été effectués sur un Al pur et épais (100 µm ref SATMA 95). Afin d'adapter la synthèse à ce type de substrat, l'utilisation d'une source carbonée se décomposant à plus basse température et une adaptation de la nature de la phase gaz ont été nécessaires. De l'acétylène a donc été ajouté à la phase gaz pour l'approvisionnement en carbone ainsi que de l'hydrogène pour l'abaissement de la température de décomposition du ferrocène afin de former les particules catalytiques [5]. Il est à noter que le toluène injecté lors de l'introduction du catalyseur n'est pas ou peu décomposé au cours de la croissance dans ces conditions. Il joue simplement le rôle de vecteur afin de permettre l'injection du catalyseur par voie liquide. Seul l'acétylène joue le rôle de

source de carbone [8]. Une étude paramétrique détaillée portant sur la définition des meilleures conditions de croissance a mis en évidence des paramètres clés modifiant les propriétés des VACNT. Les propriétés morphologiques et les vitesses de croissances sont ainsi fortement dépendantes du ratio Fe/C. Celui-ci doit être inférieur à 2 % massique afin d'obtenir des VACNT longs, denses et propres (Figure 6-1). La Figure 6-1.b montre la présence de surcroissances locales de « matériaux surdéveloppés » se retrouvant en surface des tapis. Par la suite, ces amas à l'extérieur des tapis seront nommés faisceaux. En effet, ces fibres se présentent sous forme de faisceaux de NTC plutôt alignés entre eux. Ce sont en fait un ensemble de NTC ayant une croissance exacerbée. Une fois dépassée la surface du tapis, ils ne sont plus contraints par gêne stérique et ils croissent donc dans des directions aléatoires. Leur mécanisme de croissance est encore incertain mais les impuretés contenues dans le substrat d'Al ainsi que la rugosité du substrat pouvant créer des accumulations locales de particules catalytiques et promouvoir une croissance non homogène des NTC font partie des pistes d'interprétation de leur formation. La rupture de la couche d'alumine native recouvrant l'aluminium qu'elle soit liée à des impuretés ou à des phénomènes se déroulant en surface lors de la synthèse peut également modifier la nature locale du substrat et créer des conditions de croissance locale différentes du reste du tapis. Ces faisceaux sont néfastes pour l'application supercondensateur car ils peuvent créer des courts circuits et ils limitent la diffusion de l'électrolyte au sein du tapis en rompant l'anisotropie de la partie du tapis qu'ils recouvrent [9]. Pour la réalisation d'électrodes composite nécessitant le dépôt d'une espèce pseudocapacitive, ils peuvent également perturber le dépôt en créant des amas de matériaux à la surface. Leur présence est donc à éviter.

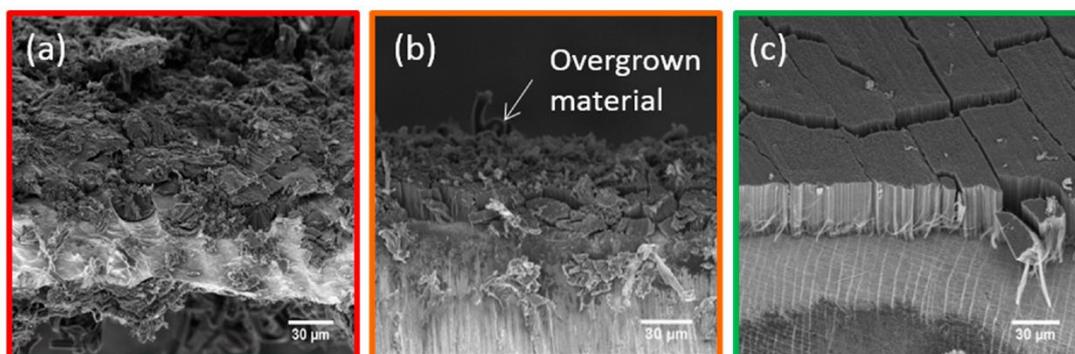


Figure 6-1: Image MEB de tapis de VACNT synthétisés à 580°C avec un ratio Fe/C (a) >4 % massique (b) entre 2 et 4 % massique (c) < 2% massique [7]

L'influence de la température a également pu être vérifiée. En effet, pour un temps de synthèse donné les hauteurs obtenues à 580°C sont systématiquement inférieures aux hauteurs des tapis obtenus à 615°C (Figure 6-2.(a) et (b)). La température influence également des paramètres comme la densité et le diamètre des NTC. En effet, à cause de la coalescence des particules catalytiques activée par la température, à 615°C, le diamètre des NTC est légèrement plus important et la densité décroît (Figure 6-2.(a), (b) et (c)). Une atténuation de la vitesse de croissance puis une limitation des épaisseurs des tapis sont observées. A 580°C, la limitation apparaît à partir de 30 min de synthèse. La hauteur se stabilise à 60 µm puis décroît pour 80min. A 615°C, la croissance se poursuit jusqu'à 40 min de croissance et 130 µm puis décroît ensuite. Le diamètre des NTC est limité à 13 nm et la densité de NTC est de l'ordre de 10^{11} NTC/cm² soit 200 mg/cm³. Il est à noter que l'épaisseur minimale recommandée pour l'application supercondensateur se situe aux alentours de 100 µm pour cet ordre de grandeur de densité [10]. En effet, afin de réaliser un dispositif complet, le matériau actif est associé à plusieurs autres éléments (collecteurs de courant, séparateur, électrolyte et encapsulation) qui apportent chacun une contribution massique et volumique supplémentaire. Les performances de l'édifice global sont donc bien inférieures à celles du matériau actif seul. La quantité de matériau actif doit donc être suffisante pour que les performances du dispositif total soient acceptables.

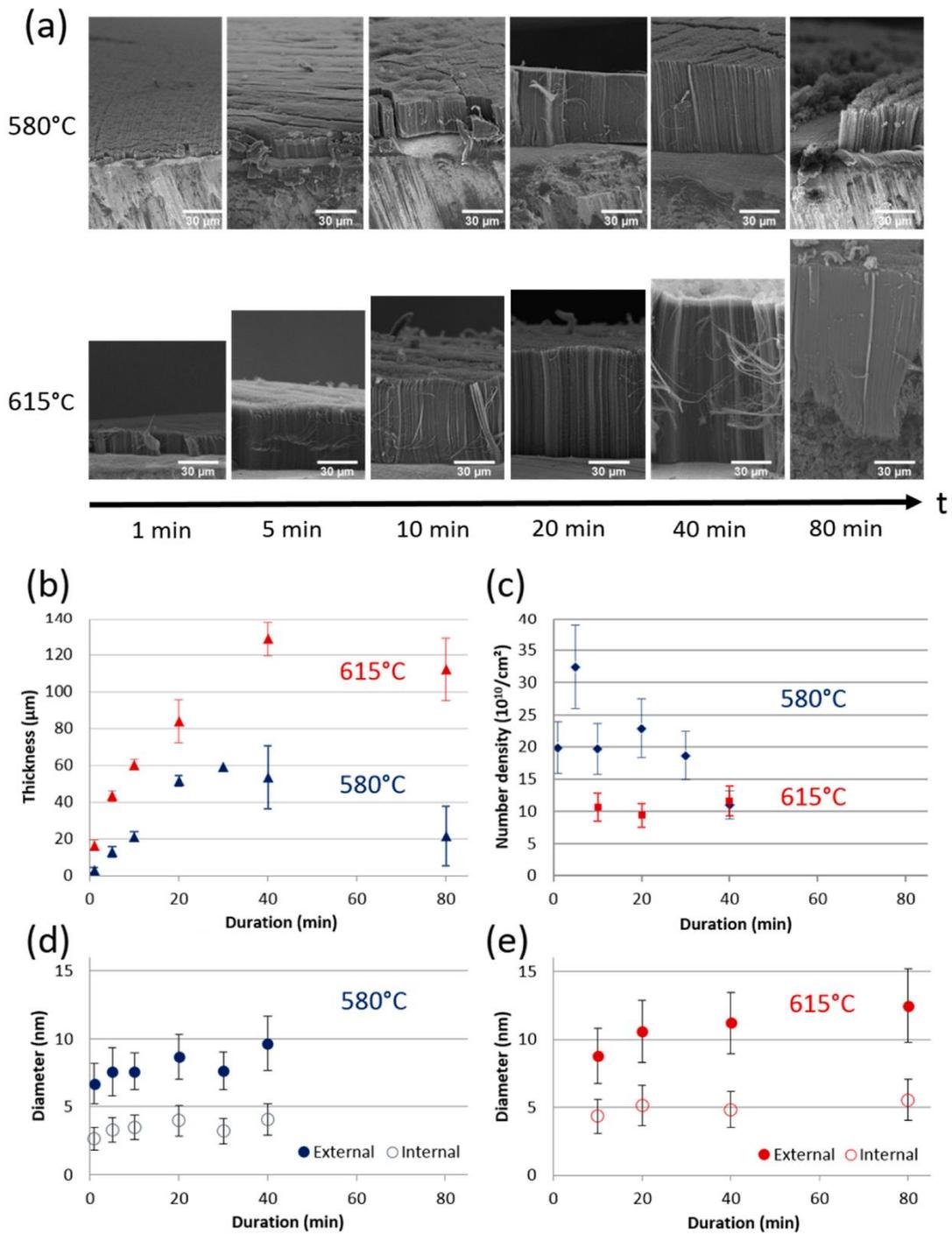


Figure 6-2: a) Image MEB des VACNT synthétisés à 580°C et 615°C en fonction de la durée de synthèse b) hauteur des tapis pour 580°C et 615°C en fonction de la durée de synthèse c) évolution de la densité de NTC/cm² en fonction de la durée de synthèse d) et e) évolution des diamètres internes et externes des NTC [7]

Compte tenu de ces résultats acquis au laboratoire sur un collecteur d'Al épais, la température de 615°C sera retenue pour l'étude réalisée au cours de ces travaux de thèse afin d'obtenir des VACNT d'épaisseur suffisante. Dans le même temps, afin de limiter la masse du

collecteur de courant, la synthèse devra être adaptée sur une nouvelle nuance d'Al plus fin (40 μ m). Plusieurs paramètres tels que le rapport fer/carbone, le temps de résidence des précurseurs dans le réacteur et la durée de la synthèse seront étudiés. Leur influence sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des VACNT sera présentée dans la suite de ce chapitre afin de répondre à l'objectif de valider la transposition de la croissance CVD contrôlée de VACNT sur ce nouveau collecteur en Al d'intérêt commercial

1.II. Dispositif expérimental utilisé au LEDNA

Le dispositif expérimental utilisé au LEDNA est représenté en Figure 6-3. Il peut être décomposé en quatre parties principales : un générateur d'aérosol, un four, un réacteur tubulaire lieu de la réaction, et un système de refroidissement.

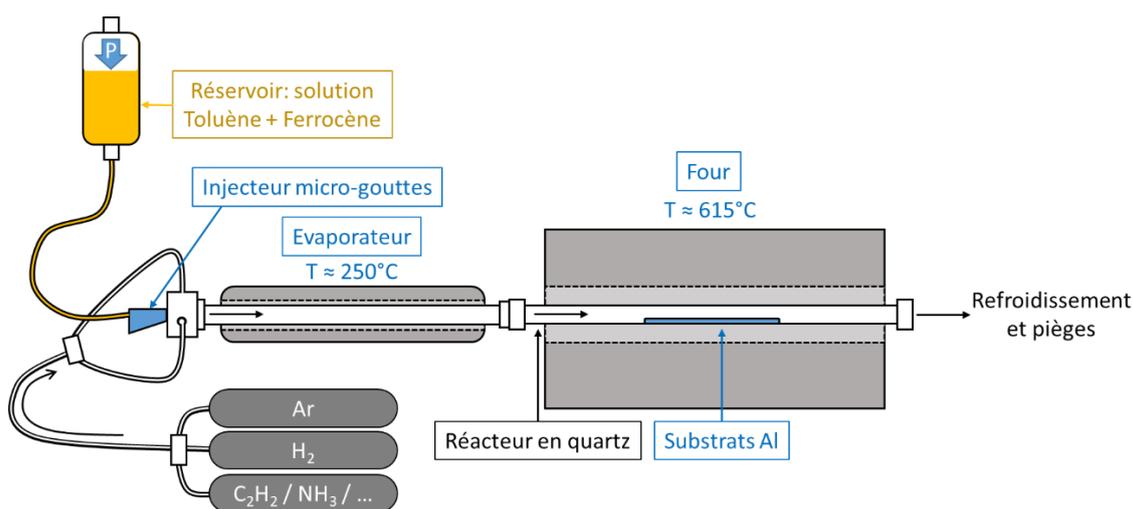


Figure 6-3: Schéma du dispositif expérimental développé pour la croissance CVD assisté par aérosol sur collecteurs d'Al

La génération de l'aérosol est réalisée grâce à un injecteur d'hydrocarbure comme utilisé dans le milieu automobile (Qualiflow-Jipelec) permettant de nébuliser la solution de toluène et de ferrocène (solution T/F) contenue dans un réservoir placé sous pression en amont tout en contrôlant la durée d'ouverture et fréquence d'injection de la vanne aiguille de la tête d'injection. Les gouttelettes produites sont entraînées par les gaz vecteurs et/ou réactifs (Ar, H₂ et C₂H₂) dans un évaporateur qui gazéifie les gouttelettes afin de former une vapeur véhiculée jusqu'au réacteur en quartz chauffé utilisé lors de la synthèse. A la sortie du réacteur, la phase gaz résiduelle est refroidie dans un premier temps par un réfrigérant à eau puis elle

passé dans un second temps dans un piège à acétone permettant de figer les espèces résiduelles solubles.

Dans le cadre de croissance à basse température sur Al, les substrats utilisés sont des pastilles de 12 mm de diamètre. Dans le réacteur en quartz de 16 mm de diamètre, les substrats de croissance sont déposés sur une plaque de quartz placée dans le réacteur à une distance de 17 cm de l'entrée du four afin de laisser le temps nécessaire au catalyseur pour se décomposer tout en restant dans la zone isotherme (Figure 6-4.A et C). Le support en quartz a des dimensions de 13mm de large, 150 mm de long et 1 mm d'épaisseur. Ce dispositif utilisé au LEDNA a dans un premier temps permis d'obtenir des tapis de VACNT d'une hauteur allant jusqu'à plusieurs millimètres sur des substrats en silicium, quartz ou acier à une température relativement haute (800-900°C). L'adaptation de ce procédé à plus basse température ($\approx 600^\circ\text{C}$) sur substrat d'aluminium a nécessité de nombreux ajustements effectués dans le cadre de la thèse de F. Nassoy [7].

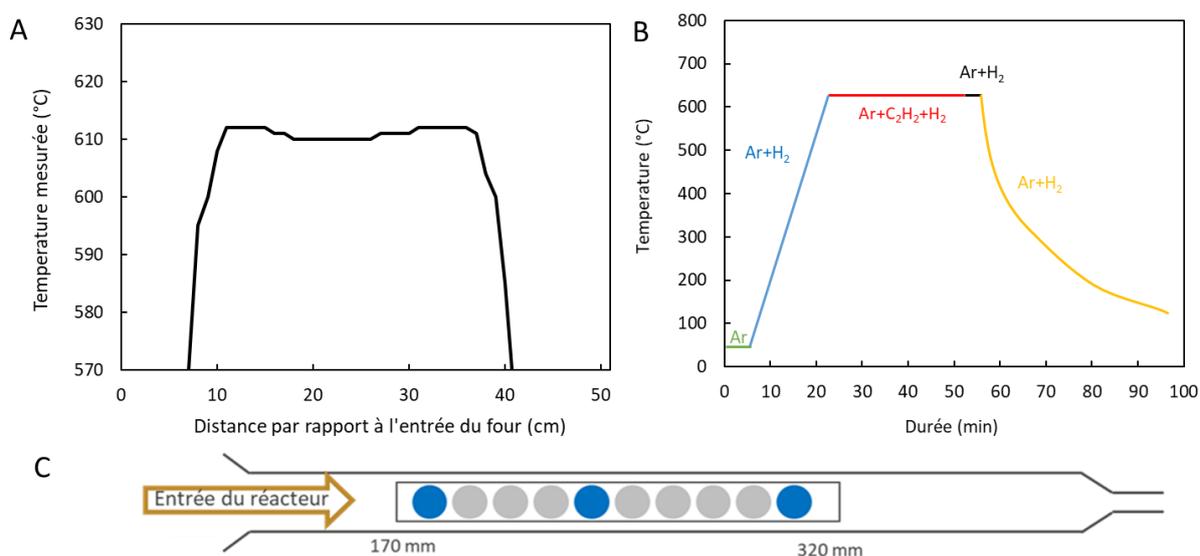


Figure 6-4: A : Mesure du profil thermique du four de synthèse à 615°C ; B : Schéma du programme thermique appliqué et de la composition de phase gaz; C : Schéma de la disposition des échantillons d'Aluminium (les échantillons en bleu sont les échantillons témoins utilisés pour la caractérisation MEB)

Le programme thermique et la composition de la phase gaz durant les différentes étapes de la synthèse sont décrits en Figure 6-4.B. Expérimentalement, la synthèse se décompose en cinq étapes : la purge, la chauffe, la croissance, l'isotherme et le refroidissement. La synthèse commence par un balayage du montage de 5 minutes sous Argon afin de se placer sous

atmosphère neutre avant le lancement de la chauffe. Le four est ensuite porté à la température choisie (typiquement 615°C), à une vitesse de montée en température de 30°C/min. L'évaporateur est chauffé par effet Joule par un cordon chauffant jusqu'aux alentours de 250°C. Cette étape de chauffe dure 40 minutes, ce qui permet aux températures du four et de l'évaporateur de se stabiliser avant le début de l'injection. Cette chauffe est effectuée sous argon et sous atmosphère réductrice grâce à l'ajout d'hydrogène afin de chasser les résidus d'oxygène potentiellement adsorbés à la surface du réacteur ou des substrats. Durant la phase de croissance, la solution T/F et l'acétylène sont introduits afin de permettre la croissance des VACNT. A la fin de l'étape de croissance, une étape d'isotherme de 5 minutes sans injection d'acétylène ou de catalyseur est réalisée afin de d'éliminer toute espèce réactive de la phase gaz avant refroidissement. Ensuite, les alimentations du four et du cordon chauffant sont coupées et le réacteur est refroidi par inertie thermique, toujours sous flux d'argon et d'hydrogène.

1.III. Paramètres expérimentaux influant sur la synthèse

Les paramètres qu'il est possible de faire varier sur le dispositif expérimental sont assez nombreux :

- 1) La durée de l'étape de croissance
- 2) La température du four
- 3) La composition chimique du mélange gazeux
- 4) La quantité de catalyseur injectée (via la concentration en ferrocène dans la solution ou le débit d'injection)
- 5) Le débit total des gaz

La durée de l'étape de croissance joue un rôle important sur les caractéristiques des VACNT. En effet, plus la croissance est longue, plus le tapis formé doit être épais. A basse température, pour des croissances longues, la croissance atteint généralement un palier à cause de l'empoisonnement de la particule catalytique [7]. Dans le cadre de ces travaux, l'influence de ce paramètre sera étudiée.

Le processus de croissance des VACNT étant thermiquement activé, la température appliquée dans l'enceinte du four a des conséquences sur les cinétiques de croissance ainsi que sur les épaisseurs maximales atteintes par les tapis. La composition de la phase gaz doit donc être adaptée à l'insertion de la nouvelle source de carbone, l'acétylène. La quantité d'acétylène injectée a un impact sur la croissance des VACNT. De l'hydrogène est également ajouté dans la phase gaz afin d'aider à décomposer le catalyseur [5]. Sa proportion doit être optimisée car l'insertion d'une quantité d'hydrogène trop importante peut décaper les VACNT et abaisser l'épaisseur des tapis [11]. Pour ces travaux, la température sera fixée à 615°C afin d'obtenir des VACNT longs.

La quantité de ferrocène injectée joue un rôle important sur le nombre de particules de Fe formées, et donc sur la croissance des NTC. Elle peut être ajustée en modifiant la fréquence ou le temps d'ouverture de la tête d'injection et en modifiant la concentration de la solution T/F. Cette dernière sera ajustée lors de notre étude permettant de définir les conditions de croissance les plus adaptées. Ces ajustements conduisent à la définition du rapport fer/carbone (Fe/C) qui joue donc un rôle clé sur la croissance des VACNT [7]. Le rapport Fe/C massique est calculé en utilisant l'équation 1. La quantité de ferrocène introduite a également un impact sur le résidu de fer dans les tapis à l'issue de la synthèse [11].

$$R\left(\frac{Fe}{C}\right) = \frac{\text{Masse de fer issue du ferrocène}}{\text{Masse de carbone injectée}} \quad (Eq. 1)$$

La source de carbone étant gazeuse, la masse de carbone injectée est calculée à partir du débit d'acétylène selon l'équation 2 :

$$m_{C\ inj} = \frac{d_{C_2H_2} * t_{inj} * M_{C_2H_2}}{22414} * \frac{2M_C}{M_{C_2H_2}} \quad (Eq. 2)$$

Où $d_{C_2H_2}$ le débit d'acétylène durant la synthèse en mL/min

t_{inj} la durée d'injection d'acétylène en minute

$M_{C_2H_2}$ la masse molaire de l'acétylène en g/mol

M_C la masse molaire du carbone en g/mol

La masse de fer est donnée par l'équation 3:

$$m_{Fe} = m_{tot} * C_{TF} * \frac{M_{Fe}}{M_{Fc}} \quad (Eq. 3)$$

Où M_{Fe} la masse molaire du Fer en g/mol

M_{Fc} la masse molaire du ferrocène en g/mol

m_{tot} la masse totale de solution T/F injectée (g)

C_{TF} la quantité massique de ferrocène dans la solution T/F

Le débit des gaz total permet d'ajuster le temps de résidence des réactifs. Ce paramètre joue un rôle important à basse température puisque la décomposition des réactifs est lente. Il faut donc laisser le temps aux réactifs de se décomposer avant la sortie de la zone isotherme. A l'inverse, à haute température, la décomposition des précurseurs est bien plus rapide et un débit de gaz trop faible mène à une croissance en amont de la zone isotherme où sont disposés les substrats. Deux débits seront étudiés dans le cadre de ces travaux. Le temps de résidence est déterminé par l'équation 5 :

$$v_{gaz} = \frac{D_{tot} * 1000}{\pi r^2} \quad (Eq. 4)$$

$$t_{résidence} = \frac{60 * L_{isotherme}}{v_{gaz}} = \frac{60\pi r^2 L_{isotherme}}{1000 D_{tot}} \quad (Eq. 5)$$

Où v_{gaz} la vitesse de passage du gaz dans le réacteur (cm/min)

D_{total} est le débit total de gaz (en L/min)

$r = 0,8 \text{ cm}$ est le rayon interne du réacteur en quartz

$L_{isotherme} = 28 \text{ cm}$

$t_{résidence}$ en s

L'ensemble de ces paramètres doit être ajusté afin de contrôler efficacement la croissance des VACNT sur les collecteurs de courant et donc les propriétés des tapis formés.

2. Elaboration et caractérisations des VACNT sur collecteur de courant en Aluminium répondant aux contraintes industrielles

L'analyse de l'état de l'art développée dans le chapitre 1 montre que la croissance de VACNT longs et denses sur Al par CVD est complexe. En effet, pour produire des NTC verticalement alignés sur aluminium dans une optique de transposition à l'échelle industrielle, un procédé de croissance en une étape à basse température et à pression atmosphérique, s'avère intéressant en termes de mise en œuvre et de coût. Très peu d'études sont publiées à ce sujet. De plus ce procédé doit être compatible avec l'utilisation de supports commerciaux à base d'aluminium sans avoir à préparer spécifiquement la surface. A de si basses températures, les épaisseurs de VACNT et vitesse de croissance atteintes sont le plus souvent limitées par rapport aux caractéristiques souhaitées pour l'application. Les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre lors de la croissance à basses températures sur de tels substrats d'Al doivent encore être éclaircis afin d'améliorer le contrôle des propriétés de ces tapis et proposer des matériaux d'électrodes plus pertinents. Ces études démontrent toutefois que la fenêtre d'utilisation de chacun des paramètres de synthèse décrits précédemment comme agissant sur le contrôle des caractéristiques des VACNT obtenus (densité, diamètres et longueurs notamment) est étroite. Entre deux substrats d'aluminium de nuance différentes (épaisseur, composition chimiques), ces paramètres doivent être réajustés. L'objectif de cette partie est d'adapter la croissance des VACNT sur un substrat d'aluminium de nuance différente de celle utilisée lors des précédents travaux. Ce nouvel Al, de par sa composition et son épaisseur est plus pertinent dans l'optique de la réalisation d'électrodes de supercondensateur à base de NTC verticalement alignés présentant une morphologie, une épaisseur et une pureté convenables pour un transfert technologique à grande échelle et une exploitation industrielle.

Dans un premier temps, l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés morphologiques et physicochimiques des VACNT sera étudiée. Le rapport Fe/C et le temps de résidence, identifiés comme des facteurs prépondérants pour le contrôle de la croissance et les propriétés des VACNT, seront discutés. Par la suite, l'influence de la durée de synthèse sur la croissance des VACNT sera étudiée. Dans un second temps, les VACNT de différentes épaisseurs et densités seront alors testés électrochimiquement afin de définir l'influence des

conditions de synthèse et de la morphologie des VACNT obtenus sur les performances des dispositifs.

2.1. Les nuances d'aluminium

Lors des travaux précédents menés au sein du laboratoire commun appelé « NAWALab² » notamment au cours des travaux de thèses de Thomas Vignal et Cédric Desgranges [12], [13], les études relatives à la croissance de VACNT sur collecteurs d'Al ont été réalisées sur une nuance d'Al sélectionnée par NAWATEchnologies pour ses premiers développements de transposition de la croissance sur équipement de croissance en grande surface (nuance DP76, alliage d'aluminium, d'une épaisseur de 95 µm).

Pour les nouveaux projets communs actuellement menés au sein du laboratoire commun, une nouvelle nuance d'Al a été sélectionnée par la société NAWATEchnologies notamment pour sa compatibilité avec une utilisation en température dans un procédé en R2R (support de croissance en mouvement). Il s'agit d'un aluminium distribué par la société KORFF SA (ref 1050A), ce qui assure d'une part la disponibilité et une qualité constante. D'autre part, cet aluminium est bien plus pertinent pour le développement de la synthèse à l'échelle industrielle et l'application comme collecteur de courant pour électrode de supercondensateur que le DP76 utilisé précédemment. En effet, l'épaisseur du collecteur de courant étant de 40 µm, elle est inférieure à celle du précédent Al considéré et la contribution gravimétrique de celui-ci sur la masse totale du dispositif est réduite. De plus, grâce à cette réduction de l'épaisseur, les propriétés mécaniques de ce substrat sont plus adaptées au développement de la croissance sur un procédé en « roll-to-roll ». Enfin, sa pureté est supérieure à la nuance DP76 précédemment étudiée (les éléments d'impureté des deux nuances évoquées sont donnés dans le Tableau 6-1). Ce paramètre va ainsi également jouer un rôle intéressant afin de limiter la corrosion et d'assurer une croissance la plus homogène possible [14]. Les éléments d'alliages de la nuance DP76 sont en effet accessibles en surface et peuvent avoir un rôle sur la croissance des VACNT sur le collecteur et la propreté du tapis ou la présence de faisceaux de NTC en

² Laboratoire de R&D créé en 2014 entre NAWATEchnologies, le Laboratoire Édifices Nanométriques (LEDNA) au CEA-Saclay, le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) à CY Cergy Paris Université et le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Énergie (PCM2E) à l'université de Tours

surface de ce dernier (cf Figure 6-1.b). Le manganèse, sous forme d'oxyde, est bien connu pour être un catalyseur performant de la synthèse des NTC et peut mener à des croissances locales exacerbées [15]. Le fer présent en plus grande quantité dans le DP76 peut également jouer le rôle de catalyseur mais la forme et la dispersion des particules ne seraient pas contrôlées, ce qui risque d'apporter des faisceaux supplémentaires.

Tableau 6-1: Epaisseur, pureté et éléments présents dans les deux nuances d'Al étudiées

Al	Pureté de l'Al (%at)	Epaisseur (µm)	Composition chimique (%at)						
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Autre (Cr/Ni/Ti)
DP76	97,45-	95	0,3	0,45	0,05	0,15	0,7-1,1	0,2	0,3
5005	97,85								
KORFF 1050A	99,5	40	0,14	0,26	0,002	0,004	0,004	0,022	0,01

Compte tenu de ces différences notables d'épaisseur et de composition entre ces deux Aluminium, une adaptation des paramètres de croissance CVD doit être conduite pour obtenir des VACNT propres, longs et denses sur l'aluminium sélectionné. Nous nous attacherons à transposer la croissance des NTC vers ce nouveau collecteur de courant plus fin en veillant à choisir le rapport Fe/C adéquat. Ce paramètre a en effet une influence majeure sur la croissance des VACNT. Il affecte à la fois l'épaisseur et la propreté des tapis mais il a également été observé pour certains ratio Fe/C utilisés que les pastilles d'aluminium pourtant épaisses (95 µm) pouvaient se replier sur elles-mêmes, rendant ces électrodes inexploitable. L'utilisation de substrat plus fin risque toutefois d'accentuer ce phénomène s'il est lié à des contraintes mécaniques exercées sur le substrat.

2.II. Croissances de VACNT/Al : influences des conditions de synthèse sur les caractéristiques des VACNT formés

2.II.1. Evolution de l'alignement, de l'épaisseur et des masses des VACNT en fonction des conditions de croissance utilisées

Comme évoqué précédemment, les propriétés morphologiques, le repliement des pastilles, les vitesses de croissances et l'homogénéité des VACNT tout au long du réacteur sont fortement dépendantes du ratio Fe/C employé et du temps de résidence lors de la croissance. C'est l'influence de ces deux paramètres qui sera étudiée. En plus du repliement des pastilles, les principaux critères retenus afin d'évaluer la qualité des VACNT formés sont l'alignement des VACNT, l'épaisseur du tapis et la propreté de celui-ci. Ces propriétés sont analysées par microscopie électronique à balayage (MEB Annexe 1 1) ainsi que les masses surfaciques et volumiques mesurées par pesée (différence de masse entre le substrat avant et après synthèse). Le nombre de feuillets et les diamètres internes et externes déterminés par microscopie électronique en transmission (MET Annexe 1 2.II) et la qualité structurale des NTC étudiée par spectroscopie Raman (Annexe 1 2.I) seront également discutés. Les performances électrochimiques (Annexe 2) seront également présentées. Le taux de conversion du carbone $\varepsilon_{Carbone}$ peut également être un facteur de choix notamment dans l'optique d'une transposition industrielle des conditions. Il est calculé selon la formule suivante :

$$\varepsilon_{Carbone} = \frac{m_{NTC \text{ récolté sur les pastilles}}}{m_{C \text{ inj}}} \quad (Eq. 6)$$

Pour cette étude paramétrique, deux jeux de paramètres de synthèses différentes basés sur les connaissances acquises lors des précédents développements visant à éviter le repliement des pastilles d'Al DP76 sont sélectionnées. Comme cela a été décrit précédemment, le rapport Fe/C se calcule à partir du débit d'acétylène et de la solution T/F, ainsi que de la concentration en ferrocène de cette dernière solution. Deux types de synthèse nommés S1 et S2 dont les conditions sont résumées dans le Tableau 6-2 seront donc comparées. La durée d'injection des précurseurs a d'abord été fixée à 30 minutes. Pour ces deux études, la valeur de temps de résidence, fixée par le débit total de gaz, est également adaptée avec t_1 inférieur à t_2 .

Tableau 6-2: Paramètres expérimentaux des deux synthèses sur Al Korff étudiées afin de définir le rapport Fe/C le plus pertinent

Ref de synthèse	%H ₂	%C ₂ H ₂	Rapport Fe/C (%)	Temps de résidence
S1	10	15	0,8	t ₁
S2	10	15	0,4	t ₂

En sortie de synthèse, pour S1 et S2, les pastilles d'Aluminium ressortent bien plates et elles sont recouvertes d'un film assez épais noir et mat sur chacune des faces. Aucun repliement n'est observé ni pour S1 ni pour S2. On appelle face cachée (ou FC) la face de la pastille qui repose sur le porte substrat en quartz. Par opposition, la face exposée au flux de gaz est appelée face exposée (ou FE). La face étudiée est systématiquement la FE. En effet, même si notre procédé de croissance CVD aérosol permet de former des tapis de NTC alignés sur chacune des deux faces du collecteur, la croissance est souvent moins homogène et plus aléatoire sur la FC que pour la FE puisqu'un effet de confinement local de la phase gaz s'opère entre les pastilles et le quartz [9]. Pour notre étude, les VACNT de la FC sont donc retirés. Cela permet également d'établir un bon contact électrique pour l'analyse électrochimique. Les paramètres permettant d'éviter le repliement des pastilles sur un Al de 95 µm sont donc applicables pour un substrat moins épais et a priori plus sensible à ce phénomène.

La tranche des FE des cinquièmes pastilles des synthèses S1 et S2 est observée au MEB après que les FC aient été décapées et les pastilles pesées. Les micrographies à différents grossissements sont présentées en Figure 6-5. A faible grossissement, les micrographies montrent que les deux rapports Fe/C utilisés conduisent à des croissances de VACNT bien alignés sur l'aluminium KORFF. L'application de ces paramètres judicieusement sélectionnés nous permet donc déjà de valider l'adaptation de la croissance vers un nouveau collecteur de courant plus adapté aux contraintes industrielles sans préparation spécifique de sa surface. Les VACNT ainsi formés pourront déjà être caractérisés par des méthodes physico-chimiques et électrochimiques. Les Figure 6-5 A) et C) montrent que les synthèses S1 et S2 permettent d'obtenir des épaisseurs de tapis respectives de 80 µm et 130 µm. On peut également noter que le tapis issu de la synthèse S1 présente beaucoup plus de faisceaux à sa surface. On observe en effet une couche épaisse et dense composée de faisceaux de NTC poussant en dehors du

tapis d'environ 10 μm d'épaisseur. Comme indiqué précédemment, la formation de cette couche est à éviter car elle peut impacter les propriétés électrochimiques de la pastille.

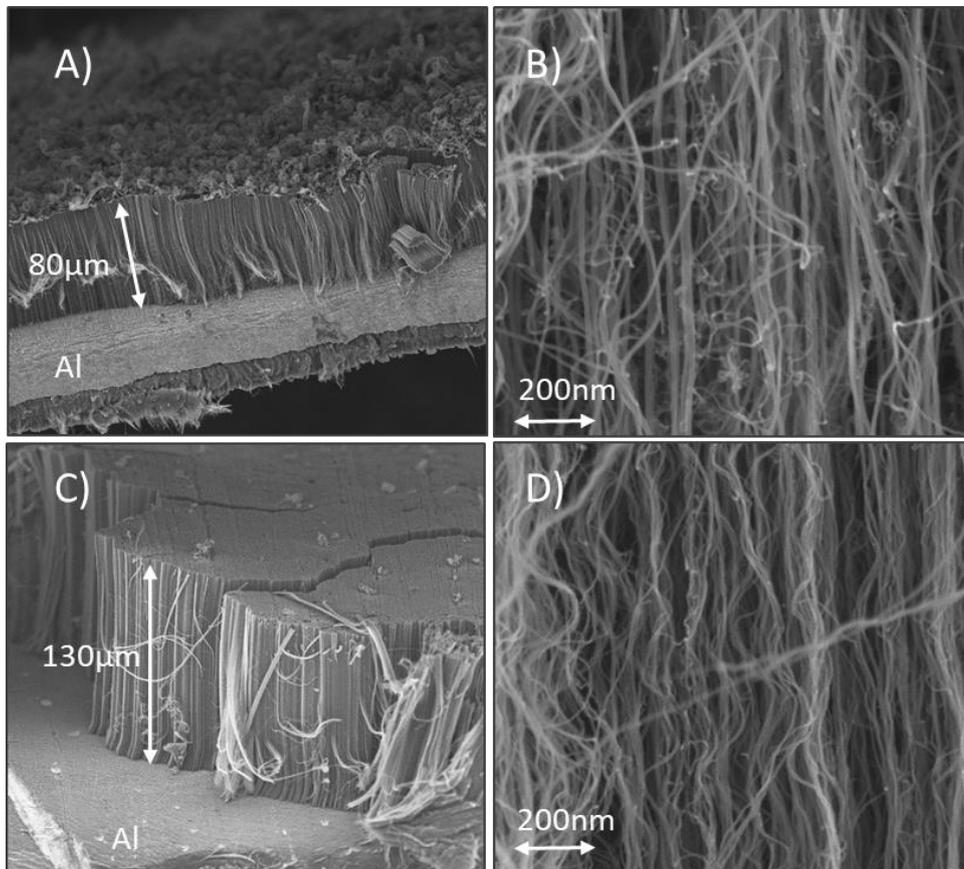


Figure 6-5: Images MEB de tapis de VACNT issus d'une synthèse avec les conditions S1 A) et B) et d'une synthèse avec les conditions S2 C) et D)

Afin de vérifier l'homogénéité de la croissance tout au long du réacteur, plusieurs pastilles représentatives des différentes zones de croissance sont analysées au MEB. Les clichés sont présentés en Figure 6-6. Les épaisseurs de VACNT des pastilles 1 (en entrée), 5 (au centre) et 10 (en sortie du réacteur) des synthèses S1 et S2, sont représentatives de l'état des tapis dans ces zones et sont présentées en Figure 6-6 et Figure 6-7 A. Il est en premier lieu à noter que quelle que soit la zone de croissance, des VACNT/Al sont observés. Le dispositif expérimental permet donc dans ces conditions de fournir 10 pastilles qui peuvent être caractérisées physicochimiquement et électrochimiquement. Pour chacune des pastilles analysées par MEB, trois mesures de l'épaisseur du tapis de la FE sont effectuées en différentes localisations, du centre vers l'extrémité, afin de vérifier l'homogénéité de la croissance à l'échelle de la pastille et à l'échelle de la synthèse. Dans le cadre de la synthèse S1, l'épaisseur moyenne des NTC mesurée au long du réacteur est de 82 μm avec un faible écart de 4 μm

entre les valeurs maximales et minimales. L'écart d'épaisseur mesurée entre le centre et le bord de la pastille est négligeable puisque l'écart entre les valeurs minimales et maximales est inférieur à $6\ \mu\text{m}$. La Figure 6-6 montre également que la quantité de faisceaux décroît au fur et à mesure que les pastilles s'éloignent de la zone d'entrée du réacteur pour la synthèse S1.

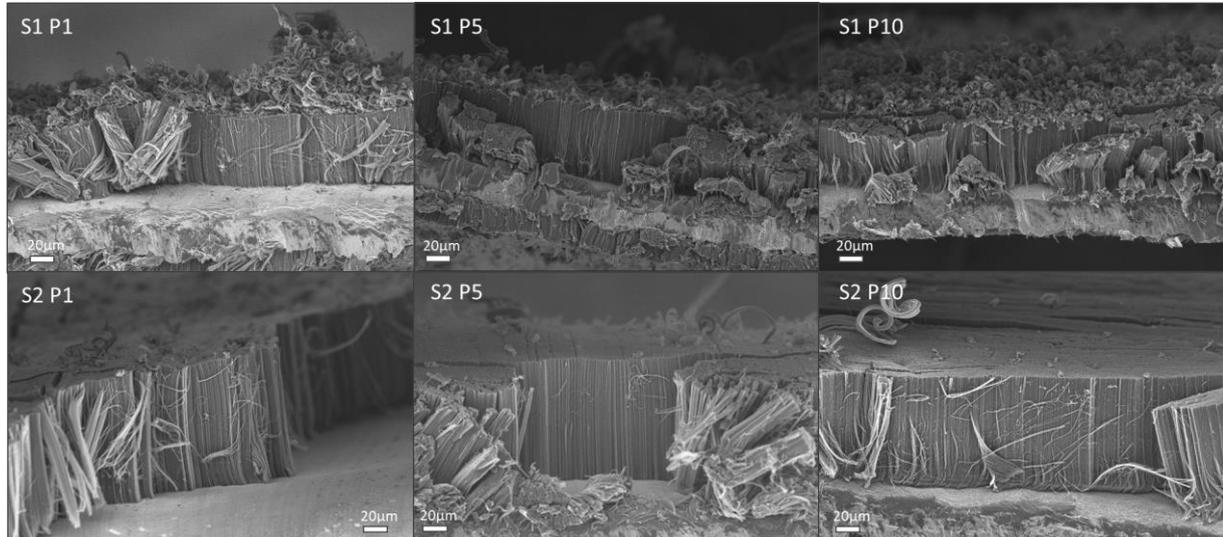


Figure 6-6: Image MEB des tapis des pastilles 1, 5 et 10 des synthèses S1 et S2

La même homogénéité est globalement observée dans le cadre de la synthèse S2. Sur une même pastille issue de S2, l'écart à la moyenne est inférieur $8\ \mu\text{m}$. L'épaisseur moyenne tout au long du réacteur lors de la synthèse S2 est de $122\ \mu\text{m}$. La pastille du fond du réacteur est cependant légèrement moins épaisse que les deux premières ($111\ \mu\text{m}$ contre $126\ \mu\text{m}$ pour la pastille en entrée et $130\ \mu\text{m}$ pour la pastille au centre). Que ce soit pour la synthèse S1 ou la synthèse S2, les épaisseurs atteintes au bout de 30 min de synthèse sont supérieures à la majorité des articles reportant la croissance de VACNT sur Al qui n'utilisent pas d'oxydant en cours de croissance. Les vitesses de croissances sont également au niveau de l'état de l'art, notamment pour S2 ($4\ \mu\text{m}/\text{min}$) [7], [16].

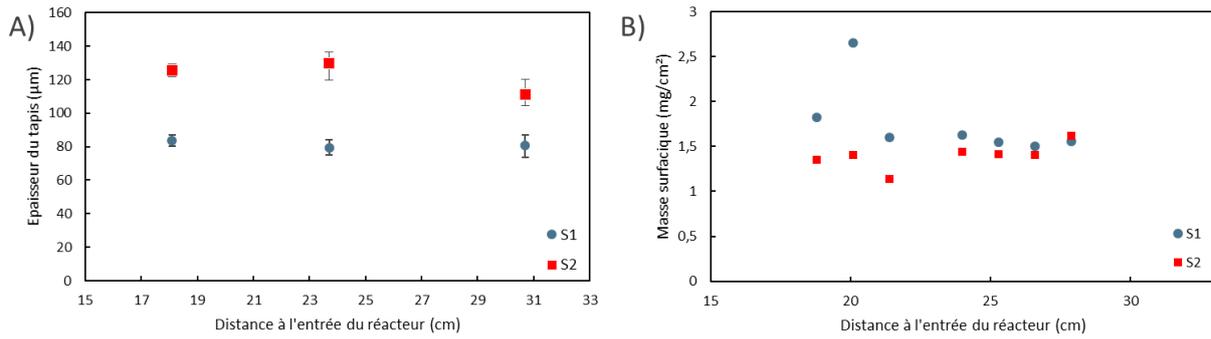


Figure 6-7: A) Evolution de l'épaisseur des VACNT issus de S1 et S2 mesurée par MEB en fonction de leur position dans le réacteur (pastilles P1, P5 et P10); B) Evolution de la masse de VACNT en FE pesée après décapage de la FC en fonction de leur position dans le réacteur (pastilles 2, 3, 4, 6, 7 et 9)

Les masses surfacique et volumique sont calculées selon les formules suivantes :

$$m_{surf} = \frac{m_{FE}}{\pi r^2} \quad (Eq. 7)$$

$$m_{vol} = \frac{m_{FE}}{\pi r^2 h} \quad (Eq. 8)$$

Où : m_{FE} la masse de NTC sur la face exposée en mg

m_{surf} la masse surfacique en mg/cm^2

m_{vol} la masse volumique en mg/cm^3

r le rayon 0,6 cm

h l'épaisseur du tapis en cm

La masse de NTC déposée sur les pastilles est mesurée après décapage de la FC. Elle varie légèrement en fonction de la position dans le réacteur (Figure 6-7.B). Pour une synthèse S1, les masses varient de $1,82 mg/cm^2$ en entrée de réacteur à $1,50 mg/cm^2$ en fin de réacteur, à l'exception de la pastille 3 pesant $2,68 mg/cm^2$ et semblant hors de la tendance générale. Il s'agit d'une anomalie propre à cette synthèse qui n'est pas observée lors d'autres synthèses du même type. Les masses volumiques sont comprises entre 187 et $227 mg/cm^3$ (la P3 est exclue de cette fourchette). La S1 présente des masses surfaciques et volumiques moyennes de $1,75 mg/cm^2$ et $220 mg/cm^3$. Elles sont parmi les plus élevées de la littérature pour des

croissance reportées utilisant des procédés proches de celui de cette étude et elles dépassent les valeurs atteintes lors de nos travaux précédents ($1,0 \text{ mg/cm}^2$ et 120 mg/cm^3) [11], [17]–[19]. La contribution massique des faisceaux peut être estimée en faisant l'hypothèse que la couche de faisceaux est aussi dense que les VACNT du reste du tapis et que les NTC contenus dans ces amas possèdent les mêmes propriétés, ce qui n'est probablement pas le cas. Sur la pastille 5 qui possède une masse volumique de 197 mg/cm^3 , la couche de faisceau mesure $10 \text{ }\mu\text{m}$. En ajoutant cette contribution, la masse volumique du tapis et des faisceaux est désormais de 176 mg/cm^3 . Si la masse volumique de la couche est la même que celle du tapis, alors $0,20 \text{ mg}$ des $1,79 \text{ mg}$ sont dus à cette couche en surface du tapis, ce qui représente 12% de la masse globale. Pour la P1, la plus chargée en faisceaux c'est 24% et 6% pour la P10. L'estimation reste toutefois périlleuse car il est difficile de connaître l'épaisseur des faisceaux sur chacune des pastilles non sacrifiées pour l'observation MEB. De plus, il est fort probable que les NTC issus des faisceaux présentent des propriétés différentes notamment en termes de diamètre et de nombre de feuillet. De plus, l'orientation préférentielle étant rompue et cette couche étant très inhomogène, il est difficile d'estimer si cette couche possède une masse volumique équivalente. A partir des masses collectées sur les pastilles et des quantités d'acétylène injectées, le rendement de transformation du carbone peut être calculé pour cette synthèse S1. Celui-ci est de $2,1 \%$ mais il est largement sous-estimé. En effet, les NTC de la FC sont décapés et ne sont pas comptabilisés tout comme les VACNT ayant pu croître en amont et en aval des pastilles étudiées. Ceux qui croissent à la surface du porte substrat en quartz et sur les parois en quartz du réacteur ne sont également pas intégrés dans ce taux de conversion carbone. Cette croissance sur Quartz est toutefois bien moins importante que sur Al car les parois du réacteur, bien que noircies en sortie de synthèse, restent translucides. Pour S2, les masses sont assez homogènes tout au long du réacteur. Elles varient de $1,14$ à $1,61 \text{ mg/cm}^2$ (93 à 132 mg/cm^3). Les masses surfaciques et volumiques moyennes sont de $1,40 \text{ mg/cm}^2$ et 114 mg/cm^3 . L'ensemble des échantillons de la synthèse reste exploitable et comparable. Il faudra cependant préciser pour chacun des tapis observés les grandeurs spécifiques que sont l'épaisseur ainsi que les masses volumiques. Le taux de conversion du carbone de synthèse est de $3,4 \%$ avec les conditions S2. Les masses et les épaisseurs de l'ensemble des pastilles étant relativement homogènes pour ces deux synthèses S1 et S2, la transposition de croissance de VACNT vers le nouvel aluminium est validée.

2.II.2. Diamètre et structure des VACNT/Al

Afin de déterminer l'influence du type de synthèse sur le diamètre et le nombre de parois des NTC, une étude MET est menée. Les Figure 6-8 C) et D) montrent que la distribution des diamètres externes des NTC est plus étroite pour les NTC issus de S2 que ceux issus de S1. Par ailleurs, le diamètre extérieur moyen des NTC issus de S2 est inférieur à celui de ceux issus de S1 (8,3 nm contre 11,3 nm). Ces diamètres se trouvent dans la gamme des travaux de l'état de l'art et de nos travaux précédents (Chap. 1, tableau 2.1) [20]–[23] et sont mêmes comparables avec des NTC issus de procédés en deux étapes dont le diamètre de la particule catalytique est plus facilement contrôlable que pour un procédé en une étape [16]–[18], [24]–[28]. Les diamètres internes moyens étant similaires (3,9nm), le nombre de parois des NTC de S2 est donc inférieur à ceux de S1 comme le montre également la Figure 6-9. Cette caractéristique est importante pour l'application d'électrode de supercondensateur. En effet, le stockage de charge capacitif se concentrant sur le feuillet externe, la réduction du nombre de feuillet doit être un paramètre important pour augmenter les propriétés de stockage gravimétrique. Tous les feuillets supplémentaires devraient donc limiter la capacitance gravimétrique de l'électrode. Pour les NTC de S2, on observe que le nombre de parois est compris entre 4 et 10 avec une moyenne autour de 6 parois comme le confirment les images MET haute résolution (Figure 6-9 B). On remarque également qu'il y a assez peu de défauts à la surface des NTC, surtout dans le cadre de la synthèse S2. On retrouve également peu de particule de fer que ce soit à la surface des NTC ou en leur cœur. En plus des masses et des épaisseurs définies précédemment, les diamètres et le nombre de paroi des VACNT obtenus lors de la transposition de la croissance sur ce nouvel Al sont équivalents à nos travaux précédents.

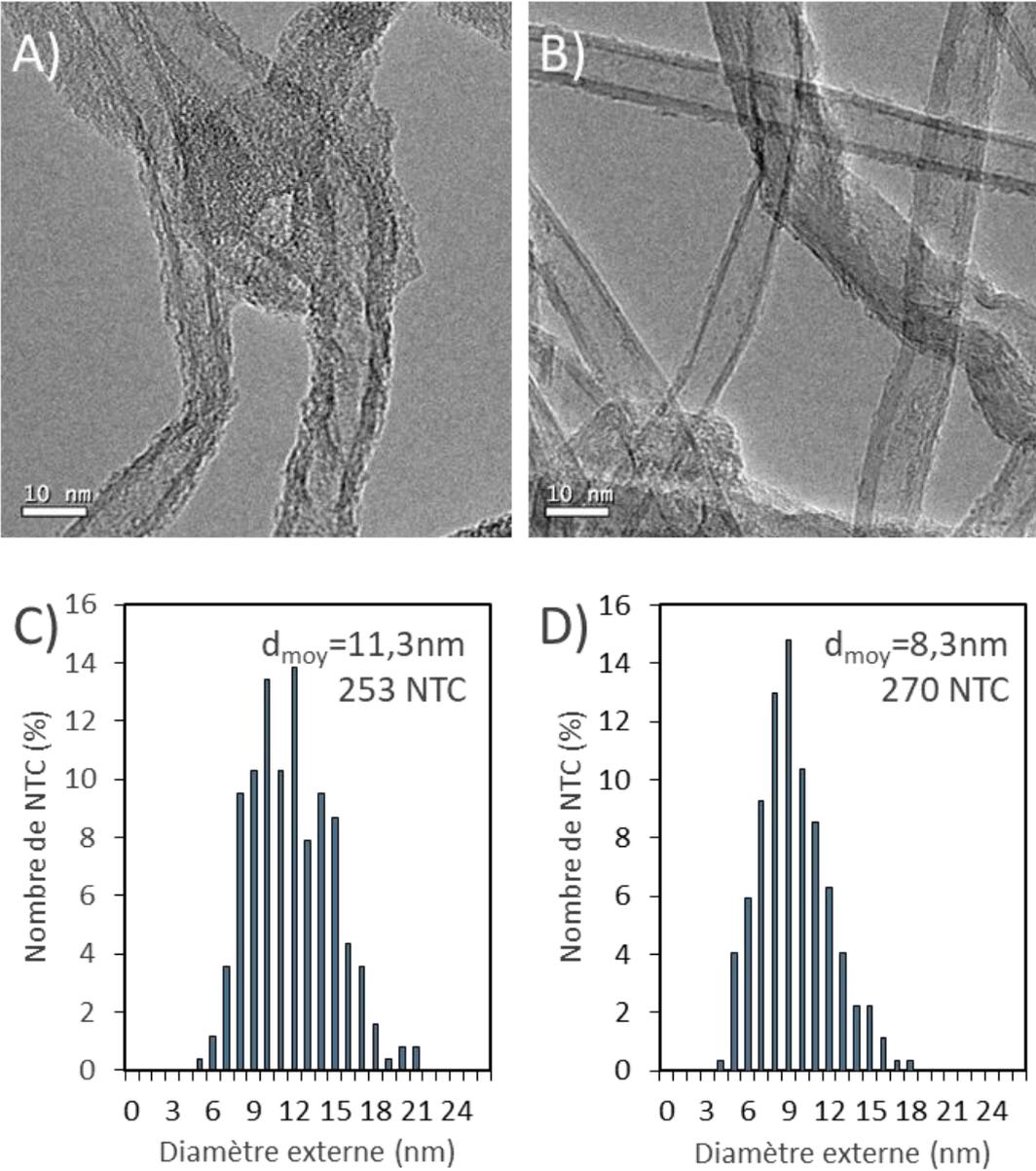


Figure 6-8: Images MET de NTC issus de A) S1 et B) S2 Histogrammes représentant la répartition des diamètres externes de NTC issus de C) S1 et D) S2

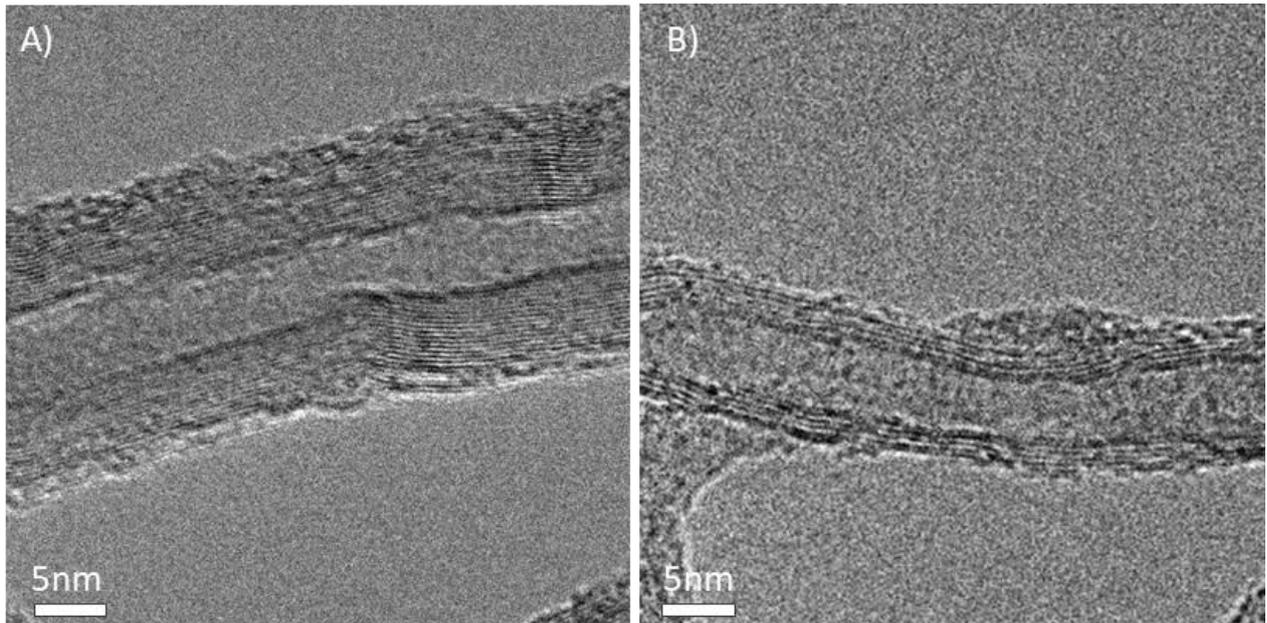


Figure 6-9: A) Image MET haute résolution d'un NT issu de A) S1 et B) S2

Connaissant la masse des VACNT, l'épaisseur des tapis et les diamètres internes et externes des tapis, il est possible d'estimer la densité surfacique de NTC à partir des équations 7 et 8. Ces valeurs restent approximatives car les NTC sont supposés dans ce calcul être des cylindres parfaitement droits. De plus, la mesure de la masse globale déposée sur le collecteur ne permet pas d'éliminer la contribution massique des faisceaux et l'épaisseur mesurée ne prend pas en compte ces faisceaux.

$$D_s = \frac{m_{S\ VACNT}}{m_{NTC}} \quad (Eq. 7)$$

$$m_{NTC} = \frac{D_{C,Vol} * \pi * h * (d_{ext} - d_{int})^2}{4} \quad (Eq. 8)$$

Où D_s la densité surfacique de NTC (NTC/cm²)

$m_{S\ VACNT}$ la masse surfacique de VACNT sur la FE (mg/cm²)

m_{NTC} la masse calculée d'un NTC (mg)

$D_{C,Vol}$ la masse volumique du carbone (1800 mg/cm³)

h l'épaisseur du tapis de VACNT (cm)

d_{int} le diamètre interne des NTC (cm)

d_{ext} le diamètre externe des NTC (cm)

La densité de la S1 est comprise entre $1,2$ et $1,4 \cdot 10^{11}$ NTC/cm². La densité de S2 est homogène tout au long du réacteur ($1,4 \cdot 10^{11}$ NTC/cm²). Pour les deux synthèses, la densité calculée est donc du même ordre de grandeur. Cela confirme l'impression visuelle des Figures 2-1 B) et D) pour lesquelles la densité de NTC entre S1 et S2 semble assez similaire. Il est à noter que cette forte densité est très importante pour l'utilisation des VACNT comme électrode de stockage, ce qui permet d'imaginer des capacités surfaciques et volumiques intéressantes.

Les analyses par spectroscopie Raman sont effectuées au sommet du tapis. Sur un échantillon de chaque synthèse S1 et S2, trois mesures sont effectuées : la première au centre de la pastille la seconde à 2 mm de celui-ci et la dernière à 4mm du centre. Les spectres Raman sont présentés en Figure 6-10.A). Les deux pics D et G du premier ordre (entre 750 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}) peuvent être décomposés en cinq contributions comme décrit en Annexe 1 2.I. La qualité structurale des NTC sera donc évaluée grâce au rapport ID/IG. Plus ce rapport est élevé, plus le désordre dans la structure est marqué. Au-delà de 1, on estime que les NTC étudiés présentent une défektivité importante.

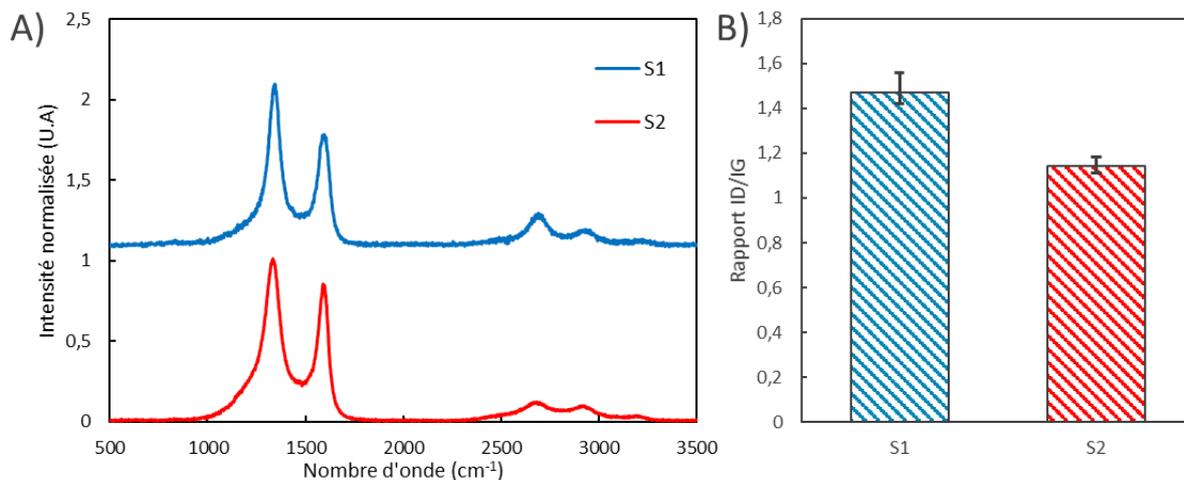


Figure 6-10 : A) Spectre Raman des VACNT issus de S1 et de S2 C) Comparaison des rapports ID/IG des NTC issus de S1 et S2

Pour les deux synthèses S1 et S2, la qualité structurale est homogène peu importe la distance au centre de la pastille. Les barres d'erreur représentent l'écart entre la valeur moyenne et les valeurs minimale et maximale. Les rapports ID/IG moyens sont respectivement de 1,48 pour S1 et 1,14 pour S2 (Figure 6-10)). Pour ces deux synthèses, la défektivité est donc

importante. C'est la conséquence de la basse température utilisée lors de la synthèse. Les valeurs de rapport ID/IG de VACNT/Al obtenus par CCVD dans cette gamme de température sont généralement de l'ordre 1,2 ou plus [16], [17], [23], [25], [28]. Par rapport aux résultats précédents obtenus au laboratoire, la synthèse S2 permet également d'améliorer la qualité cristalline des NTC puisque le rapport ID/IG est abaissé de 1,3 pour les travaux précédents à 1,14 pour cette étude [7]. La qualité structurale est supérieure dans le cas de la synthèse S2 par rapport à la synthèse S1. Ce résultat était attendu de part la faible quantité de faisceaux observée au MEB. Les NTC de ces faisceaux semblent en effet présenter une qualité cristalline inférieure à celle des VACNT du tapis comme le confirme Dörfler *et al.* [17]. La valeur du rapport ID/IG à l'intérieur du tapis sous les faisceaux est probablement plus faible mais la mise en œuvre de l'analyse sur la tranche de tapis fins s'avère difficile.

En conclusion de l'analyse de la qualité structurale des VACNT obtenus sur ce nouvel Al (Korff), la transposition de la croissance est validée puisqu'elle conduit à la croissance de VACNT moins défectueux que lors de nos travaux précédents. Il serait désormais intéressant de pouvoir obtenir des tapis de VACNT plus épais afin d'optimiser au maximum la surface développée pour un collecteur de courant donné.

2.II.3. Influence de la durée de synthèse sur les caractéristiques de VACNT/Al

Des synthèses de durée allant de 5 minutes à 1h sont réalisées pour les deux jeux de paramètres de synthèse S1 et S2. L'épaisseur moyenne des tapis obtenus sur la pastille 5 (en milieu de réacteur) pour chacun des deux types de synthèse est représentée en Figure 6-11.A). Pour les synthèses de type S1, l'épaisseur des tapis varie entre 30 et 100 μm (Figure 6-11.A et C). Cette épaisseur est homogène tout au long du réacteur (Figure 6-11.B). Quelle que soit la durée de la synthèse, l'épaisseur de la couche de faisceau au-dessus de tapis issus de S1 est plus importante en entrée qu'en fond de réacteur. Cette couche de faisceau est par ailleurs d'autant plus importante que la durée de synthèse est longue (Figure 6-11. C). Dans le cadre de la synthèse S2, l'épaisseur des VACNT varie de 37 à 170 μm (Figure 6-11.A et E) et elle est homogène dans le réacteur quelle que soit la durée de synthèse (Figure 6-11.D). Par ailleurs, on observe qu'au-delà de 30 min de synthèse une petite couche de faisceau commence à se former (Figure 6-11.E). Les épaisseurs maximales obtenues lors de nos précédents travaux

(épaisseur maximale de 130 μm) sont dépassées, tout en conservant des vitesses de croissance intéressantes. Par ailleurs, pour ces deux types de synthèse, on observe un ralentissement de la croissance au fur et à mesure de la synthèse et une stabilisation des épaisseurs (respectivement de 100 μm pour S1 et 180 μm pour S2) pour les longues durées de synthèse. Il est à noter que la durée permettant d'atteindre cette limitation est de 40 min dans le cadre des synthèses S1 tandis que le plateau semble se dessiner à partir de 60 min pour les synthèses S2. Pour ces deux types de conditions de croissances, les épaisseurs sont supérieures aux épaisseurs rencontrées dans la littérature pour des procédés purement thermiques [16], [17]. Pour les synthèses S2, elles dépassent également les épaisseurs mesurées lors des travaux précédents qui étaient limitées à 130 μm [7].

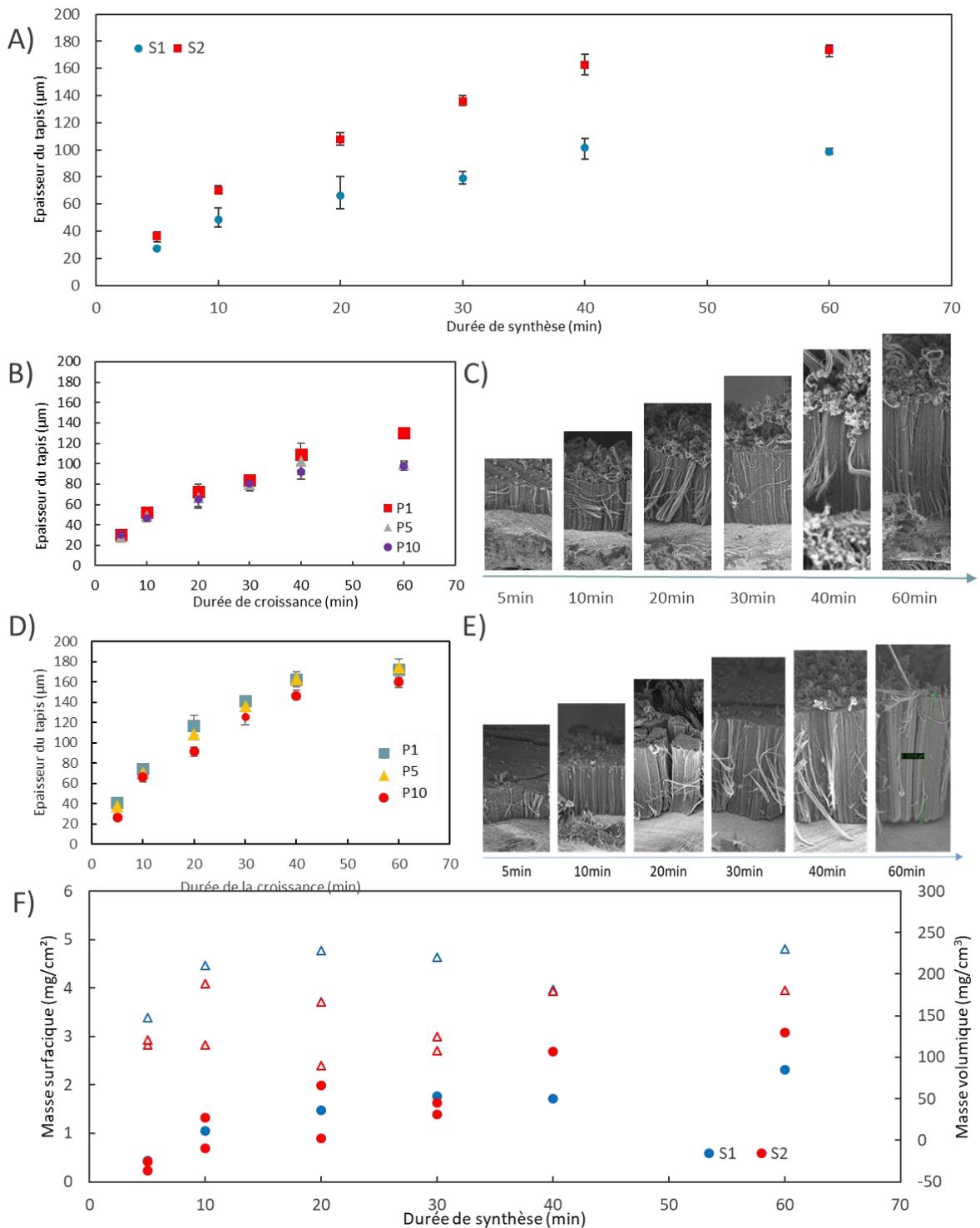


Figure 6-11: A) Epaisseurs des tapis en milieu de réacteur déterminées par MEB en fonction de la durée de synthèse pour le type de croissance S1 et S2 ; B) Epaisseurs des tapis de S1 déterminées au MEB selon la position dans le réacteur et la durée de croissance C) Tranches des tapis de S1 observées par MEB selon la durée de synthèse; D) Epaisseurs des tapis de S2 déterminées au MEB selon la position dans le réacteur et la durée de synthèse E) Tranches des tapis de S2 observées par MEB selon la durée de croissance ; F) Evolutions des masses surfaciques (cercles) et volumiques (triangles) des VACNT de S1 et S2 en fonction de la durée de synthèse

Pour les deux synthèses, l'augmentation de la durée de synthèse est synonyme d'augmentation de la masse moyenne de NTC déposée à la surface des substrats d'aluminium Figure 6-11.F. Les masses surfaciques moyennes sont comprises entre 0,44 et 2,30 mg/cm² pour les synthèses de type S1 et 0,22 et 3,08 mg/cm² pour les synthèses S2. Au sein d'une même synthèse, dans le cadre des conditions de type S1, les masses des pastilles situées en entrée de réacteur sont plus importantes que celles situées en fin de réacteur, quelle que soit la durée de la synthèse. Les écarts sont d'autant plus marqués que la durée de synthèse s'allonge. Les masses mesurées au sein d'une même synthèse S2 sont plus homogènes même si les pastilles en fond de réacteur sont généralement moins chargées que celles de l'entrée. Les masses volumiques de l'ensemble des pastilles de VACNT sont comprises entre 150 et 300 mg/cm³ pour S1 et 80 et 250 mg/cm³ pour S2. La durée de la croissance a cependant peu d'impact sur la masse volumique moyenne pour les deux types de synthèses (Figure 6-11 F)). A partir des masses de VACNT collectées et des débits d'acétylène, il est possible de déterminer le taux de conversion du carbone en fonction de la durée de synthèse pour les synthèses S1 et S2. Il varie entre 3,6 % et 1,3 % pour les synthèses S1 et entre 3,6 et 7 % pour les S2 Figure 6-12. Si les deux synthèses permettent d'obtenir des VACNT longs et denses sur la nouvelle nuance d'aluminium, les synthèses de type S2 sont à favoriser car le taux de conversion de l'acétylène est supérieur. Son application permettrait de réduire le coût des matières premières dans le cas du développement industriel du procédé.

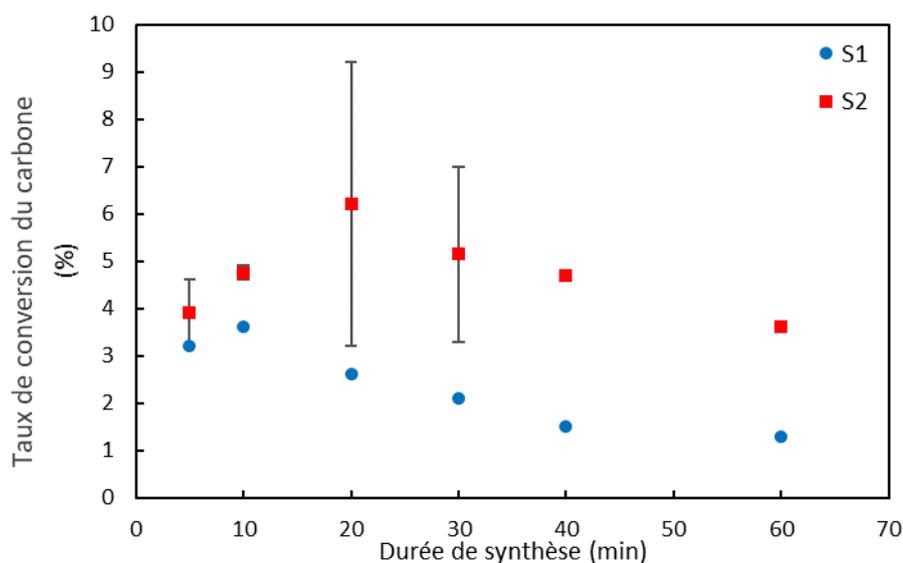


Figure 6-12: Evolution des taux de conversion de l'acétylène en fonction de la durée de synthèse

Les travaux précédents, menés au cours de thèse de F. Nassoy, montrent que le diamètre des NTC augmente légèrement lorsque la durée de synthèse augmente [7]. Il sera cependant supposé constant pour le calcul de la densité. La densité de NTC peut alors être déterminée. Pour la S1, la densité de NTC est comprise entre $0,8 \cdot 10^{11}$ et $1,7 \cdot 10^{11}$ NTC/cm² sur l'ensemble des pastilles analysées. La densité moyenne de NTC par unité de surface est de $1,3 \cdot 10^{11}$ NTC/cm². Pour la S2, la quantité de NTC est comprise entre $1 \cdot 10^{11}$ et $3,4 \cdot 10^{11}$ NTC/cm² pour l'ensemble des échantillons réalisés. Ces valeurs ne dépendent pas de la durée de synthèse et les écarts sont plutôt observés entre différentes synthèses. Dans le cadre de la S2, les synthèses au-delà de 40 min présentent tout de même une densité légèrement plus importante, ce qui peut être relié à l'apparition de faisceaux en surface. La densité moyenne de l'ensemble des synthèses S2 est $1,8 \cdot 10^{11}$ NTC/cm². Elle se trouve parmi les plus élevées de la littérature et dépasse légèrement la gamme de nos travaux précédents ($1,0 \cdot 10^{11}$ NTC/cm²) [7]. Au sein d'une même synthèse, pour la S1, les densités sont plus importantes en entrée qu'en sortie de réacteur tandis que pour S2, elles sont relativement homogènes. La qualité structurale et donc le rapport ID/IG est lui assez stable lorsque la durée de synthèse augmente, du moment que des faisceaux n'apparaissent pas. La réalisation d'électrode de supercondensateurs à base de VACNT longs et denses sur le collecteur de courant fin est validée. L'augmentation de la durée de synthèse n'altère pas les densités ni la qualité structurale des NTC. Il est donc possible de sélectionner les épaisseurs des VACNT en jouant sur la durée de synthèse sans en modifier les autres propriétés physico-chimiques.

2.II.4. Discussion et bilan de la croissance de VACNT/Al

Dans le cadre des deux synthèses S1 et S2, des VACNT longs et denses sont obtenus sans repliement des pastilles avec des vitesses de croissance remarquables allant jusqu'à 6µm/min validant ainsi l'objectif initial de ce travail qui est la transposition de la croissance des VACNT sur un Al fin d'intérêt commercial. Dans le cadre de matériaux ayant une masse volumique de l'ordre de 0,2 g/cm³, l'épaisseur minimale requise est de 100 µm [10]. Il est donc difficile d'imaginer que les tapis de S1 soient utilisés comme électrode de SC commerciaux. De plus, les faisceaux en surface des tapis de S1 sont problématiques en raison des courts-circuits, du ralentissement de la diffusion de l'électrolyte et des difficultés engendrées lors du dépôt de

matériaux pseudocapacitifs dans les VACNT. Les diamètres, la qualité structurale et le taux de conversion de l'acétylène vont également dans le sens de privilégier les tapis de type S2. Si les deux types de synthèses permettent de synthétiser des VACNT sur Al en une étape sans prétraitement du substrat, ces VACNT issus de S1 et S2 possèdent des caractéristiques différentes qui peuvent donner des indications sur l'influence de certains paramètres clés sur la croissance de VACNT. Toutefois, le rôle de chacun est à ce stade difficilement quantifiable dans le cadre de cette étude. Afin de mieux comprendre l'importance de chacun, une étude paramétrique plus poussée doit être conduite.

Des différences existent au sein d'une même synthèse. Pour la synthèse S1, la baisse de masse surfacique lors de l'avancée dans le réacteur ne peut pas être attribuée à une variation de l'épaisseur des tapis puisque celles-ci sont homogènes. Elle peut cependant être attribuée à la quantité de faisceaux présents en surface qui diminue lorsque l'on s'éloigne de l'entrée du réacteur. Au sein de la S2, l'épaisseur des VACNT est légèrement moins importante en fin de réacteur. Ces écarts au sein de la synthèse peuvent être liés au procédé d'injection horizontale. La phase gaz s'appauvrissant en carbone et en catalyseur lorsque qu'on se rapproche de la fin du réacteur, la croissance peut être limitée sur les dernières pastilles. Ce phénomène n'est pas observé en S1 peut-être parce que la quantité de carbone totale apportée est plus importante, ce qui laisse moins de chance au carbone d'être consommé, ce qui est confirmé par les faibles taux de conversion de l'acétylène. Les écarts d'épaisseur restent tout à fait convenables et cette caractéristique des tapis obtenus sur l'ensemble des pastilles sont comparables dans le cadre de cette synthèse S2. La différence de quantité de faisceaux en surface de VACNT des collecteurs au sein d'une même synthèse dans les conditions S1 est également probablement causée par la méthode d'injection des précurseurs. En effet, plus la pastille est éloignée de l'entrée du réacteur, plus la phase gaz s'appauvrit en fer limitant ainsi la formation de clusters catalytiques qui peuvent créer des faisceaux. En réduisant la quantité de fer envoyée pour la S2, ces clusters se forment moins facilement et la quantité de faisceaux est diminuée.

Dans les deux types de synthèses étudiés, un phénomène de ralentissement puis de saturation de la croissance est observé. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature et il peut être lié à deux phénomènes : une limitation de la diffusion des précurseurs jusqu'à la base du tapis [29] ou un phénomène de désactivation de la particule catalytique [7], [16]. Dans notre cas, l'hypothèse de la limite de la diffusion des précurseurs peut être rejetée puisque le

ralentissement et le plateau de croissance à lieu plus tard sur la synthèse S2 alors que les densités de NTC par unité de surface sont équivalentes mais que l'épaisseur des tapis est supérieure. S'il apparaît nécessaire de repousser au maximum les limites afin d'obtenir des VACNT les plus longs et conserver les vitesses de croissances les plus intéressantes, l'influence des paramètres morphologiques sur les performances électrochimiques et les capacités de stockage des VACNT doit désormais être établie. Les pastilles issues de ces synthèses seront donc caractérisées électrochimiquement afin de définir l'influence de ces paramètres morphologiques sur les performances des électrodes.

2.III. Caractérisations électrochimiques des VACNT/Al

2.III.I. Choix de l'électrolyte et définition des bornes

Dans un premier temps, le milieu électrolytique doit être défini. Les solvants organiques les plus utilisés sont le propylène carbonate (PC) et l'acétonitrile (AcN) mais de nouveaux solvants comme la γ -butyrolactone apparaissent. Lors d'une étude précédente du Nawalab, (Master en apprentissage d'Eliott Rogez) il a déjà été observé que la corrosion de l'aluminium était plus importante en milieu EMITFSI/PC qu'en milieu EMITFSI/ACN, car le PC a une meilleure capacité à solubiliser les ions formés lors de l'oxydation de l'aluminium. De plus, l'AcN étant le plus fréquemment rencontré dans la littérature, c'est celui-ci que nous avons sélectionné afin de pouvoir comparer les performances de nos matériaux. Trois sels électrolytes usuels (le perchlorate de lithium (LiClO_4), le tétraéthylammonium perchlorate (TEAClO_4) et le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (TEABF_4) sont sélectionnés afin d'évaluer leur impact sur l'oxydation du collecteur de courant. Ces analyses électrochimiques sont réalisées en configuration trois électrodes dans une cellule cheminée (Annexe 2 Partie 1.II). Brièvement, les pastilles d'Al Korff sont plaquées contre une base conductrice en acier inoxydable et maintenues par une colonne en Téflon. Après introduction de 4 mL d'électrolyte, un fil d'argent jouant le rôle de référence et la contre-électrode (composée d'une pâte de carbone activé maintenue entre deux grilles d'acier inoxydable) sont immergés. Les tests de corrosion sont effectués dans chacun des électrolytes concentrés à 1M dans l'AcN (même les liquides ioniques) et le potentiel est fixé à 1 V vs Ag durant 30 min (Annexe 2 Partie 3.II). L'électrolyte

idéal doit être le plus inerte possible par rapport au collecteur de courant en Al et donc limiter les réactions rédox avec celui-ci. Ces réactions rédox entraînent des échanges de charges qui peuvent être mesurés électrochimiquement. L'évolution du courant en fonction du temps et l'évolution de la masse des collecteurs de courant sont présentées en Figure 6-13.

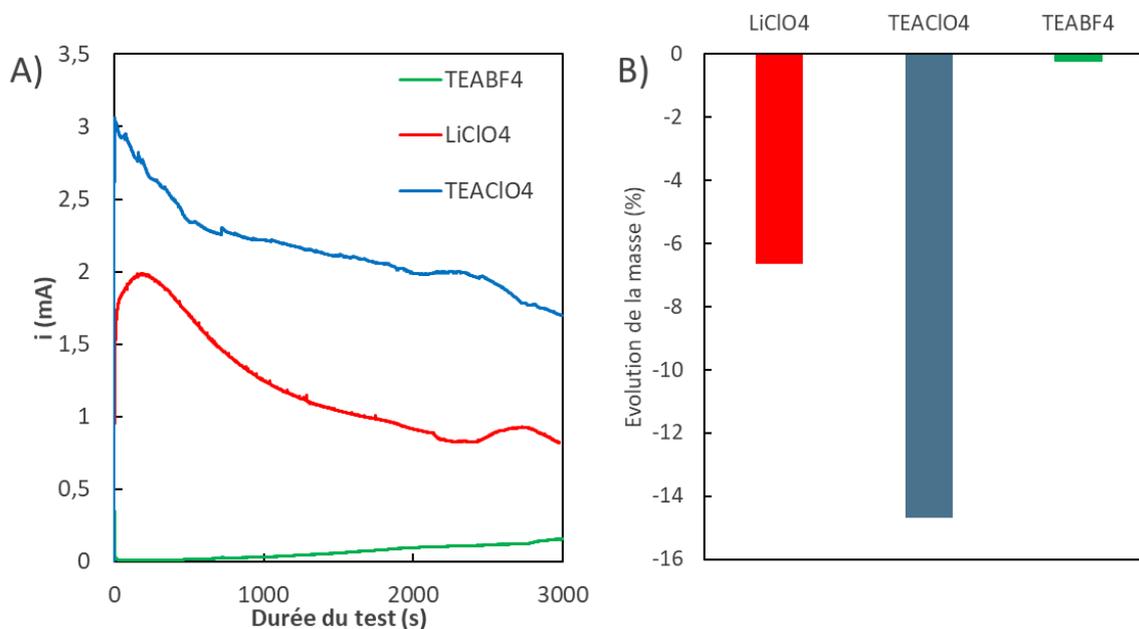


Figure 6-13: A) Evolution du courant (proportionnel à la quantité de charge) au cours du temps lors du test de corrosion dans différents électrolytes (Polarisation collecteur à 1 V vs Ag pendant 30min); B) Evolution de la masse du collecteur de courant en Al à la fin du test de corrosion en fonction de l'électrolyte utilisé

L'évolution de la quantité de charge et la perte de masse sont causées par l'oxydation de l'Al pour former des ions Al^{3+} , libres ou complexés, par dissolution du collecteur de courant. L'électrolyte dans lequel la quantité de charge est la moins importante est donc celui qui dégrade le moins le collecteur de courant. La perte de masse est également un indicateur de la dissolution de l'Al. Les Figure 6-13.A et B montrent que le TEABF₄ est le sel le plus adapté à l'utilisation de collecteurs de courant en Al. En effet, une perte de masse de seulement 0,2% pour TEABF₄/AcN est mesurée contre 6,7 % pour LiClO₄/AcN et 14,5 % pour TEAClO₄/AcN. Ces pertes de masses sont en adéquation avec les échanges de charges mesurés en A). TEABF₄/AcN sera donc notre électrolyte pour l'ensemble de cette étude.

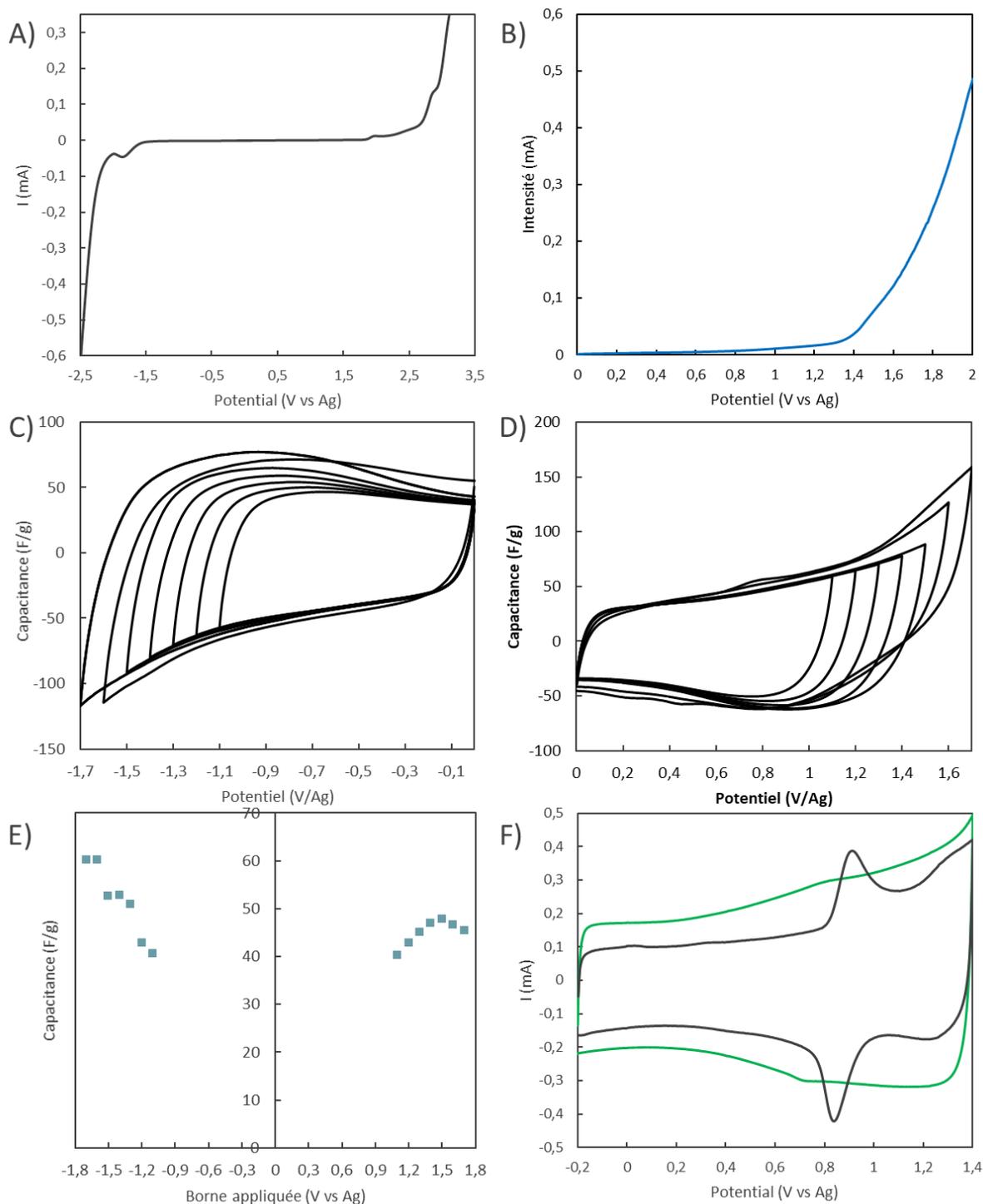


Figure 6-14: A) Fenêtre de stabilité de l'électrolyte par Linear Sweep Voltametry (LSV) TEABF₄/AcN 1M avec une électrode de travail en Pt à 5 mV/s; B) LSV de l'aluminium KORFF dans TEABF₄/AcN 1M à 5 mV/s ; C) Evolution des bornes négatives des VACNT dans TEABF₄ recristallisé/AcN 1M à 20 mV/s ; D) Evolution des bornes positives des VACNT dans TEABF₄ recristallisé/AcN 1M à 20 mV/s, ; E) Evolution de la capacitance des VACNT en fonction du potentiel maximal appliqué pour définir les fenêtres positive et négative ; F) CV de deux tapis de VACNT dans TEABF₄/AcN 1M (noir) et TEABF₄ recristallisé /AcN 1M à 20 mV/s (vert)

La fenêtre de potentiel du TEABF₄/AcN 1M est présentée en Figure 6-14.A. Les limites anodique et cathodique de cet électrolyte sont respectivement de 2,6 V et -1,8 V vs Ag. La

fenêtre électrochimique n'est cependant pas exploitable dans le cadre de cette étude. En effet, comme présenté en Figure 6-14 B, le collecteur de courant en aluminium est sujet à l'oxydation à partir de 1,4 V vs Ag. La réduction de l'électrolyte étant amorcée à -1,8 V vs Ag, la différence de potentiel maximale de nos supercondensateurs est donc théoriquement de 3,2 V. Il est à noter que le sel électrolyte doit être recristallisé avant utilisation. La procédure de recristallisation est décrite en Annexe 2 partie 6. La Figure 6-14.F présente les CV des deux tapis de VACNT dans TEABF₄/AcN 1M recristallisé ou non. Sans purification préalable, deux systèmes redox sont visibles à ($E_{p_ox1} = 0,85 \text{ V / Ag}$ et $E_{p_ox2} = 1,3 \text{ V / Ag}$). Ces pics correspondent à l'oxydation/réduction des amines, produits de dégradation des sels d'ammoniums, qui parasitent le signal capacitif des VACNT. Sur deux tapis de masse et de hauteur différente, ces pics redox sont totalement supprimés ou fortement atténués après la purification du sel. La Figure 6-14 D montre le comportement électrochimique d'un tapis de VACNT/Al en fonction de la borne de potentiel maximale appliquée lors d'un balayage anodique. L'augmentation de la borne anodique ne fait pas apparaître de pic redox clairement défini. Cependant, le voltammogramme s'élargit lorsque la limite supérieure est augmentée. Lorsque celle-ci est poussée jusque 1,5 V vs Ag et au-delà, le changement de polarisation devient moins vertical ce qui peut être associé à l'oxydation électrochimique des tapis ou du collecteur de courant. La limite maximale de potentiel appliqué pourra être au maximum 1,4 V afin de préserver le collecteur de courant et les bonnes propriétés au changement de polarisation. Coté cathodique, l'augmentation de la borne permet d'élargir le voltammogramme et d'augmenter la capacitance (Figure 6-14 C). Par ailleurs jusque 1,4 V appliqué côté positif ou négatif, la capacitance est très proche vers les potentiels anodiques ou cathodique, ce qui permet d'imaginer des supercondensateurs symétriques élaborés à partir de deux électrodes de caractéristiques équivalentes (Figure 6-14.E).

2.III.2. Etude électrochimique des VACNT en configuration demi pile

La Figure 6-15.A montre une caractérisation classique de VACNT, issus de S1 et de S2 obtenus tous deux lors de synthèses de 30 min par voltampérométrie cyclique. Le tapis de S1 mesure 80 μm pour 187 mg/cm^3 tandis que le tapis issu de S2 mesure 130 μm pour une masse volumique de 102 mg/cm^3 . Dans un premier temps, le potentiel maximal appliqué est fixé à 1,1 V. L'allure des deux voltammogrammes est assez rectangulaire, ce qui confirme le processus de stockage de charge par des phénomènes capacitifs des deux matériaux. Sur le

voltammogramme de S1, un système redox à 0,6 V peut être décelé. Il s'agit probablement de l'oxydation de particules de fer résiduelles ou de groupements oxygénés présents en surface. A 5 mV/s, au changement de polarisation, les deux courbes sont bien verticales, ce qui montre la bonne diffusion de l'électrolyte à l'intérieur des deux tapis, même à ces épaisseurs et densités importantes. Les capacitances calculées pour le tapis issu de S1 sont de 35,9 F/g, 54 mF/cm² et 6,7 F/cm³ contre 40,2 F/g, 53,3 mF/cm² et 4,1 F/cm³ pour celui de S2. Ces capacitances massiques se classent dans la moyenne des VACNT étudiés dans un électrolyte organique dans nos précédents travaux ou issus de la littérature [7], [30], [31] (Tableau 6-3).

Tableau 6-3: Caractéristiques et performances électrochimiques des VACNT

Ref	Electrolyte Plage de potentiel (V)	Capacitance massique (F/g)	Capacitance surfaccique (mF/cm²)	Capacitance volumique (F/cm³)	Epaisseur (μm)	Masse volumique (mg/cm³)
[30]	H ₂ SO ₄ 1M 1V	79-32	X	X	5-7	X
[32]	H ₂ SO ₄ 1M 0,6V	77	6-30	X	7	X
[19]	TEABF ₄ /AcN 1M 2,3V	51	X	X	50	60-160
[17]	TEABF ₄ /AcN 0,46M 2 V	61	12,5	X	5-30	50-175
[7]	EMITFSI/AcN 1,3M 1,3 V	47-30	X	X	50-125	40-130
[31]	EMITFSI/AcN 1,3M 1,3 V	40	25	1,25	50	200
S1	TEABF ₄ /AcN 1M 1,1 V	35,9	54	6,7	80	187
S2	TEABF ₄ /AcN 1M 1,1 V	40,2	53,3	4,1	130	102

Comme le montre la Figure 6-15.A), la capacitance massique du tapis issu de S2 est supérieure à celle du tapis issu de S1 en raison du nombre de parois différent (8 à 12 parois pour S1 contre 6 à 10 pour S2) et de la présence de faisceaux en surface des tapis S1. Cependant, malgré le fait que le tapis issu de S2 soit plus épais, les capacitances surfaciques et volumiques de S1 sont similaires ou supérieures. Deux effets peuvent expliquer ces résultats : la contribution des faisceaux, non comptabilisés lors de la mesure de l'épaisseur ainsi que la masse volumique. Cela confirme donc l'intérêt de travailler avec des tapis denses afin d'augmenter les capacitances surfaciques et volumiques des électrodes. Ces mêmes tapis sont étudiés à différentes vitesses de balayage (Figure 6-15 B) et C)). En augmentant la vitesse de balayage jusqu'à 200 mV/s, les voltammogrammes des deux tapis s'arrondissent. Cet effet est caractéristique d'une transition vers un état résistif, lié à la diffusion des ions dans le matériau. A 200 mV/s, la capacitance mesurée pour le tapis S1 est de 58,6 % de celle à 5 mV/s. Cette valeur est de 61 % pour le tapis S2. Ces VACNT présentent un comportement capacitif, comme attendu. Leurs performances intrinsèques sont comparables avec nos résultats précédents sur collecteur de courant en Al (environ 43 F/g), malgré le changement de nuance d'aluminium. Cette dernière, plus fine, est plus légère, ce qui permet d'augmenter la performance globale de l'ensemble collecteur de courant et matériau actif. La transposition de la croissance vers le nouveau collecteur de courant plus pertinent pour le transfert industriel est donc également validée du point de vue des résultats comparatifs obtenus par analyse électrochimique des matériaux.

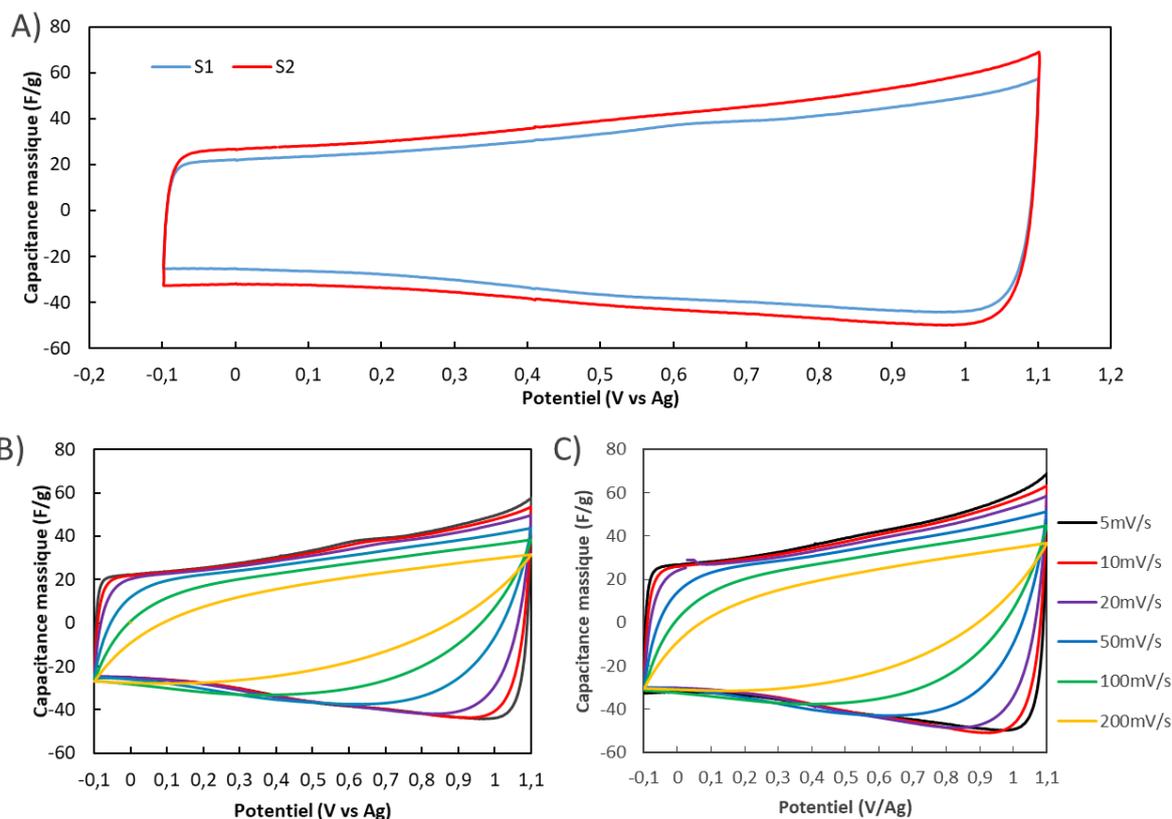


Figure 6-15: A) CV à 5mV/s d'un tapis issu de S1 (bleue, 1,18 mg, 80 μm , 187 mg/cm^3) et de S2 (rouge, 1,04 mg, 130 μm ; 102 mg/cm^3) dans TEABF₄/AcN 1M. B) CV dans TEABF₄/AcN 1M à différentes vitesses de balayage d'un tapis issu de S1 (1,18 mg, 80 μm , 187 mg/cm^3) C) CV dans TEABF₄/AcN 1M à différentes vitesses de balayage d'un tapis issu de S2 (1,04 mg, 130 μm ; 102 mg/cm^3)

Comme présenté précédemment (2.II.3), en faisant varier la durée de la croissance, des VACNT d'épaisseur et de masse volumique différentes sont obtenus. L'influence de ces caractéristiques sur les performances électrochimiques a donc été évaluée. Les tapis caractérisés électrochimiquement dans cette partie sont ceux présentés dans la partie précédente et il faut donc se référer aux figures 2-7 et 2-8 pour avoir le détail de leurs différentes caractéristiques morphologiques. La synthèse de type S2 présentant des diamètres et des épaisseurs plus intéressants, les points à 5, 10, 20 et 30 min de croissance ont été doublés. Les CV à 5 mV/s des NTC issus de différentes durées de synthèses avec les conditions S2 sont présentées en Figure 6-16 A. Les capacitances des VACNT sont déterminées à basse vitesse de balayage (5 mV/s) et leur évolution en fonction de la vitesse de balayage est présentée en Figure 6-16.B. L'augmentation des épaisseurs de 30 à 170 μm menant à l'augmentation de la masse active, les VACNT ayant la durée de croissance la plus longue permettent de stocker plus de charges (Figure 6-16.A). Ce résultat souligne l'intérêt de travailler avec des matériaux épais afin de maximiser la quantité de charge stockée par unité de surface.

Cependant, la rétention de capacitance à haute vitesse de balayage est affectée par l'augmentation de l'épaisseur des VACNT. En effet, les VACNT obtenus après 5 min de croissance (35 μm) présentent une rétention de capacitance à 200 mV/s de 85 % contre seulement 46 % pour les VACNT les plus épais (170 μm). Les mêmes tendances sont observées sur les échantillons issus de S1. Cette rétention de capacitance peut sembler faible mais elle est en partie due à notre cellule de caractérisation. En effet, la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode est de à 4-5 mm et l'ESR est donc importante, ce qui affecte la rétention de capacitance lors de l'augmentation de la vitesse de balayage. La diffusion de l'électrolyte semble donc être plus difficile au sein des matériaux les plus épais. Il semblerait qu'un compromis entre quantité de charge stockée et rétention de capacitance doive être trouvé afin de fixer l'épaisseur optimale avec laquelle travailler.

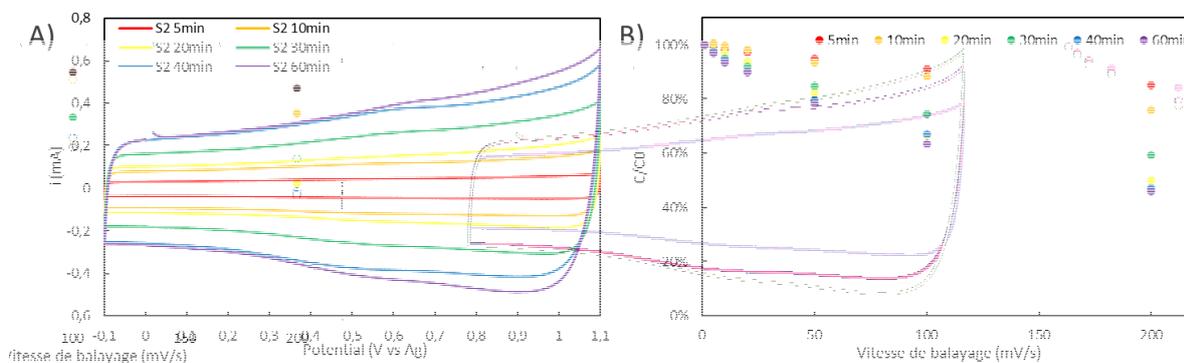


Figure 6-16: A) Voltampérométries cycliques des VACNT issus de S2 à 5 mV/s dans TEABF₄/AcN 1M B) Evolution de la capacitance des tapis issus de S2 en fonction de la vitesse de balayage

L'épaisseur des VACNT a également une influence sur la capacitance massique. En effet, une diminution de la capacitance de 60 F/g jusque 38,9 F/g peut être observée en Figure 6-17 A) lorsque l'épaisseur du tapis augmente dans le cadre de synthèse de type S2. La même conclusion peut être portée sur les synthèses de type S1 avec une baisse de 48 F/g à 31 F/g. Cette baisse de la capacitance lors de l'augmentation de l'épaisseur des VACNT peut être expliquée par plusieurs facteurs, comme l'élargissement du diamètre externe lorsque la durée de croissance augmente [7] et la hausse de la quantité de faisceaux en surface observée lors de l'allongement des temps de synthèses (cf partie précédente) ou encore la diffusion de l'électrolyte plus difficile au sein des matériaux les plus épais. La capacitance massique moyenne des NTC issus de S2 est de 47 F/g contre 38 F/g pour S1. Ces capacitances massiques se classent dans la moyenne des VACNT étudiés dans un électrolyte organique dans les travaux précédents et de la littérature [7], [30]. Une nouvelle fois, les écarts de diamètres externes entre

S1 et S2 et l'accessibilité aux tapis S1 réduite par les faisceaux sont responsables de ces écarts de capacités massiques entre ces deux synthèses. La masse volumique, elle, affecte moins la capacité massique (Figure 6-17.B), surtout dans les conditions de synthèse S2. En effet, grâce à l'anisotropie, la diffusion de l'électrolyte est facilitée, même aux plus fortes densités, et l'ensemble du matériau est accessible à basse vitesse. Des tendances identiques sont observées lors des travaux précédents [12].

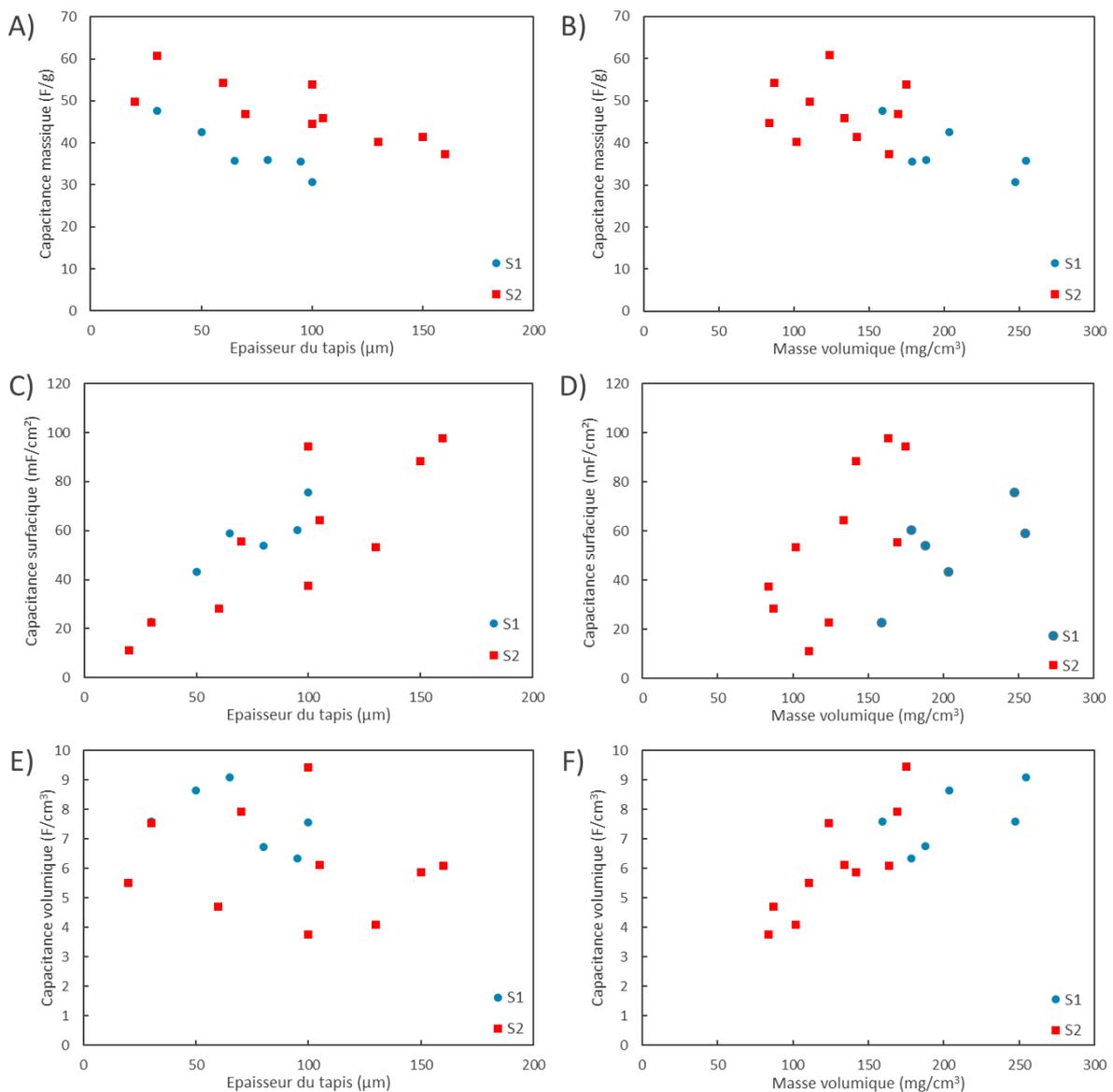


Figure 6-17: Evolution de la capacité massique en fonction de l'épaisseur (A) et de la masse volumique du tapis de VACNT (B), de la capacité surfacique en fonction de l'épaisseur (C) et de la masse volumique du tapis de VACNT (D), de la capacité volumique en fonction de l'épaisseur (E) et de la masse volumique du tapis de VACNT (F)

La capacité surfacique augmente lorsque l'épaisseur du tapis et la masse volumique augmentent (Figure 6-17 C) et D)). En effet, la hausse de l'épaisseur implique que la quantité

de matière active augmente. La hausse de masse volumique étant reliée à la densité de NTC, plus le tapis est dense, plus il y a de nanotubes par unité de surface et donc plus une quantité de charge stockée est importante. Les capacitances surfaciques de S1 sont comprises entre 20 et 75 mF/cm² contre 11 et 98 mF/cm² pour S2. Les capacitances surfaciques des VACNT issus de S2 atteignent des valeurs supérieures car les épaisseurs sont plus importantes que celles de S1 et que les VACNT sont constitués de moins de feuillets. Ces capacitances surfaciques dépassent les valeurs fréquemment rencontrées dans la littérature, même en électrolyte aqueux, du fait de la haute densité des tapis et de leurs épaisseurs importantes [7], [30], [33], [34]. L'épaisseur et la densité des NTC doivent donc être les plus élevées possible afin d'optimiser les capacitances surfaciques de nos électrodes. En Figure 6-17 E), l'épaisseur du tapis n'affecte pas la capacitance volumétrique des VACNT, ce qui s'explique logiquement par le fait que la masse volumique ne soit pas dépendante de la durée de synthèse. La capacitance volumique augmente linéairement avec la masse volumique (Figure 6-17 F). Ce résultat est assez instinctif car plus la quantité de NTC est importante, plus la quantité de charge stockée augmente. On peut par ailleurs noter que l'augmentation de la capacitance volumique est plus marquée dans le cadre de synthèse de type S2 car la capacitance massique de ces VACNT est plus importante. La capacitance volumique moyenne de S1 est de 7,7 F/cm³ contre 6,1 F/cm³ pour S2. Les VACNT de S1 ont une capacitance volumique supérieure à S2 car les faisceaux ne sont pas comptabilisés dans le calcul du volume alors qu'ils contribuent électrochimiquement. On peut également noter que les performances des tapis ne s'effondrent pas lorsque l'on augmente leur masse volumique ou leur épaisseur. Il serait donc intéressant de continuer à augmenter ces valeurs puisqu'elles ne dégradent pas l'efficacité des processus de stockage à basse vitesse.

Les VACNT sont ensuite étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique (PEIS) (Annexe 2 Partie 3.IV) entre 200 kHz et 10 mHz sur une amplitude de 10mV autour du potentiel de circuit ouvert (environ 0 V vs Ag). Les diagrammes de Nyquist sont présentés en Figure 6-18.A. Ces diagrammes représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. La méthode d'interprétation de ces spectres est décrite en Annexe 2 Partie 3.IV. Brièvement, le premier point représente la résistance de l'électrolyte R_s qui est de 30 Ω dans la configuration de cette étude. La largeur du demi-cercle représente la résistance au transfert de charge de l'électrode (R_{ct}). Cette valeur est de 0,8 Ω indépendamment de la

durée de synthèse. Aux fréquences intermédiaires, les diagrammes de Nyquist présentent une quasi-droite diagonale. Plus les tapis sont courts plus le coefficient directeur de cette droite augmente. Les tapis longs semblent donc limiter la diffusion des ions au sein du matériau. Aux basses fréquences, la droite quasi-verticale correspond au fonctionnement capacitif de l'électrode. Cette droite est atteinte à partir de 60 mHz pour les VACNT S2 5 min, 146 mHz pour les S2 20 min et 419 mHz 60 min. Les VACNT les plus courts semblent donc pouvoir être utilisés à des régimes de charge décharge plus importants. Pour aller plus loin, la capacitance complexe peut être exploitée. La capacitance complexe réelle C' représente, à basse fréquence, la capacitance du matériaux. Comme par CV, la capacitance complexe réelle C' (Figure 6-18.B) montre que plus la quantité de matière est importante, plus la quantité de charges stockée, est importante. Cependant, le comportement capacitif maximal des tapis longs est atteint pour des fréquences plus basses, avec un début de plateau à 10 mHz, contre 42 mHz pour les tapis d'épaisseur intermédiaire et 92 mHz pour les tapis courts. Cela indique que la charge/décharge est moins efficace à haute fréquence de sollicitation pour les tapis les plus longs. Ces résultats sont en accord avec les rétentions de capacitances observées par CV et ils sont confirmés par les mesures de capacitances imaginaires C_m'' (Figure 6-18. C) qui indiquent la dissipation d'énergie donc la part inexploitable de la capacitance. Cette partie imaginaire peut être corrélée sur le diagramme de Nyquist à une inflexion de la courbe vers l'axe des réels aux faibles fréquences. Ainsi, sur ces trois tapis, la fréquence caractéristique f_0 est de 588 mHz pour les VACNT 5 min S2, 175 mHz pour les 20 min S2 et 72 mHz pour les 60 min, ce qui est très proche des fréquences déterminées sur les Nyquist.

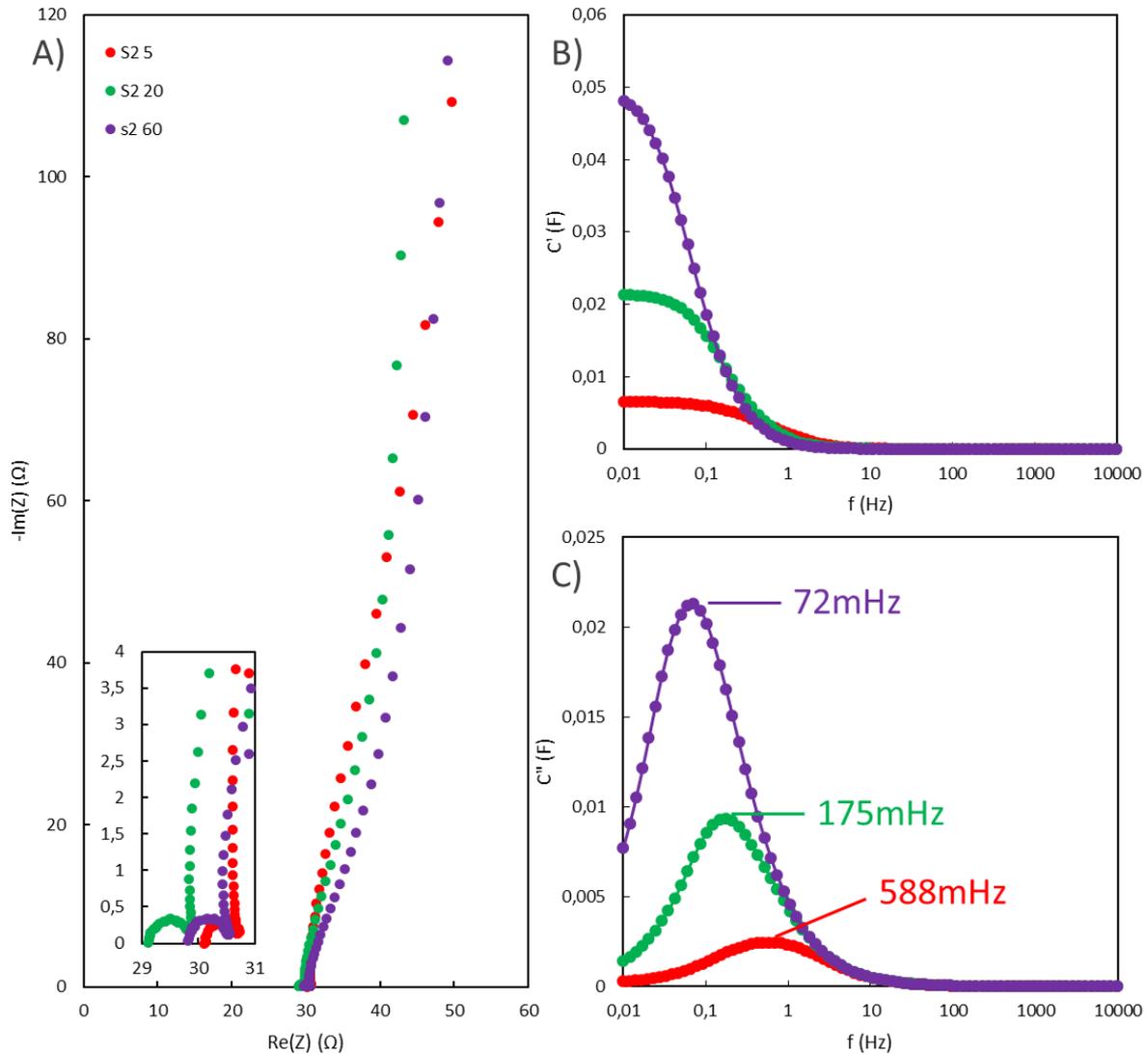


Figure 6-18: A) Diagrammes de Nyquist de trois tapis de VACNT issus de S2 pour différentes durées de synthèse B) Partie réelle de la capacitance C_m' de trois tapis de VACNT issus de S2 ; C) Partie imaginaire C_m'' de trois tapis issus de S2 dans TEABF₄/AcN 1M ; Amplitude de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert; gamme de fréquences : 200 kHz à 10 mHz

Les capacitances complexes de chacun des tapis de S1 et de S2 en fonction de l'épaisseur et de la masse volumique des tapis ont été mesurées par PEIS et les valeurs de C_m' , déterminées au plateau à basse fréquence, et le temps caractéristique, t_0 , égal à l'inverse de la fréquence, f_0 , à laquelle C_m'' est maximale, sont reportés en Figure 6-19. Comme le montrait les CV, la capacitance complexe réelle massique diminue lorsque l'épaisseur du tapis augmente et C'_m est plus élevée, et donc plus intéressante, pour S2 que pour S1 à épaisseur équivalente (Figure 6-19 A). Cette capacitance réelle massique est moins dépendante de la masse volumique des VACNT (Figure 6-19 B). Le temps caractéristique t_0 augmente lorsque l'épaisseur

des tapis augmente, comme nous l'avons déterminé précédemment. Les tendances reliant t_0 à la masse volumique sont moins claires (Figure 6-18 F). Une résistance plus importante à la diffusion des ions au travers des tapis est observée lorsque l'épaisseur augmente mais cela semble être moins marqué lorsque la masse volumique augmente.

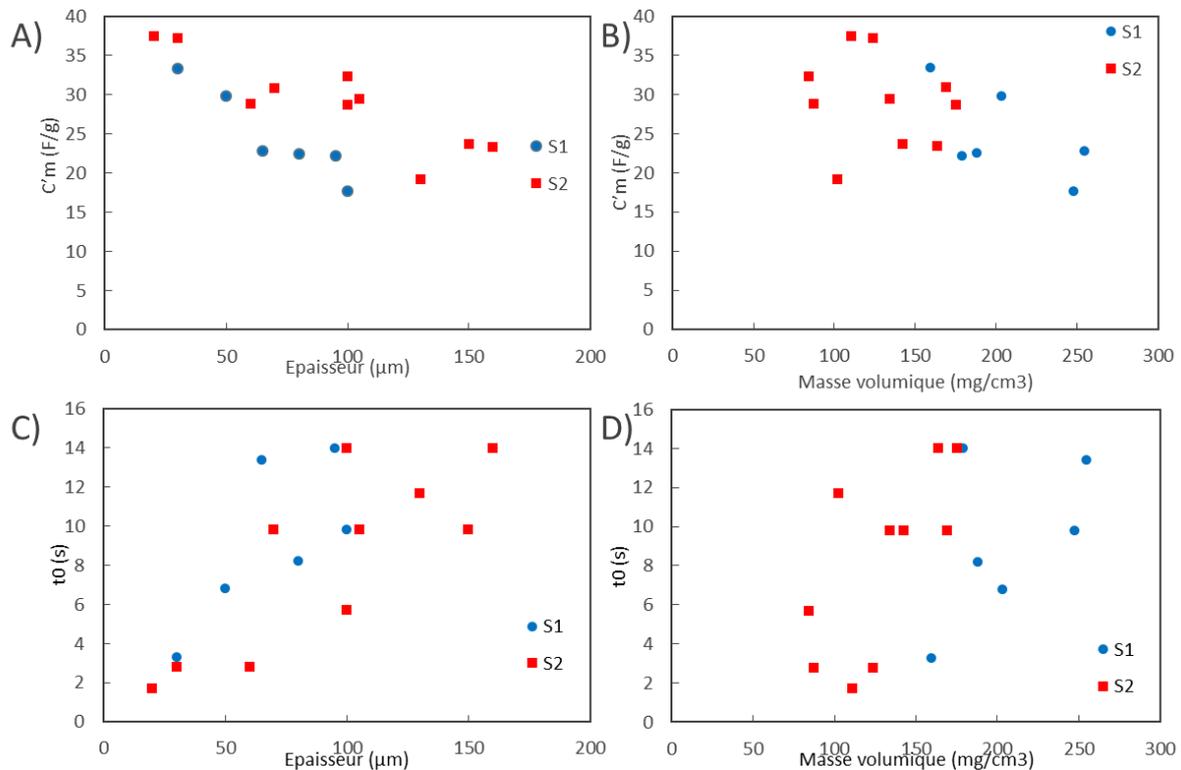


Figure 6-19: Evolution de la capacitance imaginaire réelle des VACNT en fonction de l'épaisseur (A) et de la masse volumique (B) Evolution du temps caractéristique des VACNT en fonction de l'épaisseur (C) et de la masse volumique des VACNT (D) dans TEABF₄/AcN 1M; Amplitude de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert; gamme de fréquences: 200 kHz à 10 mHz

A partir de ces analyses électrochimiques, il apparait clairement que les caractéristiques des tapis influent fortement leurs propriétés de stockage capacitif. Les VACNT présentant le nombre de paroi le plus faible (les S2) sont sans surprise les plus intéressants. Afin d'augmenter la capacitance surfacique et donc exploiter au maximum la surface du collecteur de courant, il est important de travailler avec des électrodes d'épaisseur importante. Cependant, l'augmentation de ces épaisseurs nuit aux capacitances massiques et volumiques des VACNT. Cette baisse des performances intrinsèques des matériaux peut être attribuée à une légère augmentation de la quantité de faisceaux et surtout à une augmentation du diamètre externe des nanotubes et de leur nombre de paroi lorsque la durée des croissances s'allonge. La rétention de capacitance à haute vitesse de charge décharge pour ces électrodes est également

affectée par l'épaisseur des tapis, ce qui est confirmé en EIS par la détermination des constantes de temps. Les performances électrochimiques semblent être moins sensibles à l'augmentation de la masse volumique et donc la densité de NTC. Ce paramètre doit donc être maximisé afin de synthétiser des électrodes possédant des capacités importantes qui conservent également une bonne propriété à haut régime. Ces résultats obtenus sur électrode simple doivent être confirmés lors de l'étude de dispositifs complets.

2.III.3. Performances des VACNT en dispositif supercondensateur

Des dispositifs supercondensateurs symétriques type pile-bouton CR2032 (Annexe 2 Partie 2) ont été réalisés en associant deux électrodes de VACNT (de caractéristiques similaires) issues respectivement de S1 et de S2. L'électrolyte utilisé est toujours TEABF₄/AcN 1M. Ces dispositifs sont caractérisés dans un premier temps par voltampérométrie cyclique. La Figure 6-20 représente la courbe voltampérométrique (normalisée par rapport à la masse des deux électrodes) des deux supercondensateurs à 20 mV/s issus des synthèses S1 et S2 de 30 min. Dans le cadre du supercondensateur S1, pour les deux électrodes, les tapis pèsent chacun 1,79 mg, mesurent 80 μm et ont une masse volumique de 226 mg/cm³. Pour le dispositif S2, les électrodes pèsent chacune 1,71 mg, mesurent 130 μm et ont une masse volumique de 126 mg/cm³. Le profil des deux voltammogrammes est rectangulaire, ce qui confirme le mécanisme de charge capacitif pour ces deux types de synthèse. Par rapport au volume et à la masse des deux électrodes et la surface du dispositif, les performances du supercondensateur S1 sont de 6,4 F/g, 29,2 mF/cm² et 2,09 F/cm³ contre 6,4 F/g, 29,3 mF/cm² et 1,22 F/cm³. Ces résultats en dispositifs confirment donc les conclusions tirées lors de l'étude en demi-pile.

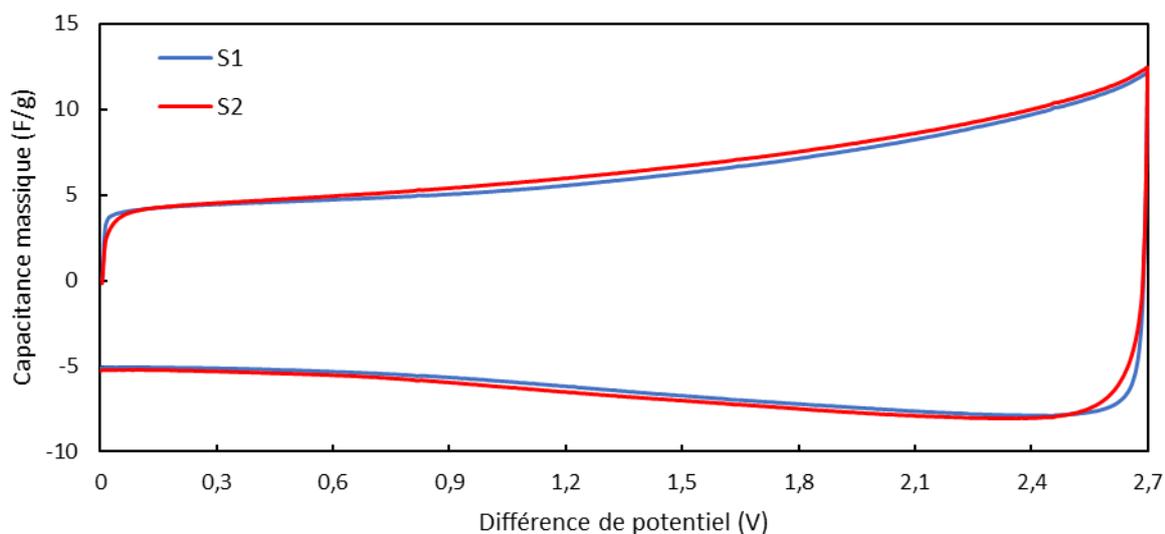


Figure 6-20: Voltammogrammes des supercondensateurs symétriques S1 et S2 à 20mV/s TEABF₄/AcN 1M

Ces deux dispositifs sont étudiés en faisant varier la vitesse de balayage de 10 mV/s à 1 V/s (Figure 6-21 A) et B)). Pour les deux supercondensateurs, les voltammogrammes restent rectangulaires, même à haute vitesse de balayage. La rétention de capacitance à 1 V/s du supercondensateur S1 est de 87,4 % contre 84 % pour le supercondensateur S2. Ces rétentions de capacitance sont bien plus importantes que celle observées en Figure 6-16 car la distance entre les deux électrodes est bien plus faible dans cette configuration pile bouton (le séparateur possède une épaisseur de 25 µm).

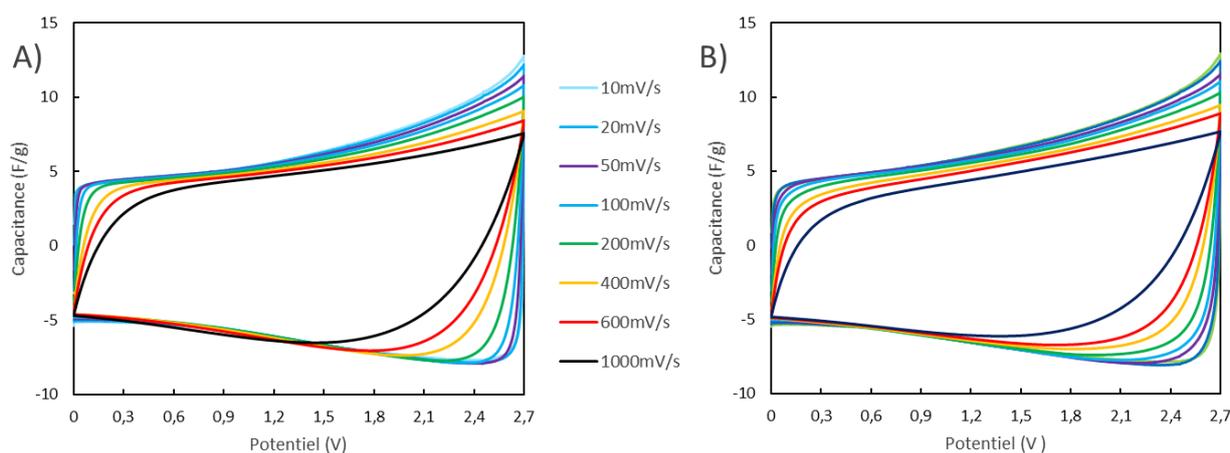


Figure 6-21: A) CV d'un supercondensateur symétrique issu de S1 à différentes vitesses de balayage dans TEABF₄/AcN 1M B) CV d'un supercondensateur symétrique S2 à différentes vitesses de balayage dans TEABF₄/AcN 1M

Des dispositifs symétriques sont ensuite réalisés à partir des VACNT obtenus après différentes durées de croissance de type S2. Les caractéristiques des électrodes sont regroupées dans Tableau 6-4. Ces piles-bouton sont dans un premier temps étudiées par CV.

Tableau 6-4: Caractéristiques des VACNT utilisés pour la réalisation des supercondensateurs symétriques de S2 et de S1

Durée de croissance (ref de synthèse)	Epaisseur (μm)	Masse (mg)	Masse volumique (mg/cm^3)
5 min (S2)	30	0,39	113
10 min (S2)	60	0,86	127
20 min (S2)	120	2,23	178
30 min (S1)	80	1,79	226
30 min (S2)	130	1,71	126
40 min (S2)	150	3,22	189
60 min (S2)	170	3,5	182

Les profils des voltammogrammes à 20 mV/s sont présentés en Figure 6-22. A. Pour l'ensemble des piles étudiées, les voltammogrammes sont rectangulaires, allure caractéristique du stockage capacitif. On peut toutefois remarquer un pic d'oxydation à 2,6 V et une inflexion en décharge sur le voltammogramme de la pile constituée des tapis ayant une croissance de 5 min qui peuvent être liés à l'oxydation de l'Al. Les VACNT suffisamment longs pourraient avoir un effet protecteur, à moins que l'équilibrage du dispositif soit imparfait en raison de la faible masse de ces électrodes.

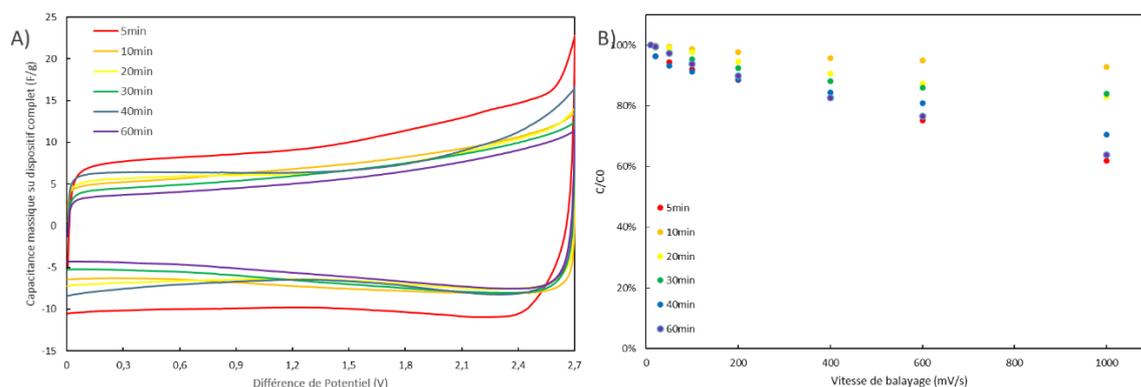


Figure 6-22: A) Voltammogrammes des supercondensateurs symétriques en fonction de la durée de croissance dans les conditions S2 à 20 mV/s TEABF₄/AcN 1M B) Evolution de la capacitance des supercondensateurs symétriques en fonction de la vitesse de balayage

Les capacitances massiques, volumiques et surfaciques des supercondensateurs sont répertoriées dans le Tableau 6-5. Les résultats de l'étude en demi-pile sont confirmés. La capacitance massique diminue lorsque la durée de synthèse (et donc l'épaisseur des VACNT)

augmente. La capacitance surfacique augmente avec la durée de la synthèse. La capacitance volumique est, elle, assez indépendante de la durée de la synthèse. Les résultats obtenus lors de l'étude en demi-pile sont donc confirmés. La rétention de capacitance de ces dispositifs est représentée en Figure 6-22.B. Globalement, la rétention de capacitance est d'autant meilleure que les tapis sont courts. Le dispositif composé des tapis obtenus après 10 min de croissance présente une rétention de capacitance de 93 % à 1 V/s contre seulement 64 % pour le dispositif composé de tapis obtenus après 60 min de croissance. Cela peut s'expliquer une nouvelle fois par la durée de diffusion des ions dans les tapis les plus longs. L'étude de ces dispositifs valide les tendances déterminées lors de l'étude en demi-pile. L'étude du supercondensateur S1 confirme également les résultats de la partie précédente. En effet, sa capacitance massique est une nouvelle fois inférieure à celle des tapis de S2 comparable (que ce soit en épaisseur, en durée de synthèse ou même en masse volumique). Les capacitances surfaciques et volumiques sont toutefois supérieures à la moyenne des VACNT de S2, principalement grâce à la masse volumique initiale des VACNT.

Tableau 6-5: Performances électrochimiques des supercondensateurs issus de S2 pour différentes durées de synthèse et pour une électrode issue de S1 déterminées par CV à 10 mV/s à partir des performances des supercondensateurs symétriques

Durée de croissance (ref de synthèse)	C_m^{SC} (F/g)	C_s^{SC} (mF/cm²)	C_v^{SC} (F/cm³)
5 min (S2)	10,3	10,12	1,69
10 min (S2)	7,47	16,35	1,37
20 min (S2)	6,99	17,13	1,07
30 min (S1)	6,4	29,2	2,09
30 min (S2)	6,7	29,28	1,22
40 min (S2)	7,54	61,81	2,06
60 min (S2)	5,84	45,57	1,34

Les piles-bouton sont ensuite étudiées par charge/décharge galvanostatiques entre 0 et 2,7 V afin d'évaluer leurs énergie et puissance spécifiques (Annexe 2 Partie 3.III). Elles sont également comparées aux performances d'un dispositif de référence composé de deux électrodes de carbone activé (CA) de 126 μm d'épaisseur et de masse volumique de 873 mg/cm^3 déposé sur substrat d'aluminium de 22 μm (Samwha Tecom Company, Corée du Sud). Les diagrammes de Ragone sont regroupés en Figure 6-23. Dans un cas idéal, l'énergie délivrée

reste constante lorsque le régime est augmenté (l'énergie est conservée et la puissance augmente) A l'inflexion, la limite de l'électrode est atteinte. Les valeurs maximales d'énergie et de puissance volumiques et massiques mesurées sont présentées dans le Tableau 6-6. Lorsque la durée de synthèse augmente les énergies massiques et volumiques baissent (de 8,9 à 5,7 Wh/kg), ce qui confirme les résultats précédents qui montraient une diminution de la capacitance. Ces énergies sont proches du dispositif à base de CA (11,9 Wh/kg). Les puissances massiques maximales sont assez indépendantes de la durée de synthèse (11,9 kW/kg en moyenne) et elles sont très supérieures au dispositif de référence réalisé à partir d'un carbone activé (4,4 kW/kg), ce qui confirme l'avantage procuré par l'anisotropie des tapis. Les énergies et puissances volumiques des VACNT sont assez indépendantes de la durée de synthèse (1,23 mWh/cm³ et 2,1 W/cm³). Si les puissances volumiques sont sensiblement équivalentes au CA, les énergies volumiques du CA sont en revanche très supérieures à celles des VACNT grâce à la surface spécifique développée par ce matériau référence (environ 2000 m²/g). Entre les dispositifs S2 et le dispositif S1, l'énergie massique de S1 (6,1 Wh/kg) est une nouvelle fois inférieure à celle de S2 en raison de la capacitance intrinsèque des matériaux. La puissance massique est, elle, équivalente (11,2 kW/kg). Ses performances volumétriques sont intéressantes et démontrent une nouvelle fois l'intérêt de travailler avec des NTC à la masse volumique élevée même si ces performances volumiques sont surestimées en raison des faisceaux. Les VACNT/Al élaborés dans notre étude présentent des performances comparables à la littérature. En comparaison, les résultats de Arcila Velez *et al.* [19] rapportent par exemple une énergie de 11,5 Wh/kg pour des VACNT courts de 20 µm d'épaisseur sur Al. Ceux-ci présentent par contre des puissances limitées à 1,27 kW/kg. Reit *et al.* [30] proposent eux des supercondensateurs à la puissance supérieure (3 à 9 MW/kg) mais des énergies bien plus faibles (1 Wh/kg). Ces valeurs peuvent être expliquées à la fois par l'épaisseur des tapis (seulement 6 µm), les larges diamètres de NTC ainsi que la faible fenêtre électrochimique (1 V) et à l'électrolyte aqueux utilisé. Dörfler *et al.* [17] ont montré que leurs tapis de 25 µm pouvaient atteindre 8,5 Wh/kg et 6,6 MW/kg avec une fenêtre électrochimique de 2 V dans un électrolyte organique (TEABF₄/AcN 0,46M).

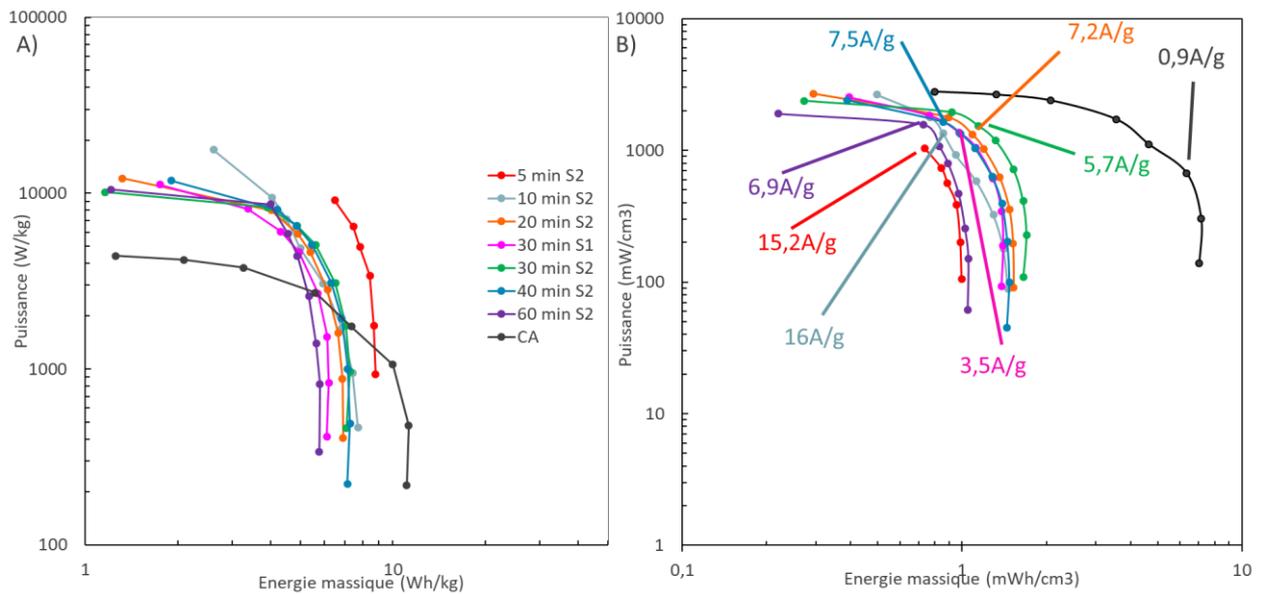


Figure 6-23: Diagrammes de Ragone massique (A) et volumique (B) des supercondensateurs issus de S1, de S2 et de carbone activé

Tableau 6-6: Performances des dispositifs supercondensateurs symétriques déterminées par charge/décharge galvanostatiques

Durée de croissance (min)	$E_{m \max}$ (Wh/kg)	$P_{m \max}$ (kW/kg)	$E_{v \max}$ (mWh/cm ³)	$P_{v \max}$ (W/cm ³)
5 min (S2)	8,9	9,1	1	1,0
10 min (S2)	7,7	17,7	1,46	3,4
20 min (S2)	6,9	12,2	1,53	2,7
30 min (S1)	6,1	11,2	1,4	2,5
30 min (S2)	7,1	10,1	1,66	2,3
40 min (S2)	7,1	11,8	1,47	2,4
60 min (S2)	5,7	10,5	1,05	1,9
CA	11,9	4,4	7,03	2,8
[19]	11,5	1,27	X	X
[30]	0,5-1,1	3100-8600	X	X
[17]	8,5	6600	X	X

Un dispositif à base de VACNT est étudié par charge/décharge galvanostatique entre 0 et 2,7 V à 1,5 A/g (équivalent à 70 mV/s en CV) durant 10000 cycles afin d'estimer sa stabilité. Les cycles 1, 5000 et 10000 sont présentés en Figure 6-24. Ces trois cycles présentent un profil triangulaire, représentatif du stockage capacitif des charges. Le temps de charge décharge du cycle 1 est de 78,8 s tandis qu'il est de 67,9 s et 65,3 s pour les cycles 5000 et 10000 respectivement. La rétention de capacitance après 10000 cycles est donc de 85%. Cette chute de capacitance peut s'expliquer par l'augmentation de l'ESR mesurée sur le dispositif au changement de polarisation. L'ESR initiale de ce dispositif est de 8,3 Ω . Cette valeur atteint 33 Ω au 5000^{ème} cycle et 44 Ω au cycle 10000.

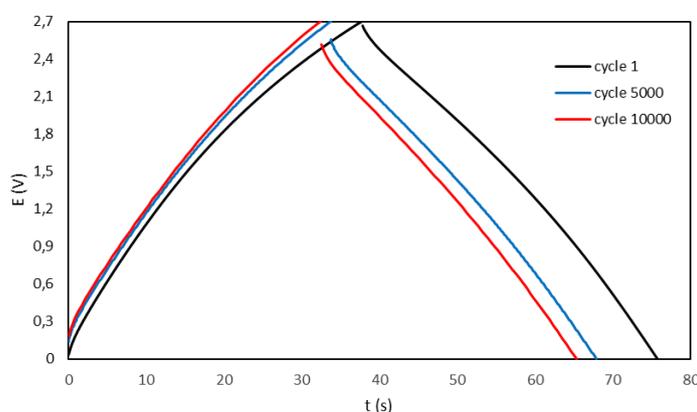


Figure 6-24: Cycle 1, 5000 et 10000 de charge/décharge galvanostatique entre 0 et 2,7 V d'un supercondensateur @1,5 A/g

3. Conclusions

Au cours de ce chapitre, le procédé de croissance CCVD permettant de synthétiser des VACNT en une étape à pression atmosphérique et à basse température a été détaillé. En s'inspirant du savoir-faire développé aux cours de précédents travaux sur la croissance de VACNT sur des collecteurs de courant, l'objectif de mon travail était d'adapter la croissance de VACNT sur une nuance d'aluminium moins épaisse, plus pure et plus adaptée aux contraintes industrielles, qu'elles soient dues à son utilisation compatible avec un procédé au défilé développé sur grandes surfaces ou à l'application visée. La réduction de l'épaisseur permet à la fois la baisse des contraintes mécaniques induites par le procédé roll to roll et la diminution de la contribution massique du collecteur de courant sur les performances du dispositif final. L'influence de plusieurs paramètres de synthèse comme le ratio Fe/C ou la durée de croissance

sur les caractéristiques morphologiques, physico-chimiques et électrochimiques a ainsi été étudiée. Des VACNT présentant un fort degré d'alignement ont été obtenus validant donc la transposition efficace du procédé de croissances CVD de VACNT sur le nouvel aluminium. Parmi les deux voies étudiées, la synthèse réalisée à faible ratio Fe/C avec le temps de résidence le plus long a permis d'obtenir les VACNT les plus intéressants et est retenue pour la suite de ces travaux. En effet, ils présentent des épaisseurs maximales supérieures aux travaux menés dans des conditions similaires (jusque 170 μm), une vitesse de croissance intéressante tout en assurant un taux de conversion du carbone supérieur, une qualité cristalline plus importante, des diamètres inférieurs à 12 nm, un nombre de paroi réduit et peu de faisceaux en surface par rapport aux VACNT obtenus avec les synthèses à plus fort ratio Fe/C. Ces tapis conservent les gammes de densité et de masses volumiques obtenues sur la nuance d'Al précédente ($> 10^{11}$ NTC/cm² et environ 200 mg/cm³) mais les épaisseurs maximales ont été dépassées. La transposition de la croissance sur le nouveau substrat est un succès du point de vue morphologique et physico-chimique. Pour les analyses électrochimiques, l'électrolyte TEABF₄/AcN 1M a été identifié comme le plus pertinent du fait de son faible impact sur le collecteur de courant. Sur une fenêtre de potentiel allant de -0,1 à 1,1 V, les VACNT présentent une capacitance massique moyenne intéressante de 45 F/g. Les propriétés sont toutefois dépendantes de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, ce facteur a tendance à limiter la diffusion de l'électrolyte au sein du matériau actif. Grâce à la forte densité des VACNT formés sur collecteurs d'Al ainsi qu'aux épaisseurs atteintes, des capacitances surfaciques et volumiques de 98 mF/cm² et 9,3 F/cm³ sont obtenues. L'augmentation de l'intensité ne dégrade pas les performances des électrodes. Des dispositifs symétriques au format pile-bouton ont ensuite été réalisés. Ils possèdent une large fenêtre électrochimique de 2,7 V avec une stabilité remarquable de 85 % après 10000 cycles à 1,5 A/g. Ils présentent une puissance massique supérieure au matériau de référence, le carbone activé confirmant l'avantage octroyé par l'anisotropie des VACNT. Les VACNT présentent des énergies massiques intéressantes de 8,9 à 5,7 Wh/kg qui se rapprochent des niveaux atteints pour du CA ayant pourtant une surface spécifique bien supérieure. L'ensemble de ces résultats confirment l'intérêt de l'utilisation de VACNT longs et denses obtenus sur collecteur fins d'Al pour une application en électrode de supercondensateur. Ces résultats font l'objet d'un article en cours de soumission.

4. Références du chapitre

- [1] V. Heresanu *et al.*, « Nature of the Catalyst Particles in CCVD Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Revealed by the Cooling Step Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 19, p. 7371-7378, mai 2008.
- [2] P. Landois *et al.*, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », *Carbon*, vol. 87, p. 246-256, juin 2015.
- [3] M. Pinault *et al.*, « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 2394-2398, déc. 2005.
- [4] M. Delmas *et al.*, « Growth of long and aligned multi-walled carbon nanotubes on carbon and metal substrates », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 10, p. 105604, mars 2012.
- [5] C. Castro *et al.*, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [6] M. Porcher, « Matériaux nanostructurés polymères conjugués/nanotubes de carbone verticalement alignés pour la réalisation de supercondensateurs », Université François Rabelais, Tours, 2016.
- [7] F. Nassoy *et al.*, « Single-Step Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest on Aluminium Foils », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 11, p. 1590, nov. 2019.
- [8] V. Jourdain *et al.*, « Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 58, p. 2-39, juill. 2013.
- [9] E. F. Kukovitsky *et al.*, « Increased Carbon Chemical Vapor Deposition and Carbon Nanotube Growth on Metal Substrates in Confined Spaces », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 1, p. M1-M8, 2013.
- [10] Y. Gogotsi *et al.*, « True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage », *Science*, vol. 334, n° 6058, p. 917-918, nov. 2011.
- [11] F. Nassoy, « Développement et étude de la synthèse par CVD à basse température de nanotubes de carbone alignés sur substrat d'aluminium », Université Paris Saclay, Saclay, 2018.
- [12] T. Vignal, « Développement d'électrodes utilisant un PCE déposé sur VACNT/Al selon un procédé continu et leur utilisation dans des pseudosupercondensateurs », 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019CERG1044/document>
- [13] C. Desgranges, *Optimisation d'électrodes à base de VACNT sur collecteur d'aluminium pour supercondensateurs de hautes performances*. 07/19.
- [14] M.-S. Lee *et al.*, « Improvement of Electrochemical Characteristics and Study of Deterioration of Aluminum Foil in Organic Electrolytes for EDLC », *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 1, p. 9-19, mars 2018.
- [15] E. Flahaut *et al.*, « Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes », *J. Mater. Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 249-252, 2000.
- [16] A. Szabó *et al.*, « Influence of synthesis parameters on CCVD growth of vertically aligned carbon nanotubes over aluminum substrate », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [17] S. Dörfler *et al.*, « High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum », *J. Power Sources*, vol. 227, p. 218-228, avr. 2013.
- [18] F. Zhao *et al.*, « Supercapacitor electrodes by direct growth of multi-walled carbon nanotubes on Al: a study of performance versus layer growth evolution », *Electrochimica Acta*, vol. 150, p. 35-45, déc. 2014.
- [19] M. R. Arcila-Velez *et al.*, « Roll-to-roll synthesis of vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrical double layer capacitors », *Nano Energy*, vol. 8, p. 9-16, sept. 2014.
- [20] C.-C. Su *et al.*, « Effective growth of vertically aligned carbon nanotube turfs on flexible Al foil », *Mater. Lett.*, vol. 65, n° 17-18, p. 2700-2702, sept. 2011.

-
- [21] F. Lou *et al.*, « Facile synthesis of manganese oxide/aligned carbon nanotubes over aluminium foil as 3D binder free cathodes for lithium ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 11, p. 3757, 2013.
- [22] F. Huang *et al.*, « Exploring Aligned-Carbon-Nanotubes@Polyaniline Arrays on Household Al as Supercapacitors », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 5, p. 888-895, mai 2012.
- [23] J. Du *et al.*, « High Peel Strength and Flexible Aligned Carbon Nanotubes/Etched Al Foil Composites with Boosted Supercapacitor and Thermal Dissipation Performances », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n° 4, p. 1549-1558, janv. 2020.
- [24] C. Emmenegger *et al.*, « Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 539-547, 2003.
- [25] Q. Wen *et al.*, « Synthesis of Vertically Aligned CNTs with Hollow Channel on Al₂O₃-Al Substrate Electroplated with Fe Nanoparticles », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 10, p. K180, 2008.
- [26] R. Ummethala *et al.*, « A Comparative Study of Various Supported Catalysts on the Growth of Aligned Carbon Nanotube Forests on Aluminum Foils », *Chem. Vap. Depos.*, vol. 18, n° 10-12, p. 326-335, sept. 2012.
- [27] S. Miura *et al.*, « Millimeter-tall carbon nanotube arrays grown on aluminum substrates », *Carbon*, vol. 130, p. 834-842, avr. 2018.
- [28] A. N. Redkin *et al.*, « Simple technique of multiwalled carbon nanotubes growth on aluminum foil for supercapacitors », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 272, p. 115342, oct. 2021.
- [29] Zhong *et al.*, « Growth Kinetics of 0.5 cm Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 8, p. 1907-1910, mars 2007.
- [30] R. Reit *et al.*, « Growth time performance dependence of vertically aligned carbon nanotube supercapacitors grown on aluminum substrates », *Electrochimica Acta*, vol. 91, p. 96-100, févr. 2013.
- [31] T. Vignal *et al.*, « Electropolymerized poly(3-methylthiophene) onto high density vertically aligned carbon nanotubes directly grown on aluminum substrate: Application to electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 350, p. 136377, août 2020.
- [32] P. Lv *et al.*, « Vertically aligned carbon nanotubes grown on carbon fabric with high rate capability for super-capacitors », *Synth. Met.*, vol. 162, n° 13-14, p. 1090-1096, août 2012.
- [33] B. Hsia *et al.*, « Highly flexible, all solid-state micro-supercapacitors from vertically aligned carbon nanotubes », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 5, p. 055401, févr. 2014.
- [34] M. Saghafi *et al.*, « Preparation of vertically aligned carbon nanotubes and their electrochemical performance in supercapacitors », *Synth. Met.*, vol. 195, p. 252-259, sept. 2014.
- [35] B.-A. Mei *et al.*, « Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 1, p. 194-206, janv. 2018.

Chapitre 3 : Dopage et fonctionnalisation des NTC

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les VACNT longs et denses synthétisés sur Al possédaient des propriétés électrochimiques très intéressantes mais que leur énergie restait toutefois encore inférieure à celles des CA. Afin de combler ce gap, il serait intéressant d'intégrer au sein des nanotubes des fonctions chimiques capables d'ajouter une nouvelle contribution de stockage pseudocapacitive. L'insertion d'hétéroatomes comme l'azote et l'oxygène permet de greffer des groupements qui peuvent apporter ces fonctions réactives et améliorer la capacitance de nos matériaux. L'objectif de ce chapitre est de vérifier l'intérêt de l'insertion de ces hétéroatomes pour le stockage électrochimique de l'énergie. Deux voies d'insertions de ces hétéroatomes seront étudiées dans ce chapitre. Dans un premier temps, le dopage par de l'azote, c'est à dire l'insertion de l'hétéroatome durant la synthèse sera étudié. L'influence de la nature du précurseur apportant à la fois de l'azote et du carbone en remplacement de la source de carbone et de la température de croissance sur les caractéristiques des nanotubes de carbone formés sera étudiée et discutée. L'impact de ce dopage et du type de fonction sur les propriétés de stockage de charge sera ensuite analysé. La seconde voie abordée dans ce chapitre est la fonctionnalisation via le greffage d'hétéroatomes sur des VACNT déjà synthétisés de fonction par des traitements thermiques et/ou chimiques. Deux traitements gazeux d'amination et d'oxydation seront appliqués aux VACNT/Al longs et denses développés sur collecteurs Al fins au cours de la précédente étude décrite lors du chapitre 2. L'influence des conditions de ce post-traitement (durée et température) sur la fonctionnalisation et les conséquences sur le stockage électrochimique seront analysées.

1. Synthèse et caractérisations de N@NTC dopés à l'azote

1.1. Adaptation du procédé de croissance et choix des sources d'azote

Afin de synthétiser des nanotubes de carbones verticalement alignés dopés à l'azote, quelques ajustements doivent être opérés sur le dispositif expérimental. Tout d'abord, la nature des substrats sera différente. Comme explicité dans le chapitre 1, la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés dopés à l'azote (N@VACNT) semble plus difficile que celle des VACNT non dopés. Rappelons que l'objectif initial est d'étudier la pertinence de l'insertion

d'azote dans les nanotubes par notre procédé CVD pour des applications de stockage électrochimique. Cette étude sera donc effectuée dans un premier temps à haute température (750 et 850°C) sur des wafers de Si clivés aux dimensions souhaitées pour faciliter la synthèse des matériaux. La disposition des substrats de Si dans le réacteur est décrite en Figure 6-25. Les substrats sont placés dans la zone isotherme tout comme pour la croissance de VACNT/Al. Trois témoins de 1 cm² sont disposés en entrée, au milieu et en fin de réacteur afin de réaliser les caractérisations physico-chimiques des VACNT (MEB, MET, Raman, XPS). Les quatre substrats de 2 cm² doivent être exploités par la suite pour effectuer les mesures électrochimiques et déterminer le comportement de ces matériaux pour le stockage de charges.



Figure 6-25: Disposition des échantillons de Si dans le réacteur : carrés bleu = témoins et rectangles gris = échantillons dédiés à l'analyse électrochimique

Afin de synthétiser des N@VACNT, une source permettant de fournir de l'azote doit être injectée. Celle-ci peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Pour les sources solides, deux méthodes d'injection du précurseur azoté sont envisageables : la sublimation ou la dissolution de cette source dans un solvant pour une injection sous forme liquide. Dans le premier cas, le débit d'injection du précurseur au cours de la synthèse est difficilement contrôlable. Dans le second, en fonction de la solubilité de l'espèce dans le solvant, il est possible que la quantité d'azote injectée soit trop faible pour permettre un dopage efficace des NTC. Ces réactifs solides ne seront donc pas retenus. Une source gazeuse comme l'ammoniac peut facilement être intégrée à notre dispositif expérimental. Cependant, certaines études le présentent comme une source d'azote intéressante mais difficile à maîtriser [1], [2]. Des sources liquides de par leur compatibilité avec notre procédé en CVD injection à partir de précurseurs liquides ont été privilégiées. En effet, elles peuvent être employées en remplacement du toluène en jouant à la fois le rôle de vecteur du ferrocène et le rôle de source de carbone et d'azote. Parmi les trois familles les plus utilisées, on retrouve les amines, les pyridines ou des nitriles. Pour cette étude, nous nous appuyerons sur la classe des amines. En effet, la littérature du domaine reporte que des VACNT dopés à l'azote ont pu être synthétisés

à partir de cette famille à des températures plus basses que celle utilisées avec l'acétonitrile tout en ayant des vitesses de croissance supérieures à celles observées pour N@VACNT issus de pyridine (cf Tableau 3.2 du chapitre 1). De plus, ces composés aminés sont une classe chimique contenant un grand nombre de molécules et il est facile de modifier le rapport azote/carbone de la source afin d'adapter le dopage des N@VACNT. Elles permettent également de dissoudre assez facilement le ferrocène afin de jouer le rôle de vecteur du catalyseur. Les deux amines sélectionnées pour cette étude sont l'éthylènediamine (EDA $C_2H_8N_2$) et la butylamine (BA $C_4H_{11}N$). Comme la plupart des composés azotés, les amines sont toxiques et polluantes. A notre connaissance ces amines linéaires ne tombent pas encore sous les réglementations REACH, contrairement aux amines aromatiques. Leur prix est assez comparable à celui du toluène. Pour la suite de ce chapitre, chaque synthèse sera décrite en précisant la source C/N et la température. Le nom BA 850 correspond donc à la croissance à 850°C de N@VACNT à partir de butylamine et la synthèse EDA 750 indique que la source utilisée est l'éthylènediamine et que la température de synthèse est de 750°C. La durée de la synthèse est fixée à 20 minutes pour l'ensemble des températures et des sources étudiées.

1.II. Caractérisations morphologiques des N@VACNT

Les premières synthèses sont conduites à 850°C, température conduisant à un maximum du rendement catalytique pour le précurseur carboné non azoté afin de favoriser la croissance des N@NTC. La première source étudiée est l'EDA. Les paramètres de l'injecteur sont fixés par rapport aux résultats d'études préliminaires à ces travaux [3]. Pour cette solution contenant 2,5 %massique de ferrocène, le débit de solution est alors de 120 mg/min. Une première d'optimisation du débit de gaz porteur (Ar à 1 L/min) a été réalisée afin de définir les conditions nécessaires au contrôle de la croissance, localisée dans la zone isotherme. Des N@VACNT longs et propres sont ainsi obtenus sur les substrats de Silicium uniquement sur la face exposée du substrat. L'épaisseur des tapis de N@VACNT, leur masse surfacique ainsi que les clichés MEB sont présentés en Figure 6-26 et Figure 6-30.A. Pour l'ensemble des substrats disposés dans le réacteur, la croissance de NTC bien alignés est observée (Figure 6-26 A-D). Ces NTC présentent une morphologie type bambou très marquée et représentative de l'insertion d'azote dans les NTC (Figure 6-26.E). Les épaisseurs des tapis observées sont de 220

μm pour le tapis en entrée du réacteur puis s'affaissent pour atteindre un palier de $70 \mu\text{m}$ au centre et en fin de réacteur. L'épaisseur du premier tapis dépasse l'épaisseur maximale rapportée pour des tapis de N@NTC obtenus à partir de l'EDA ($160 \mu\text{m}$ malgré une température de 900°C et une durée de synthèse de 1 h [4]). Par ailleurs, la vitesse de croissance (de 11 à $3,5 \mu\text{m}/\text{min}$) obtenue par notre procédé est également supérieure à la valeur maximale rapportée dans la littérature ($2,67 \mu\text{m}/\text{min}$ [4]).

Les masses surfaciques et volumiques varient de la même manière que l'épaisseur des tapis ($1,21 \text{ mg}/\text{cm}^2$ à $0,23 \text{ mg}/\text{cm}^2$ et $60 \text{ mg}/\text{cm}^3$ à $30 \text{ mg}/\text{cm}^3$). La présence de petites particules à base de fer peut être notée en surface du tapis (Figure 6-26.F) ainsi qu'au cœur des VACNT, à la surface ou dans les N@NTC. Cette couche est présente sur une épaisseur plus importante en entrée de réacteur qu'au milieu ou en fin de réacteur ($15 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ respectivement). Cette couche n'est pas dense et ne limitera pas l'accès de l'électrolyte au sein du tapis. Les différences d'épaisseur, de quantité de particules de fer et de masse peuvent être attribuées au procédé d'injection horizontal des réactifs qui entraîne une consommation progressive de ces derniers à partir du début de la zone isotherme.

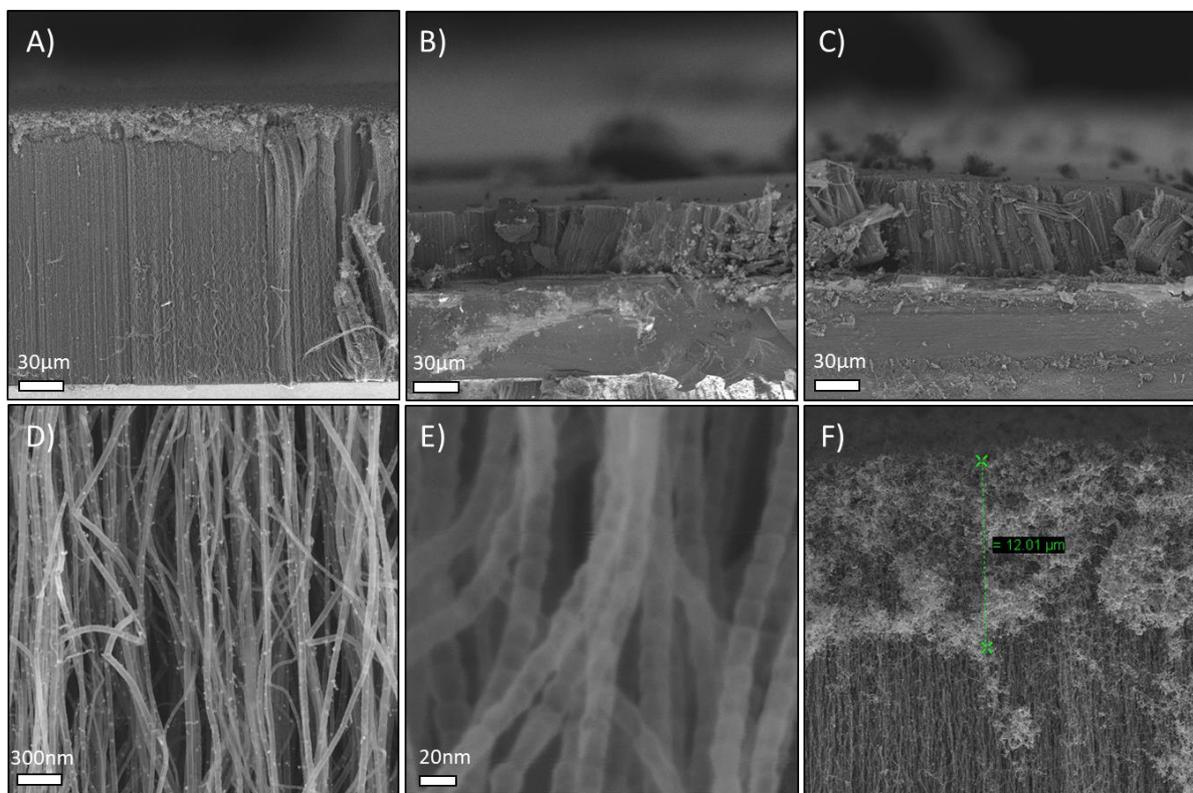


Figure 6-26: Images MEB de la synthèse EDA 850 des substrats 1 (A), 4 (B) et 7 (C), du centre du tapis du substrat 1 (D), 4 (E) et de la surface du tapis du substrat 1 (F)

La BA a ensuite été étudiée comme source de carbone et d'azote dans des conditions analogues à l'EDA. Les paramètres de l'injecteur utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour la synthèse EDA 850. Ainsi le débit d'injection de la solution est de 75 mg/min. L'écart d'injection est en partie associé à la masse volumique plus faible de la BA par rapport à l'EDA. Le débit du gaz porteur a été adapté à cette nouvelle source pour permettre la croissance des N@VACNT dans la zone isotherme (1,25 L/min). Cette synthèse BA 850 permet également de synthétiser des tapis de N@VACNT longs et propres, avec un fort alignement (Figure 6-27 A-D). Les nanotubes présentent une morphologie bambou bien moins marquée que pour la synthèse EDA 850 (Figure 6-27 E). Cela ne présume cependant pas de l'absence d'azote dans la structure mais cela peut être un indicateur d'un taux de dopage inférieur [5], [6]. La « qualité » des tapis est supérieure en ce sens que l'on distingue moins de particules de Fe en surface ou au cœur des NTC. Les épaisseurs des tapis observées varient de 130 μm pour le tapis en entrée du réacteur jusque 100 μm en fin de réacteur en atteignant un maximum de 210 μm au centre du réacteur (Figure 6-30.B). Ces tapis sont en moyenne plus épais que ceux obtenus avec l'EDA, ce qui, si l'hypothèse d'un moindre dopage à l'azote est correcte, confirme le postulat selon lequel l'insertion d'azote limiterait la croissance [7]–[10]. Les masses surfaciques et volumiques varient dans l'ensemble du réacteur de 0,57 mg/cm^2 à 0,11 mg/cm^2 et 40 mg/cm^3 à 11 mg/cm^3 . Une petite couche de particules à base de fer se retrouve déposée à la surface des tapis (< 1 μm) (Figure 6-27.F).

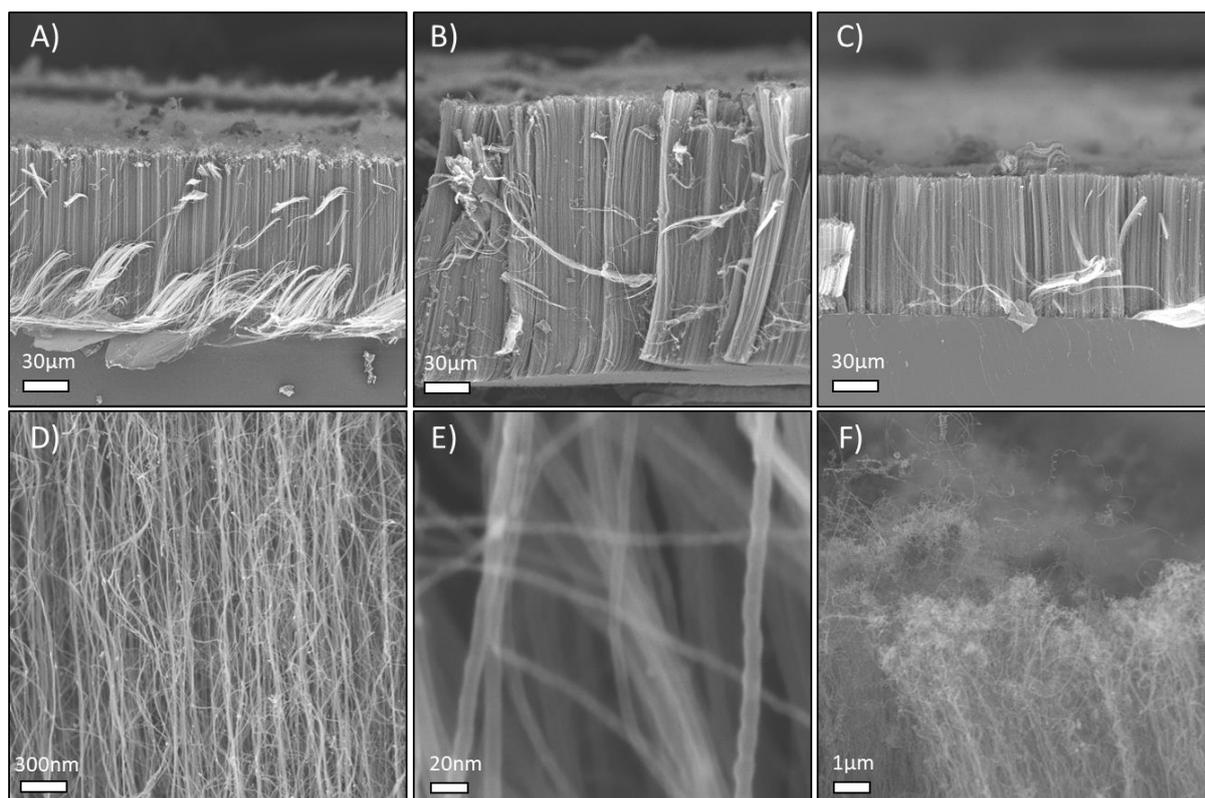


Figure 6-27: : Images MEB de la synthèse BA 850 des substrats 1 (A), 4 (B) et 7 (C), du centre du tapis du substrat 1 (D), 4 (E) et de la surface du tapis du substrat 1 (F)

L'influence de la réduction de la température de 850°C à 750°C sur la croissance des VACNT a été étudiée afin de réduire le coût énergétique de la synthèse et réaliser une première étape vers l'adaptation de la synthèse avec des conditions de croissance compatibles avec l'aluminium (600°C). Les conditions d'injection définies à 850°C pour l'EDA et la BA sont conservées (120 mg/min et 75 mg/min respectivement) et le débit de gaz porteur est réduit pour contrôler la croissance des N@NTC localisée dans la zone isotherme (0,750 L/min). Les clichés MEB et les caractéristiques morphologiques de ces matériaux EDA 750 sont illustrées en Figure 6-28. Des tapis bien alignés et sans faisceaux en surface sont ainsi obtenus. L'épaisseur des N@VACNT est homogène tout au long du réacteur (26 μm) et les masses surfaciques et volumiques varient entre 0,14 mg/cm² et 0,27 mg/cm² et 50 mg/cm³ et 100 mg/cm³ (Figure 6-30.C). La vitesse de croissance de ces nanotubes est donc de 1,30 μm/min ce qui est une des vitesses les plus élevées reportée dans cette gamme de température. En effet, seuls Liu *et al.* [9] et Lee *et al.* [10] reportent des vitesses de croissance supérieures pour des nanotubes azotés obtenus à une température de croissance de 750°C. Tout comme pour EDA 850, les nanotubes présentent une forme bambou très marquée (Figure 6-28.E) et des

particules de fer sont également présentes en surface ou encapsulées dans les nanotubes. La surface de l'ensemble des tapis est également recouverte d'une fine couche de particules à base de fer ($< 1 \mu\text{m}$) (Figure 6-28.F). L'abaissement de la température est synonyme de fort ralentissement de la croissance, comme attendu [1], [7], [11]. Il est en effet probable que la décomposition du précurseur soit affectée par la baisse de la température et limite la croissance. La synthèse de N@NTC étant thermoactivée, la vitesse de croissance s'en trouve diminuée. Les masses surfaciques peuvent être plus faibles qu'à haute température, notamment en début de réacteur ce qui peut s'expliquer par la grande différence d'épaisseur des tapis. Cet écart n'est plus significatif au milieu ou en fin de réacteur alors que les N@VACNT sont bien plus courts. La masse volumique est donc plus importante dans le cas de synthèses à basse température. Le contrôle de cette caractéristique des tapis obtenus peut se révéler intéressant pour la réalisation d'électrodes à forte densité d'énergie volumique.

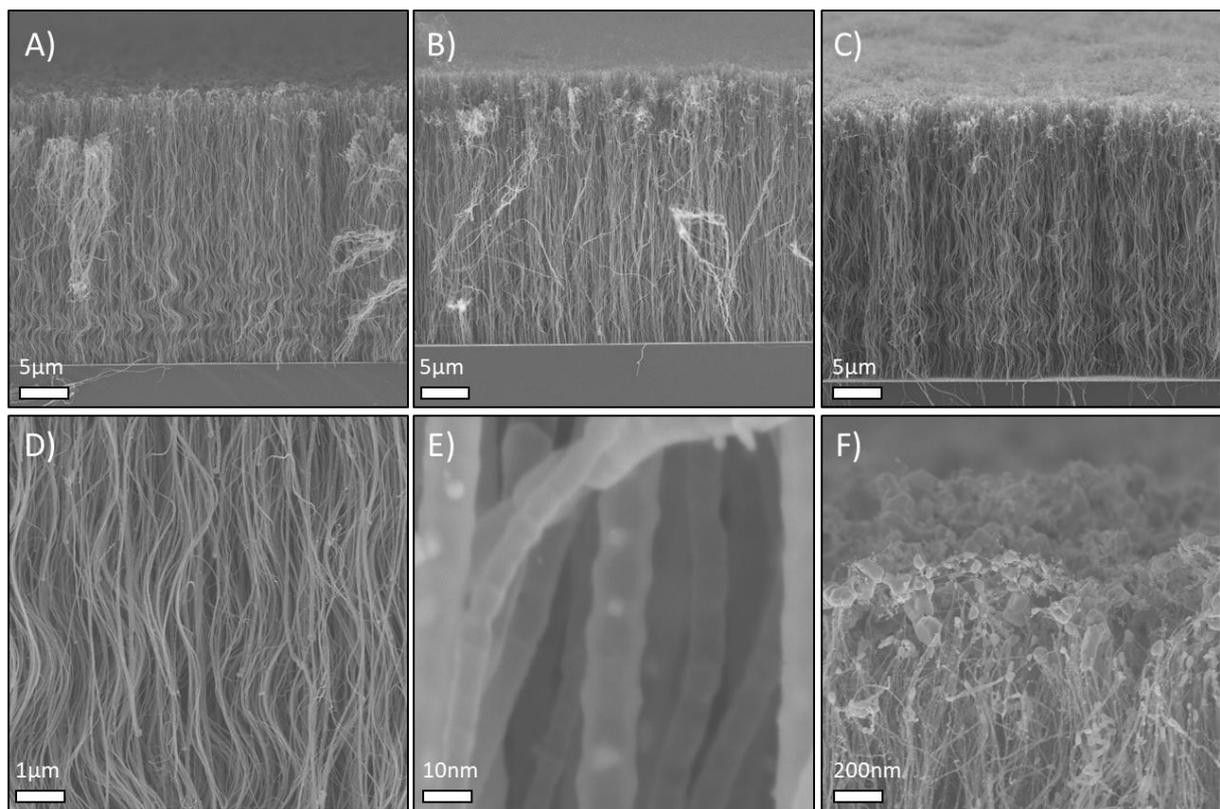


Figure 6-28: Images MEB de la synthèse EDA 750 des substrats 1 (A), 4 (B) et 7 (C), du centre du tapis du substrat 1 (D), 4 (E) et de la surface du tapis du substrat 1 (F)

La BA est également étudiée comme source de carbone et d'azote pour réaliser des N@VACNT à 750°C. Ces tapis sont présentés en Figure 6-29 A-C. Ils sont bien alignés (Figure 6-29.D) et leur morphologie bambou, tout comme à 850°C, est moins marquée que lors de

l'utilisation d'EDA à conditions équivalentes. (Figure 6-29.E). Le tapis en entrée de réacteur présente une épaisseur de 14 μm tandis que les tapis du centre et en fin de réacteurs mesurent 20 μm (Figure 6-30.D). Les masses surfaciques et volumiques sont comprises entre 0,16 et 0,39 mg/cm^2 et 200 mg/cm^3 et 115 mg/cm^3 . Quelques particules à base de fer sont visibles à la surface ou au cœur des N@NTC. Ces particules de Fe ne sont plus observées à la surface du tapis que sur le premier substrat avec une couche de quelques nanomètres. La réduction la température a également pour conséquence la réduction de l'épaisseur des tapis de N@VACNT. Cependant comme pour l'EDA les masses surfaciques sont assez proches de celles mesurées lors de la synthèse BA 850 et les masses volumiques sont bien supérieures à celles observées à haute température.

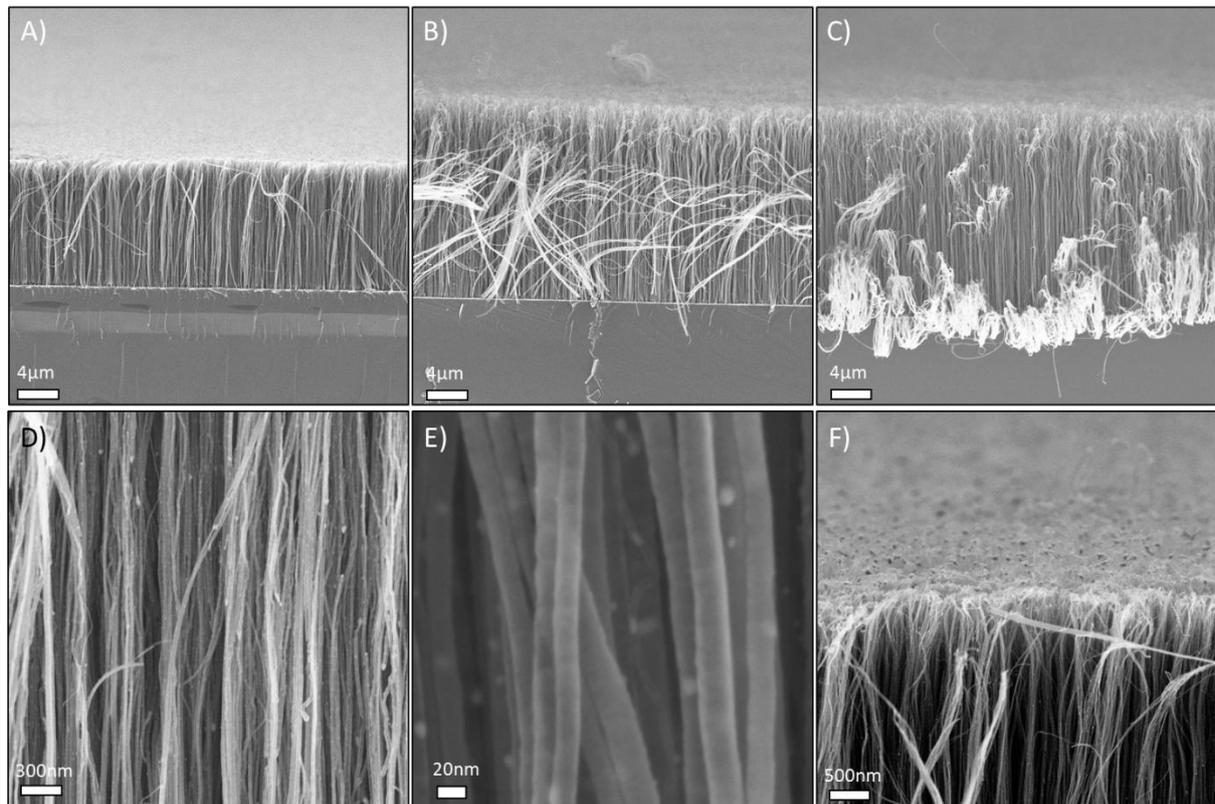


Figure 6-29: Images MEB de la synthèse BA 750 des substrats 1 (A), 4 (B) et 7 (C), du centre du tapis du substrat 1 (D), 4 (E) et de la surface du tapis du substrat 1 (F)

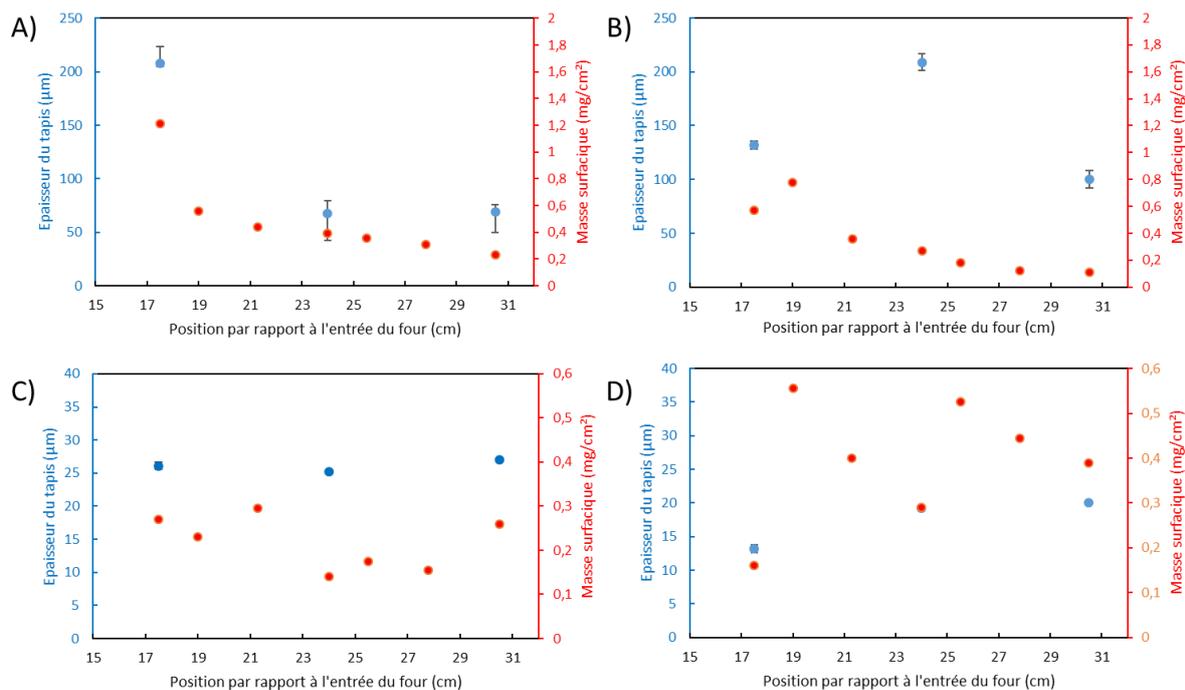


Figure 6-30: Evolution de l'épaisseur et de la masse surfacique des N@VACNT en fonction de la position dans le réacteur pour A) EDA 850 B) BA 850 C) EDA 750 D) BA 750

Pour résumer cette étude de croissance sur Si, quatre types de tapis de N@VACNT réalisés à 850°C ou 750°C sont donc obtenus à partir de deux précurseurs : l'EDA et la BA. Si l'observation de la morphologie bambou par MEB présage de l'insertion d'azote dans les N@NTC, celle-ci va être analysée plus finement dans la suite de l'étude. L'uniformité des propriétés des tapis sera par ailleurs caractérisée. De plus, une analyse structurale de ces NTC (nombre de parois des nanotubes, densité des tapis) doit être réalisée afin d'évaluer la pertinence de ces tapis pour l'application supercondensateur.

1.III. Caractérisations physico-chimiques des N@VACNT

Les quatre types de N@NTC sont caractérisés par spectroscopie Raman afin d'évaluer leur qualité structurale. Les analyses sont réalisées à la surface des tapis obtenus sur Si. Trois points de mesure sont effectués à la surface de trois échantillons (1, 4 et 7) en changeant à chaque fois la zone d'analyse. Pour les quatre types de N@VACNT, des spectres représentatifs, tous issus des échantillons au centre du réacteur, sont présentés en Figure 6-31.A. La quantité de défauts est évaluée à partir du rapport ID/IG après déconvolution des pics primaires. Ces

rappports ID/IG sont reportés en Figure 6-31.B. Les rapports ID/IG moyens tout au long du réacteur sont respectivement de 1,54, 1,41, 1,33 et 1,33 pour les N@NTC issus EDA 850, EDA 750, BA 850 et BA 750. La position dans le réacteur n'a pas d'influence sur le rapport ID/IG pour tous les types de N@NTC ce qui laisse présager d'un dopage uniforme tout au long du réacteur. Malgré la haute température, ces N@NTC sont tous assez défectueux, ce qui n'est pas surprenant car l'insertion d'azote crée des défauts dans la structure graphitique [12]. Cette valeur reste assez élevée par rapport à la littérature (0,9-1). A titre de comparaison, le rapport ID/IG de NTC non dopés obtenus au laboratoire dans des conditions de température équivalentes est de 0,3 [13]. Le rapport ID/IG des N@NTC ayant pour précurseur l'EDA est légèrement plus important que celui des NTC issus de BA. D'après Bulusheva *et al.* [14], cela peut présager d'un taux de dopage supérieur mais il est aussi possible que la morphologie bambou plus marquée soit responsable de ce phénomène. Il est par contre surprenant de remarquer que le rapport ID/IG des N@NTC synthétisés à 750°C est inférieur ou égal à celui de ceux synthétisés à haute température. La baisse de la température est généralement synonyme de baisse de la qualité structurale des N@NTC. Or, ce phénomène n'est pas observé dans notre cas. Le taux de dopage pourra peut-être expliquer ce phénomène.

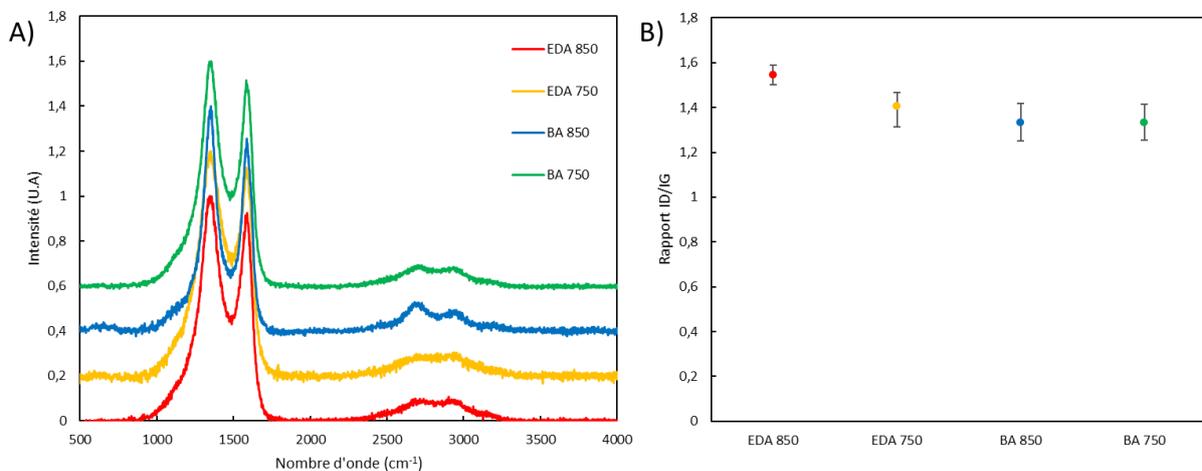


Figure 6-31: A) Spectres Raman des N@VACNT; B) Rapport ID/IG après déconvolution des N@NTC

Afin de déterminer les diamètres internes et externes des N@VACNT et le nombre de parois de ceux-ci, les N@NTC sont analysés par MET. Les images MET à faible grandissement des N@NTC EDA 850, BA 850, EDA 750 et BA 750 sont présentées en Figure 6-32. L'analyse statistique a été effectuée sur les échantillons en entrée et en fin de réacteur. Pour l'ensemble de ces N@NTC, la position dans le réacteur n'a pas d'influence sur les diamètres externes. Pour

la synthèse EDA 850 (Figure 6-32.A), la morphologie bambou, déjà observée par MEB est confirmée. Les N@NTC sont constitués d'un ensemble de compartiments cylindriques clos d'environ 20 nm de long qui se suivent et dont l'apparition est liée au mécanisme de croissance [15]. Le carbone constituant les parois les fermetures de ces compartiments peut poser problème pour l'application supercondensateur car il est inaccessible pour l'électrolyte et donc inactif. On aperçoit également que ces N@NTC contiennent parfois en leur cœur ou à leur surface des petites particules à base de fer. La répartition des diamètres externes est présentée en Figure 6-33.A). Les diamètres mesurés sont compris entre 7 et 30 nm avec un diamètre moyen de 17 nm. La distribution des diamètres externe est toutefois assez étroite puisque l'écart type de la série est de 4 nm. A titre de comparaison, des NTC non dopés synthétisé au LEDNA dans des conditions équivalentes possèdent un diamètre de 40 nm [3]. Il est à noter que le nombre de parois n'est pas constant sur toute la longueur d'un N@NTC. Des changements sont parfois visibles à la jonction des compartiments. Pour les N@NTC issus de la synthèse BA 850 (Figure 6-32.B), la morphologie est plus rectiligne même si les nanotubes sont également compartimentés. On retrouve également quelques particules à base de fer piégées dans les compartiments. La distribution des diamètres externes est présentée en Figure 6-33.B). Les diamètres externes sont compris entre 5 et 23 nm avec un écart type de 3,8 nm. Le diamètre externe moyen est de 11 nm et donc plus faible que celui des nanotubes de la synthèse EDA 850. Koos *et al.* [10] montrent que l'abaissement du taux d'azote est souvent synonyme d'abaissement des diamètres des N@NTC cela devra être confirmé par les analyses XPS.

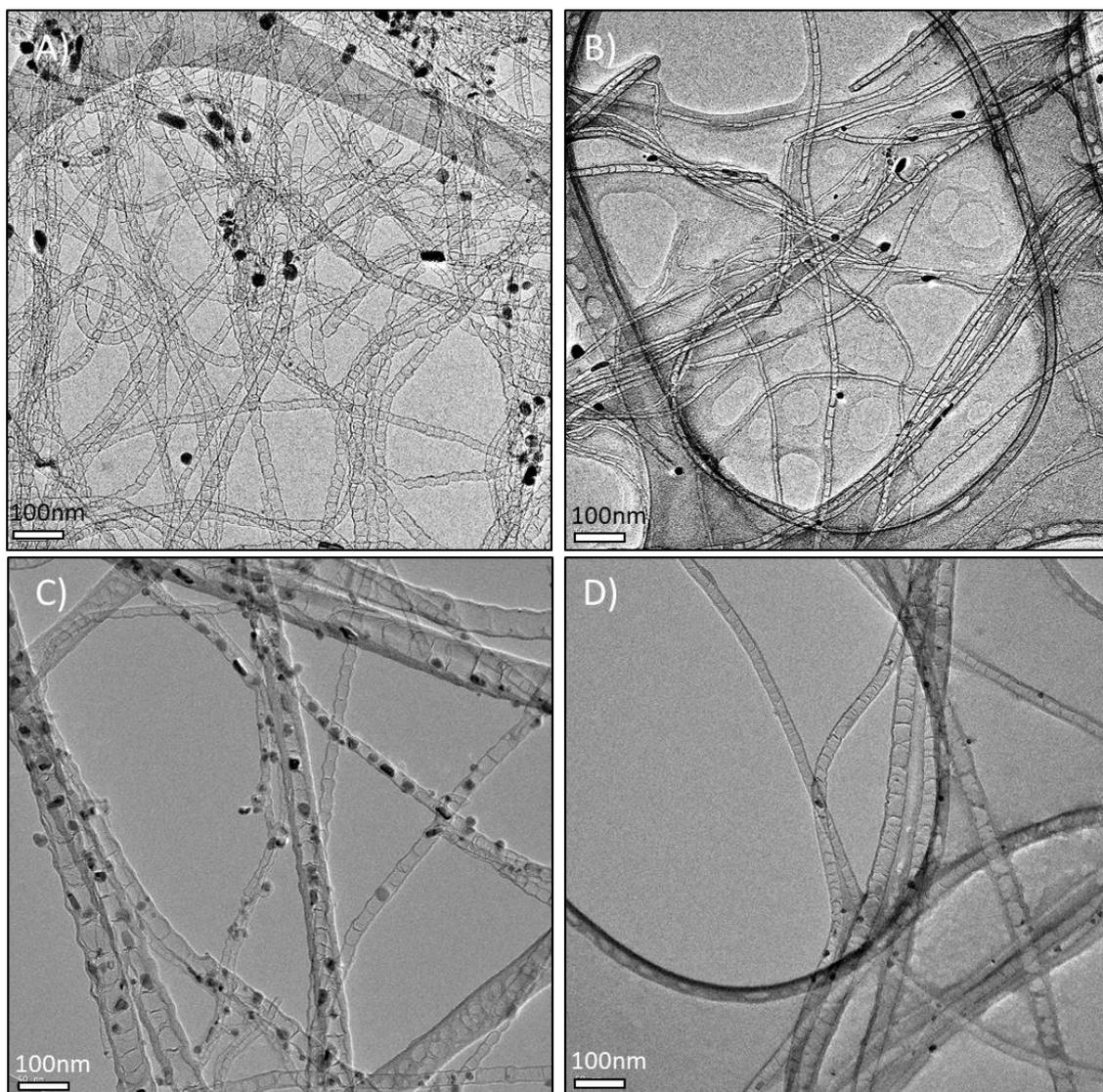


Figure 6-32: Images MET des N@NTC A) EDA 850 B) BA 850 C) EDA 750 D) BA 750

Une image MET des N@NTC EDA 750 est présentée en Figure 6-32.C). Tout comme pour la synthèse EDA 850, les nanotubes présentent une morphologie bambou marquée et des particules à base de fer sont piégées au cœur de certains compartiments. La distribution des diamètres externes est présentée en Figure 6-33.C). Les diamètres externes sont compris entre 7 et 78 nm avec un écart type de 15 nm. Cette distribution est bien moins resserrée qu'à haute température. Le diamètre externe moyen est de 27 nm et est plus élevé que pour les synthèses à 850°C. Pour les N@NTC issus de la synthèse BA 750, les nanotubes sont également assez droits et compartimentés, comme pour la synthèse à 850°C (Figure 6-32.D). Par ailleurs, on distingue peu de particules à base de fer encapsulées dans les nanotubes. La distribution des diamètres externes est présentée en Figure 6-33.D). Ceux-ci sont compris entre 6 et 43 nm

avec un écart type de 8 nm. La distribution des diamètres externes est donc à nouveau plus large qu'à haute température. Le diamètre externe moyen est de 23 nm et à nouveau supérieur au diamètre externe de la synthèse à 850°C.

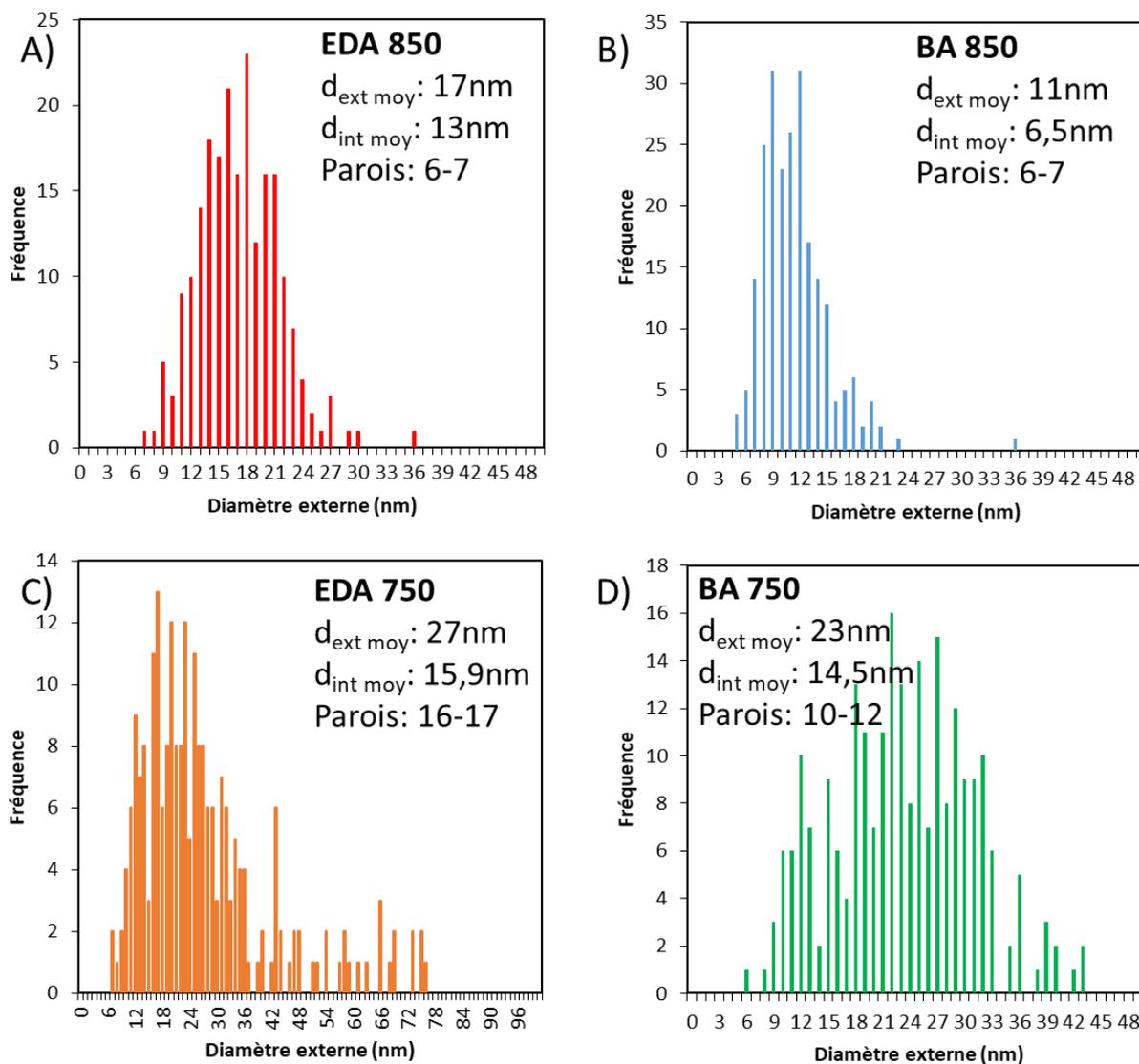


Figure 6-33: Répartition des diamètres externes de N@NTC A) EDA 850 (échantillon de 212 NTC) B) BA 850 (échantillon de 226 NTC) C) EDA 750 (échantillon de 235 NTC) D) BA 750 (échantillon de 240 NTC)

Afin d'obtenir plus d'informations sur le diamètre interne et le nombre de paroi de ces N@NTC, les quatre lots de NTC ont été analysés par HRMET (Figure 6-34). Pour les nanotubes EDA 850 (Figure 6-34.A), le diamètre interne moyen est de 13 nm avec un écart type de 3 nm. La distribution de cette série est donc homogène. Par ailleurs, ces nanotubes possèdent entre 4 et 10 parois avec un nombre moyen compris entre 6 et 7 feuillets. Le nombre de parois est assez difficile à estimer compte tenu de la morphologie bambou. En effet, aux liaisons entre

deux compartiments, au moins un feuillet se replie et un ou des nouveaux s'insèrent afin de former le compartiment suivant. A noter que pour ce lot, de petites particules probablement à base de Fe apparaissent en surface des VACNT, ce que l'échelle du MET faible grandissement ne laissait pas forcément apparaître. Pour les nanotubes BA 850 (Figure 6-34.B), le diamètre interne de 6,5 nm avec un écart type de 2 nm est plus petit que celui des nanotubes EDA 850. Par contre, le nombre de paroi, compris en 4 et 12 et avec la majorité des nanotubes possédant 6 à 7 parois, est similaire entre les deux synthèses. Pour les nanotubes EDA 750, la large distribution des diamètres externes est également accompagnée d'une large distribution des diamètres internes. En effet, le diamètre interne moyen est de 15,9 nm mais l'écart type de la série est 10 nm. Le nombre de paroi s'étale également sur une plage large allant de 6 à 40 parois comme le confirme la Figure 6-34.C. Ces nanotubes comptent en moyenne 16 parois. La même tendance d'élargissement du diamètre interne lors de la réduction de la température est observée dans la synthèse BA 750. En effet, le diamètre interne moyen de ces N@NTC est de 14,5 nm avec un écart type de 5,5 nm pour cette synthèse. Le nombre de paroi est également plus important qu'à 850°C puisque la majorité des nanotubes possèdent 10 à 12 parois (Figure 6-34.D). La distribution du nombre de parois s'étend de 6 à 35 parois pour cette synthèse. L'abaissement de la température est en général synonyme de diminution des diamètres internes et externes des NTC [16]–[18]. Toutefois, l'abaissement des débits de gaz porteurs modifie localement la quantité de Fe déposée dans le réacteur et pourrait favoriser la coalescence des particules entre elles. Un débit plus faible doit en effet permettre de déposer plus de Fe et potentiellement menés à de la coalescence. Parmi les hypothèses d'interprétation de ces évolutions de diamètre, il serait intéressant d'étudier la nature de la particule catalytique qui peut également être différente en fonction de la température de synthèse ou de la nature du précurseur utilisé. La nature de celles-ci (Fe_3C , Fe-N, ...) en fonction de la température et des précurseurs utilisés est encore incertaine dans les études de la littérature du domaine [16], [19]–[21]. Son influence sur de nombreuses caractéristiques des nanotubes (taux de dopage, diamètre, type de fonctions, morphologie) reste encore largement incomprise et des études supplémentaires telles qu'elles ont déjà été menées sur des VACNT non dopés par DRX notamment [22] doivent être menées pour mieux comprendre sa nature et son rôle. Les particules à base de fer présentes dans les nanotubes sont également enrobées de feuillets graphitiques (Figure 6-35). L'observation de ces particules enrobées de carbone dans ces NTC peut être reliée au mécanisme de croissance proposé par Terrones *et al.* [16] et Yudasaka *et*

al. [17]. L'accumulation de couches de graphène à la surface de la particule catalytique augmente la pression sur celle-ci jusqu'à l'éjection de son enrobage, aboutissant à la création d'un compartiment. La répétition de ces étapes permet de créer des nanotubes bambou. Il est possible que parfois une partie de la particule catalytique soit expulsée avec le compartiment de carbone et se retrouve piégée dans les nanotubes comme sur la Figure 6-35.

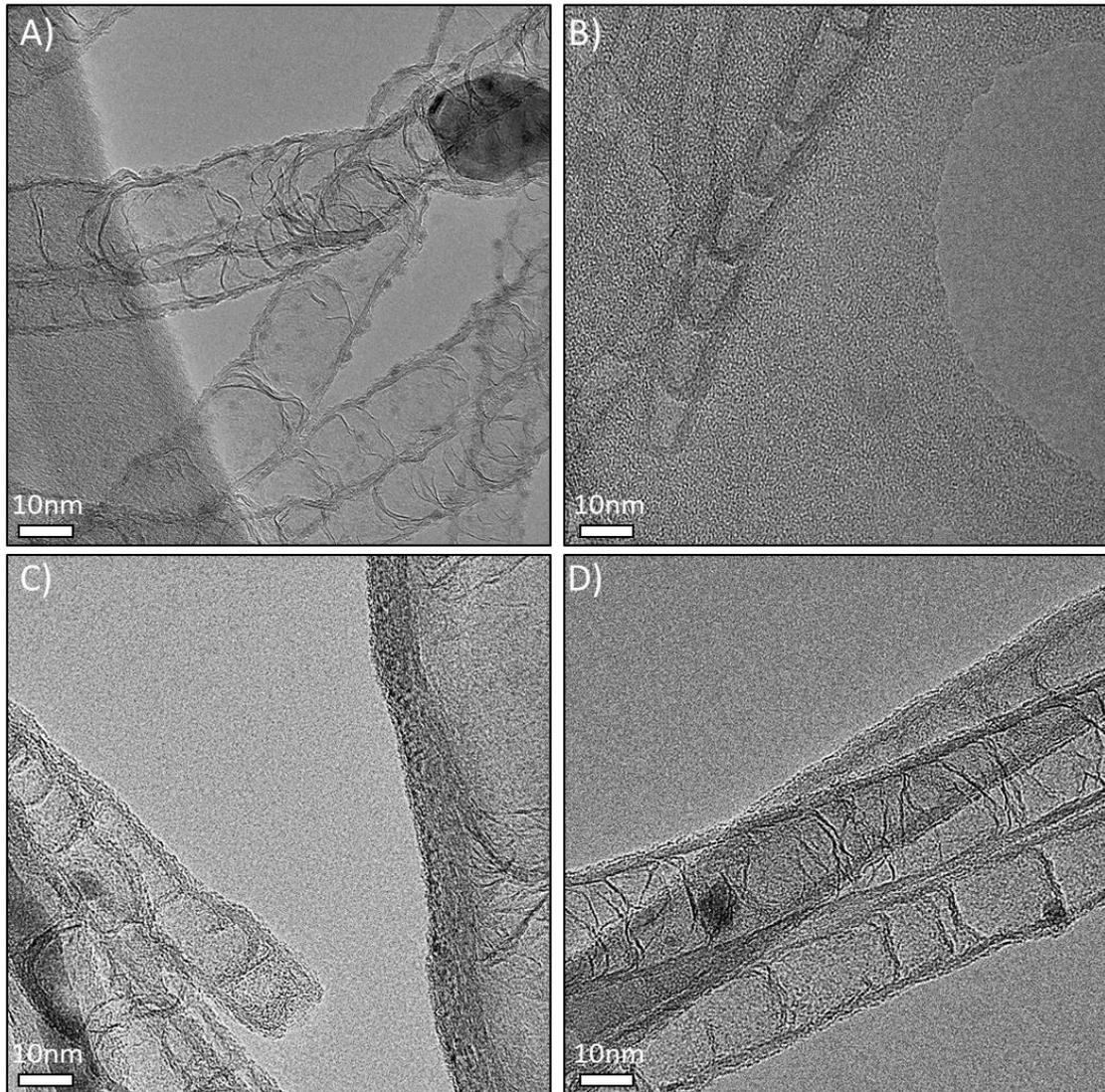


Figure 6-34: Images MET haute résolution des N@NTC A) EDA 850 B) BA 850 C) EDA 750 D) BA 750

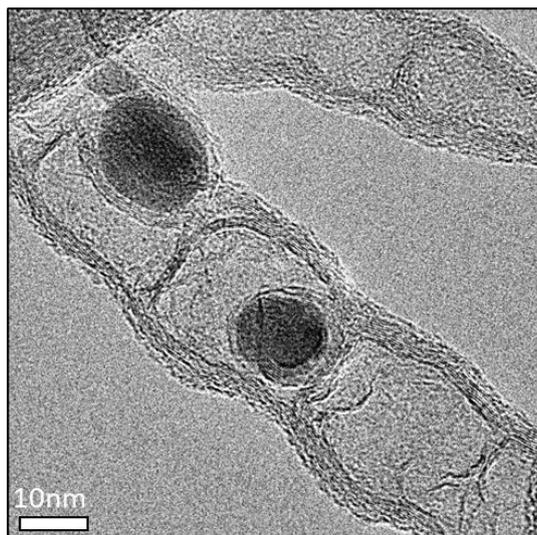


Figure 6-35: Image MET haute résolution des N@NTC issus de EDA 850

Connaissant les diamètres internes et externes des N@VACNT ainsi que les masses et les épaisseurs des tapis, il est possible d'estimer la densité surfacique de nanotubes selon l'équation donnée dans le chapitre 2. Pour la synthèse EDA 850, la densité de nanotubes est comprise entre $2 \cdot 10^{10}$ et $4 \cdot 10^{10}$ NTC/cm², les densités les plus importantes étant situées en entrée du réacteur. Pour la synthèse BA 850, les densités les plus importantes sont également situées en entrée du réacteur et s'étalent entre $1 \cdot 10^{10}$ et $4 \cdot 10^{10}$ NTC/cm². Dans le cadre de la synthèse EDA 750, les densités sont plus faibles qu'à haute température ($0,9 \cdot 10^{10}$ à $1,5 \cdot 10^{10}$ NTC/cm²) malgré des masses volumiques plus élevées. Comme évoqué précédemment, le nombre moyen de parois de ces N@VACNT (16 vs 6-7 pour la synthèse EDA 850°C) qui peut être relié à la nature et taille des particules catalytiques et donc la coalescence éventuelle de celles-ci en est probablement la cause. La couche de particules à base de fer importante observée dans le cadre de EDA 850°C peut créer un biais dans l'estimation de la masse des tapis et influencer le calcul de la densité des N@VACNT. Cette tendance n'est pas vérifiée dans le cas de la synthèse BA 750 puisque les densités sont comprises entre $2,5 \cdot 10^{10}$ et $4,5 \cdot 10^{10}$ NTC/cm².

Afin de quantifier la présence d'hétéroatomes dans les nanotubes, les tapis en entrée et en fin de réacteur sont analysés par spectrométrie photoélectronique X ou XPS (Annexe 1 Partie 3.II). L'analyse est effectuée à la surface des tapis. Les spectres XPS des premiers tapis sont présentés en Figure 1-1 de l'Annexe 3. Quatre éléments sont identifiés sur ces spectres : le fer, l'oxygène, l'azote et le carbone. La quantification globale est effectuée sur les pics Fe 2p

(environ 710 eV), O 1s (environ 530 eV), N 1s (environ 400 eV) et le C 1s (environ 284 eV). La répartition de ces différents éléments dans tous les échantillons est représentée en Figure 6-36.A et décrite dans le Tableau 6-7. Les barres d'erreur de la Figure 6-36.A représentent les valeurs minimales et maximales mesurées tandis que le Tableau 6-7 indique les valeurs moyennes des deux mesures effectuées en entrée et en fin de réacteur.

Tableau 6-7 : Pourcentage élémentaire atomique des éléments dans chacun des échantillons

Élément	EDA 850	EDA750	BA850	BA750
N	4,3	3,9	2,4	3,3
Fe	1,4	5,5	1,5	2,3
O	1,4	8,8	2,4	3,2
C	92,8	81,8	93,6	91,2

Pour les échantillons EDA 850, le dopage est homogène tout au long du réacteur malgré les écarts d'épaisseurs et de masses mesurées pour cette série d'échantillon. Le rapport N/C des N@NTC EDA 850 est donc de 4,7 % (Figure 6-36.B). Par rapport aux études de l'état aboutissant à la croissance de N@NTC avec l'EDA, ce taux de dopage est plus faible que dans l'étude menée par Wong *et al.* (6,58 %at) [9] mais il dépasse fortement la quantité d'azote insérée par Li *et al.* (1,2 %) [4]. Le taux de dopage atteint ici est tout de même compris dans la fourchette haute des taux de dopage rapportés, notamment pour des N@NTC issus de la décomposition d'amines. Pour la synthèse BA 850, le rapport N/C est de 2,6 % et il est assez homogène tout au long du réacteur (Figure 6-36.B). Ce taux d'azote plus reste toutefois assez intéressant lorsque qu'il est comparé avec les taux de dopage fréquemment rencontrés dans la famille des amines, même si la butylamine est rarement étudiée. Les quantités de fer et d'oxygène sont un peu plus importantes en début de réacteur, ce qui est en accord avec les observations réalisées au MEB. Ces résultats montrent donc que choix du précurseur a un impact sur le taux de dopage des N@NTC. En effet, un rapport N/C élevé dans le précurseur permet généralement d'obtenir un taux de dopage plus élevé [7]–[10], [24]–[26]. En réduisant la température, la plupart des études pointent une réduction du taux d'azote mesuré dans les N@NTC [11], [18], [25]. La qualité des nanotubes ayant tendance à diminuer lorsque la température de synthèse est abaissée, l'insertion d'azote vient encore déstabiliser la structure et rend moins favorable le dopage. Cependant, dans notre cas, l'effet inverse est observé avec la BA. En effet, pour la synthèse BA 750, le rapport N/C des nanotubes atteint 3,6 % contre 2,6 % pour BA 850. En utilisant l'EDA, ce rapport reste stable malgré la baisse de la température ce

qui représente un fort intérêt dans le cadre de la transposition de la croissance à plus basse température. Il est possible que l'abaissement de la température rende moins favorable la recombinaison des atomes ou de radicaux d'azote de la phase gazeuse entre eux ou avec le carbone et qu'ils soient d'avantage disponibles afin d'être intégrés dans la structure des nanotubes. Par exemple, la formation de petites molécules comme HCN est favorisée par la hausse de la température [27]. Cependant, de nombreuses questions relatives aux mécanismes de décomposition des amines restent en suspens [27] et ne permettent pas de connaître précisément les espèces de notre phase réactive à l'issue de la décomposition des précurseurs ainsi que leurs interactions. Il serait ainsi intéressant de poursuivre ces travaux en réalisant des analyses operando par exemple par spectrométrie de masse adaptable à notre dispositif dans l'objectif de donner des informations complémentaires conduisant à une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces nanotubes azotés. Il est à noter que pour l'ensemble de ces nanotubes, le rapport N/C de dopage est assez homogène tout au long du réacteur. Ce sont majoritairement le fer et l'oxygène qui varient, ce qui peut être relié à l'évolution de la couche de particules de fer (ou d'oxydes) se trouvant à la surface des tapis. On remarque par ailleurs que cette quantité de fer est très importante dans le cadre de la synthèse EDA 750, notamment en entrée de réacteur (5,5 %). La mesure XPS étant une analyse très localisée de la surface, il est possible que la mesure, qui est par ailleurs effectuée en surface du tapis pour notre étude, ait été effectuée sur une zone contenant beaucoup de particules à base de fer. La quantité de fer ne semble pas en tout cas en adéquation avec les observations de ces mêmes échantillons au MEB.

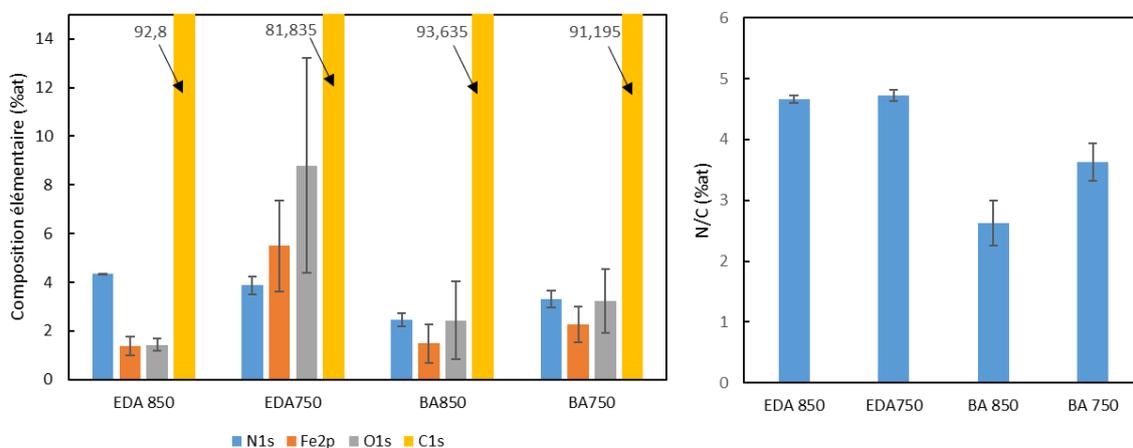


Figure 6-36: A) Composition élémentaire des N@VACNT déterminés à partir des spectres XPS; B) Rapport N/C déterminés à partir des spectres XPS

Comme explicité dans le chapitre 1, l'atome d'azote peut être inséré de différentes manières dans le feuillet de graphène. Il est possible de séparer la quantité de chacun de ces sites grâce à une analyse haute résolution du pic N 1s. L'analyse de la répartition de ces sites pourra être corrélée aux études électrochimiques à venir. Tous ces sites azotés présentent en effet une énergie propre. Les nitrures (Fe-N), les azotes pyridiniques (N_{pyr}), les azotes pyrroliques (N_{pyrro}), les azotes graphitiques (N_{graph}), les oxydes (N-Ox), l'azote moléculaire (N_2) et les nitrates (NO_3). Ces sites sont décrits en Figure 6-37. Ils possèdent respectivement une énergie de 397 eV, 398 eV, 400 eV, 401,5 eV, 403 eV, 405 eV et 407 eV. Les sites amines (NH) sont rarement décrits lorsque l'insertion d'azote est effectuée durant la synthèse.

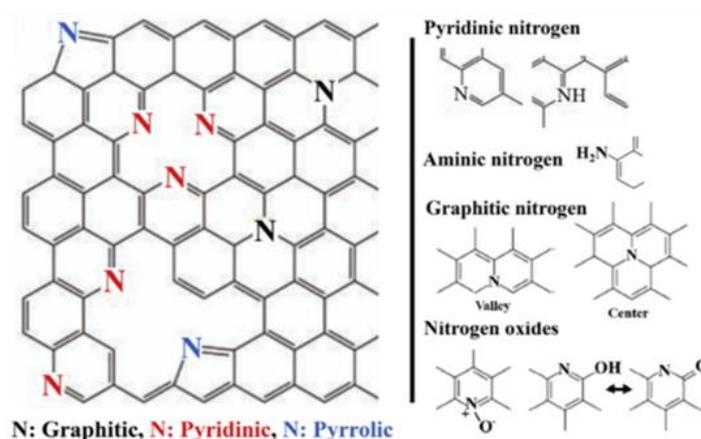


Figure 6-37: Schéma des sites azotés [28]

Les spectres N 1s de nos N@NTC et leur déconvolution sont présentés en Figure 6-38. La séparation des sites N_{pyrro} n'a pas été réalisée. En effet, dans les parois de nos nanotubes, la courbure est assez marquée. Les atomes d'azotes présents à ces points de courbures possèdent un environnement chimique légèrement différent des mêmes sites situés sur une partie plus plane du feuillet. Les largeurs à mi-hauteur des signaux sont alors assez larges ce qui complexifie la déconvolution. Ces sites N_{pyrro} sont donc comptabilisés à la fois dans la contribution N_{pyr} mais aussi dans le pic N_{graph} .

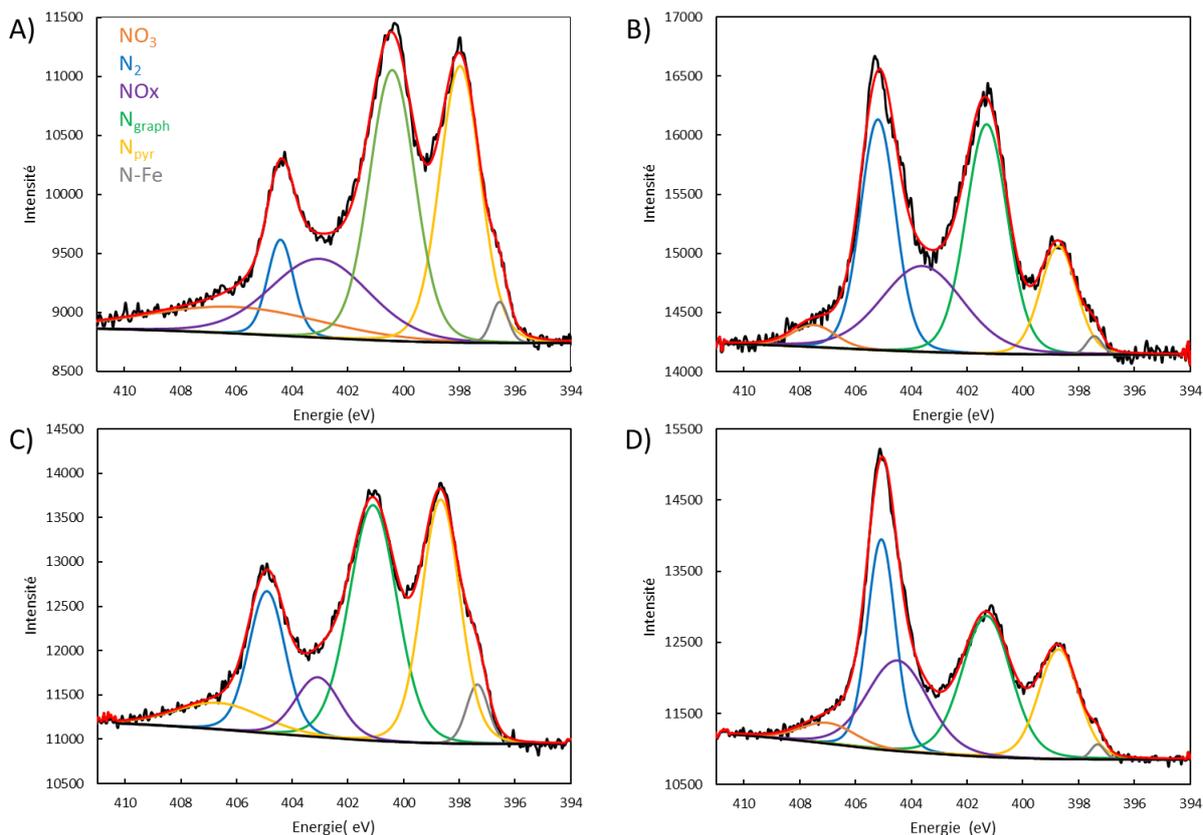


Figure 6-38: Spectres et déconvolutions du pic N1s des échantillons A) EDA 850 B) BA 850 C) EDA 750 D) BA 750

La part totale de chacun des sites pour tous nos échantillons est reportée dans le Tableau 6-8. Pour toutes les synthèses, la répartition entre les différents sites est comparable en entrée et en fin de réacteur. Les deux échantillons issus de l'EDA présentent une répartition assez similaire des sites azotés quelle que soit la température de synthèse. Dans la majorité des études, la baisse de la température a plutôt tendance à favoriser les N_{pyr} plutôt que les N_{graph} [19], [29], [30]. Cet effet est vérifié lors de la réduction de la température avec la BA utilisée comme précurseur. On note également que les échantillons à base de BA contiennent plus d'azote moléculaire que ceux issus des synthèses EDA. L'azote moléculaire ne pourra donc pas contribuer à la capacitance.

Tableau 6-8: Répartition des différents sites azotés dans les échantillons (%)

Site	EDA 850	EDA 750	BA 850	BA 750
N-Fe	1,3	2,5	0,9	1,4
N_{pyr}	28,7	29,1	12,0	17,4
N_{graph}	28,8	32,1	30,8	32,4
N-Ox	21,1	14,3	19,0	10,5
N_2	8,2	14,1	33,3	32,2
NO_3	11,8	7,9	4,4	6,1

Les sites N_{graph} et les sites N_{pyr} présentent à priori une activité électrochimique différente [31], [32]. Les N_{pyr} favorisent la pseudocapacitance et les N_{graph} sont a priori assez peu actifs sur cet aspect mais augmentent la conductivité électrique. Le rapport $N_{\text{pyr}}/N_{\text{graph}}$ présenté en Figure 6-39.B peut donc laisser présager du comportement des N@NTC. Les deux synthèses à base d'EDA 850 et 750 possèdent un rapport $N_{\text{pyr}}/N_{\text{graph}}$ de 1,0 et 0,9 respectivement. Ce rapport est égal à 0,39 pour BA 850 et 0,54 pour BA 750. En plus du nombre absolu de sites pseudocapacitifs (Figure 6-39.A), ce rapport $N_{\text{pyr}}/N_{\text{graph}}$ suggère que les nanotubes formés à partir du précurseur EDA seraient plus intéressants dans l'optique d'ajouter une contribution pseudocapacitive.

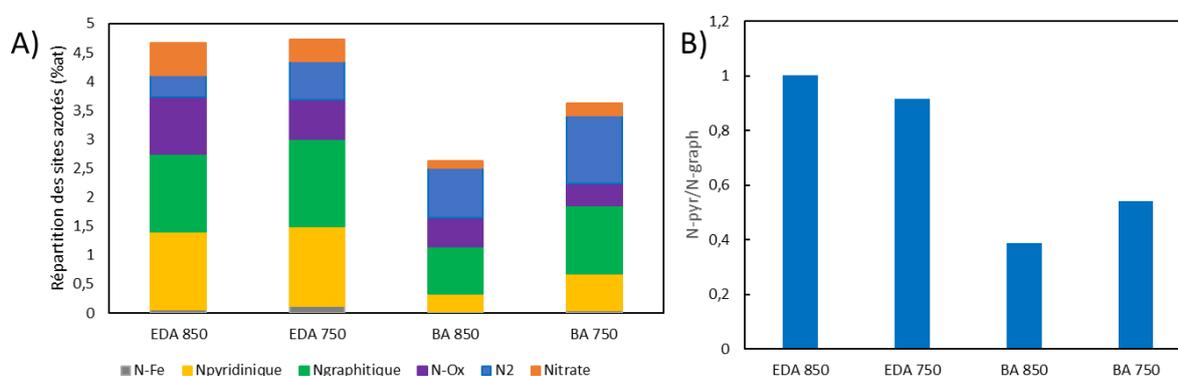


Figure 6-39: A) Répartition des différents sites azotés pour chacun des échantillons B) Rapport entre les sites azotés pyridiniques et les sites azotés graphitiques

Dans cette première partie du chapitre 3, nous avons réussi à synthétiser et caractériser quatre types de N@VACNT sur des substrats de Silicium à partir de deux précurseurs et à deux températures différentes. Leurs composition et structure (taux d'azote, type d'azote, nombre de parois, ...) ont été déterminés. L'objectif maintenant est de quantifier l'influence du dopage à l'azote sur les performances électrochimiques. Les N@VACNT sont comparés avec des NTC non dopés. Ces derniers sont synthétisés à 800°C par CVD et sont collectés sous forme de poudre sur les parois du réacteur en quartz. Ces nanotubes possèdent une longueur de 400µm, un diamètre externe moyen de 20 nm et en moyenne 20 feuillets. Leur taux d'oxygène atomique est inférieur à 1 %. Dans la partie qui suit, nous allons donc nous intéresser à leurs propriétés électrochimiques pour le stockage.

1.IV. Caractérisation électrochimique des N@NTC

Les N@VACNT étant obtenus sur silicium, leur analyse électrochimique est difficile à mettre en œuvre. En effet, le silicium n'étant pas assez conducteur, la prise de contact sur ces échantillons est complexe. Des électrodes dites « bucky papers » sont alors préparées (Annexe 3 partie 6). Si cette méthode rompt l'alignement des N@VACNT, elle permet quand même de caractériser le comportement électrochimique des NTC azotés et ainsi de déterminer l'influence de l'insertion de l'azote ce qui est l'objectif principal de cet axe de mes travaux. Ces matériaux sont caractérisés par CV à différentes vitesses de balayage allant de 5mV/s à 1000mV/s en configuration demi-pile. Les potentiels sont mesurés par rapport à un fil d'argent. Ces CV à différentes vitesses de balayage sont présentées en Figure 6-40.A-E.

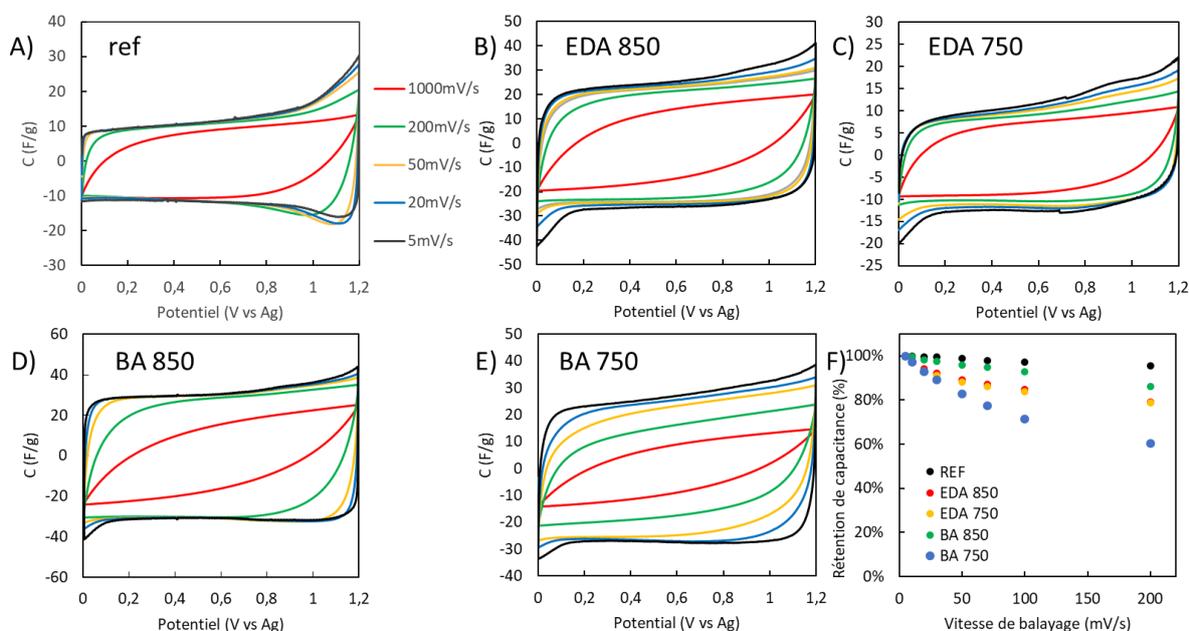


Figure 6-40: A) CV des NTC non dopés ; B) CV des NTC EDA 850 ; C) CV des NTC EDA 750 ; D) CV des NTC BA 850 ; E) CV des NTC BA 750 à différentes vitesses de balayage dans TEABF₄/AcN 1M ; F) Rétention de la capacitance en fonction de la vitesse de balayage

Les performances électrochimiques de ces électrodes bucky papers sont regroupées dans le Tableau 6-9. Les nanotubes non dopés présentent un profil rectangulaire et capacitif entre 0 et 1 V. Au-delà de 1 V, on observe l'oxydation partiellement réversible dont l'origine n'est pas très claire (Figure 6-40.A). Les NTC non dopés possèdent une capacitance de 11,7 F/g à 5 mV/s et une excellente rétention de capacitance à 200 mV/s (95,4 %). Les CV des N@NTC sont aussi très rectangulaires. Il est à noter que l'oxydation des particules à base de fer (ou du couple d'ions ferriques/ferreux) n'est pas observée sur ces voltamogrammes. Cela signifie donc

que les particules présentes au sommet des tapis sont probablement détachées des N@NTC durant la dispersion et éliminées lors de la filtration ou bien que leur enrobage de carbone inhibe leur activité électrochimique. L'oxydation au-delà de 1 V observée pour les NTC non dopés est moins prononcée sur les CV des N@NTC (Figure 6-40.B-E). Une réduction irréversible est par contre observée à partir de 0,15 V. Ces mesures étant effectuées à la paillasse, elle pourrait correspondre à la réduction de l'oxygène dissout ou piégé sur les NTC, malgré le dégazage opéré. Les N@NTC sont en effet connus pour être des candidats privilégiés pour le remplacement du platine utilisé dans les piles à combustibles comme catalyseur de la réduction de l'oxygène [33]. Les N@NTC BA 850 sont ceux qui présentent la meilleure capacitance (31,7 F/g à 5 mV/s). Les EDA 850 possèdent une capacitance de 26,0 F/g pour un nombre de paroi équivalent. Cette capacitance plus faible peut être due à la présence de particules à base de fer qui contribuent de manière plus significative à la masse des N@NTC mais également à la part plus importante de carbone inactive contenue dans ces nanotubes. En effet, les analyses MET de ces NTC à base d'EDA ont montré que leur morphologie bambou étaient constituées de compartiments plus courts et plus nombreux (cf *Figure 6-33* et *Figure 6-34*), d'où une part plus importante de carbone inactif. Toutefois, il est important de rappeler que ces résultats démontrent que tous les N@NTC possèdent une capacitance supérieure à celles des NTC non dopés.

Tableau 6-9: Tableau récapitulatif des performances électrochimiques des N@NTC

Echantillon	Capacitance à 5 mV/s (F/g)	Rétention de capacitance à 200 mV/s (%)	Capacitance provenant de phénomènes capacitifs (F/g)	Capacitance provenant de phénomènes pseudocapacitifs (F/g)	Part de phénomènes pseudocapacitifs (%)
Ref	11,7	95,4	11,5	0,2	1,5
EDA 850	26,0	78,9	21,3	4,7	18
EDA 750	12,3	78,6	9,8	2,5	20
BA 850	31,7	86,1	29,9	1,8	5,8
BA 750	27	60,2	22,6	3,7	16,3

Il est possible d'évaluer la part des phénomènes pseudocapacitifs par rapport à l'ensemble des charges stockées en utilisant le modèle proposé par Trasatti [34]. Ce modèle repose sur la différence de cinétique entre le stockage électrostatique et le stockage pseudocapacitif à partir d'une étude en CV à différentes vitesses de balayage (cf. Annexe 3 partie 4). Pour ces matériaux non dopés la contribution pseudocapacitive entre 0 et 1,2 V n'est que de 1,5 % dont la présence est associée à l'oxydation entre 1 et 1,2 V. Cependant, la rétention de capacitance des NTC dopés est inférieure à celle des non-dopés en raison de la contribution des processus pseudocapacitifs. La part de ces phénomènes peut atteindre 20 % pour les N@NTC EDA 750, très proche de celle des N@NTC EDA 850 (18 %) ce qui est attendu car la composition et les types de sites azoté présents dans ces deux échantillons sont très proches. La contribution pseudocapacitive est plus faible dans le cas des N@NTC obtenus à partir de la BA car ceux-ci possèdent moins de sites, notamment les N_{pyr} capables de réaliser ce type de stockage. Les N@NTC issus de l'EDA, possédant le plus d'azote et le plus grand ratio N_{pyr}/N_{graph} , sont donc ceux qui présentent la part la plus importante de pseudocapacitance. Ce constat est également vérifié pour la synthèse BA 750 par rapport à la synthèse BA 850. L'intérêt de l'azote et notamment des N_{pyr} est alors validé.

La capacitance des N@NTC ainsi que le nombre moyen des parois les constituant sont reportés sur la Figure 6-41.A. Malgré l'insertion d'azote, la capacitance massique du matériau est dépendante du nombre de paroi moyen des NTC et l'insertion d'azote ne permet de pas de compenser la présence des feuillets supplémentaires comme le montre la faible capacitance de l'échantillon EDA 750 qui contient pourtant le taux d'azote le plus élevé. Le contrôle du nombre de paroi est donc le critère premier qui détermine la capacitance des N@NTC avant le taux d'azote. A nombre de parois équivalent, la synthèse BA 850 présente une capacitance supérieure aux EDA 850. Cela peut être attribué aux particules de fer inactives plus nombreuses dans les EDA 850 mais également à la part importante de carbone inactif apportée par les compartiments plus nombreux observés dans ces N@NTC. Comme évoquée précédemment, cette morphologie bambou très marquée pour les N@NTC à base d'EDA entraîne une quantité plus importante de carbone auquel l'électrolyte n'a pas accès par rapport au BA 850. Il apparaît donc que la morphologie et la pureté des N@NTC doivent donc être maîtrisée pour agir sur les performances électrochimiques de ces matériaux. Toutefois, la part des contributions pseudocapacitives dans les processus de stockage de charge peut être reliée de manière quasi

linéaire à la quantité d'azote présente dans le matériau (Figure 6-41.B) et au rapport N_{pyr}/N_{Graph} (Figure 6-41.C). Cette contribution étant additionnée aux processus capacitifs, l'insertion d'azote et notamment des sites pyridiques est donc une voie pertinente afin d'augmenter la quantité de charge stockée dans nos matériaux à condition que leur morphologie soit contrôlée. L'intérêt de l'insertion d'azote et de la présence privilégiée des N_{pyr} dans les NTC est donc vérifié. En l'état actuel, les NTC issus de BA sont donc les N@NTC les plus performants. Toutefois des efforts doivent être menés afin de réduire la part de carbone inactive relié à la formation des compartiments des N@NTC EDA afin de tirer profit au maximum de l'azote et des sites N_{pyr} insérés dans le matériau.

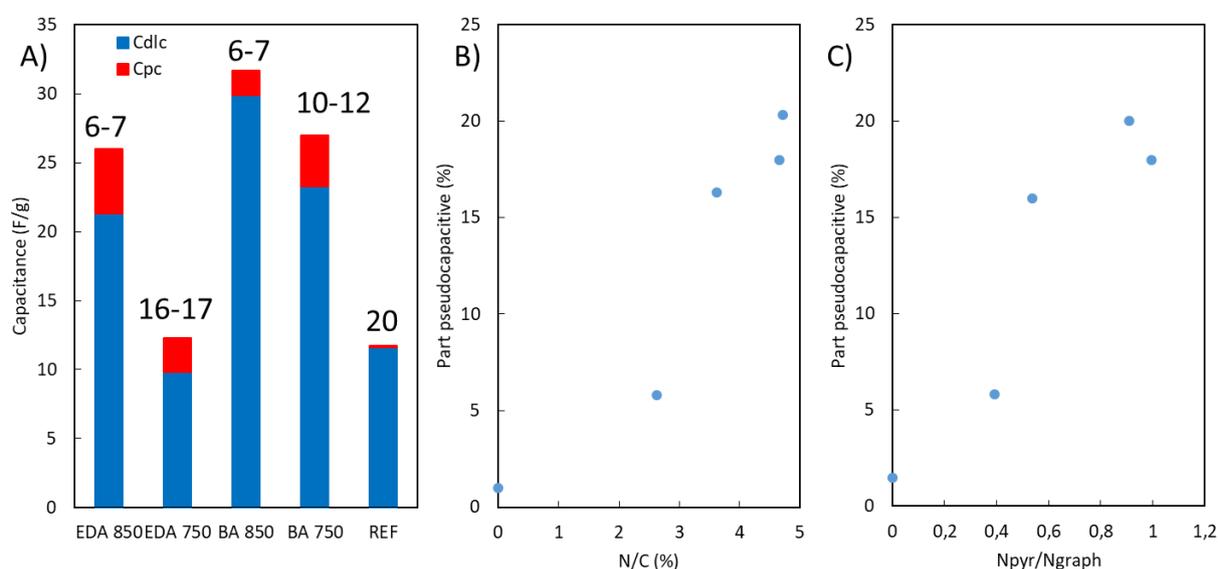


Figure 6-41: A) Capacitance massiques des NTC avec Cdlc la capacitance liée à des phénomènes capacitifs, Cpc la capacitance liée aux phénomènes pseudocapacitifs ; la valeur indiquée pour chaque colonne du graphique indiquant, le nombre moyen de parois des N@NTC, B) Evolution de la contribution pseudocapacitive en fonction du rapport N/C C) évolution de la contribution pseudocapacitive en fonction du rapport N_{pyr}/N_{graph}

1.V. Bilan

En conclusion cette étude de faisabilité de la croissance réalisée sur Si à partir du procédé aérosol CVD en utilisant deux précurseurs azotés liquides différents et deux températures en croissance a conduit à la réalisation de quatre lots de N@VACNT présentant un fort degré d'alignement. Les épaisseurs atteintes et les vitesses de croissances sont parmi les plus élevées de la littérature à conditions équivalentes. Ces N@NTC ont été caractérisés et il a été démontré que le remplacement du toluène par une amine liquide comme source unique d'azote et de carbone permet d'insérer de l'azote dans les feuillets. Cette quantité d'azote et le type d'azote peuvent être modifiés en ajustant à la fois la nature de la source de précurseurs et la température de synthèse (jusque 4,7 %at. dans cette étude). Les N@NTC présentent une morphologie bambou de plus en plus marquée lorsque le taux d'insertion augmente. Plus les compartiments sont petits plus la part de C contenue dans les N@NTC à laquelle l'électrolyte n'aura pas accès est importante. Le nombre de paroi et les diamètres internes et externes différent également en fonction de la nature du précurseur azoté et de la température utilisée. Ils sont plus petits et moins dispersés lorsque la butylamine est utilisée associée à la température de synthèse la plus élevée. Le Silicium étant peu adapté pour réaliser des analyses électrochimiques, des électrodes de type « bucky papers » ont été préparées afin de caractériser les performances électrochimiques de nos matériaux après dispersion. Il est démontré que l'insertion de l'azote, et notamment les N_{Pyr} apporte une extra-capacitance de nature pseudocapacitive conduisant à l'augmentation de la quantité d'énergie stockée par les nanotubes. Cependant, cette étude pointe également l'influence de la morphologie des nanotubes sur les performances. En effet, le nombre de parois reste le paramètre majeur qui détermine la capacitance massique du matériau (Figure 6-41.A). L'insertion d'azote ne compense pas la masse ajoutée par les feuillets supplémentaires comme le montre la faible capacitance de l'échantillon EDA 750 qui contient pourtant le taux maximal d'azote. Si l'insertion de l'azote permet bien d'améliorer le stockage par sa contribution pseudocapacitive, elle ne doit pas être effectuée au détriment de la maîtrise du nombre de parois des nanotubes. Une optimisation des paramètres de synthèse ainsi qu'une étude plus fine de leur influence sur les mécanismes de formation des N@VACNT dans l'optique de contrôler le nombre de ces parois devra donc être menée avant d'intégrer ces VACNT dans des dispositifs supercondensateurs. L'ajout d'hydrogène pendant la croissance des NTC pourrait permettre

de réduire le diamètre et la coalescence des particules catalytiques et ainsi limiter le nombre de parois et augmenter la densité des N@VACNT [3]. Par ailleurs, afin d'imaginer une application de ces matériaux au domaine des supercondensateurs, la mise en œuvre de ces synthèses sur des substrats conducteurs doit être développée. Certains travaux rapportent l'élaboration de N@NTC sur substrat conducteur mais l'alignement, l'épaisseur ou le taux de dopage sont trop faibles [35]–[37]. Dans le cadre de ces travaux, plusieurs essais de transposition des conditions de la croissance sur des collecteurs de courant en aciers inoxydables ont été réalisés. Cette approche nécessite le dépôt préalable d'une couche ayant le rôle de barrière de diffusion pour le catalyseur ont été réalisés [35]. Cependant, à ce stade de ces essais préliminaires, les nanotubes obtenus sont encore trop courts (épaisseurs inférieures à 20 μm) pour être exploités. De plus l'acier inoxydable n'est pas compatible avec la croissance sous atmosphère azotée (une fragilisation et une déformation des substrats sont observées), ce qui a empêché toutes possibilités de caractérisation électrochimique de ces premiers matériaux sur collecteur acier. D'autres tentatives d'adaptation de la croissance sur aluminium à des températures ne devant pas dépasser 615°C à partir de ces deux mêmes précurseurs ont été effectuées sans permettre d'obtenir des tapis d'épaisseur satisfaisante (inférieure à 2 μm).

2. Fonctionnalisation de VACNT/Al

Dans la partie précédente, il a été montré que l'insertion d'atomes d'azote dans la structure avait une activité très intéressante pour l'application stockage de l'énergie. L'usage de ces électrodes pour l'application supercondensateur est toutefois soumise à la croissance de ces N@NTC sur des substrats pouvant jouer le rôle de collecteur de courant. Devant la complexité de transposer la croissance des N@VACNT sur des collecteurs de courant métalliques et d'autant plus à basse température et sur Al, d'autres voies de greffage de fonctions réactives doivent être envisagées. Deux types de post-traitement (l'amination et l'oxydation) présentant l'avantage d'être applicables sur les VACNT développés sur collecteurs d'Al fins (chapitre 2) ont donc été étudiées et les résultats obtenus pour chacune de ces voies sont présentés dans la suite de ce chapitre.

2.1. Choix des méthodes de post-traitement

Dans le chapitre 2, nous avons développé des électrodes de supercondensateurs très intéressantes par la transposition démontrée de la croissance contrôlée de VACNT longs et denses sur collecteur d'Al d'intérêt industriel. Grâce à l'alignement des nanotubes, la diffusion de l'électrolyte y est facilitée. De plus, la combinaison des épaisseurs importantes, du nombre de parois réduit et des fortes densités de nanotubes permet déjà d'obtenir des capacités massiques et volumiques élevées (environ 45 F/g et 6 F/cm³). Ces VACNT constituent donc déjà une base très intéressante mais dont les caractéristiques ne doivent pas être altérées par les post-traitements sélectionnés. Les méthodes de traitements doivent donc être choisies avec précaution afin de ne pas altérer l'alignement des tapis, le collecteur de courant ou les propriétés macroscopiques des tapis (épaisseurs et densités surfaciques de nanotubes). Par ailleurs, ces traitements doivent être homogènes et uniformes tout au long des tapis de VACNT qui sont longs et denses. Enfin, dans l'optique d'un transfert industriel de ces méthodes de traitements, la mise en œuvre de ces derniers doit être la plus simple et rapide possible afin de pas constituer une étape limitante de la production des dispositifs. Les méthodes nécessitant des mises sous vide comme des méthodes plasma ou les bombardements sous faisceau d'ions sont donc exclues. Les traitements par voie liquide nécessitant l'agitation ne sont pas retenus au risque de rompre l'alignement ou l'adhésion des nanotubes sur le substrat. Les traitements en solution aqueuse seraient de toute façon difficiles à mettre en œuvre sur des tapis de cette épaisseur à cause de l'hydrophobie des VACNT. Les voies utilisant des précurseurs sous forme gazeuse semblent donc les plus adaptées. Elles peuvent être associées à un traitement thermique à condition que celui-ci soit compatible avec le point de fusion de l'aluminium.

C'est la raison pour laquelle le greffage d'azote a été dans un premier temps étudié en employant un procédé d'amination, c'est-à-dire un traitement thermique sous atmosphère azotée. Ce procédé peut être réalisé au laboratoire en utilisant un dispositif similaire à celui utilisé lors de la synthèse. Les échantillons sont replacés au cœur du réacteur sur le substrat de quartz dans le four et un flux de vapeur d'ammoniac est introduit dans le réacteur. La température et la durée de traitement peuvent alors être adaptés. Ce traitement pourrait par ailleurs être effectué directement après la croissance sans manipulation des tapis.

Le greffage d'oxygène en surface des nanotubes peut également augmenter la capacitance des nanotubes de carbone [38]. Ainsi la seconde voie étudiée a été l'oxydation des nanotubes. Elle peut être effectuée de manière similaire au greffage d'azote en effectuant un recuit sous air des nanotubes. Nous avons cependant choisi d'utiliser un traitement par l'ozone générée par un rayonnement UV. Cette méthode présente l'avantage de fonctionner à température ambiante et à démontrer son intérêt en termes d'homogénéité de traitement dans l'ensemble du tapis dans le cadre de précédents travaux du laboratoire.

Les nanotubes utilisés seront des nanotubes sur collecteur d'Al de caractéristiques proches dont l'épaisseur sera comprise entre 90 et 130 μm et la masse volumique entre 100 et 230 mg/cm^3 .

2.II. Caractérisations physico-chimiques des VACNT post-traités

2.II.1. Amination des VACNT

Quatre pastilles de nanotubes ainsi qu'une pastille d'aluminium native témoin sont placées sur le substrat de quartz dans le réacteur, situé dans la zone isotherme du four. Après une purge de 5 min sous argon, le four est monté à la température souhaitée, toujours sous flux d'argon. Une fois la température désirée atteinte, l'argon est remplacé par l'ammoniac (50 mL/min). Une fois le traitement terminé, un isotherme de 5min est réalisé durant lequel l'argon est réintroduit dans le réacteur en remplacement de l'ammoniac afin de chasser les dernières molécules de gaz réactif. Le four est ensuite éteint et le réacteur refroidit par inertie. Les pastilles sont ensuite caractérisées. L'impact de deux paramètres sera étudié : la température de traitement et la durée de celui-ci.

La température de traitement a été le premier paramètre étudié. Les tapis sont placés durant 3h sous atmosphère azotée à des températures de 200°C, 400°C et 600°C. Les pastilles d'aluminium témoin ne subissent pas de perte de masse lors des traitements, l'évolution de la masse des pastilles recouvertes de nanotubes est donc attribuée entièrement aux tapis de VACNT et elle est reportée sur la Figure 6-42. Pour l'ensemble des traitements effectués, une très légère perte de masse des nanotubes est mesurée (-1,7 % à 200°C, -0,05 % à 400°C et -1,6 % à 600°C). La perte de masse peut être liée à un phénomène de décapage assimilable à de l'activation ou à la perte de carbone dans des zones défectueuses voire d'oxygène [27]. Des

pertes de masse similaires sont observées dans le cas de recuit sous Ar. Les caractéristiques macroscopiques des tapis de VACNT sont conservées malgré le traitement, ce qui est confirmé par l'analyse MEB des échantillons post-traités (Figure 6-43 et Figure 1-2 de l'Annexe 3). L'épaisseur et l'alignement des tapis ne sont pas affectés par le traitement d'amination, même à 600°C. Les électrodes conservent donc les caractéristiques macroscopiques initiales.

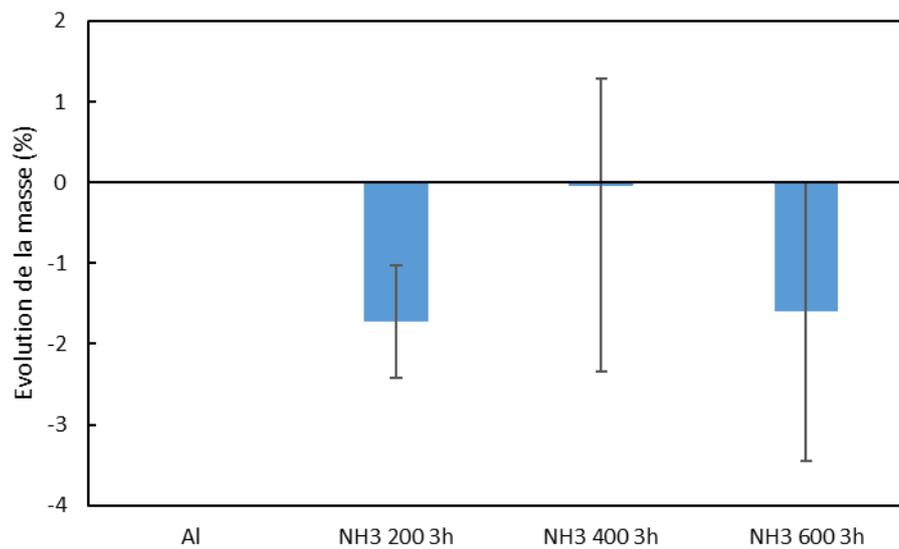


Figure 6-42 : Evolution de la masse du collecteur de courant et des VACNT en fonction de la température du traitement d'amination

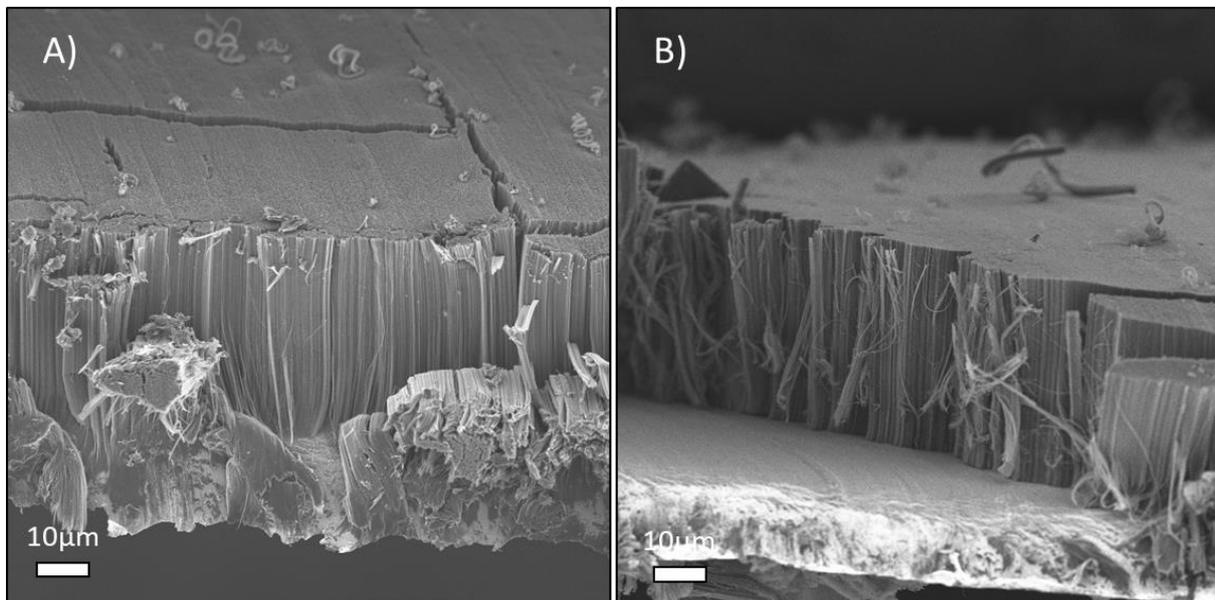


Figure 6-43: Images MEB d'un tapis de VACNT avant (A) et après traitement d'amination (NH3 600 3h) (B)

L'influence du traitement sur la qualité structurale des VACNT est étudiée par spectroscopie Raman. Les pics primaires des spectres Raman des nanotubes post-traités sont présentés en Figure 6-44.A). Après déconvolution, les rapports ID/IG sont mesurés et ils sont

reportés sur la Figure 6-44.A). Les VACNT/Al avant traitement présentent un rapport ID/IG de 1,19. Pour les VACNT aminés 3h à 200°C, ce rapport ID/IG reste constant, ce qui indique que la qualité cristalline des VACNT n'est pas affectée. Ce n'est pas forcément l'effet recherché car le greffage d'azote en surface doit générer des défauts sur le feuillet externe. L'insertion d'hétéroéléments devrait donc faire augmenter ce rapport ID/IG et abaisser la qualité cristalline des nanotubes. Les VACNT aminés durant 3h à 400°C présentent eux un rapport ID/IG de 1,68, très supérieur à celui de l'échantillon de référence ce qui peut suggérer que la température appliquée est suffisante pour greffer des fonctions azotées en surface des VACNT. Le rapport ID/IG des VACNT aminés durant 3h à 600°C (1,32) est lui aussi supérieur à celui de l'échantillon avant traitement. Il est toutefois inférieur à celui des échantillons aminés à 400°C. Il est possible que la température de 600°C, améliore la qualité cristalline des VACNT. Les recuits, souvent effectués à haute température (> 1000°C), permettent d'abaisser la quantité de défauts et donc de réduire le rapport ID/IG [40]. Nos nanotubes initiaux étant assez défectueux, il est possible que les températures nécessaires à l'amélioration de la qualité cristalline soient moins importantes que celles fréquemment exploitées dans la littérature.

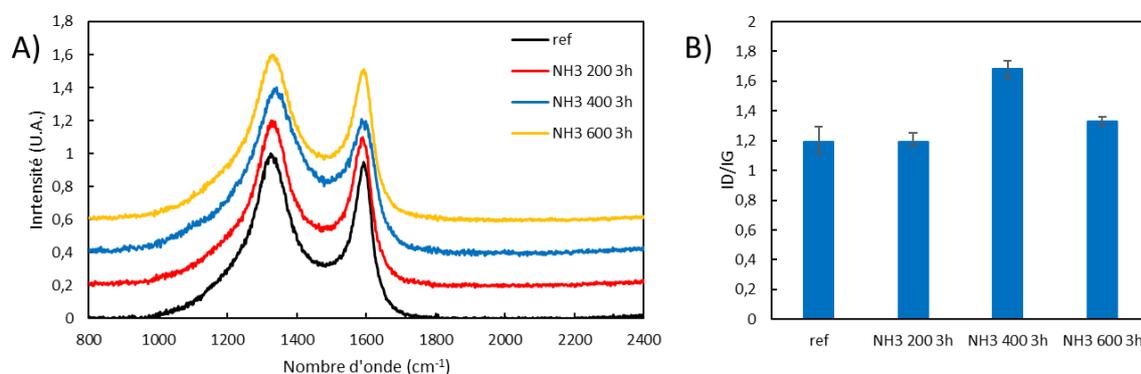


Figure 6-44: : A) Spectres Raman des pics D et G des VACNT pour différentes températures d'amination; B) Evolution du rapport ID/IG après déconvolution en fonction de la température de l'amination

La quantité d'azote greffée lors des post-traitements est estimée par XPS. Les spectres sont présentés en Figure 1-3 de l'Annexe 3. Avant l'amination, seuls deux éléments sont repérés sur notre échantillon : le carbone (98,7 %at) (530 eV) et l'oxygène (284 eV), présent à hauteur de 1,3 %. On peut par ailleurs noter que le fer n'est pas repéré ce qui confirme la pureté de nos nanotubes initiaux. La composition élémentaire des nanotubes est présentée en Figure 6-45. Le recuit sous atmosphère azotée à 200°C n'a pas permis de greffer de l'azote en surface des VACNT. Il est probable que cette température ne soit pas suffisamment élevée pour activer la

décomposition de l'ammoniac ou la greffe d'hétéroatomes en surface des nanotubes. Ces nanotubes en sortie de post-traitement sont sensiblement équivalents aux VACNT non traités, ce qui confirme les résultats observés par spectroscopie Raman. L'amination à 400°C permet par contre de greffer l'azote en quantité importante (6.55 %at). En plus de l'azote, le taux d'oxygène est également augmenté jusque 3,19 %. La présence de ce greffage est assez surprenante puisque le réacteur est étanche et aucune source d'oxygène n'est introduite durant le traitement. Ces nanotubes contiennent 9,74 % d'hétéroatomes susceptibles d'augmenter la capacitance des tapis. Ce fort taux de greffage est en accord avec le rapport ID/IG observé précédemment. Le greffage n'est cependant pas aussi important à 600°C. Si de l'azote est bien inséré, la quantité est relativement faible (0,94 %at). Une perte d'oxygène est également mesurée. Elle peut s'expliquer par un phénomène de recuit (qui permet de relaxer la structure en éliminant les défauts et donc les fonctions oxydes en surface) et par la présence d'hydrogène comme sous-produit de décomposition de l'ammoniac qui se recombine avec l'oxygène afin de former de l'eau [41]. La température employée pourrait également faciliter la recombinaison de l'azote dans la phase gaz et limiter la fonctionnalisation des VACNT. L'amination à 400°C semble donc être la plus pertinente afin de greffer une grande quantité d'hétéroatomes à la surface nanotubes.

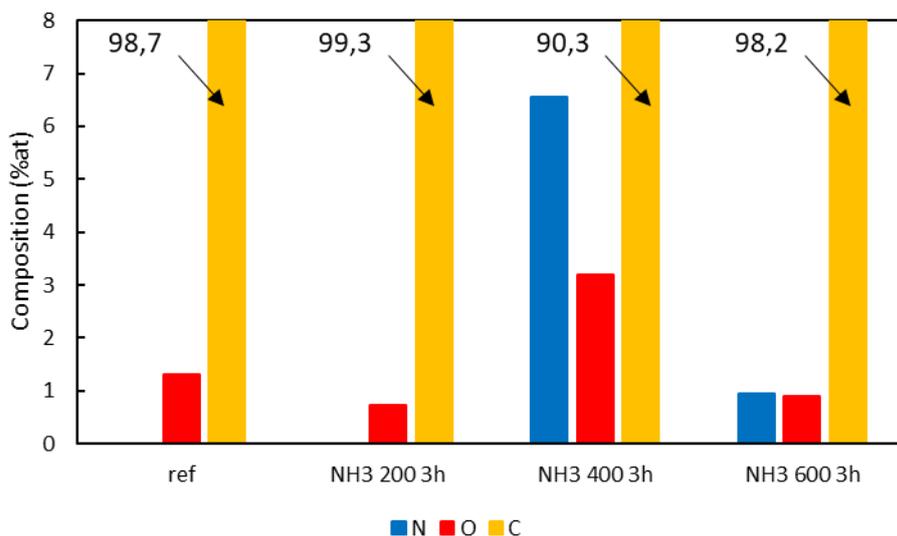


Figure 6-45: Compositions élémentaires des VACNT en fonction de la température d'amination

L'analyse des pics N 1s doit permettre plus précisément d'identifier les sites azotés insérés lors des aminations à 400 et 600°C. Ces deux spectres sont présentés en Figure 6-46 et la répartition des différents sites azotés est reportée dans le Tableau 6-10. Quatre contributions

majoritaires sont identifiées dans ces nanotubes. Ces contributions possèdent les énergies suivantes 398 eV, 399,5 eV, 401,5 eV et 404 eV. Comme décrit dans le paragraphe précédent, les pics à 398 eV, 401,5 eV et 404 eV correspondent respectivement aux sites N_{Pyr} , N_{Graph} et NO_x . L'identification du pic à 399,5 eV est plus délicate. Son énergie peut être associée soit aux sites pyrroliques soit aux amines, aux amides et aux lactames. Compte tenu de la gamme de température employée, il paraît raisonnable d'attribuer ce pic à des amines, des amides et des lactames comme le suggèrent Kundu *et al.* [41] et plus récemment Yamada *et al.* [42]. Nous appellerons cette contribution NH.

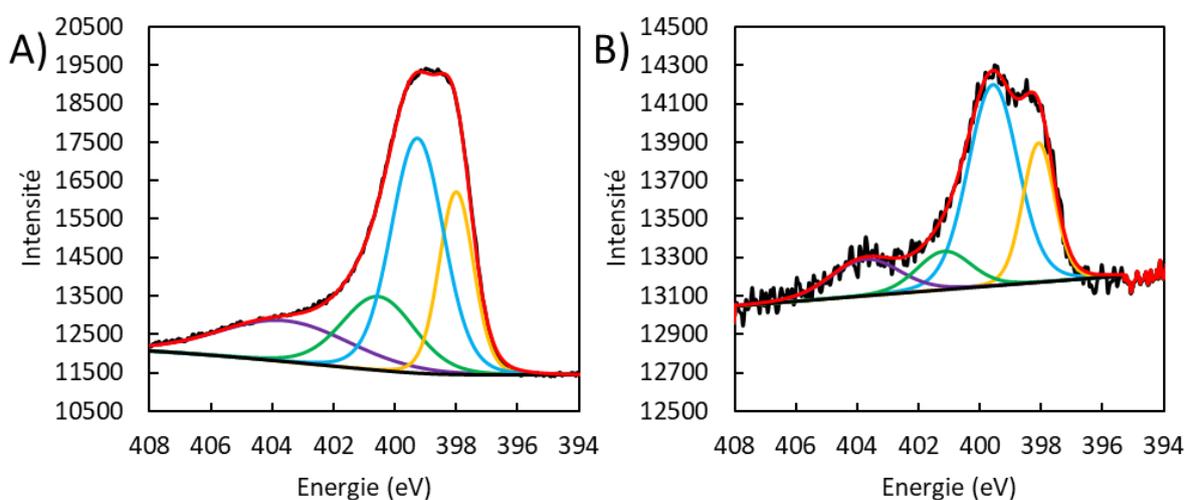


Figure 6-46: Spectres $N1s$ des VACNT A) aminés à 400°C pendant 3h B) aminés à 600°C pendant 3h

La quantité de N_{Pyr} reste constante quelle que soit la température d'amination. Il est par ailleurs assez étonnant que la quantité d'azote N_{Graph} diminue et que celle d'azote NH augmente lorsque la température augmente. Ce site est pourtant théoriquement le plus stable thermodynamiquement et l'élévation de la température aurait pu le favoriser en transformant des sites pyridiniques et pyrroliques en sites graphitiques [41], [43]. La proportion de site NO_x est plus importante dans le cadre de l'amination à 400°C . Ce résultat peut s'expliquer en partie par l'élimination de plus de sites oxygénés (C-O, C=O, COOH) initialement présents dans les tapis à haute température.

Tableau 6-10: Répartition des sites azotés des VACNT aminés à différentes température (%)

Echantillon	N-Pyr	NH	N-Graph	NOx
NH3 400 3h	21,4	42,0	18,1	18,5
NH3 600 3h	23,2	52,6	10,9	13,3

La durée du traitement doit également avoir un impact sur le greffage d'azote par traitement d'amination. La température de 400°C permettant de greffer le maximum d'azote, c'est à cette température que l'étude de l'influence de la durée du traitement sur le pourcentage d'azote greffé est réalisée. Des traitements d'amination à 400°C de 1h et 6h sont ainsi effectués. Les variations de masses sont minimales (-0,15 % pour 1h, -0,05 % 3h et +0,39 % à pour 6h) (Figure 1-4 de l'Annexe 3). Les masses des pastilles d'aluminium sont stables. Les propriétés macroscopiques des tapis de VACNT sont donc maintenues même pour de longs traitements d'amination.

Les spectres Raman de ces VACNT aminés sont présentés en Figure 6-47.A. Les rapports ID/IG sont regroupés Figure 6-47.B et sont respectivement de 1,36, 1,68 et 1,40 pour 1h, 3h et 6h d'amination à 400°C. L'amination à 400°C est donc bien synonyme de baisse de qualité cristalline des VACNT. Cette dégradation n'est cependant pas linéaire et un extremum est observé pour le traitement de 3h. Pour de longs temps d'amination les nanotubes semblent regagner en qualité cristalline. Ce résultat est assez surprenant. Une stabilisation ou une hausse du rapport ID/IG lors de l'augmentation de la durée du traitement au-delà de 3h, synonymes de saturation ou d'augmentation du taux de fonctionnalisation, étaient plutôt attendues.

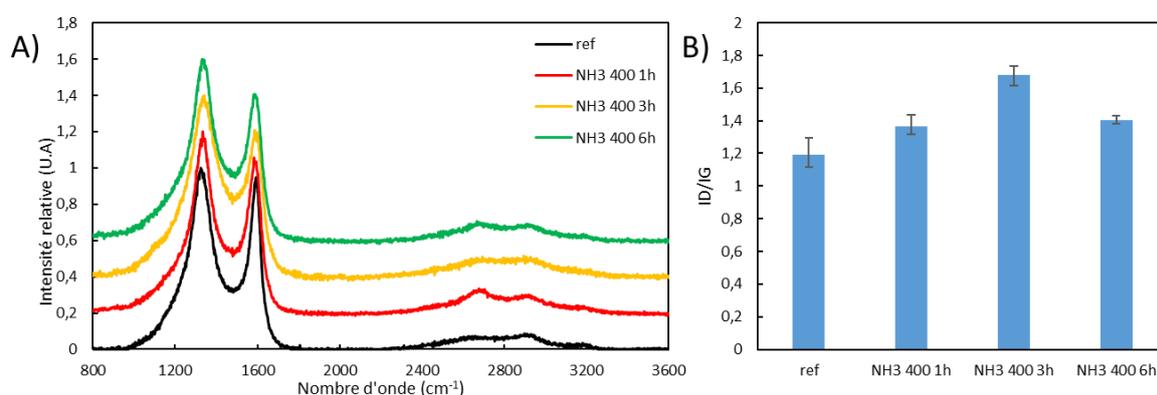


Figure 6-47: A) Spectres Raman des pics D et G des VACNT pour différentes durées d'amination; B) Evolution du rapport ID/IG après déconvolution en fonction de la durée de l'amination

L'analyse du taux de dopage et la répartition des sites peuvent permettre de comprendre les phénomènes observés en Raman. Les spectres XPS sont présentés en Figure

1-5 de l'Annexe 3. On retrouve de l'oxygène, de l'azote et du carbone dans nos échantillons aminés. La quantification élémentaire est donnée en Figure 6-48. Après 1h d'amination les nanotubes contiennent 0,38 %at d'azote et 0,66 %at d'oxygène. Comme décrit dans la partie précédente, les nanotubes aminés 3h sont fonctionnalisés à hauteur de 6,55 %at d'azote et 3,19 %at d'oxygène. Après 6h d'amination, ce sont 1,76 %at d'azote et 1,06 % d'oxygène qui sont greffés dans les tapis. Les taux globaux de fonctionnalisation sont assez cohérents avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman. La baisse du taux de greffage au-delà de 3h de traitement reste surprenante. Il est possible que sur cette longue amination, l'insertion d'hétéroéléments, à priori peu stable thermodynamiquement, soit défavorable et que les sites greffés durant les premières heures soient éliminés.

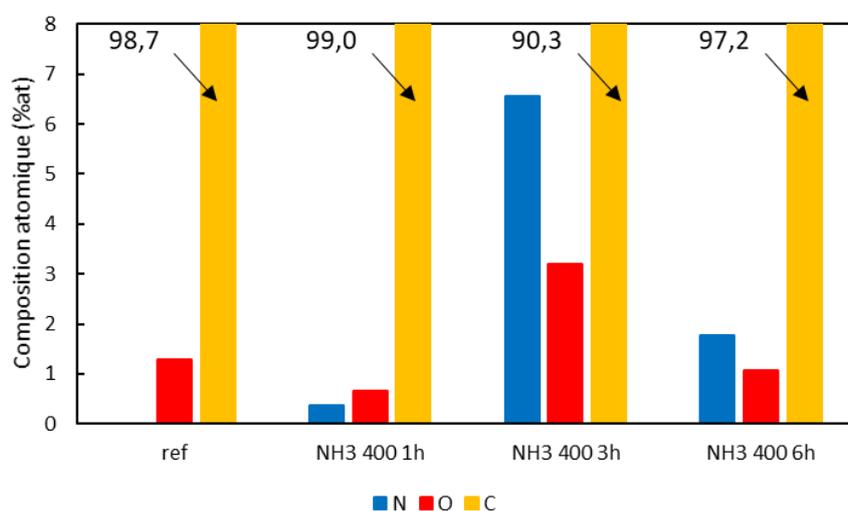


Figure 6-48 : Compositions élémentaires des VACNT en fonction de la durée d'amination

L'analyse des pics N 1s doit permettre plus précisément d'identifier les sites azotés insérés dans les nanotubes lors de la modification de la durée de traitement. Ces spectres sont présentés en Figure 6-49 et la répartition des sites azotés est reportée dans le Tableau 6-11. Lorsque le traitement d'amination est court (1h), les sites principaux sont les NH et les NOx. Ces sites sont a priori les plus simples à former et ils sont donc majoritaires pour les temps d'amination les plus courts. Pour des aminations plus longues, des sites plus stables comme des sites pyridiniques ou surtout des sites graphitiques sont favorisés même s'ils restent minoritaires par rapport au NH. La part des NOx diminue lorsque la durée de traitement augmente, ce qui est en accord avec l'élimination de l'oxygène et la transposition vers des sites favorables thermodynamiquement.

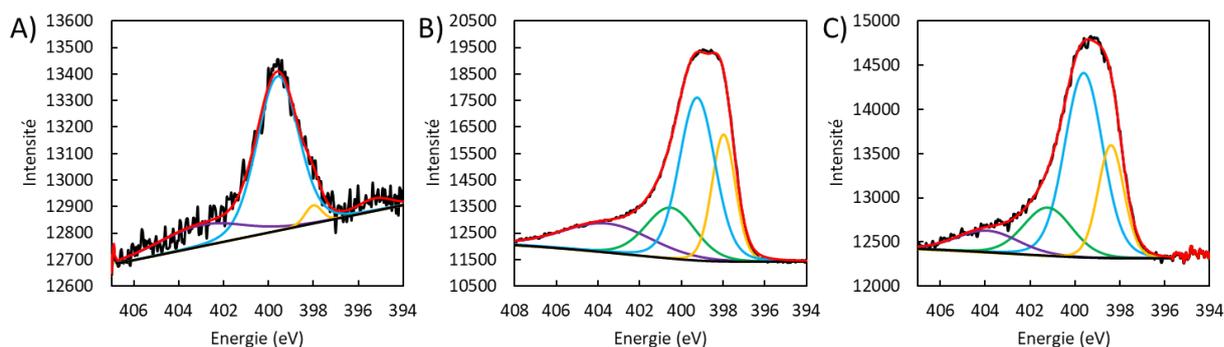


Figure 6-49: Spectres du pic N1s des VACNT aminés A) à 400°C durant 1h B) à 400°C durant 3h C) à 400°C durant 6h

Tableau 6-11: Répartition des sites d'azote en fonction de la durée d'amination (%):

Echantillon	N-Pyr	NH	N-Graph	NOx
NH3 400 1h	3,6	74,8	0	21,6
NH3 400 3h	21,4	42,0	18,1	18,5
NH3 400 6h	21,4	51,5	17,2	10

2.II.2. Traitement des VACNT par l'ozone

Seconde voie de post traitement étudiée, l'oxydation des VACNT sur collecteur d'Al est réalisée en plaçant les échantillons dans une enceinte sous une lampe UV, génératrice d'ozone. Brièvement, quatre échantillons et une pastille d'Al natif sont placés dans la chambre réactionnelle du générateur d'ozone. La lampe UV (28 mW/cm²) permet alors de générer de l'ozone à partir de l'oxygène présent dans l'air ambiant circulant dans la chambre. L'influence de la durée de traitement sera étudiée. Des traitements de 30 min, 1h, 2h, 4h et 8h sont réalisés. L'évolution de la masse des VACNT est présentée en Figure 6-50. Les pastilles d'Al natives présentent une prise de masse négligeable après le traitement oxydant (<0,5 %). L'évolution des masses mesurées sur les pastilles VACNT/Al est donc attribuée uniquement aux VACNT. De manière assez surprenante, le traitement oxydant a pour conséquence une prise de masse des échantillons dès les premiers instants de l'oxydation. Après 30 min de traitement, la prise de masse est déjà de 5,3 %. Après 4h, la prise de masse atteint même 7,2 %. Cette prise de masse pourrait être causée par le greffage de l'oxygène en quantité supérieure à la perte de carbone. Après 8h, on observe une perte de masse de 3,22 % qui peut être liée à la suroxydation des VACNT. Le traitement ne semble en tout cas pas altérer les propriétés macroscopiques des VACNT comme le confirme l'analyse MEB des pastilles après traitement de 4h (Figure 1-6 de l'Annexe 3). Cela confirme que ce traitement ozone est relativement doux. Un traitement plus

brutal oxyderait les nanotubes jusqu'à former du CO₂ et une perte de masse rapide serait observée [44].

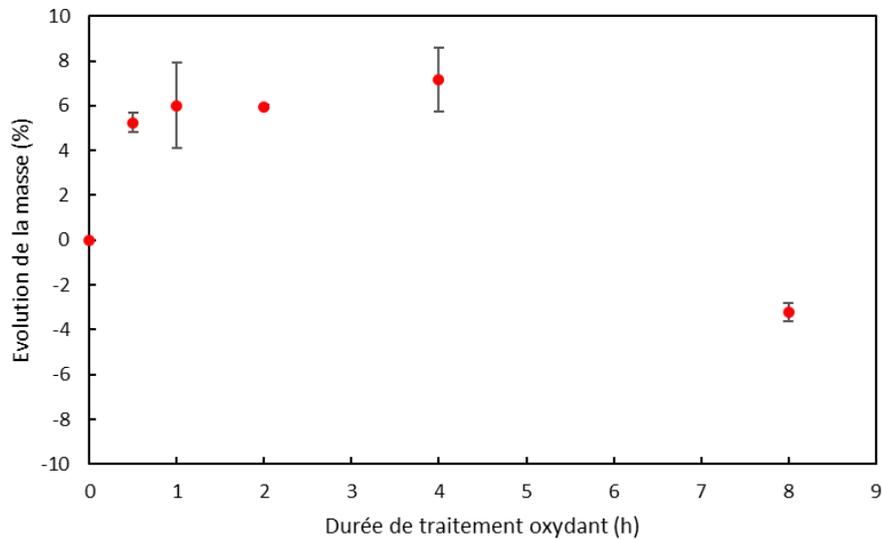


Figure 6-50: Evolution de la masse des VACNT en fonction de la durée du traitement oxydant

Le greffage de fonctions oxygénées doit altérer le caractère graphitique des NTC. Les spectres Raman des VACNT oxydés et les rapports ID/IG sont regroupés dans la Figure 6-51. Le rapport ID/IG avant le traitement oxydant est de 1,2. L'augmentation de la durée du traitement oxydant implique une augmentation du rapport ID/IG. La qualité structurale des VACNT diminue donc lorsque que la durée d'oxydation augmente. Cela démontre en effet que l'ozone oxyde continuellement les VACNT. Après 4h, ce rapport ID/IG atteint la valeur de 1,53. Après 8h de traitement, il est même de 1,94, ce qui confirme la dégradation des tapis, observée par l'évolution de la perte de masse.

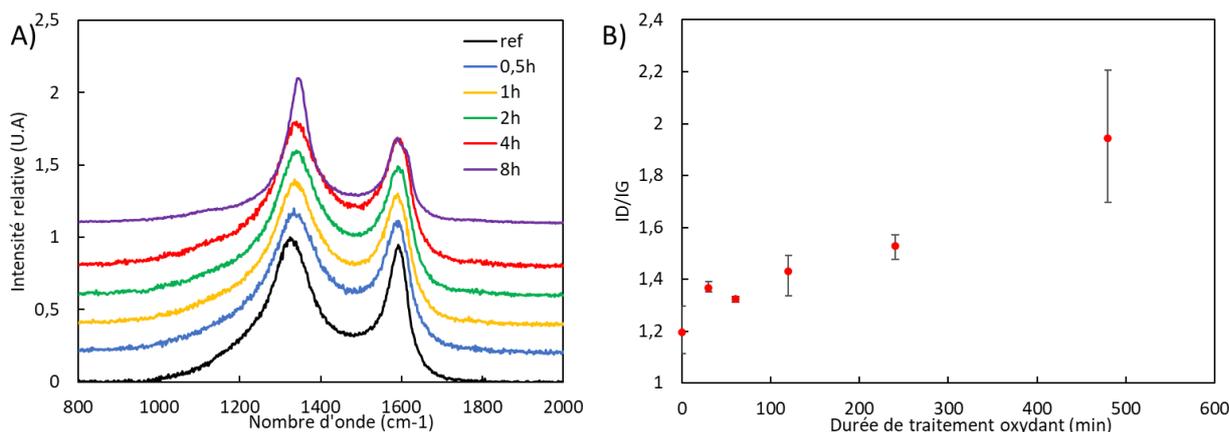


Figure 6-51: A) Spectres Raman des pics D et G des VACNT pour différentes durées d'oxydation; B) Evolution du rapport ID/IG après déconvolution en fonction de la durée du traitement oxydant

Le taux de greffage d'oxygène est mesuré à partir d'analyses XPS. Les spectres de nos échantillons sont présentés en Figure 7 de l'Annexe 3. Les seuls éléments présents sont l'oxygène et le carbone. L'évolution de la quantité d'oxygène est présentée en Figure 6-52. Avant traitement, le taux d'oxygène contenu dans les nanotubes est de 1,3 %. La quantité d'oxygène greffée évolue très rapidement. En effet, après 30min de traitement, 8,3 % d'oxygène sont contenus dans les VACNT. La quantité d'oxygène continue d'augmenter ensuite au fur et à mesure que la durée de traitement s'allonge. Après 4h de traitement, le taux d'oxygène s'élève à 16,2 %. L'évolution de la quantité d'oxygène est donc en adéquation avec l'évolution structurale déterminée par spectroscopie Raman. L'évolution des masses corrélée à ce taux d'oxygène greffé indique qu'une partie du carbone est perdue au cours du traitement oxydant. L'épaisseur du tapis étant conservée, le traitement oxydant agit donc comme un processus de décapage ou d'activation qui se concentre probablement sur les feuillets externes et qui permet de réduire la masse de carbone inactive des tapis.

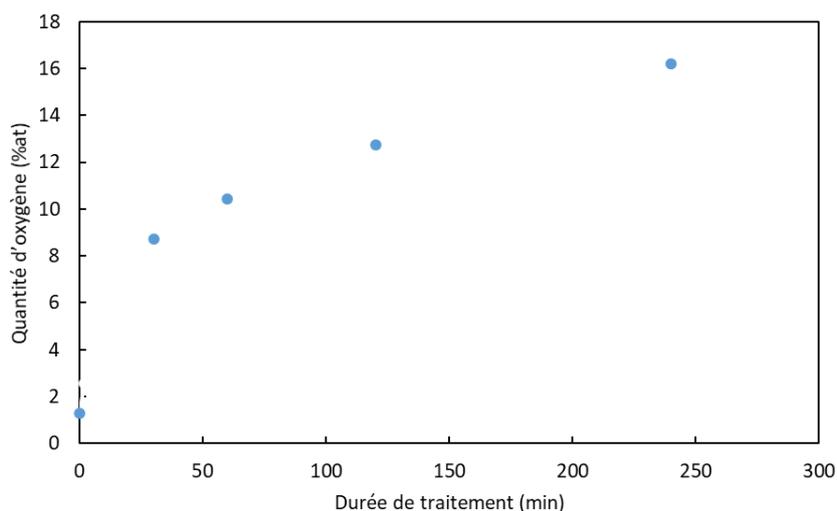


Figure 6-52: Evolution de la quantité d'oxygène déterminée par XPS en fonction de la durée d'oxydation

L'analyse des pics C 1s et O 1s doit donner des informations sur le type de fonctions oxygénées insérées et si la durée de traitement impacte le type de fonction greffée. Sur le pic C1s, les pics à 284,4 eV, 284,7 eV, 285,9 eV, 287,6 eV et 289,1 eV correspondent respectivement aux C-sp², aux C-sp³, aux groupes hydroxyles ou époxy C-O, aux carbonyles C=O et aux carboxyles COOH. L'analyse du pic C 1s montre que le traitement permet bien de créer des défauts à la surface des nanotubes (Figure 6-53 et Figure 1-8 de l'Annexe 3). Ces défauts sont caractérisés par la diminution de la part des carbone sp² au bénéfice des carbone sp³ et des fonctions oxydées lorsque la durée de traitement augmente. Par ailleurs, ces fonctions oxydées ont tendance à évoluer vers des états d'oxydation plus importants (C=O et COOH) (Figure 1-9 de l'Annexe 3 et Figure 6-53.C). Cette évolution est en accord avec le fait que les sites oxydés évoluent vers une forme qui se rapproche progressivement du CO₂ lors de ce traitement.

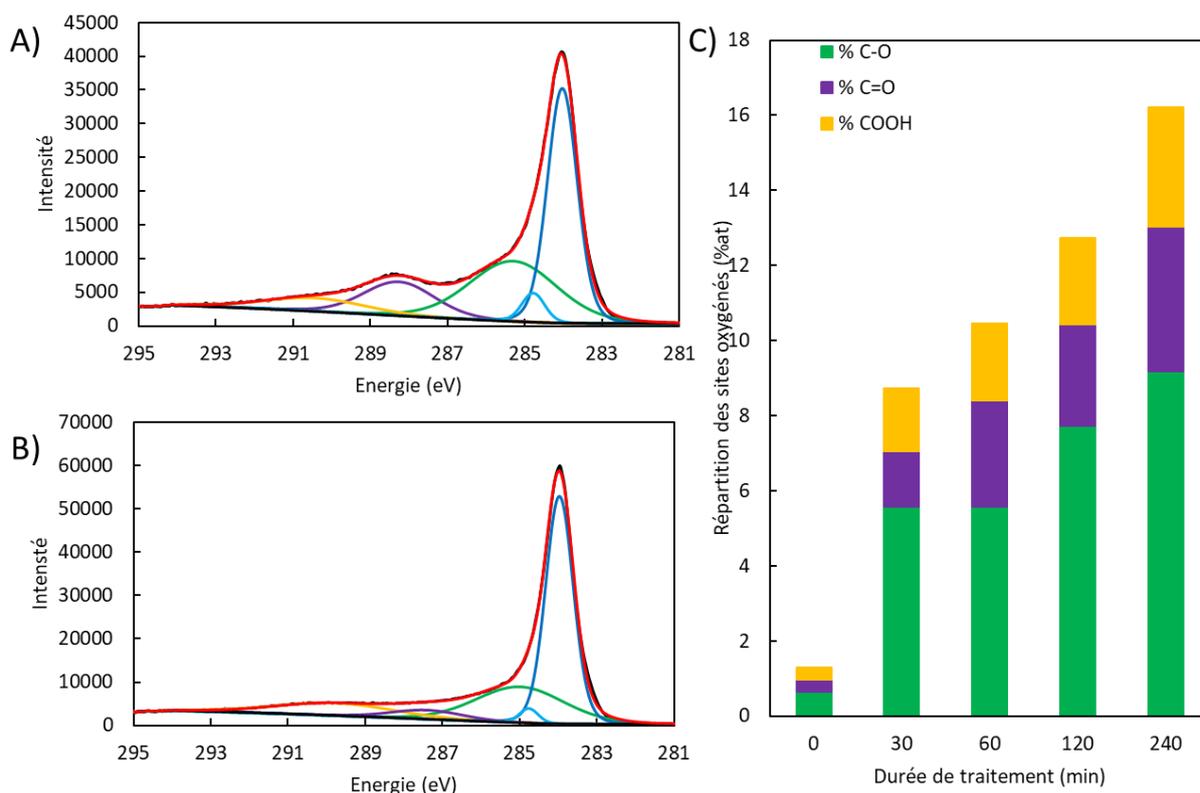


Figure 6-53: Spectres XPS C1s des échantillons des VACNT oxydés 4h (A), et des VACNT brut (B) ; C) Répartition des espèces oxydées déterminée XPS par déconvolution des spectres O1s

2.II.3. Bilan de l'amination et de l'oxydation des VACNT/Al

En conclusion, cette étude démontre que le greffage d'azote en surface des VACNT par post-traitement à des températures compatibles avec l'utilisation de VACNT formés sur collecteur d'aluminium est possible. Quatre types d'azote sont greffés : les Npyr, les Ngraph, les NO_x et aussi des NH. Parmi les températures et durées de traitement étudiées, l'amination à 400°C pendant 3h est celle qui conduit au maximum d'azote greffé (6,55 %) en surface des VACNT. L'oxydation des VACNT par l'ozone pour des traitements de durée différente a pu être réalisée. Jusqu'à 4h de traitement, un gain de masse est même observé et le taux de greffage atteint 16,2 %. Ce traitement s'accompagne toutefois d'une légère perte de carbone probablement sous forme de CO₂ et d'une dégradation de la qualité cristalline. En plus d'augmenter le taux d'oxygène dans les tapis, l'augmentation de la durée de traitement permet également d'augmenter la proportion des sites oxygénés greffés. Ces deux voies permettent donc bien de fonctionnaliser les VACNT/Al sans altérer leurs propriétés macroscopiques. Des

analyses électrochimiques doivent également être menées afin de valider l'intérêt de ces deux fonctionnalisations pour l'application supercondensateur.

2.III. Etudes électrochimiques des VACNT fonctionnalisés

Si le greffage d'azote et d'oxygène a pu être réalisé par des procédés simples qui conservent globalement les propriétés macroscopiques des VACNT, l'influence de cette fonctionnalisation sur les propriétés de stockage électrochimique doit désormais être établie. Cette fonctionnalisation doit par exemple apporter une nouvelle contribution de stockage pseudocapacitif qui doit permettre d'augmenter la quantité de charges stockée par nos électrodes. Les performances électrochimiques des deux post-traitements d'amination et d'oxydation des VACNT ainsi que l'influence des différents paramètres du traitement seront donc évaluées dans cette partie dans l'optique de sélectionner les traitements les plus prometteurs et réaliser des dispositifs pile-bouton à haute densité d'énergie.

2.III.1. VACNT aminés

Afin d'évaluer l'influence de l'azote inséré par post-traitement et de déterminer le traitement le plus pertinent, les VACNT aminés sont étudiés par des méthodes électrochimiques, toujours dans une configuration demi-pile dans TEABF₄/AcN 1M sur une première plage de potentiel correspondant à l'utilisation comme électrode positive (entre 0 et 1,4 V) et une seconde plage de potentiel comprise entre 0 et -1,4 V pour l'utilisation comme électrode négative. Quatre lots de VACNT aminés à différentes températures et durées ont été caractérisés. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 6-12. Les performances électrochimiques de ces matériaux à 5 mV/s sont présentées sur chacune des plages de potentiel en Figure 6-54 A et B et dans le Tableau 6-12. Les CV à différentes vitesses de ces VACNT sont présentées en Figure 1-10 de l'Annexe 3 et sont exploitées afin de déterminer la contribution pseudocapacitive grâce au modèle de Trasatti.

Tableau 6-12: Tableau récapitulatif des propriétés des VACNT et des performances électrochimiques avec: h l'épaisseur du tapis, ρ_v la masse volumique, N et O les pourcentages atomiques d'azote et d'oxygène, C_5^+ et C_5^- les capacitances

massiques à 5 mV/s sur les fenêtres positive et négative et $C_{200}/C_5 +$ et $C_{200}/C_5 -$ les rétention de capacitance à 200 mV/s

Echantillon	h (μm)	m_v (mg/cm^3)	N (%)	O (%)	$C_5 +$ (F/g)	$C_{200}/C_5 +$ (%)	Part pseudo capacitive +	$C_5 -$ (F/g)	$C_{200}/C_5 -$ (%)	Part pseudo capacitive -
VACNT non traités	120	212	0	1,3	43,8	56,6	17,5	43,4	52,7	17,7
NH3 400°C 3h	105	173	6,55	3,19	55,5	41	30,3	61	36,2	31,7
NH3 600°C 3h	105	161	0,94	0,89	43,2	65	14,4	44,7	62,5	12,1
NH3 400°C 1h	100	120	0,38	0,66	46,6	60,3	15,7	53,5	57,1	16,4
NH3 400°C 6h	100	123	1,76	1,06	45,3	70,8	14,5	43,9	67,1	11,9

Les performances électrochimiques de ces matériaux à 5 mV/s sont présentées sur chacune des plages de potentiel en Figure 6-54.A et B. On peut noter que les VACNT fonctionnalisés peuvent être utilisés sur les mêmes bornes que les VACNT non traités sans phénomène rédox irréversible. Sur la fenêtre positive (Figure 6-54.B), la capacitance de la majorité des échantillons aminés est très proche de celles des VACNT de référence. Seuls les VACNT NH3 400°C 3h, contenant le plus d'hétéroatomes présentent des capacitances supérieures en raison d'une part importante de pseudocapacitance. Pour les autres VACNT post-traités par amination, celle-ci reste stable voire diminue par rapport aux VACNT de référence. Pour ces VACNT post traités qui contiennent peu d'azote par rapport aux VACNT NH3 400°C 3h les sites majoritaires ont été attribués à de l'azote dans les NH. Il est donc possible de conclure que ceux-ci contribuent peu à la pseudocapacitance dans cet électrolyte. Ce constat est étayé notamment en comparant les NH3 400 1h aux NH3 400 6h et aux NH3

600 3h qui possèdent des taux de NH très différents sans modification majeure de la contribution pseudocapacitive. Sur ces trois échantillons, l'influence du rapport N_{pyr}/N_{graph} est difficile à quantifier car il y a très peu de sites réactifs susceptibles d'apporter une contribution pseudocapacitive. Par conséquent, la rétention de capacitance à haute vitesse de balayage est plus intéressante pour ces échantillons contenant peu d'azote. Il est à noter que l'ensemble des capacitances provenant des phénomènes capacitifs reste comparable pour l'ensemble des échantillons ce qui confirme que les traitements occasionnent peu de changements significatifs de la surface accessible. Ces tendances se reproduisent sur la fenêtre de potentiel négative (Figure 6-54.A). Les VACNT NH₃ 400°C 3h présentent en effet une capacitance de 61,0 F/g supérieure à la référence tandis que les autres VACNT aminés possèdent des capacitances comparables aux VACNT non traités. Les VACNT NH₃ 400°C 3h voient également leur part de contribution pseudocapacitive augmenter et leur rétention de capacitance baisser alors que l'effet inverse est observé sur les autres VACNT aminés. Ces écarts peuvent être expliqués par la plus forte teneur en hétéroatomes de ce lot, que ce soit de l'azote ou de l'oxygène.

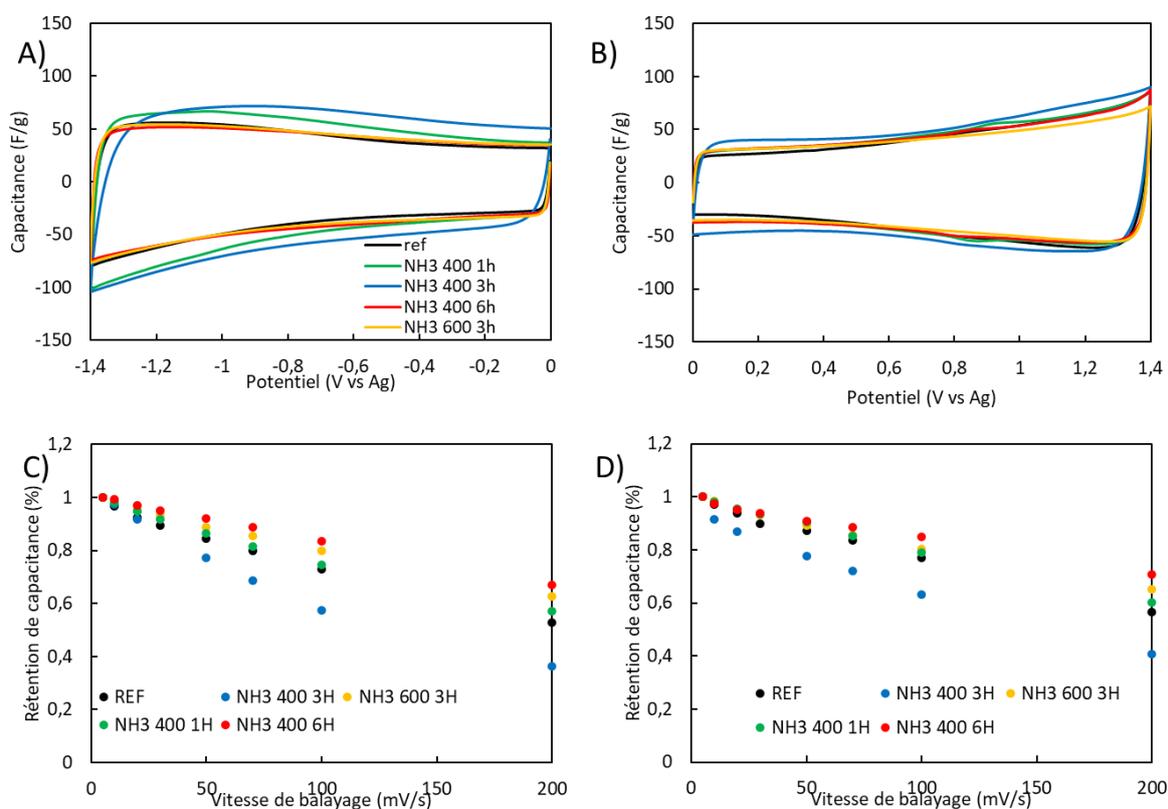


Figure 6-54: Capacitances à 5mV/s des VACNT pour différentes températures et durées d'amination à et rétention de capacitance dans TEABF₄/AcN 1M entre 0 et -1,4 V (A et C) et entre 0 et 1,4 V (B et D)

Ces tapis sont ensuite analysés par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) entre 200 kHz et 5 mHz au potentiel de circuit ouvert (environ 0 V) sur une amplitude de potentiel de 10mV. Les diagrammes de Nyquist de ces échantillons ainsi que les capacités complexes sont présentés en Figure 6-55. Les valeurs caractéristiques de ces tapis sont regroupées dans le Tableau 6-13.

Tableau 6-13 : Valeurs d'impédances caractéristiques des VACNT aminés avec R_{ct} la résistance au transfert de charge, f_{DLC} la fréquence à partir de laquelle l'électrode se comporte comme un supercondensateur, f_c la fréquence à partir de laquelle la capacité complexe réelle atteint le plateau et f_0 et t_0 respectivement la fréquence et le temps caractéristiques de l'électrode définis à partir de la capacité complexe imaginaire

Echantillon	R_{ct} (Ω)	f_{DLC} (mHz)	f_c (mHz)	C' (F/g)	f_0 (mHz)	t_0 (s)
Ref	0,8	85	80	32,6	175	5,7
400°C NH3 3h	1,4	12	8	42,8	63	15,9
600°C NH3 3h	0,7	55	38	32,2	120	8,3
400°C NH3 1h	0,4	51	35	32	166	6,0
400°C NH3 6h	0,5	51	40	32,7	160	6,3

Pour rappel, le Nyquist de l'échantillon de référence est constitué aux hautes fréquences d'un demi-cercle identifié comme la R_{ct} , d'une quasi-droite aux fréquences intermédiaires dont le coefficient directeur renseignerait sur le transfert de masse et d'une quasi-droite verticale indiquant le fonctionnement capacitif de l'électrode (Partie 3.IV Annexe 2). Les diagrammes de Nyquist des échantillons post-traités aux fréquences intermédiaires et basses présentent les mêmes caractéristiques que celui des VACNT bruts. Aux hautes fréquences, une seconde R_{ct} dont l'origine n'est pas déterminée semble apparaître sur les NH3 400°C 3h et sur les NH3 400°C 6h. La largeur de la première R_{ct} est d'autant plus importante que les effets pseudocapacitifs calculés par CV sont importants. A l'exception des VACNT NH3 400°C 3h, le coefficient directeur de la quasi-droite aux fréquences intermédiaires (de 10 à 70 Ω) de l'ensemble des échantillons, est similaire ce qui indiquerait que la fonctionnalisation impacte peu la diffusion des ions dans le matériau. Cela pouvait être attendu vu le faible de taux

fonctionnalisation. Le coefficient directeur de cette quasi-droite est inférieur pour les VACNT NH3 400°C 3h ce qui indique que la diffusion des ions dans le matériau est ralentie. Les capacitances complexes réelles sont présentées en Figure 6-55.B. Elles sont en accord avec l'étude menée par CV. Ce sont les VACNT non traités qui peuvent être utilisés aux plus hauts régimes, ce qui confirme l'évolution de la fréquence de fonctionnement idéale déterminée sur les Nyquist. L'ensemble des VACNT aminés ont encore une fois des comportements assez proches entre eux et comparables aux VACNT de la référence à l'exception des VACNT NH3 400°C 3h. Ces tendances sont confirmées en Figure 6-55.C par l'étude des capacitances complexes imaginaires et des f_0 et des t_0 .

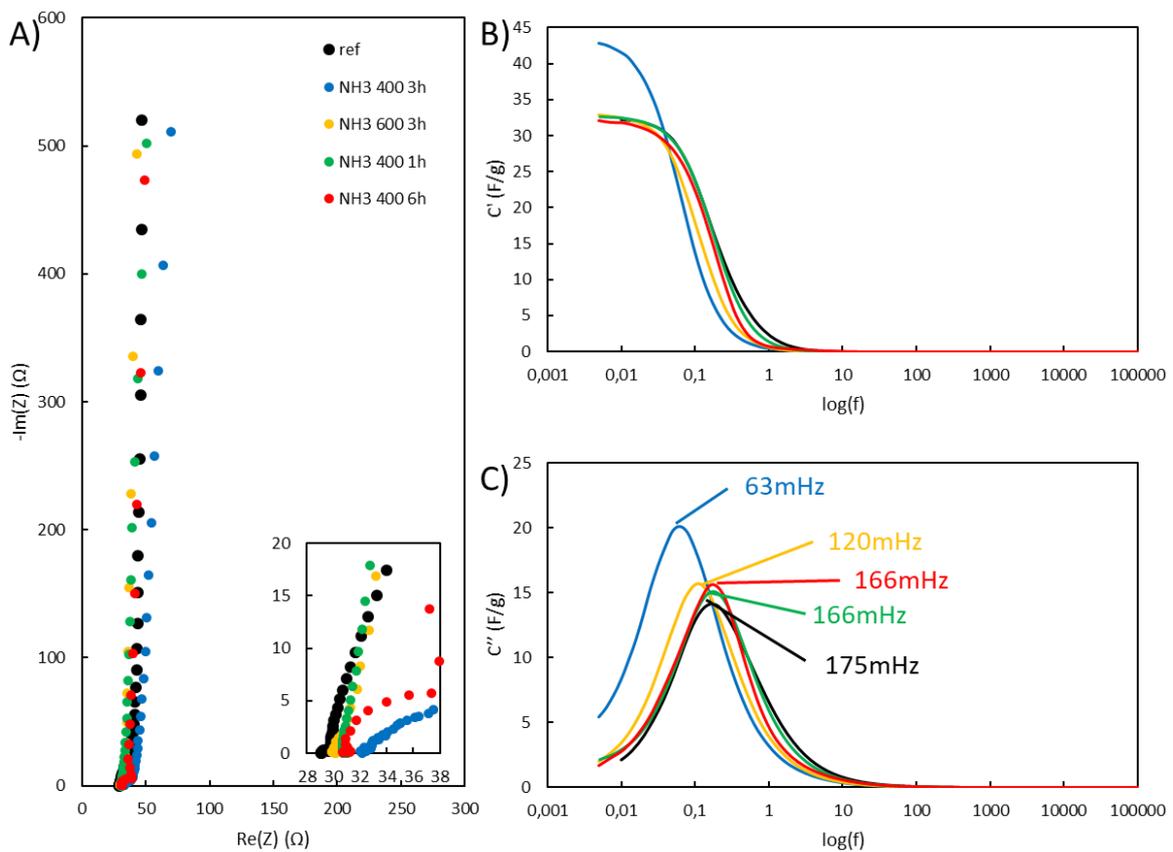


Figure 6-55: A) Diagrammes de Nyquist des VACNT aminés B) et C) Capacitance massique complexe des VACNT

Les études électrochimiques réalisées en demi-pile montrent que le traitement d'amination de 3h à 400°C est le plus pertinent dans l'objectif d'améliorer les capacitances des électrodes et augmenter l'énergie du dispositif. Deux tapis de VACNT NH3 400°C 3h ont été ensuite assemblés afin de réaliser un dispositif supercondensateur au format pile bouton CR2032. Les capacitances de l'électrode positive étant légèrement inférieures à celles de

l'électrode négative (55,5 F/g entre 0 et 1,4 V contre 61,0 F/g entre 0 et -1,4 V), le tapis sélectionné afin de constituer cette électrode est légèrement plus dense que celui jouant le rôle d'électrode négative (129 mg/cm³ et 118 mg/cm³). Les tapis possèdent par contre la même épaisseur de 130 µm. Ce dispositif ainsi formé est analysé par CV à différentes vitesses de balayage allant de 10 mV/s à 1000 mV/s. Les CV et les capacités massiques à différentes vitesses de balayage sont présentées en Figure 6-56.

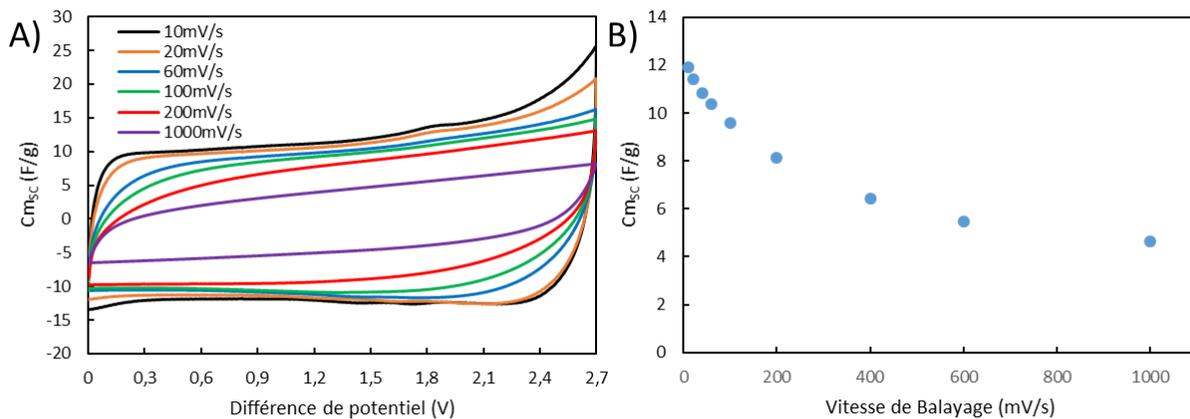


Figure 6-56: A) Capacitance massique du dispositif VACNT NH₃ 400 3h en pile bouton dans TEABF₄/AcN 1M à différentes vitesses de balayage ; B) Evolution de la capacitance du dispositif VACNT NH₃ 400 3h en fonction de la vitesse de balayage

Cette pile bouton a pu être testée jusqu'à une différence de potentiel de 2,7 V lors de la charge tout comme le sont les dispositifs à base de VACNT non traités. Les CV présentent un profil rectangulaire pour l'ensemble des vitesses de balayages étudiées (Figure 6-56.A). A 10 mV/s, la capacitance massique du supercondensateur est de 11,9 F/g par rapport à la masse totale de matériau actif (55,2 mF/cm², 2,12 F/cm³). Cette capacitance surpasse celle des VACNT non fonctionnalisés (6,9 F/g). La rétention de capacitance de ce supercondensateur est quand même de 68,0 % à 200 mV/s comparé aux 94,5 % pour les VACNT bruts. Ces résultats confirment l'ensemble des observations tenues lors des tests en configuration demi-pile. Des charges/décharges galvanostatiques successives à différents régimes sont réalisées sur le supercondensateur avec une différence de potentiel de 2,7 V. Les énergies et les puissances de cette pile bouton sont reportées dans des diagrammes de Ragone (Figure 6-57). A un régime lent de 0,25 A/g (équivalent à une vitesse de balayage de 10 mV/s), ce supercondensateur présente des densités d'énergie de 13,7 Wh/kg et 1,70 mWh/cm³ contre 6,4 Wh/kg et 0,68 mWh/cm³ à 0,7 A/g pour les VACNT bruts. Ce dispositif à base VACNT aminés atteint

également des puissances maximales équivalentes au supercondensateur constitué des VACNT non fonctionnalisés (13,0 kW/kg et 1,61 W/cm³ pour les aminés contre 13,6 kW/kg et 1,46 W/cm³ pour les bruts). Cependant, les régimes de fonctionnement pour lesquels l'énergie maximale est accessible sont plus faibles pour le dispositif contenant les VACNT aminés. En effet, pour des régimes de 5 A/g, seule 31 % de l'énergie est disponible pour les VACNT aminés contre 79 % à 6 A/g pour les VACNT bruts.

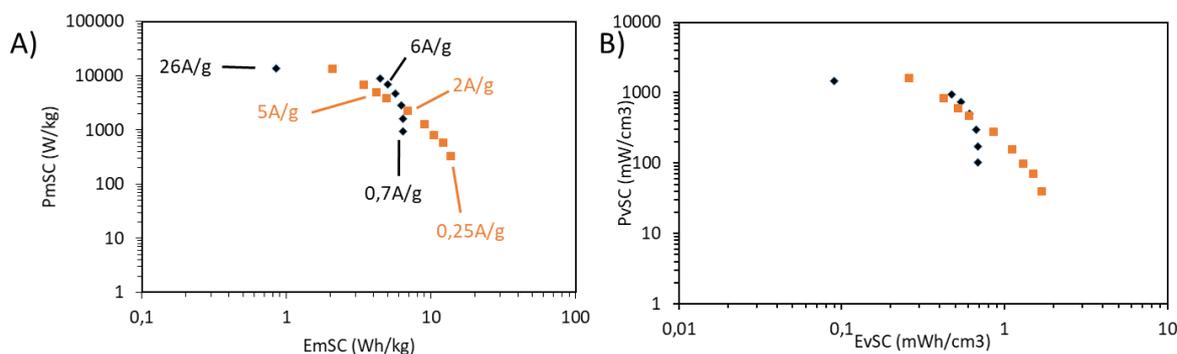


Figure 6-57: Diagrammes de Ragone massique (A) et volumique (B) du dispositif symétrique à base de VACNT aminés à 400°C 3h (orange) et du dispositif symétrique composé de VACNT bruts (noir)

L'amination des VACNT a donc été étudiée dans l'optique d'augmenter l'énergie stockée par les électrodes. Des gains de quelques F/g ont pu être obtenus sur les plages de potentiels positives et négatives pour les VACNT faiblement fonctionnalisés. Le traitement le plus prometteur est le traitement de 3h à 400°C qui permet de greffer plus d'hétéroatomes et montre les gains les plus importants de capacitance (55,5 F/g sur la positive et 61 F/g sur la négative). L'augmentation de cette capacitance est due à des phénomènes pseudocapacitifs. Le régime de fonctionnement optimal de ces électrodes est tout de même inférieur à celui des VACNT non fonctionnalisés en raison de la part plus importante des phénomènes pseudocapacitifs plus lents cinétiquement que le stockage électrostatique. Une pile bouton fonctionnant avec une différence de potentiel 2,7 V a été étudiée. Elle possède une énergie supérieure aux VACNT non traités tout en conservant leur puissance maximale.

2.III.2. VACNT oxydés

Afin d'évaluer l'intérêt de l'oxydation pour le stockage de l'énergie, des analyses électrochimiques sont conduites sur des tapis de VACNT ayant connus différentes durées de post-traitement. Les caractéristiques des tapis analysés sont regroupées dans le Tableau 6-14.

Tableau 6-14: Caractéristiques des VACNT oxydés en fonction de la durée du traitement ozone

Echantillon	Epaisseur (μm)	Masse volumique (mg/cm^3)	Pourcentage atomique d'oxygène
Ref	120	212	1,3
O3 30 min	105	163	8,7
O3 1h	110	190	10,5
O3 2h	110	212	12,8
O3 4h	105	173	16,2

Les CV des VACNT oxydés à 5 mV/s sur les plages de potentiels positive et négative sont présentées en Figure 6-58 et les capacitances de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau 6-15. Pour les balayages dans le domaine des potentiels négatifs (Figure 6-58.A), un élargissement des voltammogrammes est observé entre -1 et 0 V pour les VACNT oxydés par rapport aux VACNT bruts. Cet élargissement est d'autant plus marqué que la durée d'oxydation (et donc la quantité d'oxygène incorporée) est importante. Cela s'accompagne d'une augmentation continue de la capacitance de 43,4 F/g jusque 92,9 F/g pour les VACNT oxydés 4h entre 0 et -1,4 V. La Figure 6-58.B montre les CV 0 et 1,4 V des VACNT oxydés. Quel que soit le degré d'oxydation, les VACNT peuvent être utilisés sur cette plage de potentiel sans qu'ils soient suroxydés irréversiblement. Les profils des voltammogrammes sont modifiés avec l'augmentation de la durée d'oxydation. En effet, les courants augmentent entre 0 et 0,7 V et diminuent entre 0,8 et 1,4 V par rapport aux VACNT bruts. Le changement de forme des CV est identique à celui observée par Kim *et al.* [38] pour des VACNT oxydés électrochimiquement. Cette évolution est également accompagnée d'une modification de la capacitance (Figure 6-59.B). Si la capacitance massique s'abaisse légèrement pour une durée de traitement d'1 h (42,4 F/g), pour des durées d'oxydation plus longues, elle augmente jusqu'à atteindre 69,9 F/g après 4h d'oxydation. Ces augmentations de capacitance peuvent être dues à une augmentation de la surface spécifique qui pourrait être engendrée par la perte de carbone sur

les feuillets externes et/ou à l'ouverture des nanotubes [45], [46] permettant l'accès à l'électrolyte à la porosité interne des NTC. L'apparition de phénomènes pseudocapacitifs [46] permettant d'augmenter la quantité de charges stockée par le matériau est également rapportée.

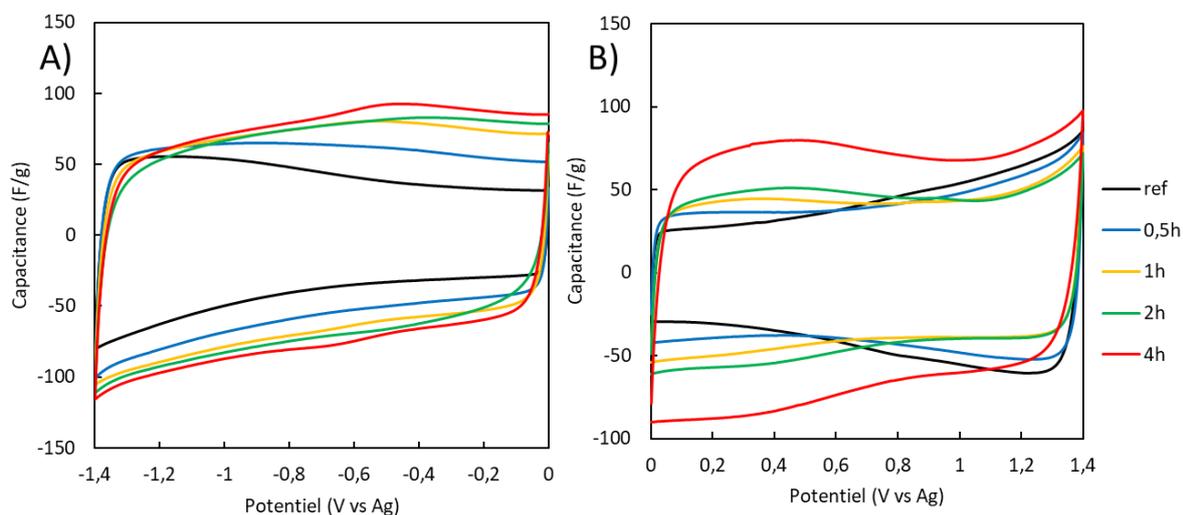


Figure 6-58: Capacitances des VACNT à différents degrés d'oxydation à 5mV/s dans TEABF₄/AcN 1M entre 0 et -1,4 V (A), entre 0 et 1,4 V (B)

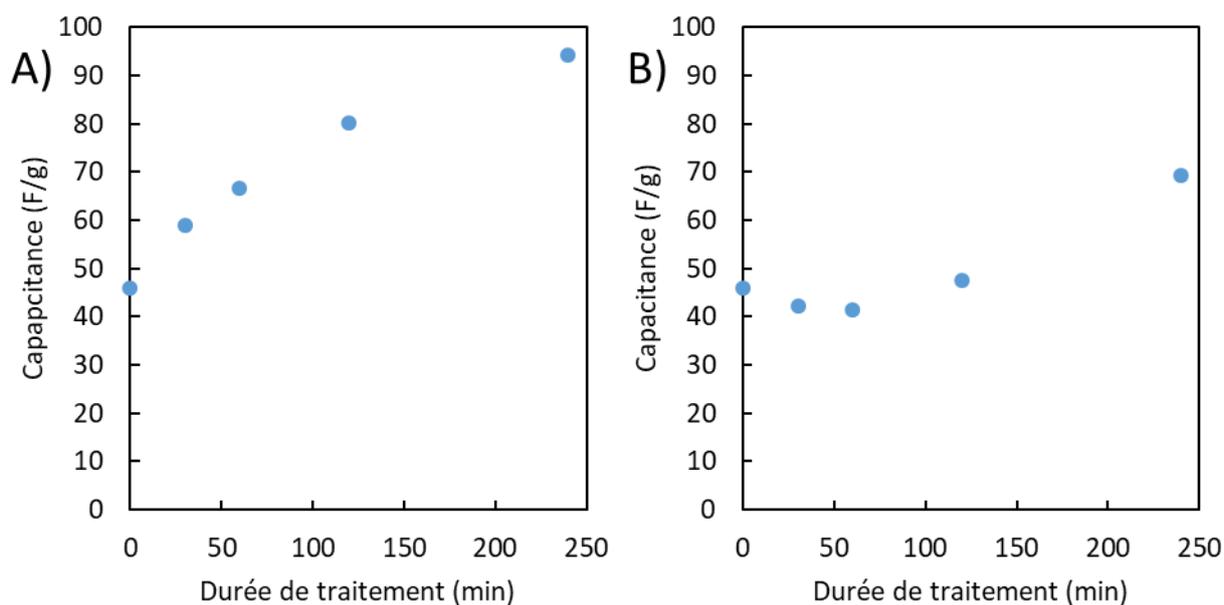


Figure 6-59: Evolution de la capacitance des VACNT à 5 mV/s dans TEABF₄/AcN 1M en fonction de la durée d'oxydation entre 0 et -1,4 V (A), entre 0 et 1,4 V (B)

Tableau 6-15: Capacitances massiques, surfaciques et volumiques des VACNT oxydés sur les deux plages de potentiel en fonction de la durée d'oxydation et contribution pseudocapacitive pour chaque plage

Echantillon	Capacitance	Capacitance	Contributions
	Plage positive	Plage négative	pseudocapacitives
	C _m C _s C _v	C _m C _s C _v	(%) [0-1,4V] [-1,4-0V]
Ref	43,8 F/g	43,4 F/g	17,5 %
	111,5 mF/cm ²	110,6 mF/cm ²	17,7 %
	9,28 F/cm ³	9,21 F/cm ³	
O3 30min	42,9 F/g	59,0 F/g	17,3 %
	73,5 mF/cm ²	101,2 mF/cm ²	18,2 %
	7,00 F/cm ³	9,64 F/cm ³	
O3 1h	42,4 F/g	69,8 F/g	22,6 %
	88,5 mF/cm ²	145,7 mF/cm ²	22,2 %
	8,05 F/cm ³	13,25 F/cm ³	
O3 2h	46,5 F/g	77,5 F/g	26,4 %
	108,6 mF/cm ²	180,8 mF/cm ²	26,2 %
	9,87 F/cm ³	16,40 F/cm ³	
O3 4h	69,9 F/g	92,9 F/g	28,5 %
	126,7 mF/cm ²	168,4 mF/cm ²	36,7 %
	12,07 F/cm ³	16,03 F/cm ³	

Des CV sont ensuite réalisées à différentes vitesses de balayage afin de pouvoir mesurer la rétention de capacitance lorsque le régime augmente et définir la part de phénomènes pseudocapacitifs. Ces CV des VACNT sont présentées en Figure 1-11 de l'Annexe 3. Les rétentions de capacitance de ces échantillons en fonction de la vitesse de balayage sur les deux plages de potentiel sont présentées en Figure 6-60. La baisse de la rétention de capacitance est globalement corrélée avec l'augmentation de la durée d'oxydation sur les potentiels positifs et négatifs. Cet abaissement de la rétention de capacitance des VACNT oxydés a déjà été observé par Kim *et al.* [38] qui l'attribuent à des interactions plus fortes entre les ions et les sites oxydés. Si la nature des interactions n'est pas précisée, il est possible qu'elles comprennent des phénomènes pseudocapacitifs. La part de cette contribution pseudocapacitive est évaluée par le modèle de Trasatti et est reportée dans le Tableau 6-15. Sur la plage négative, l'augmentation de la durée de d'oxydation est synonyme d'augmentation de la contribution pseudocapacitive. Cette augmentation suit la tendance de

la quantité d'oxygène greffée déterminée par XPS. Il est donc assez difficile de privilégier quel type de fonction oxygénée permet de contribuer à la pseudocapacitance ainsi que le mécanisme impliqué sur cette plage. Le mécanisme le plus connu est lié à la réduction des C=O comme dans le cadre des quinones [47]. Vers les potentiels positifs, comme pour la capacitance, les effets pseudocapacitifs diminuent très légèrement pour de courtes durées d'oxydation malgré l'ajout d'oxygène et augmentent aux longues durées de traitement. Kyotani *et al.* [48] associent les phénomènes pseudocapacitifs vers les potentiels positifs à l'oxydation des fonctions C-O en radicaux-cations. Ce mécanisme semble insuffisant pour expliquer la pseudocapacitance. En effet, vers les potentiels positifs les VACNT oxydés 30 et 60 min possèdent une capacitance inférieure à celle des VACNT bruts en dépit du greffage de fonctions C-O. La capacitance liée à la double couche électrochimique augmente (de 36,1 F/g à 58,9 F/g) au fur et à mesure que la durée de l'oxydation s'accroît. Cette hausse de la capacitance double couche peut être liée due à une augmentation de la surface spécifique liée au traitement oxydant [49] ou à une interaction électrostatique plus forte de l'oxygène permettant de stocker plus d'ions en surface [50], [51]. L'hypothèse de l'élargissement de la surface spécifique est concordante avec la perte de carbone progressive mesurée et la littérature [45], [46], toutefois, l'effet est moins marqué côté positif où la capacitance liée à la double couche est relativement stable (de 36,5 à 34,2 F/g) à part pour l'échantillon oxydé 4h (50 F/g). Des analyses complémentaires de l'évolution éventuelle de la porosité de nos matériaux (par BET notamment) doivent être menées afin de mieux comprendre le phénomène et l'influence du traitement oxydant.

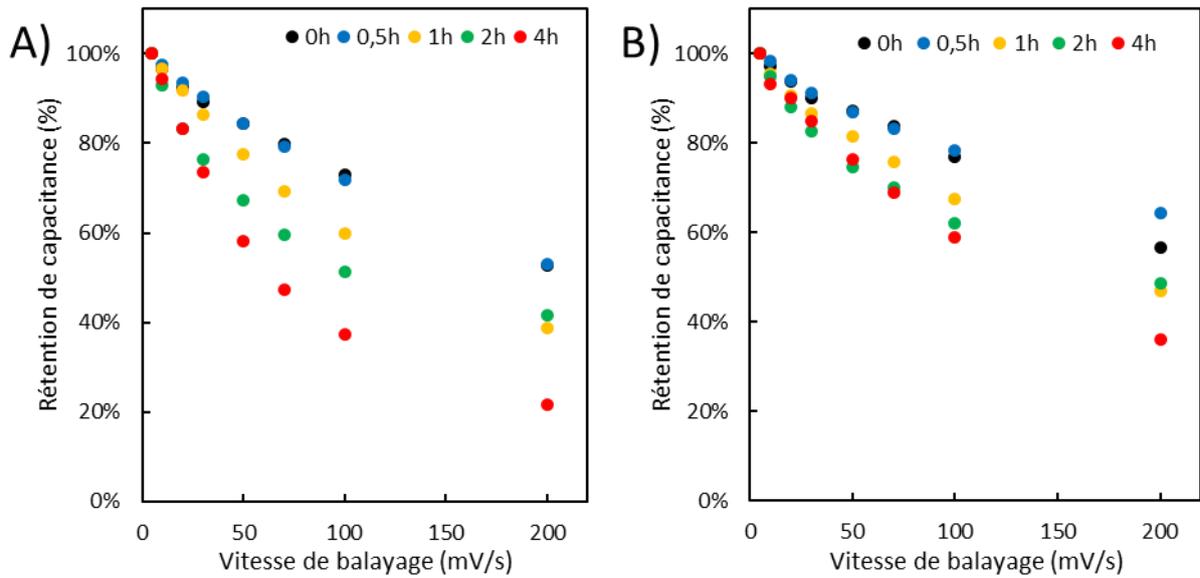


Figure 6-60: Rétention de la capacitance des VACNT en fonction de la durée d'oxydation entre 0 et -1,4 V (A), entre 0 et 1,4 V (B)

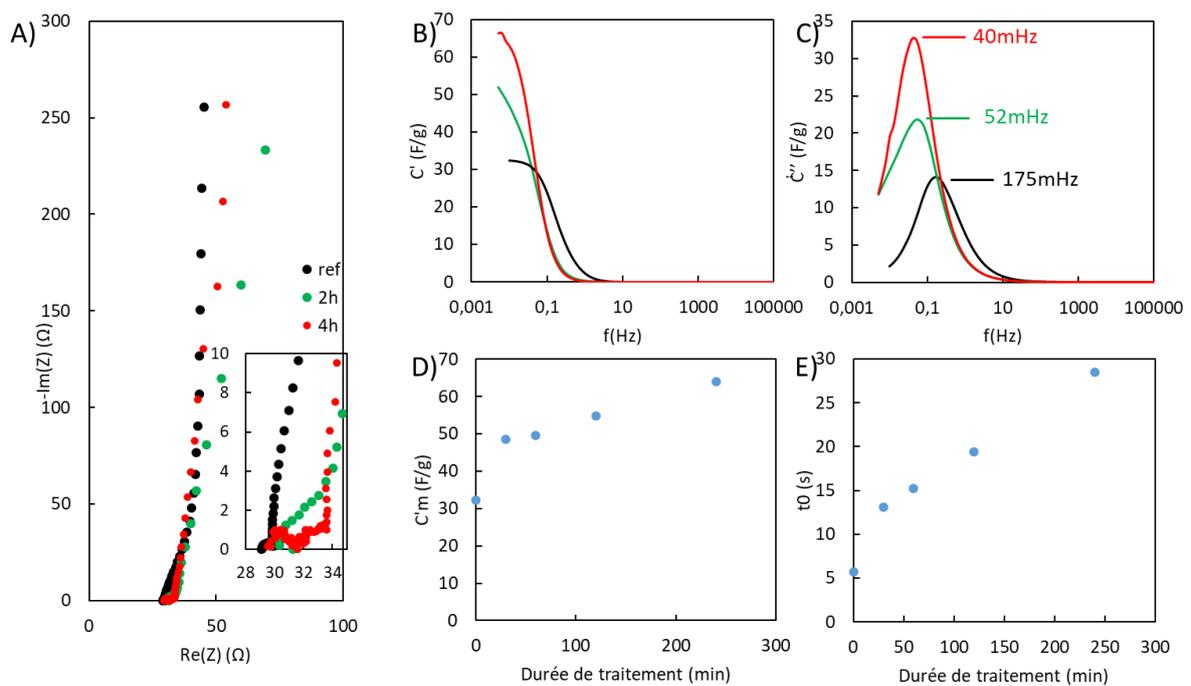


Figure 6-61: A) Diagrammes de Nyquist des VACNT bruts (noir), des VACNT oxydés 2h (vert) et 4h (rouge) B) et C) Capacitance massique complexe des mêmes VACNT D) Evolution de la capacitance complexe en fonction de la durée d'oxydation des VACNT E) Evolution du temps propre des VACNT en fonction de la durée d'oxydation

Ces tapis sont également analysés par spectroscopie d'impédance entre 200 kHz et 5 mHz au potentiel de circuit ouvert sur une amplitude de potentiel de 10 mV et les diagrammes de Nyquist de ces échantillons ainsi que les capacitances complexes sont présentés en Figure 6-61. La description des VACNT brut a déjà été effectuée en partie 3.IV de l'Annexe 2 et dans la partie précédente concernant l'amination. A la sortie du demi-cercle, les VACNT oxydés

présentent une seconde Rct ou un Warburg dont l'interprétation reste à déterminer. Les Rct des VACNT bruts, oxydés 2h et oxydés 4h sont respectivement de 0,8 Ω , 1 Ω et 2 Ω . La Rct augmente avec la durée de traitement ce qui est en accord avec l'apport de phénomènes pseudocapacitifs lorsque le taux de fonctionnalisation augmente [38]. La diffusion des ions serait également facilitée dans le matériau lorsque celui-ci est fonctionnalisé comme le montre la pente de la quasi-droite aux fréquences intermédiaires. Les évolutions des capacitances complexes réelles des VACNT bruts, des VACNT oxydés 2h et des VACNT oxydés 4h sont montrées en Figure 6-61.B et C. Les capacitances complexes réelles à basse fréquence de ces matériaux sont respectivement de 32,6 F/g, 51,8 F/g et 66,3 F/g pour les VACNT non traités, oxydés 2h et oxydés 4h, ce qui confirme les résultats obtenus par CV. Le plateau capacitif des VACNT oxydés se décale cependant vers les basses fréquences (20 mHz pour les VACNT bruts, et ce plateau n'est pas atteint à 5 mHz pour les VACNT oxydés) avec l'augmentation de la durée de traitement. Les capacitances complexes imaginaires (Figure 6-61.C) montrent une évolution similaire de la fréquence caractéristique f_0 (80 mHz pour les VACNT non traités, 52 mHz pour les VACNT oxydés 2h et 40 mHz pour les VACNT oxydés 4h) ce qui est en accord avec l'augmentation de la quantité de charges stockées sur l'électrode liée aux phénomènes pseudocapacitifs et avec la dégradation de la qualité structurale déterminée par spectroscopie Raman, qui abaisse la conductivité intrinsèque des VACNT [52]. Sur l'ensemble de ces caractérisations électrochimiques, malgré un régime plus lent, ce sont les VACNT oxydés 4h qui présentent les meilleures capacitances et ils doivent donc permettre de stocker le plus d'énergie. Ce sont donc ces nanotubes qui seront conservés par la suite.

Dans le cas d'une application supercondensateur, les électrodes doivent démontrer une bonne rétention de la capacitance après de nombreux cycles de charge/décharges. Les VACNT oxydés, s'ils montrent des performances électrochimiques très intéressantes, sont réputés pour avoir une stabilité assez faible selon Kim *et al.* [38]. Des études de stabilité de nos électrodes à base de nanotubes oxydés durant 4h sont effectuées en demi-pile par CV à 20 mV/s sur les plages positives (Figure 6-62) et négatives (Figure 6-63).

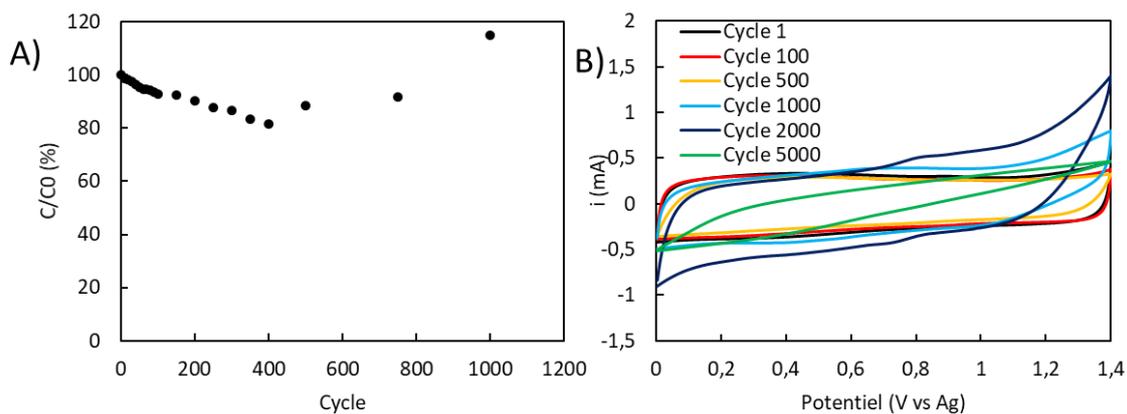


Figure 6-62: A) Evolution de capacitance entre 0 et 1,4 V après 1000 cycles à 20 mV/s dans TEABF₄/AcN 1M B) CV des cycles 1, 100, 500, 1000, 2000 et 5000 à 5 mV/s

Entre 0 et 1,4 V, la stabilité de l'électrode est assez faible. En effet, après 500 cycles, seule 80 % de la capacitance initiale est conservée (Figure 6-62.A). Cette baisse de la capacitance s'accompagne d'un rétrécissement des voltammogrammes qui peut être causée par la perte de fonctions oxydées et d'une augmentation de la résistivité (Figure 6-62.B). Au-delà des 500 cycles, les CV présentent une réponse différente avec une oxydation irréversible qui ressemble à l'oxydation du substrat à partir de 1,1 V. Ce phénomène s'amplifie au fur et à mesure de cycles et à 5000 cycles, le signal est devenu complètement résistif. Vraisemblablement l'électrode se dégrade rapidement et des études complémentaires doivent être menées afin de comprendre cette dégradation. Sur la plage négative, la rétention de la capacitance est tout à fait acceptable (89 % de la capacitance initiale après 6000 cycles) (Figure 6-63.A). Cette baisse de la capacitance est probablement liée à la baisse des contributions pseudocapacitives ou à des pertes de fonctions oxydées car sur Figure 6-63.B, les voltammogrammes sont plus rectangulaires.

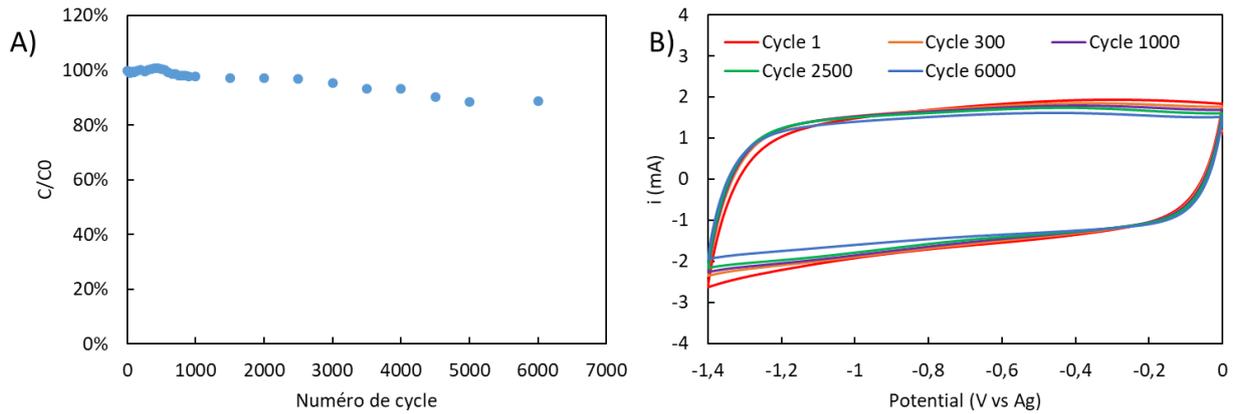


Figure 6-63: A) Evolution de capacitance entre 0 et -1,4V après 6000 cycles à 20 mV/s dans TEABF4/AcN 1M B) CV des cycles 1, 300, 1000, 2500 et 6000

Les VACNT oxydés durant 4h présentant les performances les plus élevées, ils sont assemblés en pile bouton. Les capacitances entre l'électrode positive et négative étant inégales, deux tapis de caractéristiques différentes sont associés afin d'équilibrer les charges entre les deux électrodes. L'électrode positive est constituée d'un tapis de 100 μm et de masse volumique de 180 mg/cm^3 et l'électrode négative possède la même épaisseur mais une masse volumique de 129 mg/cm^3 . Ce dispositif est étudié par CV à différentes vitesses de balayage allant de 10 mV/s à 1000 mV/s qui sont présentées en Figure 6-64.

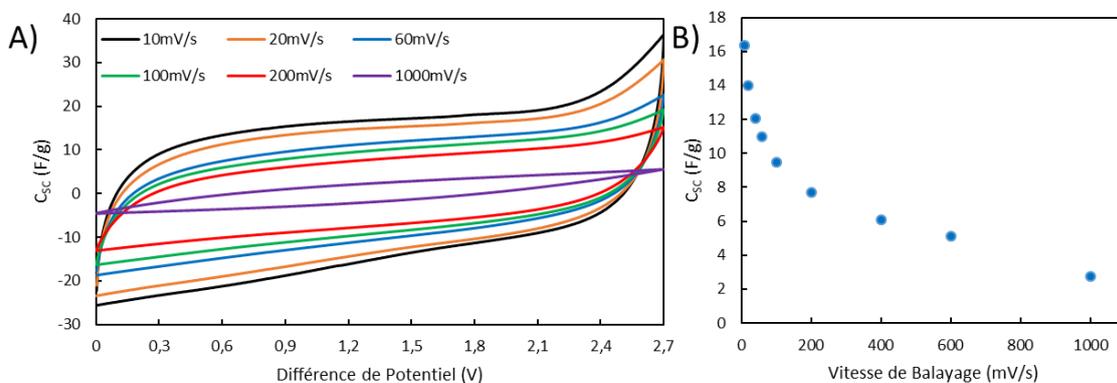


Figure 6-64: A) Capacitance massique du dispositif VACNT O3 4h en pile bouton dans TEABF4/AcN 1M à différentes vitesses de balayage ; B) Evolution de la capacitance du dispositif VACNT O3 4h en fonction de la vitesse de balayage

La différence de potentiel maximale applicable à ce supercondensateur est de 2,7 V, tout comme pour les VACNT non fonctionnalisés. A des vitesses de balayage faibles, les CV présentent un profil quasi rectangulaire avec un pic d'oxydation au-delà de 2,1 V, représentatif du comportement des VACNT oxydés (Figure 6-64.A). Lorsque la vitesse de balayage est augmentée, le signal perd son allure semi-rectangulaire et devient peu à peu résistif. A 10 mV/s, la capacitance massique par rapport à la masse des deux matériaux actifs du

supercondensateur est de 16,4 F/g. Cette capacitance est supérieure à celle des VACNT non fonctionnalisés d'épaisseur équivalente (6,94 F/g). Cependant, la rétention de capacitance de ce supercondensateur est seulement de 47 % à 200 mV/s contre 94 % pour les VACNT non traités. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en configuration demi-pile. Ce dispositif est ensuite caractérisé par charges/décharges galvanostatiques effectuées à différents régimes avec une différence de potentiel de 2,7 V. Les performances de cette pile bouton sont reportées dans des diagrammes de Ragone massiques et volumiques (Figure 6-65). A un régime de 0,25 A/g (équivalent à une vitesse de balayage de 10 mV/s), ce supercondensateur présente une énergie de 14,2 Wh/kg et 1,48 mWh/cm³. Cette énergie est bien supérieure à celles du dispositif contenant les VACNT non fonctionnalisés (6,4 Wh/kg et 0,68 mWh/cm³ à 0,7 A/g). Les puissances maximales de ce dispositif à base de VACNT oxydés sont toutefois inférieures à celles du dispositif constitué des VACNT non fonctionnalisés (5,3 kW/kg et 553 W/cm³ pour les oxydés contre pour 13,6 kW/kg et 1455 W/cm³ les bruts). De plus, les régimes de fonctionnement à énergie maximale sont plus faibles pour le dispositif contenant les VACNT oxydés. En effet, pour des régimes 5 A/g, seulement 19,4 % de l'énergie est disponible contre 79 % à 6 A/g pour les VACNT bruts.

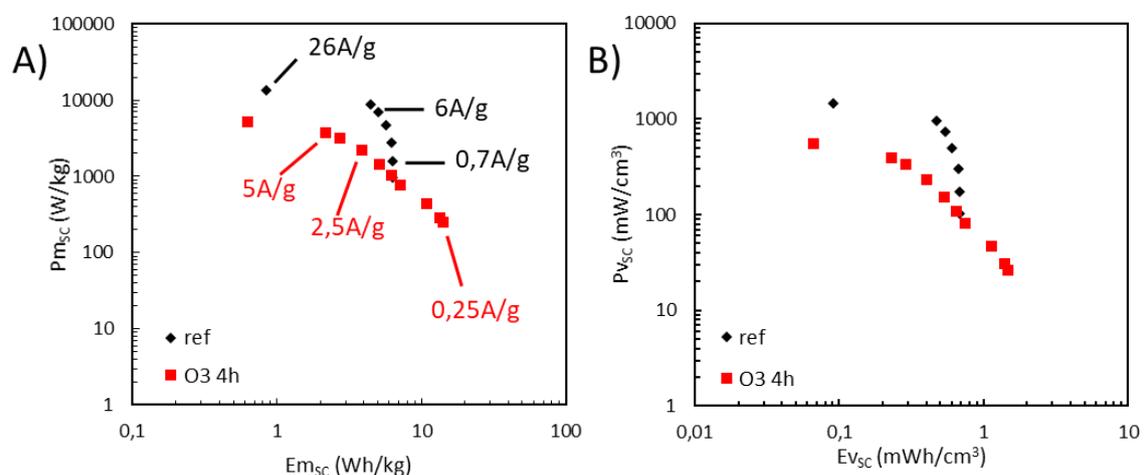


Figure 6-65: Diagramme de Ragone massique (A) et volumique (B) du dispositif symétrique à base de VACNT oxydés 4h et du dispositif symétrique composé VACNT non oxydés

La fonctionnalisation des VACNT par des groupes oxydés est donc une approche très intéressante dans l'optique d'augmenter l'énergie des SC. En effet, pour des VACNT oxydés, la capacitance est largement augmentée sur les deux plages de potentiel positives et négatives. Cette augmentation de la capacitance est à la fois liée à une augmentation de la surface spécifique mais également à l'apport d'une nouvelle contribution de stockage pseudocapacitif.

La fonctionnalisation permet également d'améliorer le transfert de masse au sein de celui-ci même dans un électrolyte organique. Les phénomènes pseudocapacitifs étant plus lents que la capacitance, le régime de fonctionnement optimal de ces électrodes est inférieur à celui des VACNT non fonctionnalisés. Ces résultats sont confirmés en dispositif supercondensateur. Une pile bouton fonctionnant avec une différence de potentiel importante a pu être caractérisée et elle possède une énergie doublée par rapport aux VACNT non traités. Cependant, cette augmentation de capacitance est accompagnée d'une baisse de puissance.

3. Conclusions

En conclusion de ce chapitre, nous avons étudié deux voies d'insertion d'hétéroatomes dans la structure de nos nanotubes dans l'optique d'augmenter les capacitances de nos électrodes. En première partie, l'insertion d'azote est effectuée durant la synthèse en remplaçant la source de carbone (gazeuse : acétylène) par des précurseurs liquides apportant à la fois du carbone et de l'azote (éthylènediamine EDA ou butylamine BA). Après optimisation des paramètres de croissance, quatre lots de N@VACNT sur Si ont été obtenus à partir de deux sources et en modifiant la température de synthèse avec des vitesses de croissance importantes. Ces VACNT présentent un ratio N/C allant de 2,6 à 4,7 % at.. L'influence de cette insertion d'azote sur les propriétés électrochimiques a pu être étudiée. L'ajout d'azote dans la structure permet bien d'augmenter la part des phénomènes pseudocapacitifs dans le processus de stockage, notamment grâce aux N_{pyr} . Cette contribution doit être ajoutée à la capacitance double couche pour permettre l'augmentation des performances de l'électrode. L'intérêt de l'insertion d'azote dans la structure des NTC est donc démontrée. Toutefois, cette étude a également confirmé l'influence de la morphologie des nanotubes (nombre de paroi, part du carbone contenu dans les N@NTC et donc inactif) sur les performances puisque les niveaux de capacitance massique sont directement reliés, dans le cas des nanotubes à leur nombre de parois, à la présence de particules à base de fer encapsulées et à la taille des compartiments. Un choix judicieux de la nature du précurseur azoté doit donc être effectué dans le but de minimiser sa contribution à l'augmentation du nombre de parois constituant les VACNT tout en conservant des taux d'azote élevés. Des efforts devront donc être apportés afin d'optimiser les paramètres de synthèse et contrôler la morphologie et le taux d'azote des N@VACNT.

En second lieu et compte tenu que l'adaptation de la croissance CVD contrôlée de ces N@VACNT directement sur collecteur métallique n'a pu être accomplie au cours de ces travaux, une voie alternative de greffage par post-traitement a été étudiée. Appliquée sur des VACNT/Al développés dans le chapitre précédent, deux traitements réalisés en voie gazeuse ont été étudiés. Des traitements thermiques sous NH_3 à différentes températures ($<600^\circ\text{C}$) et différentes durées ont ainsi été effectués. Il a été démontré qu'ils n'altèrent pas les propriétés macroscopiques des tapis de manière significative et que de l'azote a pu être greffé en surface de VACNT à 400°C et 600°C . Le traitement le plus performant pour l'augmentation de la capacitance des VACNT est l'amination de 3h à 400°C puisqu'il conduit à un greffage d'azote à hauteur de 6,55 % et 3,19 % d'oxygène ce qui permet d'augmenter les capacitances jusque 55,5 et 61 F/g vers les potentiels positifs et négatifs grâce à de la pseudocapacitance. Pour des taux d'azote inférieurs, la fonctionnalisation a tout de même un impact positif sur la résistance au transfert de charge et la rétention de capacitance à haute vitesse de balayage. A partir des matériaux présentant les capacitances les plus élevées, un supercondensateur possédant une large différence de potentiel de 2,7 V a montré une énergie importante (13,7 Wh/kg) sans abaissement de sa puissance maximale. La fonctionnalisation des VACNT par des fonctions oxygénées a également été étudiée. Cette oxydation a été effectuée sous ozone à température ambiante et malgré les forts taux de fonctionnalisation (16,2 %at), les caractéristiques macroscopiques des VACNT sont conservées. Cette oxydation permet d'augmenter fortement la capacitance des nanotubes (69 F/g côté positif et 95 F/g pour la négative après 4h de traitement). Cependant, une faible rétention de capacitance à haut régime est obtenue avec ces nanotubes. Ces augmentations de la capacitance sont principalement liées à une hausse de la pseudocapacitance mais le traitement oxydant permet peut-être aussi une augmentation de la surface spécifique développée par les tapis. La stabilité des deux électrodes a été étudiée et si la positive se dégrade rapidement (<1000 cycles) la négative se montre très performante avec 89 % de la capacitance initiale après 6000 cycles. Un dispositif supercondensateur présentant une différence de potentiel de 2,7 V a ensuite été réalisé. L'objectif d'augmenter l'énergie du supercondensateur est bien accompli même si cela s'accompagne par une perte de puissance et des régimes de fonctionnement plus lents. La stabilité de ces dispositifs devra désormais être éprouvée. Des analyses complémentaires quant à l'influence des propriétés initiales du tapis (épaisseur, masse volumique) devront être menées. Des études

supplémentaires en impédance devront également être menées afin de mieux appréhender l'interface entre ces nanotubes fonctionnalisés et l'électrolyte.

4. Références du chapitre

- [1] K.-Y. Lee *et al.*, « Influence of the nitrogen content on the electrochemical capacitor characteristics of vertically aligned carbon nanotubes », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 42, n° 10, p. 2799-2803, sept. 2010.
- [2] C. Kim *et al.*, « Effect of NH₃ gas ratio on the formation of nitrogen-doped carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 183, p. 315-319, nov. 2016.
- [3] C. Castro *et al.*, « The role of hydrogen in the aerosol-assisted chemical vapor deposition process in producing thin and densely packed vertically aligned carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 61, p. 585-594, sept. 2013.
- [4] Y.-L. Li *et al.*, « The growth of N-doped carbon nanotube arrays on sintered Al₂O₃ substrates », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 158, n° 1-3, p. 69-74, févr. 2009.
- [5] H. Sjöström *et al.*, « Superhard and Elastic Carbon Nitride Thin Films Having Fullerenelike Microstructure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, n° 7, p. 1336-1339, août 1995.
- [6] Y. Miyamoto *et al.*, « Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms », *Solid State Commun.*, vol. 102, n° 8, p. 605-608, mai 1997.
- [7] S. Boncel *et al.*, « En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, p. 219-233, mars 2014.
- [8] Z. Chen *et al.*, « Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 49, p. 21008-21013, déc. 2009.
- [9] W. Y. Wong *et al.*, « Influence of nitrogen doping on carbon nanotubes towards the structure, composition and oxygen reduction reaction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 22, p. 9421-9430, juill. 2013.
- [10] A. A. Koós *et al.*, « Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 47, n° 1, p. 30-37, janv. 2009.
- [11] K. Ghosh *et al.*, « Controllable growth of highly N-doped carbon nanotubes from imidazole: a structural, spectroscopic and field emission study », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 20, p. 4128, 2010.
- [12] L. G. Bulusheva *et al.*, « Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays: Supercapacitor performance of nitrogen-doped CNT arrays », *Phys. Status Solidi B*, vol. 250, n° 12, p. 2586-2591, déc. 2013.
- [13] C. Castro *et al.*, « Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition », *Carbon*, vol. 48, n° 13, p. 3807-3816, nov. 2010.
- [14] L. G. Bulusheva *et al.*, « Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes », *Phys. Status Solidi B*, vol. 245, n° 10, p. 1971-1974, oct. 2008.
- [15] M. Terrones *et al.*, « Pyrolytically grown B_xC_yN_z nanomaterials: nanofibres and nanotubes », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 257, n° 5-6, p. 576-582, août 1996.
- [16] E. A. González *et al.*, « O₂ reduction on electrodes modified with nitrogen doped carbon nanotubes synthesized with different metal catalysts », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 64, p. 119-129, avr. 2016.
- [17] I. Z. González *et al.*, « Influence of the Synthesis Parameters in Carbon Nanotubes Doped with Nitrogen for Oxygen Electroreduction », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, n° 6, p. M3135-M3139, 2017.

-
- [18] Z. Mo *et al.*, « Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media », *Carbon*, vol. 50, n° 7, p. 2620-2627, juin 2012.
- [19] J. Liu *et al.*, « Large-scale synthesis of highly aligned nitrogen doped carbon nanotubes by injection chemical vapor deposition methods », *J. Mater. Res.*, vol. 20, n° 2, p. 538-543, févr. 2005.
- [20] K. Chizari *et al.*, « The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 68, p. 369-379, mars 2014.
- [21] S. van Dommele *et al.*, « Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 46, n° 1, p. 138-148, janv. 2008.
- [22] P. Landois *et al.*, « In situ time resolved wide angle X-ray diffraction study of nanotube carpet growth: Nature of catalyst particles and progressive nanotube alignment », *Carbon*, vol. 87, p. 246-256, juin 2015.
- [23] M. Yudasaka *et al.*, « Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition », *Carbon*, vol. 35, n° 2, p. 195-201, janv. 1997.
- [24] L. G. Bulusheva *et al.*, « Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 37, p. 23741-23747, 2015.
- [25] A. Plunkett *et al.*, « Highly Optimized Nitrogen-Doped MWCNTs through In-Depth Parametric Study Using Design of Experiments », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 4, p. 643, avr. 2019.
- [26] R. Fuge *et al.*, « Fragmentation characteristics of undoped and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes in aqueous dispersion in dependence on the ultrasonication parameters », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 66, p. 126-134, juin 2016.
- [27] S. C. Moldoveanu, « Pyrolysis of Amines and Imines », p. 16.
- [28] M. Inagaki *et al.*, « Nitrogen-doped carbon materials », *Carbon*, vol. 132, p. 104-140, juin 2018.
- [29] J. Liu *et al.*, « Highly aligned coiled nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by injection-assisted chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 21, p. 213119, mai 2006.
- [30] T. Sharifi *et al.*, « Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion », *Carbon*, vol. 50, n° 10, p. 3535-3541, août 2012.
- [31] T. N. Huan *et al.*, « Enhancement of quaternary nitrogen doping of graphene oxide via chemical reduction prior to thermal annealing and an investigation of its electrochemical properties », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 29, p. 14756, 2012.
- [32] H. M. Jeong *et al.*, « Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 6, p. 2472-2477, juin 2011.
- [33] D. Yu *et al.*, « Highly Efficient Metal-Free Growth of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes on Plasma-Etched Substrates for Oxygen Reduction », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 43, p. 15127-15129, nov. 2010.
- [34] S. Ardizzone *et al.*, « "Inner" and "outer" active surface of RuO₂ electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 1, p. 263-267, janv. 1990.
- [35] A. Szabó *et al.*, « The effect of various substrates and catalyst layer deposition on the incorporation of nitrogen into carbon nanotube forest structures », *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138194, sept. 2020.
- [36] Z. J. Han *et al.*, « High-frequency supercapacitors based on doped carbon nanostructures », *Carbon*, vol. 126, p. 305-312, janv. 2018.
- [37] X. Lu *et al.*, « Titanium as a Substrate for Three-Dimensional Hybrid Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery Applications », *ChemElectroChem*, vol. 7, n° 3, p. 737-744, févr. 2020.
- [38] B. Kim *et al.*, « High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 15, p. 155401, avr. 2012.
- [39] S. A. Chernyak *et al.*, « Mechanism of Thermal Defunctionalization of Oxidized Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 31, p. 17465-17474, août 2016.

- [40] J. Chen *et al.*, « The structural evolution of thin multi-walled carbon nanotubes during isothermal annealing », *Carbon*, vol. 45, n° 2, p. 274-280, févr. 2007.
- [41] S. Kundu *et al.*, « The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 17, p. 4351, 2010.
- [42] Y. Yamada *et al.*, « Unveiling bonding states and roles of edges in nitrogen-doped graphene nanoribbon by X-ray photoelectron spectroscopy », *Carbon*, vol. 185, p. 342-367, nov. 2021.
- [43] R. Arrigo *et al.*, « Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes », *Chem. Commun.*, n° 40, p. 4891, 2008.
- [44] H. Hu *et al.*, « Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 50, p. 13838-13842, déc. 2003.
- [45] J.-S. Ye *et al.*, « Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 3, p. 249-255, mars 2005.
- [46] B. Kim *et al.*, « Supergrowth of Aligned Carbon Nanotubes Directly on Carbon Papers and Their Properties as Supercapacitors », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 35, p. 15223-15227, sept. 2010.
- [47] V. J. Koshy *et al.*, « A reversible Redox Couple in Quinone-Hydroquinone System in Nonaqueous medium », *J Electrochem Soc*, p. 3, 1980.
- [48] K. Nueangnoraj *et al.*, « Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon in organic electrolytes », *Energy Storage Mater.*, vol. 1, p. 35-41, nov. 2015.
- [49] C.-M. Yang *et al.*, « Effect of the Size and Position of Ion-Accessible Nanoholes on the Specific Capacitance of Single-Walled Carbon Nanohorns for Supercapacitor Applications », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 6, p. 2935-2940, févr. 2015.
- [50] R. L. McCreery *et al.*, « Control of reactivity at carbon electrode surfaces », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 93, p. 211-219, déc. 1994.
- [51] C.-T. Hsieh *et al.*, « Influence of oxidation level on capacitance of electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotube/carbon paper composites », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 19, p. 5294-5300, juill. 2010.
- [52] P. Singjai *et al.*, « Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 443, n° 1-2, p. 42-46, janv. 2007.

Chapitre 4 : Composites VACNT/PCE dopables n pour l'élaboration d'électrodes négatives de supercondensateur

Outre l'insertion d'hétéroatome, l'association des VACNT et d'un matériau pseudocapacitif est une autre voie très intéressante pour augmenter l'énergie des supercondensateurs. Parmi les grandes familles de matériaux pseudocapacitifs les polymères conducteurs électroniques, PCE, sont des candidats de choix. En plus de leurs propriétés pseudocapacitives, ils possèdent à la fois une bonne conductivité électrique, ils peuvent être flexibles, ils sont simples à synthétiser et peu onéreux. Lors de précédents travaux menés au laboratoire, le poly(3-méthylthiophène) (p3MT) a été associé aux VACNT d'abord peu denses sur collecteur de courant de Si puis denses sur collecteur de courant en Al [1], [2]. Ces études ont permis d'associer les points forts de ces deux matériaux. En effet, l'ajout de p3MT permet d'augmenter les capacités de stockage de charge des VACNT. Parallèlement, la nanostructuration du PCE déposé dans les tapis permet d'augmenter les performances et la stabilité du PCE. Une électrode pouvant atteindre 170 F/g et une stabilité remarquable de 85 % après 20000 cycles en dispositif a été développée. Ces électrodes étant exploitées en dopage p, elles sont compatibles avec un usage comme électrode positive de supercondensateur. Toutefois, pour bénéficier de l'apport de cette association VACNT/PCE sur le dispositif complet il est nécessaire de développer une électrode négative pouvant lui être opposée et c'est cette approche qui est au cœur du troisième axe de développement de matériaux d'électrodes innovants de mon travail de thèse. En se basant sur le fait que les polythiophènes peuvent également être exploités en dopage n, les supercondensateurs fonctionnant en dopage n et p ont été identifiés comme une piste très prometteuse par Ridges *et al.* [3] afin de réaliser des dispositifs à haute densité d'énergie. En effet, ces supercondensateurs de type III ou IV possèdent une large différence de potentiel et les deux électrodes exploitent la totalité de leur capacité de stockage, ce qui doit permettre d'atteindre de hautes densités d'énergie. Toutefois, les limites du dopage n des PCE présentées dans le chapitre I sont un frein au développement de ces technologies. L'objectif de ce chapitre est de dépasser ces limites en associant le p3MT avec des VACNT/Al de fortes densités en NTC sur Al fin suivant la démarche développée dans le chapitre 2 afin de bénéficier de la nanostructuration et vérifier son impact sur la stabilisation du dopage n. Cette approche sera couplée à de l'ingénierie moléculaire aboutissant à la synthèse d'un autre PCE, le poly(bis-(3-méthylthiophène)benzothiadiazole) (p((3MT)₂-BTD)) pour le développement d'électrodes négatives innovantes, performantes et originales ouvrant la voie à leur utilisation

dans des supercondensateurs de type III et IV. Ce chapitre est organisé en trois parties principales décrivant les études menées dans un premier temps sur électrodes de platine afin de caractériser les deux PCE puis leur dépôt dans les VACNT et l'étude des propriétés de stockage des électrodes composites seront réalisés. Enfin des dispositifs supercondensateurs à base d'électrodes composites fonction en dopage n et p seront étudiés.

1. Etudes des PCE sur électrode de Pt

1.1. Synthèse et caractérisations du p3MT

1.1.1. Polymérisation et choix de d'électrolyte

Le potentiel à appliquer pour électropolymériser le 3MT sur électrode de Pt (annexe 2 partie 1.I) dans une solution électrolyte TEABF₄/AcN 1M contenant 0,4M de 3MT est déterminé par CV. Cette concentration en monomère est élevée car ces conditions sont réadaptées à partir du dépôt développé pour la réalisation de composite p3MT/VACNT par T.Vignal [2]. L'électrode de platine, un fil d'argent (pseudoréférence) et une grille d'inox (contre électrode) sont placées dans une cellule électrochimique de 3 mL. Une CV est ensuite effectuée à 20 mV/s (Figure 6-66). Une oxydation est obtenue à partir de 1,4 V vs Ag qui correspond à l'oxydation du monomère en radicaux cations. Leur combinaison permet de former le polymère selon le mécanisme présenté dans la partie 4.II.4 du chapitre 1. L'électrodépôt se caractérise par un élargissement progressif des pics de dopage p (0,65 V) et de dédopage p (0,40 V) du PCE au fur et à mesure des cycles ainsi qu'une augmentation du courant des pics. Le potentiel d'électrodépôt est donc de 1,4 V pour cet électrolyte. Le même processus est répété dans d'autres électrolytes comme TEAPF₆/AcN 1M, EMITFSI/AcN 1M, EMIBF₄/AcN 1M et EMITFSI pur. Le potentiel de dépôt du 3MT dans ces électrolytes est respectivement de 1,5 V vs Ag, 1,2 V vs Ag, 1,5 V vs Ag et 1,9 V vs Ag.

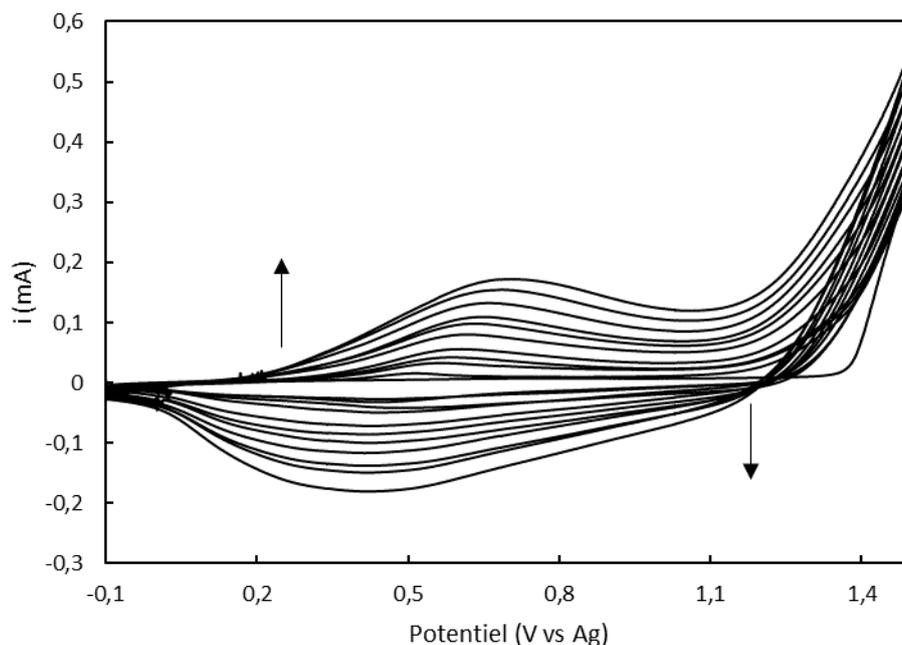


Figure 6-66: Polymérisation du p3MT sur Pt dans TEABF₄/AcN 1M par CV à 20mV/s avec 0,4M de 3MT

Les films de PCE préparés sont ensuite caractérisés par CV à 20mV/s en dopage p puis n dans leur électrolyte de dépôt. Si le dopage p est observé dans chacun de ces électrolytes (Figure 6-67.A), le dopage n est observé seulement dans TEABF₄/AcN 1M per (Figure 6-67.B). Dans TEAPF₆/AcN 1M, la réduction de l'électrolyte est atteinte sans observer d'électroactivité du PCE (Figure 6-67.C). Avec EMITFSI/AcN 1M, EMIBF₄/AcN 1M et EMITFSI pur (Figure 6-67.D-F), la réduction du PCE obtenue mais elle est irréversible et le film ne se dédope donc pas au retour. Il forme même une couche isolante à la surface de l'électrode. Ainsi, TEABF₄ est le seul électrolyte compatible avec le dopage n dans cette étude. Mastragostino *et al.* [4]–[7] et Fauvarque *et al.* [8], [9] ont aussi observé le dopage n du p3MT dans cet électrolyte. Il sera donc conservé dans tout au long de cette étude.

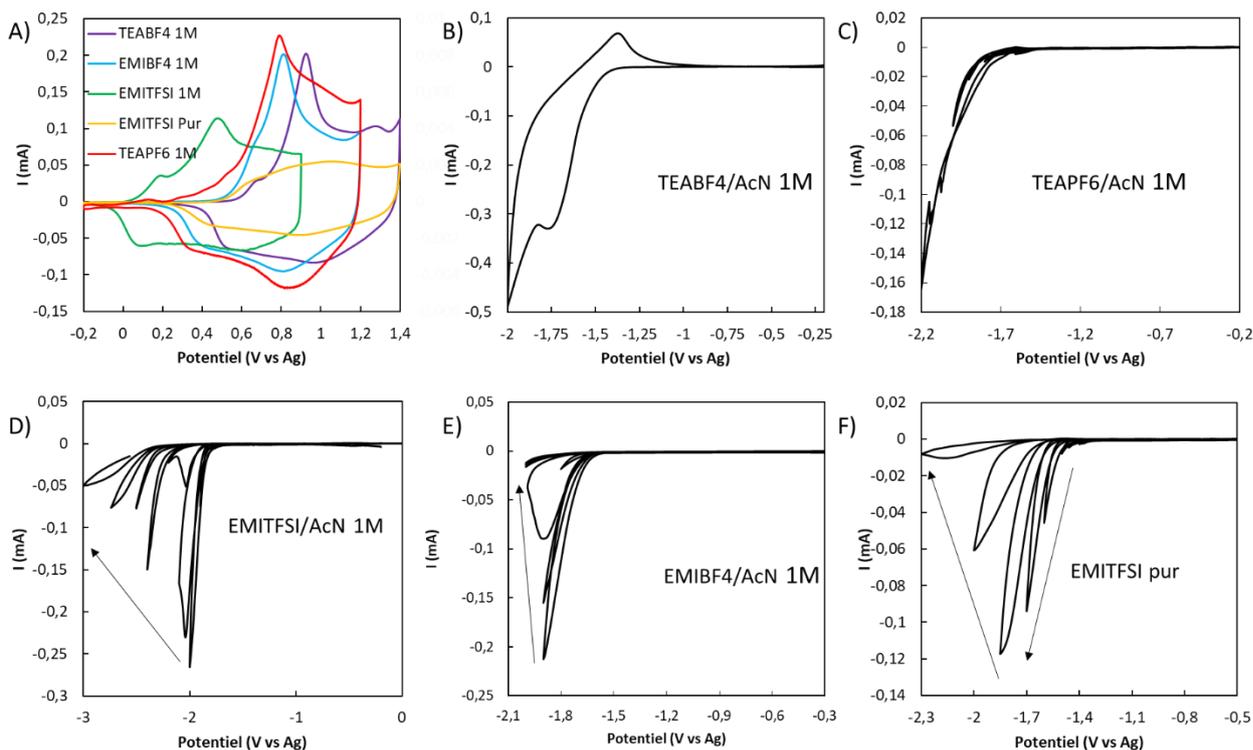


Figure 6-67: A) CV des films de p3MT/Pt en dopage p dans différents électrolytes B) CV du film de p3MT/Pt en dopage n dans TEABF₄/AcN 1M C) CV du film de p3MT/Pt en dopage n dans TEAPF₆/AcN 1M D) CV du film de p3MT/Pt en dopage n dans EMITFSI/AcN 1M E) CV du film de p3MT/Pt en dopage n dans EMIBF₄/AcN 1M F) CV du film de p3MT/Pt en dopage n EMITFSI à 20 mV/s

I.1.2. Propriétés électrochimiques du p3MT

Un film de p3MT de 1,92 μg (4,5 mC) est déposé sur électrode de Pt par chronoampérométrie, CA, au potentiel préalablement déterminé. La CA permet de maîtriser la quantité de PCE déposée plus facilement que la CV. Ce film est étudié par CV en dopage p et n (Figure 6-68). La limite anodique est fixée à 1,4 V afin de ne pas dépasser le potentiel d'oxydation de l'Al lors l'exploitation des électrodes composites. Le voltamogramme de la Figure 1-3 présente un profil typique pour un film de P3MT. Le dopage p démarre à partir de 0,5 V. Ce potentiel marque le début de l'oxydation des chaînes polymères accompagné de réarrangement de la structure permettant d'ouvrir le film à la diffusion des ions en son sein [10]. Un premier pic anodique est visible à 0,8 V. Il marque le passage du dopage p du régime dirigé par la relaxation vers une phase où le polymère gonfle afin de permettre l'insertion du contre-ion. La création de porteurs de charges positifs dans la chaîne polymère s'accompagne de mouvements d'anions pour contrebalancer cette charge. Des études par microbalance à

quartz montrent qu'au cours du dopage, la masse du PCE augmente en raison de l'insertion des contre-ions [11]. Au-delà du pic observé, le voltamogramme est caractérisé par un plateau capacitif jusqu'au changement de polarisation. Dans cette partie du voltamogramme, le polymère est conducteur et sa structure est totalement ouverte. Il se comporte comme les carbones poreux que l'on polarise. Après l'inversion de potentiel, le polymère se dédope et on observe deux pics lors de la réduction. A l'inverse de l'aller, le film se contracte grâce à l'expulsion des ions et du solvant qui ne sont plus nécessaires car la concentration des porteurs de charge sur le film diminue. A partir du pic cathodique de 0,4 V, les chaînes se réarrangent afin de comprimer le film comme il était à l'état initial [10]. Le film se retrouve à l'état neutre à partir de 0,2 V. La quantité de charge mesurée en dédopage est de 263 C/g (220 F/g sur la fenêtre de dédopage) ce qui équivaut à un taux de dopage de 0,29 charge stockée par unité de monomère (proche des 0,33 généralement considéré pour les polythiophènes) et l'efficacité coulombique est de 91 %. La capacitance massique est en accord avec les résultats de Mastragostino *et al.* [6] mais reste en dessous de la capacitance théorique du p3MT (285 F/g). En dopage n, le pic de réduction commence à -1,5 V. L'augmentation de courant à partir de -1,75 V devient alors très brutale puisqu'elle correspond à la fois à la réduction de l'électrolyte et à la réduction du PCE. A -1,6 V, un pic d'oxydation correspondant au dédopage du PCE est observé. Le film est totalement dédopé à -1,5 V. En décharge, seulement 42 C/g sont mesurés (soit à 0,04 charge stockée par unité de monomère) et l'efficacité coulombique est seulement de 12 %. En intégrant seulement le courant de charge pour des potentiels au-dessus de -1,75 V afin de limiter la prise en compte de la réduction de l'acétonitrile, l'efficacité coulombique est à peine meilleure (34 %). La quantité de charge stockée est bien inférieure à celle mesurée par Mastragostino *et al.* (110 C/g contre 42 C/g) [4]. La faible efficacité coulombique mesurée ici est liée à la contribution de la réduction de l'électrolyte dans la réduction. La totalité des capacités de dopage n ne sont pas exploitées. Le ratio de charge Q_n/Q_p est seulement de 16 % alors qu'il doit pouvoir atteindre 74,3 % dans TEABF₄/PC 0,2M [4]. Cette valeur peut être en partie expliquée par la réduction irréversible de l'électrolyte qui est très proche de celle du polymère.

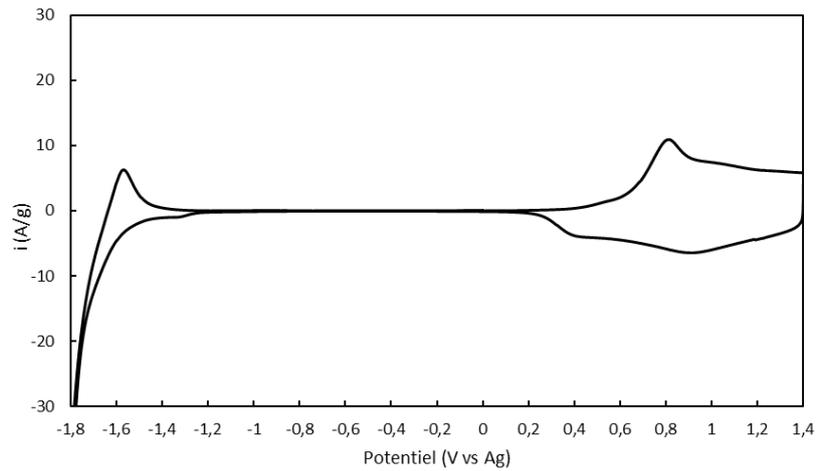


Figure 6-68: CV du p(3MT) déposé sur Pt en dopage n et p dans TEABF₄/AcN 1M à 20 mV/s

De plus, le dopage n du p3MT est peu stable. En effet, comme le montre la Figure 6-69, le dopage et le dédopage s'amenuisent très rapidement dès les premiers cycles. Après seulement 5 cycles, quasiment aucune charge n'est plus générée lors du dédopage n. Cette évolution peut s'expliquer par l'interaction avec solvant ou le cation [12], la faible stabilité des porteurs négatifs et le piégeage de charges [13] qui ont été identifiés comme mécanismes de défaillance du dopage n à si bas potentiel. L'exploitation de ce dopage n dans un dispositif n'est donc pas possible sur ce type d'électrode en raison de sa faible stabilité, de la faible exploitation de capacité de stockage et de sa faible efficacité coulombique. La faible stabilité du dopage et son caractère irréversible déjà observé pour le dopage n contribue également à ce que l'efficacité coulombique soit si faible [3], [12]–[15]. Pour surpasser ces difficultés, l'approche explorée au cours de ce travail consiste à déplacer le potentiel de dopage n vers des potentiels moins négatifs afin de surpasser les limites du dopage n. Cette dernière passe par la définition d'un autre PCE à gap électronique plus faible, utilisant les outils de l'ingénierie moléculaire.

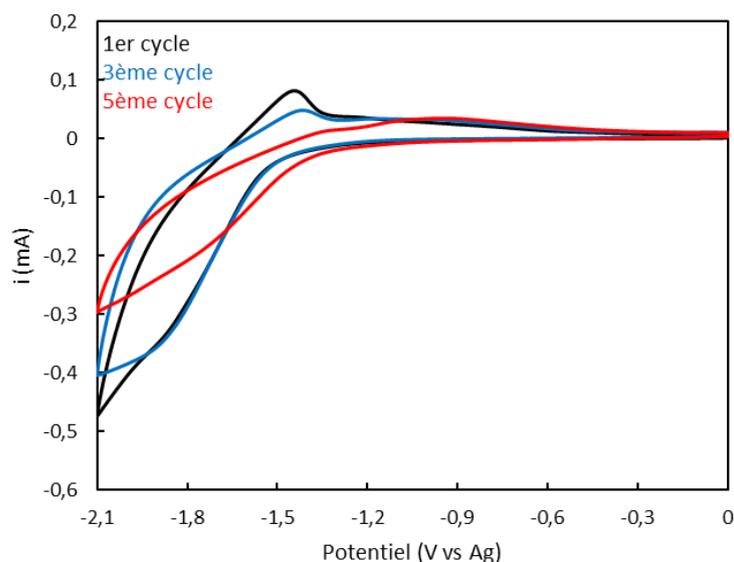


Figure 6-69: CV des cycles 1, 3 et 5 du p(3MT) déposé sur Pt en dopage n et p dans TEABF₄/AcN 1M à 20 mV/s

1.II. Synthèse et caractérisation d'un polymère renfermant des motifs donneur-accepteur

I.II.1. Synthèse du monomère

La modification du PCE par ajout d'un groupement accepteur d'électron doit permettre de réduire ce gap. En effet, l'accepteur abaisse principalement le niveau LUMO de la bande de conduction du PCE. Cet effet a été largement décrit pour des applications comme l'électrochromisme ou le photovoltaïque [16]. Dans une application supercondensateur, cela aura pour effet de rendre moins négatif le potentiel nécessaire pour atteindre le dopage n mais les études de ces matériaux dans cet objectif sont encore assez rares (partie 4.IV.3 du chapitre 1). Pour cette étude, nous avons sélectionné comme groupement accepteur le benzothiadiazole (BTD) car ce motif est à la fois un accepteur (A) très répandu et un motif de masse moléculaire assez faible par rapport à d'autres composés comme les isoindigos [17] ou les pérylènes diimides [18] exploités dans la littérature. Par analogie au rôle d'accepteur du BTD, le 3MT est considéré comme donneur (D). L'association de ces deux motifs permet donc de créer un monomère type D-A. Cependant, il est difficile de réaliser un polymère du type poly(D-A) par électropolymérisation. Il est donc plus judicieux de réaliser le motif D-A-D pour le polymériser comme le 3MT. C'est cette voie que nous avons développée au laboratoire lors de ces travaux. La synthèse de ce motif 3MT-BTD-3MT est présentée en Figure 6-70 et le

protocole expérimental est décrit plus précisément en partie 7 de Annexe 2. Celui-ci est préparé par couplage réducteur de Stille. Dans un premier temps, le 3MT est substitué sur sa position 5 par un groupement triméthylstannyl (SnMe_3) afin de former 5-triméthylstannyl-3-méthylthiophène (3MT- SnMe_3). Ce 3MT- SnMe_3 est ensuite ajouté au dibromobenzothiadiazole dissout dans du toluène en présence du catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour obtenir le 3MT-BTD-3MT sous forme d'une huile. Celle-ci est purifiée par chromatographie par colonne et les solvants sont évaporés afin d'obtenir 614 mg d'une poudre orange. Le rendement de cette réaction est de 72,5 %. La synthèse de ce monomère peut donc être effectuée assez rapidement à une échelle proche de celle du gramme avec des rendements intéressants.

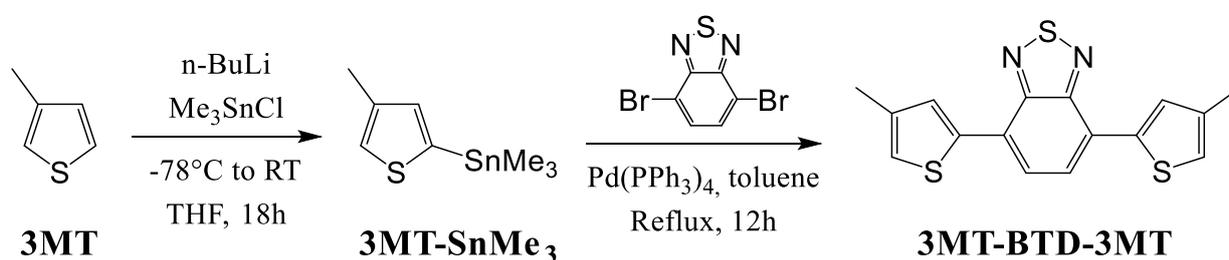


Figure 6-70: Synthèse du 3MT-BTD-3MT

I.II.2. Dépôt et caractérisation électrochimique sur Pt

Pour déterminer le potentiel à appliquer afin d'électropolymériser le 3MT-BTD-3MT sur électrode de Pt, un électrolyte $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M contenant 4mM de ce monomère est préparé. La concentration de monomère est plus faible que pour le 3MT en raison de la plus faible solubilité de ce composé dans l'acétonitrile. Dans une configuration identique à celle décrite précédemment, le 3MT-BTD-3MT est polymérisé par synthèse accumulative à 20mV/s (Figure 6-71). L'oxydation du monomère débute à 1,15 V et la polymérisation s'en suit. Au fur et à mesure des cycles répétés, on observe la formation d'un système redox correspondant au dopage p (0,93 V) et dédopage p (0,8 V) du $\text{p}((\text{3MT})_2\text{-BTD})$ sur l'électrode.

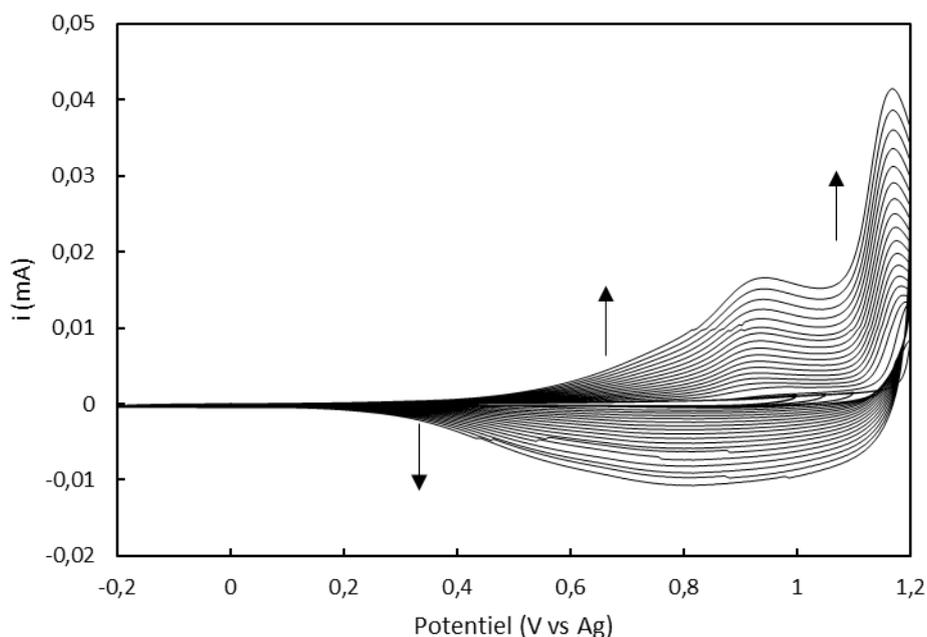


Figure 6-71: Electropolymérisation du $p((3MT)_2\text{-BTD})$ par CV à 20mV/s dans $TEABF_4/1M$ et 4mM $(3MT)_2\text{-BTD}$

Ainsi, un film de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ de $2,18 \mu\text{g}$ ($1,5 \text{ mC}$) est ensuite déposé sur l'électrode de Pt par CA en application un potentiel de $1,15 \text{ V}$. Celui-ci est caractérisé par CV en dopage p et n. Les voltammogrammes sont présentés en Figure 6-72. Tout comme pour le p3MT, le dopage p du PCE est initié à partir de $0,5 \text{ V vs Ag}$. Le sommet du pic correspondant à l'ouverture des chaînes PCE est atteint à $0,9 \text{ V}$ puis le voltamogramme à un profil type plateau. A la décharge, le PCE conserve son comportement de plateau jusque $0,7 \text{ V vs Ag}$ et il est totalement dédopé à $0,3 \text{ V vs Ag}$. Pour le dopage n, l'amorce commence à $-0,8 \text{ V vs Ag}$ et le film est totalement dopé à $-1,3 \text{ V vs Ag}$. Deux pics rédox très étroits sont visibles à $-1,05$ et $-1,2 \text{ V vs Ag}$. Lors du dédopage, un seul pic est observé à $-1,0 \text{ V}$. Le film est totalement dédopé à partir de $-0,7 \text{ V}$. Ces résultats démontrent que l'addition du benzothiadiazole comme groupement accepteur au sein du monomère a bien permis de déplacer le potentiel de dopage n vers des potentiels moins négatifs validant l'approche initialement suivie. Si la différence de potentiel entre le dopage n et le dopage p est réduite ($2,7 \text{ V}$), elle reste toutefois très intéressante puisqu'elle est comparable à celle des cellules commerciales. En dopage p et n, la quantité de charges mesurée lors de la décharge est respectivement de 180 C/g et 212 C/g . Les taux de dopage par unité de D-A-D sont donc respectivement de $0,61$ et $0,71$ pour le dopage p et n. Ces résultats démontrent que les performances du dopage n sont bien plus intéressantes que celles observées pour le p3MT.

Le rapport des charges Q_n/Q_p est donc de 1,1, ce qui est très intéressant dans l'optique de la réalisation de supercondensateurs de type III. En effet, la quantité de charge étant sensiblement équivalente, l'équilibrage pourra être effectué avec des quantités de PCE proches entre la positive et la négative. L'efficacité coulombique des deux dopages p et n est de 91 % et 88 %, respectivement. Les capacités de stockage massique de ce PCE sont très intéressantes pour un D-A-D, principalement grâce au choix de motifs accepteur et donneur de masses faibles [17], [19]–[23].

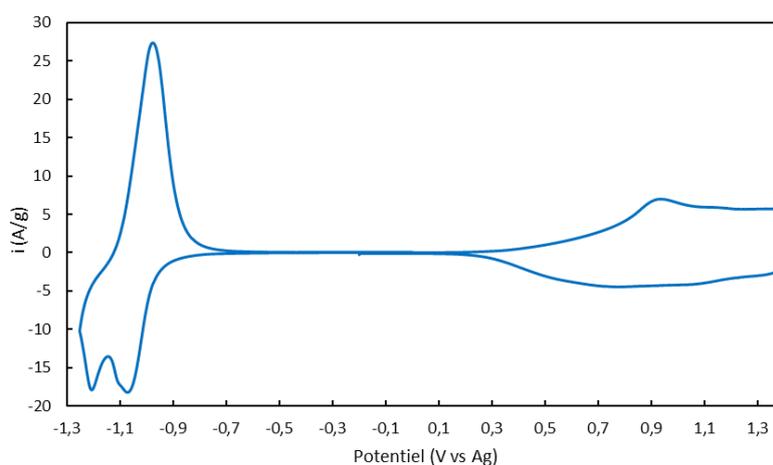


Figure 6-72: CV du $p((3MT)_2\text{-BTD})$ déposé sur Pt en dopage n et p dans $TEABF_4/ACN$ 1M à 20 mV/s

Les performances en dopage p du $p((3MT)_2\text{-BTD})$ (180 C/g) sont plus faibles que celles du p3MT (263 C/g). Le taux de dopage en dopage p du p3MT est de 0,29 par unité 3MT. On peut aussi décrire le p3MT, ou pD, comme un p(D-D-D) et alors le taux de dopage est de 0,87 pour l'ensemble constitué des trois motifs D. Pour le $p((3MT)_2\text{-BTD})$ ou p(D-A-D), le taux de dopage est de 0,61 pour l'ensemble des trois motifs. Ceci montre bien que les propriétés de stockage en dopage p de ces deux PCE sont différentes. Cependant, la quantité de charges stockée en dopage n (212 C/g contre 42 C/g) et l'efficacité coulombique en dopage n (88 % vs 34 %) de ce PCE sont par contre bien supérieures à celles du p3MT. Au-delà de ces considérations, la stabilité du dopage n de ce PCE est également bien supérieure à celle du p3MT (Figure 6-73). En effet, alors que le p3MT ne présente quasiment plus d'activité de dopage n après 5 cycles, le $p((3MT)_2\text{-BTD})$ conserve de bonnes performances après 20 cycles en dopage n (Figure 6-73). Outre les performances électrochimiques, l'insertion de l'accepteur a donc également un effet bénéfique sur la stabilité du dopage et rend envisageable la réalisation de dispositif de type III ou IV.

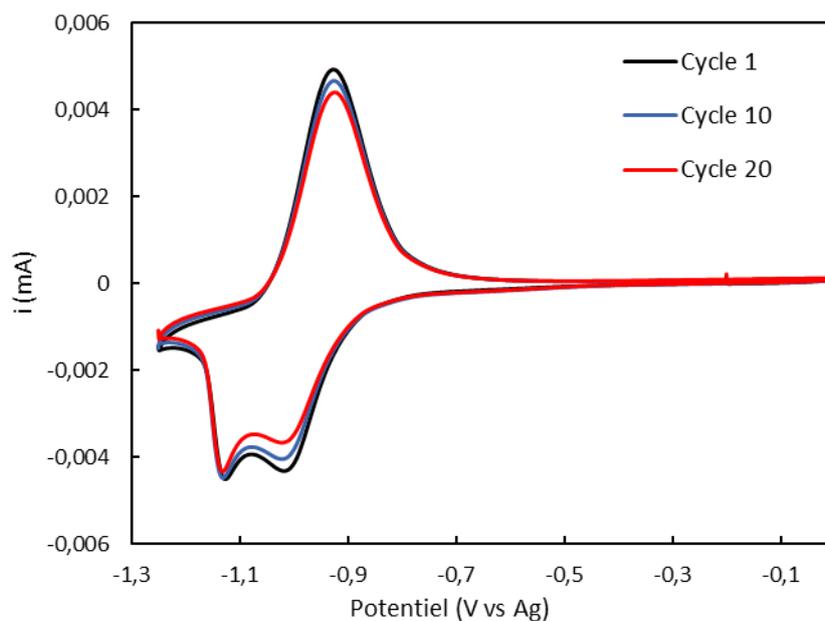


Figure 6-73: CV des cycles 1, 10 et 20 du $p((3MT)_2\text{-BTD})$ déposé sur Pt en dopage n et p dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M à 20 mV/s

1.III. Supercondensateurs de type III et IV

Les dopages p et n du p3MT et du $p((3MT)_2\text{-BTD})$ ayant désormais été caractérisés sur électrode de Pt, l'étape suivante de l'approche suivie consiste à réaliser un supercondensateur dont l'électrode négative fonctionne en dopage n et la positive en dopage p. Un tel supercondensateur est appelé type III lorsque les électrodes positive et négative sont composées d'un même PCE et type IV lorsque les deux électrodes sont basées sur deux PCE différents [3]. Le dopage n du p3MT étant trop peu performant, le supercondensateur à base de p3MT de type III ne sera pas étudié. Dans la suite, nous allons comparer un supercondensateur de type III et de type IV par l'association de deux polymères $p((3MT)_2\text{-BTD})$ pour le type III et de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ à la négative et p3MT à la positive pour le type IV. On ne parlera par la suite que de supercondensateur de type III ou IV pour référer à ces systèmes.

Le supercondensateur de type III est constitué d'une électrode positive composée de 3,04 μg de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ déposé par CA sur Pt et d'une électrode négative avec 2,76 μg du même PCE toujours déposé par CA afin d'équilibrer les charges. Ce dispositif est caractérisé par CV à 40 mV/s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M Figure 6-74. La charge de ce supercondensateur peut monter jusqu'à 2,8 V. Dans la première partie du voltammogramme, entre 0 et 1,3 V, aucune

charge n'est stockée. Elle correspond au domaine situé entre les systèmes rédox p et n du polymère lorsqu'on se réfère à la Figure 6-72. Entre 1,3 V et 2,8 V, les réactions de dopage sur chaque électrode sont observées. L'aspect de la CV en charge avec deux pics est lié au dopage n que l'on voit sur la Figure 6-72. Ce dispositif permet de stocker 620 μC sur 2,8 V (107 C/g de matériau actif dans le dispositif) soit 38,2 F/g (avec une masse totale des deux électrodes de 5,8 μg). Les quantités de charge gravimétrique des électrodes positive et négative du supercondensateur sont de 224 C/g et 204 C/g ce qui est assez proche des quantités préalablement déterminées lors de l'étude en demi-pile (212 et 180 C/g). En décharge, une chute d'intensité est visible entre 0,4 et 0 V et celle-ci est de plus en plus marquée au fur et à mesure des cycles. Elle s'accompagne également d'une baisse du courant entre chaque cycle dans la zone où ont lieu les réactions de dopage. Ce phénomène a déjà été observé par DiCarminé *et al.* [23] qui attribuent cette chute à des fuites de courant sur l'électrode négative. Il est en effet possible qu'en raison de son efficacité coulombique plus faible l'électrode négative soit exploitée en dopage p afin de décharger complètement la positive. Pour rappel lors de l'étude en demi-pile, l'efficacité coulombique de l'électrode négative était de 88 % contre 91 % pour la positive.

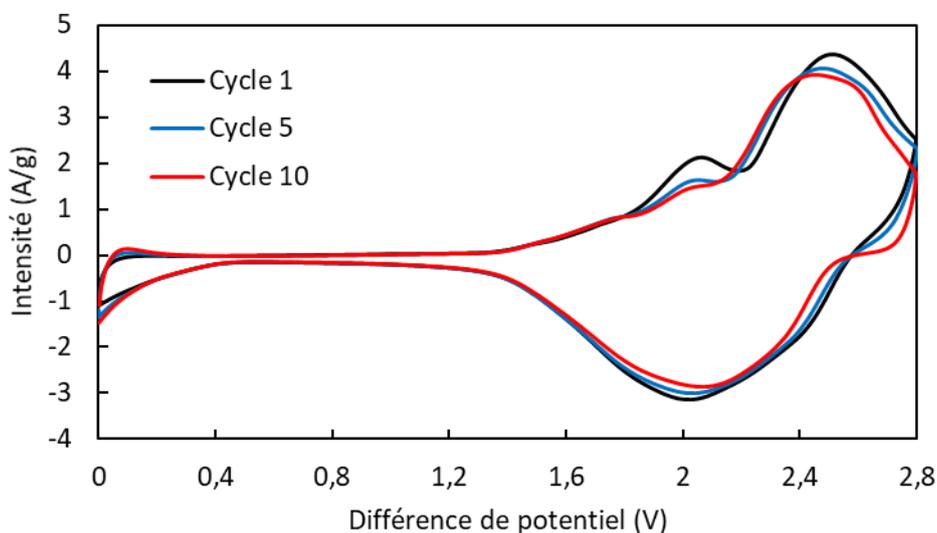


Figure 6-74: Evolution des voltammogrammes du supercondensateur de type III Pt|p((3MT)₂-BTD)//Pt|p((3MT)₂-BTD) dans TEABF₄/AcN 1M à 40 mV/s

Un dispositif de type IV dans la même configuration que le supercondensateur de type III est réalisé avec 2,5 μg de p((3MT)₂-BTD) à la négative et 2,0 μg de p3MT à la positive. Les deux PCE sont déposés par CA. Ce dispositif est caractérisé par CV à 40 mV/s Figure 6-75. Le

dopage complet du dispositif est atteint pour une différence de potentiel de 2,2 V. Le supercondensateur ne présente pas d'activité électrochimique entre 0 et 1,5 V. Le phénomène de stockage apparaît à partir de 1,5 V et est présent jusqu'à 2,2 V. Son profil est gouverné par le dopage n du p((3MT)₂-BTD). La quantité de charge stockée par ce supercondensateur est de 535 μC soit 119 C/g de matériau actif. Sur 2,2 V, la capacitance de ce supercondensateur est donc de 54 F/g. Cette capacitance est plus élevée que celle du supercondensateur de type III (38 F/g) mais en raison de la plus faible différence de potentiel du SC de type IV (2,2 V contre 2,8 V), la quantité de charge massique est seulement légèrement supérieure à celle du dispositif de type III (106 C/g). Les meilleures performances en dopage p du p3MT par rapport au p((3MT)₂-BTD) expliquent ce comportement. Les quantités de charge massiques stockées des deux électrodes du dispositif de type IV sont donc de 214 C/g pour la négative contre 268 C/g pour la positive ce qui est en accord avec les valeurs définies précédemment lors de l'étude et demi-pile (212 C/g pour le dopage n du p((3MT)₂-BTD) et 263 C/g pour le dopage p du p3MT). La différence de potentiel est plus faible qu'attendue. D'après les études en demi-pile, la différence de potentiel aurait en effet dû être de 2,6 V. Cette différence peut s'expliquer par un équilibrage des charges imparfait. Sur la CV, une légère baisse d'intensité peut être observée entre 0,1 et 0 V en décharge comme pour le dispositif type III.

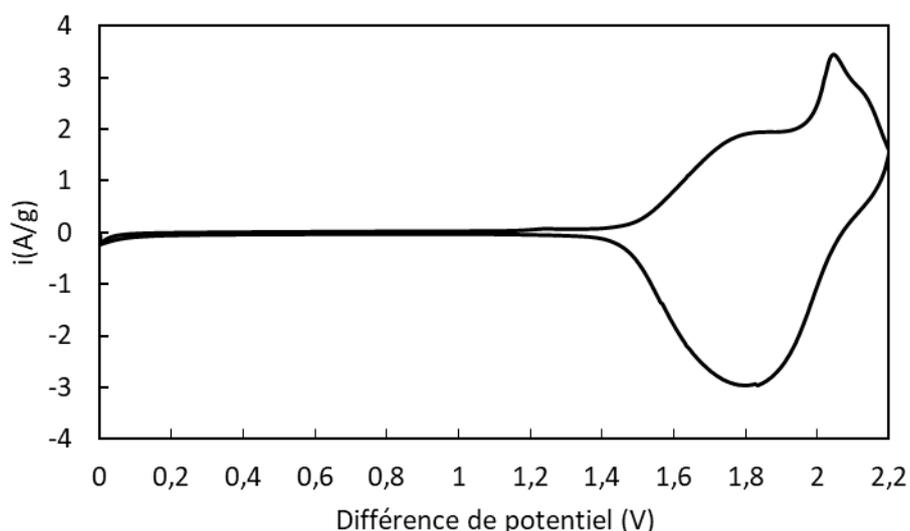


Figure 6-75: Supercondensateur de type IV (p((3MT)₂-BTD) //p3MT) dans TEABF₄/AcN 1M à 40mV/s

En conclusion, dans cette partie, l'insertion d'un groupe accepteur (le benzothiadiazole) dans la chaîne thiophène est étudiée. Le 3MT et (3MT)₂-BTD ont été électropolymérisés à la

surface d'électrodes de Pt avec succès. Les propriétés de dopage n et p du p3MT et p((3MT)₂-BTD) ont ensuite été déterminées. Si le p3MT présente de meilleures performances en tant qu'électrode positive ses propriétés de dopage n sont insuffisantes (peu de charges stockées, faible stabilité et efficacité coulombique faible). L'ajout du groupe benzothiadiazole éloigne le potentiel de dopage n de la réduction de l'électrolyte et confère au p((3MT)₂-BTD) des propriétés de dopage n très satisfaisantes, le dopage n peut ainsi être pleinement exploité avec une stabilité améliorée et prometteuse et une grande efficacité coulombique. Si les performances de dopage p de p((3MT)₂-BTD) sont inférieures à celles de p3MT, elles restent intéressantes. C'est ainsi qu'après équilibrage de charge, un supercondensateur de type III avec deux électrodes de p((3MT)₂-BTD) déposé sur Pt et un supercondensateur de type IV avec une électrode positive composée de p3MT et une électrode négative composée de p((3MT)₂-BTD) ont été réalisés. Le supercondensateur de type III présente une grande différence de potentiel de 2,8 V. La dégradation a été attribuée à une efficacité coulombique inférieure de l'électrode négative. Le supercondensateur de type IV présente une différence de potentiel réduite en raison d'un équilibrage insuffisant mais la quantité de charge massique est supérieure ce qui valide l'intérêt d'associer ces deux PCE. La principale limite de ces supercondensateurs est due à une exploitation incomplète de toute la plage de la fenêtre de potentiel. En effet, aucun stockage de charge n'est réalisé entre 0 et 1,3 V/1,5 V. Cela pourrait être résolu par l'association de ces PCE avec des matériaux capacitifs.

2. Réalisation d'électrodes composites VACNT/PCE

2.1. Optimisation des conditions de dépôt de PCE sur VACNT épais et denses

Les VACNT utilisés lors de cette étude possèdent une épaisseur et une masse volumique respectivement comprises entre 100 et 130 μm et 100 et 250 mg/cm^3 . Leur croissance sur aluminium fin et leurs caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Pour le p3MT, l'électrolyte de dépôt est TEABF₄/AcN 1M contenant 0,4M de 3MT comme déterminé dans de précédents travaux [24]. Dans le cas du dépôt du p((3MT)₂-BTD), la concentration du monomère est limitée à 4mM en raison de la limite de solubilité du (3MT)₂-BTD dans TEABF₄/AcN 1M. Le potentiel de dépôt a été défini par CV à 20 mV/s comme sur Pt. Il est respectivement de 1,6 V pour le p3MT et 1,25 V pour le p((3MT)₂-BTD). La CV n'est pas la

méthode de dépôt la plus adaptée pour le dépôt de PCE dans les VACNT longs et denses. En effet, les méthodes pulsées permettent d'améliorer la conductivité électrique, l'adhérence et de développer des porosités plus importantes qui augmentent l'accès de l'électrolyte à l'ensemble du film et donc les performances électrochimiques [25]–[27]. Au sein de matériaux support poreux, épais et denses comme les VACNT/Al, les méthodes pulsées doivent surtout assurer que le dépôt du PCE est homogène et uniforme. En effet, au cours de la polymérisation, le monomère au sein du tapis est consommé. La CV a pour conséquence d'appauvrir rapidement l'intérieur du tapis en monomère sans permettre de réalimenter celui-ci en monomère (par diffusion). A terme, la polymérisation finit par avoir lieu principalement voire exclusivement sur la partie haute du tapis de VACNT. L'électropolymérisation pulsée a déjà été exploitée avantageusement lors de précédents travaux au laboratoire sur ce type de matériau [1], [24], [28]. Plus précisément, le dépôt par chronoampérométrie pulsée (CAp) du p3MT dans des tapis de VACNT/Al épais et denses a déjà été optimisé [24]. Ainsi, des pulses de 1 s (t_{on}) potentiel d'électropolymérisation sont appliqués et sont d'un temps de repos de 2 s (t_{off}) au potentiel de circuit ouvert. Sur un tapis de 100 μm et 210 mg/cm^3 , afin d'atteindre 70 % de PCE dans l'électrode, la charge de PCE à déposer est de 9,24 C. Elle est calculée grâce aux équations présentées dans la partie 3.2 de l'Annexe 2. Le courant et la quantité de charge déposée au cours des 10 premières minutes de la polymérisation sont représentés en Figure 6-76. Sur un cycle de polymérisation (t_{on} et t_{off}), le courant mesuré est nul pendant les t_{off} et augmente brusquement à environ 7,5 mA dès que le potentiel de dépôt est appliqué puis il diminue autour de 6,5 mA à la fin du t_{on} . La charge de polymérisation évolue linéairement. Pour ce tapis et cette composition, 105 min sont nécessaires pour achever le dépôt, soit environ 2100 pulses de potentiel.

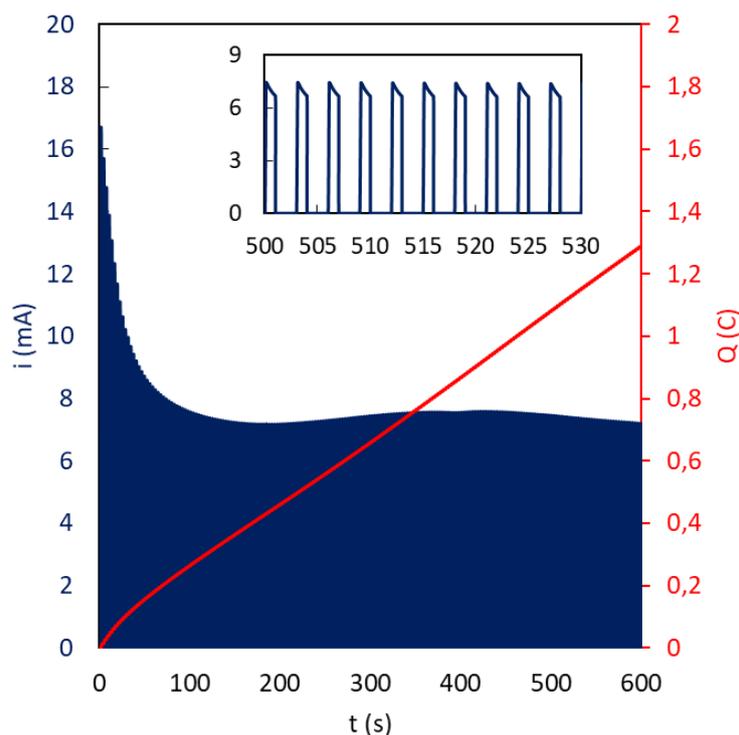


Figure 6-76: Evolution du courant et de la charge déposée en fonction de la durée du dépôt par CAP de p3MT dans TEABF₄/AcN 1M

Des dépôt homogènes et uniformes au sein de VACNT sont obtenus pour former des électrodes composites contenant jusque 70 % de polymère (Figure 6-77). Sur l'image centrale, les fibres au sommet du tapis sont des faisceaux en surface des VACNT et non des chaînes de PCE hors du tapis (cf partie 2.II du chapitre 2). Malgré l'ajout du PCE, l'alignement des VACNT est conservé. A plus fort grossissement, le p3MT enrobe les NTC que ce soit à la base, au centre ou au sommet du tapis. Il n'y a pas de couche dense de PCE à la surface des VACNT même à 70 % de p3MT sur des NTC de 100 μm et 210 mg/cm^3 . Par rapport aux études précédentes [2], le changement d'électrolyte de EMITFSI/AcN 1,2M vers TEABF₄/AcN 1M n'a pas d'influence sur l'homogénéité du dépôt [24].

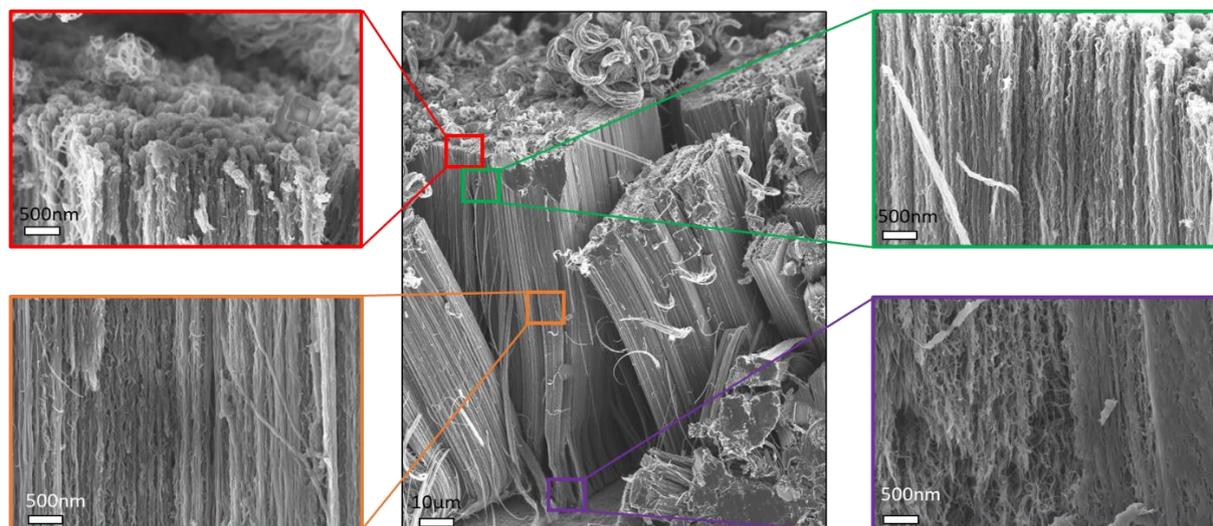


Figure 6-77: Caractérisation MEB de l'ensemble, de la surface (rouge), du haut (vert), du centre (orange) et du bas (violet) d'un composite p(3MT)/VACNT 70 % obtenu par CAP avec $t_{on}=1$ s et avec $t_{off}=2$ s dans TEABF₄/AcN (1M) (VACNT initiaux : 100 µm et 210 mg/cm³)

Les conditions de dépôt du p((3MT)₂-BTD) doivent, elles, être optimisées. Sur un tapis de 90 µm et 110 mg/cm³, un composite C1 contenant 40 % de p((3MT)₂-BTD) est réalisé en utilisant la méthode précédemment développée pour le p3MT : une CAP avec t_{on} de 1 s et t_{off} de 2 s. Afin de vérifier l'homogénéité du dépôt, l'électrode est observée au MEB (Figure 6-78). Si l'alignement des VACNT est conservé, une quantité très importante de matériaux est détectée à la surface du tapis. A plus fort grossissement, le diamètre moyen des NTC semble très proche de celui des NTC avant le dépôt. Le dépôt autour des NTC doit donc être très fin. Dans le même temps, l'image réalisée à plus fort grossissement sur le matériau hors du tapis montre la présence de fibres larges à l'orientation aléatoire composées de flocons de PCE (Figure 6-79). Il est donc possible de conclure que dans le cas du p((3MT)₂-BTD), l'application des temps t_{on} et t_{off} de 1 s et de 2 s ne permet pas d'obtenir un composite C1 homogène et uniforme. Le monomère ayant une taille à peu près trois fois plus importante que celle du 3MT, d'après la loi de Stokes-Einstein, la diffusion de celui-ci dans l'électrolyte et à l'intérieur du tapis de VACNT est plus lente. Afin de laisser le temps au monomère de diffuser à l'intérieur du tapis, le t_{on} et le t_{off} doivent être adaptés.

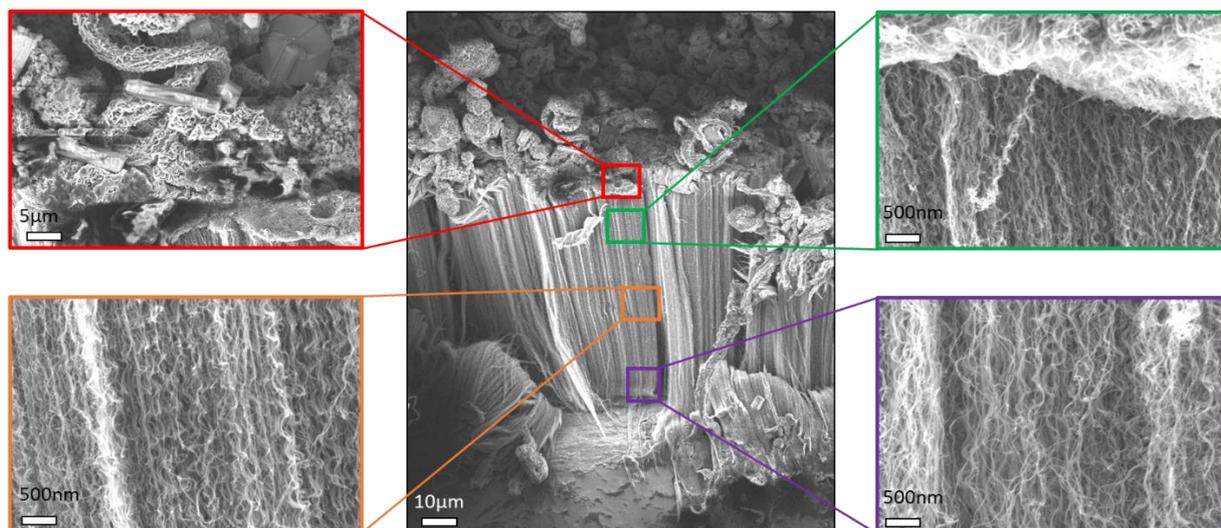


Figure 6-78: Caractérisation MEB de l'ensemble, de la surface (rouge), du haut (vert), du centre (orange) et du bas (violet) d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 % obtenu par CAP avec $t_{\text{on}}=1$ s et avec $t_{\text{off}}=2$ s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ (1M) (VACNT initiaux : $90 \mu\text{m}$ et $110 \text{mg}/\text{cm}^3$)

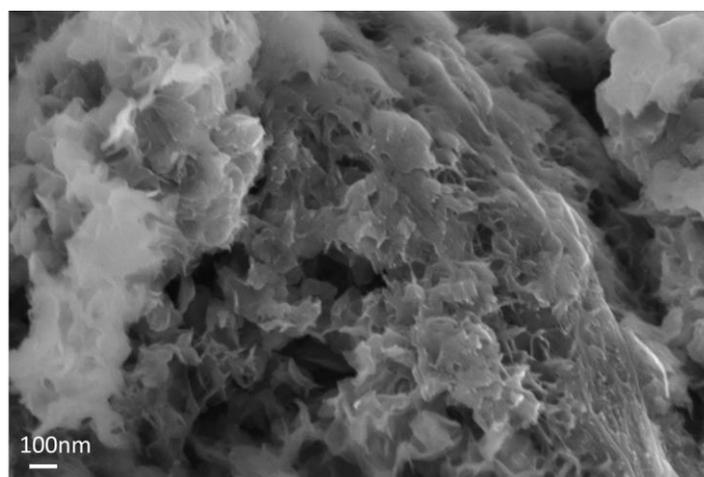


Figure 6-79: Caractérisation MEB d'une fibre de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ à la surface (d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 % obtenu par CAP avec $t_{\text{on}}=1$ s et avec $t_{\text{off}}=2$ s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ (1M) (VACNT initiaux : $90 \mu\text{m}$ et $110 \text{mg}/\text{cm}^3$)

Le ratio $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ est donc modifié pour optimiser l'homogénéité du dépôt au sein du tapis de VACNT. Dans un premier temps, le t_{on} est fixé à 0,2 s tandis que le t_{off} est maintenu à 2 s. Ce dépôt est effectué sur un tapis de $100 \mu\text{m}$ et $142 \text{mg}/\text{cm}^3$ afin de réaliser une électrode composite C2 $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ à 40 %. La caractérisation MEB de ce dépôt est présentée en Figure 6-80. Tout comme pour les conditions précédentes, la surface du matériau C2 est recouverte de fibres de PCE. Cette couche est cependant moins épaisse que pour le $t_{\text{on}} 1 \text{ s}/t_{\text{off}} 2 \text{ s}$. A l'intérieur du tapis de VACNT, le PCE enrobe bien les NTC à proximité de la surface. Cependant, sa répartition n'est pas homogène tout au long du tapis. Il est en effet difficile d'affirmer que la présence de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ au centre ou à la base du tapis soit effective. Cette inhomogénéité du dépôt est problématique car le taux de PCE inséré n'est pas encore très

important. Ces premiers ajustements de paramètres de d'électropolymérisation, bien qu'ils montrent une certaine amélioration par rapport aux résultats précédents C1 sont encore insuffisants.

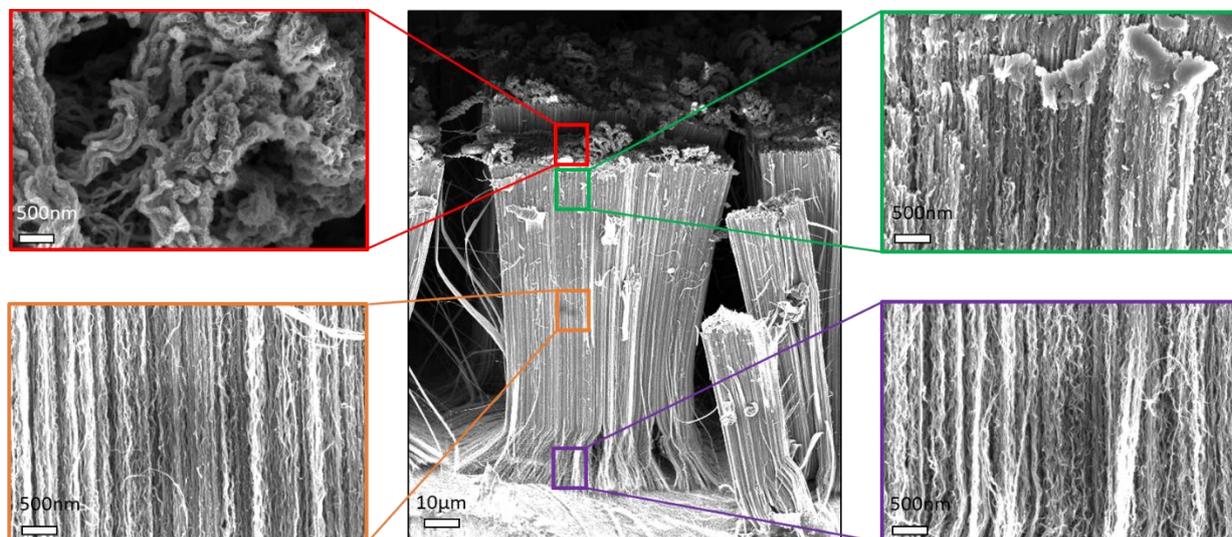


Figure 6-80: Caractérisation MEB de l'ensemble, de la surface (rouge), du haut (vert), du centre (orange) et du bas (violet) d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 % obtenu par CAp avec $t_{\text{On}}=0,2$ s et avec $t_{\text{Off}}=2$ s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ (1M) (VACNT initiaux : $100 \mu\text{m}$ et 142 mg/cm^3)

La réduction du t_{On} n'étant pas suffisante, c'est désormais le t_{Off} qui est modifié. Ce t_{Off} est fixé à 10 s et t_{On} est inchangé (1 s) par rapport à la synthèse du composite C1 afin de conserver le ratio $t_{\text{On}}/t_{\text{Off}}$ du composite précédent C2. Ce dépôt est effectué sur un tapis de $100 \mu\text{m}$ et 180 mg/cm^3 afin de réaliser une électrode composite C3 $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 %. La caractérisation MEB de ce dépôt est présentée en Figure 6-81. Les images MEB montrent qu'il n'y a pas ou peu de matériau formé en dehors du tapis de VACNT. Une couche assez peu dense est déposée à la surface du composite C3 mais elle ne semble pas limiter l'accès de l'électrolyte. Le PCE est lui bien déposé autour des NTC. On peut distinguer du PCE du haut du tapis jusqu'à la base. Cependant le dépôt n'est pas très homogène. En effet, il est bien plus important vers le haut du tapis qu'il ne l'est à la base.

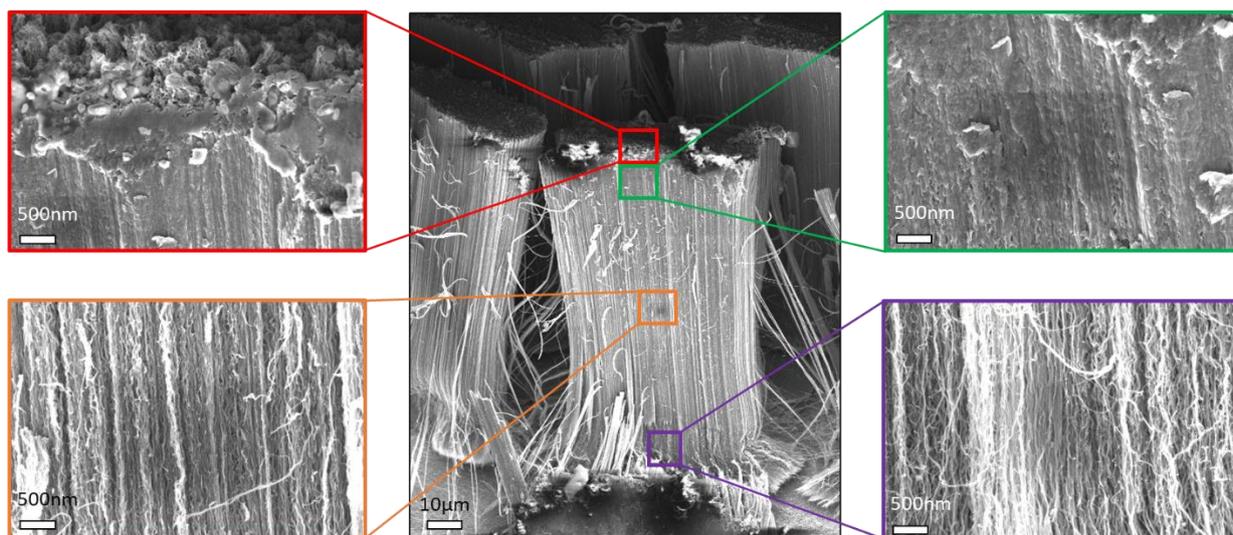


Figure 6-81: Caractérisation MEB de l'ensemble, de la surface (rouge), du haut (vert), du centre (orange) et du bas (violet) d'un composite $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ 40 % obtenu par CAP avec $t_{on}=1$ s et avec $t_{off}=10$ s dans $TEABF_4/AcN$ (1M) (VACNT initiaux : $100 \mu m$ et $180 mg/cm^3$)

Afin d'analyser l'homogénéité du dépôt effectué pour ce composite C3, une analyse EDX (Annexe 1.3.I) est réalisée sur un profil transversal du tapis de VACNT, de sa base jusqu'à sa surface (Figure 6-82). Le soufre, élément caractéristique du thiophène est sondé afin de suivre l'évolution de la quantité de polymère déposé dans le tapis. Le carbone, bien qu'également majoritaire dans le polymère est utilisé comme marqueur des NTC. L'impression visuelle laissée par les analyses MEB est bien vérifiée. En effet, si le PCE est bien déposé sur l'ensemble du tapis, sa proportion décroît au fur et à mesure que l'on se rapproche de la base des VACNT avec un maximum détecté en surface. Ces conditions reposant sur l'augmentation du temps de repos t_{off} permettent de réduire la quantité de PCE déposé en dehors du tapis de VACNT et de déposer un film polymère du haut à la base du tapis. Cependant, l'homogénéité du dépôt n'est pas parfaite et doit être améliorée.

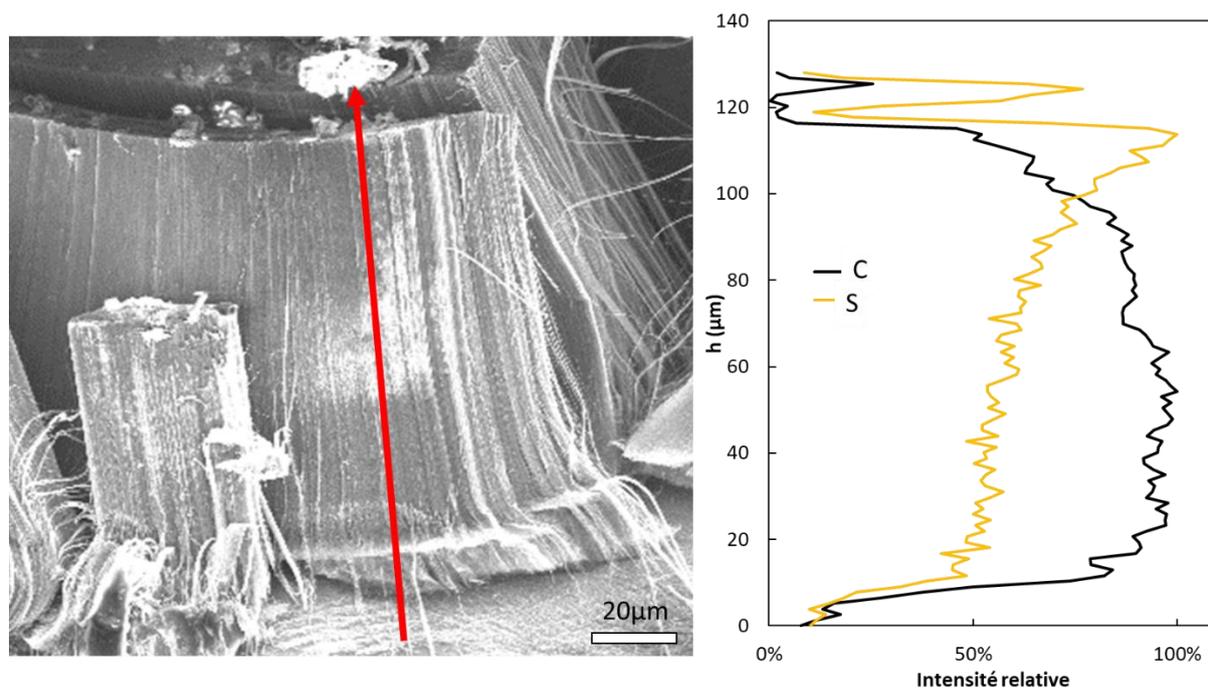


Figure 6-82: Image MEB d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})$ 40 %/VACNT synthétisé par CAP avec $t_{On} = 1$ s et $t_{Off} = 10$ s dans $TEABF_4/\text{AcN}$ (1M) (tapis de 100 μm, 180 mg/cm³) et quantification élémentaire du carbone et du soufre par EDX le long du profil transversal représenté par la flèche rouge

L'augmentation du paramètre t_{off} semble avoir été la plus pertinente afin d'assurer à la fois un dépôt propre et homogène. Un nouveau composite C4 de composition $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 % est réalisé par CAP en appliquant un t_{On} de 1 s et un t_{Off} de 20 s sur un tapis de 130 μm et 220 mg/cm³. Les analyses MEB de ce composite sont présentées en Figure 6-83. Tout comme le composite précédent C3, il n'y a pas de croissance du PCE en dehors des VACNT. La couche relativement dense à la surface observée en C3 est éliminée avec ces conditions de dépôt. Le PCE est toujours présent en haut, au centre et à la base du tapis avec un alignement des VACNT toujours inchangé.

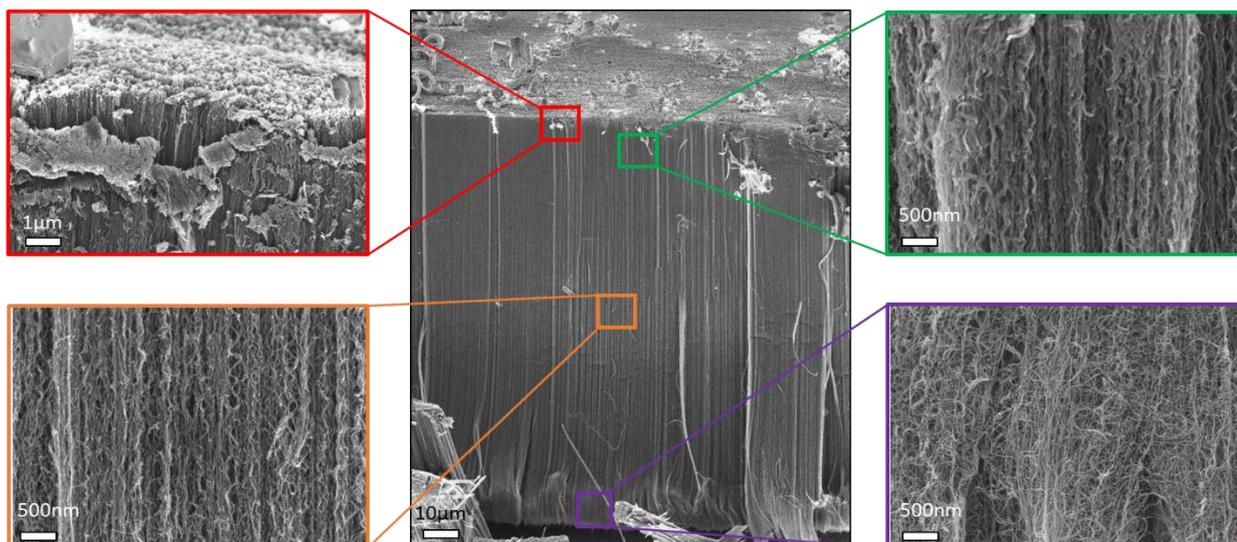


Figure 6-83: Caractérisations MEB de l'ensemble, de la surface (rouge), du haut (vert), du centre (orange) et du bas (violet) d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 40 % obtenu par CAP avec $t_{on}=1$ s et avec $t_{off}=20$ s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ (1M) (VACNT initiaux : $130 \mu\text{m}$ et $220 \text{mg}/\text{cm}^3$)

L'homogénéité de la répartition du PCE est une nouvelle fois vérifiée par EDX le long d'un profil transversal au composite C4. Ces résultats sont présentés en Figure 6-84. Sans surprise, l'aluminium, notre substrat, se situe bien à la base du tapis. Pour ce composite C4, le soufre et le carbone suivent cette fois-ci la même répartition. De la base au sommet, l'intensité relative, représentant la présence de chacun de ces éléments, forme un plateau. Cette analyse confirme donc l'impression visuelle laissée par les images MEB. Le dépôt est bien homogène tout au long du tapis et l'ensemble du PCE est bien intégré dans les VACNT. Ces conditions de dépôt (t_{on} 1 s / t_{off} 20 s) sont donc conservées et serviront à réaliser l'ensemble des composites $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ étudiés en électrochimie par la suite.

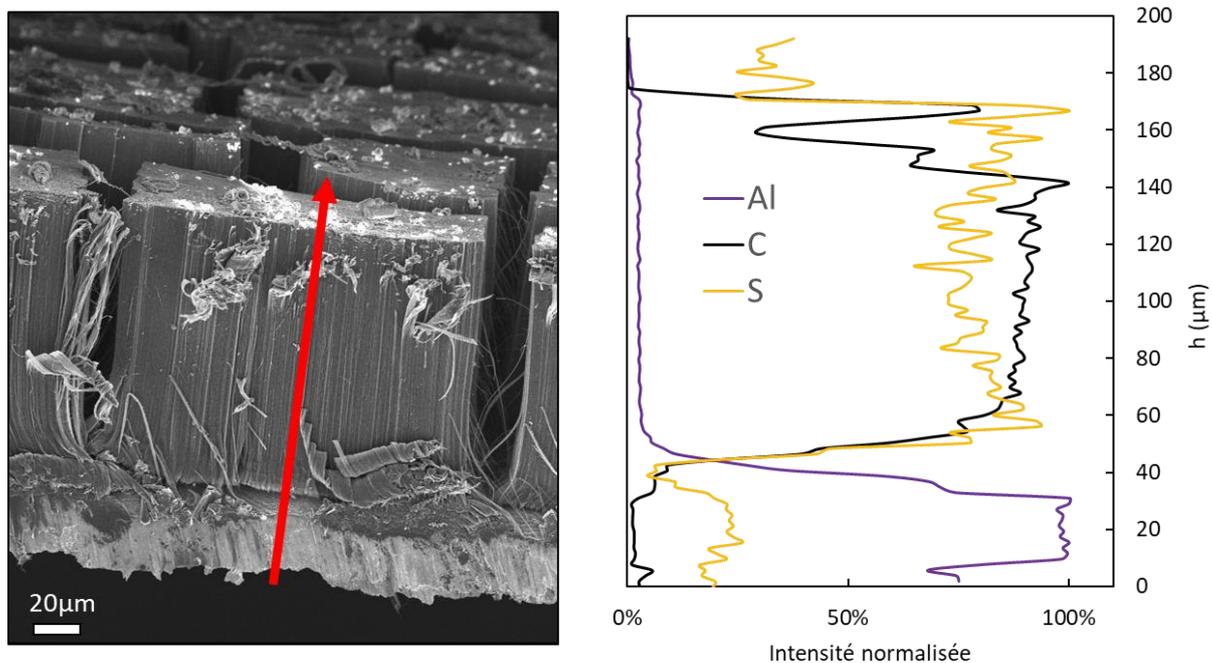


Figure 6-84: Image MEB d'un composite $p((3MT)_2\text{-BTD})$ 40 %/VACNT synthétisé par CAP avec $t_{On} = 1$ s et $t_{Off} = 20$ s dans $TEABF_4/\text{AcN}$ (1M) (tapis de 130 μm, 250 mg/cm³) et quantification élémentaire de l'Aluminium, du carbone et du soufre par EDX le long du profil transversal représenté par la flèche rouge réalisée par EDX

2.II. Performances électrochimiques

2.II.1. Caractérisation électrochimique des composites p3MT/VACNT et p((3MT)₂-BTD)/VACNT

Une électrode composite contenant 20 % de p3MT est synthétisée par CAP selon les paramètres définis précédemment. Le tapis initial a une épaisseur de 110 μm et une masse volumique de 168 mg/cm³. Les CV de l'électrode avant et après addition de 20 % de p3MT sont présentées en Figure 6-85.A et les performances sont reportées dans le Tableau 6-16.

Tableau 6-16: Performances électrochimiques des VACNT et de l'électrode composite 20 % p3MT/VACNT à 5 mV/s

Capacitance	VACNT nus		Composite VACNT/p3MT 20 %	
	-	+	-	+
C_m (F/g)	75,1	40,3	76,4	63,9
C_s (mF/cm²)	138,8	74,4	176,4	147,7
C_v (F/cm³)	12,6	6,76	16,0	13,4

Les dopages n et p du p3MT sont bien observés avec les électrodes composites p3MT/VACNT. Vers les potentiels positifs, entre 0 et 0,6 V vs Ag, le stockage de charge est

assuré uniquement par les VACNT par un processus purement capacitif. Le dopage p du PCE est initié à partir de 0,6 V et il est caractérisé sur la CV par l'apparition d'un pic anodique et d'un pseudo plateau qui s'ajoutent à la contribution capacitive des VACNT. Au changement de polarisation, le signal est bien vertical. Le dédopage s'effectue jusque 0,5 V vs Ag. Une fois le dédopage du p3MT achevé, la décharge est assurée par les VACNT. Côté négatif, les observations du dopage n du p3MT réalisées sur Pt sont confirmées dans les VACNT. Toutefois, un pic complémentaire est observé à -0,1 V vs Ag. Il est généralement attribué à la libération de charges piégées dans le film de PCE après le dopage n [13]. L'ajout du p3MT, grâce à la contribution pseudocapacitive, permet bien d'augmenter les capacités de stockage de l'électrode (236,7 mC pour le composite contre 191,1 mC pour les VACNT). Pour son utilisation en électrode négative, malgré le gain de charges stockées on peut toutefois noter que le gain en capacitance massique est minime 76,4 F/g contre 75,1 F/g. C'est parce que pour l'électrode composite le PCE déposé ajoute une masse supplémentaire. Cette faible augmentation de la capacitance massique s'explique par la plage de potentiel de réduction du polymère très étroite qui ne permet pas d'exploiter l'intégralité de la capacité du PCE. C'est la raison pour laquelle sur la Figure 6-85.A, le courant de la CV normalisée par la masse du composite est inférieur à celui des VACNT nus sur les plages purement capacitives. Tout comme sur Pt, les performances en dopage n du p3MT sont très inférieures au dopage p. En effet, en soustrayant la contribution capacitive des VACNT, seuls 125,9 C/g sont apportés en dopage n par le p3MT contre 215,7 C/g en dopage p. Le dopage p est cependant moins performant que sur Pt où il était de 263 C/g. L'efficacité coulombique lors de l'exploitation en dopage n et en dopage p du composite est aussi très différente. Alors qu'en dopage p cette valeur est de 96,7 %, elle n'est que de 85,3 % en dopage n. Elle reste toutefois supérieure à celle obtenue sur Pt (34 %) en raison de la présence des VACNT. Rapportée à la seule activité du PCE, elle est de 64 % ce qui est presque le double de la valeur obtenue sur Pt. Les phénomènes de piégeage de charge ainsi que la réduction irréversible de l'électrolyte et du PCE expliquent que cette seconde valeur soit si faible. Une efficacité coulombique aussi basse reste toutefois problématique pour l'utilisation de cette électrode comme matériau du supercondensateur. En effet, outre le fait que des charges apportées lors de la charge ne soient jamais restituées, l'utilisation de cette électrode dans un dispositif face à une électrode ayant une efficacité coulombique très supérieure risque de déséquilibrer le dispositif au fur et à mesure de son utilisation et de nuire

à sa durée de vie. On peut toutefois noter l'apport des VACNT sur l'exploitation du dopage n du p3MT par rapport aux résultats sur électrode de Pt.

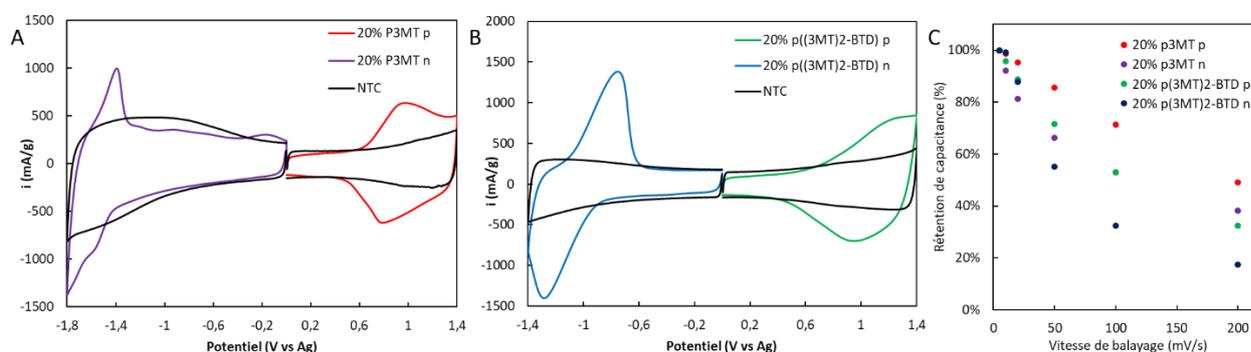


Figure 6-85: A) CV d'un composite p3MT/VACNT 20 % en dopage n et p et des VACNT avant dépôt à 5 mV/s; B: CV d'un composite p((3MT)₂-BTD)/VACNT 20 % en dopage n et p et des VACNT avant dépôt à 5 mV/s; C) Rétention de capacitance en fonction de la vitesse de balayage des composites p3MT/VACNT 20 % et p((3MT)₂-BTD)/VACNT 20 % en dopage n et p dans TEABF₄/AcN (1M)

L'électrode composite à base de p((3MT)₂-BTD) est synthétisée par CAP selon les conditions optimisées définies précédemment sur un tapis possédant une épaisseur de 110 μm et une masse volumique de 157 mg/cm³. Les CV du tapis initial et du composite 20 % p((3MT)₂-BTD)/VACNT sont présentées sur la Figure 6-85.B et les performances à 5 mV/s sont regroupées dans le Tableau 6-17.

Tableau 6-17: Performances électrochimiques des VACNT et de l'électrode composite 20 % p((3MT)₂-BTD)/VACNT à 5 mV/s

Capacitance	VACNT nus		Composite VACNT/p((3MT) ₂ -BTD) 20 %	
	-	+	-	+
Cm (F/g)	47,8	46,9	88,6	75,1
Cs (mF/cm²)	82,8	81,3	191,8	162,5
Cv (F/cm³)	7,53	7,39	17,4	17,8

Les deux pics de dopage n et p du p((3MT)₂-BTD) identifiés sur Pt sont observables sur l'électrode composite p((3MT)₂-BTD)/VACNT. Contrairement à la caractérisation sur Pt, le dopage n n'est constitué que d'un pic cathodique intense et étroit. Tout comme dans le cas du p3MT, l'ajout du p((3MT)₂-BTD) permet bien d'augmenter les capacités de stockage de l'électrode que ce soit en positive ou en négative. Contrairement au p3MT, des gains de capacitance massique sont observés sur l'électrode composite négative. De plus, les capacitances sont bien plus équilibrées entre l'électrode sur sa plage de fenêtre

électrochimique négative et sa fenêtre électrochimique positive. En effet, sur sa fenêtre d'activité et en soustrayant la contribution capacitive des VACNT, le polymère permet de stocker des quantités de charge proches en dopage n (293,8 C/g) et en dopage p (241,2 C/g). Ces valeurs sont supérieures à celle observées sur Pt 212 C/g et 180 C/g respectivement. L'efficacité coulombique atteint 97,4 % en dopage n et 95,4 % en dopage p. Celle-ci est grandement améliorée par rapport au composite p3MT/VACNT lors de son utilisation en électrode négative. Les propriétés de dopage du p((3MT)₂-BTD) et l'intérêt de cette association originale avec des tapis de VACNT longs et denses formés sur collecteur d'Al fin sont donc bien vérifiés. Ses performances en électrodes négatives sont de loin supérieures à celles du composite p3MT/VACNT exploité en dopage n.

Pour ces deux composites, les rétentions de capacitances à haute vitesse de balayage sont supérieures en dopage p. Cela s'explique par la fenêtre de dopage qui est plus large et plus éloignée de la borne de potentiel de l'électrolyte. Ainsi, le PCE en dopage p peut être dopé même partiellement lors de CV à haut régime tandis que le dopage n n'est pas initié à vitesse équivalente (Figure 6-85.C). L'électrode négative sera donc cinétiquement limitante pour le supercondensateur. On peut également noter que la rétention de capacitance du composite à base de p3MT est supérieure à celle du composite à base de p((3MT)₂-BTD). Une partie de cet écart peut être lié à la proportion du stockage lié au PCE. En effet, notamment côté négatif, le polymère ne contribue qu'à 19,3 % de la quantité de charge stockée pour le composite p3MT/VACNT 20 % contre 52,7 % pour le p((3MT)₂-BTD)/VACNT 20 %. Cependant, ceci n'explique pas les différences en dopage p alors que les contributions du PCE sont sensiblement équivalentes (49,2 % pour le composite p3MT/VACNT et 48,2 % pour le composite p((3MT)₂-BTD)/VACNT). Les CV montrent en tout cas une résistivité plus importante pour le composite p((3MT)₂-BTD)/VACNT. Aux changements de polarisation, le courant est bien moins vertical. Cette résistivité peut être liée à des différences de conductivité intrinsèque entre les deux PCE ou bien à la morphologie des PCE qui peut influencer la circulation de l'électrolyte dans le film polymère.

2.II.2. Nanostructuration et stabilité

Le dopage n des PCE est réputé pour sa faible stabilité et l'étude sur Pt de la première partie de ce chapitre en a donné un exemple. Une des raisons de sa faible stabilité est la rupture des chaînes liée à l'expansion volumique lors du dopage. Aussi, grâce à la nanostructuration, les contraintes appliquées sur le film sont abaissées, ce qui permet de stabiliser l'électrode en dopage p [24]. A notre connaissance, l'effet de la nanostructuration sur le dopage n n'a été que très peu étudié mais les premiers résultats sont très prometteurs [22]. Nous proposons donc ici d'étudier la stabilité de nos électrodes à base p3MT et p((3MT)₂-BTD) sur la plage négative. Ces électrodes sont caractérisées en demi-pile par CV à 20 mV/s. La stabilité de l'électrode 20 % p3MT/VACNT est présentée en Figure 6-86. Sur les trente premiers cycles, le voltammogramme ne présente pas de dégradation ($Q_{30}/Q_1 > 99\%$). Après 50 cycles, la quantité de charges stockées commence à diminuer progressivement ($Q_{50}/Q_1 = 96,5\%$). Cette baisse de la quantité est due à la dégradation du PCE comme le montre l'abaissement du pic du dopage n. Cette dégradation progressive se poursuit jusqu'au cycle 150 pour lequel la rétention de charge est seulement de 87,5 %. Sachant que le PCE ne contribue initialement qu'à 19,3 % de la capacitance, celui-ci est donc quasiment totalement dégradé après 150 cycles. Sur le voltammogramme, le pic de dopage n est d'ailleurs très faible. Cette dégradation peut être attribuée au phénomène de charge trapping comme le montre l'augmentation du courant à -0,2 V [13]. Si ces résultats sont encore insuffisants pour l'application supercondensateur, la nanostructuration permet bien d'augmenter la stabilité du dopage n du PCE. Un ordre de grandeur est gagné par rapport à la stabilité observée sur électrode de Pt.

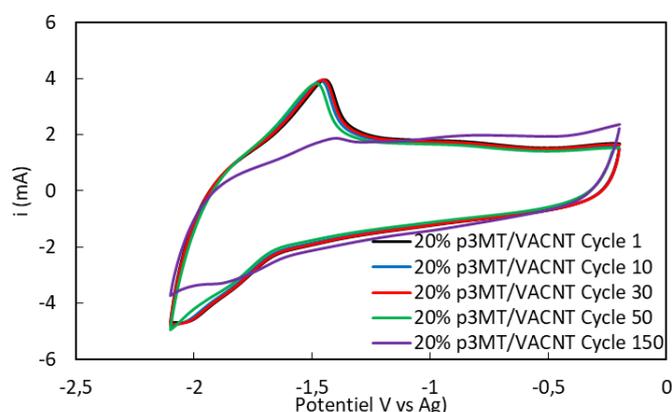


Figure 6-86: CV de quelques cycles en dopage n de l'électrode composite 20 % p3MT/VACNT à 20 mV/s dans TEABF₄/AcN 1M

La stabilité de l'électrode $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 20 % est présentée en Figure 6-87.A. Après une perte rapide de la capacitance (-17 % après 1000 cycles), la capacitance se stabilise. Après 10000 cycles, la rétention de capacitance est de 79 %. Les CV de différents cycles sont présentées en Figure 6-87.B. Cette figure illustre que la perte de capacitance n'est liée qu'au PCE. A notre connaissance, seul Zhang *et al.* [22] obtiennent des résultats comparables pour des électrodes à base de graphène verticalement aligné et PCE fonctionnant en dopage n. Leurs résultats sont également attribués à la nanostructuration du PCE. Cette double approche nanostructuration et ajout du groupement accepteur semble donc une voie très prometteuse.

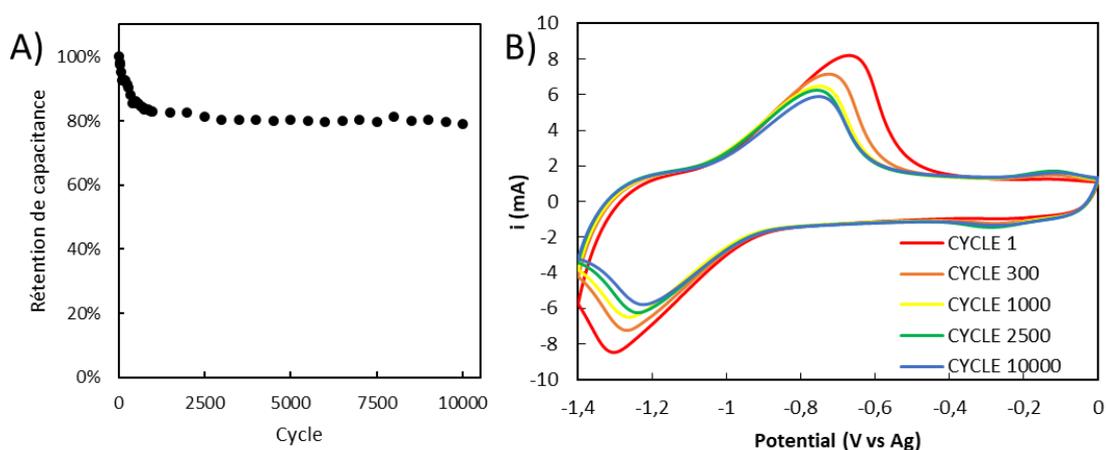


Figure 6-87: A) Evolution de la capacitance de l'électrode $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 20 % ; B) CV de quelques cycles de l'électrode $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ 20 % à 20 mV/s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M

Ces résultats sont encourageants sur des composites chargés à hauteur de 20 % en polymère, il serait par la suite intéressant d'augmenter le taux des deux polymères afin de maximiser les performances électrochimiques des électrodes.

2.II.3. Influence de la quantité de PCE dans les composites

Afin d'augmenter la quantité de charges stockée dans l'électrode, des dépôts successifs de PCE de 20 à 80 % sont réalisés sur un même tapis. L'électrode est caractérisée en dopage p et en dopage n pour chacune des compositions étudiées. Pour le composite à base de p3MT, des dépôts successifs de polymères sont réalisés jusqu'à 80 % de PCE. Le tapis initial présente une épaisseur de 110 μm et une masse volumique de 168 mg/cm^3 . Cette électrode est caractérisée sur les plages de potentiels négative (de 0 à -1,8 V vs Ag) et positive (de 0 à 1,4 V vs Ag). Les CV des nanotubes avant dépôt et des composites chargés de 20, 30, 40, 50, 60, 70

et 80 % de p3MT sont présentées en Figure 6-88 A et B et l'évolution de la capacitance en dopage n et en dopage p en fonction de la quantité de PCE est reportée en Figure 6-89.A. Au fur et à mesure de l'augmentation du ratio PCE déposé, la quantité de charge stockée dans l'électrode en dopage n augmente (191 mC pour les VACNT nus à 323 mC pour le composite contenant 80 % de p3MT). Malgré l'augmentation de la quantité de charge stockée, cela ne s'accompagne pas de gain de capacitances gravimétriques (Figure 6-89.A). En effet, celles-ci stagnent entre 0 et 30 % de p3MT dans le composite et déclinent au-delà. Malgré la nanostructuration, l'exploitation du p3MT en dopage n est insuffisante pour compenser l'ajout de masse dans l'électrode. De plus, l'augmentation du taux de p3MT accentue l'effet de charge trapping entre -0,4 et 0 V vs Ag. Sur la plage positive, l'addition de PCE permet bien d'augmenter la capacitance massique de l'électrode composite comme cela a déjà été rapporté [24]. Le composite p3MT/VACNT 80 % présente une capacitance de 98,4 F/g, 454,5 mF/cm² et 41,3 F/cm³. Ces capacitances sont en deçà de celles de nos travaux antérieurs [24]. La baisse des performances ne peut pas être attribuée au fait que l'électrode ait cyclé en dopage n. En effet, un dépôt de p3MT à 60 % sur une nouvelle électrode sans caractérisation intermédiaire ne montre pas d'amélioration de la capacitance. Par rapport aux travaux précédents [24], l'électrolyte de dépôt et de caractérisation diffère (TEABF₄/AcN 1M contre EMITFSI/AcN 1,3M). Il est possible que la morphologie du PCE soit différente avec cet électrolyte de dépôt et ne permette pas aux ions de diffuser dans l'ensemble de la gaine de PCE afin d'exploiter son dopage p au maximum.

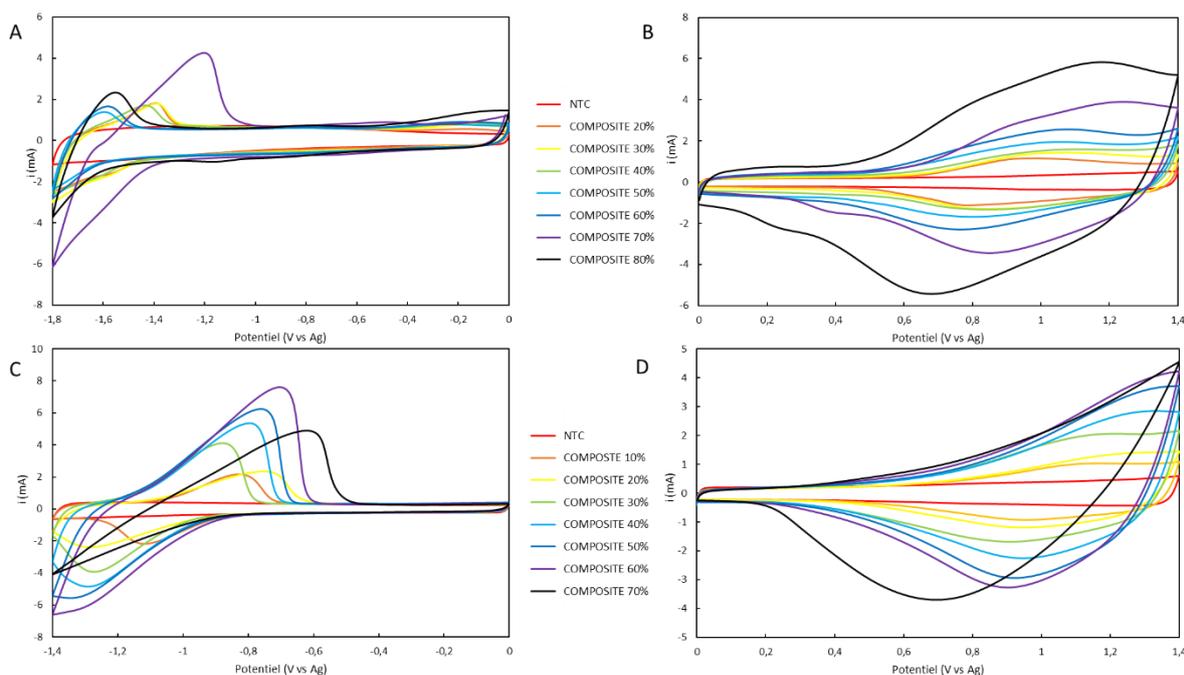


Figure 6-88: A) CV des VACNT et des composites $p(3MT)/VACNT$ en dopage n ; B) CV des VACNT et des composites $p(3MT)/VACNT$ en dopage p ; C) CV des VACNT et des composites $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ en dopage n ; D) CV des VACNT et des composites $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ en dopage p ; dans $TEABF_4/ACN$ 1M à 5 mV/s

Pour les dépôts réalisés avec le $p((3MT)_2-BTD)$, le tapis initial mesure 110 μm d'épaisseur et il possède une masse volumique de 157 mg/cm^3 . Ce tapis présente des capacités de 47,8 F/g, 82,8 mF/cm^2 et 7,53 F/cm^3 sur la plage négative (entre 0 et -1,4 V vs Ag) et 46,9 F/g, 81,3 mF/cm^2 and 7,39 F/cm^3 sur la plage positive entre 0 et 1,4 V vs Ag (cf. Tableau 2-2). Les CV à 5 mV/s des composites chargés avec 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 70 % de PCE sont présentées en Figure 6-88 C et D. Sur les composites en dopage n , l'augmentation du taux de PCE permet bien d'augmenter la quantité de charge stockée grâce à l'augmentation de la contribution du dopage n du PCE. Cela s'accompagne d'augmentations de capacité jusqu'à un optimum à 60 % de $p(3MT)_2-BTD/VACNT$ correspondant à des capacités de 135 F/g, 588 mF/cm^2 et 53,5 F/cm^3 (Figure 6-89.B). Ces capacités sont à notre connaissance les plus élevées de la littérature pour des électrodes composites à base de PCE exploitées en dopage n . Au-delà de cet optimum le composite chargé à hauteur de 70 % voit sa capacité gravimétrique décroître. Cela peut être synonyme d'une saturation du tapis en PCE limitant la diffusion de l'électrolyte dans le tapis. En ce qui concerne le dopage p , et donc le cyclage sur les potentiels positifs, les augmentations de la quantité de charge stockée et des capacités avec l'augmentation du taux de PCE sont confirmées (Figure 6-89.B). La capacité du $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ 60 % exploité en dopage p est de 116 F/g, 501,8 mF/cm^2 et 45,6 F/cm^3 . La

capacitance gravimétrique du composite 70 % chute également. Le taux maximal de PCE semble donc être de 60 %. Il est intéressant de noter que les capacitances de la positive et la négative sont très proches, ce qui est nécessaire dans l'optique de réaliser des supercondensateurs symétriques. Par ailleurs, malgré l'insertion de l'accepteur les capacitances des composites $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ sont supérieures à celles des composites $p3MT/\text{VACNT}$ en dopage n et p sur les électrodes les plus chargées en PCE. Dans le cadre de cette étude, cette association innovante sera donc utilisée comme électrode positive à la place de celle à base de $p3MT$.

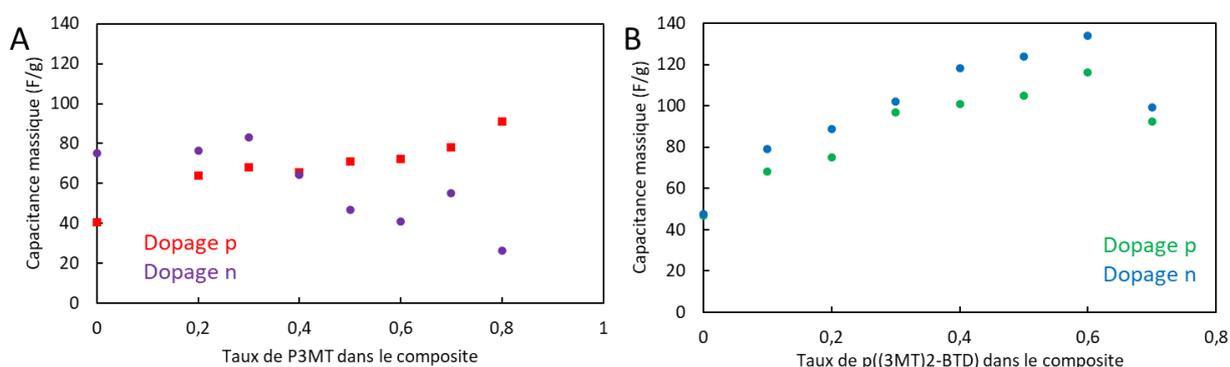


Figure 6-89: A) Evolution de la capacitance massique en dopage n et p du composite $p3MT/\text{VACNT}$ en fonction de sa composition B) Evolution de la capacitance massique en dopage n et p du composite $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ en fonction de sa composition ; à 5 mV/s dans $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M

2.III. Réalisation de pseudosupercondensateurs de type III à base d'électrode composite $\text{VACNT}/p((3MT)_2\text{-BTD})$

Les électrodes composites $p((3MT)_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ montrant des performances remarquables en configuration demi-pile sur les plages de potentiel positive et négative, elles peuvent désormais être associées afin de réaliser des supercondensateurs symétriques de type III. Trois piles bouton sont donc assemblées avec différents ratios de $p((3MT)_2\text{-BTD})$ dans les composites (20 %, 40 % et 60 %) et $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ 1M comme électrolyte. Pour une caractéristique de tapis, les électrodes négatives présentant une capacitance légèrement supérieure aux positives à composition égale, nous avons choisi de conserver les mêmes ratios de PCE dans des tapis de 110 μm mais d'adapter la masse volumique des tapis afin d'équilibrer

les charges entre l'électrode positive et négative. Les caractéristiques des tapis initiaux sont regroupées dans le *Tableau 6-18*.

Tableau 6-18 : Masse volumique des VACNT de 110 μm d'épaisseur avant dépôt du PCE

Ratio de PCE dans les électrodes	Masse volumique des VACNT de l'électrode négative (mg/cm^3)	Masse volumique des VACNT de l'électrode positive (mg/cm^3)
0	126	126
20 %	162	167
40 %	193	219
60 %	157	165

Ces supercondensateurs sont étudiés par CV à différentes vitesses de balayage avec une différence de potentiel de 2,7 V afin de ne pas suroxyder ou sur-réduire le PCE et comparés avec une pile bouton de référence constituée uniquement des VACNT sans PCE. Les CV à 10 mV/s sont présentées en Figure 6-90.A. La pile de référence présente un profil quasi rectangulaire purement capacitif comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. Avec l'ajout du PCE, la forme rectangulaire est conservée entre 0 et 1,2 V puis le voltammogramme s'élargit ensuite entre 1,2 V et 2,7 V. Cette seconde phase de stockage exploite la plage d'activité des PCE en dopage n et p. La quantité de charge stockée est d'autant plus importante que le ratio de polymère est important. La première phase correspond au stockage capacitif des VACNT lorsque le PCE est inactif. Ces résultats sont donc en accord avec nos précédentes caractérisations en configuration demi-pile.

Tableau 6-19: Capacitances des dispositifs à 10 mV/s dans TEABF₄/AcN 1M

Dispositif	C_m (F/g)	C_s (mF/cm²)	C_v (F/cm³)
VACNT	6,7	29,3	1,22
20 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	10,1	30,7	1,40
40 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	14,5	118,9	5,41
60 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	18,5	177,7	8,07

Les capacitances des dispositifs sont regroupées dans le Tableau 6-19. L'ajout de PCE permet donc bien d'augmenter la capacitance de nos dispositifs et devrait donc augmenter leur énergie. Les gains en capacitance sont même très élevés pour le composite avec 60 % de PCE, (environ x 3 pour la capacitance massique, x 6 pour la capacitance surfacique et x 8 pour la capacitance volumique). Toutefois, l'introduction du PCE réduit la rétention de capacitance à haute vitesse de balayage (Figure 6-90.B). Ainsi, la pile contenant 20 % de PCE conserve 77,8 % de sa capacitance à 200 mV/s contre 49,8 % pour celle à 40 % de PCE et 42,3 % pour le dispositif le plus chargé en PCE. Par ailleurs il est à noter que même à haute vitesse de balayage, le PCE participe encore au stockage (Figure 6-90.C)

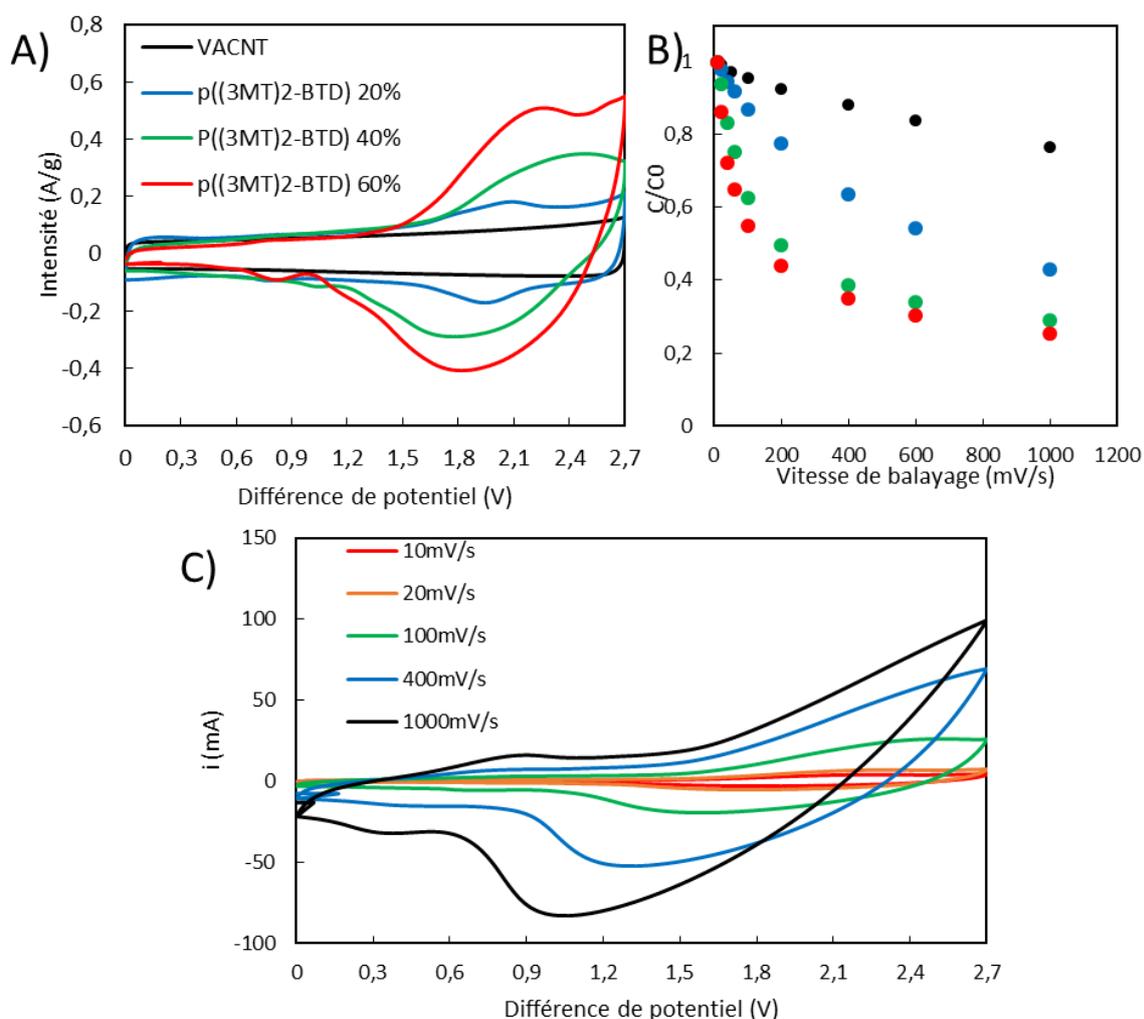


Figure 6-90: A) CV dans $TEABF_4/AcN$ (1M) à 10 mV/s des supercondensateurs symétriques à base de VACNT et d'électrodes composites $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ avec différents taux de PCE B) Rétention de capacitance des dispositifs en fonction de la vitesse de balayage C) CV à différentes vitesses de balayage du dispositif contenant 60 % de PCE

Ces dispositifs sont ensuite caractérisés par CCD à différents régimes avec une différence de potentiel de 2,7 V. Les énergies et puissance de ces dispositifs sont reportées dans des diagrammes de Ragone (Figure 6-91). L'augmentation du taux de PCE dans les dispositifs permet bien d'augmenter l'énergie dans les dispositifs comme attendu avec l'augmentation de la capacitance.

Tableau 6-20: Energies et puissances massiques et volumiques maximales des dispositifs

Dispositif	E_m (Wh/kg)	P_m (kW/kg)	E_v (mWh/cm³)	P_v (W/cm³)
VACNT	7,2	10,1	0,83	1,2
20 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	9,96	7,3	1,54	1,1
40 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	14,6	12	3,77	3,1
60 % p((3MT)₂- BTD)/VACNT	17,7	11,9	4,93	3,3
CA	11,9	4,4	7,03	2,8

Les performances de ces dispositifs sont regroupées dans le Tableau 6-20. L'ajout de PCE permet bien d'augmenter l'énergie massique des électrodes. L'énergie massique de la pile bouton contenant 60 % de PCE est ainsi 2,5 fois plus élevée que celle à base de VACNT seuls. Cette énergie massique est également 1,5 fois supérieure à celle du carbone activé. De façon a priori surprenante, l'ajout de PCE, malgré les phénomènes de dopage du polymère plus lents que les phénomènes purement capacitifs, n'abaisse pas la puissance gravimétrique maximale des dispositifs même pas rapport aux VACNT nus (11,9 kW/kg avec 60 % de PCE) et ces propriétés sont bien supérieures au CA. Au niveau volumétrique, la puissance est d'autant plus importante que la quantité de PCE est importante, jusqu'à atteindre 3,32 W/cm³ pour notre pile avec le taux de 60 % de PCE. Aussi, l'énergie volumique a été multipliée par 6 par rapport aux VACNT bruts avec 60 % de PCE. Cette énergie volumique s'approche désormais de celle du CA qui développe pourtant une surface spécifique bien plus importante que notre matériau. Cependant, les régimes de fonctionnement des trois composites sont moins élevés que ceux des VACNT. Au-delà de quelques A/g, leur énergie spécifique diminue fortement par rapport à l'énergie spécifique maximale alors que pour les VACNT cette limite est à 13 A/g. Toutefois, entre les trois dispositifs composites, les régimes de fonctionnement sont similaires et le taux

de polymère du composite semble peu impacter cet aspect et ce régime de fonctionnement est bien supérieur à celui du CA.

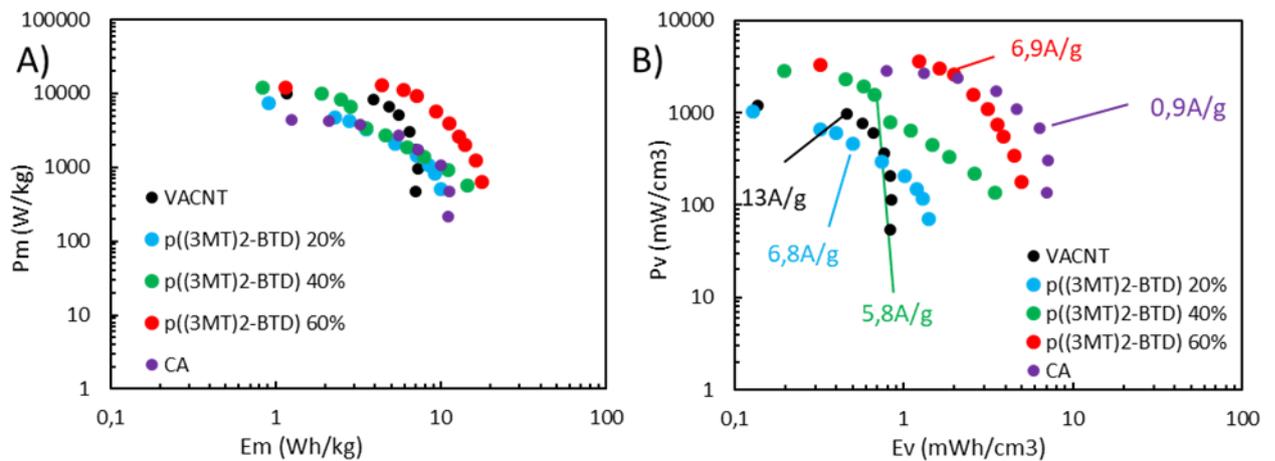


Figure 6-91: A) Diagramme de Ragone massique des piles composites et sans PCE B) Diagramme de Ragone volumique des piles composites et sans PCE dans TEABF4/AcN 1M

De plus, comme présenté en Figure 6-91.A, la différence de potentiel du dispositif symétrique contenant 60 % de PCE peut encore être augmentée jusque 2,8 V. Sa capacitance déterminée par CV atteint alors 19,5 F/g, 187,9 mF/cm² et 7,83 F/cm³ à 10 mV/s. Des tests de charges/décharges à différents régimes sont également réalisés sur ce dispositif. L'énergie et la puissance de ce dispositif déterminées à partir de ces tests sont reportées sur des diagrammes de Ragone (Figure 6-91 B et C). A 0,4 A/g, ce dispositif atteint une énergie maximale de 19,1 Wh/kg (5,31 mWh/cm³) avec 53 % de rétention à 4,4 A/g. Les puissances maximales sont 17,4 kW/kg (4,83 W/cm³).

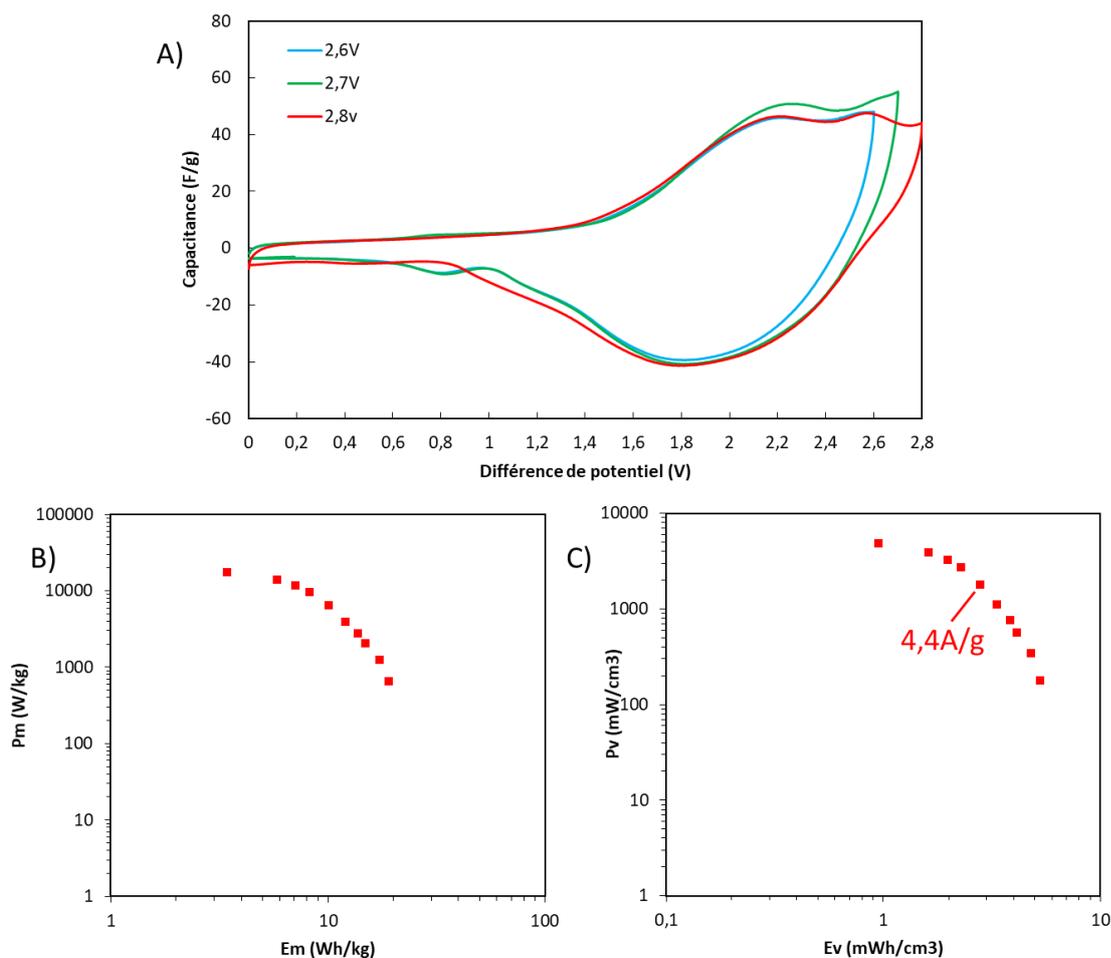


Figure 6-92: Dispositif symétrique à base d'électrodes composites $p((3MT)_2-BTD)/VACNT$ chargées à 60 % de PCE dans $TEABF_4$ AcN (1M) A) CV du dispositif à 10 mV/s sur différentes plages de potentiel B) Diagramme de Ragone massique du dispositif contenant 60 % de PCE (2,8 V), C) Diagramme de Ragone volumique du dispositif contenant 60 % de PCE (2,8 V)

Ces performances sont supérieures à celles obtenues lors des travaux antérieurs sur le développement de l'électrode composite $p3MT/VACNT$ (adaptée uniquement comme électrode positive) et montrent tout l'intérêt de l'électrode composite pour une utilisation négative développée au cours de cette thèse. En effet, dans les travaux précédents, un dispositif symétrique de type I ($p3MT/VACNT//p3MT/VACNT$) avait été cyclé par charge/décharge galvanostatiques en utilisant une différence de potentiel limitée à 1,5 V pour éviter la dégradation du polymère de l'électrode négative. Les énergies et puissances massiques maximales de ce supercondensateur étaient alors faibles, 4,2 Wh/kg et 2,5 kW/kg. Un autre dispositif asymétrique $p3MT/VACNT//CA$ avec 70 % de $p3MT$ avait été cyclé sur 2,5 V et son énergie massique maximale était de 20,8 Wh/kg et sa puissance maximale 4 kW/kg. En

comparaison, les densités d'énergie des deux dispositifs sont proches mais la densité de puissance est multipliée par presque 5. La faible puissance de ce dispositif asymétrique peut être attribuée aux limitations apportées par la négative à base de CA. L'utilisation de deux électrodes nanostructurées à base de VACNT permet donc d'exploiter les deux électrodes à des régimes plus élevés et ainsi conserver des puissances importantes tout en augmentant fortement l'énergie du supercondensateur.

Frackowiack *et al.* [29] rapportent des travaux portant sur l'élaboration de supercondensateurs à base de CNT (20% du composite) associés aux PCE (PEDOT, PPy et PANI). Des supercondensateurs de type I et II à partir de ces différents PCE sont réalisés. Malgré les hautes capacitances mesurées pour ces dispositifs (de 100 à 320 F/g), les faibles différences de potentiel (<0,8 V) ne permettraient pas d'atteindre les niveaux énergies obtenus lors de nos études. L'association PCE/VACNT dans des dispositifs de type III est donc une voie à suivre pour augmenter l'énergie des supercondensateurs à base de PCE.

Zhang *et al.* [21] présentent également un supercondensateur de type III à partir de motifs donneurs-accepteurs. Celui-ci présente des performances en énergie et puissance de 29,1 Wh/kg et 11 kW/kg avec une différence de potentiel de 2,4 V. Si ces performances sont supérieures à celles de nos travaux, il faut garder à l'esprit que ces dispositifs ne contiennent pas de squelette carboné qui abaissent les performances massiques intrinsèques. Ces auteurs ont par ailleurs associé un motif D-A-D à un nanocarbone anisotrope (graphène verticalement aligné de 500 nm). Ce supercondensateur fonctionne avec une différence de potentiel de 3 V et les performances annoncées sont très intéressantes tant en stabilité (88 % de rétention de capacitance après 10000 cycles) qu'en densité d'énergie et de puissance ($19,6 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ et $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) [22]. Les capacitances ($62 \text{ mF}/\text{cm}^2$) et densité d'énergies semblent tout de même démesurées compte tenu de la très faible épaisseur de matériaux (500 nm) et la faible surface semblant être développée par le squelette de graphène. A titre de comparaison, la capacitance surfacique du dispositif contenant 60 % de PCE sur des VACNT 220 fois plus longs que le graphène de cette étude est de $178 \text{ mF}/\text{cm}^2$ et les deux PCE présentent des performances comparables. La comparaison avec cette étude en composite est donc difficile.

La stabilité de ce supercondensateur symétrique à base de composites chargés à hauteur de 60 % de PCE est ensuite étudiée par charge/décharge galvanostatique à 2,5 A/g. Afin de

limiter la dégradation, la différence de potentiel est fixée à 2,7 V. L'évolution de la capacitance est présentée en Figure 6-93.A. Une perte de capacitance rapide est observée. En effet, après 200 cycles, seulement 59,3 % de la capacitance est conservée. Après 1000 cycles, il ne reste que 37 % de la capacitance initiale. Les courbes de CCD sont représentées en Figure 6-93.B. Le pseudo-plateau, correspondant au dopage du PCE, se raccourcit au fur et à mesure du cyclage. La perte de capacitance semble donc être liée à une dégradation ou une baisse d'activité du PCE. Les pentes qui suivent ce « pseudo-plateau » restent en effet identiques entre les cycles 1 et 1000 indiquant que la capacitance liée aux phénomènes capacitifs n'a pas évolué.

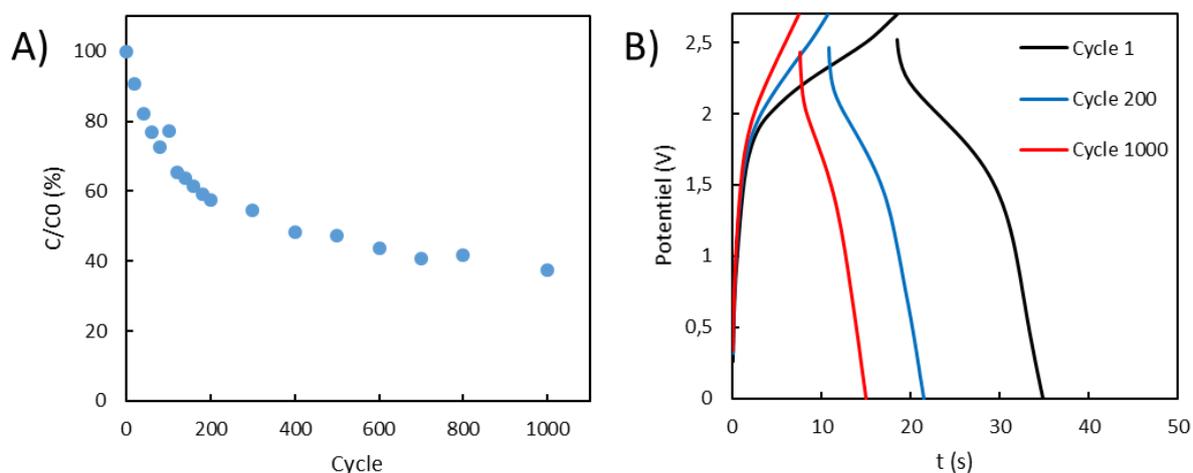


Figure 6-93: A) Evolution de la capacitance en fonction du nombre de cycle; B) Courbes de charge décharge galvanostatiques des cycles 1, 200 et 1000

3. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de réaliser des électrodes négatives de supercondensateur performantes basées sur le dopage n des polythiophènes. Pour cela, deux approches ont été conduites : l'insertion d'un groupement accepteur dans le polymère et la nanostructuration des films à la surface des VACNT longs et denses sur collecteur en Al développés dans le chapitre 2. Dans ce chapitre, deux polymères conducteurs électroniques, le p3MT et p((3MT)₂-BTD), ont été électrodéposés sur Pt et caractérisés électrochimiquement en dopage n et en dopage p afin d'évaluer leurs performances pour réaliser des électrodes de supercondensateur. Sur ces électrodes de Pt, le p3MT présente de bonnes performances en dopage p mais ses propriétés de dopage n sont insuffisantes (peu de charges stockées, faible stabilité et efficacité

coulombique faible). L'addition d'un accepteur comme le benzothiadiazole permet d'accéder au dopage n à des potentiels moins négatifs et donc plus éloignés du potentiel de réduction de l'électrolyte. Le dopage n est ainsi totalement exploité et sa stabilité est améliorée. L'insertion de l'accepteur permet donc d'envisager des électrodes négatives fonctionnant en dopage n. Un dispositif de type III avec deux électrodes de p(3MT)₂-BTD et un dispositif de type IV composé de p3MT et de p(3MT)₂-BTD ont été réalisés sur Pt et leurs performances sont intéressantes. Toutefois, seule une partie de la différence de potentiel est exploitée en raison des potentiels de dopage des PCE. Le p3MT a été associé par chronoampérométrie pulsée aux VACNT longs et denses selon les paramètres développés dans les travaux précédents. Les paramètres de ce dépôt ont été adaptés afin de pouvoir déposer le nouveau monomère dans les tapis et ainsi obtenir un dépôt homogène et uniforme. L'association de ces PCE avec des matériaux capacitifs comme les VACNT permet d'exploiter la totalité de la différence de potentiel du supercondensateur grâce au stockage capacitif lorsque les PCE ne peuvent pas se doper. Le bénéfice de la nanostructuration des PCE a été démontré pour améliorer la stabilité du dopage n. La combinaison de la nanostructuration avec l'ajout de l'accepteur a permis d'obtenir une stabilité record de 79 % après 10000 cycles en dopage n. Les performances du p((3MT)₂-BTD) ont été évaluées et démontrées en dopage n et en dopage p dans des VACNT longs et denses tandis que les résultats obtenus avec les électrodes p3MT/VACNT sont restés insuffisants confirmant l'intérêt de cette association originale. L'influence du ratio de PCE a ensuite été étudiée. Il a été montré que les tapis peuvent contenir jusqu'à 60% de p((3MT)₂-BTD). Les capacitances de ces électrodes peuvent alors atteindre 135 F/g pour une utilisation en tant qu'électrode négative et 118 F/g pour une utilisation en tant qu'électrode positive. Des supercondensateurs de type III ont alors été réalisés au format pile bouton. Ceux-ci peuvent fonctionner jusqu'à 2,8 V de différence de potentiel. Leurs énergies et puissances respectives sont bien plus élevées que celles de supercondensateurs à base uniquement de VACNT. Elles sont même comparables sur le plan volumétrique à celle des carbones activés tout en conservant des régimes de fonctionnement plus élevés. L'association PCE/VACNT est donc bien une voie très prometteuse dans l'optique d'augmenter l'énergie des supercondensateurs. Plus particulièrement, l'ajout d'un accepteur a permis de développer des électrodes négatives basées sur le dopage n innovantes et très pertinentes qui ouvrent la voie vers des dispositifs de type III à large différence de potentiel.

4. Références du chapitre

- [1] S. Lagoutte *et al.*, « Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 130, p. 754-765, juin 2014.
- [2] T. Vignal, « Développement d'électrodes utilisant un PCE déposé sur VACNT/Al selon un procédé continu et leur utilisation dans des pseudosupercondensateurs », 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019CERG1044/document>
- [3] A. Rudge *et al.*, « Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors », *J. Power Sources*, vol. 47, n° 1-2, p. 89-107, janv. 1994.
- [4] M. Mastragostino *et al.*, « Polymer Selection and Cell Design for Electric-Vehicle Supercapacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 2, p. 407, 2000.
- [5] C. Arbizzani *et al.*, « Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor », *Electrochimica Acta*, vol. 40, n° 13-14, p. 2223-2228, oct. 1995.
- [6] M. Mastragostino *et al.*, « Polymer-based supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 812-815, juill. 2001.
- [7] M. Mastragostino, « Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors », *Solid State Ion.*, vol. 148, n° 3-4, p. 493-498, juin 2002.
- [8] A. Laforgue *et al.*, « Polythiophene-based supercapacitors », p. 7, 1999.
- [9] A. Laforgue *et al.*, « Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 5, p. A645, 2003.
- [10] T. F. Otero *et al.*, « Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 610, n° 1, p. 96-101, nov. 2007.
- [11] S. Servagent *et al.*, « In-situ quartz microbalance study of the electrosynthesis of poly(3-methylthiophene) », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 280, n° 1, p. 227-232, févr. 1990.
- [12] L. M. Abrantes *et al.*, « On the cathodic doping of poly(3-methylthiophene) », *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, vol. 95, n° 6, p. 1172-1175, juin 1998.
- [13] G. Zotti *et al.*, « Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modifications of the polymer and charge-trapping phenomena », *Synth. Met.*, vol. 72, n° 3, p. 275-281, juin 1995.
- [14] J. Roncali, « Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications », *Chem. Rev.*, vol. 92, n° 4, p. 711-738, juin 1992.
- [15] J. Roncali, « Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems », *Chem. Rev.*, vol. 97, n° 1, p. 173-206, févr. 1997.
- [16] V. Rai, « A Review on Recent Advances in Electrochromic Devices: A Material Approach », *Adv Eng Mater*, p. 23, 2020.
- [17] L. A. Estrada *et al.*, « Poly[Bis-EDOT-Isoindigo]: An Electroactive Polymer Applied to Electrochemical Supercapacitors », *Macromolecules*, vol. 45, n° 20, p. 8211-8220, oct. 2012.
- [18] M. B. Miltenburg *et al.*, « Ambipolar Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Pendant Tetrachlorinated Perylene Diimide for Symmetric Supercapacitors », *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, n° 12, p. 5574-5580, déc. 2020.

-
- [19] K. Wang *et al.*, « Wide Potential Window Supercapacitors Using Open-Shell Donor–Acceptor Conjugated Polymers with Stable N-Doped States », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 47, p. 1902806, déc. 2019.
- [20] L. Qin *et al.*, « Donor–Node–Acceptor Polymer with Excellent n-Doped State for High-Performance Ambipolar Flexible Supercapacitors », *Macromolecules*, vol. 50, n° 9, p. 3565-3572, mai 2017.
- [21] H. Zhang *et al.*, « Stable p/n-Dopable Conducting Redox Polymers for High-Voltage Pseudocapacitor Electrode Materials: Structure-Performance Relationship and Detailed Investigation into Charge-Trapping Effect », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 21, p. 1701063, nov. 2017.
- [22] H. Zhang *et al.*, « Suppressing charge trapping effect in ambipolar conducting polymer with vertically standing graphene as the composite electrode for high performance supercapacitor », *Energy Storage Mater.*, vol. 29, p. 281-286, août 2020.
- [23] P. M. DiCarmino *et al.*, « Donor–Acceptor Polymers for Electrochemical Supercapacitors: Synthesis, Testing, and Theory », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 16, p. 8295-8307, avr. 2014.
- [24] T. Vignal *et al.*, « Electropolymerized poly(3-methylthiophene) onto high density vertically aligned carbon nanotubes directly grown on aluminum substrate: Application to electrochemical capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 350, p. 136377, août 2020.
- [25] M. S. Kiani *et al.*, « Highly anisotropic electrically conducting films based on polypyrrole », *Polymer*, vol. 33, n° 19, p. 4113-4120, janv. 1992.
- [26] M. S. Kiani *et al.*, « The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential », *Synth. Met.*, vol. 48, n° 2, p. 203-218, juill. 1992.
- [27] T. F. Otero *et al.*, « Electrochemical control of the morphology, adherence, appearance and growth of polypyrrole films », *Synth. Met.*, vol. 26, n° 1, p. 79-88, oct. 1988.
- [28] M. Porcher, « Matériaux nanostructurés polymères conjugués/nanotubes de carbone verticalement alignés pour la réalisation de supercondensateurs », Université François Rabelais, Tours, 2016.
- [29] E. Frackowiak *et al.*, « Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites », *J. Power Sources*, vol. 153, n° 2, p. 413-418, févr. 2006.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse, cofinancés par le CEA et l'AID et menés au LEDNA au CEA de Saclay et au LPPI à CY Cergy Paris Université, se concentrait sur la réalisation d'électrodes de supercondensateurs et de pseudo-supercondensateurs à haute densité d'énergie et de puissance. A partir des matériaux déjà développés dans le cadre du consortium (VACNT/Al, composite p3MT/VACNT), nous avons développés plusieurs approches et concepts innovants et originaux afin d'augmenter encore les performances de ces électrodes.

Dans un premier temps, nous avons transposé la croissance des VACNT longs et denses sur Al synthétisés par CVD à basse température sur un nouveau substrat d'aluminium plus intéressant pour l'application supercondensateur. La nouvelle nuance d'aluminium est plus fine (40 μm contre 95 μm) ce qui permet à l'échelle du dispositif d'augmenter les performances volumiques et gravimétriques et limiter les contraintes mécaniques dans l'optique de la synthèse industrielle par un procédé de croissance de VACNT en continu type roll to roll. L'influence de certains paramètres de synthèse a été étudiée afin de transposer la croissance sur le nouveau substrat. En sélectionnant les conditions de croissance les plus judicieuses, des VACNT aux caractéristiques morphologiques conservées en terme d'alignement, de longueur (jusque 180 μm) et densités (70 à 250 mg/cm^3 et plus de 10^{11} NTC/cm^2) ont été obtenus sur le collecteur de courant en limitant la présence de faisceaux en surface des tapis et en conservant des vitesses de croissance au niveau de l'état de l'art (environ 5 $\mu\text{m}/\text{min}$). Les VACNT synthétisés présentent des propriétés capacitives intrinsèques comparables aux VACNT étudiés lors des travaux précédents (environ 45 F/g), ce qui valide la transposition. L'influence des caractéristiques macroscopiques des VACNT (épaisseur, masse volumique) sur les propriétés de stockage électrochimiques a été étudiée. Il a été démontré que l'augmentation de l'épaisseur et de la masse volumique des tapis permet d'augmenter la quantité de charge stockée par l'électrode et donc les capacitances surfaciques et volumiques. L'augmentation de la masse volumique n'a par ailleurs qu'un impact restreint sur les performances à haute vitesse de charge tandis que l'épaisseur est plus limitante. Des dispositifs symétriques type pile bouton ont été réalisés à partir des électrodes développées et leur fonctionnement jusqu'à une haute différence de potentiel (2,7 V) a été démontré. Les observations tenues lors des études en

demi-pile ont été confirmées en configuration supercondensateur. Ceux-ci présentent des densités d'énergies et de puissances importantes même à fort régime de sollicitation.

Dans une seconde partie, l'intérêt de l'insertion d'hétéroatomes dans la structure des VACNT dans l'optique d'apporter une contribution de stockage supplémentaire a été évaluée pour augmenter l'énergie des supercondensateurs. Deux voies ont pour cela été étudiées. Dans un premier temps de l'azote a été introduit dans les VACNT durant la croissance en remplaçant la source de carbone par un précurseur sélectionné pour sa compatibilité avec le procédé de croissance CVD apportant à la fois l'azote et le carbone. Quatre lots de N@VACNT sur Si ont été obtenus avec des épaisseurs et des vitesses de croissance parmi les plus élevées de la littérature à partir de deux amines liquides (l'éthylènediamine et la butylamine) pour deux températures de synthèse différentes (750°C et 850°C). Ces N@VACNT ont été caractérisés et l'insertion d'azote a été validée. La caractérisation électrochimique de ces matériaux a démontré qu'ils présentent des capacitances supérieures aux VACNT non dopés synthétisés à des températures équivalentes. Ce gain de capacitance est dû à un nombre de paroi réduit mais il est également la conséquence de l'insertion d'azote dans la structure des nanotubes. Plus particulièrement, les N_{pyr} semble être les sites à favoriser pour apporter de la pseudocapacitance. Cette étude montre tout de même que l'insertion d'azote ne doit pas se faire au détriment du contrôle de la morphologie des nanotubes. La part de carbone inactive (nombre de paroi et carbone dans le cœur des NTC) doit être réduite au maximum car l'azote ne compense pas suffisamment cet apport de matière inactive. La seconde voie étudiée pour l'insertion d'hétéroatomes est le greffage de fonctions réactives par post-traitement sur les VACNT/Al longs et denses développés sur Al fin lors du chapitre 2. Deux fonctionnalisations gazeuses, l'amination et l'oxydation ont été effectuées. L'influence de la durée et/ou de la température de ces deux traitements a été étudiée. Ces deux traitements permettent bien de greffer des hétéroatomes à la surface des VACNT sans dégradation majeure des caractéristiques des tapis. Les performances électrochimiques de ces VACNT post-traités ont démontré que deux traitements se démarquent dans l'optique d'augmenter la capacitance des électrodes : NH_3 400°C 3h et O_3 4h. L'augmentation de la capacitance de ces deux électrodes est liée au moins en partie au greffage des hétéroatomes qui contribuent de façon pseudocapacitive au stockage, bien que les mécanismes doivent encore être éclaircis. Deux supercondensateurs pile bouton ont été réalisés à partir des VACNT post-traités sélectionnés

et confirment les résultats observés en demi-pile. L'augmentation de la capacitance et donc des densités d'énergie a pu être validée, bien que les densités de puissance et/ou les régimes de fonctionnement puissent être affectés.

Enfin, des électrodes composites innovantes à base de PCE dopables n et p associés au VACNT longs et denses sur Al ont été développées lors du chapitre 4. Les performances du p3MT ont été évaluées sur électrode de Pt, montrant les limites du dopage n. Grâce aux outils de l'ingénierie moléculaire, un nouveau monomère, le 3MT-BTD-3MT, a été synthétisé par une voie simple puis il a été électropolymerisé sur Pt. Les performances électrochimiques de ce PCE, le p((3MT)₂-BTD), ont alors été étudiées. L'insertion du groupement accepteur permet d'augmenter les performances en dopage n et la stabilisation de celui-ci. Des supercondensateurs de type III et IV à partir de ces deux PCE déposés sur électrode de Pt ont été réalisés. Ils montrent des performances très intéressantes, tant en quantité de charges stockées qu'en différence de potentiel. Ces PCE ont ensuite été associés aux VACNT. Les conditions de dépôts dans les tapis du p((3MT)₂-BTD) ont été optimisées en jouant sur les t_{on} et t_{off} de l'électropolymérisation pulsée afin d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes tout au long du matériau support. Les propriétés de dopage n et p des deux PCE ont été confirmées dans les tapis. Particulièrement, la nanostructuration du PCE a permis de stabiliser le dopage n des PCE. Des records de stabilités en dopage n ont même été obtenus pour l'association p((3MT)₂-BTD)/VACNT validant les deux approches de l'insertion d'accepteur et de la nanostructuration. L'influence de la quantité de PCE sur les performances électrochimiques des électrodes et sur l'augmentation des capacitances a été démontrée. Des supercondensateurs de type III à base de composite au format pile-bouton ont été réalisés avec différents taux de p((3MT)₂-BTD) insérés. Ceux-ci fonctionnent avec des différences de potentiel remarquables de 2,7 V et présentent des densités d'énergie et de puissance très importantes surpassant les performances des VACNT seuls et du CA.

Les perspectives à ces travaux de thèse sont nombreuses et chacun des trois axes étudiés mériterait d'être poursuivi afin de continuer à augmenter les performances des dispositifs et éclaircir certains aspects plus fondamentaux.

Sur la croissance des VACNT/Al, le transfert technologique vers le partenaire industriel des conditions de croissance utilisées lors de ces travaux est en cours afin de l'accompagner dans la réalisation d'électrodes performantes à grande échelle. Il serait également intéressant

de vérifier que ces paramètres se transposent sur de nouveaux collecteurs de courant en Al encore plus fins mais toujours compatible avec un procédé de croissance au défilé. En sortie de synthèse, des VACNT sont obtenus sur les deux faces du collecteur de courant. Lors de ces travaux, seuls les VACNT obtenus sur la face exposée sont conservés car le tapis y est à la fois plus long et plus uniforme en épaisseur. L'optimisation des paramètres de synthèse permettant d'obtenir des tapis symétriques sur chacune des faces du collecteur serait très intéressante à mener. Elle permettrait d'optimiser davantage la surface de collecteur de courant et réduire la contribution massive de cet élément sur les performances du supercondensateur. Une étude plus fine des mécanismes de croissance des VACNT à basse température doit être menée. La compréhension de ceux-ci doit permettre de mieux contrôler les caractéristiques des VACNT et ainsi surpasser les limitations en épaisseur atteintes dans les conditions actuelles de croissance, leur masse volumique, leur vitesse de croissance, diminuer leur nombre de paroi et donc accroître les performances de ces électrodes. Certaines de ces études sont menées en parallèle de ces travaux lors de la thèse d'Antoine Combrisson (Université Paris Saclay, 2018-2022) ou au cours du projet ANR ASTRID S3CAP auquel mon projet prend part. Enfin, dans l'optique de limiter l'impact carbone de la croissance des VACNT/Al, il serait intéressant d'abaisser encore la température de croissance des VACNT et de basculer vers des précurseurs bio-sourcés. Ces travaux sont actuellement menés dans le cadre d'une thèse entre NAWATechnologies et le LEDNA par Corentin Chatelet (Université Paris Saclay, 2021-2024).

Sur l'axe dopage des nanotubes par de l'azote durant la synthèse, les premiers challenges consistent en l'adaptation des conditions de croissances développées sur substrat de Si vers des substrats métalliques plus adaptés pour l'application supercondensateur et permettant de bénéficier de l'alignement lors des caractérisations électrochimiques. Dans un premier temps il semble plus réaliste d'envisager cette transposition vers des substrats en Inox, compatibles avec les températures de 750 et 850°C utilisées lors de cette étude. Des premiers essais ont été réalisés lors de ces travaux mais ils n'aboutissent qu'à une croissance limitée de N@VACNT. Par ailleurs, l'azote dans la phase gaz fragilise et déforme les substrats d'Inox. L'ajout d'une couche barrière type SiO_x comme nous le réalisons au LEDNA dans le cadre de VACNT non dopés synthétisés sur Inox pourrait être effectuée afin de limiter la diffusion de la particule catalytique dans le substrat tout comme la nitruration de l'acier et ses conséquences. La réduction de température pour permettre la croissance de N@VACNT sur Al doit également

être effectuée. Les premiers résultats restent insuffisants. Une étude paramétrique et l'utilisation d'autres sources en cas d'impossibilité de décomposer les deux amines à basses températures doivent être envisagées. L'ajout d'une source de carbone secondaire comme l'acétylène permettant de promouvoir la croissance peut également être envisagée. Des analyses complémentaires comme de l'EELS permettrait de mieux identifier la répartition des hétéroatomes dans le cœur ou à la surface des N@NTC. Il serait aussi intéressant de mener des études operando de la phase gaz par spectrométrie de masse (disponible au LEDNA) afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance et les espèces en présence dans la phase réactive. D'autres études operando par XPS ou DRX pourraient être menées en se focalisant sur la base des tapis et la particule catalytique. Elles permettraient de mieux appréhender les mécanismes de croissance de ces N@VACNT et ainsi d'augmenter leurs épaisseurs et vitesses de croissance, le taux et le type de dopage pour favoriser les N_{Pyr} et un meilleur contrôle de leurs caractéristiques (nombre de paroi, diamètres, densités, morphologie). Ces travaux doivent être couplés à une étude paramétrique complète. De nouvelles sources peuvent en effet être exploitées. Les paramètres d'injection des précurseurs, la concentration en catalyseur ainsi que l'assistance de certains gaz comme l'hydrogène doivent être étudiés afin d'améliorer le contrôle des caractéristiques des VACNT. L'ajout d'hydrogène a par exemple fait ses preuves pour améliorer la croissance des VACNT non dopés. Le dopage par d'autres éléments peut également être envisagé. Le Bore est par exemple un candidat très prometteur. La lacune en électron apportée par le Bore aux VACNT pourrait être intéressante pour l'application supercondensateur. Une étude bibliographique identifiant les précurseurs borés les plus pertinents a d'ailleurs été réalisée au cours de ces travaux.

En post-traitement, les analyses par impédance électrochimique des VACNT doivent être poursuivies afin de mieux appréhender l'interface électrode|électrolyte. Des analyses complémentaires de la surface par BET et par microbalance à quartz doivent également permettre d'apporter de nouveaux éléments permettant de confirmer ou d'affiner les mécanismes de stockage liés à l'insertion des hétéroatomes. La compréhension de ces mécanismes pourrait également aider à conduire des études de stabilité de ces dispositifs et comprendre les mécanismes de défaillance. Au laboratoire, le traitement d'amination pourrait être effectué dès la fin de la phase de croissance. Lors de ces travaux, les VACNT sont synthétisés, caractérisés puis replacés dans le montage pour effectuer le traitement. Celui-ci

pourrait être effectué dès la fin de la phase de croissance en commutant les gaz sans avoir à déplacer les électrodes. Cela permettrait un gain de temps mais également de réduire le coût du procédé en optimisant l'utilisation du four et en limitant les gaz utilisés lors des étapes de chauffe et de purge et de rendre le procédé compatible avec le procédé roll to roll. Les durées de traitement doivent être adaptées à d'autres VACNT de caractéristiques différentes. L'épaisseur et la masse volumique des tapis initiaux doivent probablement avoir des conséquences sur le taux de fonctionnalisation. Une analyse *operando* de la phase gaz doit également permettre de mieux comprendre le processus d'amination. Une fois ces verrous levés, un transfert technologique vers le partenaire industriel pourrait être effectué. Les N@VACNT et les VACNT post-traités peuvent également être étudiés dans des électrolytes protiques afin d'exploiter les réactions pseudocapacitives avec le proton. Ils pourraient aussi servir de support pour des matériaux pseudocapacitifs fonctionnant en milieu aqueux. Les VACNT non dopés étant hydrophobes, la réalisation de composites avec par exemple du MnO_2 ne peut être réalisée que sur des VACNT courts ($20\mu\text{m}$) afin de permettre à l'électrolyte aqueux d'accéder à l'ensemble du matériau (thèse Baptiste Pibaleau, Université de Tours, 2018). L'insertion d'hétéroatomes augmentant la mouillabilité, des électrodes plus épaisses à base de VACNT longs et de ces matériaux pourraient être réalisées afin d'optimiser la surface de collecteur de courant. Par ailleurs, d'autres post-traitements permettant de fonctionnaliser avec d'autres hétéroatomes comme le bore pourraient par exemple être mis en place.

A propos de l'association PCE/VACNT, il serait désormais nécessaire de réaliser des supercondensateurs de type IV à base des électrodes composites dont l'énergie devrait être supérieure à celle des types III. Il pourrait être intéressant d'associer les composites $p((3\text{MT})_2\text{-BTD})/\text{VACNT}$ aux électrodes composites à base de $p3\text{MT}$ développées dans les travaux précédents dans $\text{EMITFSI}/\text{AcN}$ qui présentaient des capacitances massiques en dopage p plus élevées que celles de cette étude. Pour cela, le dépôt de $p3\text{MT}$ dans les VACNT doit également être optimisé dans le $\text{TEABF}_4/\text{AcN}$ afin retrouver des performances équivalentes aux travaux menés précédemment. Les performances du $p((3\text{MT})_2\text{-BTD})$ également être évaluées dans l'électrolyte EMTFSI/AcN . Une étude plus approfondie de l'équilibrage doit également être mise en œuvre afin d'améliorer la stabilité en dispositif supercondensateur et valider définitivement l'approche. D'autres PCE donneur-accepteur peuvent également être conçus afin de moduler la différence de potentiel et les quantités charges stockées de ces électrodes.

Enfin, ces PCE pourraient être déposés sur des VACNT post-traités ou dopés afin de développer des électrodes encore plus performantes en profitant d'un effet synergétique.

Annexe 1 : Techniques de caractérisation physico-chimique

1. Analyse de la morphologie et de l'épaisseur des VACNT : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la topographie d'objets microscopiques et nanométriques. Un faisceau d'électron est généré par une cathode puis accéléré par une différence de potentiel. Le faisceau est ensuite focalisé par une série de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes condenseurs jusqu'à la surface de l'échantillon. Des interactions électron-matière résultent plusieurs espèces ou signaux Figure 6-94 :

- Les électrons secondaires
- Les électrons rétrodiffusés
- Les électrons Auger
- Des rayons X
- Des photons UV-visible

La collecte des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés peut permettre de former une image de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires sont des électrons issus d'une interaction inélastique entre l'électron incident d'énergie E et un électron de valence. Après la collision, l'électron de valence issu est émis avec une énergie faible ΔE (environ 20 eV). Leur parcours moyen étant très faible, les électrons de valence captés par le détecteur proviennent d'une couche très fine sous la surface (<10 nm). On peut donc obtenir de l'information sur les variations de surface de l'échantillon et renseigne donc sur sa topographie. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons plus énergétiques (<30 keV) issus de la diffusion élastique des électrons incidents. Ceux-ci sont attirés par le noyau des atomes de l'échantillon et sont déviés de leur trajectoire sans modification de l'énergie. Ces électrons possèdent un libre parcours moyen bien plus élevé que celui des électrons secondaires définissant un volume d'interaction important appelé poire de diffusion. Ainsi la couche

analysée sous la surface est plus importante (environ 300 nm). Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes rencontrés. On peut ainsi obtenir de l'information sur le contraste chimique d'un échantillon. Dans notre cas, le MEB nous permet de vérifier l'alignement des nanotubes, de déterminer l'épaisseur du tapis, de repérer la présence de faisceaux de NTC au-dessus des tapis ou de particules catalytiques à la surface, au cœur ou à la base des tapis. Brièvement, les pastilles analysées sont coupées en deux après croissance et placées perpendiculairement au faisceau d'électrons dans le MEB afin d'analyser leur tranche. Pour cette étude, les analyses des tapis de VACNT sont effectuées à partir d'un MEB Zeiss Ultra 55 équipé d'un détecteur d'électrons secondaires « In-lens ». La tension d'accélération utilisée est 3 kV.

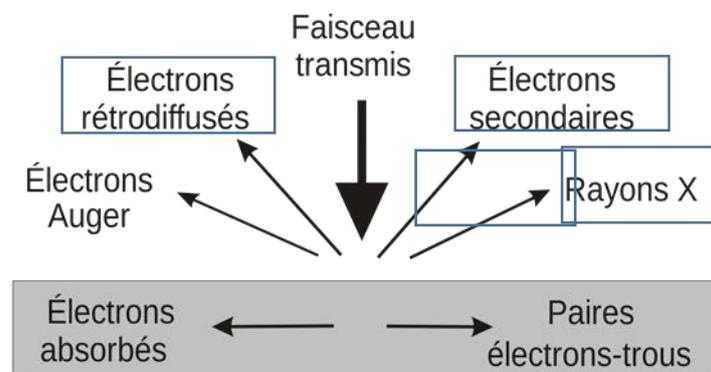


Figure 6-94: Schéma des rayonnements issus de l'interaction électron/matière

2. Analyse de la structure des NTC : Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie Raman

2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse qui nous permet d'obtenir la morphologie d'objet de dimension nanométrique voire même jusque l'angström. Tout comme le MEB, le faisceau d'électron est généré par une cathode et accéléré par une différence de potentiel puis focalisé à la surface de l'échantillon. Cependant, cette technique utilise les rayonnements transmis si le matériau est suffisamment mince (<100 nm), les électrons diffractés ou les électrons diffusés inélastiquement (Figure 6-95). Par rapport à la

microscopie électronique à balayage, les détecteurs sont cette fois-ci placés derrière l'échantillon.

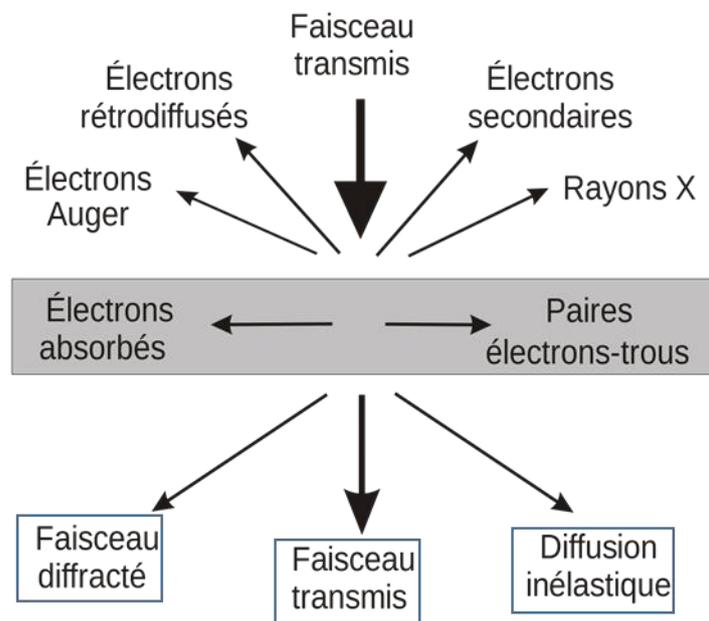


Figure 6-95: Schéma des rayonnements issus de l'interaction électron/matière pour l'exploitation au MET

Les images sont obtenues grâce aux électrons transmis. Ce mode est utilisé afin d'étudier la morphologie de matériaux afin de déterminer le diamètre de nos nanotubes (avec et sans azote) ainsi que la répartition des particules catalytiques dans ceux-ci. Grâce à la haute résolution, on peut compter le nombre de paroi des nanotubes et observer la présence ou non de produits secondaires comme le carbone amorphe autour des tubes. Le mode diffraction permet d'étudier la structure cristallographique d'un matériau cristallin. Les électrons diffusés inélastiquement peuvent être utilisés pour des analyses chimiques EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Pour réaliser ces analyses les tapis de nanotubes sont décollés de leur substrat puis dispersés dans de l'éthanol absolu grâce à une sonde à ultrasons. Une goutte de la suspension de NTC dont l'alignement n'est pas conservé est déposée sur une grille dédiée aux analyses MET en cuivre recouverte d'une peau de carbone trouée. Le solvant est évaporé à l'air durant une heure. Les analyses ont été effectuées sur un MET JEOL 2010 F (LSI, Ecole Polytechnique). La tension d'accélération utilisée est 200kV.

2.II. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman nous permet d'obtenir des informations sur la composition et l'environnement d'un matériau. En appliquant un rayonnement monochromatique sur un échantillon, celui-ci renvoie deux types de rayonnement : une radiation majoritaire diffusée de manière élastique sans modification de la longueur d'onde ni de l'énergie (radiation de Rayleigh) et une radiation possédant une longueur d'onde et une énergie légèrement différente (radiation de Stokes ou anti-Stokes) (Figure 6-96). La variation d'énergie de ces radiations de Stokes nous permet d'obtenir des informations sur les niveaux énergétiques de vibration des molécules ou atomes et par conséquent leur environnement chimique.

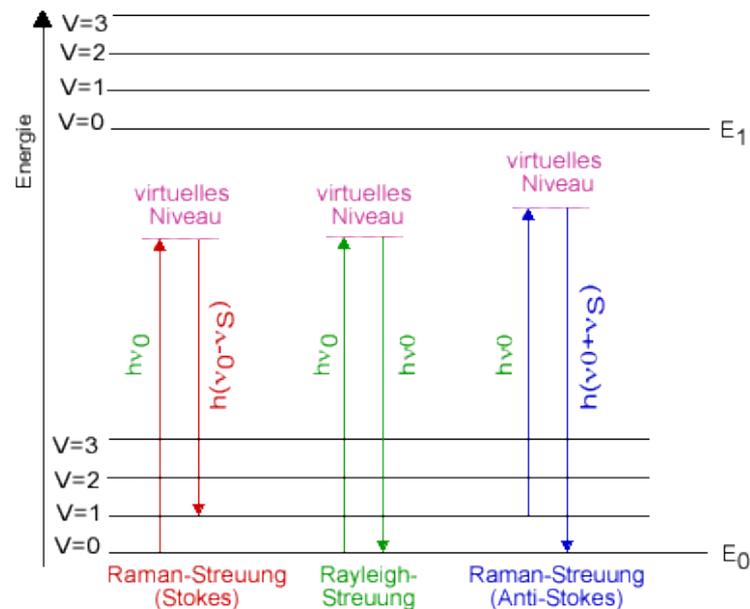


Figure 6-96: Diagramme des niveaux d'énergie émis lors de l'excitation d'un échantillon par un rayonnement monochromatique

L'appareil utilisé est de type Horiba XplorA Plus et la longueur d'onde du LASER est de 532 nm. Les analyses sont effectuées à une puissance LASER de 1 % correspondant à une puissance de 7.9 mW/cm^2 sur une fenêtre de 100 à 4000 cm^{-1} . Le traitement des spectres est effectué à partir du logiciel LabSpec de Horiba. Les échantillons de VACNT sont analysés en surface du tapis de VACNT.

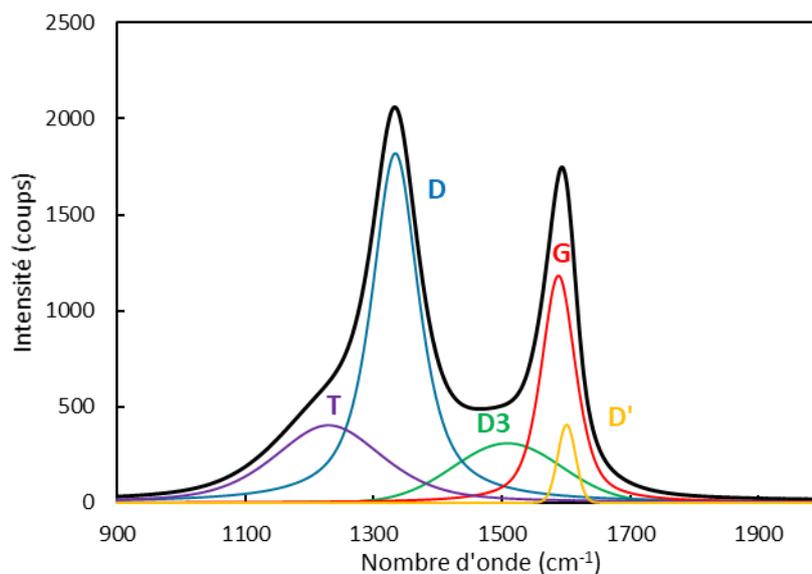


Figure 6-97: Déconvolution des pics du premier ordre des VACNT

Appliqué à l'analyse des VACNT, cette technique conduit à l'obtention d'un spectre comme présenté en Figure 6-97. Les deux pics D et G du premier ordre (entre 750 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}) peuvent être décomposés en cinq contributions suivant la méthode proposée par Dresselhaus *et al.* [1]. La bande G (1580 cm^{-1}) est liée aux vibrations des atomes de carbone sp^2 dans le plan de la structure graphitique. La bande D (1350 cm^{-1}) est-elle représentative de la présence de la quantité de défauts présents dans les NTC [1]. Les bandes D' (1610 cm^{-1}), T (1210 cm^{-1}) et D3 (1500 cm^{-1}) correspondent également à la présence de défauts ou de carbone désordonné au sein de la structure. Au-delà de 2000 cm^{-1} , d'autres pics sont visibles : ce sont les pics du second ordre. Sur les échantillons réalisés à basse température, ils sont très peu intenses et donc difficilement exploitables. Dans le cadre de ces travaux nous utiliserons le rapport d'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) pour évaluer la qualité structurale des nanotubes de carbone. Si ce rapport dépasse 1, les NTC sont considéré comme défectueux [2].

3. Analyses élémentaires et chimiques des VACNT: microanalyse X à sélection d'énergie (EDS) et Spectrométrie phototélectronique X (XPS)

3.I. Microanalyse X à sélection d'énergie

L'EDS (Energie-Dispersive X-ray Spectroscopy) ou la microanalyse X à sélection d'énergie permet d'obtenir des renseignements sur la nature de la matière sondée grâce aux rayons X émis suite à l'interaction électron-matière. Chaque élément émettant un rayonnement X singulier, on peut alors identifier, quantifier et cartographier les différents éléments du matériau sondé ($Z > 8$). Pour cette étude, les analyses des tapis de VACNT sont effectuées à partir du MEB Zeiss Ultra 55 équipé d'un détecteur EDX Brucker AXS Microanalysis Quantax. L'EDS est utilisé afin de repérer l'uniformité des dépôts de polymère tout au long du tapis. La tension d'accélération utilisée pour cette analyse est 10 kV.

3.II. Spectrométrie phototélectronique X (XPS)

L'analyse XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet l'analyse élémentaire qualitative de tous les éléments (sauf H et He). On peut accéder à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome, qui dépend de l'espèce atomique, de son état d'oxydation ainsi que de son environnement chimique. Le rapport entre les différents pics permet un dosage quantitatif de la composition de surface de l'échantillon. Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé à la surface de l'échantillon provoquant ainsi l'ionisation des atomes et l'émission de photoélectrons (Figure 6-98). Ces derniers présentent alors une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie du faisceau X incident et l'énergie de la liaison des atomes sondés.

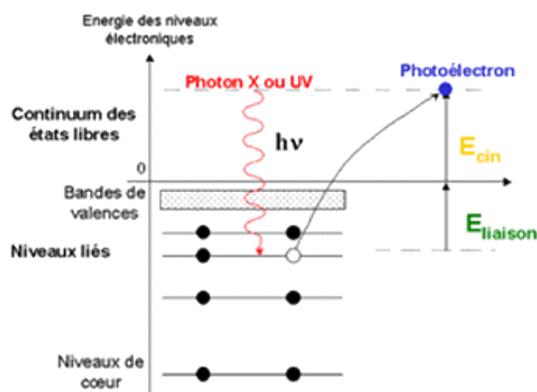


Figure 6-98: Schéma d'énergie permettant l'émission des photoélectrons

L'appareil utilisé est un spectromètre KRATOS Axis Ultra DLD (CEA/IRAMIS/NIMBE/LICSEN). Dans le cadre des composés carbonés, Les électrons émis proviennent d'atomes situés jusqu'à 10 à 15 nm de la surface. Les échantillons sont analysés par leur surface directement sur le substrat de croissance. Un spectre large (Figure 6-99.A) permet d'identifier les éléments présents tandis que les spectres plus résolus permettent une quantification élémentaire ainsi qu'une quantification de l'environnement chimique de chaque atome. Pour ces travaux, trois éléments seront étudiés à haute résolution : le carbone, l'azote et l'oxygène. Trois exemples de spectre et leur déconvolution sont présentés en (Figure 6-99.B-D) Les spectres sont traités grâce au logiciel CasaXPS. Les lignes de bases sont définies à partir du modèle U 2 Tougard. La quantification globale est effectuée sur les pics résolus de chacun des éléments. Il est à noter les analyses sont effectuées au sommet des tapis de VACNT. Cette mesure étant locale, les valeurs calculées peuvent être biaisées par des inhomogénéités dans la zone où l'analyse est effectuée. Des analyses complémentaires visant à déterminer l'homogénéité du dopage et/fonctionnalisation devront être effectuées.

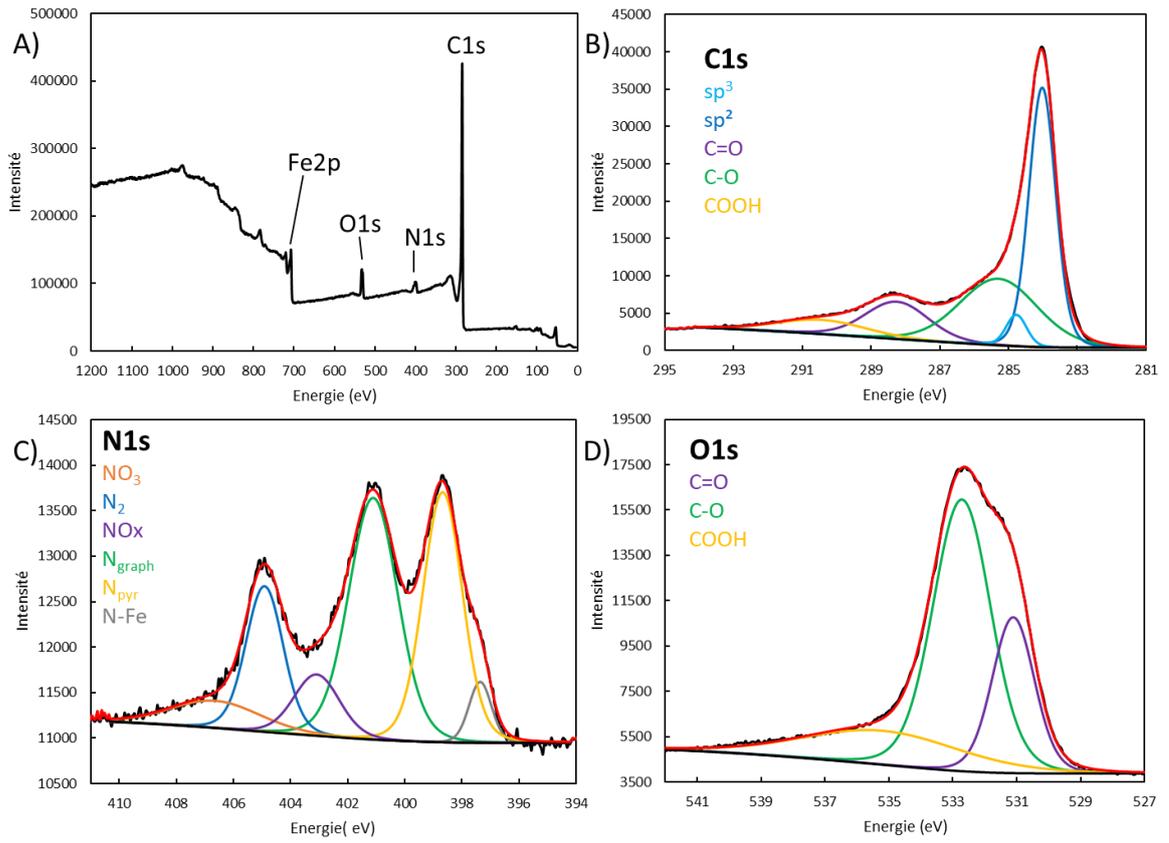


Figure 6-99: Spectres XPS de VACNT dopés à l'azote A) sur l'ensemble de la gamme d'énergie ; B) à haute résolution sur le pic C1s; C) à haute résolution sur le pic N1s; D) à haute résolution sur le pic O1s

Annexe 2 : Techniques d'analyses électrochimiques

Les mesures ont été effectuées sur des potentiostats VMP et SP 150 de la marque Biologic et des potentiostats Interface 1010E de la marque Gamry. Ces appareils permettent d'effectuer toutes les caractérisations électrochimiques conventionnelles ainsi que des mesures de spectroscopie d'impédance.

1. Cellules à trois électrodes (demi-pile)

La cellule électrochimique est composée de quatre éléments :

- Une électrode de travail que l'on souhaite analyser. Elle est polarisée et son potentiel est fixé par rapport à celui de l'électrode de référence.
- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode permettant de faire circuler un courant entre celle-ci et l'électrode de travail.
- Une électrode de référence, dans notre cas une pseudo-référence, qui est un fil d'Argent, par rapport à laquelle est fixé le potentiel de l'électrode de travail. Cette pseudo-référence est étalonnée par rapport au couple ferricinium/ferrocène (0,01M) dans une solution de perchlorate de lithium (LiClO_4 0,5M) dans l'acétonitrile.
- Un électrolyte dans lequel sont plongées les trois électrodes décrites précédemment permettant d'assurer la conduction ionique entre les électrodes.

1.1. Cellule électrochimique pour la réalisation et l'analyse des électrodes sur Pt

La cellule est constituée d'une cuve en verre pouvant contenir jusqu'à 5mL d'électrolyte. La cellule est surmontée d'un couvercle en Téflon® perforé afin de pouvoir y introduire une électrode de travail en Pt d'une surface de $0,02 \text{ cm}^2$, une contre-électrode (une grille d'acier inoxydable) ainsi que le fil d'argent servant d'électrode de référence (Figure 6-100).

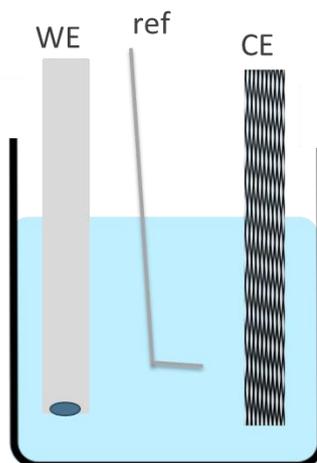


Figure 6-100: Schéma de la cellule utilisée lors la caractérisation sur de matériaux sur électrode de Pt

Pour les électrodépôts et les caractérisations électrochimiques des polymères conducteurs, la cuve est remplie de 3 mL d'un électrolyte constitué d'un sel dissout dans l'acétonitrile à hauteur de 1M. Pour l'électropolymérisation, le monomère est ajouté. Avant chaque électrodépôt, l'électrode de Pt est polie avec de la pâte diamant de 1 μ m puis elle est nettoyée dans des bains d'acétone puis d'acétonitrile. La contre-électrode est également plongée dans ces mêmes bains avant les électrodépôts. Le fil d'Argent est décapé au papier de verre, plongé dans de l'acide nitrique à 67 % durant 15 s puis rincé dans un bain d'acétonitrile.

1.II. Cellule électrochimique pour l'analyse des électrodes des VACNT et la réalisation des composites VACNT/PCE

La cellule dite cheminée (Figure 6-101) est composée d'un socle en acier inoxydable 316L sur lequel est placée la pastille de VACNT. Ce socle sert de connecteur pour l'électrode de travail. Un masque de Téflon® vient plaquer la pastille de VACNT réduisant de 12 mm à 10 mm le diamètre de la surface accessible à l'électrolyte. Cette surface est donc de 0,785 cm². Un corps en Téflon® vient se placer sur le socle et la cellule est refermée par un joint en acier inoxydable et quatre vis. La contre électrode est réalisée à partir d'une pâte composée de carbone activé (80 %), de noir de carbone (15 %) et d'un liant PTFE (5 %) et déposée entre deux grilles d'acier inoxydable selon la procédure décrite plus tard. L'électrode de référence (pseudo-référence) est un fil d'argent. Ces deux électrodes sont insérées par le haut du corps en Téflon® dans l'électrolyte.

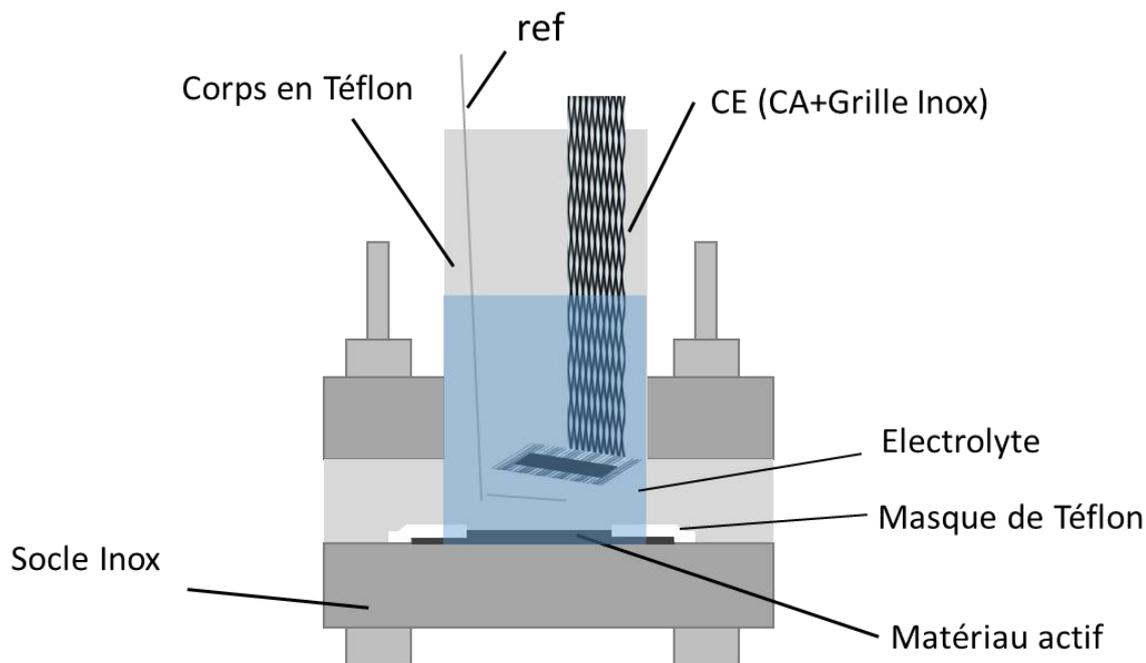


Figure 6-101: Schéma de la cellule de caractérisation électrochimique type cheminée

Lors de caractérisations ou des électrodépôts, 4mL d'électrolyte (sel à 1M dissout dans l'acétonitrile) sont ajoutés. Entre chaque caractérisation, l'électrode de travail et la contre électrode sont rincées par plusieurs bains d'acétonitrile. Le fil d'argent est nettoyé par selon la procédure décrite précédemment.

Pour l'ensemble des caractérisations effectuées en demi-pile, les potentiels indiqués seront systématiquement donnés par rapport à la pseudo-référence en argent.

1.III. Préparation des électrodes de carbone activé

Pour les cellules électrochimiques type cheminée ou certaines électrodes négatives des supercondensateurs type pile-bouton, des contre électrodes constituées à 80 % de carbone activé (YP-50F, 2000 m²/g), de 15 % de noir de carbone (noir d'acétylène) et de 5 % de PTFE jouant le rôle de liant sont utilisées. Pour former cette pâte de carbone, le carbone activé et le noir de carbone sont préalablement mélangés dans un mortier par broyage. Une pâte est obtenue après ajout d'une faible quantité d'éthanol. Le PTFE est ensuite ajouté au mélange. La pâte est alors travaillée mécaniquement jusqu'à l'obtention d'un mélange lisse. Quelques gouttes d'éthanol peuvent être ajoutées si nécessaire. Enfin, la pâte obtenue est placée sous

vide dynamique à 80°C au minimum 5 h. La pâte séchée est placée sur le collecteur de courant (une grille en acier d'inox 316L refermée autour de la pâte). Enfin, l'ensemble est pressé sous 10 bars de pression durant 30 s afin de mettre en forme l'électrode. La masse de l'électrode est supérieure à 7 mg.

2. Réalisation de dispositifs supercondensateur sous forme de pile-bouton

Les électrodes positives et négatives sont imbibées d'électrolyte. Un séparateur en cellulose, (Dreamweaver Titanium™, épaisseur 25µm) est également imbibé d'électrolyte puis inséré entre les deux électrodes afin de les isoler électriquement. L'ensemble de l'édifice, maintenu par un ressort en acier inoxydable, est alors placé dans une pile-bouton de type CR2032 puis serti grâce à une machine à sertissage de type MSK-160D (MTI Corporation). Le montage est réalisé en boîte à gant.

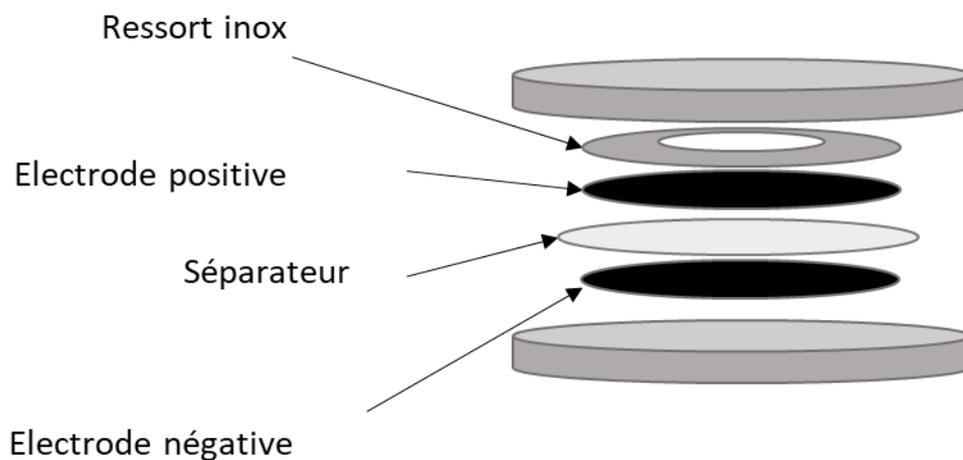


Figure 6-102 : Schéma d'un supercondensateur type pile bouton

3. Techniques d'analyses électrochimiques

3.I. La voltampérométrie cyclique

Lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique (CV), le potentiel varie linéairement en fonction du temps entre deux bornes de potentiel E_{initial} et $E_{\text{inversion}}$ à une vitesse de balayage $v = \frac{dE}{dt}$ (mV/s). Le courant est mesuré pour chaque incrément de potentiel. Cette technique est utilisée pour observer les phénomènes rédox aux électrodes, les phénomènes de stockage capacitifs et pseudocapacitifs, ainsi que pour quantifier les quantités de charge dans nos systèmes. On peut alors en tirer la capacitance spécifique du matériau selon la formule :

$$C = \frac{Q_d}{X \Delta E}$$

Où C la capacitance spécifique massique (F/g), surfacique (F/cm²) ou volumique (F/cm³)

X la masse (g), la surface (cm²) ou le volume (cm³)

ΔE : la fenêtre de potentiel électrochimique impliquée dans la décharge du système

Q_d : la quantité de charges en décharge

3.II. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) est une technique permettant d'appliquer un potentiel fixe durant un temps t et de mesurer l'évolution du courant. Cette méthode nous sera utile pour électropolymériser les monomères à la surface des électrodes de Pt ou des VACNT. Elle permet d'éviter la suroxydation du polymère et d'avoir un bon contrôle de la quantité de polymère déposée, en contrôlant la quantité de charge de polymérisation, Q_p . Ces quantités peuvent être calculées avec ces équations :

$$Q_p = \int i \cdot dt = x_{\text{é}} \cdot n \cdot F \text{ (en C)}$$

avec i le courant enregistré (A)

x_e le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction d'électropolymérisation (2,33 dans le cadre des thiophènes)

n la quantité de matière déposée (mol)

F la constante de Faraday (96485 A.s/mol)

On peut alors calculer la masse de polymère m déposée :

$$m = \frac{Q_p M}{x_e F} \text{ (en g)}$$

Avec

x_e le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction d'électropolymérisation

M la masse molaire du monomère (g/mol)

F la constante de Faraday (96485 A.s/mol)

Dans le cadre d'électropolymérisation dans des tapis de VACNT denses, la chronoampérométrie pulsée (CAp) est plus adaptée. En effet, dans ce cas, des pulses de potentiels sont appliqués durant un temps t_{ON} suivi d'un temps de repos (t_{OFF}) permettant un retour au courant de potentiel ouvert (OCV). Le temps de repos permet au monomère de rediffuser dans l'ensemble du tapis afin d'obtenir un dépôt homogène tout au long du tapis de VACNT.

3.III. Le cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste en l'application périodique de courants positif (+i) et négatif (-i). Le dispositif supercondensateur va respectivement pouvoir se charger et se décharger entre deux bornes de tension supérieure (E_f) et inférieure (E_i). La différence de potentiel entre E_f et E_i est appelée ΔU . Les courbes de charge décharge permettent d'évaluer la capacitance spécifique tout comme la résistance série équivalente (ESR) et donc l'énergie et la puissance du dispositif [1].

L'énergie (E) est obtenue par intégration de la courbe de décharge:

$$E = i \int_{t_{Ei}}^{t_{Ef}} U(t) dt \text{ (en J)}$$

La puissance P (W) est obtenue à partir du temps de décharge et de l'énergie

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

La capacitance du supercondensateur peut être calculée à partir de l'énergie et de la différence de potentiel ΔU (V):

$$C = \frac{2E}{\Delta U^2} \text{ (en F)}$$

Une chute de potentiel est observable à chaque inversion de signe de courant : c'est la chute ohmique (ΔE). Si Δi est l'amplitude de courant entre +i et -i, alors l'ESR peut être calculée par :

$$ESR = \frac{\Delta E}{\Delta i} \text{ (en } \Omega \text{)}$$

3.IV. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une technique d'analyse électrochimique permettant de différencier les divers phénomènes élémentaires se produisant à l'interface électrode|électrolyte. En mode potentiostatique, le système est placé à un potentiel stationnaire (E_s) et une perturbation sinusoïdale de fréquence angulaire (ω) est appliquée la réponse en potentiel E_t s'écrit donc:

$$E_t = E_s + \delta E \sin(\omega t)$$

Après une période de transition dite de relaxation, une réponse en courant (I_t), de même fréquence sinusoïdale mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel d'excitation est mesurée :

$$I_t = I_s + \delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

Pour une fréquence donnée, l'impédance $Z(\omega)$ peut être définie par le rapport du potentiel E sur la réponse en courant I :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t}$$

L'impédance complexe peut alors s'exprimer selon les équations suivantes :

$$Z(\omega) = Z_s e^{j\varphi} \text{ ou } Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$$

Avec $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ les parties réelle et imaginaire de l'impédance, respectivement.

La représentation de la variation de l'impédance se fait généralement dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire, $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$, soit $-Z'' = f(Z')$. Un Nyquist des VACNT/Al de référence à deux grossissements est présenté en Figure 6-103.

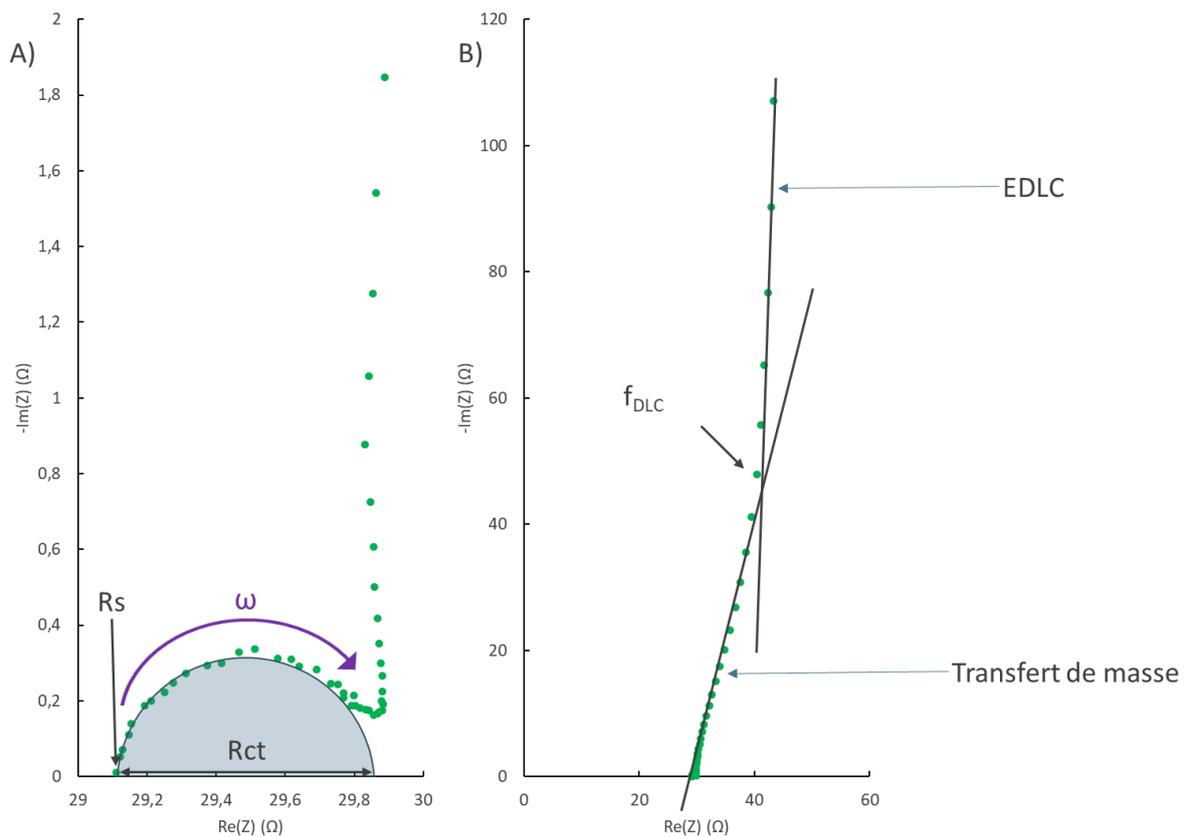


Figure 6-103: A) Diagramme de Nyquist de VACNT/Al avec grossissement sur les hautes fréquences B) Diagramme de Nyquist de VACNT/Al sur l'ensemble de la gamme de fréquence

Sur la Figure 6-103.A, le premier point à la plus haute fréquence représente la résistance de l'électrolyte R_s qui est $29,1 \Omega$ dans la configuration de cette étude. La largeur du demi-cercle représente la résistance au transfert de charge de l'électrode R_{ct} . Cette valeur est de $0,8 \Omega$ pour ce tapis. Aux fréquences intermédiaires, les diagrammes de Nyquist présentent une quasi-droite diagonale dont la pente renseigne sur le processus de charge : plus la pente est verticale, plus la charge est contrôlée par la formation de la double couche et plus elle est horizontale, et plus la charge est limitée par la diffusion des ions au sein du matériau (le transfert de masse dans le matériau poreux est limité) [2]. Aux basses fréquences, la droite

quasi-verticale correspond au fonctionnement capacitif de l'électrode. L'interception de ces deux droites définit la fréquence à partir de laquelle le matériau fonctionne comme un supercondensateur idéal (f_{DLC}).

4. Découpage des contributions capacitives et faradiques selon la méthode de Trasatti

A différentes vitesses de balayage, l'augmentation de régime conduit à des modifications des voltamogrammes se manifestant notamment par l'atténuation des pics d'oxydation et de réduction. La méthode de Trasatti *et al.* permet de distinguer la capacitance liée au stockage capacitif à la surface du matériau, rapide (C_{surf}) et celle liée au stockage pseudocapacitif et faradique des charges, cinétiquement plus lente (C_{int}) [3]. L'addition de ces deux contributions donne la capacitance totale de l'électrode (C_{tot}). Cette approche repose sur l'hypothèse que les modes de stockage sont différenciables par des cinétiques différentes des processus mis en œuvre et donc que leurs réponses respectives varient inégalement lors de changements de régime. L'équation de Randles-Sevcik traduit l'effet de la vitesse de balayage sur l'intensité des pics rédox lors du balayage en potentiel :

$$i_{pic} = 0,4463F^{3/2}n^{3/2}AD_0^{1/2}C_0^*(RT)^{-1/2}v^{1/2}$$

Avec

i_{pic} l'intensité du pic rédox en A

F la constante de Faraday en C/mol

R la constante de gaz parfaits en $JK^{-1}mol^{-1}$

T la température en K

n le nombre d'électrons impliqué dans le processus rédox

A l'aire de l'électrode en cm^2

D_0 le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive cm^2/s

C_0^* la concentration de l'espèce électroactive mol/cm^3

v la vitesse de balayage en V/s

L'intensité de courant des pics rédox est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. On peut donc obtenir les équations suivantes qui montrent qu'à haut régime, la capacitance ne peut venir que de réaction capacitive et à bas régime, la capacitance est une somme des contributions faradiques et capacitives [4].

$$C = k * v^{-1/2} + C_{\text{surf}}$$

$$C^{-1} = k'v^{1/2} + C_{\text{tot}}^{-1}$$

Où k et k' sont des constantes et C les capacitances mesurées.

On peut donc tracer $C=f(v^{-1/2})$ et $C^{-1}=f(v^{1/2})$. En extrapolant les points correspondant aux régimes adéquats. On retrouve via les ordonnées à l'origine C_{tot} et C_{surf} puis C_{int} (Figure 6-104).

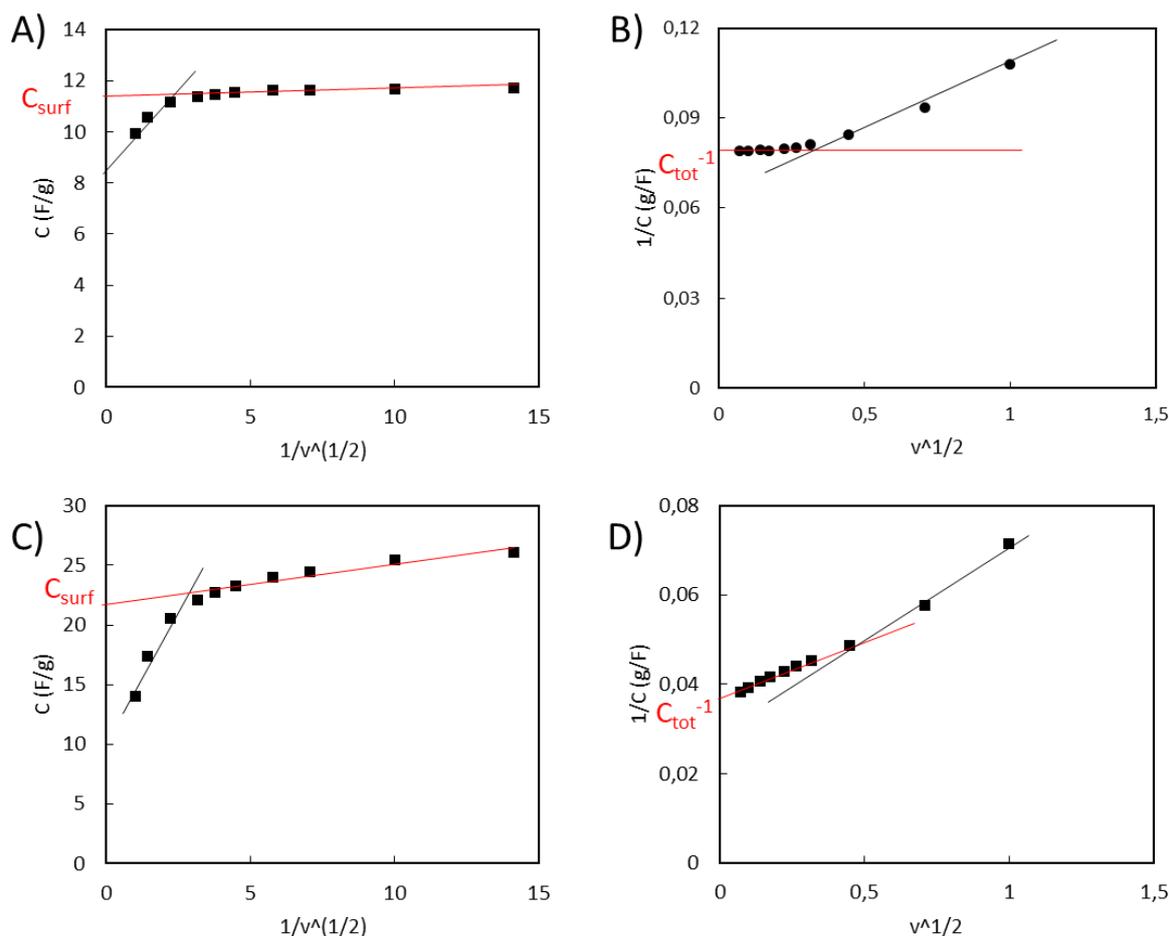


Figure 6-104: Evaluations de la C_{surf} (A) et la C_{tot} (B) de VACNT non dopés déposés sur bulky paper possédant peu de pseudocapacitance (1,5 %) ; Evaluations de la C_{surf} (C) et la C_{tot} (D) de VACNT EDA déposés sur bulky paper possédant 18 % de pseudocapacitance

5. Recristallisation du TEABF₄

Afin de le purifier et d'éviter les signaux parasite, le sel de Tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF₄, 99 %) est recristallisé dans un mélange de méthanol et de diéthyléther (5:1). Ensuite, la poudre blanche est filtrée et séchée sous vide à 95°C durant 48h.

6. Préparation des électrodes « bucky paper »

La méthode de préparation est décrite en Figure 6-105. Les substrats sont décapés et les N@NTC sont dispersés dans 5 mL d'éthanol durant 30 minutes dans un bain à ultrasons. Pour les VACNT non dopés, une goutte de surfactant (Triton X-100) est ajoutée afin de faciliter la dispersion. Ces N@NTC sont ensuite filtrés sur un papier filtre préalablement séché et pesé. A l'issue de la filtration, les papiers filtre recouverts par les N@NTC sont ensuite séchés une nuit à 80°C et la masse de NTC de l'électrode est estimée à partir de la prise de masse du filtre. L'électrode « bucky paper » est ensuite placée dans la cellule électrochimique avec la face contenant les N@NTC plaquée contre le collecteur de courant en Inox.

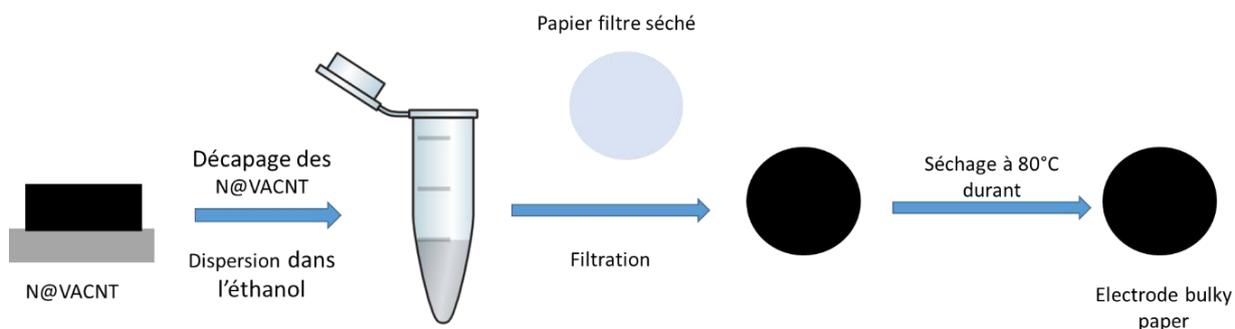


Figure 6-105: Schéma de préparation des électrodes bulky paper

7. Mode opératoire pour la synthèse du 3MT-BTD-3MT

Le 3MT-BTD-3MT est préparé par couplage réducteur de Stille. La synthèse se déroule en deux étapes. La première consiste en fonctionnalisation du 3MT sur sa position 5 pour former le composé organostannique (3MT-SnMe₃). La seconde étape est la réaction de

couplage réducteur de Stille à partir de l'organostannique et du dérivé halogéné (le dibromobenzothiadiazole) en présence d'un catalyseur à base de palladium.

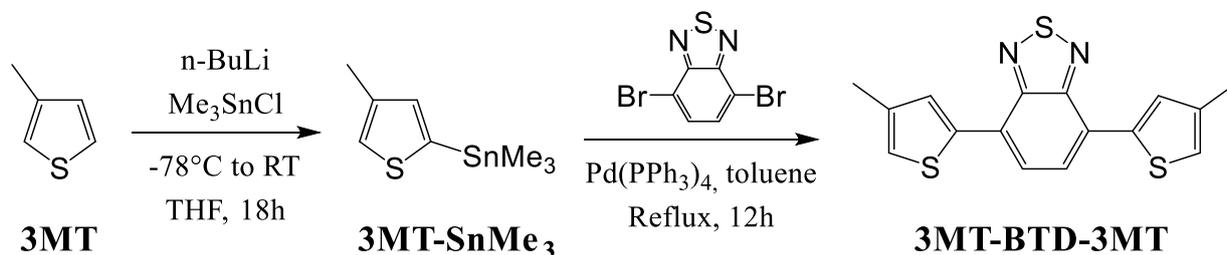


Figure 6-106 : Schéma réactionnel de synthèse du 3MT-BTD-3MT

Synthèse du 3-triméthylstannyl-5-méthylthiophène (3MT-SnMe₃)

980mg de 3MT (10 mmol) sont dissouts dans 30 mL de THF dans un Schlenk équipé d'un barreau magnétique et scellé sous Argon. Cette solution est portée à -78°C et 6,9 mL de $n\text{-BuLi}$ (1,6M, 11 mmol) sont ajoutés au goutte à goutte. Le mélange est conservé sous agitation durant 1h à la même température. Une solution de Me_3SnCl solution (1M, 11 mL, 11 mmol) est ajoutée au mélange et celui-ci est agité à température ambiante durant 18h. Le solvant est alors évaporé et le produit est utilisé directement dans l'étape suivante.

Synthèse du 3MT-BTD-3MT

2 g de 3MT-SnMe₃ (7,8 mmol), 762 mg de dibromobenzothiadiazole BTDBr₂ (2,58 mmol), 120 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,09 mmol) et 120 mL de toluène sont introduits dans un Schlenk équipé d'un barreau magnétique et scellé sous Argon. Le mélange est ensuite dégazé sous flux d'argon de 30 min puis chauffé à reflux durant 12h. A la fin du refroidissement, le mélange est versé dans 100 mL d'eau. Après la séparation de phase, la phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (CH_2Cl_2 3x50 mL). La phase organique est alors nettoyée avec de l'eau (2x50 mL) puis séchée sur MgSO_4 puis concentrée. L'huile ainsi obtenue est alors purifiée par chromatographie par colonne avec comme éluant un mélange éther de pétrole/dichlorométhane (8/2 → 6/4) pour obtenir 614 mg d'un solide orange (rendement de

72,5%). L'analyse RMN du proton du solide obtenu (Figure 6-107) permet de confirmer que le 3MT-BTD-3MT est bien obtenu et que la phase est pure.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , \bullet): 7.97 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 2.39 (s, 6H)

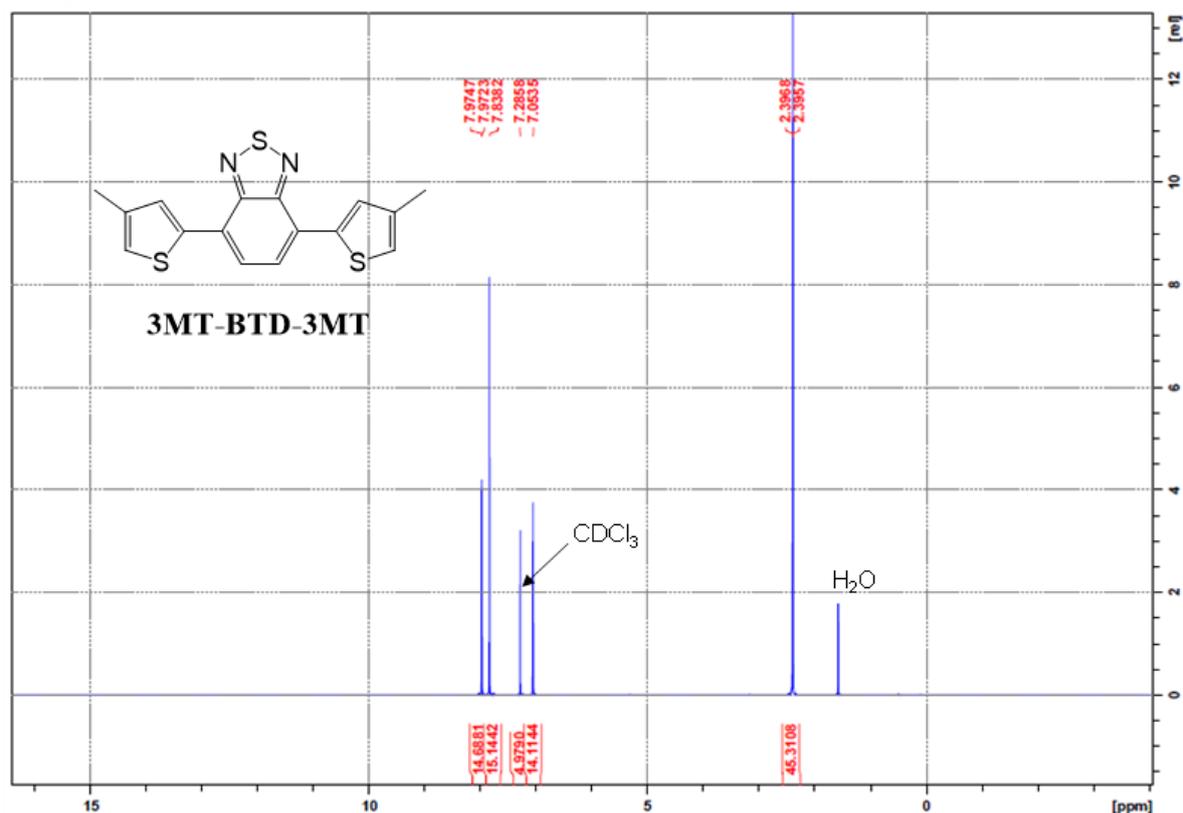


Figure 6-107: Spectre RMN H^1 du 3MT-BTD-3MT

- [1] A. Laheäär *et al.*, « Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors », *Electrochem. Commun.*, vol. 60, p. 21-25, nov. 2015.
- [2] B.-A. Mei *et al.*, « Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 1, p. 194-206, janv. 2018.
- [3] S. TRASATTI *et al.*, « REAL SURFACE-AREA MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMISTRY », *PURE Appl. Chem.*, vol. 63, n° 5, p. 711-734, mai 1991.
- [4] S. Ardizzone *et al.*, « "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 1, p. 263-267, janv. 1990.

Annexe 3 : Figures supplémentaires du chapitre 3

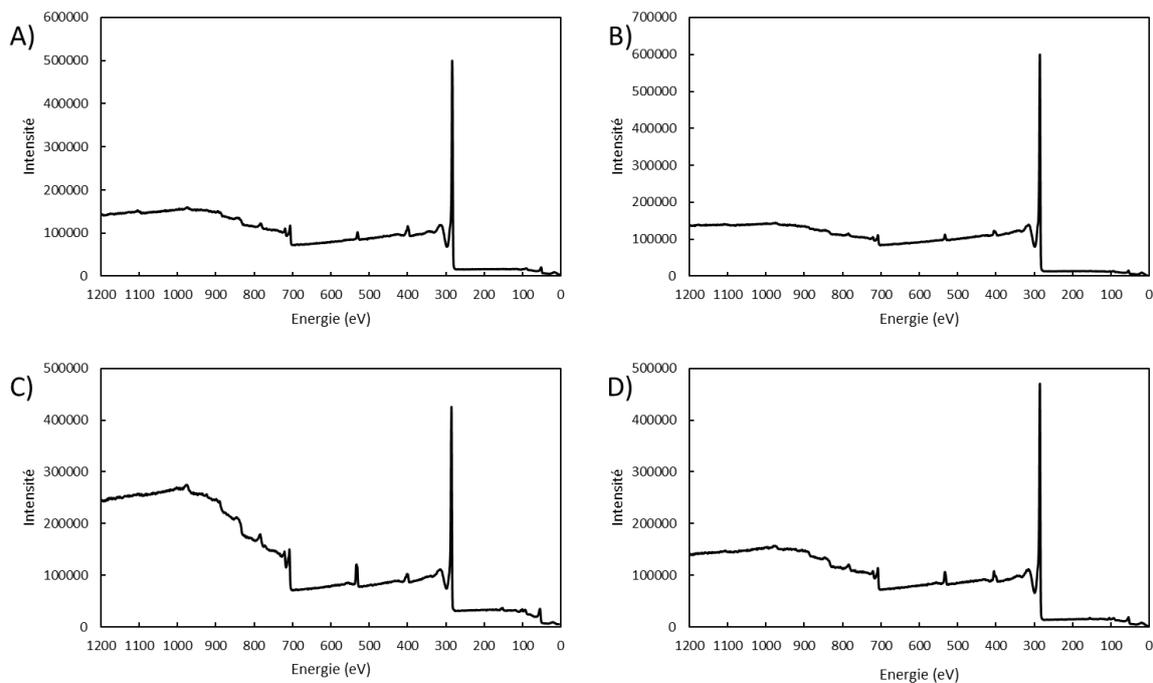


Figure 6-108: Spectres XPS des échantillons A) EDA 850 B) BA 850 C) EDA 750 D) BA 750

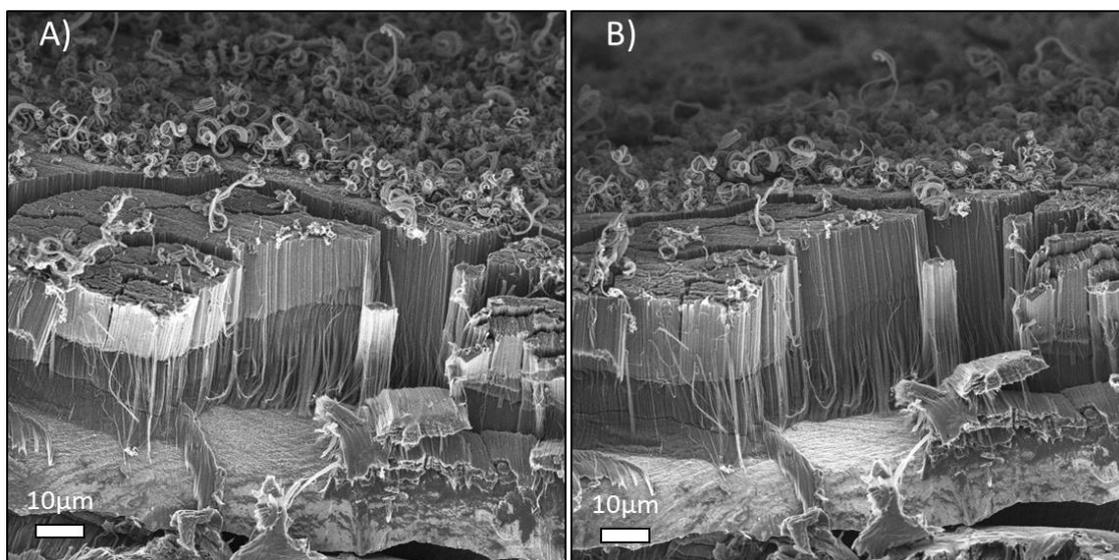


Figure 6-109: Images MEB d'un tapis de VACNT avant (A) et après traitement d'amination (NH₃ 400 3h) (B)

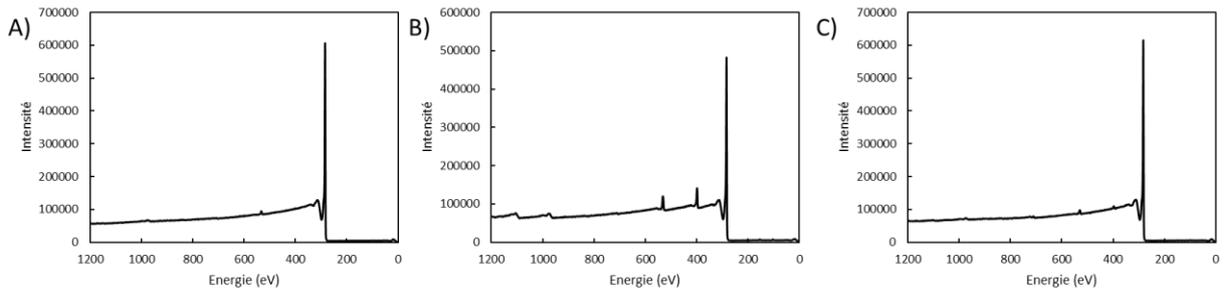


Figure 6-110: Spectres XPS des échantillons A) NH₃ 200°C 3h B) NH₃ 400°C 3h C) NH₃ 600°C 3h

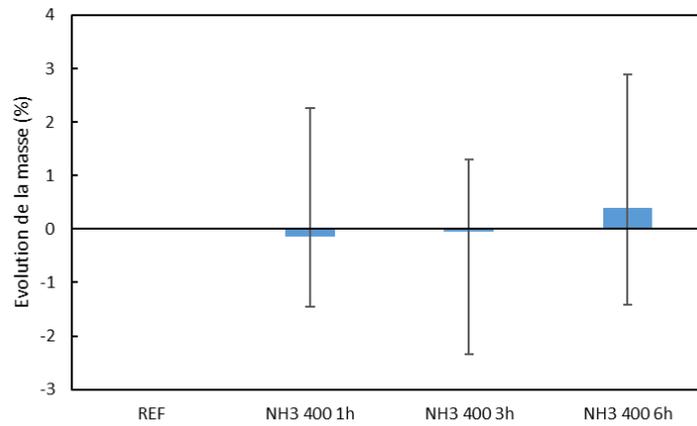


Figure 6-111: Evolution de la masse des VACNT aminés à 400°C en fonction de la durée du test

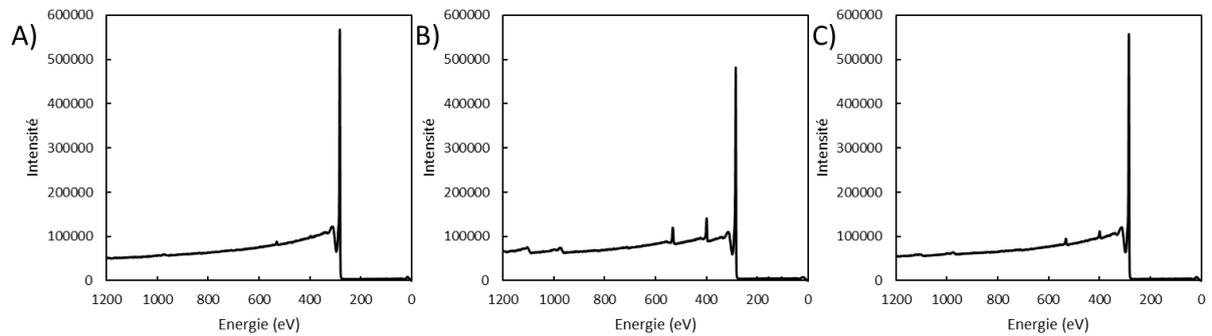


Figure 6-112: Spectres XPS des échantillons A) NH₃ 400°C 1h B) NH₃ 400°C 3h C) NH₃ 400°C 6h

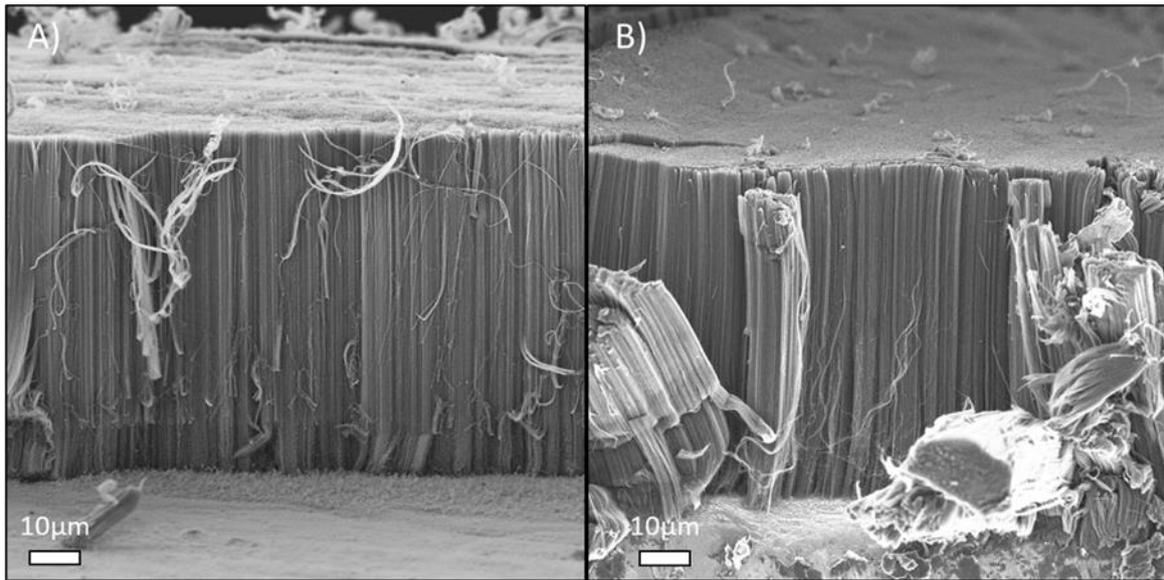


Figure 6-113: Images MEB d'un tapis de VACNT avant (A) et après traitement oxydant O₃ 4h (B)

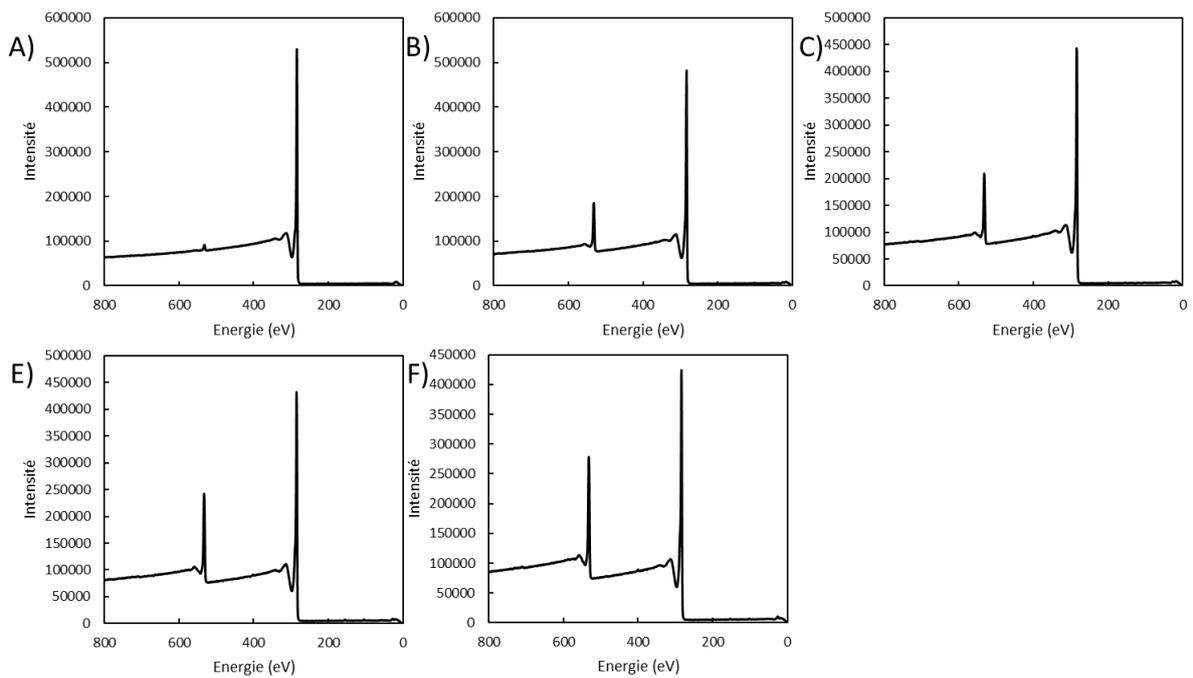


Figure 6-114: Spectres XPS des échantillons A) avant oxydation B) Oxydés 30min C) oxydés 1h D) oxydés 2h E) oxydés 4h

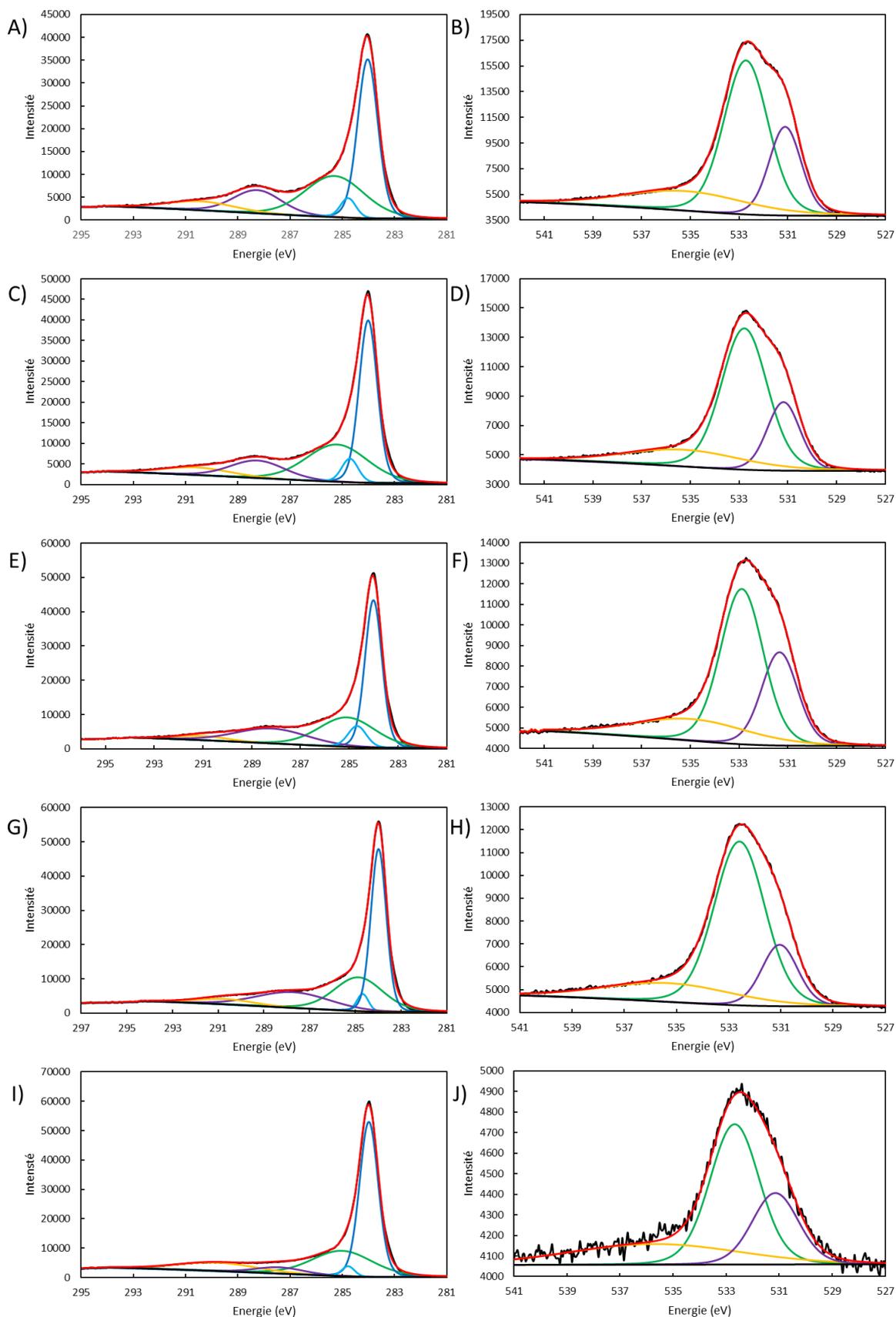


Figure 6-115: Spectres XPS C1s et O1s des échantillons des VACNT oxydés 4h (A et B), des VACNT oxydés 2h (C et D), des VACNT oxydés 1h (E et F), des VACNT oxydés 30 min (G et H) et des VACNT sans prétraitement (I et J).

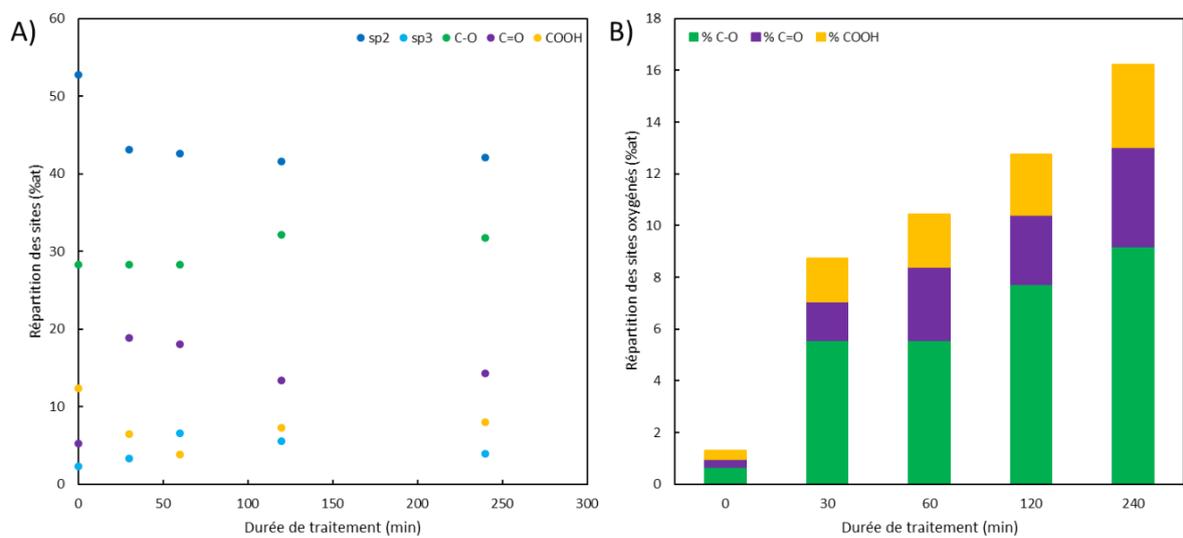


Figure 6-116: A) Répartition des sites carbonés déterminée XPS par déconvolution des spectres C1s; B) Répartition des espèces oxygénées déterminée XPS par déconvolution des spectres O1s

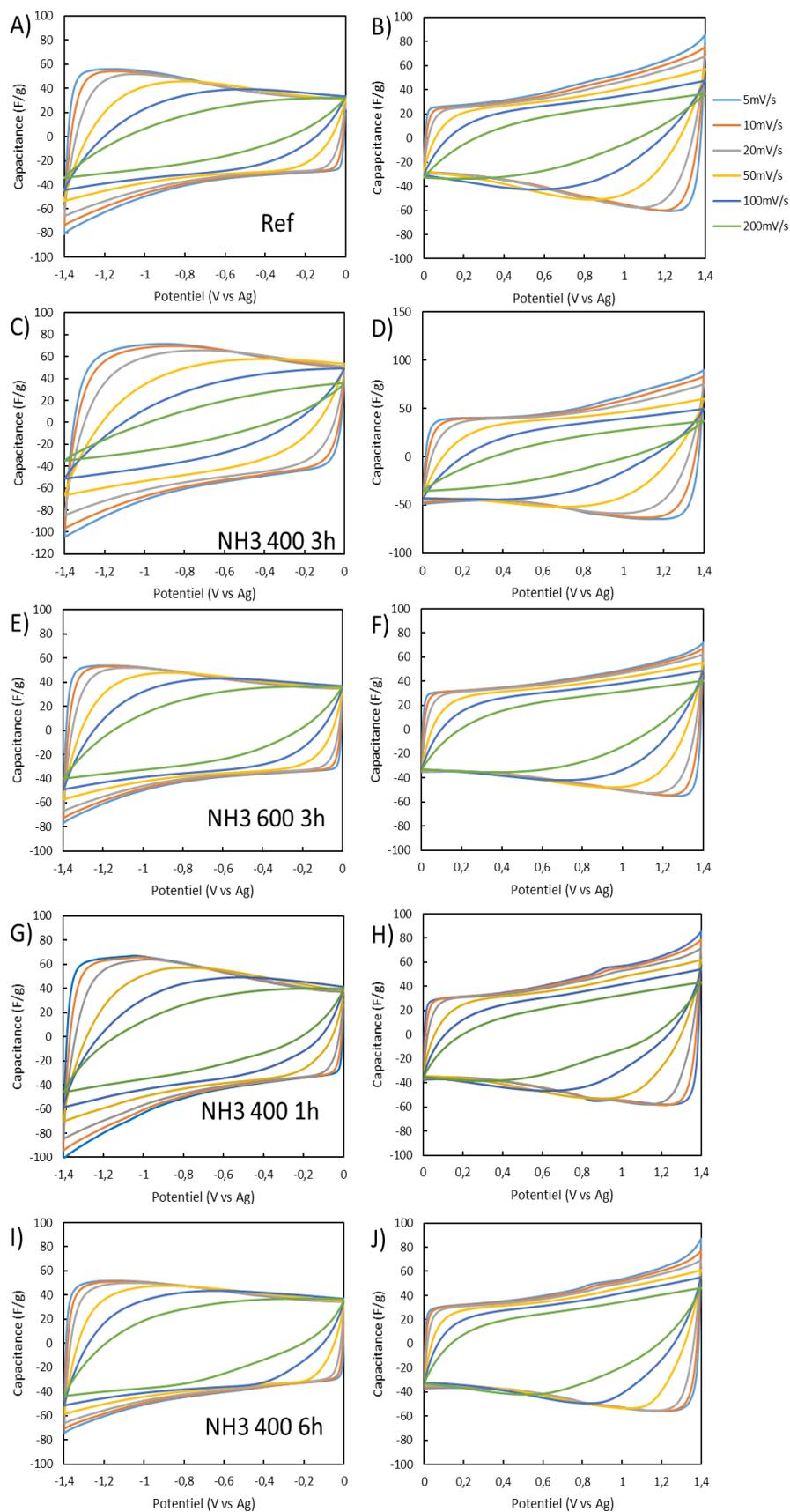


Figure 6-117: Capacitances à différentes vitesses de balayage des VACNT en fonction du traitement subi entre 0 et -1,4 V (Colonne de gauche) et entre 0 et 1,4 V (Colonne de droite) dans TEABF₄/AcN 1M

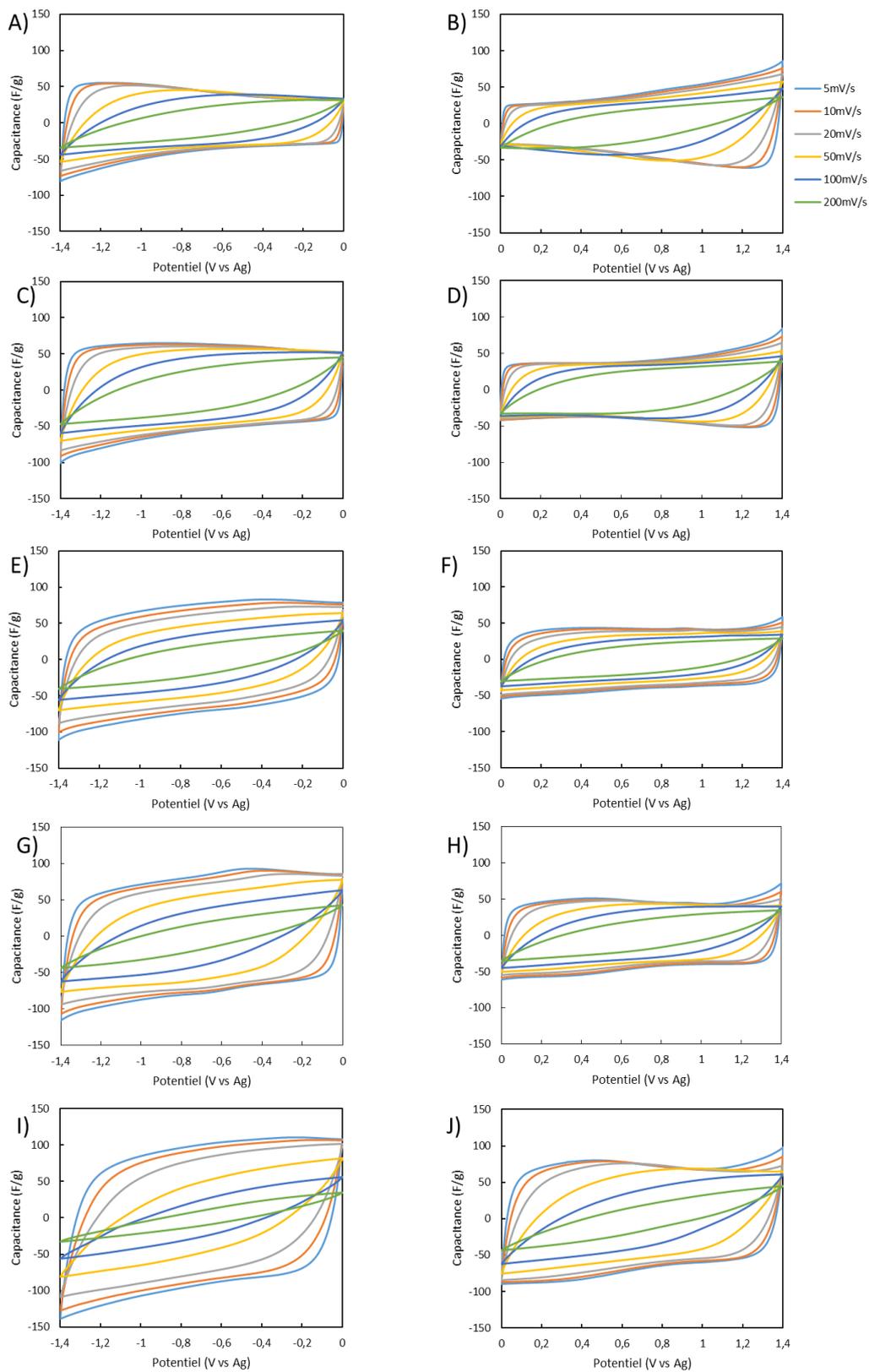


Figure 6-118: Capacitances à différentes vitesses de balayage des VACNT non oxydés (A-B), oxydés 30 min (C-D), oxydés 1h (E-F), oxydés 2h (G-H) et oxydés 4h (I-J) entre 0 et -1,4 V (Colonne de gauche) et entre 0 et 1,4 V (Colonne de droite) dans TEABF₄/AcN 1M

Titre : Supercondensateurs à haute énergie et pseudo-supercondensateurs à base de matériaux dopables p et n

Mots clés : Nanotubes de carbone, Conducteurs organiques, Dépôt chimique phase vapeur, Fonctionnalisation de surface, semi-conducteur (dopage), supercondensateur

Résumé : Ces travaux ont porté sur l'élaboration d'électrodes de supercondensateur à base de nanotubes de carbone verticalement alignés. Ce matériau, présente en effet des propriétés de stockage très intéressantes mais des progrès peuvent encore être réalisés, notamment pour augmenter leur énergie. Lors de cette thèse, trois voies innovantes et originales ont été explorées afin d'augmenter les performances de ces électrodes. Dans un premier temps, la croissance des VACNT/Al longs et denses par CVD a été transposée avec succès vers une nouvelle nuance d'aluminium plus intéressante pour les développements industriels futurs tout en conservant les propriétés intrinsèques des VACNT en terme de longueur et densité. L'influence de l'épaisseur et de la masse volumique sur les performances électrochimiques a été discutée. Dans un second temps, l'intérêt de l'insertion d'hétéroatomes a été étudiée. Celle-ci a été réalisée par deux voies : le dopage par l'azote durant la croissance et la fonctionnalisation par post-traitement d'amination et d'oxydation des VACNT/Al. L'insertion d'hétéroatomes a été validée et des gains de capacitances ont été observés, ce qui confirme l'intérêt du dopage et de la fonctionnalisation des nanotubes. Enfin, des polymères conducteurs, le p3MT et un dérivé donneur/accepteur du p3MT ont été synthétisés et caractérisés pour réaliser des électrodes négatives basées sur le dopage n du polymère. Ils ont ensuite été associés aux VACNT/Al longs et denses. Ces travaux ont montré le double avantage de la nanostructuration et de l'insertion de l'accepteur dans l'optique de réaliser des électrodes négatives performantes et stables. Des supercondensateurs de type III ont alors pu être réalisés à partir de ces électrodes composites et démontrent des performances remarquables.

Title : High Energy Supercapacitors and pseudo-supercapacitors based on p- and n-dopable materials

Keywords : Carbon nanotubes, conductive polymers, Chemical Vapor Deposition, Surface functionalization, doping, supercapacitor

Abstract : Development of supercapacitor electrodes based on vertically aligned carbon nanotubes is reported. This material exhibits high charge storage properties as shown in previous studies but performances can be improved, especially their energy density. In this work, three original methods are studied to enhance the electrochemical performances of these electrodes. Long and dense VACNT were synthesis by CVD process was transferred on a thinner aluminum substrate more suitable for industrial application. Intrinsic properties of VACNT were maintained on this new Al. Influence of thickness and volumetric mass of VACNT carpet on charge storage performances was studied. Then, interest of heteroatoms insertion was discussed. Insertion of heteroatoms such as nitrogen and oxygen was accomplished by doping during the growth and post-treatment functionalization of VACNT/Al. Heteroatoms incorporation have been validate. Improvement of capacitance have been measured, demonstrating heteroatoms incorporation benefits for supercapacitor application. Finally, conductive polymers such as p3MT and a donor acceptor unit were synthesized and characterized especially their n doping properties to be used as negative electrodes. They have then be associate with long and dense VACNT/Al. Both approaches, nanostructuration of ECP and acceptor insertion, are very profitable to realize negative electrodes with high performances and stability. Type III supercapacitors based on these ECP/VACNT composite have shown exceptional performances.